

三硫化二銻多晶薄膜的光电导性*

徐 声 李 平

提 要

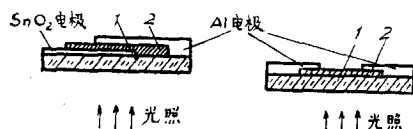
本文对 Sb_2S_3 多晶薄膜光电导机构进行了实验研究,肯定了晶粒間层在其中起着主要作用。文中介绍了所做的几个实验,并进行了分析和讨论。

一、引 言

无定形 Sb_2S_3 薄膜是一种高阻半导体,具有很高的光电灵敏度。经过 220°C 以上热处理以后,这种薄膜的电阻有一定程度的下降,但其光电导大为增加^[1]。我们对这种多晶薄膜的电导及光电导性进行了研究,发现其中的晶粒間层起着重要的作用。本文介绍在肯定这一作用时所做一些实验和它们的结果,并对这些结果进行分析和讨论。

二、实验及结果

将直接合成的 Sb_2S_3 银灰色晶体在真空中升华,使其凝积在经过预热去气的平玻璃片上,即得红色的具有光敏性的薄膜。为进一步实验的需要,制成了两类样品:第一类样品的



(a) 纵向样品
1. 玻璃底板
2. Sb_2S_3 薄膜

(b) 横向样品
1. 玻璃底板
2. Sb_2S_3 薄膜

图1 纵向和横向的 Sb_2S_3 样品

结构示意于图1(a),其中半导体膜夹于两电极之间;由于光照方向与测试时外加电场方向平行,因此这类样品被称为纵向样品。第二类样品结构示意于图1(b),这种样品在测试时电场与光照射方向垂直,称为横向样品。纵向样品的薄膜厚度一般为几个微米。横向样品两电极间距离一般为0.2—0.3毫米;特殊需要情况下,这一距离可控制到50微米以下。

1) 热处理作用 将两种样品在大气中在不同温度下进行加热处理,发现约在 220°C 以下这种处理并不引起样品的外表、电阻及光电导性的明显变化。在 220°C 下加热五分钟,样品中即开始出现黑色斑点;同时发现,纵向样品的暗电流突然上升,相应地光电流也有一定的提高,但远没有暗电流上升得多,因此比灵敏度相对未经处理的无定形样品有所下降;另一方面,同样处理的横向样品的电阻及光导性却没有发生显著的变化。将上述样品进一步在更高的温度下进行同样的处理,样品逐渐转变为完全的银灰色;纵向样品的电阻及光电性质仍继续变化而各达到其稳定值;在 260°C 左右(随处理时间的加长此温度下降)处理后,横向样品的暗电流开始上升,同时其光电流突然增大,使这种样品的光电比

* 1961年12月29日收到。

灵敏度大大超过纵向样品。上述两种样品的暗电流和光电流随处理温度变化的典型关系示于图 2。

2) 薄膜显微观察 利用金相显微镜对不同温度处理后的薄膜结构进行了观察。未经处理的和在 220℃ 以下处理的样品经放大 2400 倍, 未观察到有任何结晶的痕迹。在 220℃ 经五分钟处理过的薄膜中观察到分散的孤岛状的晶粒(见图 3a)。随着处理温度的提高, 这种晶粒的数量不断增加。在 260℃ 左右约经五分钟的处理时间, 发现整个薄膜已转化为多晶薄膜, 晶粒之间出现明显的晶粒间界(见图 3b)。

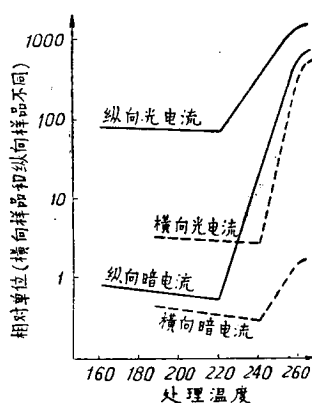
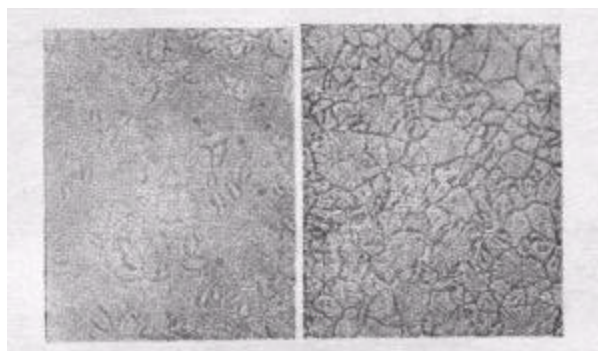


