

非晶半導體的能隙狀態密度

理學院 物理系

蘇 賢 錫

一、前 言

在早期文獻中，非晶半導體能隙狀態的研究，其主要目的在於瞭解費密能級的位置與復合時間的損失情形。最近，電荷陷獲 (Charge trapping) 的重要效應開始引起普遍關心，由彌散輸運 (dispersive transport) 的研究可知一斑 (1—4)。有關陷獲的大多數文獻可以追溯到 Rose 的直覺構想 (註五)，而此種構想已經直接應用在彌散輸運的闡明 (3)，以及加氫非晶矽 (a-Si:H) 的光電導現象之說明。絕緣體的較為正式陷獲理論，則由 Simmons 與 Taylor 提出 (6)。

陷獲問題與狀態密度 $D(E)$ 有密切關係。事實上，光電導現象與彌散輸運均已被用以決定 $D(E)$ (7)。然而，兩者所得的 a-Si:H 之 $D(E)$ ，其公式的形式依然引起爭論 (8)。利用場效應 (9) 與電容 (10) 的較舊方法，因只研究材料表面而遭受非難。深級瞬變光譜術 (deep level transient spectroscopy, DLTS) (11) 得到非常不同的結果，在導帶下 0.4 到 0.5 eV 附近發現顯著的最小 $D(E)$ 值。DLTS 的最大缺點為只能用在摻雜樣品，而 a-Si:H 太陽電池的激活層卻未摻雜。DLTS 隨陷阱的俘獲截面而變，與溫度無關。

本文的目的在於尋求未摻雜半導體的光電導反應時間 (Photoconductive response time) 與平衡費密能級 E_F 上方狀態密度之間的定量關係。一般的模型將 a-Si:H 視作傳統的半導體，能隙中有連續分佈的局限狀態。本文僅討論沒有接觸效應的未摻雜均勻半導體，平衡濃度滿足 $n_0 \gg p_0$ 的條件，而光線照射下， $n \gg p$ ，因為能隙下半段的較高狀態密度導致電洞優先陷獲 (8)。因此，吾人得 $\sigma_{ph} = q\mu_n n$ 式中， σ_{ph} 為光電導率； q, μ_n, n 分別為電子的電荷，遷移率，與濃度。最

近已經利用微微秒法⁽²⁾獲得 $\mu_n \approx 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的 a-Si:H，顯示此種方式的輸運確實存在。

二、理 論

首先沿用單電子陷阱模型，並且因為局限波動函數不重疊，可以忽略陷阱與陷阱之間的躍遷。此乃普通一般的假設，對較深陷阱似乎頗為合理。

其次，定義比率係數 B_n, A_n, B_p, A_p ，使密度為 N_t 的陷阱能級 E 中之電子濃度 n_t 的變化率等於

$$B_n n(N_t - n_t) - A_n n_t - B_p p n_t + A_p (N_t - n_t)$$

略去俄歇效應與陷阱簡併性不計，則

$$A_n = B_n N_o \exp \left[- (E_o - E) / kT \right]$$

及

$$A_p = B_p N_v \exp \left[- (E - E_v) / kT \right]$$

式中， N_o 與 N_v 為導帶與價帶的狀態密度，應該分別視作 $kTD(E_o)$ 與 $kTD(E_v)$ ，而在室溫的 a-Si:H， $N_o \approx N_v \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ⁽³⁾。故在穩定狀態中，

$$n_t = \frac{n B_n + B_p N_v \exp \left[- (E - E_v) / kT \right]}{n B_n + p B_p + B_n N_o \exp \left[- (E_o - E) / kT \right] + B_p N_v \exp \left[- (E - E_v) / kT \right]} \quad (1)$$

而 $p_t \equiv N_t - n_t$ 可用對稱式表示。電子與電洞均為對平衡費密能級 E_F 所定義的準粒子。吾人欲計算 $E > E_F$ 時的 n_t ，亦即 $E < E_F$ 時的 p_t 。

