

用双光束调制光电导谱研究本征非晶硅的带隙态

韩 大 星

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

非晶硅(氢)是一种既有应用价值又有基础研究价值的材料。研究非晶硅(氢)的光电导谱可以为改进材料工艺及器件性能提供指导,也是研究其能带结构的一种手段。在本世纪六十年代,对于共价晶体的光电导研究已建立起一套较完整的理论,可以解释观察到的各种基本实验现象^[1,2]。七十年代以来研究的重点偏重分子晶体、液态、非晶态等材料^[3]。在非晶态材料中由于载流子平均自由程下降,其迁移率明显低于晶体材料。另一方面,无序性造成大量的带隙态,使载流子寿命降低了几个数量级。自1975年 W. E. Spear 和 P. G. LeComber^[4]用辉光放电等离子体淀积工艺制得了高质量、可掺杂的非晶硅(氢),至今许多实验室的样品带隙态密度低至 10^{16} cm^{-3} 。这就促使非晶硅(氢)光电导实验研究及其理论又有了新的发展。引人注意的是, J. G. Simmons 和 G. W. Taylor^[5]的稳态光电导理论以及 T. Tiedje 和 A. Rose^[6], J. Orenstein 和 M. Kastner^[7]从瞬态光电导研究提出的色散输运理论等。本文着重介绍 Simmons 和 Taylor 引入的陷阱准费米能级概念^[5,8]以及双光束调制光电导谱术的基本原理。

二、陷阱准费米能级

Simmons-Taylor 理论中引入最重要的概念是陷阱准费米能级。这个理论假设只有扩展态中的电子与扩展态中的空穴通过带隙中的复合中心复合,换句话说,任何处于局域态的载流子

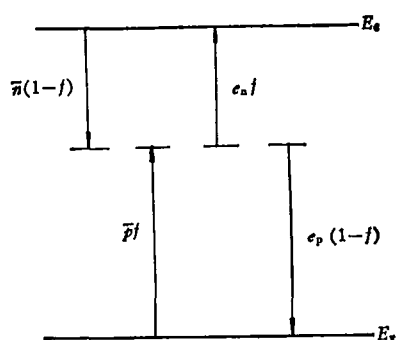


图1 稳态光照条件下,电子与空穴的产生与复合

都不直接参加复合过程。为了理解方便,让我们先假设带隙中只存在一种作为复合中心的局域态,其对电子的俘获系数为 b_n , 对空穴的俘获系数为 b_p 。为了简便,我们采用符号 $\bar{n}_0 \equiv b_n n_0$, $\bar{p}_0 \equiv b_p p_0$, $\bar{n} \equiv b_n n$, $\bar{p} \equiv b_p p$, $\bar{N}_c \equiv b_n N_c$, $\bar{N}_v \equiv b_p N_v$ 。如图1所示,在稳定的光照条件下,任何一个能级上的电子和空穴的净产生数应当相等,可写为

$$\bar{n}(1-f) - e_n f = \bar{p} f - e_p(1-f), \quad (2.1)$$

式中左边第一项为电子复合率,第二项为电子产生率;右边第一项为空穴复合率,第二项为空穴产生率,其中 \bar{n} , \bar{p} 定义如上。 n , p 分别为自由电子及自由空穴密度。 f 为复合中心能级的占据几率。 e_n , e_p 分别为电子与空穴跳到其相应的扩展态去的热发射率,可表达为

$$e_n = \nu_n \exp[-(E_c - E)/kT], \quad (2.2)$$

$$e_p = \nu_p \exp[-(E - E_v)/kT], \quad (2.3)$$

其中 E_c , E_v 分别为导带底和价带顶能量, k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, ν_n , ν_p 分别为电子和空穴每秒钟热跳跃次数,通常认为是最高晶格振动频率乘以一个 ≤ 1 的因子。按细致平衡条件:

$$v_n = b_n N_c = \bar{N}_c, \quad (2.4)$$

$$v_p = b_p N_v = \bar{N}_v, \quad (2.5)$$

其中 N_c, N_v 分别为导带底和价带顶的有效态密度。(2.4), (2.5) 式可理解为在 $E = E_c$ (或 $E = E_v$) 处电子(空穴)的热发射率等于其俘获率。