图 2 Sb_2S_3 样品暗电流和光电流与热处理温度的关系



(a) 晶粒未连成片 (b) 晶粒连成片

图 3 Sb_2S_3 多晶薄膜晶粒的金相照片

进一步的实验证明, 在 220℃ 以上热处理, 只要加长处理时间都可达到薄膜的全部结晶化。但是, 纵向样品电阻及光电导的变化总是随孤岛式晶粒出现而发生, 横向样品性质的突变则在全部晶粒接壤时才产生。由于在一般情况下, 晶粒大小的线度为几十微米, 而膜的厚度只有几微米, 因此, 可以认定纵向体现许多单一晶体并联的性质。晶体 Sb_2S_3 的电导率高于无定形 Sb_2S_3 , 其光电导比灵敏度则低于无定形薄膜, 所以纵向样品中晶粒一出现即将膜的无定形部分短路, 而使电阻及光电比灵敏度一并下降。一般横向样品两电极间的距离大大超过晶粒线度, 因此, 孤岛的出现并不能显著的影响这种样品的电学性质。晶粒接壤后的横向样品与纵向样品的电阻与光电比灵敏度的显著区别, 从结构上看存在两个可能原因: (a) 在横向样品中有晶粒间层存在; (b) 晶粒在垂直底板和平行底板两个方向中晶向不同, 而 Sb_2S_3 具有显著的各向异性。

3) 各向异性作用的鉴定 为了鉴定上述第二个原因的作用, 制成了具有晶粒线度达 100 微米的薄膜, 并使两金属电极间的距离减小到 50 微米以下。这样的横向样品中, 两电极之间为许多单一晶粒所短路, 因此称为“单晶”样品。实验测试结果表明, “单晶”样品的电阻率和光电比灵敏度都低于横向样品, 而接近于纵向样品。这一实验表明横向样品和纵向样品的电阻率和光电灵敏度的区别主要原因不可能是 Sb_2S_3 的各向异性。换言之, 横向样品的高电阻值及高比灵敏度的根源只可能是由于其中存在的晶粒间层。

4) 光点移动实验 用直径为 10—20 微米的光点照射晶粒线度为 100 微米左右的横向样品。一面改变光点照射位置(这一位置用金相显微镜直接观测到), 一面记下光电流的大小。实验结果示于图 4。由此图可以看到, 当光点照射到晶粒边界上或其附近时, 光

电流达到最大。当光点离开晶粒边界时光电流有相应的下降。实验还发现了当光点落于几个晶粒的交叉点时光电流尤为显著。我们认为,这一实验直接地证明了间层电阻的存在及其在光照时的变化是多晶薄膜光电导的直接原因。

5) 光电导响应的光谱分布 用 VM-2 单色仪测定了纵向、横向及“单晶”样品处理前后的光电导光谱分布。多次实验证明,处理前后及不同样品基本上均具有如图 5 所示的光电导响应光谱分布曲线。这一实验事实说明,不同 Sb_2S_3 样品中光激发具有相同的机构。

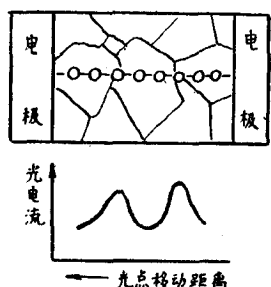


图 4 Sb_2S_3 薄膜光点扫描示意图
○为光照射点

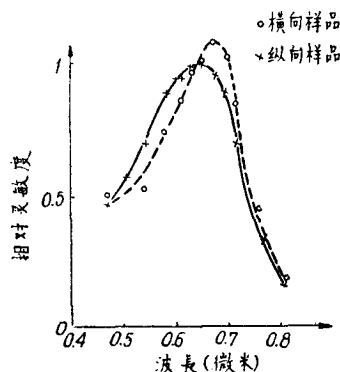


图 5 Sb_2S_3 各类样品的灵敏度光谱分布

三、讨 论

基于上节中所述各实验结果,对 Sb_2S_3 多晶薄膜(横向样品)电导及光电导机构提出如下假设¹⁾:(a)薄膜总电阻由晶粒电阻与间层电阻串联而成,而其中间层电阻值高于晶粒电阻。晶粒间层高阻区由晶粒间表面接触或存在于晶粒间的某种物质微薄膜所形成。这一区域内空间电荷的累积形成载流子势垒,它使通过薄膜的有效载流子密度降低;(b)光照时在晶粒内产生光生载流子,其中少数载流子扩散到空间电荷区,中和那里的部分空间电荷,使势垒下降,因而增加了薄膜的有效载流子密度,产生光电响应。

如果载流子自由路程 $\bar{l}$ 与晶粒间层厚度相比较, $\bar{l} > D$ 成立²⁾,则通过势垒的电流密度 j_s 可近似地以下式表出:

$$j_s = n_0 e \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\phi/kT} \left(e^{\frac{eV}{NkT}} - 1 \right), \quad (1)$$

