

半导体材料及其制备

S.P. 凯勒 主编 罗英浩 杨遇春 温铎民 丁道云 译



冶金工业出版社

内 容 提 要

本书译自荷兰北荷出版公司1980年出版的《半导体手册》(Handbook on Semiconductors, T. S. Moss主编)中的第三卷Materials, Properties and Preparation一书(S. P. Keller主编)。书中着重介绍了较成熟的元素和化合物半导体晶体材料以及无定形半导体材料的特性、表征方法、表面效应以及制备和晶体缺陷检测技术等,同时也用一些章节介绍了稀土磁性半导体和有机半导体。在涉及半导体材料的制备技术中除介绍传统的晶锭生长技术之外,还介绍了气相、液相、固相外延和分子束外延以及溅射生长等薄膜晶体的生长技术。此外,书中还介绍了离子注入的掺杂技术和供钝化用的绝缘材料。

本书可供从事半导体材料研究、生产的科技人员以及大专院校有关教师、研究生及高年级学生参考。

第一、十四章由丁道云译出,第二、三、四章由温铎民译出,第五、六、七、八章由杨遇春译出,第九、十、十一、十二、十三章由罗英浩译出;全书由孙以材总校。

半导体材料及其制备

S. P. 凯勒 主编

罗英浩 杨遇春

温铎民 丁道云 译

孙以材 总校

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩 祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 43 3/4 字数 1054 千字

1986年11月第一版 1986年11月第一次印刷

印数00,001~1,860册

统一书号: 15062·4301 定价8.50元

前 言

本书内容很自然分为四部分：晶态材料的性质、制备、表面和其它半导体材料。

当我们全面论述这四个领域时，不仅要强调材料的基本性质，而且还要强调那些对半导体的重要性产生影响的性质。（众所周知，在当今社会中，半导体具有举足轻重的地位和多种多样的用途，但应该强调的是，它的重要性和多样性在持续地增加着，并且今后还将继续增长。）这种材料对我们日常生活的影响，使它的某些性质和作用变得更加重要了，因而我们增加了一些在半导体物理的专著中本来不必包括的章节。

在第一部分中，我们讨论晶态材料的性质，共三章。第一章是元素和化合物半导体的热化学。第二章介绍半导体的特征及其检测。这两章的重点都放在非本征性质上，因为本征性质已在本手册的其他几卷详细介绍过了。第三章涉及晶态材料中所出现的缺陷的特性。

第二部分共七章，阐述各种制备方法。其中一章涉及离子注入领域，而其他六章则论述晶体生长方法，包括晶锭生长、气相外延、液相外延、溅射法晶体生长、固相外延和分子束外延。

在第三部分中，用两章篇幅来论述有关表面方面的问题。其中一章涉及表面物理，并介绍了有关技术，另一章讨论钝化和绝缘。

各章在编写过程中，注意概括各有关领域的主要方面，并力求提供丰富的参考资料，便于读者涉猎更广泛的论述。我们希望本书能成为所涉及领域的一本参考书。

S.P. 凯勒

于纽约约克敦高地 国际商用机器公司

目 录

第一章 J. A. Van Vechten	1
半导体热化学梗概	1
第二章 P. J. Dean, A. G. Cullis 和 A. M. White	88
半导体的特性及其检测	88
第三章 D. C. Miller 和 G. A. Rozgonyi	171
缺陷的腐蚀、光学显微镜和 X 射线貌相的检测技术	171
第四章 A. J. R. De Kock	194
晶锭的生长——提纯、掺杂和缺陷	194
第五章 H. B. Pogge	265
气相外延	265
第六章 J. J. Hsieh	328
液相外延	328
第七章 J. E. GREENE	396
溅射法生长晶体	396
第八章 S. S. Lau, J. W. Mayer 与 W. Tseng	421
硅和锗的固相外延	421
第九章 L. L. Chang	446
分子束外延	446
第十章 James F. Gibbons	474
离子注入	474
第十一章 W. A. Pliskin 和 R. A. Gdula	507
钝化与绝缘	507
第十二章 G. A. N. Connell 和 R. A. Street	546
非晶态半导体	546
第十三章 F. Holtzberg, S. von Molnar 和 M. D. Coey	636
稀土磁性半导体	636
第十四章 Charles L. Braun	681
有机半导体	681

第一章 半导体热化学梗概

J.A.Van Vechten

(美国纽约州10598约克敦高地 国际商用机器公司 托马斯杰.沃森研究中心)

目 录

1. 引言	3
1.1 什么是半导体?	3
1.2 研究目标	3
1.3 将要尝试的工作	5
2. 为半导体物理学家写的热力学	6
2.1 热化学参数不仅仅是薛定谔方程本征值的差别	6
2.2 半导体禁带宽度是焓差还是自由能差还是其它什么的差?	7
2.3 如何通过热学和光学的实验来测量同一个禁带宽度?	9
2.4 缺陷电离能级是怎么一回事?	10
2.5 怎样计算电离标准熵?	14
2.6 计算电离熵的较好的方法	16
2.7 如何比较 ΔS_i 与 ΔS_{ev} ?	19
2.8 零点能和同位素位移	21
3. 相图、合金、杂质和反位缺陷	23
3.1 能量是相对于什么来说的? 参考态的选择	23
3.2 键合热	27
3.3 方法的选择; 双带模型的基本原理	35
3.4 能带结构和伪二元合金的混合热	37
3.5 合金互溶性和杂质分配系数的讨论	44
3.6 反位缺陷和反结构对	44
4. 空位	45
4.1 宏观空洞模型	45
4.2 单空位的形成焓及肖特基常数	46
4.3 空位之间的结合能	53
4.4 元素晶体中的空位迁移	56
4.5 化合物晶体中的空位迁移	59
4.6 空位的离化能级与温度的关系	63
4.7 非化学计量比和存在曲线	63

