

# 表面复合速度对于锗的光电导 光谱分布的影响(二)\*

湯 定 元

(中国科学院应用物理研究所)

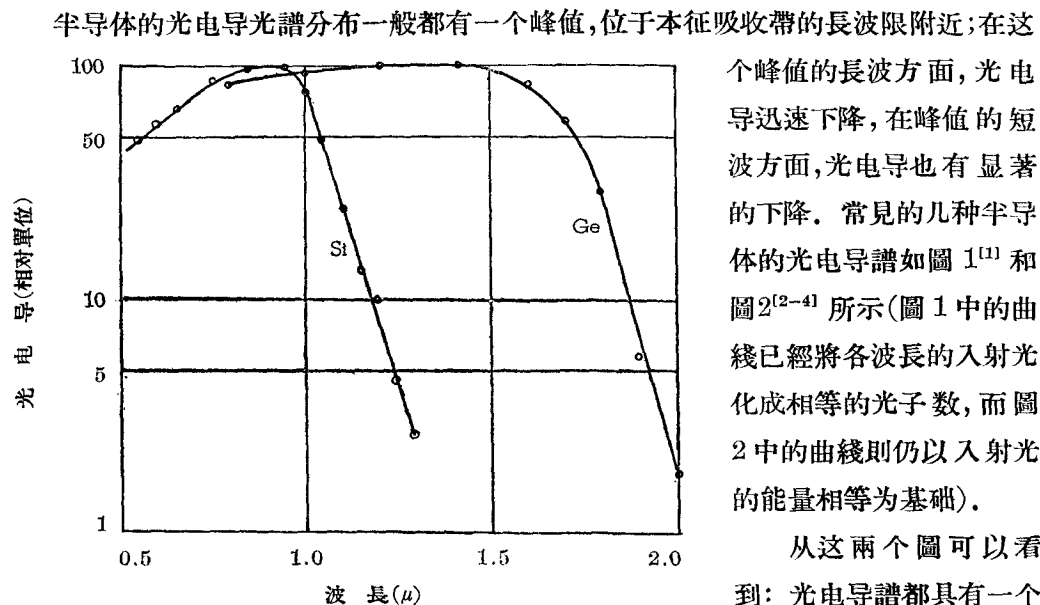


图 1. 锗和硅的光电导光谱分布

方面有不同程度的下降,其中以 CdS 晶体为最显著,而且两位作者所得的结果颇不相同。

光电导在长波方面的下降,毫无疑问,是由于样品所吸收的光子数迅速减低所致。至于光电导在短波方面的下降的原因,虽然有过不少的讨论,至今还没有肯定的结论。各作者所持的意见颇不一致。大致可以分成三类。

有一些作者认为:光电导谱的峰值处就相当于吸收光谱的长波限,在那里入射光的能量等于禁带的宽度,光生载流子的产生几率特别大,所以光电导最大。在短波方面,则因两个能量的差别逐渐变大,载流子的产生几率逐渐减低,所以光电导向短波方面下

\* 1957 年 5 月 17 日收到。

降。Жузе 和 Рыбкин<sup>[5]</sup> 即以这一观念来解释  $\text{Cu}_2\text{O}$  的光电导譜在短波方面的下降。

另一些作者認為：波長愈短，吸收系数愈大，光生載流子的产生愈集中在样品的表面，因而电子与空穴的直接复合的几率就愈大，这就导致了短波方面的光电导下降。Fassbender<sup>[3]</sup> 对于 CdS 的光电导譜和 Goucher<sup>[6]</sup> 对于 Ge 的光电导譜的解释就是这样。

最后，有一些作者認為：光电导在短波方面的下降取决于样品的表面状态。因为波長愈短，吸收系数就愈大，載流子的产生就愈接近表面，受到表面状态的影响也就愈大。Ламкарев 及其同事們<sup>[7]</sup>、Рыбкин<sup>[8-9]</sup> 及其同事們以及 Bube<sup>[23-24]</sup> 对于 CdS 所作的实验都証明了表面状态对光电导的影响。但是表面状态如何来影响光电导譜的問題，这些作者都沒有提出具体的机构，或者只提出一个粗略的想法。

最近 DeVore<sup>[10]</sup> 用載流子在表面的复合来解释光电导的光譜分布，作了一般的推导和一些定性的討論。但是由于缺少完备的实验数据，不能得出肯定的結果来。同时在他的推导中也忽略了表面对光的反射作用。事实証明，反射作用在光电导譜的長波和短波兩端都有显著的影响。

我們認為：光电导的光譜分布問題，實質上就是在光生載流子的产生率的空間分布为一定的条件下求定态光电流的問題。因此必須考虑光生載流子的消失过程，包括它在体内复合和在表面复合的过程。如果能把光生載流子的产生率和复合过程考虑得够正确，就可以解决光电导的光譜分布問題。

鍺是我們了解得最清楚的半导体，我們拥有有关鍺的各种性質的数据。因此我們認為可以用鍺为对象来定量地研究它的光电导的光譜分布問題，以确証上述的看法。本文的目的就在于此。

在我們下面的推导中，將与通常的情形一样，把表面复合过程作为边界条件，假定載流子在体内的复合主要是通过复合中心的过程<sup>[11]</sup>。至于体内是否还有其他复合过程存在的問題，將在理論与实验作比較时看出来。

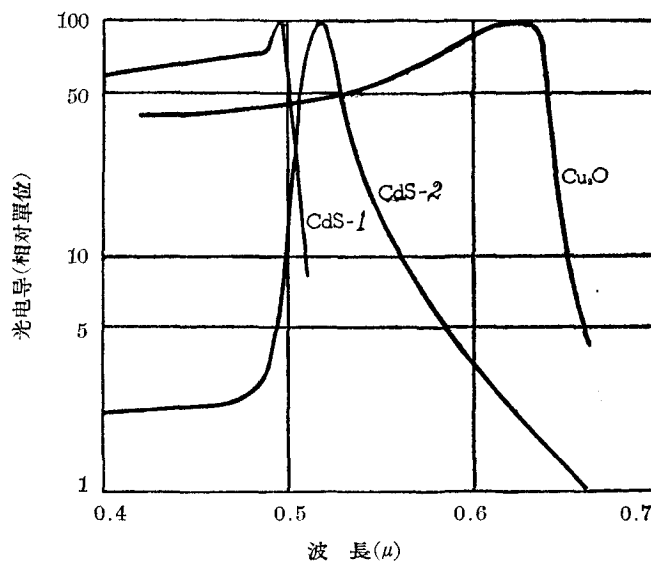


圖 2. 硫化鎘和氧化亞銅的光电导光譜分布

## 理 論

在寻求半导体的光电导谱时,可以用吸收系数  $k$  作参数,先求出该单色光所产生的定态光电导,然后由已知的吸收光谱算出光电导的光谱分布来.

