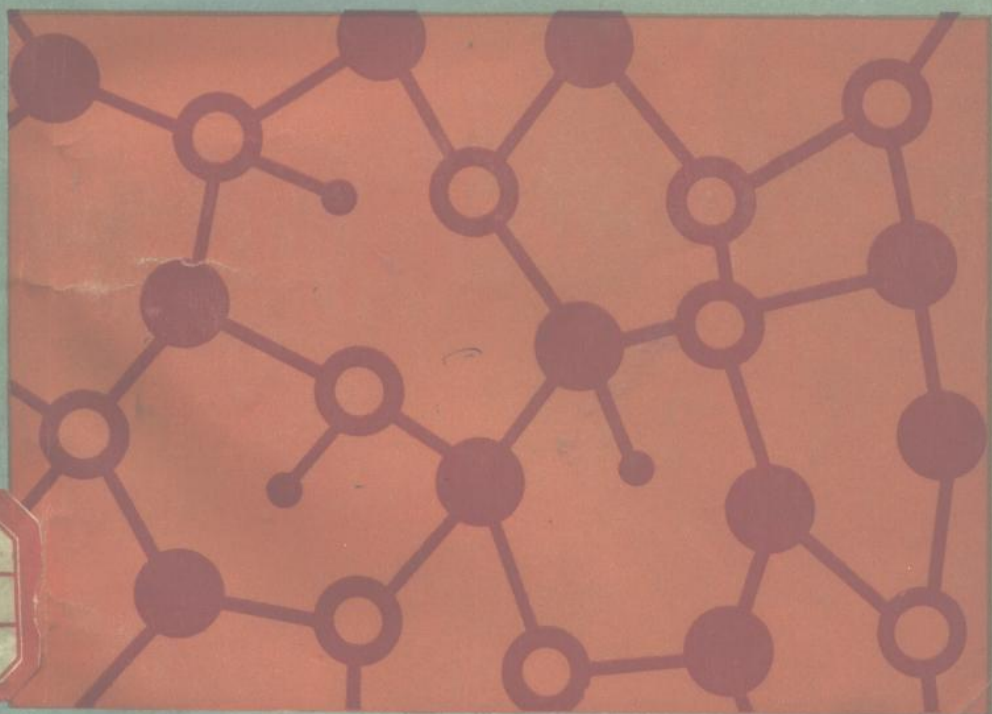


非晶态半导体

[美] M. H. 布罗德斯基 主编

朱琼瑞 余秉才 章佩娴 译 彭少麒 校



国防工业出版社

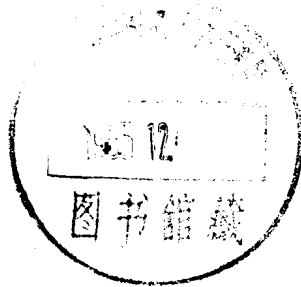
73.1
158

非晶态半导体

〔美〕 M. H. 布罗德斯基 主编

朱琰瑞 余秉才 章佩娴 译

彭少麒 校



国防工业出版社

8510633

DE53/04

内 容 简 介

本书全面而系统地介绍了非晶态半导体物理学，概括总结了迄今为止非晶态半导体研究已取得的成就，并指出了尚待解决的问题及解决问题的可能途径。全书共分十章，包括非晶态半导体的电子态理论、缺陷和能隙态、光学性质、输运性质、发光、自旋效应、短程序、掺杂及太阳能电池。

本书适于固体物理和半导体专业方面的教师、科研人员 and 研究生、高年级大学生阅读，尤其是对于从事非晶态半导体和其它非晶态物质及太阳能电池研究工作的人员更有帮助。

Amorphous Semiconductors

M. H. Brodsky

Springer-Verlag 1979

*

非晶态半导体

〔美〕M. H. 布罗德斯基 主编

朱琼瑞 余秉才 章佩娴 译

彭少麒 校

责任编辑 王晓光

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168 $1/32$ 印张 $11\frac{3}{4}$ 304 千字

