

P 型 CuInSe_2 薄膜的瞬态光电导

邓文荣

(中国科学院长春光学精密机械研究所, 吉林, 长春, 130022)

杨文库

(长春光学精密机械学院, 吉林, 长春, 130022)

摘要——在低温下观察到 P 型 CuInSe_2 薄膜的瞬态光电导现象, 并进行了理论和实验研究. 认为该现象是由陷阱引起的光电导衰减使陷阱位垒妨碍光生电子和空穴的复合, 通过隧道效应实现了光生电子和空穴的复合. 理论与实验结果一致.

关键词——瞬态光电导, 隧道效应, P- CuInSe_2 薄膜.

1. 引 言

本文报道了我们在低温下观察到的 P 型 CuInSe_2 薄膜的瞬态光电导现象 (TPC) 和基于陷阱位垒阻碍及滞后光电激发的电子和空穴复合 (我们称之为与隧道效应相关的复合) 导致光电导衰减的理论模型, 给出对这种瞬态光电导现象的理论解释, 与我们实验的结果一致.

2. 理 论

2.1 P 型 CuInSe_2 多晶薄膜的瞬态光电导 (TPC) 物理模型^[1~4]

已有实验证明在 P- CuInSe_2 多晶薄膜材料中, 由于工艺过程而存在多种缺陷和杂质^[5~7]. 用热激发电流的方法发现有些缺陷能级深度约为 100 meV, 其俘获截面约为 10^{-26}cm^2 ^[10]. 我们测量了 CuInSe_2 样品 (No. CIS58.4-1) 的电导率与温度的关系, 发现该样品的缺陷能级为 65 meV, 如图 1 所示.

我们假定深度约为 100 meV 的缺陷能级为载流子陷阱, 其俘获截面较大, 所以很容易从导带俘获电子, 并把电子束缚在陷阱中. 其它缺陷作为复合中心, 当电子被光激发到导带, 载流子浓度增加, 导致了光电导的发生. 而这些光激发的电子将通过俘获中心复合或被

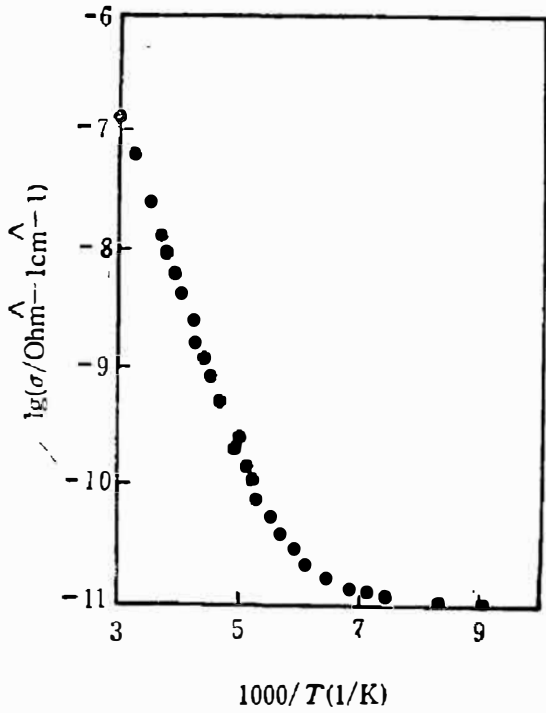


图1 样品 No.CIS58.4-1 电导率与温度的关系

Fig. 1 Temperature dependence of conductivity of sample No. CIS58.4-1.

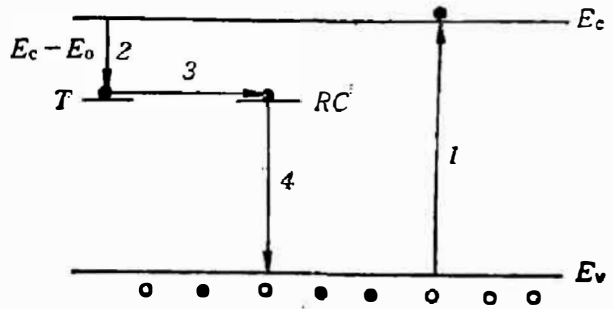


图2 与隧道效应相关的复合原理 (T 为陷阱, RC 为复合中心)

1——光激发的电子跃迁到导带; 2——导带中的电子被陷阱俘获; 3——通过隧道效应陷阱中俘获的电子被复合中心俘获; 4——复合中心的电子与价带空穴复合

Fig. 2 Diagram showing the principle of the tunneling-assisted recombination.