为了与实验条件符合起见,我们考虑  $n$  型锗的情形. 设样品为片状,其厚度为  $l$ ,其

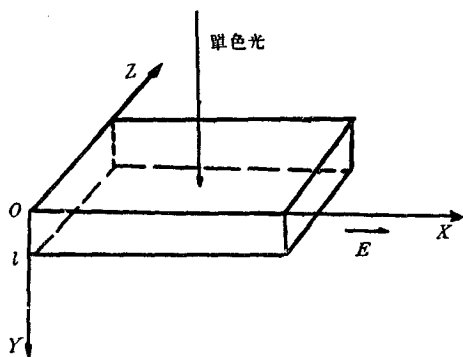


圖 3. 測量光电导的布置

其他两个方向的尺寸为无穷大. 单色光均匀地照射在  $Y=0$  的面上(圖 3), 测量电导率的电场则加在  $X$  方向上. 假设样品中没有陷阱能级, 也就是没有非平衡载流子的附着现象, 因而光生的电子密度  $\Delta n$  和空穴密度  $\Delta p$  相等 (对于室温下的锗, 这一假设是正确的<sup>[12]</sup>).

光生的空穴和电子在产生后都将顺着光线的方向向样品内部扩散, 最后在这一方向上建立起定态分布. 在  $X$  与  $Z$  的方向上, 由于样品在这两个方向上的线度非常大, 光是均匀的照射, 所以光生载流子的密度可以认为是均匀的.

業經証明<sup>[13]</sup>: 在作用于样品的电场很小以及非平衡载流子的密度远小于平衡载流子的密度的条件下<sup>1)</sup>, 电导率的改变与非平衡载流子的总数成正比, 与它们的分布无关. 当然我们必须先求出非平衡载流子的分布, 才能积分得出它的总数.

非平衡载流子在  $Y$  方向的分布可以用熟知的連續方程式求出. 对于少数载流子

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = -\frac{\Delta p}{\tau} - \frac{1}{e} \operatorname{div} I_p + g(y), \quad (1)$$

其中  $\tau$  为光生空穴在样品内部的寿命,  $I_p$  为  $Y$  方向的空穴电流. 由于多数载流子 (电子) 的屏蔽作用, 在空穴的扩散方向上没有电场的作用于空穴, 所以

$$I_p = -eD \frac{\partial \Delta p}{\partial y}, \quad (2)$$

其中  $D$  为空穴的扩散系数;  $e$  为电子电荷的绝对值.

$g(y)$  为光子在  $y$  处所产生的空穴密度. 因为光生载流子的量子产额为 1<sup>[5]</sup>,  $g(y)$  就是在  $y$  处所吸收的光子数的密度. 假定入射光的强度为  $I_0$ , 以量子数表出, 样品对这一波长的吸收系数为  $k$ , 反射系数为  $R$ , 则考虑到吸收系数很小的情形下的复反射,  $g(y)$  应写成

1) 严格地说来, 在受光照的样品中, 这一条件并不能完全满足. 例如在表面层内, 光生载流子的密度可能远大于平衡载流子的密度. 不过这一部分对于总的电流改变的贡献不大, 所以我们仍旧可以用上面的结论.

$$g(y) = I_0(1-R)ke^{-ky} + I_0(1-R)Rke^{-kl}e^{-k(l-y)} + I_0(1-R)R^2ke^{-2kl}e^{-ky} + \\ + I_0(1-R)R^3ke^{-3kl}e^{-k(l-y)} + \dots$$

整理后得到

$$g(y) = \frac{I_0(1-R)k}{1-R^2e^{-2kl}} e^{-ky} + \frac{I_0(1-R)ke^{-2kl}}{1-R^2e^{-2kl}} e^{+ky}. \quad (3)$$

在稳定状态下,  $\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = 0$ , 所以我们需要解决的方程式变成:

$$\frac{\partial^2 \Delta p}{\partial y^2} - \frac{1}{D\tau} \Delta p = -\beta e^{-ky} - \gamma e^{+ky}, \quad (4)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \beta &= \frac{I_0(1-R)k}{D} \frac{1}{1-R^2e^{-2kl}}, \\ \gamma &= \frac{I_0(1-R)k}{D} \frac{Re^{-2kl}}{1-R^2e^{-2kl}}. \end{aligned} \right\} \quad (4')$$

(4)式的解是可以直接求得的, 它等于:

$$\Delta p = Ae^{+y/L_p} + Be^{-y/L_p} + \frac{\beta e^{-ky} + \gamma e^{+ky}}{\frac{1}{L_p^2} - k^2}, \quad (5)$$

其中  $L_p = \sqrt{D\tau}$  为空穴的扩散长度;  $A$  和  $B$  为常数, 取决于边界条件.

由于表面复合的存在, 边界条件可以写成:

$$\left. \begin{aligned} D \frac{d\Delta p}{dy} &= s \Delta p, & \text{在 } y=0; \\ -D \frac{d\Delta p}{dy} &= s \Delta p, & \text{在 } y=l. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

此处  $s$  即所谓表面复合速度. 以(5)式代入(6)式, 就能得出  $A$  和  $B$  的表式.

非平衡少数载流子的总数则应为

$$\Delta P = a \int_0^l \Delta p \, dy,$$

其中  $a$  为样品受光照的面积. 积分后并以(4')中的  $\beta$  和  $\gamma$  代入就得到

$$\frac{\Delta P}{a} = AL_p(e^{l/L_p} - 1) - BL_p(e^{-l/L_p} - 1) - \frac{I_0(1-R)(e^{-kl} - 1)}{D(L_p^{-2} - k^2)(1 - Re^{-kl})}. \quad (7)$$

在我们所假设的条件下, 光电导  $\Delta\sigma$  应为

$$\Delta\sigma = e(\mu_n + \mu_p) \frac{\Delta P}{al}, \quad (8)$$

其中  $\mu_p$  和  $\mu_n$  分别为空穴和电子的迁移率.

