

蒸发淀积氧化铅膜层的电性能

摘 要

已研究出用以解释微晶体氧化铅膜层的“准本征”性能模型。该模型以实验为依据，实验证明：接近禁带宽度中心的表面态决定四方氧化铅晶体的费米能级。数值的计算表明：在尺寸为0.1微米以下的晶体中，表面态而不是体态决定平衡时的电性能，甚至在相当高的体掺杂水平时也是这样。在很小的晶体尺寸的极限内，深表面态的多晶体半导体等效于深的能态补偿了浅施主和浅受主的均匀材料。本文阐述了这种模型的某些结论。

绪 言

当光电导体具有最低的平衡电导率（暗流）时，本级光电导的辐射探测器通常就达到最佳的工作状态。如果光电导材料是电子和空穴的迁移率几乎相等的均匀半导体，那么，当该材料是本征的时候，就达到这个最小平衡电导率。有效态密度 $N_c \cdot V \approx 10^{19}$ 厘米⁻³时，对带宽分别为0.5, 1.0, 1.5, 和2.0eV的半导体，室温时在导带和价带中本征载流子浓度大约分别为 10^{15} , 10^{10} , 10^6 和 10^2 厘米⁻³。目前在许多材料中无论如何也不能获得低于 10^{13} 厘米⁻³的非补偿杂质浓度。这就意味着在室温时在带宽大于0.75eV的半导体中，杂质的电导通常超过本征电导。所以除了有可能用能级近于禁带中心的杂质来补偿浅施主和浅受主。这种比较特殊情况外，在室温时用这样的均匀光电导材料是不能获得最佳状态。

已提出了几个模型使得采用能带间隙大而不需要是本征材料的光电导体可能获得良好的光敏性和低暗流。所有这些模型，用耗尽区域的办法，有效电导率低于均匀材料的电导率。理论以Pn结耗尽区金属半导体接触和粒子间势垒为依据，这些理论已为Rose Rittner和Bube所接受。在这些理论

里，只有耗尽区才对光敏性有贡献，因为只有那里才能产生显著的电场，使它能探测光生的非平衡载流子。耗尽区（准本征材料）的存在也是Heijne和Dehaan, van der Drift和Schamper在蒸发淀积氧化铅膜层光电导性的讨论中提出的建议之一。这些膜层在氧化铅光导管（一种光电导型电视摄像管）中作为光敏元件。利用氧化铅的特性的新实验结果，对这些PbO膜层的模型进行重新研究是这篇文章的目的。

实验背景

首先，我们简介一下在我们的试验室和由其它研究小组进行的实验中得出蒸发淀积氧化铅膜层的特性。膜层通常是由PbO的四角晶（红色）和正交晶（黄色）的混合物组成。在氧化铅光导管的光敏膜层中，红变态是主要的。那个膜层通常由尺寸 $1 \times 1 \times 0.01$ 微米的小晶体块组成，并且孔积率为大约50%。微晶在它后的最小尺寸（C轴）近似平衡于衬底的方位上从优取向。利用夹层结构来做光电导实验夹层结构中以衬底（在玻璃上镀的 SnO_2 ）作为一个透明电极，以金属接触或电子束作为相对（背）电极。在氧化铅光电导管中接近背电极处PbO通常转换成强P型材料，这使得暗电流与电压关系

产生整流特性。在这种特殊 P 型接触以外，暗电流和电压关系在较低电场时是线性的，并且用金属背接触测量时对电压的极性是近似对称的；室温的电阻率是 10^{13} — $10^{15} \Omega$ 厘米。当受照时，膜层对贯穿光（红色）和强吸收光（蓝色）都显示光敏性，并且当加充分高的电场时，量子效率在这两种情形中都接近 1。对良好的膜层，用跨过厚度为 10—20 微米膜层的数量级为 10^4 伏/厘米的电场可达到饱和灵敏度；这相应于迁移率与寿命体积 $\mu\tau r \approx 10^{-7}$ 厘米²/伏。电辉光实验已表明：典型膜层包含有电子与空穴的陷阱，其浓度至少 10^{-4} 厘米⁻³，对相应能带的深度为 0.2 到 0.7 eV 之间。

