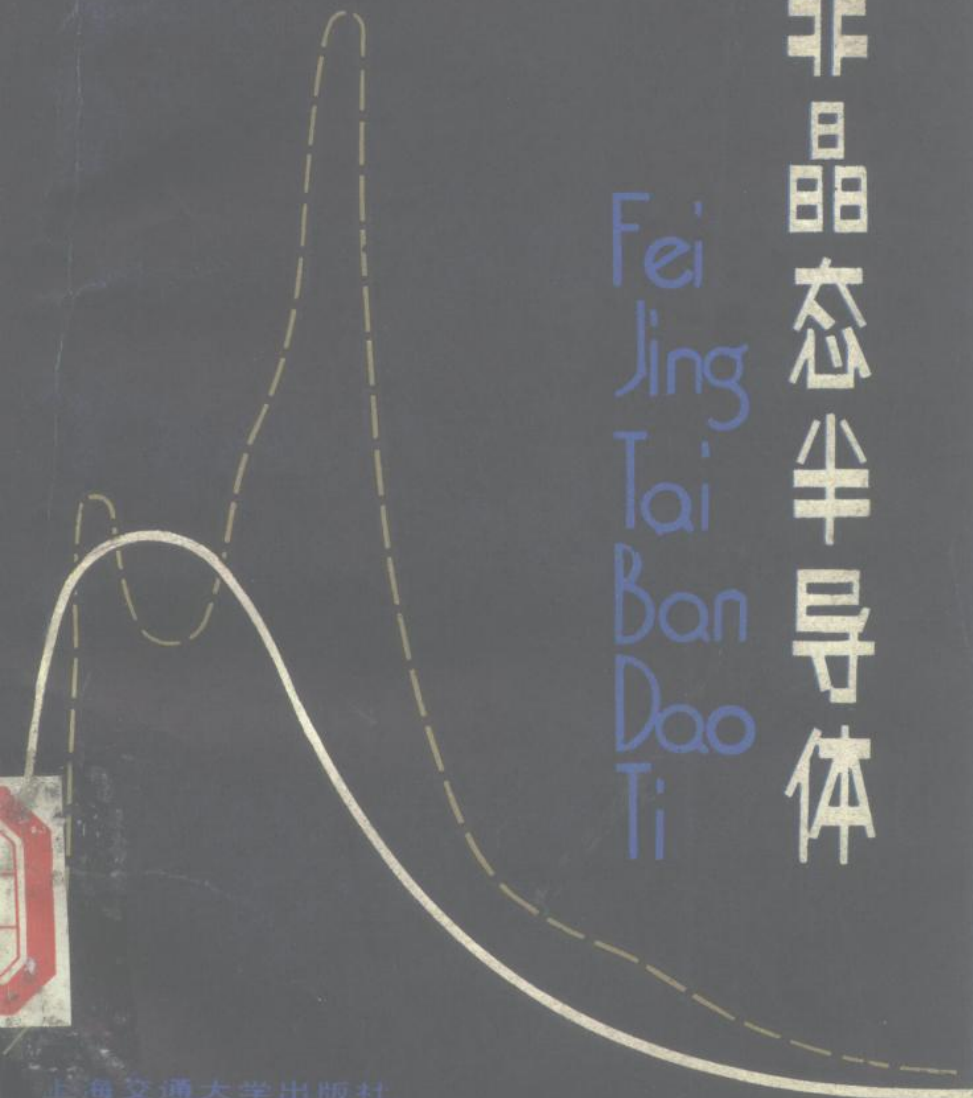


非晶态半导体

Fei
Jing
Tai
Ban
Dao
Ti



上海交通大学出版社

73.728
145

非晶态半导体

毛友德 编



上海交通大学出版社

8710023

H53/05

内 容 提 要

本书共分七章,比较系统地介绍了非晶态半导体的电子理论、制备和结构、电学和光学特性、四面体键非晶态半导体和硫系非晶态半导体以及非晶态半导体的主要应用。可供工科院校有关专业作为(选修课)教材或教学参考书,也可供从事非晶态半导体研制工作的有关人员参考。