将(2.2), (2.3), (2.4), (2.5) 式代入(2.1)式, 可得到复合中心能级占据几率:

$$f(E) = \frac{\bar{n} + e_p}{\bar{n} + \bar{p} + e_n + e_p}. \quad (2.6)$$

由(2.6)式可见, 几率函数中只有热发射项与能量有关, 而热发射率是随能量指数变化的。当 E 接近 E_c 时, e_n 迅速增加, 使 $f(E)$ 急剧下降; $E \approx E_v$ 时, e_p 迅速增加, 使 $f(E)$ 趋于 1。我们可分别讨论能隙上半部和下半部的几率函数。

1. 能隙上半部, 空穴向价带的热发射率显然很小, 存在 $e_p \ll \bar{n}, e_n$ 的条件。(2.6) 式可简化为

$$f(E) = \frac{\bar{n}}{\bar{n} + \bar{p} + e_n} = \frac{\bar{n}}{\bar{n} + \bar{p}} \left(\frac{1}{\frac{e_n}{\bar{n} + \bar{p}} + 1} \right). \quad (2.7)$$

将(2.2), (2.4) 式代入(2.7) 式括号分母中第一项

$$\frac{e_n}{\bar{n} + \bar{p}} = \frac{\bar{N}_c \exp[-(E_c - E)/kT]}{\bar{n} + \bar{p}}. \quad (2.8)$$

定义 $e_n = \bar{n} + \bar{p}$ 时的能级为陷阱准费米能级。由(2.8) 式可写出陷阱准费米能级的表达式:

$$E_{tn} = E_c - kT \ln \frac{\bar{N}_c}{\bar{n} + \bar{p}}. \quad (2.9)$$

(2.7) 式可改写为

$$f(E) = \frac{\bar{n}}{\bar{n} + \bar{p}} \left(\frac{1}{\exp[(E - E_{tn})/kT] + 1} \right). \quad (2.10)$$

这是一个系数为 $\frac{\bar{n}}{\bar{n} + \bar{p}}$ 的费米分布函数, 故 E_{tn} 叫做电子陷阱准费米能级。

2. 能隙下半部, 电子向导带热发射率变得很小, 存在 $e_n \ll \bar{p}, e_p$ 条件。(2.6) 式可简化为

$$f(E) = \frac{\bar{n} + e_p}{\bar{n} + \bar{p} + e_p}, \quad (2.11)$$

或

$$1 - f(E) = \frac{\bar{p}}{\bar{n} + \bar{p}} \left(\frac{1}{\frac{e_p}{\bar{n} + \bar{p}} + 1} \right). \quad (2.12)$$

类似的推导得出

$$1 - f(E) = \frac{\bar{p}}{\bar{n} + \bar{p}} \cdot \left(\frac{1}{\exp[(E_{tp} - E)/kT] + 1} \right). \quad (2.13)$$

定义 $\bar{n} + \bar{p} = e_p$ 时的能级为空穴陷阱准费米能级:

$$E_{tp} = E_v + kT \ln \frac{\bar{N}_v}{\bar{n} + \bar{p}}. \quad (2.14)$$

将熟知的热平衡费米能级公式

$$\bar{n}_0 = \bar{N}_c \exp[-(E_c - E_{F0})/kT], \quad (2.15)$$

$$\bar{p}_0 = \bar{N}_v \exp[-(E_{F0} - E)/kT], \quad (2.16)$$

代入(2.9), (2.14) 式, 可以得到陷阱准费米能级如下表达式:

$$E_{tn} = E_{F0} + kT \ln \frac{\bar{n} + \bar{p}}{\bar{n}_0}, \quad (2.17)$$

$$E_{tp} = E_{F0} - kT \ln \frac{\bar{n} + \bar{p}}{\bar{p}_0}. \quad (2.18)$$

又根据准费米能级定义

$$\bar{n} = \bar{N}_c \exp[-(E_c - E_{Fn})/kT], \quad (2.19)$$

$$\bar{p} = \bar{N}_v \exp[-(E_{Fp} - E)/kT]. \quad (2.20)$$

将(2.19), (2.20) 式代入(2.9), (2.14) 式, 可以得到陷阱准费米能级与准费米能级的关系如下:

