

非晶态半导体超晶格研究中的几个问题

于振瑞 孙仲林

(南开大学电子科学系)

摘 要

本文扼要介绍非晶态半导体超晶格研究中的几个有代表性的问题。着重讨论了超晶格结构的界面,持续光电导,光诱增电导(PIEC)现象,由于带隙兰移和电荷转移掺杂引起的电导率的异常现象,质量调制超晶格的负阻效应。

自1983年Tiedje和Abeles等人提出非晶态半导体超晶格^[1]以来,非晶态半导体超晶格以其特殊的性质越来越引起了人们的注意。

非晶态半导体超晶格大体上可分为三类:组分调制型超晶格、掺杂调制型超晶格、质量调制型超晶格。非晶态半导体超晶格可以用多种方法获得,最常用的就是等离子体辉光放电法。近来为了获得低界面态密度的非晶态半导体超晶格,人们开始使用光-CVD法。

研究超晶格首先遇到的就是界面问题。研究表明,由于材料结构上的不匹配造成的缺陷使得界面处存在着大量的电荷^[2]。界面电荷并不对称分布。例如a-Si:H/a-SiN:H超晶格,a-SiN:H/a-Si:H界面(a-SiN:H生长在a-Si:H上)上的电荷态密度低于a-Si:H/a-SiN:H界面(a-Si:H生长在a-SiN:H上)上的。对于界面处能带边的不连续性问题,现有几种观点。以a-Si:H/a-SiC:H超晶格为例,有人认为,其价带边是平的,价带不连续量 $\Delta E_v = U_v = 0$,能带的差完全集中于导带,导带边存在着很大的不连续量。有人认为,在导带不连续的同时,价带也存在着不连续量,其 $U_v \approx 100\text{meV}$ ^[3]。能带不连续量的问题,是今后研究的重要课题。

组分调制超晶格具有带隙的兰移现象。当势垒层厚度 $d_1 < 50\text{\AA}$ 时,随着 d_1 的进一步减小,超晶格带隙增大^[4]。这一现象是由量子尺

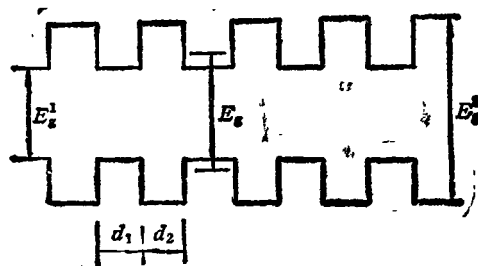


图1 组分调制型超晶格能带图

寸效应造成的。图1是该类型超晶格的能带图。利用克朗尼格-朋奈模型进行计算,所得结果与实验很符合。另一方面,当 d_1 不变,而势垒层厚度 $d_2 < 10\text{\AA}$ 时,随着该层厚度进一步减小,超晶格带隙宽度 E_g 将减小。因为,当 $d_2 < 10\text{\AA}$ 时,势阱层中的载流子可通过隧穿效应转移到另一势阱层中,减弱了对载流子的约束作用,从而使带隙宽度 E_g 减小。

组分调制型超晶格具有电阻率各向异性,其平行电阻率 ρ_{\parallel} 比垂直电阻率 ρ_{\perp} 小几个量级^[5]。平行电阻率随着势垒层厚度的减小而增大,由 d_1 很大时的 $10^3\Omega \cdot \text{cm}$ 迅速增大到 d_1 很小时的 $10^8\Omega \cdot \text{cm}$ 的量级,如图2所示。这现象在不同 d_1 范围内有不同的解释。在对应于超晶格的带隙 E_g 没有出现兰移的 d_1 范围内,可用电荷转移掺杂效应来解释^[6]。设此时势垒层中的电子与界面处的电子贡献给势阱层,电子进入势阱之中,使费米能级上移并在靠近导带