P

5. 填隙原子..... 67

5.1 Weiser 公式..... 68

5.2 介质双能带公式..... 70

5.3 理论和杂质溶解度数据的比较..... 72

5.4 弗仑克尔对的形成焓和辐照损伤阈值的估算..... 75

5.5 自填隙原子和原生杂质之间的相互作用..... 77

5.6 推广到Ⅳ-Ⅳ、Ⅲ-V和Ⅱ-VI族化合物..... 78

参考文献..... 81

1. 引言

1.1 什么是半导体？

金属总是电的良导体，绝缘体总是电的非良导体，半导体则是电导性随以下因素可改变若干数量级的材料：外加电场（如在场效应晶体管中），加入微量浓度的杂质（掺杂）或轻微改变晶格缺陷的密度。因此，很多对其它种类固体来说是属本征性的参数，对半导体则可借调节缺陷的密度及其离化态加以控制。所以，有关缺陷热化学的知识，对认识半导体材料比其它材料更为关键。

半导体通常与其它材料的区别，还在于半导体是靠最近邻原子之间强的有方向性的共价键结合在一起。尽管可以把很多金属和一些强离子化合物（如碱金属卤化物）中的原子或离子看成为硬球体，但对大多数半导体来说，却远不能作这样的近似。许多半导体所特有的性质，就是起因于其键合的共价性。这些性质包括熔化时收缩（但同成分熔体呈金属性）；低温时具有负的热膨胀系数以及在所有温度下均有比较小的热膨胀系数（图1）；硬而脆，位错很难移动；在足够的压力下可相变为更致密的金属相（Goryunova 1965, Phillips 1973a, Van Vechten 1973a）。半导体与大多数金属和离子固体截然不同，因此人们有关金属和离子固体方面的体验，对认识半导体并不总是适用的。

1.2 研究目标

若干年来，作者的研究目标是依据样品的热化学史的知识（半导体如何生长，如何冷却，在制备中经历了什么过程，在这些过程中接触过什么成分，但不考虑异质外延层样品）建立一个确定均匀半导体样品（包括缺陷）的成分和结构的实用方法。在本章中我们将系统论述这一由作者参与发展起来有关半导体材料及其缺陷的热化学问题。

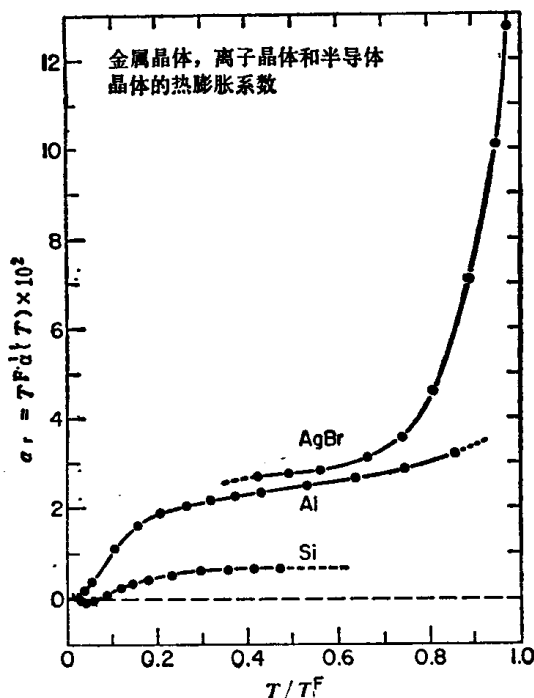


图1 热膨胀系数的相对大小与折合温度 T/T_F 的函数关系
其中 T_F 是金属铝、离子性极强的岩盐结构化合物AgBr和共价键半导体硅三种不同类型固体的同成分熔点（见Zieten 1956, Ibach 1969和Van Vechten 1974 a）

我们将不详述热力学、相的关系等基本原理, 这些在Kröger(1964)和Swalin(1972)的书中已阐明得很清楚了。但在下一节 (§ 2) 我们要讨论确定离化熵、禁带宽度的温度关系以及离化能级等的机理。并将注意到, 研究这些参数可以推断出一个未知缺陷的若干特性。我们不去评述试图通过严格解薛定谔方程来推导出缺陷参数的这一尚处于开发阶段的方法 (Pantelides1978, Bernholc等1978a,b)。相反, 将重点放在叙述缺陷参数的化学方面 (如各种材料中缺陷的形成热、混合热和迁移热) 以及从物理方面去理解这些化学性质和参数大小方面。

读者应该牢记, 除了简单替代式 (浅能级) 杂质外, 大量的能在室温下观察到的半导体中的深能级缺陷并不限于一个元素或一个点阵位置的简单缺陷, 往往还是复合体。即使是最普通的材料中, 围绕着鉴别这些深缺陷和复合中心, 仍然存在着许多矛盾和疑团 (Corbett等1977, Kröger1977, Van Vechten1977a)。看来, 如要估计会存在什么样的缺陷复合体, 它们有多少浓度, 就有赖于知道样品热化学史, 从化学角度来分析已获得的数据, 并从中得出缺陷参数, 这很可能是确定多数这类缺陷本性的最有成效的方法。也就是说人们可以计算出样品中会存在什么样的缺陷, 它们会给样品带来什么样的性质。当这样的计算能够成功地解释用不同的实验技术测量一组相似的样品所获得的全部数据时, 我们就可以得出结论说, 所推测的该种缺陷实际上是存在的。另外一种策略, 即企图根据少数观察结果 (更多的是偏见) 来决定存在什么样的缺陷, 然后再通过一系列实验来弄清这种假设的缺陷的热化学参数, 这对于如在半导体科学技术中通常遇到的那样复杂系统来说, 则往往以失败而告终。

可惜的是, 只确定半导体系统的平衡性质还是不够的。这些材料一般并没有达到我们应用时和进行研究时所加以利用的近平衡状态。几乎所有影响现代集成电路的缺陷都是在加工过程引入的, 位错往往是非平衡缺陷 (Friedel 1967), 很多点缺陷的密度常常是晶体生长速度、生长表面的结晶学取向的函数 (Chernov等1976, Van Vechten1977b)。图2给出Roksnoer等人 (1976) 的数据, 表示在浮区硅中A型和B型旋涡缺陷的密度强烈依赖于晶体生长的速度。这些缺陷的正常密度 (在1~3毫米/分范围内生长的样品中) 比晶体在很低速度下生长时所显示的平衡值大几个数量级。然而, 有趣的是, 当晶体以足够快的速度生长时, 缺陷的密度突然下降几个数量级而达到接近平衡的值。Van Vechten (1975a, 1977b) 用生长面上表面的重构 (也见Rode1974, 1975) 来解释这种随生长速率增加而晶体质量突然改善的现象。表面重构是一级相变, 它在生长的晶体和母相 (即熔体) 之间插入一个表面层相。因为晶体是依靠高度为很多原子层的生长台阶横向传播通过生长面而生长的, 因此这个表面相便随晶体生长而被埋没掉。

