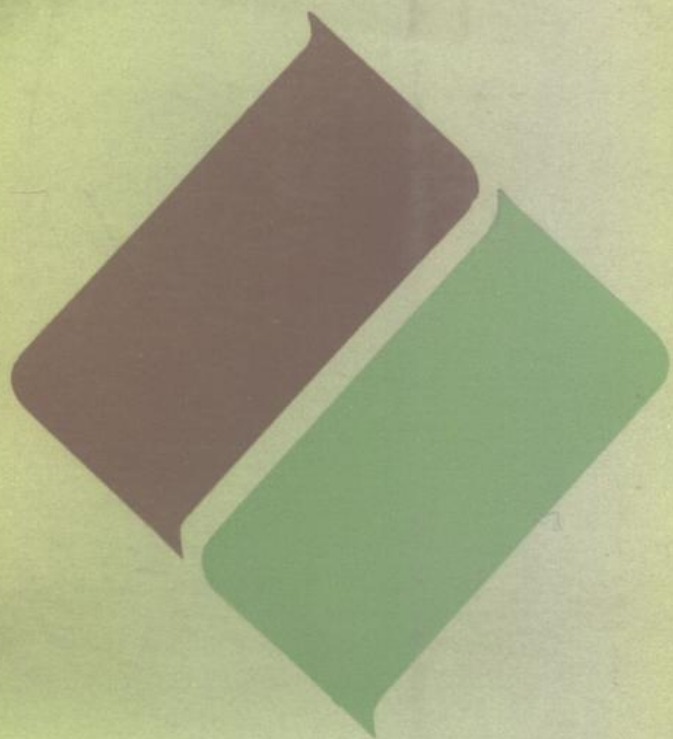




非晶半导体材料与器件

陈 治 明 编 著

科 学 出 版 社

非晶半导体材料与器件

陈治明 编著

科学出版社

1991

内 容 简 介

本书从工程角度论述了非晶半导体材料的制备、特性和分析方法,介绍了已经成熟或正在开发之中的多种非晶半导体器件,如太阳能电池、薄膜场效应器件、开关器件、发光器件和各种敏感元器件等的设计方法和制造技术。

本书可供半导体专业的工程技术人员及相近专业的研究人员参考,也可作为大专院校半导体专业高年级学生和研究生教材或教学参考书。

非晶半导体材料与器件

责任编辑: 魏 玲 何舒民

北京人民邮电出版社

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991年7月第一版 开本: 787×1092 1/32

1991年7月第一次印刷 印张: 13 3/8

印数: 0001—1 400 字数: 302 000

ISBN 7-03-002283-1/TN·102

定价: 13.60元

前 言

非晶半导体是非晶固体中在电学和光学性质方面具有半导体特征的一类材料,其中有些曾被称作玻璃半导体。虽然玻璃的人工制造和加工历史可以同金属冶炼一样追溯到数千年前的远古时期,但是对非晶半导体的系统研究却只有大约三四十年的历史,并且在最初一二十年里涉及的范围很窄。在那段时间里,硫系玻璃几乎是唯一的研究对象。硫系玻璃在常态下电阻率很高,但当外界条件,例如电压、压力、温度或光照等超过某个临界值后,即变成低阻导体,其中有些材料在外加条件取消后也不复原。正是这种效应显露出来的应用前景,引起了人们对硫系玻璃的注意。但是,由于 VI 族元素的原子在结合成共价固体时的配位数为 2,因此任何一种其他元素族的原子都很容易在其中得到正常的配位环境。这样,靠外来原子在硫系玻璃中提供导电电子或空穴的可能性微乎其微,因而硫系玻璃的电导率对掺杂极不敏感。也许是当初对硫系玻璃的这个特征从本质上认识不足,人们在一个相当长的时期内,以为一切非晶材料都与之一样对掺杂极不敏感,认为这是长程无序本身为外来原子提供了饱和价键的足够机会所致。这在相当大的程度上影响了人们对非晶半导体的重视。