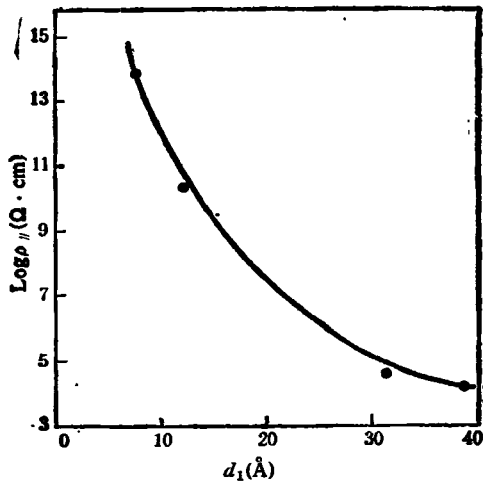


图2 平行电阻率随势阱层厚度 d_1 的变化曲线

边的位置锁定, 这样使势阱中能导电的载流子浓度变得很高, 平行电阻率很低。曾有人试图用组分掺杂来解释这一现象。例如 a-Si:H/a-SiN:H 超晶格, 认为是 N 对 a-Si:H 层的掺杂使电阻率降低。而实验指出, 在可能的 N 掺杂浓度下, N 对 a-Si:H 的污染并不造成平行电阻率大幅度的降低。事实上, N 是以合金形式而不是以掺杂形式存在于 a-Si:H 层中的。进一步研究发现, 平行电阻率 ρ_{\parallel} 随超晶格周期数 M 的增加而减小。在 M 很大时, ρ_{\parallel} 降低到 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 这是由于能带弯曲造成的。衬底附近电荷耗尽, 费米能级在衬底附近界面处钉扎在中间带附近, 如图 3 所示。设转移掺杂的电荷来自界面, 且界面空间电荷区中的大部分电荷存在于势垒层中, 那么根据这一模型推

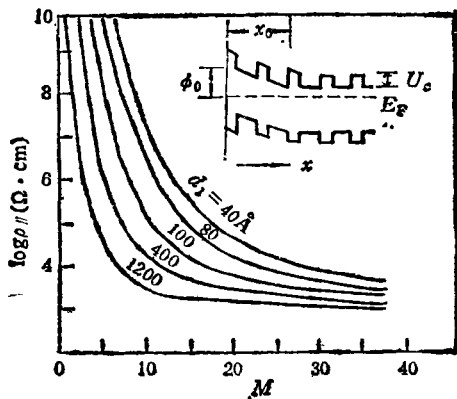


图3 平行电阻率随周期数的变化(小插图为能带图)

出的平行电阻率与实验很符合(见图 3)。

当 d_1 很小时, ρ_{\parallel} 随着 d_1 的变化可用量子尺寸效应来解释^[7]。此时, 由于势阱中电子浓度很高, 我们仍可认为费米能级锁定。但是, 由于 E_g 的兰移, 导带底(或价带顶)将随 d_1 的减小而上升(或下降), 因此势阱中的载流子浓度将按 $e^{-\Delta/kT}$ 变化, 这里 Δ 为导带或价带边的移动距离。所以, 电阻率将按 $\rho_{\parallel} = \rho_0 e^{-\Delta/kT}$ 变化。 ρ_0 为 d_1 很大时的平行电阻率值, $\rho_0 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 它不同于体材料的电阻率($10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)。

垂直电阻率的大小受到二个过程的影响, 其一为载流子由势阱中通过热激发跃过势垒层的过程; 其二为载流子通过隧穿由一个势阱转移到另一个势阱的过程。在 d_1 较大时, 第一个过程是主要的; 在 d_1 很小时, 第二个过程占主要地位。组分调制型超晶格的这种电学特性, 使材料在具有很高的光电导率和很低态密度的同时, 具有非常低的暗阻率, 显示了优越的特性。

