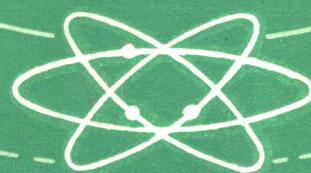


高等学校教材

光 电 材 料

黄 书 万 编



上海科学技术出版社

高等学校教材
光 电 材 料
黄书万 编
上海科学技术出版社出版
(上海瑞金二路450号)
上海新华书店发行 商务印书馆上海印刷厂印刷
开本 787×1092 1/16 印张 11.25 字数 263,000
1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷
印数 1~ 1,000
ISBN 7-5323-0124-9/TN·4(课)
统一书号：15119·2600 定价：2.00 元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校工科电子类专业课教材的编审、出版的组织工作。从一九七七年底到一九八二年初，由于各有关院校，特别是参与编审工作的广大教师的努力和有关出版社的紧密配合，共编审出版了教材 159 种。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应社会主义现代化建设培养人才的需要，反映国内外电子科学技术水平，达到“打好基础、精选内容、逐步更新、利于教学”的要求，在总结第一轮教材编审出版工作经验的基础上，电子工业部于一九八二年先后成立了高等学校《无线电技术与信息系统》、《电磁场与微波技术》、《电子材料与固体器件》、《电子物理与器件》、《电子机械》、《计算机与自动控制》，中等专业学校《电子类专业》、《电子机械类专业》共八个教材编审委员会，作为教材工作方面的一个经常性的业务指导机构，并制定了一九八二年到一九八五年教材编审出版规划，列入规划的教材、教学参考书、实验指导书等共 217 种选题。在努力提高教材质量，适当增加教材品种的思想指导下，这一批教材的编审工作由编审委员会直接组织进行。

这一批教材的书稿，主要是从通过教学实践、师生反映较好讲义中评选择优和从第一轮较好的教材中修编产生出来的。广大编者、各编审委员会和有关出版社都为保证和提高教材质量作出了努力。

这一批教材，分别由电子工业出版社、国防工业出版社、上海科学技术出版社、西北电讯工程学院出版社、湖南科学技术出版社、江苏科学技术出版社、黑龙江科学技术出版社和天津科学技术出版社承担出版工作。

限于水平和经验，这一批教材的编审出版工作肯定还会有许多缺点和不足之处，希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评、建议，共同为提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前　　言

本教材由《电子材料与固体器件》教材编审委员会电子材料与元件编审小组评选审定，并推荐出版。

该教材由成都电讯工程学院黄书万担任主编，成都电讯工程学院曲喜新教授担任主审。编审者均依据电子材料与元件编审小组审定的编写大纲进行编写和审阅的。

本课程的参考时数为 60 学时。全书共六章。重点介绍了光敏元件、光电探测器、发光器件、激光器件、太阳能电池、光纤通信、集成光路及光纤传感器等所用的主要材料的晶体结构、能带结构、光电性能、用途和制造方法。所介绍的材料有锗、硅、碳化硅、砷化镓、锑化铟、磷化镓、磷化铟、硫化锌、硒化镉、碲化镉、碲镉汞、碲锡铅、硫化铅、硒化铅、碲化铅、非晶态硅、非晶态硅氢合金、非晶态硫属化合物半导体、激光材料及光纤材料等。

光电材料这本书属工科电子类高等院校统编教材之一。设立该课程的目的，是想把光电器件、光通讯、集成光路等光电技术所常用的主要光电材料向学生作介绍，让学生学习和掌握光电材料与光电器件的基本理论和制作技术，为如何设计、选用和制造光电材料打下基础。如果单纯从光电器件来分类介绍光电材料，这种阐述方法既不深入又不系统，反而容易重复，因此采用按元素周期表中同族和族间化合物来分类介绍光电材料比较合适。因为同一族的光电材料在结构、性能和制造方法上有很多共同和相似之处，容易系统和深入地介绍。

通过对一些典型材料的分析与讨论，可以明确和懂得许多基本概念、基础理论、新型光电器件结构原理及先进工艺技术。因此书中对光电导效应、光生伏特效应、发光、激光、吸收、折射和辐射等光电现象产生的机理分别作了介绍，书中对光敏元件、探测器、太阳电池、激光器、光通讯、发光管、显示器、光纤传感器等新型器件的原理和结构也分别作了介绍。书中对先进的工艺技术如气相外延、液相外延、分子束外延、金属有机气相化学沉积、热分解、真空蒸发、溅射等也分别作了介绍。总之该书为培养学生独立设计、制造以及选用光电材料与器件的能力提供了有利条件。

本教材在编写过程中多次得曲喜新教授的指教，并在百忙中审阅了此稿，在此表示诚挚的感谢。在编写过程中还得到姜节俭老师和徐泽雨老师的大力帮助，刘苏川同志为该书绘制了图稿，在此表示感谢。

由于资料、时间和水平所限，书中难免有一些缺点和错误，殷切希望广大读者批评指正。

编　　者

目 录

出版说明	§ 4.2 铅的硫属化合物光学性能	112
前言	§ 4.3 气体对 IV-VI 族薄膜的影响	114
第1章 IV 族光电材料.....	§ 4.4 铅的硫属化合物的应用	117
§ 1.1 锗光电材料	§ 4.5 铅的硫属化合物的制造	120
§ 1.2 硅光电材料.....	§ 4.6 铅锡硫属化合物合金	122
§ 1.3 碳化硅光电材料.....	§ 4.7 铅锡硫属化合物合金的应用	124
第2章 III-V 族化合物光电材料	第5章 非晶态半导体光电材料	127
§ 2.1 III-V 族化合物光电材料	§ 5.1 概述	127
§ 2.2 砷化镓光电材料.....	§ 5.2 非晶态半导体材料的结构	127
第3章 II-VI 族化合物光电材料	§ 5.3 非晶态半导体的能带模型	130
§ 3.1 II-VI 族化合物光电材料	§ 5.4 非晶态半导体的电导	134
§ 3.2 硫化锌光电材料.....	§ 5.5 非晶态硅	136
§ 3.3 硫化镉光电材料.....	§ 5.6 硫属化合物非晶态半导体	141
§ 3.4 硒化镉光电材料	第6章 激光和光纤材料	147
第4章 IV-VI 族化合物光电材料	§ 6.1 激光材料	147
§ 4.1 铅的硫属化合物	§ 6.2 光纤材料	159