陷阱俘获, 在光照时还会再激发. 停止光照时, 部分光激发电子被陷阱俘获, 由于处在低温下(78 K), 不但不能通过跃迁与空穴复合, 而且也不能热激发到导带. 因此, 价带存在一定浓度的空穴而导致了光电导现象. 这些被俘获的电子由于隧道效应被附近的复合中心(RC)俘获, 然后又直接从复合中心与价带中的空穴复合, 从而使价带中空穴浓度降低, 光电导变小. 这个过程就是瞬态光电导现象, 参见图 2.

我们将利用上述物理模型计算被陷阱俘获的电子与隧道效应相关的复合几率及载流子浓度.

2.2 计算

按上述物理模型, 我们必须先计算出陷阱所俘获的电子通过位垒的贯穿几率, 可以用 W.K.B. 方法来计算. 而与隧道效应相关的复合几率可以通过被俘获电子的波函数与复合中心的波函数的叠积分求得. 据此可算出自由载流子的浓度衰减, 进一步可分析瞬态光电导现象.

2.2.1 陷阱位垒和被俘获电子的波函数

我们将具有一定厚度的 P 型 $CuInSe_2$ 薄膜作为三维问题. 由于陷阱的浓度不大, 我们忽略陷阱之间的相互作用(下面将详细讨论这一问题), 这样, 每个陷阱可按完全孤立状态处理. 可以认为陷阱是球对称的, 并把座标原点取在中心, 位阱 $U(r)$ 的形式可以表示为

$$U(r) = \begin{cases} V(r), & r \leq a \\ E_c, & r > a \end{cases} \quad (1)$$

式中 $V(r)$ 是陷阱深度, 它与陷阱的本身特性和温度有关; a 为陷阱的半径; E_c 为导带能量, 此处我们忽略了微晶和陷阱之间界面引起的能带弯曲. 如果电子的能量 E_e 小于 E_c , 电子将被俘获, 而 $E_e > E_c$ 时, 电子将处于自由状态. 解如下薛定谔方程可得到俘获电子的波函数^[8,9]:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 u}{dr^2} + [E - U(r)] = 0, \quad (2)$$

式中 $U(r) = rR(r)$, $R(r)$ 是俘获电子的径向波函数; m 是俘获电子的有效质量; \hbar 是除以 2π 的普朗克常数. 尽管式(2)没有包含俘获电子和晶格之间的相互作用, 但两者之间必有能量交换, 且与温度有关. 在 $r > a$ 区域, 可用 W.K.B. 方法计算出陷阱中的电子波函数^[11~13] 为

$$u(r) = U_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad (3)$$

式中 U_0 是 $r=a$ 时的 $U(r)$ 的振幅, 且是常数, 可由边界条件

$$r_0 = \left[\frac{\hbar^2}{2m(E_c - E_n)} \right]^{1/2} \quad (4)$$

确定. 式(4)中 E_n 为能量本征值. 而径向波函数为

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} = \frac{U_0}{r} \exp\left[-\frac{r}{r_0}\right], \quad (5)$$

当 $r=r_0$ 时, 则有

$$R(r) = \frac{U_0}{r_0} \exp[-1]. \quad (6)$$

这意味着在陷阱外 $r=r_0$ 处, 波函数已经减少到 U_0/r_0 的 $\exp[-1]$ 的值. 所以 r_0 是一个标度^[14], 它表明在 r_0 的范围内, 陷阱中的电子可以在陷阱外存在, 这是由隧道效应引起的. 如果我们取 $E_c - E_n = 7.8 \text{ meV}$, 可以算出 r_0 约为 2.1 nm .