英国 Dundee 大学的 Spear 小组,在用场效应方法研究不同来源非晶硅薄膜的态密度分布的基础上,于 1975 年首先对用辉光放电法制备的非晶硅实现了灵敏的磷、硼替位掺杂,使其室温电导率的改变达到十个数量级,成为非晶半导体理论和实验研究的一个重要转折点。这是一个十分令人鼓舞的

成就,它改变了非晶半导体研究长期进展迟缓、前途渺茫的沉闷局面。紧接着,用这种材料制做低成本太阳能电池的报道即开始在公开出版物和学术会议上陆续出现。到80年代初,商业市场上就出现了用这种电池装备起来的电子计算器和手表等产品。在非晶硅太阳能电池的刺激和带动下,顷刻之间,对非晶半导体基础理论的研究及其在多种领域中的应用,即在世界范围内蓬勃开展起来,成为半导体领域里一个发展很快、前程远大的新兴学科。

与晶体硅在结晶半导体的发展进程中的作用和地位类似,非晶硅虽然也不是一开始就受到重视,但是它的四配位特征,它在具有一定氢含量时表现出来的电导率可调制性,以及它的很强的光电导特性和与阳光光谱十分匹配的光吸收特性等等,使它注定会成为非晶半导体发展进程中的一个重要角色。对于这种材料,虽然我们现在还远不能说什么都清楚了,但它确实是非晶半导体材料中目前知之最多的一种。因此,本书将以这种材料,特别是通常被称为氢化非晶硅(α -Si:H)的材料为主,对非晶半导体材料的制备方法、特性分析方法和各种已趋成熟和尚未成熟的器件应用,作比较全面的论述和介绍。

鉴于目前有关非晶半导体物理的论著较多,而从工程角度详细论述非晶半导体的材料制备及器件设计与制造技术的论著较少,本书参照工程类教科书的体例,力图弥补这一不足。实用是作者追求的主要目标。书中纳入了一些正在开发之中的未成熟应用,其目的在于一方面激发读者对非晶半导体的更大热情和兴趣,另一方面或许可启发读者,特别是青年学生,沿此线索去做些新的开拓。

本书的主要读者对象是半导体类专业的大学高年级学生和研究生,以及在此领域已有多年实践经验的工程技术人员。

由于适当考虑了相近专业的研究人员和工程技术人员拓宽知识面的需要,因而也可作为他们的参考用书。

本书酝酿多年,此间承蒙中国科学院半导体研究所孔光临研究员和北京大学韩汝琦教授多方赐教,使作者受益匪浅;王建农博士曾协助收集资料并提供了第三章中的电子显微镜照片;此外,陕西机械学院为本书出版提供了部分资助和许多方便。谨此一并致谢。

陈治明

1990年3月于西安

目 录

前言

第一章 非晶半导体概论	1
1.1 结构与分类	1
1.2 电子态	4
1.3 缺陷与掺杂效应	7
1.4 输运性质	11
1.5 光学性质	14
1.6 非晶半导体超晶格	21
参考文献	28
第二章 非晶半导体材料的制备与加工	30
2.1 制备方法概述	30
2.2 辉光放电法原理	33
2.3 辉光放电淀积装置的设计	40
2.4 α -Si:H 的辉光放电淀积	55
2.5 非晶薄膜的其他制备方法	74
2.6 掺杂方法	86
2.7 淀积过程中的晶化	90
2.8 阳极氧化	92
2.9 激光光刻	94
2.10 材料工艺中的安全问题	97
参考文献	101
第三章 非晶半导体材料的特性分析	104
3.1 结构分析	104
3.2 隙态测试	113
3.3 光学常数测试	123

3.4 组态分析	135
3.5 组分分析	140
3.6 发光特性的实验研究	147
3.7 输运性质的实验研究	159
参考文献	163
第四章 α-Si:H 太阳能电池	166
4.1 太阳能电池原理	168
4.2 非晶太阳能电池的结构设计	181
4.3 非晶太阳能电池的特性分析	191
4.4 参数测试	208
4.5 非晶太阳能电池的加工工艺	214
4.6 非晶太阳能电池的材料物理问题	227
4.7 非晶太阳能电池的应用	239
附录 太阳能常识	244
参考文献	247
第五章 其他光敏器件	250
5.1 光敏电阻和光电二极管	250
5.2 α -Si:H 辨色器	254
5.3 摄像靶	259
5.4 固体图像传感器	269
5.5 光电子印刷术中的光敏器件	282
5.6 高速光电探测器	292
参考文献	295
第六章 发光器件	296
6.1 发光器件原理	297
6.2 α -SiC _x :H 发光器件	306
6.3 研究方向	317
参考文献	320
第七章 α-Si:H 场效应器件	322
7.1 场效应及场效应器件	322
7.2 α -Si:H 场效应器件的特性	329