第1章

IV族光电材料

在化学元素周期表的IV族元素中，目前已找到了四种半导体：锗、硅、碳化硅及具有金刚石形式的碳。前三种在光电子学领域中已得到广泛的应用，而对后一种已经进行了大量的研究，但至今还未找到应用。目前应用的光电器件如光敏二极管、光敏三极管、光电探测器、显示器、太阳电池等，几乎都能用这类材料制造。下面将重点介绍锗、硅及碳化硅的结构、光电性能、应用和制造。

§1.1 锗光电材料

1. 锗的一般性质 锗的晶体是金刚石结构，在 20°C 时，晶格常数为 0.56575 nm ，热膨胀系数为 $0.59\sim0.66\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。在 27°C 时，锗的本征电阻率为 $470\Omega\cdot\text{cm}$ 。当电子和空穴浓度相等时，其数值为 $2.6\times10^{13}\text{ cm}^{-3}$ 。对于较纯的锗材料，其杂质浓度约为 10^{12} cm^{-3} 。有关锗的物理性质列在表1-1中。

表1-1 锗的物理性质

性能名称	性能指标	性能名称	性能指标
材料种类	人工单晶		$6.6\times10^{-5}(300\sim650^{\circ}\text{C})$
相对分子质量	72.60	热导率($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	58.62(298 K)
密度(kg/m^3)	$5.327\times10^{-3}(25^{\circ}\text{C})$	弹性系数(Pa)	$46.05(373\text{ K})$
晶体结构	金刚石晶体	C_{11}	12.98×10^{10}
晶型和空间群	立方晶系； $Fd3m$	C_{12}	5.88×10^{10}
晶格常数(nm)	$0.56575(20^{\circ}\text{C})$	C_{44}	6.73×10^{10}
克氏硬度(kg/m^2)	$(780\pm79)\times10^6\parallel(110)$ $(845\pm26)\times10^6\parallel(112)$	体积压缩系数(Pa^{-1})	1.3×10^{-11}
溶解度($\text{kg}/100\text{ kg水}$)	不溶解(水)；溶解于热盐酸和王水	介电常数	16.1
熔点($^{\circ}\text{C}$)	936	磁化率($\text{m}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}$)	-0.12×10^{-6}
沸点($^{\circ}\text{C}$)	2700	德拜温度(K)	360
熔化热(J/mol)	34750	漂移迁移率($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	
气化热(J/mol)	50.15×10^4	电子迁移率 μ_e	0.39
比热($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$)	360(298 K)	空穴迁移率 μ_h	0.19
电化当量(kg/C)	0.1881×10^{-6}	霍尔迁移率($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	
电极电位	约 $-0.15(\text{H}_2=0.0\text{ V})$	电子迁移率 μ_{eH}	0.395
线膨胀系数(K^{-1})	$6.1\times10^{-5}(0\sim300^{\circ}\text{C})$	空穴迁移率 μ_{nH}	0.34

锗金属在空气中和在常温下是稳定的，但到 $600\sim700^{\circ}\text{C}$ 时便氧化。锗的原子价有二价和四价两种，因此，它有二价化合物和四价化合物。四价化合物有卤化物、氧化物及硫化物等，如 GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 、 GeO_2 、 GeS_2 等。锗的二价化合物如 GeO 、 GeS 等。

2. 锗的晶体结构 在正常温度和压力下，锗的晶体结构是金刚石类型，原子排列的典

型单元如图 1-1 所示。它由面心立方单元中心到各顶角引 8 条对角线，在其中 4 条的中点上各加一原子，这样的结构就称为金刚石结构。每个原子，如图中的 O 原子，有四个最邻近的原子 1、2、3 和 4，它们正好在一个正四面体的顶角位置。它们的排列是一个典型的正四面体，中心原子同四面体各顶点上的原子用四个共价键结合在一起。即是说，中心的锗原子和四面体顶角上每一锗原子二者共有两个价电子，结成所谓共价键。因锗原子有四个价电子，所以每个锗中心原子就拿出四个价电子与周围四个原子组成共价键。

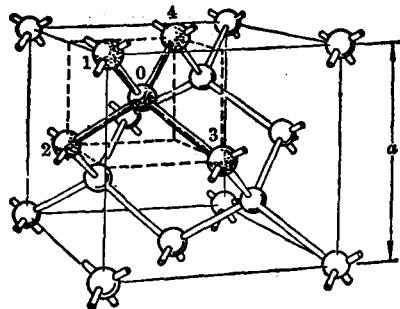


图 1-1 锗的晶体结构

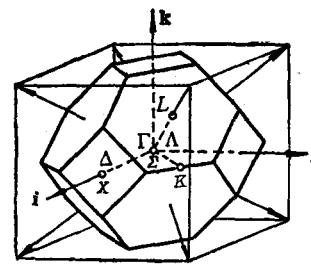


图 1-2 面心立方格子的布氏区

锗的布里渊区同面心立方的布里渊区一样，如图 1-2 所示。面心立方格子的三个基矢量

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{\mathbf{a}}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k}); \\ \mathbf{a}_2 = \frac{\mathbf{a}}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{k}); \\ \mathbf{a}_3 = \frac{\mathbf{a}}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j}). \end{cases} \quad (1-1)$$

它的倒格基矢是

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}); \\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}); \\ \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}). \end{cases} \quad (1-2)$$

式中， \mathbf{i} 、 \mathbf{j} 、 \mathbf{k} 分别代表沿 Ox 轴、 Oy 轴和 Oz 轴的单位矢量； a 为点阵常数。它们空间的倒格矢是

$$\mathbf{K}_n = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}} [(-n_1 + n_2 + n_3)\mathbf{i} + (n_1 - n_2 + n_3)\mathbf{j} + (n_1 + n_2 - n_3)\mathbf{k}] \quad (1-3)$$

式中， n_1 、 n_2 、 n_3 是整数。

面心立方的倒格子是体心立方，因而离原点最近的倒格点有八个，它们的坐标是

$$\begin{aligned} & \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(1, 1, 1); \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(1, 1, \bar{1}); \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(1, \bar{1}, 1); \\ & \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(\bar{1}, 1, 1); \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(1, \bar{1}, \bar{1}); \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(\bar{1}, \bar{1}, 1); \\ & \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(\bar{1}, 1, \bar{1}); \frac{2\pi}{\mathbf{a}}(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}). \end{aligned}$$

它们的中垂面围成一个正八面体，每个面离原点的距离是 $\sqrt{3} \frac{\pi}{a}$ ，这个正八面体的体积是 $\frac{9}{2} \frac{(2\pi)^3}{a^3}$ ，比倒格子原胞体积 $\frac{(2\pi)^3}{\Omega} = 4 \frac{(2\pi)^3}{a^3}$ 大 (Ω 为立体角)。如果考虑次邻近的六个倒格点

$$\frac{2\pi}{a}(\pm 2, 0, 0); \frac{2\pi}{a}(0, \pm 2, 0); \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 2)$$