非 晶 态 半 导 体

上海交通大学出版社出版

(淮海中路1984弄19号)

新华书店上海发行所发行

立信会计专科学校常熟市梅李印刷厂 排版 印装

开本789×1092毫米 1/32

印张12

字数266000

1986年8月第1版

1986年8月第1次印刷

印数1—4000

统一书号:15324.23

科技书目

定价2.80元

6503178

前 言

近年来，非晶态半导体已成为半导体技术中的一个新的极为活跃的领域，特别是氢化非晶硅，经过近十年的研究开发，已显示出作为一种新的电子材料应用的广阔前景，更为人们所重视。

本书比较系统地阐述了有关非晶态半导体的电子理论以及它的制备、结构以及特性和应用，并重点介绍了氢化非晶硅的特性和应用。

由于非晶态半导体发展迅速，编者水平有限，书中肯定会有许多缺点和错误，恳切希望读者批评指正。书中所引用的主要参考资料已列出，放在书末可供读者参考。

编者

一九八五年八月

绪 论

自从1948年晶体管诞生以来,半导体器件获得了惊人的发展,特别是硅平面工艺的出现,使得半导体器件从分立的晶体管迅速跃入到大规模和超大规模集成电路时代,对现代人类文明的发展起着不可估量的作用。

半导体器件所取得的这些成就,主要是依赖于高质量的晶态半导体材料。但是随着材料科学的发展,最近若干年来人们对非晶态半导体材料的兴趣日益增长,不仅对其制备、结构和特性进行了深入的研究,而且也十分重视它的应用开发,有的已经达到实用化,显示了非晶态半导体作为一种新的电子材料所具有的广阔的应用前景。

众所周知,构成一个固体的原子排列情况可以利用长程(有)序和短程(有)序的概念来描述。所谓长程(有)序是指在上千个原子的范围内,原子的排列具有三维的周期性,也就是从某个角度观察原子的排列时,在每隔若干个原子的同样的位置上就有一个等价的原子。具有这种长程(有)序的固体,通常称为晶态固体或晶体。晶态固体有单晶、多晶及微晶等几种,例如用来制造半导体器件和集成电路的锗、硅或砷化镓等半导体材料,从其纯度、结晶完整性以及体积大小来看就是最高的人工单晶体。所谓短程(有)序是指固体中一个原子的最近邻的原子排列有一定的规律性,也就是原子配位数、键长以及键角和晶态基本相同,只是有些涨落。我们这里所说的非晶态固体就是指缺乏长程序而具有短程序的固体。

· I ·

8710023

从热力学上来说,非晶态固体是处于非平衡状态下的物质,这一点是非晶态固体区别于其他物质的重要特征。我们知道,处于热平衡状态下的晶体具有最低的能量状态,而对于非晶态固体来说,由于没有充分的时间和能量使系统达到平衡,因而随着结构的紊乱具有比晶体更高的内能,是处在具有不同内能的各亚稳定状态。但究竟是处于具有何种内能的亚稳状态与制备非晶态固体的工艺过程有关。

非晶态材料的范围很广,包括非晶态半导体,非晶态磁性材料;非晶态金属和合金等,目前的发展都很迅速。在非晶态半导体中,研究得最多也最受重视的是如下两类:

(1)硫系(属)玻璃半导体,这是一些包含硫系元素S、Se、Te等以及由它们与As、Ge、Si、Sb等元素形成的二元或多元玻璃。由于硫系元素(VI族)S、Se、Te原子外层的电子态是 s^2p^4 ,有四个p电子,在结合成固体时,两个p电子形成共价键(两配位),两个p电子不参加成键,这两个不成键的电子处于所谓孤对轨道上,称为孤对(lone pair, LP)电子。由于存在孤对电子,因此硫系非晶态半导体也称为孤对非晶态半导体。

