

非晶态半导体 物理引论

陈维基主编

中国学术出版社

内容提要

本书较系统地阐述了非晶态半导体的物理基础和重要的研究课题。作者依据非晶态半导体的分类和结构特点,阐明了定域电子态和能带模型,描述了非晶态半导体的输运性质、光学性质、掺杂效应和 $p-n$ 结、缺陷,表面和界面以及非晶态半导体多层薄膜调制结构等,全书共8章。

本书在总结科研、教学工作的基础上撰写而成,并介绍了国内外新的研究成果以及器件应用前景。可供固体物理等有关专业的大学师生、研究生以及从事非晶态半导体研究和应用的科技人员阅读、参考。

非晶态半导体物理引论

陈坤基 主编

中 国 学 术 出 版 社

北京朝内大街137号

上海中华印刷厂印刷

北京市新华书店

新华书店首都发行所发行

开本 850×1168 1/32 印张12.5 字数325千字

1987年12月第1版 1987年12月第1次印刷

统一书号13262·29 印数 1—4 000

定价 (精)5.50元
(平)4.50元

序

近年来,许多从事非晶态半导体研究和教学工作的同志以及有关专业的学生都迫切希望有一本系统介绍非晶态半导体物理的参考书。正是这种愿望促使作者们编写本书。

本书是作者在南京大学讲课所用的讲义的基础上编写的。全书共分八章,包括非晶态固体的结构、形成和分类;非晶态半导体中的电子态与能带模型;载流子的输运性质和光学性质;非晶态半导体中缺陷、掺杂与 p-n 结;表面和界面;最后简单介绍非晶态半导体多层膜调制结构(超晶格结构)。鉴于非晶态半导体是一门新兴的分支学科,发展迅速。新的研究工作大量涌现,某些理论模型尚待完善,有些实验结果还没有明确的理论解释,所以本书注重基本概念的阐述,也力图介绍已得到科学界确认的理论和实验结果。对有争议的论题读者可根据所列参考文献进行讨论。

本书第四章“非晶态半导体的光电导、光吸收与光致发光”是由刘湘娜同志编写的。

谢希德教授在十分繁忙的工作中审阅了本书的初稿,并提出若干重要的修改意见。冯端教授为本书的编写进行了具体的指导并自始至终给予热情的鼓励和关怀。已故吴汝麟教授生前一直关心本书的编写工作,在内容上提出了许多宝贵的意见。作者在此一并表示深切的感谢。

美国芝加哥大学 H. Fritzsohe 教授为本书编写提供了许多十分重要的参考资料。当他得知本书即将出版时, 1985 年秋又热情地为本书撰写了前言。作者对他的宝贵指导和深厚友谊深表谢意。

黄信凡同志帮助完成了繁重的初稿整理工作。对她的热诚帮助, 在此表示衷心的感谢。

限于作者的水平, 本书无疑有很多缺点、错误和不妥之处, 恳请读者给予批评和指正。

陈坤基

1986 年 9 月于南京

前 言

科学的发展犹如江河之流动，时而潺湲细流，时而汹涌澎湃，滚滚向前。

非晶半导体领域在经历了最近 15 年的迅速发展以后，现已成为凝聚态物理方面最活跃的和最振奋人心的学科之一。虽然玻璃的出现和制造早在几千年前就有历史记载，然而非晶态这个学科，尤其是非晶半导体领域却还很年轻。这是因为在这些材料中没有长程有序和缺乏平移对称性而引起了大量的理论和实验问题。布里渊区、选择定则、对称点群以及与晶体对称性有关的其它理论不再是描述无序非晶材料的手段了，因此人们不得不在没有这些理论的帮助下来建立一套新的概念和理论。

这个领域较之其它领域更是一门实验科学，而实验科学家们所面临的挑战也还是来自这类材料缺乏长程有序这一特点上。这是因为荷电载流子的平均自由程若并不比原子间距大许多，则许多经典的半导体实验或者无法完成，或者失去了它们那种简单明了的说服力。此外，许多光谱技术给出展宽和无特征的光谱，失去许多有助于我们了解晶体电子结构的特征信号。因此，我们常常被我们的实验结果所困惑，不得不比其它的科学领域更为频繁地修正我们的概念和模型。在学习本教科书时，重要的是要牢记你不是在攀登完美无缺的知识的金字塔，相反许多理论都仍处于创建阶段。而随着科研设备的更新和日趋精密，不只是在理论上，而且在实验成果上都会经历巨大的变化。