的相应的倒格矢的垂直平分面，它们截去正八面体的六个顶锥，形成截角八面体，实际为十四面体。截去部分的体积累加等于 $\frac{1}{2} \frac{(2\pi)^3}{a^3}$ 。因而这个十四面体的体积正好等于该倒格子原胞的体积。有关布里渊区的对称点和对称轴的常用符号示于表 1-2 中。 Γ 为布里渊区中心；区边界的正四方形的中心记为 X ；正六角形的中心记为 L ；区边界线的中点记为 K ；区边界角顶记为 W ； Γ 到 X 的连线记为 Δ ； Γ 到 L 的连线记为 A ； Γ 到 K 的连线记为 Σ 。有关这些符号在布里渊区中的位置参见图 1-2。

表 1-2 布里渊区中一些对称点和对称轴的常用符号和坐标

对称点符号	Γ	X	K	L
波矢 k	$\frac{2\pi}{a}(0, 0, 0)$	$\frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$
对称轴上的点的符号	Δ	Σ	A	W
波矢 k	$\frac{2\pi}{a}(\sigma, 0, 0) 0 < \sigma < 1$	$\frac{2\pi}{a}(\sigma, \sigma, 0) 0 < \sigma < \frac{3}{4}$	$\frac{2\pi}{a}(\lambda, \lambda, \lambda) 0 < \lambda < \frac{1}{2}$	$\frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 0)$

如果认为锗的导带底在布里渊区的 A 轴 (即 [111] 轴及其对称的方向) 上，并且导带底附近的等能面的形状是长轴沿 A 轴的旋转椭球。由于锗晶体的对称性，在布里渊区内共有八条等价的 A 轴，分别沿 [111]、[111]、[111]、[111]、[111]、[111] 及 [111] 方向，因而导带底附近等能面也相应有八个旋转椭球，如图 1-3 所示。

有关锗的能带结构的理论，Harman 等人曾经有过详细的研究，其能带结构示于图 1-4，图 1-5，图 1-6 中。图 1-4 是用正交平面波 OPW (Orthogonalized Plane Wave) 法计算的锗的能带结构。图 1-5 为赝势计算的锗的能带 $E_n(k)$ 。图 1-6 为锗的能带极值图。由于具有金刚石结构的锗晶体的布里渊区是一个截角八面体，因而能带各特殊点在布里渊区的位置和坐标通过计算可以得到。上述三个能带图中示出了导带和价带各极值点的 $E(k)$

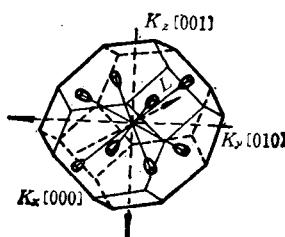


图 1-3 锗的导带等能面

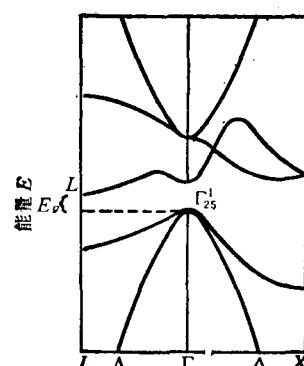


图 1-4 用 OPW 方法计算的锗的能带示意图

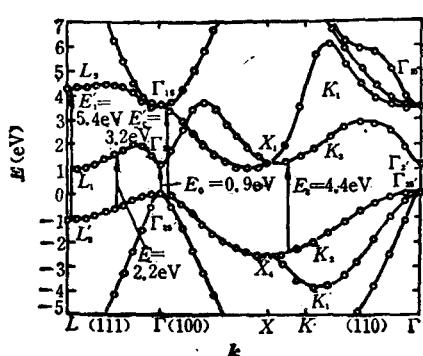
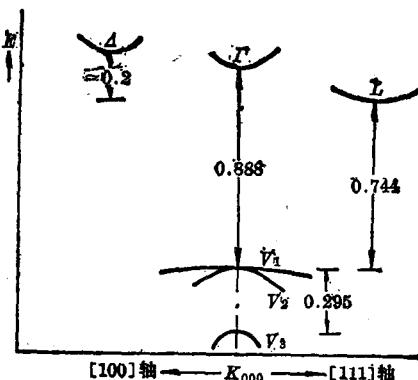
图 1-5 用赝势计算的锗的能带 $E_n(\mathbf{k})$ 

图 1-6 锗的能带极值(4.2 K)

值、布里渊区位置和坐标。价带顶在布里渊区中心 Γ 点, 其坐标为 $\frac{2\pi}{a}[0, 0, 0]$ 。导带底在布里渊区界面的六角中心 L 处, 即在布里渊区中心 Γ 点和 L 点的连线的 Δ 轴($[111]$ 轴)上, 该点的坐标为 $\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 。它距价带顶的能量为 0.744 eV(4.2 K)。在布里渊区中心 Γ 点出现较低能级点, 该点的坐标为 $\frac{2\pi}{a}(0, 0, 0)$, 它距价带顶的能量为 0.888 eV(4.2 K)。另外, 在布里渊区界面的正方形中心 X 与区中心 Γ 的连线 Δ 轴($[100]$ 轴)上, 出现能量较低的极值点, Δ 点的坐标为 $\frac{2\pi}{a}(\delta, 0, 0)$, 其中 $0 < \delta < 1$ 。该点距价带顶的能量为 0.944 eV(4.2 K)。在图 1-5 中还可看出, 在导带底或导带极小值附近, $E(\mathbf{k})$ 关系曲线象一个山谷, 因此常称锗的导带具有多谷结构。为了简单清楚起见, 把锗的能带极值单独绘制于图 1-6 中。

价带极大值位于布里渊区中心 $K=0$ 处。它的等能面近似地成球面形。同时发现三条清晰的 V_1 、 V_2 和 V_3 带, 其中 V_1 和 V_2 在 $K=0$ 点是简并的, 但能级的曲率半径不同, 因而有效质量亦不相同, V_1 是重空穴带, 重空穴质量为 $\sim 0.32 m_0$ 。 V_2 是轻空穴带, 轻空穴质量为 $0.042 m_0$ 。第三条带 V_3 是自旋-轨道相互作用而分裂出来的带, 它的能面呈球面形状, 其有效质量为 $0.077 m_0$ 。从价带间的跃迁吸收和红外吸收的实验和计算得知, V_1 和 V_3 的间距在 77 K 时为 0.295 eV, 在 300 K 时为 0.28 eV。这个值是比较大的, 故在常温下对这个带上的任何载流子的影响均不考虑, 因为从分裂带至导带的跃吸收的测量中发现, 自旋-轨道分裂带在 4.2 K 和 300 K 温度之间并没有重大的变化, 而且分裂带随压力的变化也很小, 可以略去。价带的电导主要是由重空穴提供, 但低百分比的轻空穴具有很高的迁移率($\sim 1.200 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), 因而在有磁场存在时, 它们在运输过程中的作用就很重要了。