之所以将硫系玻璃称为半导体,可以认为是由于它的直流电导率 σ 与温度T具有如下的指数形式,即

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT) \quad (0.1)$$

式中 E_σ 称为电导激活能。电导率的这种热激活性质是半导体所具有的独特性质。对晶态半导体来说,其本征电导率 σ_i 可表示为

$$\sigma_i = 2\sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/kT) \quad (0.2)$$

式中 N_c 、 N_v 分别为导带和价带的有效态密度, E_g 为禁带宽度。对比(1)式和(2)式,对于非晶态半导体也可以定义表观的电学禁带宽度 E_{gei} ,其大小为 $E_{gei} = 2E_\sigma$ 。值得提出的是

如果使玻璃的组分改变,就可以连续控制 E_{gel} 的大小,这种性质除部分化合物半导体外,在单晶半导体中是不大可能的。这一点也是玻璃半导体独有的特点之一。

除了电学性质之外,硫系玻璃还具有类似单晶半导体的光学性质。当光照射到单晶半导体上时,若光子能量和禁带宽度相近,它对光的吸收系数将急剧上升,这就是所谓本征吸收或带间吸收,对于光子能量低于禁带宽度的光则呈透明。非晶态硫系玻璃对光的吸收与单晶的情况是类似的,也存在一个界限,所不同的只是在界限附近吸收系数的上升比较缓慢。这种变缓的原因是由于在非晶态半导体的能带边缘存在有密度较高的局域态的缘故。

(2)四面体键非晶态半导体,如Ge、Si和GaAs等,特别是由硅烷(SiH_4)辉光放电分解得到的含氢非晶硅薄膜(或称氢化非晶硅薄膜,写作 $\alpha\text{-Si:H}$),能够进行掺杂形成p-n结,使得这种材料在廉价太阳能电池、薄膜场效应晶体管、光传感器等领域的应用有了很大的进展。

本书共分七章,主要讨论非晶态半导体中的电子状态、结构和制备、电学和光学性质以及某些应用,重点是讨论氢化非晶硅,因为对它的研究比较多,并且已显示出它作为一种新的电子材料的应用前景。

目 录

绪 论	(I)
-----------	-------

第一章 非晶态材料中的电子理论

§ 1.1 引言	(1)
§ 1.2 柯伯-格林伍德公式	(5)
§ 1.3 安德森局域化	(8)
§ 1.4 迁移率边和最小金属化电导	(14)
§ 1.5 跳跃和变程跳跃	(20)

第二章 非晶态半导体的制备和结构

§ 2.1 非晶态半导体的制备	(25)
§ 2.2 非晶态半导体的分类	(30)
§ 2.3 非晶态半导体的结构特点	(33)
§ 2.4 短程序和径向分布函数	(38)
§ 2.5 确定非晶态半导体基本结构的方法	(42)
§ 2.6 非晶态半导体的结构模型	(47)

第三章 非晶态半导体的电学性质

§ 3.1 莫特-CFO模型	(55)
§ 3.2 直流电导率	(60)
§ 3.3 温差电动势率	(73)
§ 3.4 霍耳效应	(81)
§ 3.5 交流电导	(85)
§ 3.6 小极化子理论	(93)

§ 3.7 非晶态半导体的场效应.....	(98)
-----------------------	------

第四章 非晶态半导体的光学性质

§ 4.1 非晶态半导体的光吸收过程.....	(102)
§ 4.2 吸收边和奥巴克(Urbach)定则.....	(106)
§ 4.3 带间吸收.....	(116)
§ 4.4 振动模吸收.....	(122)
§ 4.5 自由载流子吸收.....	(125)
§ 4.6 高能端的吸收.....	(128)
§ 4.7 非晶态半导体的电子态密度.....	(131)
§ 4.8 非晶态半导体的光电导.....	(134)