此外, 室温时在晶体中所见到的缺陷和它在生长时引入材料的缺陷不一样。在晶体生长的高温下, 离解熵对孤立的点缺陷比对缺陷复合体有利得多, 孤立的点缺陷系指单空位、单填隙原子或单独的替代杂质。而晶体向室温冷却时, 所有的原生生长缺陷都成为过饱和的, 而冷却至很低温度过程中, 肯定说有很多空位和填隙原子仍是可动的 (Watkins 1975, 1977, Lang1977)。在这个阶段中, 可动缺陷到处迁移, 直到它们被俘获束缚于和其它缺陷组成的复合体中。所以, 虽然在生长时空位或填隙原子是引入晶体中的主要缺陷种类, 但在室温下原生样品中都几乎不包含这些缺陷。与此相反, 此时存在的倒是多空位复合体, 由两个空位处于一个反位缺陷两侧所组成的复合体, 空位和填隙杂质原子所组成

的复合体等（如见Corbett等1977, Van Vechten 1975b,c,d; Van Vechten和Thurmond 1976a）。

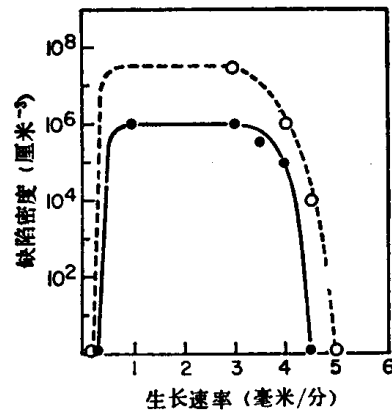


图 2 在区熔硅中发现的A型（黑点）和B型（小圆圈）漩涡缺陷密度与晶体生长速度的关系（数据取自Roksnoer等1976）
在正常生长速度（1~3毫米/分）下获得的这些缺陷的密度比在很慢或很快生长条件下得到的要大得多，这说明这些缺陷由严重非平衡机理导生

总之，有必要了解半导体基体材料及其缺陷的动力学性质和它们的平衡热力学参数。因之，我们必须研究晶体和化合物形核及继续生长的机理，缺陷形成的机理，基体及杂质原子扩散的机理以及缺陷间相互作用及聚团的机理。

鉴于上述困难，当读者了解到作者所预定的目标尚未完全达到以及本书中得出的某些结论仍然遭到争议时（如Van Vechten 1978年讨论的是空位还是自填隙原子在硅中占支配地位就是一个仍在热烈争论的问题）也就不会感到惊奇了。读者还应认识到，仅基本原理处理方法不可能是十分接近这个方法，还需要某种程度的经验，正如Brian Pippard曾经指出的“经验论是一个非常严密的科目”。

1.3 将要尝试的工作

本章的概况如下。我们在§ 2中从半导体物理学家的观点出发研究本课题所必须的热力学参数，包括焓、熵、自由能和薛定谔方程的本征值间的区别。尽管将提到各种各样的反应，如电子—空穴对的产生，缺陷的电离，空位和填隙原子的形成，合金的混合，杂质的混合以及化合物的形成，但重点将放在电子过程而不是原子过程上，熵也是讨论的重点，还将说明计算电子反应熵的简单方法。§ 3将讨论可能用于处理半导体电子结构的近似方法——近自由电子(NFE)近似，几乎无微扰自由离子或紧束缚(TB)近似和Penn模型(PM)。这里应注意，选择参考态具有任意性，由此参考态才可测量热化学能。此外，当估算热化学参数和其它不是由特定波函数决定的，而由整个能带结构平均而决定的性质时，还讨论应用Penn模型近似以及钛金属参考态的方便性。这些问题将以分析替位杂质的分凝系数以及替位型合金的液相线及固相线来加以阐明（液相线和固相线规定了在每个温度下相互处于平衡的溶液和固溶体的成分。在元素熔点和同成分熔点之间的各温度下这些相的成分一般是不同的，同成分熔点一般接近于最高熔化温度和成分。液相线一般在固相线上面，它们二者之间的间隔距离是固溶体由于无序引起的较大扰动的指示）。我们还将讨论反位缺陷的问题，例如在GaAs中一个镓原子占据了砷位，可以把Ga_A看成或者是一个原生缺陷

或者是一个替位型杂质。在 § 4 中我们将考虑空位和它们的复合体。在 § 5 讨论基体和杂质原子二者的填隙原子，以及它们的复合体。

2. 为半导体物理学家写的热力学

原子缺陷包括各种点缺陷（替代型杂质、填隙原子和空位）、线缺陷（位错）和二维缺陷（晶界、结、界面和自由表面），电子缺陷包括激子、自由载流电子或空穴，还有原子缺陷、线缺陷及二维缺陷的各种电离态，把这两种缺陷区分开是有意义的。原子缺陷的密度一般可以远离它们的热平衡值，而电子缺陷的密度则于室温下在外界干扰（注入或光泵激）停止后，很快就达到它们的热平衡值。因此，可以从实验数据推导出电子缺陷的真实热力学参数，而不必象对原子缺陷那样必须花费很大力气来分析其形成动力学。因此，了解所测定的热力学参数的物理意义是必要的。

通常根据禁带宽度来讨论完整晶格的电子缺陷即激子和自由载流子问题，而原子缺陷则要用离化能和能级来进行讨论。但半导体的电子性质和光学性质大多数是由最近邻键合决定而不是由长程有序来决定的。例如，在纯化合物及通常称为“伪二元”的替代型合金如 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 间一般不存在差别；如 ZnS 化合物可以以闪锌矿和纤维锌矿两种晶体结构存在，而这两种相之间的差别是微小的；尽管晶态和非晶态相之间存在的差别主要也是由于在非晶态相的“无规四面体网格”中存在大量的“晶格缺陷”所致。我们将看到两种类型电子缺陷的热力学是十分相同的，它们的有关公式还可以互换应用。在本节，我们将多次地进行这种互换。