图 1-6 中 V_1 、 V_2 两带在 $K=0$ 简并, 其等能面并非完全球面, 而是“扭曲”形状, 根据半导体能带模型的计算方法, $E(\mathbf{k})$ 关系可以表示为

$$E_{1,2} = E_V - \frac{\hbar^2}{2m_0} [AK^2 \pm \sqrt{B^2K^4 + C^2(K_x^2K_y^2 + K_y^2K_z^2 + K_z^2K_x^2)}] \quad (1-4)$$

式中, A 、 B 、 C 为常数; m_0 为电子的惯性质量; K_x 、 K_y 、 K_z 为 K 空间坐标系; E_V 为价带顶的能量; 根式前取正号为轻空穴带, 根式前取负号为重空穴带。

图 1-6 中 V_3 能带, 其等能面在 K 空间原点附近近似为球面, 其 $E(\mathbf{k})$ 关系表示为

$$E_g = E_v - \Delta_{so} - A \frac{\hbar^2 K}{2m_0} \quad (1-5)$$

式中, Δ_{so} 称为自旋-轨道裂距, 其数值为 0.295 eV(4.2 K)。有关 A 、 B 、 C 系数的数值列于表 1-3 中。

导带的最小值是在沿着 [111] 方向的 L 点处, 逐次增高的导带极小值沿着 [100] 方向发生在区中心 Γ 点和 Δ 点处。从价带顶向 L 点的跃迁称为间接跃迁。从价带顶向 Γ 点的跃迁称为直接跃迁。这两种跃迁所需能量或者说这两种跃迁能级的能量差称为间接能隙和直接能隙。

从无应变样品的吸收测量得知, 在 0K 时, 间接和直接能隙分别为 0.744 eV 和 0.888 eV; 在 300 K 时, 为 0.663 eV 和 0.802 eV。 Γ 点高出 L 点约为 0.14 eV。

无论直接能隙和间接能隙都要随温度和压力发生变化。

当温度高于 150 K 时, 间接和直接能隙随温度的变化近似地为线性, 如在 200~300 K 范围内分别为

$$\text{间接: } \frac{\partial E_g}{\partial T} = -3.8 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$$

$$\text{直接: } \frac{\partial E_g}{\partial T} \approx -4.2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$$

当温度低于 150 K 时, 温度降低能隙增加不快。

间接能隙和直接能隙随压力的变化, 常用压力系数来表示。间接能隙和直接能隙的压力系数分别为

$$\text{间接: } \frac{\partial E_g}{\partial P} = 5 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$$

$$\text{直接: } \frac{\partial E_g}{\partial P} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ eV/Pa}$$

1966 年赫曼等人从能带结构计算推出 $\Delta-L$ 在 0K 时为 0.24 eV。1968 年有人在温度为 300 K 下测量压力对锗 pn 结的影响时, 发现 Δ 点的导带极值比 L 点的极值高 0.18 ± 0.01 eV。由此结果后来就导出了 $\Delta-\Gamma$ 为 0.04 eV。这一实验结果为在 4.2 K 温度下对锗二极管的隧道电流的测量所证实。

表 1-3 锗的有效质量

布里渊区位置		有效质量	温度 (K)	来源
导带	L 点	$m_t = 0.08152 \pm 0.00008 m_0$	1.4	(a)
		$m_L = 1.588 \pm 0.005 m_0$	1.4	(a)
	Γ 点	$m^* = 0.036 m_0$ (理论)	0	(b)
		$m^* = 0.037 m_0$ (实验)	4.2	(b)
	Δ 点	$m^* = 0.042 \pm 0.005 m_0$	300	(c)
		$m_t = 0.20 m_0$	0	(d)
		$m_L = 0.80 m_0$	0	(d)
价带	Γ 点	$A = 13.27 \pm 0.025$	1.4	(a)
		$ B = 8.63 \pm 0.12$	1.4	(a)
		$ C = 12.4 \pm 0.25$	1.4	(a)
	Γ 点 (分裂带)	$m^* = 0.072 m_0$ ([111] 方向)	0	(e)
		$m^* = 0.083 m_0$ ([100] 方向)	0	(e)
		$m^* = 0.084 m_0$ (未专门定向)	0	(c)

关于锗能带各点的有效质量示于表1-3中，为了便于比较，同时列出了理论值和实验值。表1-3中， m_L 、 m_t 分别为电子沿椭球长轴和短轴的有效质量；(a)为Frank等人1961年得出的结果；(b)为Fawcett 1965年得出理论结果，同年Zkerding从带间磁吸收结果得出；(c)为1966年Groves从带间磁-电-反射比得出；(d)为Cardona 1966年用K.P微扰法计算得出；(e)为Fawcett 1965年从E-K曲线导出。

3. 锗的光学性质

(1) 锗的折射率 锗的折射率人们已经进行了精确的测量。1957年Calzberg和Villa

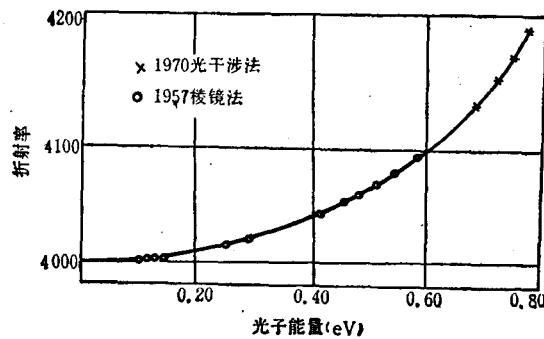


图1-7 在300K时锗的折射率

等人用棱镜法测出了在300K温度的不同光子能量下的折射率，其结果示于图1-7中。他们的样品是用单晶锗，把锗切成表面积为 $4 \times 4.5 \text{ cm}^2$ 和折射角为 11.8° 的棱镜。1970年Trappeniers、Vetter和Bruin等人用光干涉法测量锗的折射率。当光线平行入射于锗晶体时，在晶体的内部产生多次反射，而在反射和透射的光束中，在选择的波长上出现相长或相消的干涉条纹，他们利用较早的数据来判别这些干涉条纹，这样就避免了由于波长非线性变化的色散项引起的任何误差。干涉法测量对接近能隙波长的曲线作了补充。这种方法测量的结果也同时示于图1-7中。对于光子能量高到27eV的折射率数据，可从分析反射率的测量结果和采用色散方程得到。锗的折射率色散公式为：