第五章 四面体键非晶态半导体

§ 5.1 非晶态锗和硅的制备概述.....	(145)
§ 5.2 非晶硅的辉光放电淀积.....	(152)
§ 5.3 辉光放电淀积非晶硅的机理.....	(167)
§ 5.4 非晶硅薄膜中的氢和氟.....	(173)
§ 5.5 非晶锗、硅的基本结构.....	(183)
§ 5.6 非晶锗、硅的结构缺陷和隙态.....	(187)
§ 5.7 非晶锗、硅的电学性质.....	(194)
§ 5.8 非晶锗、硅的光学性质.....	(202)
§ 5.9 非晶硅的掺杂.....	(217)
§ 5.10 非晶硅的其他特性.....	(234)
§ 5.11 氢化非晶碳简介.....	(242)

第六章 硫系非晶态半导体

§ 6.1 制备和结构.....	(247)
§ 6.2 硫系玻璃的电学特性.....	(254)
§ 6.3 硫系玻璃半导体的缺陷态.....	(261)
§ 6.4 光致发光.....	(268)

§ 6.5 光吸收和光电导.....	(273)
§ 6.6 开关特性和存贮效应.....	(276)
§ 6.7 非晶硒.....	(281)

第七章 非晶态半导体的应用

§ 7.1 静电复印感光膜.....	(289)
§ 7.2 非晶硅太阳电池.....	(303)
§ 7.3 非晶硅场效应薄膜晶体管.....	(325)
§ 7.4 非晶硅电荷耦合器件.....	(341)
§ 7.5 非晶硅敏感器件.....	(344)
§ 7.6 非晶硅表面钝化膜.....	(360)
§ 7.7 非晶硅的其他应用.....	(369)

第一章 非晶态材料中的电子理论

§1.1 引言

众所周知,晶体是由规则排列的原子组成的。对于这样的短程(有序)和长程(有序)的晶体,电子将受到周期性势场的作用,如果忽略晶格畸变和声子效应,电子的状态可以用一个布洛赫函数来描述,即:

$$\psi(\vec{r}) = u(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.1)$$

式中 $u(\vec{r}) = u(x, y, z)$ 是一个与晶格具有相同周期的周期函数, $\vec{k}$ 是波矢,可以认为是描述电子状态的一个量子数。考虑到声子和杂质的作用,晶体中的电子会受到散射,我们引入一个平均自由程 L 来描述散射作用的强弱。例如,对于弹性散射、球形等能面(费米面),如果每单位体积内有 N 个杂质,则 L 可表示为

$$\frac{1}{L} = N \int_0^\pi I(\theta) (1 - \cos\theta) 2\pi \sin\theta d\theta \quad (1.2)$$

式中 θ 是散射角, $I(\theta)$ 是微分散射截面。

在晶体中引入了态密度 $N(E)$ 的概念,它表示在单位体积的晶体中,能量为 E 附近的单位能量间隔内的量子态数(不考虑自旋),这样 $N(E)dE$ 就是单位体积内能量为 $E \sim E + dE$ 间隔内的量子态数。在温度 T 时, dE 间隔内的电子数(考虑自旋)为

$$dn = 2 N(E) f(E) dE \quad (1.3)$$

式中 $f(E)$ 为费米分布函数:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\{(E - E_F)/kT\} + 1} \quad (1.4)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数, E_F 为费米能级。当 $T = 0$ 时, E_F 是电子占据态和未占据态的分界, 即 $E < E_F$ 时, $f(E) = 1$, 所有的态都为电子占据; $E > E_F$ 时, $f(E) = 0$, 所有的态都未被电子占据。 $N(E)$ 一般可表示为

$$N(E) = \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (1.5)$$

式中 dS 为等能面上的面积元。显然, 若知道 $E(\vec{k})$, 就可以求出能量为 E 时的态密度。

若电子受到的散射不大, 可以利用自由电子近似, 这时

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2 m^*} \quad (1.6)$$

m^* 为电子的有效质量。由 (1.5) 式可得到

$$N(E) = \frac{km^*}{2 \pi^2 \hbar^2} = \frac{(Em^{*3}/2)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} \quad (1.7)$$