2.1 热化学参数不仅仅是薛定谔方程本征值的差别

要记住本章中讨论的诸如禁带宽度和缺陷的形成能或迁移能等热力学参数，不是晶体的任一哈密顿量的任一薛定谔方程的本征值。热力学量总是根据在大系统范围内材料所有可能组态的集合中发生的反应来进行统计学定义的。

为了说明这点，让我们考虑在元素晶体中空位的形成热或焓 $\Delta H_f(V^\times)$ ，其中上脚注 $\times$ 表示空位是以中性离化态产生的。（如果没有有关靠电离形成的自由载流子信息，也即费米能级 E_F 的位置或空位能级和导带或价带间的距离等数据，人们是不能够定义电离物质的形成焓的）。 ΔH_f 是依据过程来定义的，该过程中晶体中原子数应守恒。所以从晶体内部移开而产生空位的原子并没有从固体蒸发掉或熔化掉，而是位移到晶体的表面而再沉积在那里。如果我们考虑任何一个可能发生空位的特定的原子过程，很明显系统的总能量要发生变化，而在产生空位前、后，系统的本征值的差也会改变，这种变化大小不仅取决于体内新生空位的本性，而且还取决于原子位移到表面上的位置。如果把位移的原子孤立地放在一个理想的单一的表面，因而它只能与在它下面的原子形成一个键，此时本征值的改变就要比它移动到表面台阶上的折扭位置情况下大得多，因为后种情况下位移原子可与几个原有原子键合。但样品表面的平整度和取向是和 $\Delta H_f(V^\times)$ 值无关的。对一个相似的大样品整体来说，在表面上无论增加什么，对于样品平均能量的影响是可忽略的。因为样品表面上的点阵数是随线尺度的平方变化，而样品体内的点阵数却是随线尺度的立方变化的。当生成空位时，晶体只是膨胀，但当晶体膨胀时，新的表面点阵数比新的体内点阵数要少点阵总数的立方根倍。

考虑到沿每个立方体棱边上原始原子点阵为 10^7 的简单立方样品的特殊情况，这样一

个样品有 10^{21} 点阵位置和 6×10^{14} 表面点阵位置。假定样品在所有各方向均匀膨胀一个点阵间距,则在每个立方体棱边上有 $10^7 + 1$ 个点阵间距,有 $10^{21} + 3 \times 10^{14} + \dots$ 个体点阵位置和 $6 \times 10^{14} + 12 \times 10^7 + \dots$ 个表面点阵位置。于是以仅增加 12×10^7 个新的表面位置为代价可产生 3×10^{14} 个新的空位。如果我们用 ΔH_i^B 表示因生成空位而增加的能量中的体内贡献部分(它的数值将在第四节中讨论),并用 ΔH^S 表示新的表面位置的平均贡献,则可得

$$3 \times 10^{14} \Delta H_i(V^*) = 3 \times 10^{14} \Delta H_i^B(V^*) + 12 \times 10^7 \Delta H^S \quad (2.1)$$

于是,每个空位的焓增加为

$$\Delta H_i(V^*) = \Delta H_i^B(V^*) + 4 \times 10^{-7} \Delta H^S \quad (2.2)$$

在无限大样品的情况下,表面效应可完全略去,则有

$$\Delta H_i(V^*) = \Delta H_i^B(V^*) \quad (2.3)$$

2.2 半导体禁带宽度是焓差还是自由能差还是其它什么的差?

现在考虑基本禁带宽度 ΔE_{cv} 、自由载流子的热平衡浓度和它们的温度关系。首先我们必须了解禁带宽度的本质,它是否是焓或自由能?它是如何和理想晶体的薛定谔方程的本征值相联系起来的?以及它随着温度 T 的增加而下降的含义又是什么?

事实上 ΔE_{cv} 既是自由能差又是焓差。它是一个化学位;是形成自由电子空穴对 $e^- + e^+$ 的标准化学位(Kittel 1969a, Thurmond 1975)。其中脚注 c 和 v 分别表示载流子在导带和价带边缘时,即在 E_c 和 E_v 处状态的统计分布。这一点是很容易理解的,我们只要列出 e^- 的浓度 $[e^-]$ 乘上 e^+ 的浓度 $[e^+]$ 的积

$$[e^-][e^+] = 4(2\pi kT/h^2)^3 (m_c^* m_v^*)^{1.5} \exp(-\Delta E_{cv}/kT) \quad (2.4a)$$

$$= N_c N_v \exp(-\Delta E_{cv}/kT) \quad (2.4b)$$

在上面的式(2.4a, b)中, h 和 k 为普朗克和玻耳兹曼常数, m_c^* 和 m_v^* 为导带和价带的态密度有效质量, N_c 和 N_v 分别为(与温度有关的)导带边缘分布的 e^- 和价带边缘分布的 e^+ 的有效状态密度。式(2.4a)是物理学家所熟悉的,而式(2.4b)则是化学家所熟悉的。总之式(2.4)是质量作用定律应用于由于激发越过禁带宽度 ΔE_{cv} ,而形成自由载流子对的反应



的一个实例。对任何质量作用方程来说,其指数项中的能量(即自变量的分子)总是被定义为所考虑反应的标准化学位(Kittel 1969a)。于是

$$\Delta E_{cv} \equiv \mu^\circ(e^-, e^+) \equiv \mu^\circ(e^-) + \mu^\circ(e^+) \quad (2.6)$$

式中 $\mu^\circ(e^-)$ 或 $\mu^\circ(e^+)$ 代表从费米海激发而在导带生成一个自由电子或在价带生成一个自由空穴的标准化学位。

标准化学位和总化学位的区别在于前者与存在的原子数有关的混合熵因子,有效状态密度及电子和空穴的自旋简并度无关,上述诸因素已被提出而包含在指数项外的 $N_c N_v$ 因子中。只有对反应所引入的熵变的贡献与浓度无关的部分出现在标准化学位中。这个对系统总熵的贡献与浓度无关的部分即为反应的标准熵。在式(2.5)反应和电子离化或激发反应情况下,对生成离化态或激发态所发生的熵变唯一有意义的与浓度无关的贡献,是来自晶体的点阵振动模和电子或空穴之间的相互作用(Antoncik 1955, Brooks 1955, Van Vechten 1975 e, Heine和Van Vechten 1976)。