$$n = A + BL + CL^2 + DL^3 + EL^4 \quad (1-6)$$

式中， $L = \frac{1}{\lambda^2 - 0.028}$

A、B、C、D、E为材料的比例常数，分别为：

$$A = 3.99931$$

$$B = 0.391707$$

$$C = 0.163492$$

$$D = -0.0000060$$

$$E = 0.000000053$$

折射率与压力的关系用压力系数表示，即为：

$$\text{折射率压力系数} = \frac{1}{n} \frac{dn}{dP} (\text{Pa}^{-1}) \quad (1-7)$$

式中，n为折射率；P为压力(Pa)。

在给定的光子能量下，当压力从较低加至 10^8 Pa 时，折射率压力系数为：

$$0.525 \text{ eV} \quad -1.70 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$0.775 \text{ eV} \quad -3.12 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

折射率与温度有关，一般随温度的增加而增加。在波长为 $2.25 \mu\text{m}$ 时，折射率随温度的变化为：

$$\frac{dn}{dT} = 5.25 \times 10^{-4} / ^\circ C$$

折射率与禁带宽度(E_g)的关系为

$$E_g \cdot n^4 = \text{常数} \quad (1-8)$$

折射率随温度的变化, 主要反映在禁带宽度随温度的变化上, 由(1-8)式两边取对数, 然后微分得到

$$\frac{dE_g}{E_g dT} = -4 \frac{dn}{n dT} \quad (1-9)$$

所以, 折射率的温度系数可以表示成禁带宽度的温度系数, 即为

$$\frac{dn}{n dT} = -\frac{1}{4} \frac{dE_g}{E_g dT} \quad (1-10)$$

(2) 锗的吸收 图1-8(a)示出了锗在20 K时吸收限的测量结果, 吸收系数直至 4000 cm^{-1} 。在光子能量为0.885 eV时, 可以清楚地看到直接跃迁的吸收开始, 并且出现明显的直接激子峰。更细致的描述吸收的情况示于图1-8(b)中, 可以看到由于间接跃迁引起低的吸收区, 并且在77 K时该图出现了四个吸收阈, 可以解释为包括吸收和发射声子的跃迁以及包含两个声子能量的间接跃迁, 所以有四个阈。表1-4示出了锗的跃迁阈能值。

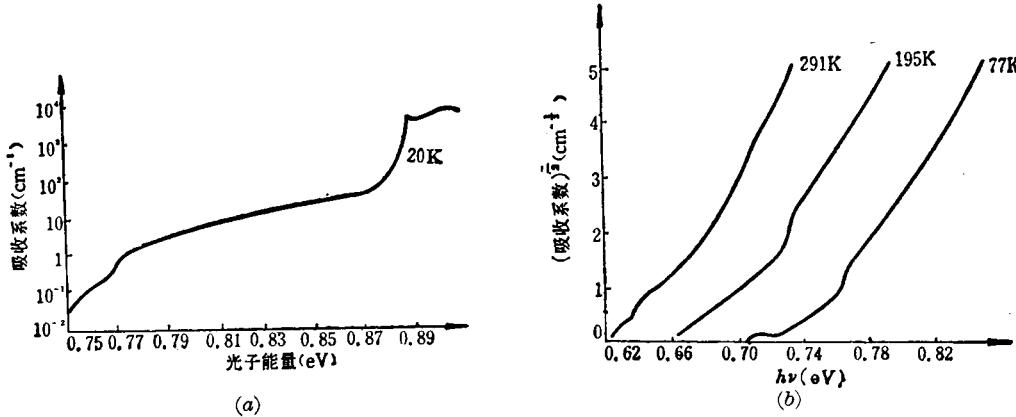


图1-8 锗的吸收限

(a) 在20 K时不同光子能量下锗的吸收限; (b) 在77 K、195 K和291 K的温度下锗的吸收限

表1-4 锗的跃迁阈能

跃迁型式	300 K (eV)	77 K (eV)
间 接	0.62	0.72
直 接	0.81	0.88

由于锗是容易得到纯净的晶体并且可以控制掺杂, 所以人们对于锗的研究很广泛。对于间接和直接跃迁两者来说, 吸收的“增宽”起因于从激子状态进入主能带的载流子的散射(由晶格振动引起的)。研究吸收中还发现, 在给定温度时, 从分裂带 V_3 跃迁的吸收大约比从 V_1 和 V_2 的价带跃迁的吸收要宽一个量级。这是由于有较大量利用态(指 V_1 和 V_2 两能带)所致, 因为空穴有可能被散射进入这些态。

在含有大量中性杂质的晶体中也作了吸收限的研究。中性杂质的影响是把间接吸收限

移至较低能量。如在锗中引入 10^{19} cm^{-3} 的 Sn 原子，则发生 0.01 eV 的移动。这个数值太大以致不能认为只是晶格常数的改变，而提出了是替代式杂质重要地扰动周期性晶格势所致。以后又有人得出了掺 Sb 的类似结果，即掺入 $3 \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的浓度，则发生 $6 \sim 8 \text{ meV}$ 的能量移动。

在不同温度下，对锗进行透射测量，其结果示于图 1-9 中，发现锗加热后，吸收曲线向左上方移动，并且它们在很宽的吸收值范围内是重迭的。图中的移动按 $\frac{dE}{dT} = -4.4 \times 10^{-4} \text{ eV}/\text{°C}$ 的大小移动。

有人认为，在温度低于 200 K 时，吸收限的位置正比于温度的二次方。吸收限的这种非线性移动可能和结晶的非线性热膨胀系数有关。在温度高于 200 K 时，该移动为一常数，其值为

$$\frac{dE}{dT} = -3.7 \times 10^{-4} \text{ eV}/\text{°C}$$

吸收限随压力发生移动，其移动的数值为 $(8 \pm 1) \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$ 。它是从压缩率和热膨胀系数的比值得出，这个移动相当于热膨胀项：

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_d = -1.5 \times 10^{-4} \text{ eV}/\text{°C}$$