当电子与晶格场的作用增强时, 会使 $E(\vec{k})$ 偏离 (1.6) 式, 特别是在布里渊区边界, 将产生能量的不连续性或禁带。同时由于声子、杂质或缺陷的作用也会使平均自由程减小。但是对于晶体来说, 只要 L 不是小到使 $kL \approx 1$ 或 $L \approx a$, a 为原子间距, 态密度 $N(E)$ 仍可近似利用 (1.7) 式。

现在我们要问, 在适用于晶体电子的概念中, 有哪些能用于非晶态材料呢? 很显然, 由于非晶材料中的原子排列是长程无序的, 因此描写电子状态的波函数 $\psi(\vec{r})$ 不一定具有布洛赫函数的形式。然而薛定谔方程的解总是存在的, 只是方

程中的势场不再是周期性势场。因此与晶体一样,在非晶材料中同样能利用态密度的概念。当然,在非晶态材料中,长程无序会影响平均自由程和使态密度偏离(1.7)式,并且如果散射很强,态密度将与(1.7)式有较大的偏离。一般来说在非晶态材料中有以下三种情况:

(1) 若各个原子的散射较弱,平均自由程较长,即有 $kL \gg 1$ 。这时波矢 $\vec{k}$ 仍是一个好的量子数,等能面仍是球面, $E(\vec{k})$ 和 $N(E)$ 仍可用(1.6)式和(1.7)式。大多数液态金属就是这种情况。

(2) 若各原子的散射很强,这时的平均自由程较短, $kL \approx 1$, $\vec{k}$ 已不是描述本征态的好量子数,态密度的表示式将与(1.7)式有相当的偏离。约飞(Ioffe)和雷格(Regel)曾指出平均自由程 L 不可能小于 a , 即 $kL < 1$ 是不可能的,这里 a 是原子间距。所以即使散射很强, L 也不可能小于 a 。

(3) 如果原子的散射作用更强,就将出现晶态材料中不会存在的情况,也就是说,对于一给定的能量 E ,所有的波函数 ψ_E 将是局域化(定域化)的。这就意味着每一个波函数 ψ_E 被局限在空间的一个小区域内,随距离按指数规律 $\exp(-\alpha/R)$ 衰减。由于这是安德森(Anderson)于1958年在他的“某些无规点阵中不存在扩散”著名论文中提出的,所以这种形式的局域化称为安德森局域化(Anderson Localization)。所谓局域化并不是什么新的概念,简单地说,局域态就是“陷阱”。但是对非晶态材料这里引入了一个新的概念:在非晶态材料中存在一个有限的连续的态密度 $N(E)$,即使相邻态的波函数有较强的交迭,但其中所有的态都是局域化的。而且如果在局域态的范围内,态被填充到一个有限的费米能量 E_F ,则当温度 $T \rightarrow 0$ 时,电导率 σ_E 也趋近于

零。我们知道在晶体中显示绝缘性的条件是 $N(E_F) = 0$ ，即费米能级上的态密度为零；而在非晶态材料中，即使费米能级上有有限的态密度，而由于态是局域化的，当温度趋近于零时，电导率 σ_E 也趋近于零。这就是说在非晶态材料中绝缘性与有限的 $N(E_F)$ 并不矛盾。安德森称 $N(E_F)$ 为有限值而在 E_F 上的态是局域化的材料为“费米玻璃”（“Fermi glasses”）。非晶态半导体在费米能级上有有限的局域化的态密度，因而在这个意义上说来也是费米玻璃。

在任一非晶态系统（例如液体）中可能有多种的原子排列或组态(configuration)，这种排列的总体叫做集合(ensemble)。因为任何一个能与实验进行比较的计算量，必须对该集合的所有各种原子排列求平均值，当然这也包括态是非局域化的排列，例如晶态排列。这样我们在谈到电导率 $\sigma_E = 0$ 时，就应意味着 $\langle \sigma_E \rangle = 0$ ，这里 $\langle \rangle$ 表示对原子排列求平均值。显然，当样品体积趋于无限大时，非局域化原子排列对 $\langle \sigma_E \rangle$ 的贡献必定趋近于零。