1985年7月第一版 1985年7月第一次印刷 印数：0,001—3,500册

统一书号：15034·2791 定价：2.45元

0000100

译者前言

非晶态半导体是近年发展起来的一门新兴的分支学科, 由于其广阔的应用前景和在理论上的重要性, 国际上已形成了研究的热潮。我国许多高等院校和研究部门也纷纷开展了这方面的研究。为了便利国内读者较全面地了解关于非晶态半导体的研究已取得的成就和尚待解决的问题, 促进这门学科在我国的发展, 我们翻译了这本《非晶态半导体》。

本书原是美国出版的《应用物理丛书》(Topics in Applied Physics Vol. 36, Amorphous Semiconductors), 的第 36 卷, 内容共分十章, 系统地介绍了非晶态半导体的电子态理论、缺陷和能隙态, 它的光学性质、输运性质、发光性质、自旋效应和短程序结构, 以及非晶态半导体的掺杂和太阳电池等。全书由美、英、德、法等国十四位国际知名的非晶态半导体专家分章编写, 他们在自己所撰写的专题方面都是卓有贡献的专家。因此, 本书的内容既丰富全面, 又概括明瞭; 既系统准确地总结了本学科迄今为止已取得的各种成就, 又高瞻远瞩地指出尚待解决的问题及解决这些问题的可能途径。本书还附有大量的图表, 以及截至 1979 年的参考文献 800 篇左右。所以, 本书不仅适合于开始了解非晶态半导体的读者学习, 而且对深入研究非晶态半导体的研究人员也甚有帮助。

本书由中山大学物理系的同志合作翻译, 其中第一章和第七至第九章由章佩娴译, 第二章至第四章和第六章后半部分由余秉才译, 第五章、第六章前半部分和第十章由朱琼瑞译。译稿由三位同志交换进行了初校, 最后全书由彭少麒副教授统一审校。

在翻译过程中, 曾就第一章和第二章的某些问题分别请教过本系的王子辅教授和理论教研室的周义昌同志, 在此顺致谢意!

由于译者的水平有限, 译文不当甚至错误之处在所难免, 请读者给予指正。

前 言

本书旨在论述非晶态半导体中各种电子现象的物理过程，特别是那些与半导体能隙中和能隙边缘的能级密切相关的现象。试图给读者讲一些有关半导体非晶态方面的新颖概念，以及那些利用成熟的晶态半导体知识基础作类比就能十分容易地描述的概念。在连续三章介绍性的文章以后，本书的内容就按照各种现象依次作如下安排：光吸收、电子输运、发光、自旋效应、短程序的探讨、掺杂以及太阳电池等都包括在内。这些章节都写于1978年，并在同年年底及时地作了审查。对于非晶态半导体的研究来说，这段时间正是一个极其活跃的、突飞猛进的时期。因此，在每一章，我们都首先提出一些基本的物理性质，希望它们既适用于将来的发展又符合目前的理解水平。对于那些理解不了或不完全理解的地方，我们将采用把现有的事实和推测相结合的方法来作唯象的概述。

近十年来，编者本人的研究工作逐步形成了本书的提纲，其中在与国际商用机器公司（IBM）的托马斯 J·沃森（Thomas J. Watson）研究中心的许多同事的相互配合中受益很大。除此以外，很多有成果的、有趣的研究是在巴黎（Paris）、邓地（Dundee）和斯图加特（Stuttgart）等实验室进行的。这里特别要对已故的鲁本·蒂特尔（Reuben. Title）表示感谢，他发现了非晶态硅和锗的悬键自旋，而且对非晶态硫属化物中的悬键开始作了研究（这在当时表面上看来是毫无效果的）。从这些研究以及其它地方的有关观测，形成了本书的几个主要题目。