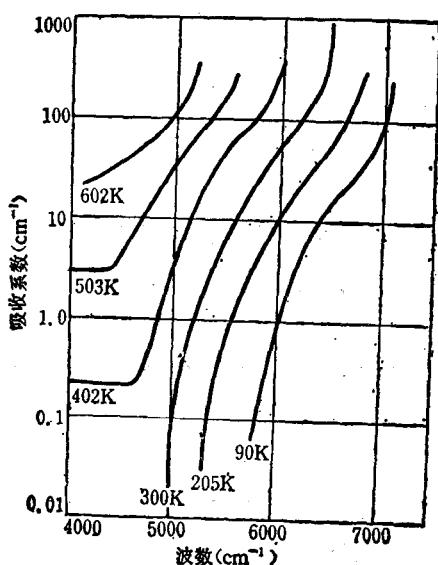


图 1-9 锗的吸收与温度的关系

式中， d 表示直接能隙情况下。

有人对 $12 \mu\text{m}$ 波长以下的锗的自由载流子吸收进行了测量，在除去与频率无关的吸收之后，余下的吸收在 $5 \sim 12 \mu\text{m}$ 范围内近似地正比于波长的二次方。

n 型 Ge 的自由载流子的吸收，在 $5 \sim 38 \mu\text{m}$ 波长范围内，对于 78 K 和 450 K 之间的温度范围进行了研究。在低温时所有样品中（载流子浓度在室温时是在 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 至 $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 之间）吸收系数与波长的依从关系近似地是 λ^3 ，表示有电离杂质的散射存在。在较高温度时，观察到与波长接近平方关系。

P 型锗中的吸收主要由三条支带所引起的带间的跃迁来决定，因此它有三条吸收带，如图 1-10 所示（图中实线为理论值，虚线为实验值），其带的峰值是 $3.4 \mu\text{m}$ 、 $4.7 \mu\text{m}$ 和 $15 \mu\text{m}$ 。这个波长对应于以下跃迁：

- ① $3.4 \mu\text{m}$ 、 0.87 eV ，从 V_3 带至 V_1 带；
- ② $4.7 \mu\text{m}$ 、 0.27 eV ，从 V_3 带至 V_2 带；
- ③ $15 \mu\text{m}$ 、 0.08 eV ，从 V_2 带至 V_1 带。

如果所有跃迁都有极大值，而且几乎在同一吸收系数上，则 ② 和 ③ 的跃迁能量的总和等于 ① 的跃迁能量。

图 1-10 中，纵坐标为吸收系数截面，它表示单位粒子的吸收系数 (cm^2)，可用符号

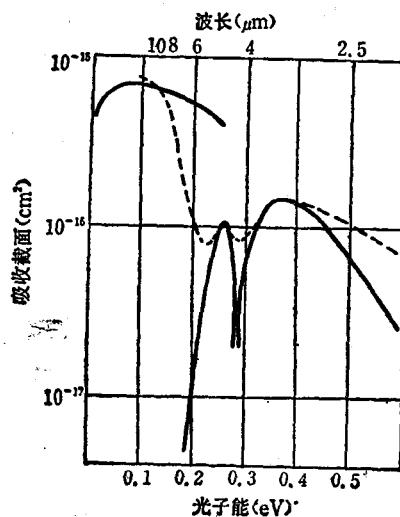


图 1-10 锗的自由空穴吸收

$\frac{\alpha}{N}$ 表示; α 为吸收系数(cm^{-1}), N 为载流子浓度(cm^{-3})。

锗的晶格吸收已由 Collins、Fax 及 Fam 等人测得, 其结果示图 1-11 中, 主带在 $29 \mu\text{m}$ 处, 室温吸收系数达 26 cm^{-1} 。这些带对高至 10^{18} cm^{-3} 的杂质和高至 10^{18} cm^{-3} 的缺陷不敏感, 并且还指出吸收的温度依赖关系和标出的原子热位移的平均平方值一致, 因此证明该吸收是由晶格的振荡引起的。

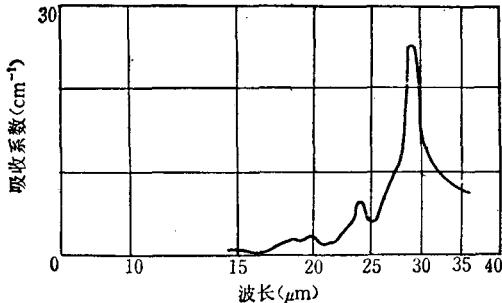


图 1-11 锗中晶格振荡的红外吸收光谱

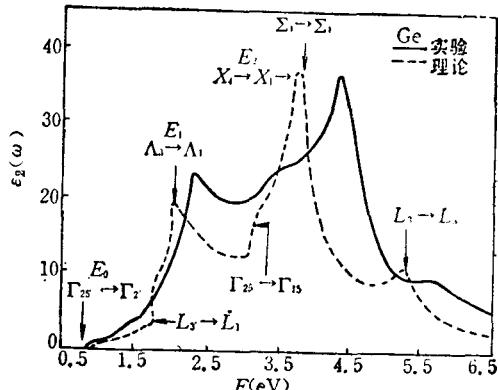


图 1-12

(3) 锗的反射 在高于能隙的能量下测量锗的反射率。图 1-12 为 Ge 的光谱, 实线是实验曲线, 它是根据测得的反射比 [即利用色散关系的公式导出介电系数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$] 的数据画出来的, 它表示了光谱的大体特征。这些特征是: ① 直接跃迁出现在 $E_0=0.8 \text{ eV}$ 处; ② $E_1=2.1 \text{ eV}$ 附近有一陡峭的吸收限; ③ $E_2=4.4 \text{ eV}$ 附近有一个高峰。

在 E_0 处的直接跃迁阈与 $\Gamma_{25} \rightarrow \Gamma_2$ 的跃迁有关(见图 1-5), 对 $m_v \gg m_e$ 的情况, 其跃迁强度与 $m_v^{1/2}$ 成正比, Γ 点的有效质量正是属于这种情况, 锗的导带有效质量只有 $0.038 m_0$, 所以使得 E_0 吸收限较弱。

E_1 吸收限比 E_0 吸收限强约 50 倍。图 1-12 中的理论曲线是根据锗的能带(图 1-5)和赝势形状因子得到的波函数计算出来的, 因为理论曲线与实验曲线符合得较好, 以至于可以检验计算出来的能带, 和阐明 $E(K)$ 中 $\nabla_k E = 0$ 的各个临界点的位置和性质。这些临界点能够表明 E_1 吸收限的陡峭程度和大小。结果看出, 在 2.1 eV 附近存在鞍点吸收限, 由于它对应的导带和价带中的载流子的有效质量比 E_0 阈处的质量大得多, 故吸收限变得陡峭和在 2.1 eV 处上升到一个很高的数值。经证实, 2.2 eV 的峰起因于 [111] 方向上的 L 点上的跃迁所引起。