根据以上讨论，莫特 (Mott) 等认为对于能量为 E 的波函数，其局域化的最满意的定义是

$$\langle \sigma_E \rangle = 0 \quad (1 \cdot 8)$$

这样就要求有一个计算 σ_E 的方法，它既能用于局域化的情况以及平均自由程较短 $kL \approx 1$ 的情况，也能用于通常的 $kL \gg 1$ 的玻尔兹曼公式能适用的情况。这个问题可以这样来考虑：有一个较低频率 ω 的电磁波作用到某一个系统，在该系统中，态被填充到一个有限的能量 E ，推导出这种情况下零温度时的电导率 $\sigma_E(\omega)$ ，由此电导率可得到零温度时的直流电导率，即

$$\sigma_E = \sigma_E(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_E(\omega) \quad (1 \cdot 9)$$

下面我们来推导计算 σ_E 的公式，也就是柯伯-格林伍德(Kubo-Greenwood)公式。

§ 1.2 柯伯-格林伍德公式

设在一个带有适当边界条件的非周期势场中的能量为 E 的电子，其本征函数为 $\phi_E(x, y, z)$ ， ϕ_E 是归一化的，使在体积 Ω 内找到一个电子的几率为 1。当一沿 x 方向的外加交变电场 $F \cos \omega t$ 作用到电子上时，电子势能是 $e x F \cos \omega t$ ，这样单位时间内电子从能量为 E 的态跃迁到能量为 $E' = E + \hbar \omega$ 的某一个态的几率为

$$p = \frac{1}{4} \frac{e^2 F^2}{\hbar} \left| x_{EE'} \right|_{av}^2 \Omega N(E + \phi \omega) \quad (1.10)$$

式中矩阵元 $x_{E'E}$ 为

$$x_{E'E} = \int \phi_{E'}^* x \phi_E d\vec{r} \quad (1.11)$$

下标 av 代表对能量为 $E' = E + \hbar \omega$ 附近的所有态求平均值， $d\vec{r}$ 为体积元。为了方便，可将 $x_{E'E}$ 写成

$$x_{E'E} = \frac{\hbar}{m^* \omega} D_{EE} \quad (1.12)$$

而

$$D_{E'E} = \int \phi_{E'}^* \frac{\partial}{\partial x} \phi_E d\vec{r} \quad (1.13)$$

将(1.12)代入(1.10)，可求得跃迁几率为

$$p = \frac{\pi e^2 \hbar \Omega}{2 (m^*)^2 \omega^2} F^2 |D|^2_{av} N(E + \hbar \omega) \quad (1.14)$$

象上节那样，令频率为 ω 时的电导率为 $\sigma_E(\omega)$ ，并且认为 $\frac{1}{2} \sigma_E(\omega) F^2$ 代表每单位体积的平均能量损失率，这样若

能求得能量损失率就可以得 $\sigma_E(\omega)$ 。

为了求得单位体积内的平均能量损失率，需要知道单位时间、单位体积内由能量为 E 的态跃迁到 $E + \hbar\omega$ 的态的净电子数，再乘上每一量子跃迁所吸收的能量 $\hbar\omega$ 。我们知道单位体积内能量为 $E \sim E + dE$ 内的电子数为 $N(E)f(E)dE$ ，单位时间内跃迁到 $E + \hbar\omega$ 的电子数则为

$$p \cdot N(E)f(E)dE \cdot [1 - f(E + \hbar\omega)] \quad (1.15)$$

其中 $[1 - f(E + \hbar\omega)]$ 是能量为 $E + \hbar\omega$ 的一个态未被占有的几率。同样，单位时间单位体积内由 $(E + \hbar\omega) \sim (E + \hbar\omega) + dE$ 间隔内的电子跃迁到能量为 E 的态电子数为

$$p' \cdot f(E + \hbar\omega)N(E + \hbar\omega)dE \cdot [1 - f(E)] \quad (1.16)$$