M. H. 布罗德斯基

目 录

第一章 引言	1
1.1 非晶态半导体的定义	2
1.2 现时的和将来的趋势	3
1.2.1 非晶态硅的缺陷和钝化	3
1.2.2 硫属化物玻璃及其特有的原子价	5
1.2.3 中间情况	6
1.3 本书的结构	6
第二章 非晶态半导体中的电子态理论	9
2.1 理论方法	11
2.1.1 普遍的定理	11
2.1.2 近似方法	12
a) 格林函数和态密度	12
b) 格林函数和电子态的定域化	16
c) 起伏态	17
d) 路线积分	18
e) 相变模拟和重正化群分析	18
2.1.3 数值计算方法	19
a) 数值计算的对角化	19
b) 运动方程法	20
c) 矩展开法和递推法	21
2.2 态密度	22
2.2.1 精确的结果	23
2.2.2 紧束缚模型	26
2.2.3 展势和准晶态近似	27
2.2.4 Muffin-Tin 模型	28
2.2.5 小结	29
2.3 安德森定域化	29
2.3.1 安德森模型	30
2.3.2 电子态定域化的理论	31
2.3.3 安德森转变	33
a) 分析方法	33
b) 矩阵对角化	34

c) 运动方程法的结果	35
d) 递推法	36
2.3.4 临界特性	36
2.3.5 电导率	38
2.4 结语	39
参考文献	39
第三章 非晶态半导体中的能隙态和缺陷	44
3.1 非晶态半导体能隙中的态的一般模型	44
3.2 两类材料的区别	47
a) 顺磁中心	48
b) 光诱导ESR	48
c) 发光	49
d) 变程跳跃传导	49
3.3 非晶态锗和硅	50
3.3.1 蒸发和溅射淀积的薄膜	50
3.3.2 氢化的锗和硅	52
3.4 非晶态硫属化物	55
3.4.1 硫属化物的发光	55
3.4.2 硫属化物的缺陷	58
3.4.3 硫属化物的能隙态	63
3.4.4 目前有关硫属化物的实验情况	67
3.5 非晶态砷	70
3.5.1 砷的缺陷	70
3.5.2 砷的能隙态	74
3.5.3 关于砷和其他V族材料的近期结论	76
参考文献	78
第四章 非晶态半导体的光学性质	81
4.1 非晶态半导体中光学激发的一般特性	82
4.1.1 原子结构在确定光学性质方面所起的作用	83
4.1.2 满配位材料的光学性质	85
a) 微观的表达式	85
b) 在吸收边以上的激发	88
c) 吸收边	88
4.1.3 缺陷对光学性质的影响	93
a) 四面体结构的材料中空洞的影响	93
b) 硫属化物中配位变化的影响	97

c) 化合物中同类键的影响	99
4.2 非晶态半导体的光学性质	100
4.2.1 四面体结构的材料	100
a) 吸收边以上的激发	100
b) 吸收边	105
4.2.2 硫属化合物半导体	110
a) 吸收边以上的激发	110
b) 吸收边	114
4.3 结语	121
参考文献	122
第五章 非晶态半导体中的电子输运	124
5.1 引言	124
5.2 能带模型	127
5.2.1 科恩-弗里切-奥弗辛斯基模型	128
5.2.2 戴维斯-莫特模型	129
5.2.3 小极化子模型	131
5.3 电学性质	131
5.3.1 直流电导率	132
a) 扩展态传导	132
b) 带尾传导	135
c) 费米能级附近的定域态传导	136
5.3.2 温差电动势率	139
a) 扩展态传导	140
b) 迁移率边附近的定域态传导	141
c) 费米能级附近的定域态传导	142
5.3.3 霍尔效应	142
5.3.4 交流电导率	144
5.3.5 渡越时间	146
5.3.6 光电导	149
5.3.7 小极化子运动	152
5.4 硫属化合物玻璃	156
5.4.1 制备与结构	156
5.4.2 直流电导率、温差电动势率和霍尔效应	157
5.4.3 交流电导率	165
5.4.4 光电导	167
5.5 结语	170
参考文献	171