$B_n(E)$ 與 $B_p(E)$ 的一般情況為，分別由其能帶邊緣衰減，通常小能量較大能量容易損失。在此衰減曲線上，可能重疊孤立巔值，相當於復合時特別重要的能級。就(1)式的分母最末項而言，由於 $E > E_F$ ，此項最多不過等於 $B_p p$ 。（當 $E = E_F$ 時），而 $B_p p \ll B_n n$ ，故此項可以略去不計。因為 $p \ll n$ ，而且吾人不期望 B_p 高出 E_F 甚大，所以 $B_p p$ 項與 $B_n n$ 項比較起來，可以略去不計。因此，分子的最末項亦可忽略，然後， B_n 全部消去。若以 $n \equiv N_o \exp \left[(E_{Fn} - E_o) / kT \right]$ 來定義電子準費密能級 E_{Fn} ，則占有機率為

$$F_n(E) \equiv n_t / N_t = F(E - E_{Fn})$$

式中， F 為費密-狄喇克函數。

此項結果非常簡單，而在極其高度注入的條件下，上述假設似乎合理，其物理意義為， n 值大時（亦即較 p 為大）， E_F 上方的深部狀態填充到最大值，而低 p 值阻止電子逃逸到價帶。

在 E_F 下方，此種簡單形式當然不再存在，但由類似的推論，可得深部狀態的電洞占有機率為

$$F_p(E) = B_{pp} / (B_{nn} + B_{pp})$$

當 A_p 不能忽略時，淺部狀態的 $F_p(E)$ 降到零。如此，與 F_n 不同， F_p 隨截面而變。

電子占有機率 $F_n(E)$ 與光電導現象的反應時間 τ_0 ，可以配合起來求出 $D(E)$ 。被光照射的樣品，其電子總濃度 N (包括能帶與陷阱) 為

$$N = \int_{E_F}^{\infty} F(E - E_{Fn}) D(E) dE \quad (2)$$

起初不存在的此等電子，係被光照射所產生者，其產生率為 G ，故應為 $\tau_0 = N/G$ 。假如同時測定 σ_{ph} ，則因 E_{Fn} 已知，故反演變換(2)式，即可求出 $D(E)$ 。

三、討 論

公式 $\tau_0 = N/G$ 當然需要進一步的討論。Rose (5) 曾得公式 $\tau_0 = (1 + n_t/n) \tau_n$ ，式中， $\tau_n \equiv n/G$ ，為「電子壽命」，而 n_t 為陷阱的電子濃度。此公式與本文使用者相同。Wronski 與 Daniel (WD) (7) 亦用此公式及 a-Si:H 的 τ_0 值來求出 $D(E)$ 。他們的推論與上述者相同，卻對深部陷阱作不同的處理。然而，Rose 的公式僅適用於準平衡狀態的淺部陷阱 ($n_t \propto n$)，若要用於深部狀態，則必須重新檢討。

二穩定狀態之間的總時間 τ ，至少等於 N/G ，因為 N 所代表的狀態應被滿充，而其填充率不大於 G 。事實上，電子當然可能由 E_F 上方的狀態漏泄，由能隙狀態漏泄到價帶，由導帶漏泄到 E_F 下方的狀態。因此，任何時刻的淨產生率等於 $G-L$ ，此處 L 為漏泄率。在每一穩定狀態， L 等於復合率，故 L 值由可以忽略的微小值出發，最後達到 G 值。例如， $L < G/2$ 時，近似關係 $G-L \simeq G$ 可以成立，因為在此情況下， 2 在 $D(E)$ 中所產生的誤差並不大。嚴重的誤差只發生在瞬變的最後部份 (L 接近 G)。反應時間 τ_0 的一般定義為，使 n 的末值減半所需的時間。於是可得結論；公式 $\tau_0 = N/G$ 可以使用，而誤差不至於太大，除非在 τ_0 時 L 已經非常接近 G ，或只有少數陷阱被填充。至於衰變的情形，亦可如此類推。