正由于这个原因，故对教科书和科技文献中所包含的许多内容

和现有的实验数据都必须始终持怀疑和审核的态度，以便为新的观点和更为合理的见解开拓坦途。不妨举个例子：我们至今仍不知道定域态的能量分布 $g(E)$ ，这是因为 $g(E)$ 可能随样品不同而有很大的差异，并且还与掺杂有关，因此 $g(E)$ 的任何图象仅仅只能用来说明物理过程，并不代表真实的态密度。

由于非晶态无序结构不再受结晶条件的约束，因此我们亦不必考虑哪些材料才可以生长出单晶，这样我们就能人工合成各种不同类型的新材料以及奇特的多层结构。这类新型半导体的独特性质与其大面积薄膜涂敷技术结合起来开创了大量的技术应用新领域。在现阶段，研究和发展的许多非晶半导体器件中，最有代表性的是具有极高信息密度的光存贮盘、全息摄影、薄的柔性衬底上生长的廉价光电池，用于激光书写和复印机上的长寿命感光滚筒以及用于大屏幕显示的电子电路。

本书将指导您去熟习非晶半导体领域。在此基础上，你就可以以你的创造和你所开发的新技术去促进非晶态半导体的发展。

Hellmut Fritzsche

芝加哥大学

Foreword

Progress in science is like a stream, sometimes flowing quietly, at other times rushing forward turbulantly.

After a rapid growth during the past 15 years, the field of noncrystalline semiconductors is now one of the most active and exciting areas in condensed matter physics. Even though glasses have been known and have been manufactured for thousands of years, the science of this field, particularly that of noncrystalline semiconductors, is very young. This is because the lack of long range order and the absence of translational symmetry in these materials cause immense theoretical and experimental problems. One has to devise concepts and theories without the help of Brillouin zones, selection rules, symmetry arguments, and other theoretical tools that depend on crystalline symmetry and hence do not apply to disordered noncrystalline materials.

The challenges for experimentalists – this field more than others is an experimental science – stem also from the lack of long-range order. Many

classical semiconductor experiments either cannot be carried out or lose their simple interpretation when the mean free path of the charge carriers is not much greater than atomic distances. Moreover, most spectroscopic techniques yield broad and featureless spectra and lack the distinctive signatures that have helped us understand the electronic structure of crystals. Therefore, we are often baffled by the outcome of our experiments and have to revise our concepts and models more frequently than is necessary in other fields of science. In studying this textbook it is important to keep in mind that one is not learning a finished and completed pyramid of knowledge but instead an evolving set of theories still under construction. Not only theories but also experimental results undergo significant changes as new and more precise tools for investigation evolve.

For this reason textbooks and scientific articles contain many statements and present experimental data that must continuously be questioned and reexamined to clear the path for new insights and a better understanding. To give just one example: we do not know the energy distribution $g(E)$ of the localized gap states, it is likely that $g(E)$ differs greatly between samples and depends on

doping. Hence any graph showing $g(E)$ is used only for explaining a physical process and does not represent actual densities of states.

The lack of crystalline constraints permits one to synthesize an immense variety of new materials as well as exotic layered structures because we are not restricted by what nature permits us to grow in single-crystal form. The unique properties of these new semiconductors, together with techniques for spreading thin films over large areas, open many new possibilities for technological applications. Among the noncrystalline semiconductor devices at one stage of research or development are optical memory disks with extremely high information density, holograms and inexpensive photovoltaic cells on thin flexible substrates, more durable photoreceptor drums for electro-optical laser writing and copying machines, and large area electronic circuits for displays.

This book introduces you to the field of noncrystalline semiconductors so that you can contribute to its growth with your discoveries and by finding new technological applications.

Chen Kun-ji is uniquely qualified to help you understand these new amorphous materials and their electronic and optical properties. He has

made several important contributions to our understanding of hydrogenated amorphous silicon a-Si:H, which is perhaps the most promising and certainly the most actively studied amorphous semiconductor. Several experiments discussed in this book were carried out by him, he studied the effects of the plasma deposition conditions and of doping on the composition and structure of a-Si:H by exploring the temperature dependence of the hydrogen effusion rate, he prepared amorphous semiconductor multilayers (superlattices) and studied their internal stress and their electrical and optical properties. One of his important contributions was the development of the surface acoustic traveling wave method for measuring the sign and the drift mobility of the majority carriers in amorphous semiconductors. This is the only mobility measuring technique that can get this important information in amorphous semiconductor multilayers and very low mobility semiconductors.