任何化学位根据定义应等于当产生一个单位反应产物时的焓变或自由能变化，取决于反应所处的条件。当反应发生于系统的容积和熵被强制保持恒定的情况下，则纯粹只是焓伴随反应而变化。如果反应时温度、压力及任何其它外部因素（电场等）都保持恒定，则只有自由能发生变化。重要的是这两者的变化具有同样的大小。所以，对自由电子空穴对跨越基本禁带宽度的激发这个特殊场合，即式 (2.5) 反应

$$\Delta E_{cv} \equiv \partial H / \partial N(e^-, e^+) |_{S, V} \equiv \partial G / \partial N(e^-, e^+) |_{T, P} \quad (2.7)$$

式中 G 、 H 、 P 、 S 和 V 分别为系统的总自由能、焓、压力、熵和容积， $N(e^-, e^+)$ 为带边缘分布中自由电子空穴对的总数。

现在我们来考虑第二组热力学恒等式，这些式子表明如果禁带宽度 ΔE_{cv} 随温度增加而减少，那么价带与导带之间的焓差必须随着温度的升高而增加而不是减少。由于 ΔE_{cv} 是自由能的增量 ΔG ，当越过基本禁带宽度又一个电子空穴对被激发时，它对温度导数是反应式 (2.5) 的标准熵的负值

$$\partial \Delta E_{cv} / \partial T \equiv -\Delta S_{cv} \quad (2.8)$$

然后，定义 $G \equiv H - TS$ ，即

$$\Delta H_{cv}(T) \equiv \Delta E_{cv}(T) - T \partial \Delta E_{cv}(T) / \partial T \quad (2.9)$$

于是，如果 $\Delta E_{cv}(T) < \Delta E_{cv}(0)$ ，那么 $\Delta H_{cv}(T) > \Delta H_{cv}(0)$ 。这种关系示于图 3 中，图中我们可看到锗的 $\Delta E_{cv}(T)$ 、 $\Delta H_{cv}(T)$ 和 $\Delta S_{cv}(T)$ 的实验值在 0K 和它的熔点之间的范围内的变化 (Thurmond 1975)。

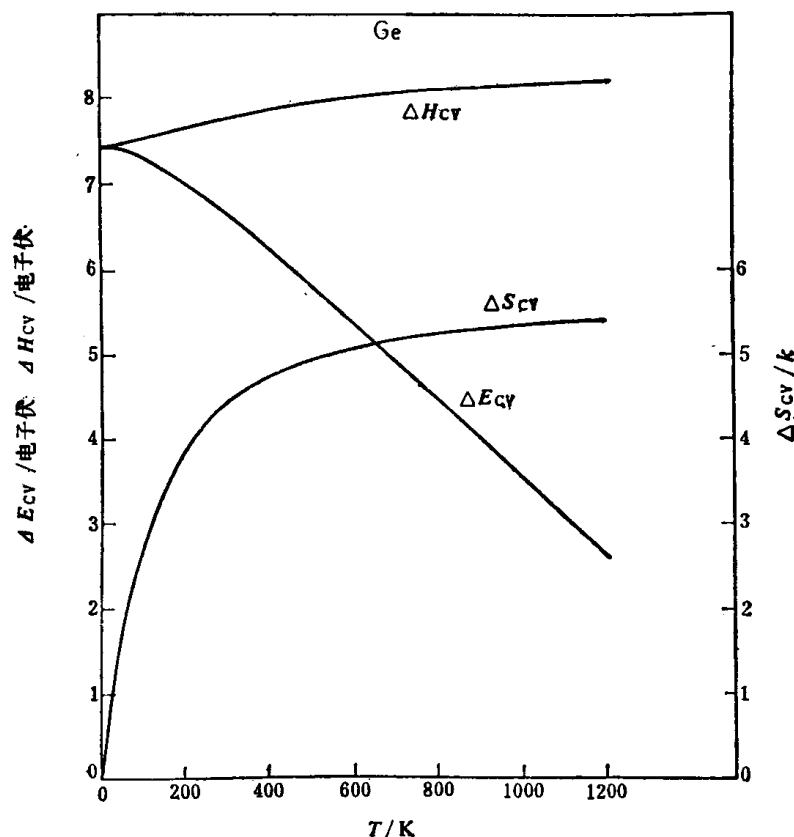


图 3 锗的基本带隙 ΔE_{cv} 随温度的变化情况

ΔE_{cv} 为电子-空穴对产生的标准化学位也就等于自由能。也示出了相应的标准形成焓 ΔH_{cv} 和标准形成熵 ΔS_{cv} 。该图是借自 Thurmond (1975)

在 $\frac{1}{4}\Theta$ 以上 ΔE_{cv} 随温度的变化 (其中 Θ 是德拜温度) 和 Varshni (1967) 的经验表达式相当一致

$$\Delta E_{cv}(T) = \Delta E_{cv}(0) - \alpha T^2 / (T + \beta) \quad (2.10)$$

式中 α 和 β 是经验常数 [没有公布过 Varshni 表达式的证明, 但 Thurmond (1975) 得出一种 β 和德拜温度 Θ 之间的近线性关系]。因为有式 (2.10), 由此推论 ΔS_{cv} 和 ΔH_{cv} 的式子应为

$$\Delta S_{cv}(T) = \alpha T (T + 2\beta) / (T + \beta)^2 \quad (2.11)$$

$$\Delta H_{cv}(T) = \Delta E_{cv}(0) + \alpha \beta T^2 / (T + \beta)^2 \quad (2.12)$$