2.2.2 与隧道效应相关的复合几率

与隧道效应相关的复合原理示于图 2, 其复合几率 $O(r)$ 可由俘获电子波函数和复合中心(RC)波函数的叠积分算出. 而 RC 波函数是严格地局限在某一区域的, 通常可用 δ 函数近似表示为^[1~3]

$$O(r) = O_0 \left| \int_{-\infty}^{\infty} R(r') \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\Omega \right|^2, \quad (7)$$

式中 O_0 是归一化的复合几率, \mathbf{r} 是 RC 的位置坐标. 利用式(5)解式(7), 得

$$O(r) = [(C_0 U_0^2) / r^2] \cdot \exp\left[-\frac{2r}{r_0}\right]. \quad (8)$$

俘获电子的寿命是指它被俘获后又通过 RC 与价带空穴复合的这段时间, 由下式给出:

$$\tau(r) = \frac{1}{O(r)} = 1 / \left[\frac{C_0 U_0^2}{r^2} \cdot \exp\left(-\frac{2r}{r_0}\right) \right] = \tau_0 r^2 \cdot \exp(2\alpha), \quad (9)$$

式中

$$\begin{cases} \tau_0 = \frac{r_0^2}{C_0 U_a^2}, \\ x = r/r_0. \end{cases} \quad (10)$$

τ_0 是俘获电子在 $r=a$ 处的平均寿命, 与温度和陷阱 $U(r)$ 的形式有关.