$$E_{tn} = E_{Fn} + kT \ln \frac{\bar{n} + \bar{p}}{\bar{n}}, \quad (2.21)$$

$$E_{tp} = E_{Fp} - kT \ln \frac{\bar{n} + \bar{p}}{\bar{p}}. \quad (2.22)$$

从(2.21) 式可看出, 当电子为多子时, $\bar{n} \gg \bar{p}$, $E_{Fn} \approx E_{tn}$, 但 E_{Fp} 离 E_{tp} 相当远。反之, 空穴为多子时, $\bar{p} \gg \bar{n}$, 由(2.22) 式 $E_{tp} \approx E_{Fp}$, 而 E_{Fn} 距 E_{tn} 相当远。其物理意义是当 $\bar{n}/\bar{p} \gg 1$ 时, 在 E_{tp} 和 E_{tn} 之间的几率函数 $f(E)$ 前的系数 $\frac{\bar{n}}{\bar{n} + \bar{p}} = 1$ 。带隙上半部的 $f(E)$ 就像一个真的费米分布函数。这时陷阱准费米能级就等于通常定义的准费米能级。但此时在能隙下半部对空穴来说, 几率函数与费米分布很不同,

$1 - f(E)$ 前的系数 $\frac{\bar{p}}{\bar{n} + \bar{p}}$ 是很小的值。所以 E_{tp} 距 E_{fp} 相当远。只有当 $\bar{p} \gg \bar{n}$ 时几率函数在 E_{tp} 附近有一个突变, E_{tp} 以上, $f(E) \sim 0$, 以下, $f(E) \sim 1$, E_{fp} 才与 E_{tp} 接近。陷阱准费米能级对于计算载流子的寿命、浓度及它们与光强和温度的依赖关系都是最重要的概念。下面给出电子及空穴寿命的公式:

$$\tau_n = \frac{1}{b_n \int_{E_{fn}}^{E_{fn}} g(E) dE}, \quad (2.23)$$

$$\tau_p = \frac{1}{b_p \int_{E_{fn}}^{E_{fp}} g(E) dE}, \quad (2.24)$$

其中 $g(E)$ 为带隙态密度函数, E_{fp} 为热平衡费米能级, b_n, b_p 分别为复合中心对电子与空穴的俘获系数, E_{fn}, E_{tp} 分别为电子与空穴的陷阱准费米能级。下面我们将看到(2.23), (2.24)式与 Rose^[2] 从物理概念出发给出的寿命公式是完全一致的。

三、单光束光电导

用于研究非晶硅(氢)带隙态的谱术有很多种,如稳态光电导谱、横向场效应谱、电容电压谱、产额谱、深能级瞬态谱、飞行时间谱等。本文介绍的双光束调制光电导谱曾用于研究晶体半导体、绝缘体光电导材料^[2], 近几年开始用于对非晶硅(氢)的研究^[5,6]。下面先介绍单光束稳态光电导在非晶硅(氢)研究中的应用,再讨论双光束调制光电导谱术。

光电导现象是光的吸收、载流子的产生与复合及输运过程的综合结果。对于均匀的本征非晶硅(氢),在其电极与样品为欧姆型接触的条件下,其光电导可表达为

$$\sigma_{ph} = ne\mu_n, \quad (3.1)$$

其中 n 为扩展态中自由电子密度, e 为电子电荷, μ_n 为导带迁移率附近的电子微观迁移率。自由电子密度 n 等于其体产生率 G 与其在扩展态中的平均停留时间 τ_n 之积, τ_n 就是电子寿命。