人们还观察到了调制掺杂型超晶格的持续光电导 (PPC) 现象^[8]。对于掺杂调制型超晶格, 光照以后, 其暗电导率比原来状态(A 态)的暗电导率大得多。这种现象人们最初用 Döheler 模型来解释^[9]。以 nipi... 型超晶格为例, 由于其能带为起伏状, 产生一个内电场, 电子和空穴在空间分离开来, 从而减小了复合几率, 载流子寿命增长。光照中断以后, 这些载流子由于在位置上隔着一个势垒, 不能很快复合, 从而出现了 PPC 现象。然而, 实验表明^[10], 这些光生电子、空穴只有在温度低于 10K 时才能稳定, 在温度为 80K 时, 已经有 95% 的光生载流子通过热激发复合掉了。这样在室温下根本就不能观察到 PPC 现象。所以这种简单的模型是不合理的。实际上, PPC 的产生是热激活的, 随着光照时温度的升高, PPC 增大。从 A 态到 PPC 态的激活能为 $E_{A \rightarrow \text{PPC}} = 0.45 \text{ eV}$ (对 nipi... 型超晶格而言), 而从 PPC 态回到 A 态的激活能 $E_{\text{PPC} \rightarrow \text{A}} = 0.7 \text{ eV}$ 。Hundhausen 和 Ley 等提出以下模型^[11]。设 P 区中存在着某些 AX 中心 (A 表示受主, X 表示未知), 它们具有空

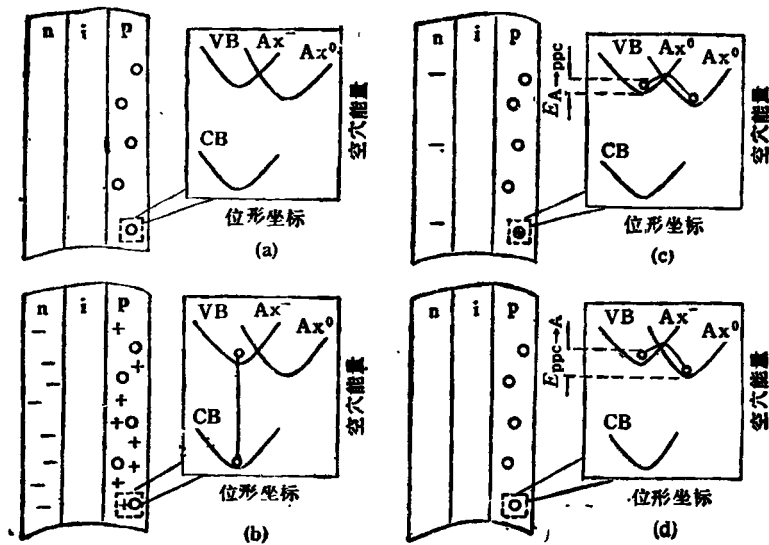


图4 PPC产生过程示意图
(a) 状态 A; (b) 光照时; (c) 光照后; (d) 焯火后

穴接受体中心的性质,能够捕获空穴。由于很强的空穴-晶格相互作用,使得 AX 中心要捕获空穴必须克服 $E_{A \rightarrow PPC} = 0.45\text{eV}$ 的势垒。这种 AX 中心不同于复合中心,空穴被 AX 陷住以后不容易与电子复合。只有在高温(600°C)时使空穴克服 0.7eV 的势垒解陷后才能与电子复合,如图 4 所示。热电动势率实验证明,PPC 是由于没有复合的电子造成的。光照时光生电子、空穴分别向 n 区 p 区移动,达到平衡时载流子浓度很高,对应着很高的光电导。光照后,大部分载流子很快复合掉,对应着电导率的很快降低。由于 AX 中心的存在,一部分空穴在光照时被 AX 捕获,这样光照后, n 区一部分电子因缺少复合对象而留在 n 区之中,从而造成了 PPC 的存在。退火后,空穴被重新激发出来,与 n 区电子复合, PPC 消失。