在四角形 PbO 单晶体上的研究已表明：n-型和 P-型两种传导的晶体都能获得。电子迁移率大约为 100 厘米²/Vs，空穴迁移率似乎稍微小一点。典型的施主和受主浓度是 10^{15} — 10^{17} 厘米⁻³ 的数量级，在室温时产生电阻率为 10 和 $15^5 \Omega$ 厘米之间。在单晶体和蒸发淀积 PbO 膜层上的接触实验表明：由表面态推测分界面费米能级稳定在导带下大约 0.95 eV 的位置上。在室温时，确定出能隙数值为 1.94 eV。

多晶体 PbO 膜层的模型

阐明的基本事实是黑暗中氧化铅膜层的高电阻率和甚至在低电压下和对贯穿光都有良好灵敏度。后面这个性质证明：即使加低电压，膜层厚度的显著部分仍然出现了值得重视的电场。在一篇以前的文献里表明：如果膜层在其厚度的较大部分中由近似本征的氧化铅组成，这些结果即能阐述清楚。然而没有对这篇文章第一部分提到的这种明显的本征特性的各种可能的解释进行选择。现在我们将推荐一个更为详尽的模型。

这个模型以我们在红色氧化铅单晶体的实验中发现的接触性质为依据。从这些实验中推论出如图 1 a 一样的 n 型晶体能带图。

这个模型表示一个边界是阻挡接触势垒的强电晶体。对几个接触金属进行的实验表明：这些势垒的高度同所用金属无关。迹象表明：在 P 型氧化铅中存在同样情况。这一结果暗示 PbO 金属分界面的费米能级稳定在十分接近禁带中心的位置上。Bardeen 表示：这个可用半导体表面态的存在加以解释；有效稳定性能要求的表面态密度至少为 10^{13} /厘米²。

现在我们认为：在我们的蒸发淀积膜层中晶体表面同样存在类似情况的。如图 1 b 和 1 c 所示的能带图分别适用于其微晶体的最小尺寸比在大晶体中发现的势垒厚度的二倍稍大和稍小一点的膜层。随着晶体厚度的减少，耗尽区渐渐在整个晶体上扩展。在极限情况下就出现如图 1 d 的具有能带材料的情况，在此材料中由于近于禁带中心的一组能级确定费米能级的位置。在平衡的情况下，这种行为和带有“中性”（非注 τ ）接触的准本征半导体相类似。

为了获得一些数值的量级，我们考虑以相互距离为 $2d$ 的二个无限大的平行面为边界的晶体。我们假定晶体的厚度那样小以至表面势垒相互重叠（见图 1 c 和 2）。此外，所有在体材料中的浅施主和受主都已电离并且体空间电荷密度为 $c(N_D^+ - N_A^-)$ 。在缺乏外部电场的情况时，电位 $v(x)$ 的极点处在晶体对称平面 ($x = 0$)，并且在 $x = 0$ $F = 0$ 和 $v = 0$ 积分泊松方程于是得出电场和负电位（能带弯曲）

$$F(x) = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} (N_D^+ - N_A^-) x \quad (1a)$$

$$\text{和 } -V(x) = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} (N_D^+ - N_A^-) \cdot \frac{1}{2} x^2 \quad (1b)$$

为补偿电方程式(1a)给出的电场所需的界面上负表面电荷密度，当 $x = d$ 时为

$$ns = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e} F_s = (N_D^+ - N_A^-) d \quad (2)$$

这个结果简单的意味着：在每个表面上必须

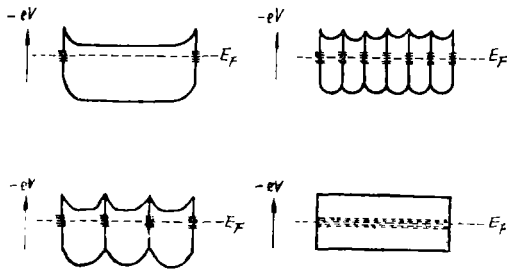


图1 n型PbO能带图, 晶体厚度(a)是很大, (b)是稍大, (c)是稍小, (d)是比大晶体测量的二倍的表面势垒宽度还小。

有充分数量的可利用的表面态去补偿存在于晶体近一半体积中的体态。对100埃和1000埃厚度的介电常数为 $\epsilon_r = 18$ 和非补偿施主浓

度 $N_D^+ - N_A^-$ 在 10^{15}cm^{-3} 和 10^{18}cm^{-3} 之间的晶体, 我们在表1给出一些由方程式(1a)和(1b)取 $x = d$ 而获得的在表面的电场 F_s 和势垒高度 V_s 的数值以及由方程(2)得出的表面电荷密度的数值。