以从(6)式得来的  $A$  和  $B$  代入(7)式, 然后代入(8)式, 经过整理, 最后得到定态光电导的表式:

$$\Delta\sigma = \frac{e(\mu_n + \mu_p)I_0\tau}{l\left(1 + \frac{s\tau}{L_p} \coth \frac{l}{2L_p}\right)} \frac{1-R}{1-Re^{-kl}} \times \\ \times \left[ (1-e^{-kl}) + \frac{s\tau}{L_p} \frac{L_pk(1+e^{-kl}) - (1-e^{-kl}) \coth \frac{l}{2L_p}}{L_p^2k^2 - 1} \right]. \quad (9)$$

从(9)式,我們可以得出几点一般的結論:

(1) 如果沒有表面复合,  $s=0$ , 則光电导变成

$\Delta\sigma = e(\mu_n + \mu_p) \frac{I_0(1-R)(1-e^{-kl})}{l(1-Re^{-kl})} \tau$ , 这就是熟知的定态光电导的表式. 其中  $\frac{I_0(1-R)(1-e^{-kl})}{l(1-Re^{-kl})}$  就是單位体积的样品在單位時間內所吸收的光子数, 也就是光生空穴或电子的产生率. 因为它依赖于入射光的吸收系数和反射系数, 所以光电导譜就由这个因素决定.

对于本征吸收帶的光,  $e^{-kl}=0$ , 非平衡載流子的产生率变成  $\frac{I_0}{l}(1-R)$ . 所以在本征吸收帶內, 光电导譜基本上是平的, 仅由于  $R$  的增加, 才向短波方面略略下降.

(2) 表面复合的存在( $s \neq 0$ ), 一方面改变各波長的光电导的相对值(表现在方括号內的  $s$  項), 即改变光电导譜的形狀, 另一方面使光电导譜整个地下降(表现在分母中的  $s$  項). 表面复合所产生的影响的大小, 主要是取决于表面复合速度  $s$  和“体内复合速度”  $\frac{L_p}{\tau}$  之比. 当这一比值很小时, 这一影响可以看不出来. 只有当这一比值相当大时, 这一影响才显示出来.

(3) 載流子的扩散長度  $L_p$  的大小具有重要的影响. 对于載流子扩散長度大的样品, 如單晶的 Ge,  $\coth \frac{l}{2L_p}$  为 1 的数量級, 而  $(1+e^{-kl})$  与  $(1-e^{-kl})$  相差很少. 因此当  $k$  不太小时, (9)式的方括号中的第二号近似地变成:

$$\frac{s\tau}{L_p} \frac{1}{L_pk}.$$

在本征吸收帶內  $\frac{1}{L_pk}$  很小, 除掉  $\frac{s\tau}{L_p}$  特別大的情形外, 一般而論, (9)式中方括号內的数值主要是由第一項决定. 也就是說: 吸收帶內的光电导譜的形狀主要是取决于样品所吸收的光子数. 表面复合对它的影响不大(当然对光电导的絕對值有很大的影响).

再者, 如果  $s$  与  $\frac{L_p}{\tau}$  之比够大, 那末当  $k$  在吸收限上陡然下降时, 光电导就会有陡然的上升. 因此从实验中所求得的光电导的陡然上升处的波長, 就能得出光躍迁的禁帶寬度.

另一方面, 如果  $L_p$  相当小,  $\coth \frac{l}{2L_p}$  就可能很大, 以致于(9)式中方括号内  $\frac{s\tau}{L_p}$  的系数不再是一个小的数, 那末即使  $\frac{s\tau}{L_p}$  很小, 也可在本征吸收带的范围内能显出表面复合的影响来。

### 理論与实验的比較

为了要与实验比較, 必須先用已知的吸收系数和反射系数和少数载流子的寿命等代入(9)式, 算出 Ge 的光电导谱来。我們設  $L_p = 1 \text{ mm}$ ,  $l = 1 \text{ mm}$ , 并采用了 Dash 和 Newman<sup>[14]</sup> 测量所得的吸收光谱, 范緒筠和 Becker<sup>[15]</sup> 的反射系数的数据, 計算結果得到圖 4 所示的  $n$  型锗的光电导谱。

Dash 和 Newman 的锗的吸收光谱原以能量为横坐标, 現改用波長为横坐标, 重画在圖 5 和圖 6 中, 圖 6 是圖 5 在吸收限附近的放大圖。从这两圖可以看到: 吸收系数在  $1.53 \mu (0.81 \text{ eV})$  处有一陡然下降, 这就相当于光跃迁的禁带宽度。

理論与实验的比較如圖 7。圖中的“ $\circ$ ”代表实测的数据<sup>[16]</sup>, 实綫系根据(9)式計算所得的結果, 在計算中选择适当的表面复合速度  $s$  使理論曲綫与实验結果符合。实验所用的样品为  $n$  型 Ge, 磨光的样品的光电导谱如圖中的曲綫 1 上的“ $\circ$ ”, 其表面复合速度为  $130,000 \text{ cm/sec}$ 。同一样品經過  $\text{H}_2\text{O}_2$  腐蚀后, 测量所得的光电导谱如曲綫 2 上的“ $\circ$ ”, 其表面复合速度为  $400 \text{ cm/sec}$ 。

我們看到: 在波長大于  $1.2 \mu$  的整个范围内, 理論与实验的符合程度是令人滿意的。由此可知, 在这一波長范围内的光电导谱可以用载流子在体内的复合(通过复合中心的复合过程)和在表面复合的存在来解釋。

在  $1.2 \mu$  以下的波長范围内, 实验結果与理論有显著的分歧, 这可能是由于有另一种体内复合的机构存在所致(見以下的討論)。

### 討 論

1. 从圖 4 的理論曲綫或圖 7 中波長大于  $1.2 \mu$  的实验数据, 我們可以看到: 在  $s$  接近于零的情形下, 本征吸收带内的光电导向短波方面仅有微小的下降, 这是由于反射系数的增長所引起的。当  $s$  很大时 ( $L_p = 1 \text{ mm}$  时,  $L_p/\tau \approx 500$ ), 在  $1.5 \mu$  附近光电导陡然上升, 这就相当于圖 5 中的吸收系数的陡然下降。在这一吸收限外形成了光电导谱的高“峰”。