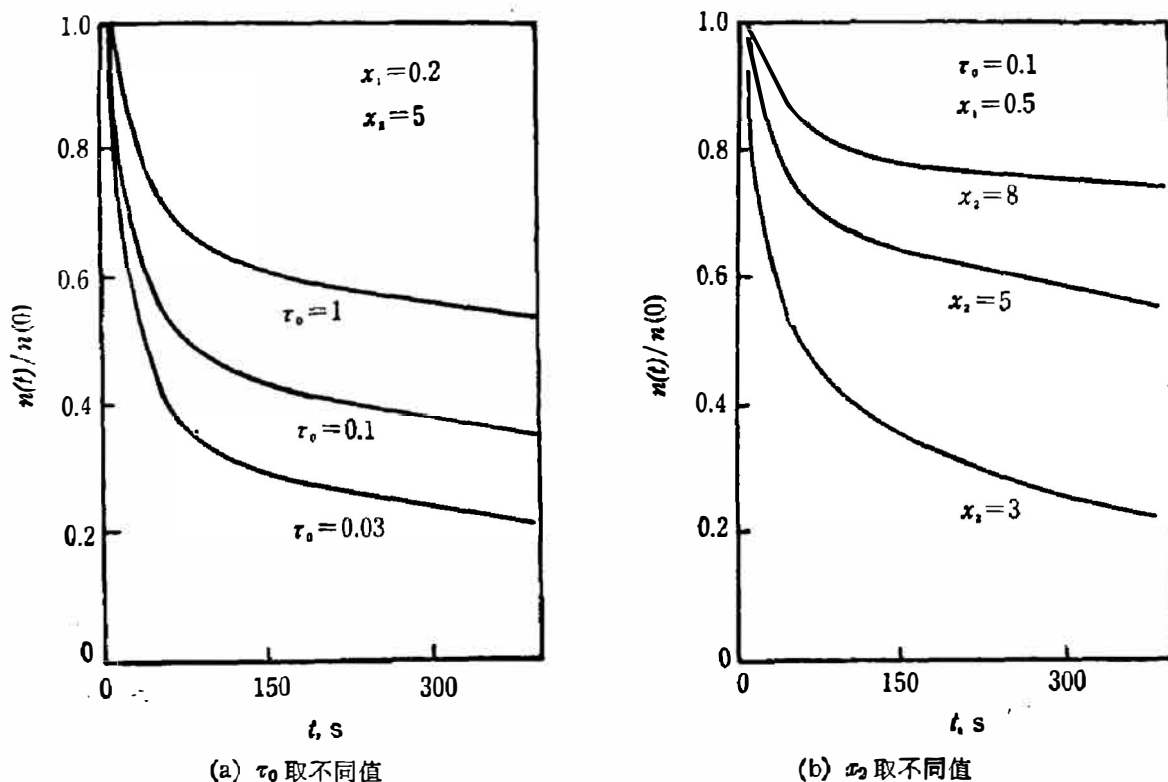
2.2.3 导致 TPC 光生空穴的衰减

由于陷阱中俘获的电子数目是俘获电子与复合中心间距的函数, 且等于价带中光生空穴的数目, 因此光生空穴的浓度也是俘获电子与复合中心间距的函数, 而光生空穴的浓度决定了瞬态光电导的大小. 由于复合机率随着俘获电子和复合中心间距的增加急骤减少, 可以假定俘获电子仅通过其周围最近的复合中心与空穴复合. 这样就可以将光激发空穴的浓度写为 $n(r, t)$, 其复合几率为 $O'(r)$, 此处 r 是俘获电子与复合中心的间距. 通常可以忽略俘获电子在复合中心的寿命, 所以 $O'(r) = O(r)$, 而 $O(r)$ 可由式(7)求出. 如果认为该膜中陷阱的分布是均匀的, 其浓度 N 约为 $10^{16} \sim 10^{17}/\text{cm}^3$, 就可估算出两个最近陷阱的间距约为 10 nm . 另外, 我们可以从方程(4)估算出 τ_0 的大小. 如果 $(E_c - E_n)$ 为 78 meV , τ_0 约为 2.1 nm , τ_0 与陷阱间距相比就太小了, 因此不必计算对应不同陷阱的不同 $O(r)$ 之间的叠加.

基于上面讨论, 我们得到

$$\frac{dn(r, t)}{dt} = -O(r)n(r, t). \quad (11)$$

当 $t=0$ 时, 光生空穴数目 $n(0)$ 是一个依赖于陷阱和 RC 分布的常数, 我们已经假定陷阱和 RC 分布是均匀的. 利用式(8)和(9), 解方程(11), 得到



(a) τ_0 取不同值

(b) x_1 取不同值

图3 瞬态光电导效应的理论相对衰减(时间从停止照明算起)

Fig. 3 Theoretical relative decay for TPC effect.

$$n(x, t) = n(\bullet) \cdot \exp \left\{ \frac{-t'' \exp(-2x)}{x^2} \right\}, \quad (12)$$

式中 $x=r/r_0$ 是归一化距离, 也是 RC 浓度和温度的函数; $t''=t/\tau_0$ 是归一化时间. 在归一化的空间坐标系中可得到

$$\frac{n(t)}{n(\bullet)} = \frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} \exp \left\{ \frac{-t'' \exp(-2x)}{x^2} \right\} dx, \quad (13)$$

式中 $n(t)/n(0)$ 是光生空穴数目的相对衰减.

由于解析求解方程(13)很困难, 我们用数值积分办法和 Simpson 法则求解, 一些典型结果示于图 3(a)和(b).

3. 实 验

我们所研究的 P 型 CuInSe₂ 薄膜是用蒸镀方法制作的, 在大气中暴露了很长时间. CuInSe₂ 是直接蒸镀在玻璃基底上^[15]. 室温电阻率 ρ 约为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 真空蒸镀的欧姆银接触, 用银膏将导线焊接在欧姆接触上. 样品安装在真空系统中, 用一个由微处理机控制温度的液氮闭循环光学低温恒温器维持恒温. 在偏压 40 V 下沿薄膜平面测量电流. 用一个钨丝灯作光源, 样品被光源照射约 90s, 然后记录电流. 测量期间温度误差控制在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 电流约为 10^{-9} A. 停止照明后载流子相对浓度 $n(t)/n(0)$ 的测量结果和计算结果示于图 4.