第六章 非晶态半导体的发光	173
6.1 引言	173
6.1.1 关于材料的概述	173
6.1.2 从发光测量得到的信息	174
6.1.3 对实验的评述	175
6.1.4 本章的范围	176
6.2 非晶态硅	176
6.2.1 制备条件的影响	176
6.2.2 本征非晶态硅	178
6.2.3 电子-空穴对	182
a) 复合与分离	182
b) 斯托克斯位移	183
c) 无辐射复合	184
6.2.4 网络缺陷	185
a) 用辉光放电制备的硅中的网络缺陷	185
b) 氢和氧的作用	187
6.2.5 掺杂的非晶态硅	189
6.2.6 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ 系统	191
6.3 非晶态硫属化物和有关的半导体	192
6.3.1 有关制备条件的影响的概述	192
6.3.2 硫属砷化物和硒	194
6.3.3 特殊模型	197
a) 缺陷	197
b) 小极化子	198
c) 硫属化物的能带结构	199
d) 无辐射复合	200
6.3.4 有关材料	200
参考文献	202
第七章 非晶态半导体的自旋效应	205
7.1 综述	205
7.2 四面体配位非晶态半导体的电子自旋共振	207
7.2.1 硅中缺陷中心的磁性质	208
a) 完全定域化的中心 (“硬中心”)	209
b) 波函数扩展到几个原子位置的电子 (“软中心”)	209
7.2.2 纯的非晶态硅的电子自旋共振	210
7.2.3 杂质污染的影响	212
7.2.4 氢化非晶态硅	213
7.2.5 非晶态硅的氢化和退氢	216

7.2.6 低温淀积氢化硅	217
7.2.7 结语	217
7.3 非晶态硅中与自旋有关的效应	218
7.3.1 半导体中存在与自旋有关的效应	218
7.3.2 与自旋有关的复合的基础	218
7.3.3 与自旋有关的复合的实验检测	220
7.3.4 通过被俘获的电子-空穴对的复合	221
7.3.5 与自旋有关的发光	226
7.3.6 起因于自旋的磁场效应	228
附录 A: 关于受辐射的晶态硅的顺磁中心 g 值的概述	229
参考文献	231
第八章 非晶态半导体的短程序	233
8.1 短程序的要素	234
8.1.1 结构模型	234
8.1.2 二元合金的局部有序	236
a) 局部原子配位	237
b) 键统计学	237
c) 局部分子群	239
8.1.3 缺陷的组态	242
a) 四面体键材料	242
b) 硫属化物和磷族元素化合物	243
8.2 短程序的探测	245
8.2.1 径向分布的测量	245
a) X射线、中子、电子衍射	245
b) EXAFS (X射线吸收)	247
8.2.2 振动光谱	248
8.2.3 概述	250
a) 单元素材料	250
b) 化合物	252
c) 准二元合金	254
d) 二元合金	254
e) 其它合金系	255
8.3 最近的结果	255
8.3.1 α -Si 中的局部键结构	255
a) α - $\text{Si}_{1-x}\text{H}_x$ 合金的振动光谱	256
b) 砷掺杂剂在 α -Si:H 合金中的配位	261
8.3.2 α -As 中的成键配位缺陷	264
8.3.3 汽相淀积硫属化物非晶态半导体中的不正当键	265