在掺 B 的 a-Si:H 体材料中也被观察到了 PPC 现象,所以人们认为 AX 中心很可能与硼有关。最近的研究进一步证实了这一设想^[12]。

在组分调制型超晶格结构中,人们发现了一个类似于 PPC 的现象^[13]。如果给这种结构沿平行于各层的方向加一很大的偏压,那么光照以后,其平行暗电导率将增加二个数量级。这

一现象称为光诱增电导 (PIEC) 现象。它在室温下持续几个小时,可用退火或无偏压情况下光照来消除。有些作者认为,可用下列模型解释这一现象。设想超晶格中势阱层为半导体,势垒层为绝缘体,超晶格就可看作由许多电容串联而成。因材料中总会存在着某些不均匀性,在外加电压以后,电势在各层中的分布就不同,因而在绝缘层两侧对应的位置上电势也不同,绝缘层两侧存在着电位差,电容会自动充电。但是由于材料电阻率很高,充电是很慢的。光照时,半导体材料电阻率很低,充电便加快,同时使材料更不均匀,结果使电容在很短时间内充了大量电荷。光照停止后,这部分电荷不能很快放掉,从而产生了 PIEC 现象。笔者认为,PIEC 能保持几个小时,主要是势阱层和势垒层都有很高的电阻率造成的,但这并不要求势垒层为绝缘体。我们期望在 a-Ge:H/a-Si:H 等超晶格中也能观察到 PIEC 现象。

对于 a-Si:H/a-Ge:H 超晶格,实验发现^[14]在周期厚度 $d = d_1 + d_2 = 200 \text{ \AA}$ 时,其光电导 σ 最大,比体 a-Ge:H 材料的光电高出二个量级,并且当 d 大于或小于 200 \AA 时, σ 都很快地下降。经实验及分析发现,光电导 σ 的

这一现象是由于 a-Ge:H 层中光生电子的寿命大大地提高(二个量级)所造成的。a-Ge:H/a-Si:H 界面的导带及价带边不连续量分别为 0.5eV 及 0.15eV, 在 a-Ge:H 层中产生的光生电子由于很深的势阱, 不能进入 a-Si:H 层中, 而光生空穴由于价带不连续量很小能够有很大几率进入 a-Si:H 层中。如图 5 所示, 在 a-Si:H

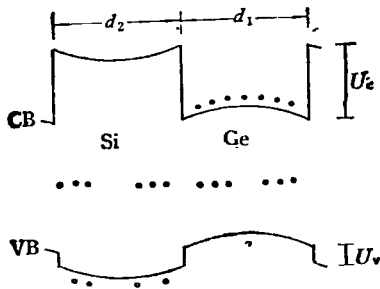


图 5 经红外光照射后, a-Si:H/a-Ge:H 超晶格能带图

层中, 由于有很小的自由电子浓度及隙态密度, 这部分空穴的复合可以忽略, 而由于电中性条件, a-Si:H 层中被带隙态陷住的空穴就必须来源于 a-Ge:H 层中的隙态, 这就使得 a-Ge:H 层中被陷住的空穴减少。又因为光照后 a-Ge:H 层呈现 n 型(因很多空穴进入到 a-Si:H 层中), 所以非平衡载流子的寿命被带隙中的空穴决定。带隙中空穴浓度减少, 所以电子的平均寿命增长, 光电导很大。d 很小时, 隧穿效应使电子、空穴复合几率增加, d 很大时, 空间电荷效应限制了空穴的转移, 这都使得电子平均寿命缩短, 光电导减小。

最近, Sasaki 等人提出一种新型超晶格——质量调制型超晶格。在这种结构中, 电子有效质量周期性地变化, 他们观察到了负阻现象^[15,16]。

为了实现有效质量的调制, 可用多元化合物, 如 $\text{InP}(0.073m_0)/\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.86}\text{P}_{0.14}$ ($0.039m_0$) 型超晶格。这里有效质量的比为 1.9。这种结构要求导带边或价带边不连续量很小, 甚至为零。对多元材料, 其有效质量 m^* 有下列近似式:

$$\frac{m_0}{m^*} = \frac{20}{\epsilon_r} \left[\frac{2}{3} + \frac{\epsilon_r}{3(\epsilon_r + \Delta)} \right] + 1,$$