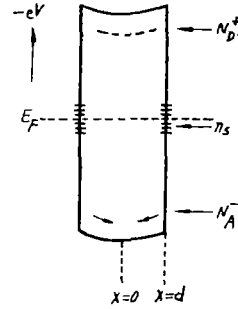


图2 薄晶体能带图, 表示在计算中应用的符号。

表1 表面电场, 势垒高度和表面电荷密度

$N_D^+ - N_A^- (\text{Cm}^{-2})$	晶体厚度 $2d=100\text{\AA}$			晶体厚度 $2d=1000\text{\AA}$		
	$F_s (\text{V/Cm})$	$-V_s (\text{mV})$	$n_s (\text{Cm}^{-2})$	$F_s (\text{V/Cm})$	$-V_s (\text{mV})$	$n_s (\text{Cm}^{-2})$
10^{15}	50	0.0125	$5 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^2$	1.25	$5 \cdot 10^9$
10^{16}	$5 \cdot 10^2$	0.125	$5 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^3$	12.5	$5 \cdot 10^{10}$
10^{17}	$5 \cdot 10^3$	1.25	$5 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^4$	125	$5 \cdot 10^{11}$
10^{18}	$5 \cdot 10^4$	12.5	$5 \cdot 10^{11}$	—	—	—

从表1第一个结论为: 把补偿体施主和受主的表面电荷密度同 10^{13}cm^{-2} 或更大的表面态度相比较是相当小的, 而 10^{13}cm^{-2} 这个表面反对在金属半导体结区费米能级的有效稳定则是必要的。因此, 如果微晶体是相当小的话, 在出现表面态的任何半导体中, 可用这些态来检验多晶态的费米能级。

从表1中, 第二个结论为: 在一般情况下, 势垒高度 $-V_s$ 比 KT/e (在室温 25mV) 小。因此, 势垒不会对平衡电导有很大的影响, 并且多晶体材料将具有如图1d所示的有深能级的均匀半导体一样的性能。就此而论, 值得注意的是: 在氧化铅里由迁移率不确定的电子平均自由电路大约为 100\AA 和由光电导数据确定的少数载流子的扩散一重合长度, $L_D = (D\tau)^{1/2}$ 为 700\AA 数量级。这两个数值都可以同晶体厚度相比拟。这就支持了这种论点——就整个材料的特性来说, 微晶体的内部差别相对地是不重要的。

自由载流子的俘获

自由载流子的复合和俘获强烈地影响材料的光电导特性。由俘获中心为 N/cm^3 的材料里的载流子平均自由寿命可估计出多晶体材料中表面态对这些过程的可能的贡献, 它由:

$$\tau^{-1} = NSV_{th} \quad (3)$$

给出式中 $V_{th} \approx 10^7 \text{cm/s}$ 为载流子的势速度, S 为俘获中心横截面。对于锗和硅的‘快’表面态, 得出了俘获截面的值, 它在 10^{-12} 和 10^{-22} 之间很宽范围中变化, 而‘慢’表面态看来具有更小得多的俘获概率。这些慢态常是起源于吸附材料的存在。真实锗和硅表面的慢态的典型密度为 $10^{13} - 10^{15}\text{cm}^{-2}$, 快态为 $10^{10} - 10^{12}\text{cm}^{-2}$ 。而对氧化铅相似的数据是不适用的。

在100埃的平均晶体厚度和孔积率为50%的多晶体PbO膜层里, 单位体积的表面

面积是 $10^8 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 所以表面态的等效体积密度为 $N = 10^8 N_s$ 。例如, 对于截面为 $10^{-12} - 10^{-22} \text{ cm}^2$ 的快态 $N_s = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 由方程式