I had the privilege of working with Chen Kun-ji between 1981-1982 and 1983-1984 and again in 1985. Together we enjoyed some small successes and learned from our failures. During this time Chen Kun-ji gave numerous lectures at meetings

of the American Physical Society, at international meetings, and at various university and industrial research laboratories. Wherever he went he learned from the scientists who pioneered the field of amorphous semiconductors. This book allows you to share his broad experience and knowledge.

Hellmut Fritzsche
The University of Chicago

绪 论

非晶态半导体发展中的几个重要阶段

大约几千年以前人们就发现了玻璃。在日常生活中,非晶态物质亦比比皆是。但非晶态固体(Amorphous Solids)的研究却是固体物理发展中的一个新领域,迄今为止,系统描述玻璃或非晶态物质特性的专著并不多见。

目前引起广泛重视的非晶态固体约可分为四大类:1.传统的玻璃;2.非晶态合金(或称金属玻璃);3.非晶态半导体;4.高分子聚合物。

非晶态半导体制备方法较简单,且具有不同于晶态半导体的特有的电学和光学性质,因此无论在实验工作还是在理论研究方面都十分活跃,发展也异常迅速。早在五十年代B. T. Kolomiets^[1]就发现硫系玻璃(Chalcogenide glass)呈现本征半导体的性质,而且它的电导率不随掺杂而改变,但当时很少有人注意。1957年,W. E. Spear^[2]报导了他首次成功地测量了玻璃态硒材料的漂移迁移率。约在六十年代初J. Tauc^[3]发表了他对非晶态锗(a-Ge)的研究工作。直到1968年S. R. Ovshinsky^[4]发表了硫系玻璃的开关和存贮效应的专利后,才引起固体物理界广泛的注意。此后,非晶半导体的光存贮效应,成像和光掺杂以及可逆的光致结构变化等一系列有趣的现象虽为非晶半导体的应用提供了可能性,但其机理至今仍未有真正为人们所认识和开发,故它竟发展成为半导体材料科学中的一个新领域。

在非晶态半导体发展过程中,特别是廿年来的历程,有几个重要

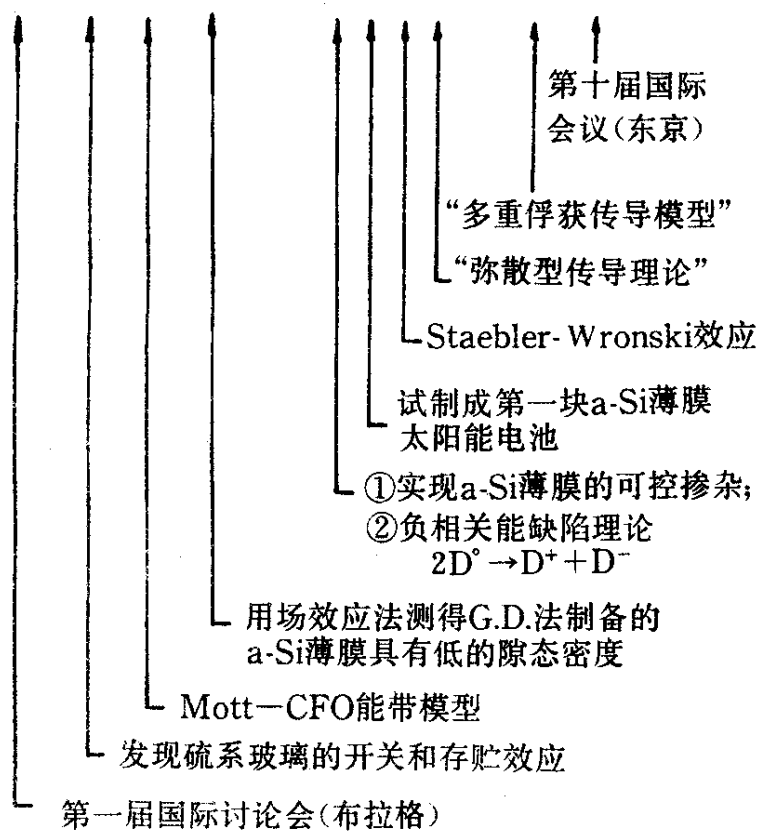
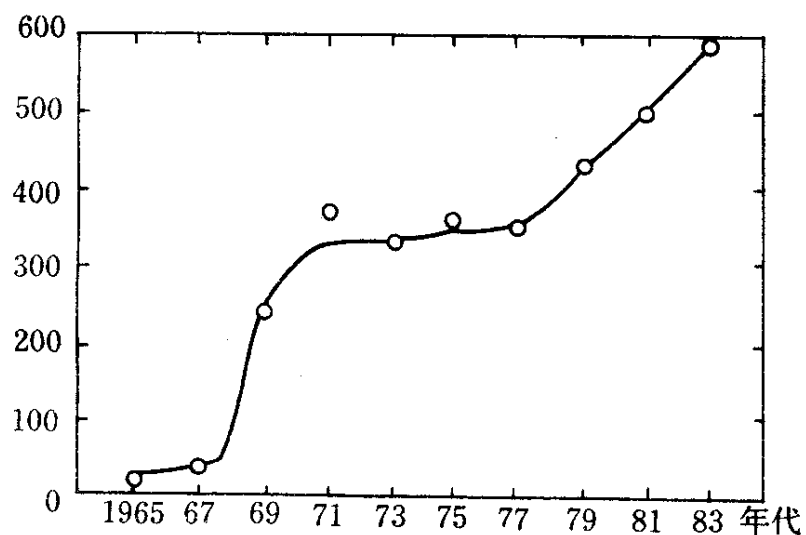
的阶段是值得回顾的,因为它们对这个领域的发展起了显著的推动作用。在这里我们不妨简单地介绍一下,以作为我们学习非晶态半导体物理的入门。