式中 ϵ_r 为多元化合物能带宽度, Δ 为自旋-轨道分裂能量, m_0 为自由电子质量。

质量调制型超晶格最明显的特征就是负阻效应。给其加一垂直偏压, 在很小的偏压下 (10mV) 就出现了负阻现象。负阻效应是由于电子的量子反射效应造成的。由于超晶格结构中每层的厚度都非常薄, 低能电子的德布罗意波长的 1/4 比每层的厚度都大得多, 那么电子波就不会与超晶格发生作用。当加一垂直电场以后, 电子被加速, 其德布罗意波长缩短, 当其波长的 1/4 与超晶格单层厚度相近时, 电子与超晶格发生作用, 电子波被反射回来, 这样就出现了负阻效应。电子能够被反射的能量范围就对应着出现负阻的电压范围。计算表明, 这种结构出现负阻的阈值电压只有 10mV 量级, 然而电流密度却很高。通过增加超晶格结构的周期数, 峰与谷的电流比值会增加。图 6 给出了各种周期数的质量调制型超晶格的 I-V 特性曲线。从图 6 可以看出, 它有很低的阈值电压, 峰-谷电流比随周期数增加而增加。

如何利用适当的方法制成非晶态质量调制超晶格, 是有待于解决的问题。

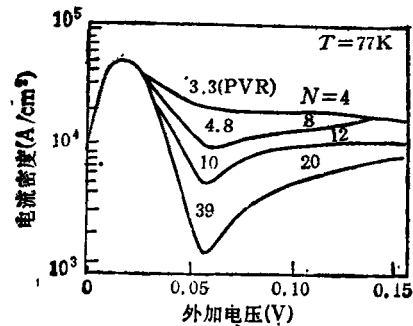


图 6

虽然非晶态半导体材料的载流子迁移率较之晶态半导体要低, 但有人认为, 在非晶态材料中电子迁移率 $\mu > 100\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 即在非晶态材料中电子也有较大的迁移率。因此, 利用单层半导体超晶格制成的一些器件^[17], 可以用

非晶态半导体超晶格来实现。例如,我们期望利用组分调制型非晶态半导体超晶格制成性能良好的高速开关、微波及毫米波场效应管等。以 a-Si:H/a-SiN:H 为例,在制备过程中,如果给 a-SiN:H 层以适当的掺杂来增加其载流子浓度,那么其中的载流子落入 a-Si:H 层势阱之中,而离化后的离子仍然留在 a-SiN:H 层中,这样使载流子及其离化杂质中心分别处于不同半导体层中,减小了导电电子所受的杂质散射,使载流子迁移率很高,产生高速开关效应。

利用掺杂的 a-SiC:H/a-Si:H 超晶格层作为非晶态太阳能电池的 P 型层(窗口层),可以使电池的效率有很大的提高^[18,19]。另外,利用质量调制型超晶格,可望制造可控负阻器件。晶态超晶格的某些应用对非晶态半导体超晶格有很大的启示,有些可以被非晶态半导体超晶格代替,甚至非晶态半导体超晶格制成的某些器件的性能比相应的晶态超晶格器件的性能更有特色。

[1] B. Abeles and T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 2003.
 [2] C. B. Roxlo et al., *Phys. Rev. Lett.*, **52-22** (1984), 1994.