a) 退火对SRO的影响	266
b) 汽相淀积的 α -As ₂ S ₃ 薄膜的喇曼散射	268
8.4 结束语	269
参考文献	269
第九章 掺杂非晶态半导体	273
9.1 态密度分布和掺杂的可能性	273
9.2 掺杂非晶态半导体的制备	277
9.2.1 辉光放电法的淀积和掺杂	277
9.2.2 氢和辉光放电非晶态半导体的性质	279
9.2.3 氢化的溅射非晶态半导体	281
9.2.4 用离子注入和扩散方法掺杂	282
9.3 掺杂非晶态半导体的电子输运性质	282
9.3.1 用掺杂控制电导率	283
9.3.2 α -Si的气相掺杂效率	288
9.3.3 α -Si漂移迁移率的研究	289
9.3.4 α -Si的霍尔效应	291
9.3.5 温差电动势率	295
9.3.6 掺杂 α -Si的晶化	298
9.4 掺杂 α -Si的光电导和复合	301
9.5 非晶势垒和p-n结	304
9.5.1 电荷分布和势垒剖面	305
9.5.2 势垒电容及它与外加电势和频率的关系	308
9.6 结束语	309
参考文献	310
第十章 非晶态硅太阳电池	312
10.1 非晶态半导体电池	312
10.1.1 背景	312
10.1.2 高效率光电能量转换的条件	313
10.2 氢化非晶态硅的淀积	314
10.2.1 辉光放电淀积条件	314
10.2.2 衬底效应	316
10.3 氢化非晶态硅薄膜的性质	317
10.3.1 氢的作用	317
10.3.2 光学性质	319
10.3.3 电阻率和光电导率	322
10.3.4 载流子的迁移率和寿命	329

10.3.5 能隙态密度	330
10.4 太阳能电池的结构	333
10.4.1 肖特基势垒电池	334
10.4.2 p-n结和 p-i-n 结	334
10.4.3 异质结	335
10.5 光生伏打特性	335
10.5.1 电流-电压特性	336
10.5.2 衬底温度的影响	339
10.5.3 杂质的影响	340
10.5.4 光生载流子的收集效率	341
10.5.5 a-Si:H 太阳能电池工作性能的分析	349
10.6 结语	360
参考文献	361

第一章 引言

M. H. 布罗德斯基 (M. H. Brodsky)

我们生活在一个电子时代，在这个时代里，技术的发展在很大程度上是以各种晶态半导体器件为基础的。近代半导体技术的奇迹来源于牢固的物理学知识和对单晶材料的冶金学控制。尽管目前的有源器件差不多都是由单晶做成的，然而半导体现象并不仅是晶体所独有的。非晶态半导体以成熟的晶体知识作为出发点，开辟了新的科研领域，并有希望促进技术的发展。

本书的目的是就现有的知识来论述非晶态半导体中电子现象的内在联系。对于每个题目，作者都首先提出一个基本概念，以展望目前研究的趋向和结果。对于非晶态来说，哪些现象是可以参照已了解的晶体的类似性来进行分析或描述的，哪些效应却是独特的或至少相对地说是新颖的，区别这两种情况，正是本书反复出现的一个主题。

在这两种不同的极端情况中，最明显的例子是：第一，至少按粗略的、定性的意义来说，非晶态半导体存在着类似的能隙，并在能量值上接近于晶态半导体中禁止电子占据的那些能量范围。第二，在非晶态中缺乏长程序，这就促进人们去探索另一种方法，用于解决非晶态中由于缺乏周期性而使能级在表示形式上较为复杂的问题，以及解决能级之间的跃迁问题。其它的现象就没有那么明显地能够被区分为是否是特别类似于晶体的或是非晶态本身新颖的现象。例如，一个想象的理想无规原子网络常常被当作非晶态模型的骨架。于是问题就是：能否能将理想网络的偏离作为类似于晶体点缺陷的局部缺陷来处理，或者它们是某些新的而又不同的东西？

8510633

1.1 非晶态半导体的定义

与其精确地说明非晶态半导体是什么，倒不如说它不是什么，这样更容易对非晶态半导体下定义。非晶态半导体都是非结晶体，它们缺乏构成原子周期性的长程序，但这并不是说，非晶态半导体在原子的尺度上就是完全无序的。局部的化学性质决定了它的键长几乎是严格一致的，而在较小的范围内，键角也限制了最近邻原子的分布。非晶态半导体不象非晶态金属那样由紧密堆积的原子组成，而是包含有共价键原子，这些共价键原子按一个敞开的网络排列，在这个网络中，按顺序直到第三或第四个最近邻原子仍有关联，这种短程序是非晶态半导体具有一些可观测到的半导体性质的直接原因，如光吸收边和激活电导率等。