(见 Thurmond 1975)。表 1 列出了硅、锗、GaAs 和 GaP 的这些热力学参数值。这些参数与 Glassbrenner 和 Slack (1961) (近熔点的热导率), Barber (1967) (用适当的与温度 T 有关的有效质量来得出的 600K 以下的本征载流子浓度)、Lorenz 等 (1968) (868K 以下的光学测量) 和 Panish 及 Casey (1969) (1273K 以下的光学测量) 所获得的高温数据是相一致的 (注意 α 的值用两组单位 k 和 eV/K 分别给出)。

表 1 普通半导体的基本禁带宽度的热力学参数

晶 体	T (K)	ΔE_{cv} (电子伏)	ΔH_{cv} (电子伏)	ΔS_{cv} (k)	α (k)	α ($10^{-4}eV/K$)	β (K)
Si	0	1.170	1.170	0	5.49	4.73	636
	300	1.125	1.201	2.95			
	1685	0.591	1.330	5.1			
Ge	0	0.744	0.744	0	5.54	4.77	235
	300	0.663	0.779	4.47			
	1210	0.260	0.822	5.4			
GaAs	0	1.519	1.519	0	6.27	5.41	204
	300	1.422	1.558	5.25			
	1511	0.799	1.605	6.2			
GaP	0	2.348	2.348	0	6.70	5.77	372
	300	2.271	2.391	4.64			
	1738	1.522	2.494	6.5			

2.3 如何通过热学和光学的实验来测量同一个禁带宽度?

现在我们来阐明光学实验所测定的禁带宽度为什么确等于热力学所定义的产生自由电子空穴对的标准自由能。晶体的基态的焓可表示为

$$H = U = U_e + \sum_i \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2.13)$$

式中的 U 为晶体的内能, 因为 PV 项通常可忽略, 所以 U 实际上就是焓; U_e 为电子对总内能的贡献之总和; ω_i 为晶体第 i 点阵模的角频率; n_i 为该模式的玻色 (Bose)-爱因斯坦函数

$$n_i = (\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1)^{-1} \quad (2.14)$$

式 (2.13) 应对全部点阵模求总和。可以把激发了又一个 e^-e^+ 对的状态写成 (Morgan 等

1968 b)

$$H' = U' = U_e' + \sum_i \hbar \omega_i' \left(n_i' + \frac{1}{2} \right) \quad (2.15)$$

式中的 U' 、 U_e' 、 ω_i' 和 n_i' 表示激发态的相应量。当考察近禁带宽度的光学吸收时，可以决定“无声子跃迁”能量 (Morgan 等 1968)，其中

$$n_i = n_i' \quad (2.16)$$

是反应中 S 守恒的必要条件，于是

$$\begin{aligned} \Delta E_{cv}(T) (\text{光学无声子}) &= U_e' - U_e + \frac{1}{2} \hbar \sum_i (\omega_i' - \omega_i) + \hbar \sum_i (\omega_i' - \omega_i) n_i(T) \\ &= \Delta E_{cv}(0) - \hbar \sum_i (\omega_i - \omega_i') n_i(T) \end{aligned} \quad (2.17)$$

(我们限定晶体容积保持不变，是因为在光跃迁中自然是这样的。所以 $\Delta E_{cv}(0)$ 表示，在 $T=0K$ 下并假定晶体延伸或收缩到和在 T 温度下真实晶格常数同一值时，所得到的禁带宽度值。这个差别一般是很小的)。这样，晶体的自由能便可写成

$$G = U_e - kT \sum_i \ln Z_i \quad (2.18)$$

其中 (Reif 1965)

$$\begin{aligned} Z_i &\equiv \sum_{j=0}^{\infty} \exp \left(-\hbar \omega_i \left(j + \frac{1}{2} \right) / kT \right) \\ &= \frac{\exp(-\hbar \omega_i / 2kT)}{1 - \exp(-\hbar \omega_i / kT)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

是第 i 个点阵模式的配分函数。于是

$$\Delta G_{cv}(T) = (U_e' - U_e) - kT \sum_i (\ln Z_i' - \ln Z_i) \quad (2.20)$$

用

$$\begin{aligned} \ln Z_i' - \ln Z_i &= \hbar (\omega_i' - \omega_i) \partial \ln Z_i / \partial \hbar \omega_i \\ &= \hbar (\omega_i' - \omega_i) \partial \{ -\hbar \omega / 2kT - \ln[1 - \exp(-\hbar \omega / kT)] \} / \partial \hbar \omega_i \\ &= \hbar (\omega_i' - \omega_i) \left(-\frac{1}{2kT} - \frac{\exp(-\hbar \omega / kT)}{1 - \exp(-\hbar \omega / kT)} \right) \\ &= -\hbar (\omega_i' - \omega_i) \left(n_i + \frac{1}{2} \right) / kT \end{aligned} \quad (2.21)$$

可得出

$$\begin{aligned} \Delta G_{cv}(T) &= U_e' - U_e - \frac{1}{2} \hbar \sum_i (\omega_i - \omega_i') - \hbar \sum_i (\omega_i - \omega_i') n_i(T) \\ &= \Delta E_{cv}(0) - \hbar \sum_i (\omega_i - \omega_i') n_i'(T) \\ &\equiv \Delta E_{cv}(T) (\text{光学无声子}) \end{aligned} \quad (2.22)$$

注意用式 (2.16) $n_i' = n_i$ ，来限定点阵熵。

2.4 缺陷电离能级是怎么回事？

施主能级的电离是下列一种反应



将质量作用定律应用于上述反应得到

$$[D^+] = \frac{[D]}{1 + g(D^+) \exp((E_F - E_{D^+})/kT)} \quad (2.24a)$$

式中的 $[D]$ 为所有电荷态中原子缺陷 D 的浓度, $[D] = [D^x] + [D^+] + [D^{+2}] + \dots + [D^-] + \dots$; g 为简并因子; 而 E_{D^+} 则为一次电离施主态的“电离能级”。 E_{D^+} 与一次电离施主态的电离能 $\Delta E_i(D^+)$ 有关, 实际上它是反应 (2.23 a) 的标准化学位, 因此它与自由能和焓两者相等, 可表示为

$$\Delta E_i(D^+) = E_c - E_{D^+} \quad (2.25a)$$

在缺陷 D 仅有 D^+ 和中性态 D^x 两种电离态的简单情况下, g 恰好是 D^x 和 D^+ 简并度之比 (读者须小心, 因为有时也会采用 g 的倒数定义的)。虽然有关这课题的文献是相当混乱的, 但基本的物理概念则是很简单的。在某种惯例中, g 的正确值可应用在 $E_F = E_{D^+}$ 时态的等占据原理而得到。例如, 在简单的替位型杂质的情况下 $g(D^+) = 2$, 因为由于束缚载流子的自旋 D^x 是二度简并的, 而 D^+ 则是非简并的, 见图4。因而在式 (2.24 a) 中, 对 $E_F = E_{D^+}$, 我们得到 $[D^+] = \frac{1}{3}[D]$, 所以一个电离态和两个中性态被占据的数目相等。对替位型受