光电导峰值在吸收限外的出現是容易理解的: 在本征吸收带内, 光生载流子的产生都集中在近表面的一薄层内, 到表面去复合的几率很大。在吸收限上吸收系数陡然下降时, 光生载流子的产生区域陡然向体内伸展, 因而在表面發生复合的载流子的数目大

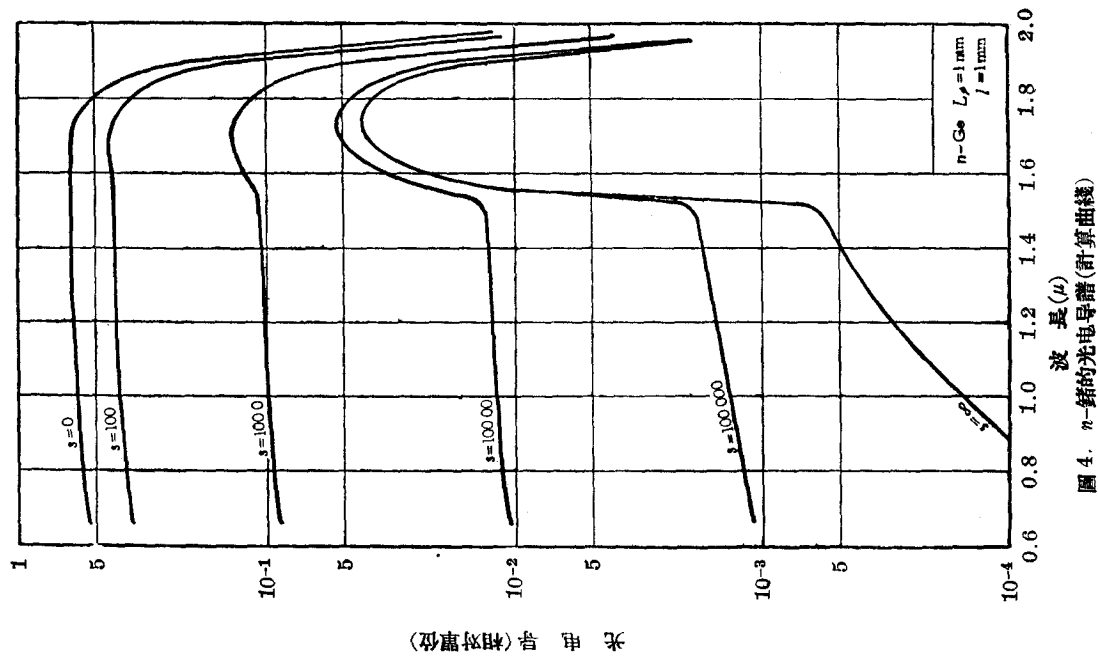


圖 4.  $n$ -錫的光电导譜(計算曲綫)