式中

$$p' = \frac{\pi e^2 \hbar \Omega}{2 (m^*)^2 \omega^2} F^2 |D|_{av}^2 N(E) \quad (1.17)$$

这样，单位时间单位体积内离开所有初态的净电子数（考虑自旋）为：

$$\begin{aligned} n &= 2 \{ [p \cdot f(E)N(E)[1 - f(E + \hbar\omega)] dE - [p' \cdot f(E + \hbar\omega)N(E + \hbar\omega)[1 - f(E)] dE] \\ &= \frac{\pi e^2 \hbar \Omega}{(m^*)^2 \omega^2} F^2 \int \{ f(E) [1 - f(E + \hbar\omega)] - f(E + \hbar\omega) [1 - f(E)] \} \\ &\quad \cdot |D|^2_{av} N(E)N(E + \hbar\omega) dE \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{而} \quad &\{ f(E) [1 - f(E + \hbar\omega)] - f(E + \hbar\omega) [1 - f(E)] \} \\ &= f(E) - f(E + \hbar\omega), \end{aligned}$$

所以有

$$\begin{aligned} n &= \frac{\pi e^2 \hbar \Omega}{(m^*)^2 \omega^2} F^2 \int [f(E) - f(E + \hbar\omega)] |D|_{av}^2 N(E) \\ &\quad \cdot N(E + \hbar\omega) dE \end{aligned} \quad (1.18)$$

这样就可得到单位时间单位体积内损失的能量为

$$\hbar\omega \cdot n = \frac{1}{2} \sigma_E(\omega) F^2$$

从而得到

$$\sigma_E(\omega) = \frac{2 \pi e^2 \hbar^3 \Omega}{(m^*)^2} \cdot \int \frac{[f(E) - f(E + \hbar\omega)] |D|^2_{av} N(E) N(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE \quad (1.19)$$

式中 $|D|^2_{av}$ 是对所有初态和末态求平均值, 积分是对所有的能量进行的。

当 $T = 0$ 时, (1.19) 式可简化为

$$\sigma_E(\omega) = \frac{2 \pi e^2 \hbar^3 \Omega}{(m^*)^2} \int \frac{|D|^2_{av} N(E) N(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE \quad (1.20)$$

其中积分限为 $E_F - \hbar\omega \sim E_F$, 下限 $E_F - \hbar\omega$ 是能吸收一个量子的电子的最低能量, E_F 现在是零温度时的费米能量。

为了得到直流电导率可以取 $\sigma(\omega)$ 当 $\omega \rightarrow 0$ 时的极限。在 $T = 0$ 时, 这仅决定于 $E = E_F$ 时 (1.20) 式中的积分值。可以由下式定义 $\sigma_E(0)$:

$$\sigma_E(0) = \frac{2 \pi e^2 \hbar^3 \Omega}{(m^*)^2} |D_E|^2_{av} \{N(E)\}^2 \quad (1.21)$$

这里 $D_E = \int \phi_E^* \frac{\partial}{\partial x} \phi_E d\vec{r} \quad (E = E')$

$|D_E|^2_{av}$ 是对所有的 E 态求平均值。这样, 在 $T = 0$ 时的电导率 $\sigma(0)$ 将由下式给出:

$$\sigma(0) = \{\sigma_E(0)\}_{E=E_F} \quad (1.22)$$

式 (1.21) 就是所谓柯伯-格林伍德公式。

如果能量为 E 的态是局域化的, 由于 $\int \phi_E \frac{\partial}{\partial x} \phi_E d\vec{r}$ 为零, 所有的函数 D_E 都等于零, 同时具有相同能量的两个局域化波函数 ψ_1 和 ψ_2 之间的交迭是不可能的。这是因为, 如