7.3	α -Si:H 场效应器件的 CAD 模型	335
7.4	α -Si:H 场效应器件的稳定性	347
7.5	α -Si:H 场效应器件的应用	352
	参考文献	361
第八章 敏感元器件		363
8.1	热敏电阻	363
8.2	热电偶	365
8.3	MIS 型氢敏二极管	368
8.4	场效应型组分敏感器件	374
8.5	定位传感器	376
	参考文献	379
第九章 电子开关与光盘		380
9.1	开关效应	380
9.2	α -Si:H 电子开关	383
9.3	大容量的光存光取存贮器	389
9.4	硅系非晶材料的光盘应用	395
	参考文献	399
第十章 其他应用		400
10.1	α -Si:H 对晶体表面的钝化作用	400
10.2	α -SiGe:B 在电子器件中的应用	404
10.3	Se-Ge 薄膜在光刻技术中的应用	412
10.4	光学波导	414
	参考文献	415

第一章 非晶半导体概论

本章仅对非晶半导体的基本概念和几个与非晶半导体器件密切相关的材料的物理问题作一概略介绍，以作为随后各章讨论的基础。需要比较深入全面了解非晶半导体的结构模型和物理特性的读者可参阅文献[1—3]。

1.1 结构与分类

一提到非晶体，人们很容易在概念上把它同晶体对立起来，想象其组成原子完全杂乱无章地堆积在一起。然而实际情况并非如此。一位堪称非晶固体物理学奠基人的著名学者，英国剑桥大学的名誉教授 N. F. Mott 爵士，从某些玻璃也是透明的这一事实，联想到非晶体和晶体在结构上可能存在着某些重要的相似之处。这是因为，从电子能谱的角度来看，透明意味着在价带(电子占据态)和导带(电子未占据态)之间存在着一个足够宽的能隙，以致于可见光光子尚不足以作为价带电子提供越过此能隙所必需的最小能量。然而，引出能隙这个概念的固体量子论，原本是建立在原子规则排列的基础之上的，如果玻璃中的原子是杂乱无章地堆积在一起的，其透明性当如何解释呢？

通过一些人多年的努力，我们现在终于知道，非晶固体中虽然不存在较大范围内的周期性原子排列，但是，一旦我们把视场缩小到只有几个原子间距的微小范围，就会看到与同质晶体非常相似的结构特征，这些特征可用下列三个结构参数

来描述。它们是：(1) 配位数——任意选定的一个参考原子的最近邻原子数目；(2) 键长——参考原子与其最近邻原子的距离；(3) 键角——确定各最近邻原子分布位置的方位角。对于任何材料，不管是晶体还是非晶体，这三个参数都可利用在衍射实验中获得的径向分布函数推导出来。结果表明，非晶体通常与同质晶体有相同的配位数，但键长和键角略有改变，且键角在不同的观察点有一定的涨落。描述非晶结构的连续无规网络模型认为，非晶体就是由这样一些稍被扭曲的单元随机连接而成的，单元与单元之间不存在固定的位形关系。以上描述形象地示于图 1.1 中，图中圆点代表原子，短线代表键。将图 1.1(a) 所示的非晶模型与图 1.1(b) 所示的晶体模型相比，不难看出，其原子排列的周期性和对称性的丧失，正是键角畸变和单元之间随机连接的结果。