(3) 得出的寿命在 10^{-4} 到 10^{-14} 秒之间。因此合理重合寿命组的要求一定与具有合理俘获横截面的快表面态的相应浓度相符合。

另一个要求起因于自由载流子被俘获并形成空间电荷的可能性。当流动通路上每单位面积的空间电荷达到

$$\delta_0 = \epsilon_0 \epsilon_r V/L, \quad (4)$$

这个数值时, 在一个电极的电场消失了, 并且电流可能被限制到非常小的数值。式中, V 和 L 为电极间的电压和距离。每个载流子有 $\tau_{tr}/\tau \approx L^2/\mu\tau v$ 的俘获概率, 其中 $\tau_{tr} \approx L^2/\mu V$ 为飞越时间。因此电流密度为 j 的流动通路上单位时间和单位面积所俘获的电荷为 $d\delta/dt = j^+ \tau_{tr}/\tau$ 。因此, 初速度方程(4)流出的临界空间电荷是以速度建立的可以用时间常数:

$$\tau_{sc} \approx \frac{\delta_0}{d\delta/dt} \approx \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \mu V^2}{j L^2} \tau \quad (5)$$

来表示。代入数值 $\epsilon_0 \epsilon_r = 10^{-12} \text{ F/cm}$, $\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V = 10 \text{ V}$, $J = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 和 $L = 10^{-3} \text{ cm}$ 就得出 $\tau_{sc} \approx 10^7 \tau$ 。寿命 τ 数量级为微秒或更小, 电流在几秒内可达到它的空间电荷的极限值。另一方面, 如果表面态俘获的寿命 τ 超过大约 10^{-2} 秒的数值时, 空间电荷效应在电流密度保持在 10^{-7} A/cm^2 以下的时间适当地短的实验中将不引起注意。根据方程式(3), 例如, 当横截面为 10^{-2} cm^2 时 10^{-2} 秒数量级的寿命 τ 与 10^{17} cm^{-2} (10^{17} cm^{-3}) 的快表面态密度对应。在氧化铅光导管的光能膜层里, 正常不会发现临界的空间电荷效应。如果我们假定: 在氧化铅表面, 仅存在非常有限数值的快态, 大多数表面态为慢态, 我们就能解释这个事实。这个含有这种可能性: 即慢态面态同氧化铅表面上存在的外来物质有关系。在这种情况下, 如同在实践中发现的那样, 可能期望晶体膜层对气体的存在将显示某些敏感性。

结 论 语

我们已阐述了: 在禁带里具有表面态的多晶半导体, 在小的微晶尺寸的极限情况下可能变成等效于这样均匀的半导体, 此半导体中费米能级由深度与多晶材料表面态相同的体态来确定。当这些态接近禁带中心时, 此材料在它的平衡态中性能就像本征半导体那样。如果界面态的密度足够高, 那么对这种材料的接触就是中性(非注入)的。非平衡载流子的复合寿命并不因为高浓度的深能级的存在而需要限制到非常小的数值。由于在这些深能级中可以产生非复合性的俘获, 一个更为重要问题出现了, 即可能产生十分大的空间电荷。然而据我们的粗略的估计, 由于慢的表面态, 相应的时间常数可能是那样大以至空间电荷效应不容易引起注意。

这个模型很好地估算了在蒸发淀积 PbO 膜层所发现的许多特性。它解析了在黑暗中这些膜层的准本征态的性能, 这同电辉光实验和化学分析中发现的超过 10^{14} cm^{-3} 的掺杂水平构成了明显的矛盾。从这模型出发可预言出一种材料在这材料中费米能级在导带下约 0.95 eV 处, 因此这种材料在室温和黑暗中每 cm^3 含有 $10^3 - 10^4$ 个电子和 $100 - 10$ 个空穴, 并且其电阻率为 $10^{13} - 10^{15} \Omega \text{ m}$ (这里我们假定: 导带和价带中有效态密度为 $N_C = N_V = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。并且忽略膜层空隙的几何效应) 正流效应是不会有。这些预言由最近的实验证明——在实验中特别注意使达到 PbO 膜层的平衡状态。与实验相符合, 用光均匀激历, 即可期望得到良好的光灵敏度。用非均匀激历, 比如用强吸收光, 作为在表面态上俘获的结果, 空间电荷的问题可能出现。这些问题以及和表面态特性有关的问题还需进一步研究。

译自 "Phillips Research Reports"

Vol 22. No 4 - August

1967. P 367-374