物理

$$n = G\tau_n, \quad (3.2)$$

体产生率 G 等于体吸收率乘以量子效率 η , 故自由电子的体产生率可写为

$$G = \eta F(1 - R)(1 - e^{-\alpha d})/d, \quad (3.3)$$

其中 F 为入射光强, R 为样品表面反射率, α 为样品的吸收系数, d 为样品厚度。

当 $\alpha d \gg 1$ 时, 即入射光子能量 $h\nu$ 大于光能隙 E_{opt} 时 $\eta = 1$, (3.3)式可简化为

$$G = F(1 - R)/d \approx F. \quad (3.4)$$

当 $\alpha d \ll 1$ 时, 即入射光子能量 $h\nu$ 小于光能隙 E_{opt} 时, (3.3)式简化为

$$G = \eta F(1 - R)\alpha \propto \alpha F. \quad (3.5)$$

将(3.2), (3.4)式代入(3.1)式, 得到

$$\mu_n \tau_n = C \frac{\sigma_{ph}}{F}, \quad (3.6)$$

其中 C 是与样品厚度有关的常数。Tiedje 等人测得的本征非晶硅(氢)电子微观迁移率为 $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 由(3.6)式即可确定电子的寿命 τ_n 值。

从复合过程的物理概念出发^[2], 设想在时间 τ_n 内一个电子以平均热运动速度 v 运动, 经过一个体积 $\tau_n v S_n$, 其中 S_n 为未被占据的复合中心对电子的俘获截面。这个体积就等于一个俘获中心的体积, 即未被占据的俘获中心的密度的倒数 $\frac{1}{p_r}$ 。由此可写出

$$\tau_n v S_n = \frac{1}{p_r}, \quad (3.7)$$

改写为

$$\tau_n = \frac{1}{p_r v S_n} = \frac{1}{p_r b_n}, \quad (3.8)$$

与(2.23)式比较, 可以看出这两个公式具有完全相同的结果。必须注意到 Rose 在给出这个寿命公式时假设 $n, p \ll p_r, n_r$ 。也就是说, 自由载流子的密度小于复合中心的密度。这意味着当光照产生非平衡载流子 n (或 p) 时, 复合中心的占据状态 p_r (或 n_r) 并没有改变。这个假设对于本征非晶硅(氢)是适用的, 因为一般带隙态密度都在 $10^{16} - 10^{17}/\text{cm}^3$ 范围内, 而本征非晶硅(氢)在一般光照条件下所产生的自由载流子密度远低于这个值。

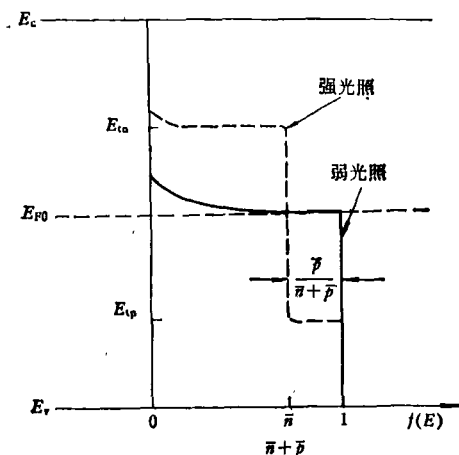


图2 在弱光和强光条件下的几率函数

图2示出在弱光条件下和强光条件下的复合中心能级占据几率函数 $f(E)$ 。在弱光条件下, $f(E)$ 接近平衡状态的费米分布。平衡费米能级位置为 E_{F0} 。在强光条件下 $f(E)$ 的特点可以由两个陷阱准费米能级的位置表示出来。在热平衡费米能级与空穴陷阱准费米能级之间有一部分能级被空了出来; 而在电子陷阱准费米能级 E_{Fn} 与 E_{F0} 之间有一部分能级被电子占据。曲线下方的面积表示被电子占据的能级, 曲线以上部分的能级是未被电子占据的状态。图3示出在弱光和强光条件下不同的跃迁过程。弱光激发的跃迁过程包括: (1) 价带扩展态—导带扩展态; (2) 价带扩展态—局域态; (3) 局域态—导带扩展态; (4) 被占据的局域态—未被占据的局域态等跃迁过程。在强光条件下, 例如在双光束实验中的泵浦光照条件下, 由(2.17)和(2.18)式可看出, 非平衡载流子数目的增加使