当 $\epsilon_2(\omega)$ 达到最高值时, 对应于 E_2 峰, 光谱结构阈值开始于 4.0 eV , 随后在 4.3 eV 处上升到一个鞍点吸收限, 接着, 由于 4.4 eV 的第二处的第二个鞍点吸收限的影响, 而使吸收谱迅速下降。因此 E_2 峰是由两个鞍点吸收限的偶然会合形成的。

表 1-5 列出了在实验上观察到的跃迁能量与它们在布里渊区指定的位置。

用电-反射比实验能以较大的分辨率观察到反射率峰, 可揭示直接能隙跃迁的自旋轨道的分裂。

(4) 锗的本征光电导 锗在光的照射下, 从 $1 \mu\text{m}$ 的波长到吸收限, 其量子效率等于 1, 亦即每一个吸收的光子产生一个电子-空穴对。该测量从紫外区直至 $0.5 \mu\text{m}$, 量子效率实

[表 1-5 锗的反射实验中观察到的高能跃迁

能量(eV) 布氏区位置	能量(eV) 布氏区位置
0.8 $\Gamma_{25}' \rightarrow \Gamma_2$	4.3 $X_4 \rightarrow X_1$
2.2 $L_3' \rightarrow L_1$	4.4 $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$
2.3 $\Delta_3 \rightarrow \Delta_1$	5.7 $L_3' \rightarrow L_3$
3.2 $\Gamma_{25}' \rightarrow \Gamma_{15}$	

质上还是等于 1 的。然而对于更短的波长，吸收随光子能量线性增加，比例常数为每电子-空穴对 2.5 eV。

用光-电磁效应对近似本征材料的光谱灵敏度进行测量，其结果示于图 1-13 中，从图中看出 $\lambda_{\frac{1}{2}} = 1.62 \mu\text{m}$ 。从光电磁效应的理论得知，这个波长相当于吸收系数和两极扩散长度的乘积等 1 时情况。 $\lambda_{\frac{1}{2}}$ 点是指短路电流为其短波长处的数值之半的点的波长。

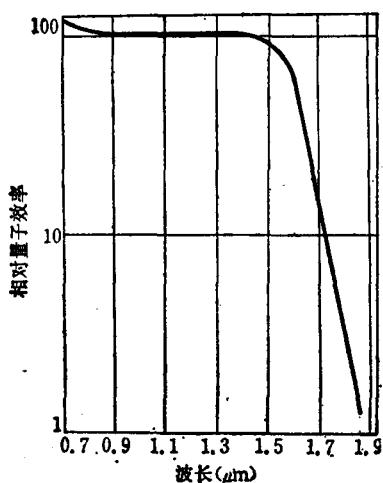


图 1-13 锗的光电磁效应的光谱关系

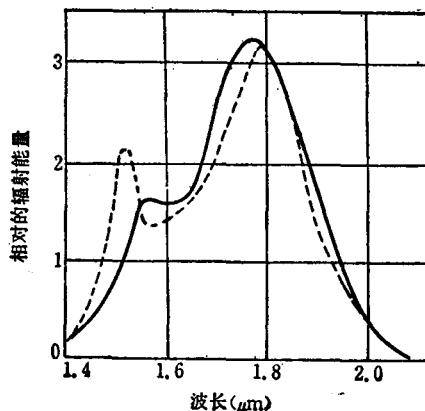


图 1-14 锗的复合辐射

(5) 锗的复合辐射 研究锗的非平衡载流子的复合辐射系数，对很薄的样品进行测量，测出有两个峰，一个是 $1.8 \mu\text{m}$ ，另一个是 $1.5 \mu\text{m}$ 。这两个峰分别相当于间接跃迁和直接跃迁。图 1-14 示出了锗的复合辐射，实线为理论值，虚线为实验值。

4. 锗的应用 锗单晶和锗单晶掺杂是一种很好的光电探测器材料，可以用它制作耗尽层光电二极管，如 pin 型光电二极管、pn 结光电二极管、异质结光电二极管。还可用它制作雪崩光电二极管、光子牵引探测器、光电晶体管(pnp 型)、光电池，且是激光窗口材料。

(1) 非本征激发的锗光电探测器 在锗中有意加入一些杂质可以很好地控制锗探测器的光学和电学特性。锗的各种掺杂剂的杂质能级、工作温度、长波限、截止波长、峰值探测率、响应时间均列于表 1-6 中。掺杂锗探测器响应曲线示于图 1-15 中。

表中所列的掺杂剂是有意加入的，而不是残留杂质。当要利用较深杂质能级时，需要加入补偿小密度的残留浅杂质使它象锗一样均匀。掺杂具有减小响应时间的作用，并使之较少地依赖入射光子的强度。虽然由于探测器的电阻值通常在兆欧范围，RC 时间常数在实际上可能是一个限制，但掺杂型的锗探测器要得到很快的响应时间是很有潜力可利用的。

表 1-6 掺杂型锗探测器的性能指标

探测器		杂质电离能级*(eV)		工作温度(K)	长波限(μm)	截止波长(μm)	峰值探测率(cm·W⁻¹·Hz⁻¹)	响应时间(s)
		受主	施主					
I 族	Ge:Cu	0.04, 0.33, 0.26(c)		4.2	27	3.10	5×10^{10}	$< 10^{-6}$
	Ge:Ag	0.13, 0.28(c) 0.01(c)				9.5		
	Ge:Au	0.16 0.20 0.04(c)	0.05(V)		77	8	1×10^{10}	5×10^{-8}
	Ge:Li		0.0093					
II 族	Ge:Zn	0.075 0.095		4.2	40	-1	5×10^{10}	$< 10^{-6}$
	Ge:Cd	0.052 0.16			20	25	4×10^{10}	$< 10^{-6}$
	Ge:Hg	0.087 0.23			38	14	4×10^{10}	$< 10^{-6}$
III 族	Ge:Al	0.0102						
	Ge:B	0.0104						
	Ge:Ga	0.0108					21×10^{11}	10^{-8}
	Ge:In	0.0112						
V 族	Ge:P		0.0120					
	Ge:As		0.0127					
	Ge:Sb		0.0096		155		10^{11}	
VI 族	Ge:S		0.18					
	Ge:Se		0.14 0.28					
	Ge:Te		0.11 0.30					
	Ge:Si-Au			50	10.3		8×10^9	$< 10^{-6}$
	Ge:Si:Zn			50	13.8		1×10^{10}	$< 10^{-6}$