本文所討論的光電導衰變 (亦即從穩定狀態衰變)，與彌散輸運測定 (1-3) 所研究的衰變，必須加以區別。在彌散輸運的測定中，激發源為 10^{-9} 秒脈衝雷射，在脈衝期間沒有足夠時間可使樣品達到穩定狀態。在光電導衰變中，起初 E_F 與 E_{Fn} 之間的電子陷阱滿充，後來可能變空。因此，在分析彌散輸運實驗時，利用公式 $\tau_0 = N/G$ 可能導致大錯。

其次檢討 WD 對衰變時間所做的實驗 (7)。他們報告其中一件樣品具有 $\tau_0 \propto G^{-1}$

的性質，並得 N 為定值 $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ，與DLTS所得者完全一致。最低 E_m 值以下的密度小得可以忽略。DLTS的結果暗示，在此能隙的狀態密度可能很小，與本文的結果符合。

本文係初步探討，理論的結果暫且僅以一件樣品的實驗值加以佐證。將來若能獲得更多的實驗值，當可再作進一步的探討。

四、結 論

本文提出一種方法，由光電導現象與反應時間的測定，計算未摻雜半導體a-Si:H的狀態密度 $D(E)$ 。測定結果可得 $N(E_m)$ ，而反演變換（註2）式即得 $D(E)$ 。若光的吸收深度較長，則本法屬於整體法，且不需假設陷獲截面不變。本法的初步結果，尚與DLTS所得者一致。如此，DLTS對未摻雜半導體的品質鑑定可能有用。

五、註 解

1. J.M.Hvam & M.H.Brodsky, Phys. Rev Lett. 46, 371 (1981)
2. J.Orenstein & M.Kastner, Phys. Rev. Lett. 46, 1421 (1981)
3. T.Tiedje, J.M.Cebulka, D.L.Morel & B.Abeles, Phys. Rev. Lett. 46, 1425 (1981)
4. M.A.Bosch, Phys. Rev. Lett. 48, 1228 (1982)
5. A.Rose, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, Interscience Publishers, New York (1963)
6. J.G.Simmons & G.W.Taylor, Phys, Rev. B4 502 (1971)
7. C.R.Wronski & R.E.Daniel, Phys, Rev. B23, 794 (1981)
8. W.Paul & D.A.Anderson, Solar Energy Materials 5, 229 (1981)
9. A.Madan, P.G.Le Comber & W.E.Spear, J.Noncryst. Solids 20, 239 (1976)
10. M.Hirose, T.Susuki & G.H.Dohler, Appl. Phys. Lett. 34, 234 (1979)
11. J.D.Cohen, D.V. Lang, J.P.Harbison J.C.Bean, Solis 2 331 (1980)
12. A.M. Johnson et al., Phys Rev. B23, 6816 (1981)
13. C.R.Wronski, D.E.Carlson & R.E.Daniel, Appl. Phys. Lett. 29, 602 (1977)

六、摘 要

本文提出有關非晶半導體的非平衡陷阱占有之單電子理論，得電子在平衡費密能級上方狀態的簡單結果。由瞬變光電導現象的分析，可以求出此等狀態密度，且就 a-Si:H 半導體樣品，在導帶下方 0.55 到 0.45 eV 的範圍算出具體數值。本文亦得結論，在此能隙的狀態密度可能很小，正如深級瞬變光譜術的結果所暗示。

The Gap State Density in Amorphous Semiconductors

by

Hsien-hsi Su

Abstract

A one-electron theory of non-equilibrium trap occupancy in amorphous semiconductors has been proposed, resulting in simple expressions for electrons in states above the equilibrium Fermi level. The state density is then obtained by transient photoconductivity analysis.