主杂质, $g(A^-) = 4$, 因为 A^x 有二度自旋简并, 再加上一个价带在 E_v 的简并产生的二度轨道简并, 而 A^- 则是非简并的。但对空位, 由于 V^x 没有束缚载流子, 它就没有自旋简并度, 而 V^+ 和 V^- 两者都是二度自旋简并的, 因而 $g(V^+) = g(V^-) = \frac{1}{2}$ 。等电子杂质受主和施主, 例如在 GaP 中的 N_p 和 Bi_p 都有象空位那样的简并因子 (见图4)。对受主电离能级, 从

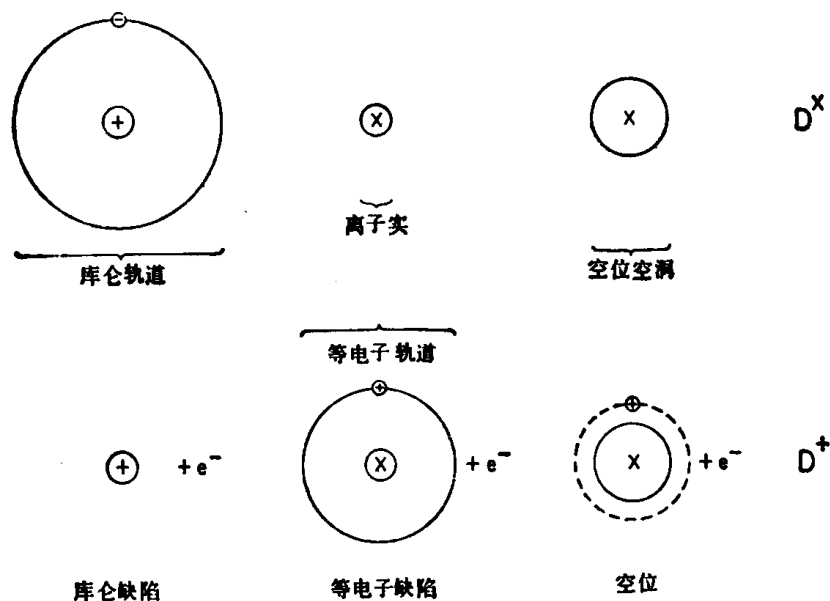


图4 施主电离能级情况下三种不同类型缺陷的图示: 简单的替位杂质、库仑缺陷 (例如在 Si 中的 P_{Si})、等电子替位杂质 (例如在 GaP 中的 Bi_p) 和空位

在电离态, 从中性态得到的 e^- 在整个样品中为非局域化的, 当决定中心的简并时, 不计算在内

(2.23 a) 到 (2.25 a) 的各方程相应被下列的方程所代替



$$[A^{-1}] = [A] / (1 + g(A^{-}) \exp[(E_A - E_F) / kT]) \quad (2.24b)$$

和

$$\Delta E_i(A^{-}) = E_A - E_F \quad (2.25b)$$

施主或受主电离的较高的能级 D^{+2} 或 A^{-3} 等以相似的方式定义和处理。请注意，人们不能定义“中性缺陷的能级”，我们仅能讨论缺陷电离态的能级，因为我们只能依据反应如电离反应 (2.23 a) 和 (2.23 b) 来定义热力学参数。