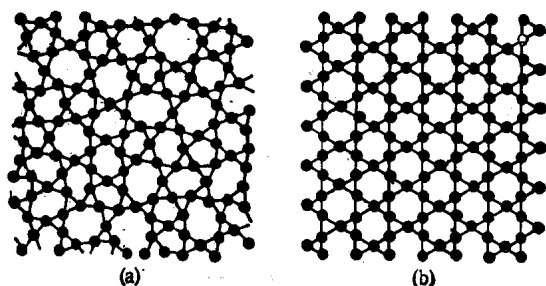


图 1.1 非晶体(a)
和晶体(b)的结构模型

基于以上的唯象描写，可对非晶固体作出“短程有序，长程无序”这样一个简明的定义。在此定义下，无定形、玻璃与非晶等术语的含义相同。但是，玻璃一词常常用来专门针对一种可被定义的热力学状态，因而只有那些具有确定转变温度的非晶固体才可被称作玻璃。

对非晶半导体有多种不同的分类法。一种是按原子间结合力的性质分为离子键材料和共价键材料。离子键材料主要是一些氧化物玻璃；共价键材料除硅、锗、硒、碲等单元素材料及相关合金而外，还包括一些多元材料，例如硫系玻璃。另一种分类方法是按照配位数来分的。由于这种方法体现了短程序的特点，似乎是一种比较合理的非晶半导体分类法。

对于共价键材料，外层电子数 N 小于4的原子的配位数等于 N ；外层电子数 N 等于或大于4的原子的配位数等于 $(8 - N)$ 。称此为 $(8 - N)$ 法则。非共价键材料通常不服从 $(8 - N)$ 法则，例如非晶态硼的配位数为6，但与硼具有相同外层电子数的锗在与V族或IV族元素组成化合物时却是四配位，它们的配位数都不等于其外层电子数。表1.1中列举了一些按配位数归类的非晶半导体材料。

对于化合物材料而言，还有个组分无序，即各组分原子在数量上偏离化学配比的问题。由于单元素非晶材料只有位置无序的问题，而四配位的同质原子间的结合又是最完善的共

表 1.1 按配位数分类的一些非晶半导体材料^[1]

配位数	族 别	材 料 名 称
2	VI	Se, Te
3	V	As, Sb, P
3或4	IV	C
4	IV	Si, Ge
4	IV-IV	SiC
4	III-V	(Ca, In)(P, As, Sb)
4	III-VI	(Ga, In) (S, Se, Te)
4	III-IV-V	(Cd, Zn)(Si, Ge, Sn) _n (As, P) ₂
6	III	B
3-2	V-VI	(As, Sb, Bi) ₂ (S, Se, Te) ₃
4-2	IV-VI	SiO ₂ , (Ge, Sn, Pb)(S, Se, Te)

价结合,因而非晶硅是最简单又最典型的非晶半导体材料,在实际应用中也占据着最重要的地位。

1.2 电 子 态

固体物理学经常从两种不同的角度讨论晶体能带结构的形成。一种通过原子从孤立到凝聚的状态变化对外层电子受力状态的改变来进行讨论,突出了原子间的相互作用对能带形成的贡献;另一种则通过单一电子从自由空间到周期势场的背景变化对外层电子运动状态的影响来进行讨论,强调了禁带或能隙的存在及特点。比较起来,前一种方法更多地考虑了原子之间的近程相互作用,后一种方法则更倾向于从原子排列的长程有序思考问题。由于同一物质的晶态和非晶态具有近似的短程序,因而二者主要由原子间的近程相互作用所决定的能带结构的基本特征,必有一定程度的相似性。这里所说的基本特征,是指态密度按能量的分布形成了由能隙隔开的导带和价带,以及能隙的平均宽度。然而,由于非晶态中无长程序,其能带结构中必存在有别于晶态能带结构的特征。

在有关电子态的理论研究中,非晶固体的长程无序被概括为势函数的非周期性。最简单的非周期势,是在 Kronig-Penny 周期势上叠加一幅度随机变化但周期不变的无规势构成的,如图 1.2 所示。这是 P. W. Anderson^[4] 最先讨论无序势场中的电子态问题时采用的势能模型,称为 Anderson 势。Anderson 把无规势的起伏范围 V_0 与周期势中能带宽度 B 的比值作为无序程度的量度。研究结果表明,无规势的叠加产生了两个明显的效果。一个效果是使能带展宽,跟重掺杂结晶体中由于杂质附加势产生的导带尾或价带尾相似。另