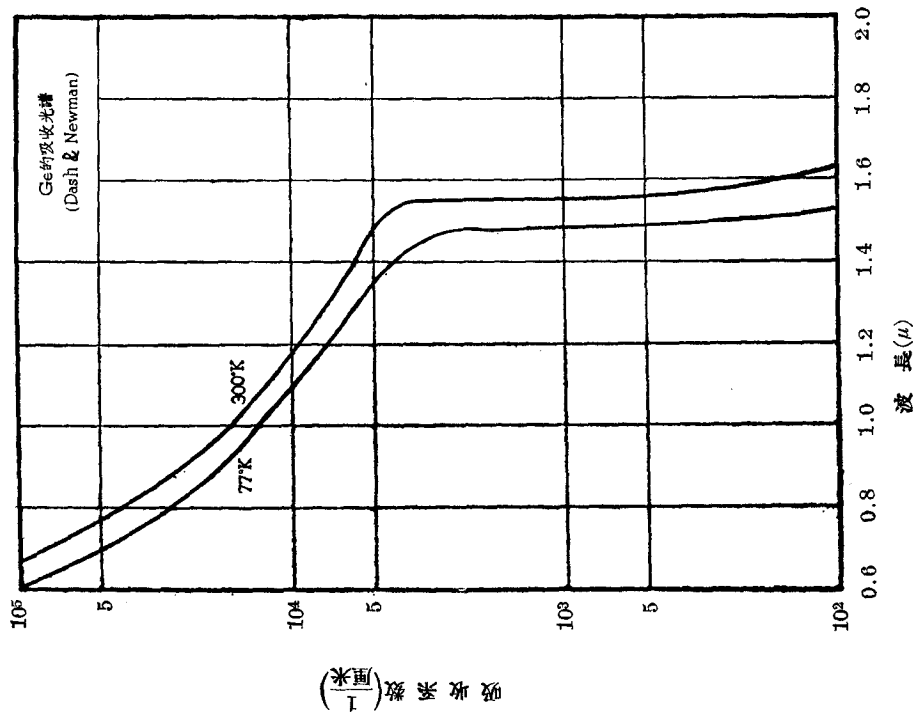


圖 5. 錫的吸收入譜

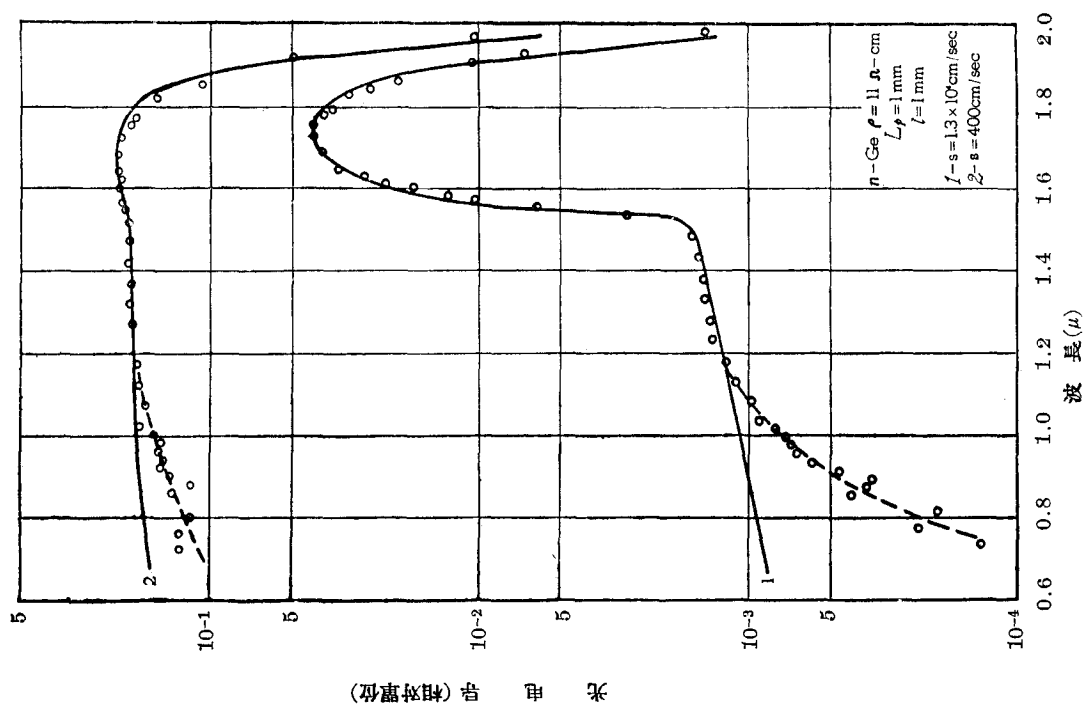


圖 7.  $n$  型鍺的光电导光谱的理論与实验的比較

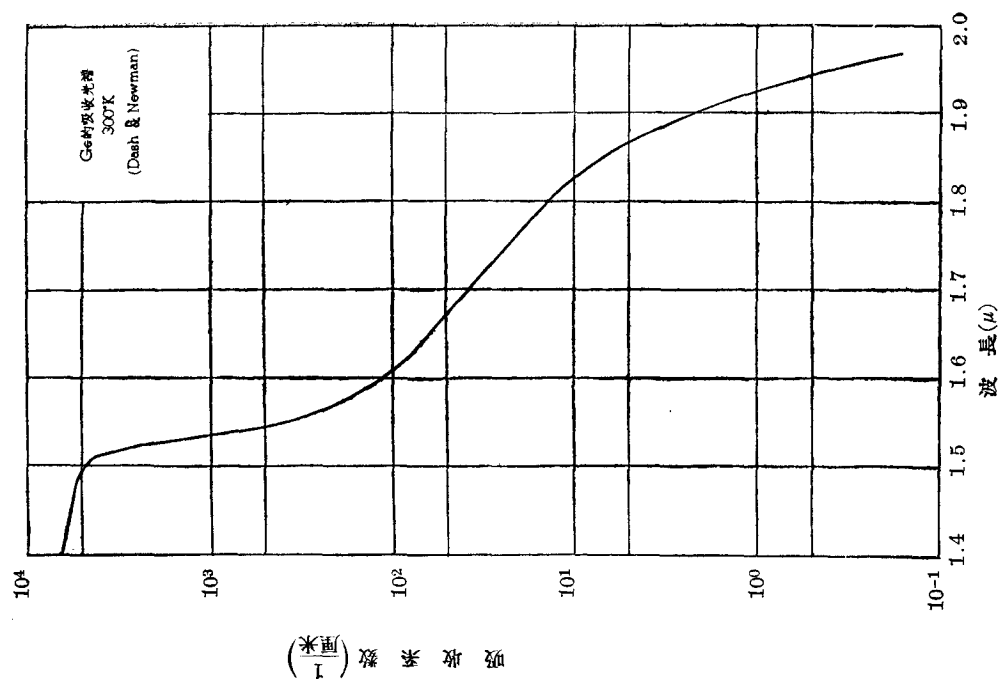


圖 6. 鍺的吸收光谱

大地减少,这就引起了光电导的陡然上升.

在样品所吸收的光子数尚未减低之前,光电导将随着吸收系数的下降而不断地增加.但是当吸收系数降到足够小时,有一部分光子将穿出样品,因而使光电导减低.这两个因素的消长产生了光电导的峰值.

但是不能认为:刚刚不足以穿过样品的光波的波长就是峰值的所在.因为在光子数刚开始减少时,它对光电导的影响,还不能抵消由于表面影响的减少而引起的光电导的增长.所以一般而论,峰值的位置除了与样品的厚度  $l$  有关外,还依赖于表面复合速度  $s$ ,  $s$  增加时,峰值的位置略向长波移动.从图 4 的曲线也可以约略地看到这一现象.

从以上的讨论,我们可以肯定地说:峰值的位置在吸收限外,它与样品的厚度、表面复合速度的大小有关,不是半导体的本征量.

光电导谱中的“峰”的突出既然是由于表面复合的存在所引起的,那末我们就可以利用这一峰的“高度”来测量样品的表面复合速度<sup>[16]</sup>.

例如我们取  $1.72\mu$  处的光电导作为“峰顶”(事实上它并不是真正的峰顶,因为峰顶是随  $s$  而变的),取  $1.20\mu$  的光电导为“测量站”,则利用(9)式,代入已知的吸收系数和反射系数,求出这两光电导的比值,就能得出峰的“高度”  $H$ :

$$H = \frac{(\Delta\sigma)_{1.72\mu}}{(\Delta\sigma)_{1.20\mu}} = \frac{1.01 + 3.19 \times 10^{-4}s}{1 + 2.38 \times 10^{-6}s}. \quad (10)$$

由(10)式可知:  $s$  很小时,  $H$  基本上不变.因此这一方法不适合于小  $s$  值的测量.当  $s$  大约在  $500$  和  $10^5$  cm/sec 之间时,  $H$  与  $s$  差不多是直线关系.所以在这一范围内,这一方法能给出很好的结果.

2. 当  $s$  与  $L_p/\tau$  之比足够大时,光电导的陡然上升相当于光的直接跃迁的禁带宽度.因此从光电导谱的测量中可以求出禁带的宽度.这一方法对样品的厚度没有严格的要求,同时找寻光电导陡然上升的位置所需的时间不长,三四分钟内就可以完成.所以这一方法对于测量禁带宽度与温度的关系方面特别方便,只要在实验的温度范围内,  $s\tau/L_p$  都足够大.