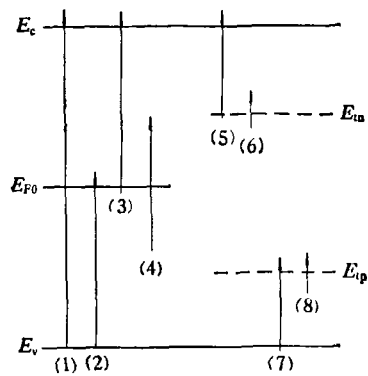


图3 在弱光和强光条件下的跃迁

电子和空穴陷阱准费米能级的位置从热平衡位置 E_{F0} 推开, 图2示出分布函数改变的情况。图3示出新的跃迁可能性; (5) 新被占据的局域态—导带扩展态; (6) 新被占据的局域态—局域态; (7) 价带扩展态—新空出来的局域态; (8) 局域态—新空出来的局域态等。

四、双光束调制光电导谱

双光束调制光电导谱实验中使用两个波长不同的光束同时照到样品上, 样品上加有直流偏压, 测试调制后的光电流信号。对于光能隙为 1.7eV 的非晶硅(氢), 泵浦光采用光子能量 $h\nu > 1.7\text{eV}$ 的稳定光束, 调制光采用光子能量范围 $0.4\text{eV} < h\nu < 1.7\text{eV}$ 的红外光束。泵浦光束的作用是将载流子从价带激发到导带, 建立起样品的稳态光电导。从单色仪出来的红外光束象一个探针在带隙中扫过, 通过改变能隙态的占据状态影响复合过程, 从而得到关于能隙态分布及性质的信息。图4为实验装置框图。将

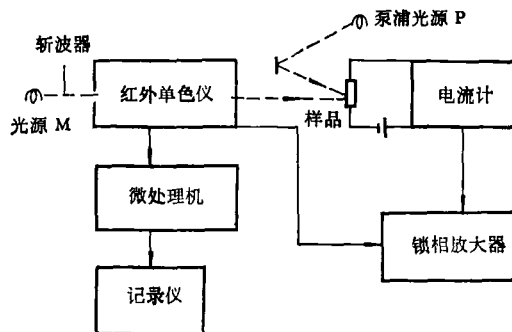


图4 双光束调制光电导实验装置框图

一个稳定的直流电压加在样品电极上, 串联到一个灵敏电流计上, 测量流过样品的电流。单色仪光源 M 用 75W 卤素钨灯, 泵浦光源 P 是一个白炽灯附加上隔红外滤光片。通常要保证泵浦光电流比红外光电流大很多, 以便在处理数据时将红外光电流作为微扰项处理。实验上这是容易做到的, 因为非晶硅(氢)红外区吸收系数很低, 一般光谱仪出来的光束不可能激发很大的光电流。在进行双光束调制测试时, 若信号微弱可用斩波器将红外光束变为低频交流信

号,再用锁相放大技术测定调制后的光电流信号.整个系统用微处理机控制并直接记录仪输出.

还有一种更简单的双光束调制光电流实验.用一束光子能量大于禁带宽度的光,如可见光,再用一束红外光,如 $h\nu \sim 1.0\text{eV}$,将两束光同时照射到样品上产生的调制光电流与单束光产生的光电流进行比较,也可以得到有意思的结果. Vanier^[9] 等人就用这种方法测试了本征非晶硅(氢)的红外猝灭与温度关系.