1965年在捷克斯洛伐克的布拉格召开了第一次国际讨论会,交流各国科学家的研究成果,当时虽只有几十个代表参加,但非晶态半导体的研究已引起了人们的重视。如图所示,大约在1967和1969年之间出现了非晶态研究史上第一次大的跃进,当时Ovshinsky^[4]研制成功的硫系玻璃开关和存贮器件引起了固体物理工作者的兴趣。他并且指出,如果能控制无序半导体的结构和组分,即可实现各种各样的新薄膜器件。一年后,N. F. Mott, M. H. Chone, H. Fritzsche和S. R. Ovshinsky在实验和理论分析的基础上,提出了著名的Mott-CFO能带模型^{[5][6]},明确了非晶态半导体能带中迁移率边和指数型带尾定域态的概念,在理论上起着指导作用。1971年W. E. Spear和P. G. LeComber^[7]用场效应测量方法,揭示了由辉光放电法(glow-discharge)制备的a-Si薄膜材料带隙中的态密度较低。在以后的几年中,由于对硫系玻璃的缺陷化学(defect chemistry)有了新的理解,R. A. Street和N. F. Mott用负相关能(U)缺陷理论^[8],而M. Kastner, D. Adler和H. Fritzsche则用他们所提出的变价对缺陷概念^[9]分别从理论上解释了硫系玻璃中的许多奥密的电学和光学性质。

1975年,英国Dundee大学的Spear和LeComber首次成功地对辉光放电法制备的a-Si实现了掺杂效应^[10],获得了n—型和p—型薄膜材料,这展示了a-Si材料应用于器件的可能性,从而使发展迈入了一个新篇章。

如图中的曲线所示,第二个发展浪潮也是与新非晶态半导体器件的应用和推广相联系的。因为在1976年美国RCA公司的D. E. Carlson小组宣称制成了第一个a-Si薄膜太阳电池^{[11][12]}。随后D. L. Staebler和C. R. Wronski又发现了a-Si中可逆的光致电导率变化现象^[13]。在载流子输运性质的研究方面,G. Pfister和

历届国际会议代表人数
(正比于发展速度)



H. Scher 提出了无序固体中的弥散传导(dispersive transport)机构^[14], 而 T. Tiedje 和 A. Rose 则提出了多重俘获(multiple trapping)传导模型^[15]。这些实验和理论深化了非晶态半导体的电导迁移率 μ_0 , 漂移迁移率 μ_d 以及带尾定域态密度等的研究工作。