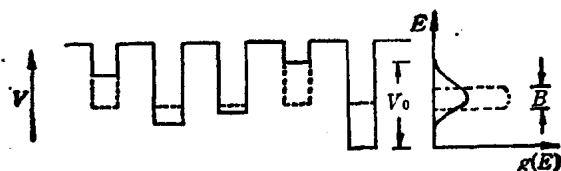


图 1.2 势函数 V 与相应的态密度分布函数 $g(E)$ 。图中虚线表示 Kronig-Penney 势, 实线表示 Anderson 势

一个效果是使电子态定域化, 被定域化后的电子态跟轻掺杂半导体中由杂质原子在禁带中引入的非本征电子态相似。处于这些状态中的电子, 其波函数被局限于某个原子的平衡位置附近, 在绝对零度时永无出现于其他原子附近的可能。与此相反的状态是扩展态。扩展态电子不局限于某个确定的空间位置, 即使在绝对零度下, 仍有一定几率出现于空间各处。

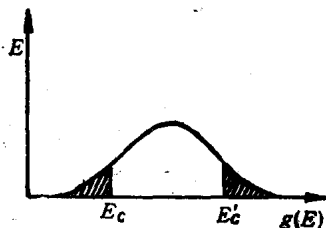


图 1.3 无序系统的能带。阴影区为定域态, 无阴影区为扩展态

众所周知, 运动于周期势场中的电子是公有化的, 其全部可被占据的状态都是扩展态。但在无规势叠加在周期势上去之后, 电子态在其分布向禁带延伸的同时被定域化。不过, 定域化首先从带尾开始, 如图 1.3 所示。只当 V_0/B 超过某个临界值时, 其全部可被占据的状态才都被定域化。

一般情况下, 非晶半导体中的无序程度还不足以使整个能带中的电子态都定域化。但是, 扩展态和定域态这两种属性不同的电子态不能共存于同一能量, 也不能混存于同一能量区域, 二者之间有明确的分界, 如图 1.3 中的 E_c 和 E'_c 所示。由于绝对零度时定域态电子的迁移率为零而扩展态电子的迁移率不为零, 因而把定域态和扩展态的分界称为迁移率

边。非晶半导体的导带和价带都具有图 1.3 所示的特征，相应的迁移率边称为导带边和价带边。实际应用中通常只对相邻的一对导带边和价带边有兴趣。已提出各种模型来描述电子态在这两条带边之间及其附近的分布情况。

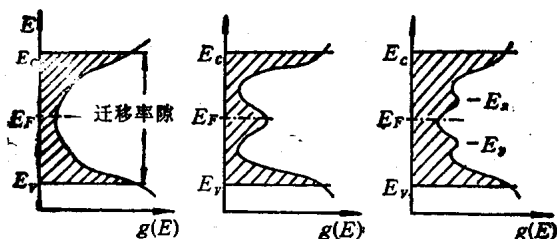


图 1.4 适用于不同场合的三种非晶半导体态密度分布模型

图 1.4 是三种典型的态密度分布模型示意图。尽管它们的适用场合不尽相同，但有一个区别于典型晶体能态分布情况的共同特征，就是不存在真正的能隙。在各种模型的导带边 E_c 和价带边 E_v 之间，完全被一些按能量连续分布的电子态占据着。由于这些状态都是定域态，因而常常把 E_c 和 E_v 之间的能量空间称作迁移率隙。迁移率隙中的定域态大致分为两类，一类是带边附近的尾态，它们是长程无序的自然结果，任何模型都不能将其舍弃不顾；另一类是两带尾之间的定域态，通常被称作隙态。隙态常常是讨论非晶半导体电子态问题及其它相关物理问题的焦点，不同模型的基本差别也主要集中于隙态的分布情况及其成因。图 1.4(a) 是著名的 CFO 模型，按此模型，隙态是带尾定域态的延伸和交叠。图 1.4(b) 和 (c) 所表示的模型则把隙态的形成归因于结构缺陷。图中能隙中部的态密度极值直接与缺陷的密度有关。双极值带并不意味着两种缺陷的存在，而是反映了同一缺陷的两种不同带电状态。通常，无论哪一种模型的隙态都是半满