其中 n_0 为晶粒内载流子密度, ϕ 为势垒高度, $n_0 e^{-\phi/kT}$ 为能越过势垒的载流子密度; $\frac{V}{N}$ 为平均落于每一势垒的外加电压, N 为串联晶粒间层数; e 、 k 和 m^* 分别为电子电荷量、玻尔兹曼常数及电子有效质量。如串联晶粒数甚多, $\frac{eV}{NkT} \ll 1$ 成立,则

1) 类似机构曾对 PbS 薄膜提出过,但未得到实验证实^[9]。

2) 这在 Sb_2S_3 中是否成立尚待证明,这里为了计算容易作为假定引入。

$$j_s = n_0 e (2\pi m^* kT)^{-\frac{1}{2}} \frac{eV}{N} e^{-\phi/kT}. \quad (2)$$

考虑薄膜为 $(N + 1)$ 个等价的晶粒和 N 个間层的串联, 則可得薄膜的总电导率——有效电导率为

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0}{1 + \alpha}, \quad (3)$$

$$\alpha \equiv \frac{\mu N}{eL} (2\pi m^* kT)^{\frac{1}{2}} e^{\phi/kT}, \quad (4)$$

其中 μ 为载流子的迁移率; L 为两电极之间的距离.

当薄膜受到辐射作用时, 設小信号情况, 即电导率 σ^* 与电导率的变化 $\Delta\sigma^*$ 比較, $\Delta\sigma^* \ll \sigma^*$ 成立, 則由(3)式可得比灵敏度为

$$\frac{\Delta\sigma^*}{\sigma^*} = \frac{\Delta\sigma_0}{\sigma_0} \left[1 - \frac{n_0 \alpha}{kT(1 + \alpha)} \frac{\Delta\phi}{\Delta n} \right] \equiv \gamma \frac{\Delta\sigma_0}{\sigma_0}. \quad (5)$$

运用简单的复合过程假定, 經過适当的运算, 可得

$$\gamma = 1 + A e^{\phi/kT}, \quad (6)$$

其中 A 为一常数.

因为势垒随非平衡载流子数目的增加而下降, 所以 $\Delta\phi/\Delta n$ 为一負量, γ 大于 1, A 为一正量. 由(3)–(6)式可以看出, 在我們所假定的简单模型下, 多晶薄膜的有效电阻率和光电导比灵敏度都将高于单晶样品; 并且, 电阻和比灵敏度均与势垒高度近似呈指数的关系.

要定量验证以上公式, 至少应求得势垒高度 ϕ , 后者可通过测定电阻与温度的关系等方法来决定. 由于 Sb_2S_3 薄膜具有很高的电阻率, 因此低温测定有較大的困难. 并且, 在实际薄膜中晶粒及其間間层远不是均匀和等同的, $\bar{l} > D$ 的条件也不一定成立, 所以定量地去验证以这样的假定出发推出的一些公式, 本身也沒有多大的意义. 因此, 我們並沒有在这方面进行工作. 重要的是, 上面所提出的晶粒間层势垒光电导模型, 从出发点到最后推得的結論, 与上节中的实验事实[(a)“单晶”样品与多晶样品具有相同的相对光谱响应曲线; (b)横向样品比纵向或“单晶”样品同时具有 10^2 – 10^3 倍以上的电阻率和光电比灵敏度; (c)光点落于間层附近时光电导有显著的提高等等]定性地均有良好的符合.

四、結 論

对 Sb_2S_3 多晶薄膜的实验研究和分析的结果, 无疑地可以得到这样的結論, 即晶粒間界载流子势垒存在和調制是这种薄膜的高电阻值和显著的光敏性的原因. 进一步的工作应该是深入研究势垒和晶粒間层的具体性质(微薄膜的組成、厚度等)間的联系及势垒調制的细致微观过程. 这些問題是与半导体表面性质的研究紧密相关的. 由于許多实际应用的灵敏电阻都是經過热处理的多晶薄膜半导体, 所以类似性质的工作对进一步深入了解这一大类光导体的光电导机构和提高它们的性能将会有一定的帮助.

参 考 文 献

- [1] Forgen S., Goodrich R. and Cope A., *RCA, Rev.* **12** (1951), 355; Оксман Я. А., *Радиотехника и Электроника*, **10** (1956), 1340; Kunze Claus, *Ann. Physik*, No. 1—3 (1958), 173—182.
[2] Petritz R. L., *Phys. Rev.*, **104** (1956), 1508.

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ СЕРНИСТОЙ СУРЬМЫ

Сюй Шэн, Ли Пэн

Резюме

Экспериментарно изучался механизм фотопроводимости поликристаллических слоев Sb_2S_3 . Установлено, что в нём главную роль играют межкристаллические переходные слои. Данная работа сообщает некоторые сделанные опыты и обсуждение полученных результатов.