应当区分非晶材料和多晶材料。多晶半导体是由许多晶粒组成的，每个晶粒都具有一个周期性的原子阵列，这些原子阵列由一层互连的原子或一些边介原子包围着。随着晶粒越来越小（即成为微晶时），每个晶粒的表面层所包含的原子数相对于周期性阵列的内部原子来说，数目越来越大。最后，对于足够小的晶粒，内部与表面之间的差别消失了，从而，具有一个确定的周期区域的微晶概念也就失去其意义。虽然已有不少人尝试用微晶来构成非晶态半导体的模型，但在目前，一般都认为网络模型更为有用。尽管如此，非晶态材料的微晶群模型在某些半导体中仍然是可以存在的。

所谓“玻璃态”（“glassy”或“vitreous”）常常被用作“无定形”或“非晶态”的同义词。然而，在一些研究领域内，玻璃态却使人联想到一种技术上可精确定义的热力学相。玻璃态及其转变温度的存在，在一些硫属化物中已得到证明，但对四面体配位的非晶态半导体却得不到证明，这反映在硫属化物玻璃可以从熔融半导体通过快速冷却（淬火）到其转变温度以下来制备。但对于硅和类硅的材料，从熔融体制备的是具有不同的短程序的金属，而不是所期望的半导体。因为从熔融体淬火，一般不能足够

快地使原子按非晶态的原子排列冻结,而多晶才是更普遍的结果。

不能直接从熔融体制备的非晶态半导体,通常是用原子淀积的方法(例如蒸发、溅射、化学汽相淀积、气体等离子体分解或电镀等方法)制成薄膜状态。有时用离子轰击晶体,在离子的碰撞轨迹上也形成一层非晶层。

材料制备以后,如果其衍射图样是由一些弥散的环(晕)组成,而不是由一些表示多晶或单晶固体特征的明晰的布拉格环或斑点组成,则从经验上就可确定该材料是非晶态。虽然可能存在着非晶态与结晶态两种材料的混合物,但似乎并不存在从一个相到另一个相的连续过渡。对这些材料的测量指出,从非晶态到晶态的相变是通过成核和核长大完成的,而不是原子均匀地重新排列。

1.2 现时的和将来的趋势

当非晶态半导体用某些统一的观点形成一个单独的研究领域时,它常常被分为两个子领域,即四面体配位的类硅材料和硫属化合物玻璃。而周期表中第V族的砷则成为这两类材料之间的过渡。关于这两类材料中当前特别受重视的缺陷,本书将论述一些共通的研究方法和理论。在这一节,将谈谈对非晶态半导体研究的现状是如何发展过来的。

1.2.1 非晶态硅的缺陷和钝化

所谓纯非晶态硅,其实都充满着悬键,这可以从电子自旋共振(ESR)信号的检测得到证明,从电子自旋共振测量到它的自旋密度约有 $5 \times 10^{18} \text{ spin cm}^{-3}$ 之多。虽然这些悬键自旋的起源和性质本身很有意义,但它们却使半导体物理学家感兴趣的许多现象变得模糊不清。例如,这些悬键的电子能级位于完全成对的键合电子的价带(成键的)态和导带(反键的)态之间。位于能隙的这些态对于光吸收及电传导过程都会有所贡献,从而妨碍了每种方法对能隙宽度所作的测量。而且能隙中的态有很大的密度,它们起着快态非辐射复合中心的作用,使纯非晶态硅的光电导和

光致发光小到可以忽略，最后，费米能级基本上被这些态“钉住”。当加入通常的浅施主或浅受主等微量杂质(例如磷或硼)时，费米能级并不发生明显的移动。由于通常的退火方法能减少ESR信号、电导率和光吸收边的尾巴，因此初时曾乐观地设想，可以用退火或慢慢淀积到高温衬底上的任一种方法来得到“理想的”非晶态硅。这里所设想的退火效应是由于悬键被非晶网络重构和重排所愈合了，而不仅仅是由于沾污。最近已证实，在清洁的条件下，退火效应是极小的，在所有悬键均消除以前，非晶态硅就已晶化。这样，理想的纯非晶态硅就似乎只是个概念而已。