当吸收系数降低到零时,样品就不能吸收光子,光电导就变成零.因此把光电导谱外推到零所得到的波长就代表间接跃迁(吸收或放出一个声子的光跃迁)的阈值能量.

从我们所测得的三条  $s$  很大的光电导谱中,我们得到直接跃迁的禁带宽度平均为  $0.83$  eV,从五条光电导谱中得到间接跃迁的阈值能量为  $0.635$  eV.每一数据与平均值的偏差都小于  $1\%$  (Dash 和 Newman 从吸收光谱中得到  $0.81$  eV 和  $0.62$  eV).

根据这里的结果可以看到:以往把光电导峰的位置当作禁带的宽度,或者把光电导在长波方面下降到峰值的  $\frac{1}{2}$  的位置当作禁带的宽度<sup>[17]</sup>,都是没有根据的.

3. 从圖 7 可以看到:在波長短于  $1.2\mu$  的范围内,实测的光电导显著地低于理論曲綫。这一現象可能是由于有另一种体内的复合机构的存在所引起。如果是这样的话,我們可以根据圖 7 的曲綫 2, 对这一机构的性質作一初步的探索。

假定除了上面所假设的通过复合中心的复合机构外(在这一复合机构中,非平衡载流子的寿命  $\tau_p$  与载流子的密度无关),还有另一种复合机构存在,它与载流子的密度有关,其非平衡载流子的寿命为  $\tau_0$ , 則载流子在体内的总的复合率为

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_0}.$$

对于圖 7 的曲綫 2, 我們可以近似地假定  $s=0$ , 所以

$$\Delta\sigma \propto N\tau_{eff},$$

其中  $N$  为單位体积内非平衡载流子的平均产生率,即以前的  $\frac{I_0(1-R)(1-e^{-kl})}{l(1-Re^{-kl})}$ 。

如果通过复合中心的复合是唯一的复合机构的话,則

$$(\Delta\sigma)_p \propto N\tau_p,$$

前面的理論就是根据这一基础出發的。所以圖 7 中的实綫 2 就是  $(\Delta\sigma)_p$ , 而通过实验点的虛綫則是实测的  $\Delta\sigma$ 。从这两条綫,我們可以得出相应于每一波長的  $\tau_0$ , 即

$$\frac{1}{\tau_0} \propto \frac{1}{\Delta\sigma} - \frac{1}{(\Delta\sigma)_p}.$$

可以認為这一复合机构仅在载流子的密度很大的条件下才發生作用。因为光生载流子主要是产生在厚度約为吸收長度(吸收系数的倒数)的表面層内,如果吸收系数足够大,那末这一复合机构就会在这一区域内發生显著的作用。在我們所用的測量条件下,上述表面層的光生载流子的密度远大于平衡载流子的密度。可以認為这一表面層内的载流子密度就等于光生载流子的密度,它与吸收系数  $k$  成正比。

因此,  $\frac{1}{\tau_0}$  与  $k$  的关系就代表这一复合机构与载流子密度的关系。在圖 8 中画出了  $\log \frac{1}{\tau_0}$  与  $\log k$  的关系。它好像是由两条直綫組成的。在  $k$  較小的范围内,直綫的斜率为 2.2, 在  $k$  較大的范围内,直綫的斜率为  $\frac{2}{3}$ 。在  $k$  較大的范围内( $k > 2.5 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ ), 由于入射光的能量已經很弱, 实测点很为分散, 因此斜率为  $\frac{2}{3}$  的直綫是否存在, 很为可

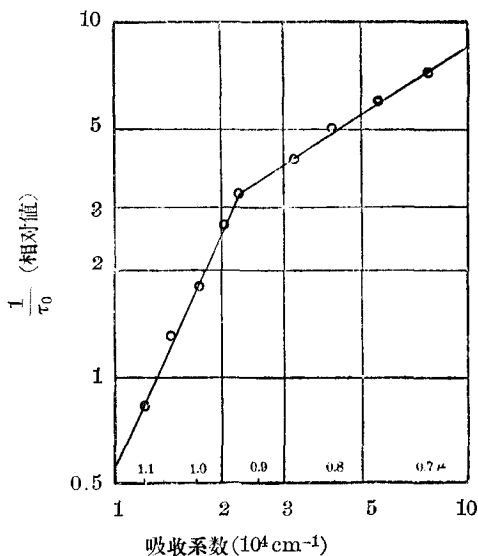


圖 8. 未知的复合机构的复合率与载流子密度的关系

疑。

载流子的寿命与它的密度的二次方成反比的事实, 已经在  $\text{PbS}^{[18]}$  和  $\text{Si}^{[19]}$  中观察到, 被认为是 Auger 效应的复合过程的表现<sup>[20]</sup>。空穴和电子的放光的直接复合<sup>[21]</sup>所给出的载流子寿命则与它的密度成反比。所以我们猜想锗光电导谱在  $1.2\mu$  以内的下降, 可能是由于这一类复合机构的存在所致。

由于实验不够充分, 上述结果也可能是偶合, 不宜多作推测。我们预料, 进一步的研究将能使这一问题弄得更清楚些。

4. 在上述理论的推导中, 我们曾经假设样品中没有引起载流子附着的陷阱能级存在。事实上, 如果陷阱能级的密度不太大的话, 这一假设是不必要的。因为在有陷阱能级的条件下, 定态光电导可以写成

$$\Delta\sigma = e(\mu_n + \mu_p)\Delta P + e\mu_n\Delta P_t, \quad (12)$$

其中  $\Delta P$  为前面所说的非平衡载流子在稳定状态下的平均密度, 它与陷阱的存在无关, 仅决定于光生载流子的产生率。  $\Delta P_t$  为附着在陷阱内的少数载流子的平均密度, 我们设附着在陷阱内的少数载流子的密度为  $\Delta p_t$ 。[由于少数载流子的附着作用, 为了保持电中性, 就增加了多数载流子, 因而有了(12)式右边第二项的附加光电导。]

所以如果陷阱能级的密度很小, 即使它全部被少数载流子所占满,  $\Delta P_t$  仍然远小于  $\Delta P$ , 那末光电导主要是由(12)式右边的第一项决定。光电导光谱分布仍旧和以前一样。