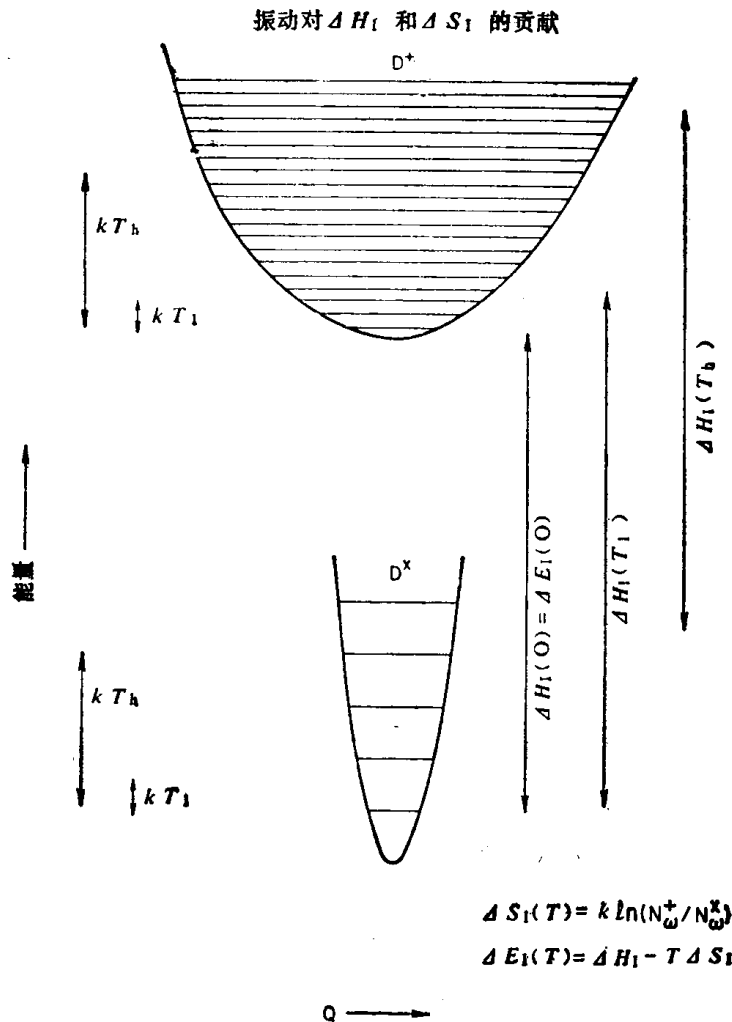


图 5 组态坐标图用以说明：当施主缺陷电离反应的熵是正时在两个态之间的焓差一定随温度的增加而增加并达到一个饱和值而自由能差的降低却没有极限

图 5 以单个组态坐标图的形式来说明某些原子缺陷的施主能级的电离能对温度的依赖关系，假若如 ΔE_{cv} 那样，随温度增加电离能降低，那么电离熵 $\Delta S_i > 0$ ，这就意味着点阵在 D^+ 和相应的 e_c^- 存在时比在 $D^{\times}$ 存在时有较大的熵。正如跨越 ΔE_{cv} 的电子-空穴对被激发时，通常弱化了点阵，降低了它的振动模的能量，同样原子缺陷的电离也弱化了点阵。于是图 5 中示出了，对电离了的电子态来说，图中电子振动能级间的能量间隔比中性电子态的要

靠近些。在温度为0K时，缺陷位于它的电子振动基态，究竟处在那个电子态则是无关紧要的。于是

$$\Delta H_1(T=0) = \Delta E_1(T=0) = \Delta U_{1,e} - \frac{1}{2} \hbar \sum_i (\omega_i - \omega'_i) \quad (2.26)$$

注意，如在式(2.17)中一样，我们已把电离能区分为电子贡献 $\Delta U_{1,e}$ 和点阵贡献，在 $T=0$ 时，点阵贡献仅来自于零点运动。进而可看到，来自点阵的贡献通常为负的量，它使电离能降低到比从电子互作用导出值低。因而，通常所作的计算只考虑电子相互作用的电离能，使 $T=0$ 的实际值估计过高，其偏高量为零点能量移动总和的一半。当然，对整个禁带宽度和缺陷电离能级也会出现同样的情况。

现在来考虑缺陷的两个电子态随温度的变化情况，让我们尝试性作一简谐近似，此时 $\partial U_{1,e}/\partial T=0$ 、 $\partial \omega/\partial T=0$ 和 $\partial \omega'/\partial T=0$ 关系成立。当 T 从0K增加时，电离态的软声子将先被激发而中性态的硬声子后被激发。为了使问题阐明清楚，我们假定熵变是组态坐标图所描绘的单一模式所造成的大变化。当然实际上它是由许多模式的小变化所组成的。在图5中，我们已假设了 $\omega=3\omega'$ 。因而 $\Delta U_{1,e} = \Delta E_1(T=0) + \hbar \omega'$ 。很明显，当 $kT=0$ 时， n 和 n' 两者〔由方程(2.14)用 ω 和 ω' 定义的〕都等于零。但当温度增加时，最初 n' 的增加比 $3n$ 来得快。事实上，当 $kT=\hbar \omega'$ 时， $n'=0.58$ 而 $3n=0.16$ 。于是两态之间的焓差 $\Delta H_1(T)$ 增加了 $0.42\hbar \omega'$ 。当 $kT=3\hbar \omega'=\hbar \omega$ 时， $n'=2.53$ ，而 $3n=1.75$ 。于是 ΔH_1 增加了 $0.78\hbar \omega'$ 。在较高的温度下， $n'(T)$ 的增加相比于 $3n(T)$ 来说就不那么快了；在 $kT=6\hbar \omega'=2\hbar \omega$ 时， $n'=5.51$ ，而 $3n=4.62$ ，于是 $\Delta H_1 = \Delta E_1(T=0) + 0.89\hbar \omega' = \Delta U_{1,e} - 0.11\hbar \omega'$ 。在经典极限的情况下， $kT \gg \hbar \omega$ ， $n \rightarrow kT/\hbar \omega$ 和 $n' \rightarrow kT/\hbar \omega'$ ，于是点阵振动对两个态的总焓或内能的贡献便相等，这样我们就有普遍的结果

$$\Delta U_e(T=\infty) = \Delta H(T=\infty) \quad (2.27)$$

上式在简谐近似情况下对电离能级和禁带宽度来说均是适用的。在本节行将结束时，根据方程(2.52)讨论同位素位移时，将证明硅中接近于 $T=0$ 时，跨越 ΔE_{cv} 的一个对的激发，其零点能的位移约为20毫电子伏。然而与图3或表1对照，我们可决定当从 $T=0$ 到 $T=1685$ K时， ΔH_{cv} 的增加约为160毫电子伏。当然硅在 $T=0$ 和1685K之间存有一定程度的热膨胀，但由于这种影响 ΔE_{cv} 或 ΔU_{cv} 的增加量不足40毫电子伏（该问题的更定量的讨论见表2上方文字）。GaAs晶体膨胀效应具有相反的符号， ΔH_{cv} 的增加约为90毫电子伏；在Ge和GaP中， ΔH_{cv} 随 T 的增加大约与在硅中的相同。 ΔH_{cv} 在熔点时的不确定性约为15毫电子伏，故零点能位移的这样两种估算的差异不能归结为实验的误差。硅中的横向声学声子的平均能量约为8毫电子伏， $\hbar \sum_i (\omega - \omega') = 20$ 毫电子伏的估算相应于这样5个声子

的零点能量，而160毫电子伏的估算相应于40个横向声学声子或几乎是6倍的德拜能量 $k\Theta_1$ 。

当我们讨论 ΔS_{cv} 和 ΔS_1 等的详细计算时，将再次提及这一点。我们将暂时注意到，从液氮温度下同位素位移与从 ΔH_{cv} 随 T 的增加所估算得到的零点能量两个值之间存有差异，这种差异意味着甚至在中等温度下，简谐近似也会导致在这些半导体中出现大的误差。例如室温时，硅的 ΔH_{cv} 的增加少估了50%。注意到非简谐性结果导致每个声子模的晶格内能的预期值超过 kT ，这是很有意义的。当 ω' 模趋向更高的量子能级时它就变得更紧密排