实验样品为高频和直流辉光放电淀积的本征非晶硅(氢)薄膜.电极欧姆接触采用蒸发的 NiCr 电极或 Al 电极.实际上与本征非晶硅形成最好的欧姆接触电极是用碳浆做的.样品置于 10^{-4}Torr 无油真空中,样品室温度控制范围是 $100\text{--}500\text{K}$. PE211 型红外单色仪光强校准采用硅光探测器及热电探测器.波长校准在可见及红外区分别使用校准灯泡的 Xe 线, Hg 线和 CH_2Cl_2 的吸收谱线.由于非晶硅(氢)在 $\sim 1.4\text{eV}$ 附近吸收系数有一个突变,当 $h\nu > 2.0\text{eV}$ 时,吸收系数 $\alpha > 10^4\text{cm}^{-1}$,所以来自高吸收区的杂散光对红外区的测试有很大影响.实验中用硅滤光片、冷滤光片等有效地消除杂散光的影响.图 5 给出典型的双光束实验结果曲线^[10].图的下半部为 130K 低温下的红外猝灭谱.在 $0.4\text{--}1.4\text{eV}$ 很宽的能量范围内观察到很大的红外猝灭峰.随着温度的升高,猝灭峰逐渐变小,至 180K 左右猝灭消失.图的上半部

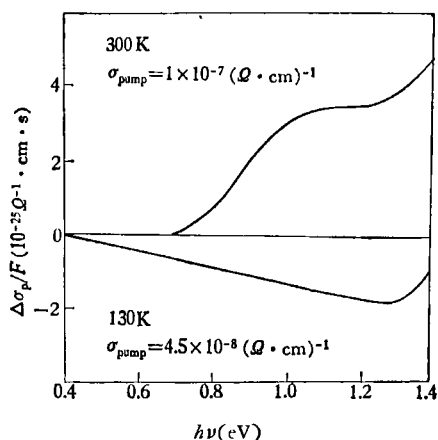


图 5 非晶硅(氢)的红外猝灭与红外增强现象

为室温 300K 时观察到的红外增强谱.图 5 的实验曲线是用直流双光束光电导方法得出的.恒流源已将泵浦光束产生的恒定光电流补偿掉了.记录仪给出的结果是净调制效果.单光束红外光电导信号比调制后的猝灭与增强信号小一至两个数量级.

五、讨 论

我们建议用图 6 的能带模型来解释观察到

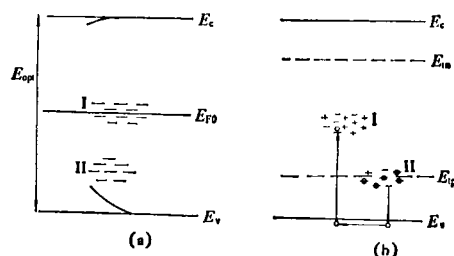


图 6 解释红外猝灭的能带模型

(a) 带隙中的第 I 类、第 II 类复合中心及其位置; (b) 空穴受红外光束激发从第 II 类中心向第 I 类中心转移

的红外猝灭与增强.样品光能隙 $E_{opt} = 1.7\text{eV}$. 激活能 $E_a = 0.85\text{eV}$,热平衡费米能级 E_{F0} 正好处于带隙中心.根据 (2.9) 式,当 $\bar{n} \gg \bar{p}$ 时,

$$E_c - E_{tn} = -kT \ln \frac{\bar{n}}{N_c},$$

其中 $N_c = 10^{20}/\text{cm}^3$. 由测得的光电导值,并取 $\mu_n = 10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,可由 (3.1) 式计算出光生电子密度 \bar{n} 值.在 300K 时,陷阱准费米能级

$$|E_{tn} - E_{F0}| = 0.1\text{eV}.$$

对复合过程起主要贡献的是带隙中心附近的第 I 类复合中心.从 $h\nu = 2.0\text{eV}$ 处的单光束光电导值,用 (3.6) 式可算出 $\mu_n\tau_n$ 积为 $10^{-7}\text{cm}^2/\text{V}$.当 $\mu_n = 10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 时, $\tau_n = 10^{-7}\text{s}$.又从 (3.8) 式, $\tau_n = (\rho_r\nu S_n)^{-1}$,其中 $\nu = 10^7\text{cm/s}$,可求出第一类复合中心对电子的俘获截面为 $S_n \sim 10^{-16}\text{cm}^2$.在室温双光束光电导谱中,观察到的 1.0eV 附近的红外增强现象可能有两个原因: (1) 泵浦光使 $|E_{tn} - E_{F0}|$ 推开了 0.1eV ,在禁带中心附近局域态上的电子被激发到导带扩展态参加导电; (2) 由于泵浦光的作用,使