最近几年来非晶态半导体已应用于制备高信息密度的光存贮盘, 全息摄影以及高分辨率的激光书写和复印机的感光鼓。与集成电路技术相结合 a-Si 薄膜场效应晶体管已成功的用于大屏幕显示。与此同时, 随着非晶态材料制备技术的不断完善和提高, 1984 年美国 Exxon 公司^[16]、Chicago 大学^[17]和日本 Hiroshima 大学^[18]相继报导获得了非晶态半导体多层调制结构薄膜。这一类新型人工合成材料的出现以及它的许多奇特的性质, 使该领域的研究工作进入了探索非晶态半导体异质结界面特性以及低维量子势阱效应的新阶段。

从上面极不全面的回顾中可清楚地看出, 在材料科学的发展中基础和应用研究的相互影响和相互促进是何等的重要。

在本书中, 我们将首先介绍无序结构固体的某些重要概念和分类以及对其结构和缺陷的认识。在第二章中将讨论非晶半导体的电子态与能带模型及研究隙态密度的几种实验方法。第三、四章主要论述载流子的输运性质和光学特性。第五章简述缺陷化学的理论基础及非晶态半导体中的变价对缺陷模型。第六章介绍非晶态中的掺杂效应与 p-n 结以及某些基本的器件物理问题。最后讨论非晶态半导体薄膜的表面和界面物理及非晶态半导体的多层调制结构(非晶态半导体超晶格)。

参考文献

- [1] B. T. Kolomiets, Phys. Stat. Solidi, 7, 359, 713 (1964).
- [2] W. E. Spear, Proc. Phys. Soc. (London), 70, 1139 (1957); D6, 826 (1960).

- [3] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Phys. Stat. Solidi, 15, 627 (1966).
- [4] S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., 21, 1450 (1968).
- [5] M. F. Mott, Phil. Mag., 19, 835 (1969).
- [6] M. H. Cohen, H. Fritzsche and S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., 22, 1065 (1969).
- [7] W. E. Spear and P. G. LeComber, J. Non-Cryst. Solids, 8-10, 727 (1972).
- [8] R. A. Street and N. F. Mott, Phys. Rev. Lett., 35, 1293 (1975).
- [9] M. Kastner, D. Adler and H. Fritzsche, Phys. Rev. Lett., 37, 1504 (1976).
- [10] W. E. Spear and P. G. LeComber, Solid State Commun., 17, 1193 (1975).
- [11] D. E. Carlson and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett., 28, 671 (1976).
- [12] W. E. Spear, P. G. LeComber, S. Kinmoud and M. H. Brodsky, Appl. Phys. Lett., 28, 105 (1976).
- [13] D. L. Staebler and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett., 31, 292 (1977).
- [14] G. Pfister and H. Scher, Adv. Phys. 27, 747 (1978).
- [15] T. Tiedje and A. Rose, Solid State Commun., 37, 49 (1980).
- [16] B. Abeles and T. Tiedje, Phys. Rev. Lett., 51, 2003 (1984).
- [17] J. Kakalios, H. Fritzsche, N. Ibaraki and R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids, 66, 339 (1984).
- [18] M. Hirose and S. Miyazaki, J. Non-Cryst. Solids, 66, 327 (1984).

目 录

序.....	i
前言.....	iii
绪论 非晶态半导体发展中的几个重要阶段.....	1
参考文献.....	4
 第一章 非晶态半导体的结构.....	1
§1.1 非晶态半导体的形成和分类.....	1
1.1.1 非晶固态的形成.....	1
1.1.2 非晶态半导体分类——平均配位数理论.....	2
§1.2 非晶态结构的短程有序.....	6
1.2.1 物质结构的有序和无序.....	6
1.2.2 结构径向分布函数 RDF(r).....	8
1.2.3 衍射实验.....	12
1.2.4 广延 χ 射线吸收边精细结构(EXAFS)分析实验.....	19
§1.3 非晶态半导体结构模型.....	25
1.3.1 结构的基本单元.....	25
1.3.2 微晶模型.....	27
1.3.3 非晶原子团模型.....	28
1.3.4 连续无序网络(CRN)模型.....	30
§1.4 非晶态半导体的原子振动谱.....	32
1.4.1 喇曼散射与声子谱.....	34
1.4.2 局域振动模与红外吸收.....	38
参考文献.....	51
 第二章 非晶半导体中的电子态与能带模型.....	53
§2.1 无序势场中的电子状态.....	53