(上接第 649 页)

材料中皆含四极分裂的 $Fe^{3+}(II)$ 成分;当 $x = 0.9$ 至 0.99 范围内,材料中的铁仍含有相当大比例的 Fe^{4+} 成分。

以上几个方面的介绍是很不全面的,实际上穆斯堡尔谱学在固体物理中的应用要广泛得多,限于篇幅,不能全面介绍。还要指出的是,穆斯堡尔谱学正在与其他方法如 EXAFS (扩展 X 射线吸收限精细结构)、NMR (核磁共振)、ESR (电子自旋共振)、沟道效应、电子显微镜等联合应用,这样可以获得有关固体物理方面的更完整、更详细的信息。

[1] S. Freier et al., *Phys. Letters*, **2**(1962), 191.
 [2] R. S. Preston et al., *Phys. Rev.*, **128**(1962), 2207.
 [3] S. Geller et al., *J. Chem. Phys.*, **35**(1961), 1908.
 [4] C. L. Chien, *Phys. Rev. B*, **18**(1978), 1003.
 [5] F. E. Pinkerton and W. R. Dunham, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 4121.

[3] Y. Okayasu et al., *Appl. Phys. Lett.*, **50-5**(1987), 248.
 [4] T. Tiedje et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **77 & 78** (1985), 1031.
 [5] T. Tiedje et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **66**(1984), 345.
 [6] T. Tiedje and B. Abeles, *Appl. Phys. Lett.*, **45-2** (1984), 179.
 [7] T. Tiedje and C. B. Roxlo, *Proc. of the Internat. Workshop on Amorphous Semiconductors*, Publishing Co Pte Ltd., Singapore, (1986), 225.
 [8] J. Kakalios and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984), 1602.
 [9] M. Hundhansen and L. Ley, *Phys. Rev. Lett.*, **53-16** (1984), 1598.
 [10] L. Ley, *Proc. of Internat Workshop on Amorphous Semiconductors*, World Scientific Publishing Co Pte Ltd., Singapore, (1986), 257.
 [11] M. Hundhansen and L. Ley, *J. Non-Cryst. Solids*, **77 & 78** (1985), 1051.
 [12] N. Ibaraki and H. Fritzsche, *Phil. Mag.*, **B54-6**(1986), 523.
 [13] Hüseyin Ugur and H. Fritzsche, *J. Non-Cryst. Solids*, **77 & 78**(1985), 1085.
 [14] C. R. Wronski et al., *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986), 569.
 [15] A. Sasaki, *Jpn. Inst. Electron Commun. Engineers Tech. Rep.*, **27**(1984), ED-84.
 [16] Asuo. Aishima and Y. Fukushima, *J. Appl. Phys.*, **63-1**(1987), 249.
 [17] 薛舫时, *半导体杂志*, **No. 2** (1987), 36.
 [18] T. Shinya et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26-1**(1987), 28.
 [19] Sun Zhonglin et al., *Proc. 3rd Internat. Photovoltaic Science and Engineering Conf.*, Kidaura Kaikan, Japan, (1987), 581.

[6] M. Rosenberg et al. *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 4124.
 [7] U. Gonser, *Hyperfine Interactions*, **13**(1983), 1.
 [8] Yufang Zheng et al., *Hyperfine Interactions* **42** (1988), 971.
 [9] U. Gonser et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **23**(1981), 279.
 [10] I. Vincze and I. A. Campbell, *J. Phys. F.*, **3**(1973), 647.
 [11] H. Grann et al., *Hyperfine Interactions*, **29**(1986), 1237.
 [12] G. Weyer et al., *Physica B*, **116**(1983), 470.
 [13] J. W. Petersen et al. *Hyperfine Interactions*, **23**(1985), 17.
 [14] K. Aggarwal and R. G. Mendiratta, *Phys. Rev. B*, **16** (1977), 3908.
 [15] S. W. Duncan et al. *J. Physique*, **41**(1980), C1-213.
 [16] T. Shinjo, *Hyperfine Interactions*, **27** (1986), 193.
 [17] J. D. Cashion et al., *Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Materials Science*, ed. E. N. Kaufmann and G. K. Shenoy, Elsevier North-Holland Inc., (1981), 315.
 [18] Z. Q. Qiu et al., *Hyperfine Interactions*, **42**(1988), 1239.
 [19] 夏元复等, *科学通报*, **27**(1982), 527.
 [20] 郑裕芳等, *科学通报*, **32**(1987), 501.