$h\nu < 1.4\text{eV}$ 的红外吸收系数增加。由于红外区光电导正比于吸收,故也引起增强。当样品处于 130K 时,陷阱准费米能级远离带隙中心, $|E_{\text{tn}} - E_{\text{F0}}| = 0.55\text{eV}$, 在带隙下半部的复合中心扮演了重要角色。低温下的单光束光电导给出 130K 时 $\mu_n\tau_n = 5 \times 10^{-8}\text{s}$, 只比室温值低二倍。这说明材料在低温下被敏化了, 带隙中一定存在第 II 类复合中心。如果只有 I 类复合中心, 130K 时的光电导率应下降两个数量级。假设第 II 类复合中心的态密度也是 $10^{16}/\text{cm}^3$, 其对电子的俘获截面 $S_{n2} \sim 10^{-19}\text{cm}^2$ 。在双光束光电导实验中观察到的低温下红外猝灭现象, 就是由于红外光束将电子从价带激发到第 II 类复合中心时, 原来在那里的空穴通过价带转移到第 I 类复合中心上去。而第 I 类复合中心对电子的俘获截面 $S_{n1} \gg S_{n2}$ 。所以, 当更多的复合过程通过 I 进行时就引起了电子复合寿命下降, 出现光电导的红外猝灭现象。其他作者也观察到了类似的现象^[9], 并解释为价带带尾态的空穴陷阱起第 II 类复合中心作用。从我

们的实验结果看, 第 II 类中心在带隙下半部并分布在相当宽的范围内, 不仅在价带带尾附近。

参 考 文 献

- [1] R. H. Bube, Photoconductivity of Solid, New York-London, (1960).
- [2] A. Rose, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, R. E. Krieger, Huntington N, Y. (1978).
- [3] J. Mort, D. M. Pai, Photoconductivity and Related Phenomena, Webster, N. Y. (1976).
- [4] W. E. Spear, P. G. Lecomber, *Solid State Commun.*, 17(1975), 1193.
- [5] J. G. Simmons and G. W. Taylor, *Phys. Rev. B*, 4(1971), 502.
- [6] T. Tiedje and A. Rose, *Solid State Commun.*, 37(1980), 49.
- [7] J. Orenstein and M. Kastner, *Phys. Rev. Lett.*, 46(1981), 1421.
- [8] H. Fritzsche, Private Communication, (1983)
- [9] P. E. Vanier and R. W. Griffith, *J. Appl. Phys.*, 53(1982), 3098.
- [10] D. Han and H. Fritzsche, Proc. of 10th ICAI.S, North-Holland Amsterdam, (1983), 397.

(上接第 745 页)

研究每个失败了样品组装中的情况和各种破坏方式, 分析产生破坏的原因并采用相应的防止措施。

参 考 文 献

- [1] In High Pressure World Directory, under The Auspices of Airapt, Edited and Published by Airapt-Bourgogne, (1982).
- [2] L. H. Cohen et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 27 (1966), 179.
- [3] P. W. Mirwald et al., *J. Geophys. Res.*, 80 (1975), 1519.
- [4] P. W. Mirwald et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 37

(1976), 795.

- [5] J. B. Clark et al., High Pressure Science and Technology, Proceed. 7th Airapt Conf. Le Creusot France, 1979, B. Vodar and Ph. Martreud ed. Pergamon Press, Vol. 1 (1980), 363.
- [6] A. Bleckwedel et al., Physics of Solids under High Pressure, Proceed. Intern. Symp. on the Physics of Solids under High Pressure, Bad Nauheim, Germany, 1981, J. S. Schilling and R. N. Shelton ed., North-Holland Pub. Co. (1981), 323.
- [7] C. C. Bradley, High Pressure Solid State Research, Butterworth and Co. (1969), 122.
- [8] 沈中毅等, 物理, 11-8(1982), 502.
- [9] E. Rapoport, *J. Chem. Phys.*, 45(1966), 2721.