虽然硅的悬键不能彼此成对，但它们和其它原子的轨道电子成对的机会仍然存在。氢看来能满足这一目的，其它原子(例如氧、氮、氟等)也可能有助于这个钝化过程。随着辉光放电等离子体分解硅烷方法的成功，已发展了一系列使氢加进非晶态硅的其它方法，这些方法包括：用含氢的气体作反应溅射、质子注入和在氢的等离子体中作淀积后的处理。所有这些情况都被认为氢钝化了悬键，因而显示出本征非晶态硅的重要性质，这些性质多少是由合金效应引起的。

到目前为止，人们对氢化非晶态硅的许多本征性质都已作了研究，这些性质包括热激活电导率、光吸收边、光致发光、电致发光和光电导等。此外，人们还发现标准的浅施主和浅受主能把掺氢的非晶态硅分别变成 n 型或 p 型。现在，可依照单晶硅的一些有意义而又重要的现象和结构模型来研究非晶态硅。类似于晶体的所有与掺杂有关的现象，如非本征电导率、温差电动势率、霍尔效应、光电导以及其它现象，都对非晶态硅作了测量，这些测量结果常常可用先前讨论晶态的那些方法来解释。但有时晶体的类似性却并不起作用——霍尔效应的符号就是最值得注意的例子。

肖特基势垒和 $p-n$ 结二极管是两种器件型的结构，它们均已用非晶态硅制成。当用作太阳能电池时，这些二极管的特性在某些程度上类似于相应的晶体器件。甚至人们已提出一些复杂的类似

晶体管的结构，然而实际上至今尚未实现。

元

钝化悬键这个简单的论点虽然引人入胜，但它却不是问题的整体。除了钝化能隙态以外，氢或其它的附加物也可能起着扩大带隙（与硅形成合金）、敏化光激活过程、改变网络-电子耦合等作用。需要掺进多少氢才能体现出这些重要的现象，仍然是一个尚待解决的问题。看来，接受氢的地方并不仅限于那些顺磁中心，而且还有弱键或另外重构的键等等。对此过程的定量描述还有待继续作出努力。

总而言之，作为半导体的非晶态硅，它具有重要的半导体性质，这已由氢化悬键和弱键体现出来。今后需要继续研究的是已揭示的许多题目，如新发现的工艺、掺杂及其有关效应、器件型结构、以及各种有用的器件等。

1.2.2 硫属化物玻璃及其特有的原子价

与非晶态的硅和其它Ⅳ族四面体键合的非晶态半导体相反，非晶态硫属元素和硫属化物，当其处于清洁的、刚制备的状态时，并不显示出悬键的自旋共振信号，一般的规律是带有抗磁性而不是顺磁性。硫属化物因其两重配位和孤对电子轨道，所以能够通过结构上和电子的灵活性上这两条途径来消除网络的悬键。因此，典型的硫属化物具有相当尖锐的光吸收边、单一的电激活能及高效率的光激活电导和发光。所有这些性质都是一个界限明确而又清晰的带隙的特征。虽然如此，但是场效应及掺杂实验都指出，硫属化物玻璃的费米能级也还是几乎被“钉住”。发光性的发射出现在子能带带隙的能量上。在低温下，由光激发可以得到顺磁性。所有最后提到的这几种效应，一般都是能隙态的特征，并且直到最近仍然是一个尚待解决的疑难问题。曾经利用能隙态的负相关能的概念来寻求解决这个问题，从而导致了自旋相反电子对的概念的形成。基本上，基质网络发生畸变是可能的，因而键合了的成对电子比起非相关的、填充于能隙中的单电子态多得多。关于成对电子态的微观机理存在着各种有争议模型。目前的理论和实