的,标志电子填充水平的费米能级 E_F 位于能隙中部。

1.3 缺陷与掺杂效应

图 1.1(a) 所示的理想连续无规网络可视为完美的非晶结构,而一切对于理想连续无规网络的偏离则称作非晶材料的缺陷。

悬键是非晶硅 (α -Si) 网络中最简单,也是最重要的结构缺陷。所谓悬键是指正常配位数未得到满足时的一种成键状态。硅有四个价电子,按 $(8 - N)$ 法则,其正常配位数为四。当某个中心硅原子的周围只有三个可与之进行共价结合的最近邻时,即会产生一个悬键。 α -Si 中也会出现各种空位乃至微孔。空位和微孔不仅仅是多个悬键的简单聚集,还为弱键的产生以及弱键与悬键之间的转化创造了条件,因为弱键乃是由同一空位或微孔中的两个相邻悬键配对而成的。对以上几种缺陷的二维形象描绘示于图 1.5。这些缺陷在其他四配位共价材料中同样占主导地位,但在硫系玻璃中让位于能量更低的换价对。换价对由一个带正电的三配位硫族原子和一个带负电的一配位硫族原子组成。硫系玻璃中硫族原子的正常配位数为二,换价对的形成是原子从过配位硫族原子向欠配位硫族原子转移的结果。



图 1.5 四配位共价材料中的主要缺陷

1. 悬键; 2. 弱键; 3. 空位;
4. 微孔

现以 α -Si 中的悬键为例,说明悬键与隙态的关系。众所周知,当大量的硅原子凝聚成固体时将发生外层电子轨道的杂化。对一个正常配位的硅原子而言,它的八个 sp^3 杂化轨道

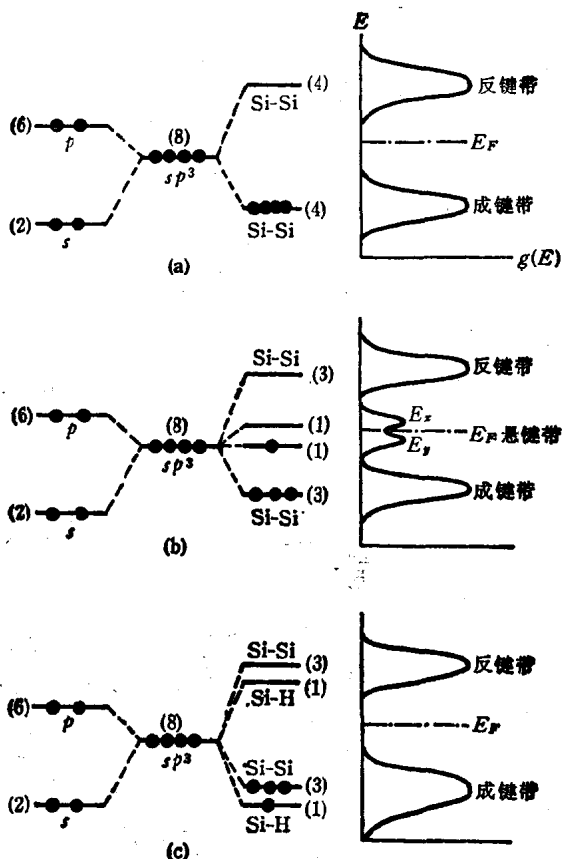


图 1.6 用紧束缚近似描述 α -Si 能带的形成
(a) 理想情况; (b) 悬键带; (c) α -Si:H

分成能量不同的两组，四个价电子正好占满能量较低的四个成键轨道，另外四个能量较高的反键轨道则空着。同时，次近邻及更远距离原子的相互作用使成键轨道分裂成价带，使反键轨道分裂成导带，如图 1.6(a) 所示。但是，当中心硅原子的周围只有三个可与之实现共价结合的硅原子时，轨道杂化过程只能产生三个成键轨道和三个反键轨道，另有两个未成