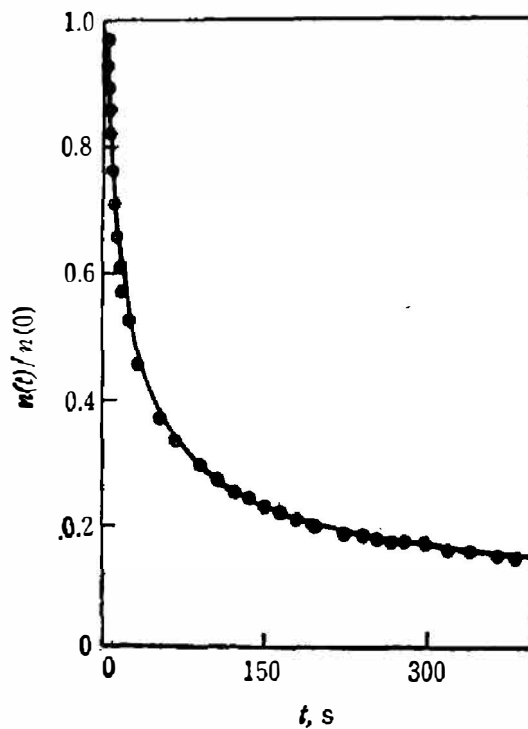


图 4 样品 No. CIS58.4-1 在 166 K 下的载流子浓度的相对衰减(实线为理论结果)

Fig. 4 The relative decay of the carrier concentration for sample No. CIS58.4-1 at 166 K.

4. 结 论

发现了 P 型 CuInSe_2 薄膜的瞬态光电导现象, 并从理论和实验上进行了研究. 这个效应是由其位垒妨碍激发电子和空穴复合陷阱引起的一种光电导衰减现象. 我们从与隧道效应相关的复合观点解释了这种光电导衰减现象. 理论结果与实验结果符合.

致谢——作者非常感谢联邦德国斯图加特大学, 物理电子学研究所 W.H.Bloss 教授和 Schock 博士及 Menner 先生等为我们提供的实验条件和一些实验样品及实验结果.

参 考 文 献

- [1] Schubert E. F. et al., *Physical Review*, **B31**(1985), 12: 7937~7946.
- [2] Schubert E. F. and Ploog Klaus, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 8: 4562~4569.
- [3] Queisser H. J. and Theodorou D. E., *Physical Rev.*, **B33**(1986), 6: 4027~4033.
- [4] Theodorou D. E. and Queisser H. J., *Appl. Phys.*, **23**(1980), 121.
- [5] Hollinsworth R. E. and Sitis J. R., *Solar Cells*, **16**(1986), 457~477.
- [6] Abou-Elfotouh F. et al., *Proc. 17th Photovoltaics' Specialists Conf.*, Orlando, FL, 1984, IEEE, New York, 1984, P. 1410~1411.
- [7] Abou-Elfotouh F. et al., *Proc. 6th Int. Conf. on Multinary Compounds*, Venezuela, August 1984, in *Progr Cryst. Growth Charact.*, **10**(1985), 365.
- [8] Datta T. et al., *J. Appl. Phys.*, **59**(5)(1986), 1548.
- [9] Seeger. K., *Semiconductor Physics, An Introduction, Third Ed.*, 1985, p. 36.
- [10] Chandra goradia and Manju Challa-Goradia, *Solar Cells*, **16**(1986), 611~630.
- [11] Bailey V. A., *Phys. Rev.*, **96**, (1954), 865.
- [12] Kramers H. A., *Zeitschrift für Physik*, **39**(1926), 828.
- [13] Wichmann Eyvind H., *Quantum Physics*, **4**(1971), 326~329.
- [14] Sproull R. L. and Phillips W. A., *Modern Physics*, T ird Ed., (1980), p. 141~252.
- [15] Pfisterer F. and Bloss W. H., *2nd. Int. PUSEC*, Beijing, China, August 1986.

TRANSIENT PHOTOCONDUCTIVITY IN P-TYPE CuInSe_2 THIN FILM

DENG WENRONG

(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, 130022, Changchun, Jiling, China)

YANG WENKU

(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, 130022, Changchun, Jiling, China)

ABSTRACT

The transient photoconductivity (TPC) in P-type CuInSe_2 thin film is observed at low temperature and studied both experimentally and theoretically. The effect is shown as a decay of the photoconductivity, which is caused by the traps whose potential barrier hinders the recombination of the photoexcited electrons and holes and can be theoretically described as tunneling-assisted recombination. The theoretical result is in good agreement with the experimental one.