如果陷阱能级的密度很大, (12)式右边的第二项就要起作用。在极端的情形中, 例如  $\text{CdS}$  的光电导, (12)式右边的第一项可以略去不计, 光电导的光谱分布完全取决于  $\Delta P_t$ 。因此我们必须知道  $\Delta P_t$  对波长的关系与  $\Delta P$  对波长的关系是否一样, 然后才能确定陷阱能级的存在是否会改变光电导的光谱分布。

在稳定状态下, 附着于陷阱能级的少数载流子是和自由的少数载流子达成平衡的。根据这一平衡条件我们可以得到附着于陷阱的少数载流子的密度  $\Delta p_t$  与自由的  $\Delta p$  之间的关系:

$$g\Delta p_t = \Delta p(M - \Delta p_t)sv - p_0sv\Delta p_t, \quad (13)$$

其中  $M$  为在平衡条件下未被空穴占据的陷阱能级的密度,  $s$  为陷阱对空穴的俘获截面,  $v$  为自由空穴的热速度,  $g$  为空穴从陷阱到满带的产生率,  $p_0$  为平衡条件下的少数载流子的密度。这些参数都与吸收系数无关。

由(13)看到:  $\Delta p_t$  与  $\Delta p$  并不是简单的关系, 它与光照的强弱有关。我们只能讨论它的极端情形。如果光照比较弱, 附着于陷阱的空穴  $\Delta p_t$  也很少, 因此可以假设  $\Delta p_t \ll M$ 。在这情形下  $\Delta p_t \propto \Delta p$ , 两者与吸收系数的依赖关系都是一样, 因此陷阱能级的存在并不改变光电导的光谱分布。

反之如果光照很强,則所有的陷阱能級都被少数載流子充滿,  $\Delta P_i$  就等于陷阱能級的密度,与吸收系数無關。在这一条件下,光电导譜的形式將由 (12) 右边兩項的相对大小来决定。对于陷阱能級密度特別大的情形,光电导譜將是一条与波長軸平行的直綫。

所以,对于陷阱能級的密度特別大的样品,光电导譜將随光照的强弱而改变。可以从与前述理論所給的光电导譜的形狀轉变到与波長無關的直綫。

5. 根据以上对于鍺的光电导譜的分析,我們可以得到一条肯定的結論:就是在考虑光电导时,必須考虑到載流子在表面的复合。对于其他的半导体,这一条結論似乎也应当适合。因为对于一切未經特別的表面腐蝕的半导体來說,表面复合是一定存在的。

既然有表面复合存在,那末光电导譜的峰就应当在吸收限之外,不管这一样品中的少数載流子的扩散長度  $L_p$  的大小如何,是否有陷阱存在。根据这一論点,我們就可以对硫化鎘和氧化亞銅的光躍迁的禁帶寬度作一些新的推測。

#### (A) CdS

从圖 2 可以看到,兩位作者所得到的光电导譜很不相同:峰的位置和高度都不相同。但是它們的形狀却具有前述理論所指出的一些特点:短波方面光电导变化不大,光电导有一个陡然上升处。因此我們認為 CdS 的情形可能符合上述理論的要求。CdS 中載流子的寿命  $\tau$  很大是一般公認的事实,因此  $s\tau/L$  应当相当大,根据上述理論表面复合的影响就容易显示出来。

如果我們找出光电导陡然上升的波長,对圖 2 中的兩条曲綫我們都得到  $0.49\mu$  (CdS-2 光电导譜沒有显著的轉折点。我們是取了它的橫豎兩部分的切綫的交点)。从来源很不同的兩条光电导譜,在这一点上竟能得到这样一致的结果,不能認為是偶然的。

所以我們認為 CdS 的光躍迁的禁帶寬度是  $2.53\text{ eV}(0.49\mu)$ 。比一般采用的  $2.38-2.48\text{ eV}$  <sup>[25]</sup> 要大些。

#### (B) Cu<sub>2</sub>O

氧化亞銅的光电导譜(圖 2)并不像前面的理論曲綫:沒有光电导陡然上升的轉折点。

但是我們認為:光电导峰的出現仍旧是由于表面复合的存在所致。相当于吸收限的波長应当在  $0.63\mu$  的短波方面。仅由于它的吸收光譜的形狀,扩散長度的大小或其他原因,这一轉折点才被模糊掉了。

过去認為 Cu<sub>2</sub>O 的吸收限在  $0.63\mu$ 。但是过去寻求半导体的吸收限的方法是值得怀疑的。

过去寻求半导体的吸收限的方法,都是从長波方面起測量它的透射光譜,把透射光等于零的波長認為是吸收限。例如范緒筠和 Becker<sup>[15]</sup> 用这一方法得到鍺在室温下的

光躍迁的禁帶寬度为  $0.78\text{eV}$ 。从圖 6 的吸收光譜可以看到:相当于这一能量的波長  $1.6\mu$  是没有意义的。我們認為:从这样的方法寻求吸收限是不正确的,它与仪器的灵敏度有关。

对于氧化亞銅, Mönch<sup>[22]</sup> 曾利用攝譜仪攝取透射光譜,他發現“吸收限”与曝光的时间有关。曝光的时间愈長,吸收限愈向短波移动。

事实上,这一現象是可以了解的。因为在真正的吸收限之外,还有一个吸收系数下降很快的一个波段存在。对于某一曝光时间,大于某一波長的光都能部分地透过样品,而小于該波長的光則透不过样品。当曝光时间增長时,在原来透不过样品的光譜中就有一部分(靠近原来的“吸收限”的部分)能够透过样品,因此开始透不过样品的入射光的波長就逐漸向短波移动。显然这些波長都不是吸收限,而在吸收限之外,可能是在間接躍迁的光吸收範圍內。

我們曾經用 ИСП-51 型攝譜仪、用各种曝光时间攝取穿过厚約  $50\mu$  的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄片的透射光譜以寻求它的吸收限。我們从狹縫为  $0.1\text{mm}$ 、曝光时间为 1 分鐘起一直增加到狹縫为  $0.3\text{mm}$ 、曝光时间为 5 小时 (Mönch 所用的最長的曝光时间为 80 秒) 止,总共照了八張穿射光譜,每張穿射光譜的透射光都以相同的斜度趋向于零,而且透射光开始为零的波長不断地向短波方面移动,看不到有吸收系数的轉折点。在最長的一次曝光中,我們得到透射光开始为零的波長約为  $0.59\mu$  ( $2.10\text{eV}$ )。由此可知,  $\text{Cu}_2\text{O}$  的光躍迁的禁帶寬度应当大于  $2.10\text{eV}$ , 决不会在  $1.97\text{eV}$  ( $0.63\mu$ ) 附近。