* 受主能量是从价带顶度量,除非注明 C(C 为导带)。

施主能量是从导带底度量,除非注明 V(V 为价带)。

由于选择掺杂剂,非本征激发的锗探测器的截止波长,可能从浅杂质的 $120\text{ }\mu\text{m}$ 以上到一些深杂质的第二能级的 $10\text{ }\mu\text{m}$ 还短得多的变化范围。因此无需要研制别的基质材料,锗就能满足要求。

锗中的 III-V 族杂质: 锗掺 III 族和 V 族杂质能引入单一的浅能级。掺 III 族组成施主,掺 V 族组成受主,其电离能都很接近,几乎均为 0.01 eV 。但是它们之间有很大的不同,如这些杂质在锗中在很长的波长上产生非本征响应。

由于杂质能级本身浅,没有必要补偿,并且响应时间在原则上比目前所考虑的杂质的要长。响应时间也与强度有关。对于高频应用的探测器电阻会减小,这种事情的发生是由于在有很少电离杂质存在时较长的自由载流子寿命和它的高的迁移率所引起,这是一个优点,因为 RC 时间常数比补偿材料更小。

III 族和 V 族掺杂剂被广泛地用于制造电子器件,并且可以以很高浓度($10^{18}\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$)

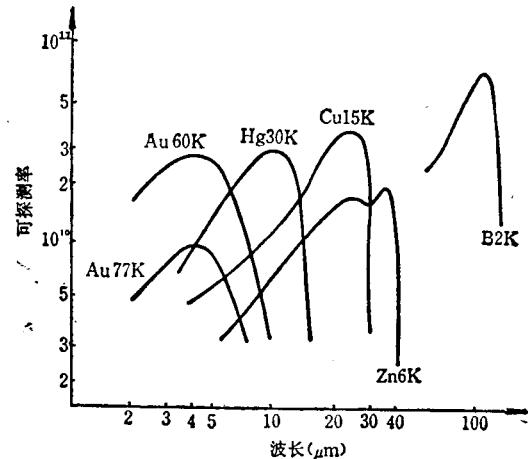


图 1-15 锗非本征激发探测器的光谱响应,
视场为 60° (B 为 10°)

掺入。探测器应用最早之一是掺锑的锗探测器，探测是在 $118 \mu\text{m}$ 处响应。近年来已得到 $140 \mu\text{m}$ 的响应。掺杂浓度为 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 时，得到最佳响应率达 $3 \times 10^4 \text{ V/W}$ ，采用冷却的石英滤光器以吸收短波长辐射，在 4.2 K 时，可得探测率 $\approx 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{Hz}^{\frac{1}{2}}$ 。还有人报道了掺 Sb 的 Ge 在长达 $155 \mu\text{m}$ 的波长上的光电导。之所以扩展响应，主要是由于电子从杂质的受激状态激发。

掺硼的锗制出了工作在 $105 \mu\text{m}$ 的探测器，具有探测率为 $2.1 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{Hz}^{\frac{1}{2}} (f = 390 \text{ Hz})$ ，时间常数达 10^{-8} s 。由于 B 单独具有大于 1 的偏析系数，因此制备大多数无补偿的掺 B 晶体是较简单的，但制造中控制 B 的浓度较困难。

有人认为采用如 B 的浅受主应是有利的。因为价带质量较大，所以它的光电载流子的热速度 $V_{th} = (3kT/m^*)^{\frac{1}{2}}$ 将比浅施主低，然而任何优点过头了是无益的，这里的俘获截面就过头了，如 B 的俘获截面是 $2.5 \sim 5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 与施主的 $6 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ 可相比，其影响是产生较快的响应和较低的探测率。

为了避免由于掺 B 浓度难于控制的困难，采用具有低补偿的镓掺杂材料，并且获得了与 B 类似的结果（探测率 $= 3.1 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1} \text{Hz}^{\frac{1}{2}}$ ，在 $104 \mu\text{m}, f = 390 \text{ Hz}$ ，视场为 25° ， $T = 4 \times 10^{-8} \text{ s}$ ）。曾用很低浓度 ($7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) 的 Ga 掺入，并测得光激发空穴的霍耳迁移率是 $20 \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。掺 Ga 的锗在 $200 \mu\text{m}$ 获得的响应比在 $110 \mu\text{m}$ 时的峰值只下降 50%。对于工作在附加有短波长照射的探测器已经注意提高 Ge:Ga 长波长的响应。

掺铟也有研究，并发现在 $100 \mu\text{m}$ 时有响应峰值出现。

在所有利用浅杂质能级激发的 Ge 探测器中，外加电场必须保持低于发生碰撞电离的值。对补偿的材料来说，这个电场可以高很多。因为这种材料的迁移率较低，与纯材料 0.03 V/m 相比，其典型值是 0.2 V/m 。

锗中 II 族杂质：对于锗中掺入 II 族元素，它们成替代式杂质，由于 II 族元素的加入，使 Ge 剩下二个自由的键，它们将产生两个杂质能级。重要的 II 族杂质有锌、镉和汞。它的能级深度随杂质的原子量增加而增加。

掺 Hg 的 Ge 探测器是大力提倡发展的品种，因为它有较低的受主能级为 0.087 eV ，它产生的响应包括整个重要的 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 大气透射窗的探测器。但在 Ge 中很难得到高浓度 Hg，这是因为掺杂剂有很高的蒸气压力，于是需要高压生长法。另外它的不足之处是至少要冷却至 40 K ，在结构上不易做到，冷却至 30 K 时必须除去 Cu 的残留杂质的慢响应成分。

第一个掺 Hg 的 Ge 探测器中，最高掺杂浓度是 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。由于采用累积腔还是得到了在 $12 \mu\text{m}$ 时的 $3 \times 10^{14} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1} \text{Hz}^{\frac{1}{2}}$ 的峰值探测率。近年来，在压力达 $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的掺杂，已产生具有 $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{Hg}$ 原子的材料，并且在 30° 视场得到了在 $10.5 \mu\text{m}$ 时的 $4 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{Hz}^{\frac{1}{2}}$ 的峰值探测率。在 20° 的视场也能得到类似的结果。这个数值接近于本底局限的条件，其响应时间是 $1 \sim 3 \times 10^{-7} \text{ s}$ 。后一种探测器的 $\frac{1}{f}$ 噪声，其频率已经延伸到高于 10 kHz ，对于掺杂的 Ge 来说是非常高的。并可认为，这种探测率适用于高于 10 kHz 的频率。对第一个探测率稍低一点的探测器适宜于在 200 Hz 下工作。

已经观察到高掺杂汞的光电导性（在 $5 \mu\text{m}$ 时出现峰值），但目前没有多大实用意义。