根据照相底片的感光度和氧化亞銅的吸收系数,我們認為:如果把氧化亞銅的样品磨薄到  $1-2\mu$  的厚度,就可能用攝譜仪找出它的正确的吸收限来。

$\text{CdS}$  的情形也是一样,过去所得到的吸收限都是从透射光譜的測量中得来的。所以我們很有理由認為它的禁帶寬度是  $2.53\text{eV}$ , 而不在  $2.38-2.48\text{eV}$  之間。

## 总 結

根据少数載流子在体内和表面复合的观念出發,解少数載流子的連續方程式,得出定态光电导的表式。用已知的  $n$  型鍺的吸收光譜和少数載流子的扩散長度代入光电导的表式所得到的鍺的光电导譜与实验結果在  $1.2\mu$  以上符合得很好。在  $1.2\mu$  以下理論与实验之間的分歧很明显,可能是由于别种的体内复合机构存在所致。

从表面复合速度較大的光电导譜中,可以很容易地得出鍺的直接躍迁的禁帶寬度为  $0.83\text{eV}$ 。也可以得出間接躍迁的閾值能量,对于  $n$  型鍺它是  $0.635\text{eV}$ 。

利用光电导譜可以測量表面复合速度的大小。这一方法适合于表面复合速度較大的范围。

根据对于鍺的光电导譜的研究,可以推想:  $\text{CdS}$  的吸收限应在  $0.49\mu$ , 而  $\text{Cu}_2\text{O}$  的

吸收限应在  $0.59\mu$  以内。

本文承洪朝生和王守武兩位教授校閱，并提出意見，作者謹向他們表示謝意。

### 参 考 文 献

- [1] Moss, T. S., Photoconductivity in the elements Butterworths Sci. Pub. (London), (1952), Chap. 13, 14.
- [2] Жузе, В. П. и Рыбкин, С. М., *ЖЭТФ* **20** (1950), 152, 或物理譯報 **1** (1954), 89 (曲綫  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).
- [3] Fassbender, J., *Ann. d. Physik* (6) **5** (1949), 33 (曲綫  $\text{CdS}$ -1).
- [4] Лашкарев, В. Е. и Федорус, Г. А., *Изв. СССР сер. физ.* **16** (1952), 81 (曲綫  $\text{CdS}$ -2).
- [5] Жузе, В. П. и Рыбкин, С. М., *Изв. СССР сер. физ.* **16** (1952), 93, 或物理譯報 **1** (1954), 95.
- [6] Goucher, F. S., *Phys. Rev.* **78** (1950), 816.
- [7] Лашкарев, В. Е., Медведев, В. С., Скопенко А. П., Федорус Г. А. и Шейнкман М. К., *ДАН СССР* **86** (1952), 905.
- [8] Рыбкин, С. М. и Парицкий, Л. Г., *ЖТФ* **24** (1954), 1.
- [9] Рыбкин, С. М., Коноваленко, Б. М. и Сметанникова, Ю. С., *ЖТФ* **24** (1954), 961.
- [10] De Vore, H. B., *Phys. Rev.* **102** (1956), 86.
- [11] Shockley, W. & Read Jr., W. T., *Phys. Rev.* **87** (1952), 835.
- [12] Fan H. Y. (范緒筠), Navon, D. & Gebbie, H., *Physica* **20** (1954), 855.
- [13] Navon, D., Bray, R. & Fan H. Y. (范緒筠), *Proc. IRE* **40** (1952), 1342.
- [14] Dash, W. C. & Newman, R., *Phys. Rev.* **99** (1955), 1151.
- [15] Fan H. Y. (范緒筠) & Becker, M., *Semiconducting Materials* (Henisch 編), 1951, p. 132.
- [16] 湯定元、高国裕, 物理学报(本期).
- [17] Moss, T. S., Photoconductivity in the elements, 1952, Chap. 5.
- [18] Moss, T. S., *Proc. Phys. Soc. B* **66** (1953), 993.
- [19] Hornbeck, J. A. & Haynes, J. R., *Phys. Rev.* **97** (1955), 311.
- [20] Pincherle, L., *Proc. Phys. Soc. B* **68** (1955), 319.
- [21] Van Roosbroeck, W. & Shockley, W., *Phys. Rev.* **94** (1954), 1558.
- [22] Mönch, G., *Zeit. f. Physik* **78** (1932), 728.
- [23] Bube, R. H., *Phys. Rev.* **83** (1951), 393.
- [24] Bube, R. H., *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 1409.
- [25] 見 Bube R. H. 的總結性文章. 載 *Proc. IRE* **43** (1955), 1836.

## EFFECT OF SURFACE RECOMBINATION ON THE PHOTOCONDUCTIVE SPECTRUM OF $n$ -TYPE GERMANIUM (II)

TANG TING-YUAN

(*Institute of Applied Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The continuity equation of minority carriers in  $n$ -type germanium is solved for the stationary case, in which the volume recombination is assumed to be of the recombination-center type and the surface recombination is introduced in the boundary condition. An expression for the photoconductivity is obtained from this solution.

By substituting the known absorption data and the volume lifetime of minority carrier in the sample into the expression of photoconductivity and by choosing suitable values of surface recombination velocity, photoconductive spectra are calculated and are compared with the experimental curves.

The agreement is satisfactory for wave-lengths greater than  $1.2\mu$ . Below  $1.2\mu$ , the experimental curves fall well below the calculated curves. It is thought that other types of volume recombination may exist.

The photoconductive spectra usually have a maximum outside the absorption edge. By measuring the relative height of the maximum, the surface recombination velocity can be obtained. This method is suitable for medium and large values of surface recombination velocity.

The photoconductivity drops sharply on both sides of the maximum in case of large values of recombination velocity. In such cases, the energy gap of the semiconductor can be obtained in a simple way. For germanium the energy gap is 0.83 eV for direct transition and 0.635 eV for indirect transition.

From this investigation, the energy gap of CdS is reestimated to be 2.53 eV and that of  $\text{Cu}_2\text{O}$  greater than 2.10 eV.