



# 非晶半导体基本理论 及目前发展概况

陈光华



## 一、非晶半导体基本理论

非晶态半导体是一门发展极为迅速的新兴学科,是凝聚态物理学中最为活跃的领域之一,已成为材料学科的一个组成部分.大量的事实说明,研究非晶态半导体的意义不仅在技术上能够产生新材料和新器件,而且对于认识固体理论中的许多基本问题也会产生深远的影响.

晶态半导体的基本特征是:组成它的原子或分子作周期性排列,叫作长程有序性.基于这样的特征,利用能带理论,使得晶态半导体中的许多物理问题和半导体器件的基本原理得到了比较满意的解决.而非晶态半导体,结构上是一种共价网络,没有周期性排列的约束,所以它在结构上、光学电学性质上很不同于晶态半导体.因此,在应用上也显示了自己的特征,已呈现了巨大的应用前景.

同晶态半导体相比,非晶态半导体有以下几个重要的特点:

- 1.在结构上,非晶态半导体的组成原子没有长程有序性.但由于原子间的键合力十分类似于晶体,通常仍保持着几个晶格常数范围内的短程序.简单地说,非晶态半导体结构上是长程无序、短程有序.

- 2.对于大多数非晶态半导体,其组成原子都是由共价键结合在一起的,形成一种连续的共价键无规网

络,所有的价电子都束缚在键内而满足最大成键数目的 $(8 - N)$ 规则,称此为键的饱和性, $N$ 是原子的价电子数.

- 3.非晶态半导体可以部分实现连续的物性控制.当连续改变组成非晶态半导体的化学组分时,其比重、相变温度、电导率、禁带宽度等随之连续变化.这样为探索新材料提供了广阔的天地.

- 4.非晶态半导体在热力学上处于亚稳状态,在一定条件下可以转变为晶态.这是因为非晶态半导体比其相应的晶态材料有更高的晶格位能,因此处于亚稳状态.

- 5.非晶态半导体的结构、电学、光学性质灵敏的依赖于制备条件和制备方法,因此它们的性能重复性较差.

- 6.非晶态半导体的物理性质是各向同性的,这是因为它的结构是一种共价键无规网络结构.

- 7.非晶态半导体材料的制备方法比较简单,大多数材料可以制成薄膜,因此用非晶材料制备的器件成本低廉,容易实现大面积和高容量.

随着非晶态半导体理论的飞速发展,它已在技术领域中得到广泛应用,将形成新的产业.例如:用高效、大面积非晶硅( $a\text{-Si:H}$ )太阳能电池作的发电站已并网发电;用 $a\text{-Si:H}$ 薄膜场效应管作成大屏幕液晶显示器和平面显像电视机已在日本成为商品出售;非晶复印机鼓、 $a\text{-Si:H}$ 传感器和摄像管、非晶电致发光

\* 作者系兰州大学物理系教授

子动量谱,最近意大利已实现第二代共面不对称测量.我们实验室也正在研制第三代一维( $e, 2e$ )装置.

## 四、结论

近20年来,由于发展了分辨率很好的电子能谱仪,使能级能量的测量精度提高了几个数量级,能够分辨能量差很小的能级结构,理论方法的发展和大计算机的出现也使我们能够计算出这些精细能级结构和波函数.因此电子与原子分子和离子的碰撞实验获得了飞快的发展.世界范围有专门的电子和原子碰撞物理国际会议(ICPEAC),每两年举行一次,自1959年起已举行了17届,参加会议的人数已发展到600多人.我国这方面工作在1988年以前几乎是空白,现在由于国家自然科学基金委员会和中国科学院的支持,组织了重大研究项目.在复旦大学和北京物理所正在建立

电子与离子相互作用研究装置,在中国科学技术大学正在建立电子与原子碰撞装置,后者已在前面讨论过.这些装置建立起来后将会使我国这方面的研究工作很快进入世界先进行列.

快电子碰撞实验的开展对于原子分子的激发态结构和动力学研究具有重要意义.不仅可以得到中能电子与原子分子作用的总截面、微分散射和电离截面,以及光学振子强度数据,也可以研究原子分子价壳层和内壳层电子高激发态能级精细结构,而且还可以得到原子分子中不同轨道的电子动量谱和动量空间与位置空间的波函数详情.这些研究对于原子分子物理学及其它相关学科的发展起了并且正在起着重要作用.

(续完)

器件、非晶硫系半导体开关和存贮器等也正向实际应用和商品化发展。

## 二、目前非晶态半导体发展概况

虽然非晶器件迅速发展,各种性能在不断提高和改进,但还有许多理论问题和技术问题需要进一步解决。如近几年来单结非晶硅太阳能电池的光电转换效率总徘徊在 12% 左右,非晶硅器件的稳定性问题还没有完全解决,非晶硅膜的缺陷态密度总大于  $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ,这是为什么?又如何解决?另外,其他非晶器件性能怎样进一步提高?等等。因此,目前各国科学家做了大量的理论研究和实验工作,取得了许多进展,有不少新的结果,这将对非晶态的发展起重要作用。

### 1. 结构理论方面

目前普遍认为非晶半导体的结构是一种连续共价无规网络,非晶半导体的物理性质主要是由组成固体原子的短程序决定的,即由它的近邻原子结构所确定。另外,在非晶态材料内部存在着各种形式的结构缺陷态。其中最重要的一类缺陷态是悬挂键,悬挂键结构上仍保持  $sp^3$  杂化轨道成键,在无键态上有一未成对的电子,原子配位数比正常结构原子的配位数要少一个,悬挂键本身是电中性的。如将弱的 Si-Si 键打断,即会形成两个 Si 的悬挂键(记作  $Si^{\cdot}$ )。美国的 pantelides 对 a-Si:H 提出了五配位缺陷态,叫悬浮键(或浮动键),在当时引起了一阵争论。最近, Fedders 应用“从头算分子动力学模拟”对一个具有 216 个 Si 原子的超晶胞金刚石结构进行了“热浴和退火”,得到了较为理想的非晶硅无序网格模型,并在此基础上讨论了许多非晶体的基本理论问题,其结果和实验符合得很好。其中一个重要的结果是将悬挂键和悬浮键这两种不同定义的缺陷态给予一个统一的解释,对争论已久的悬浮键问题给了新的说明。图 1 就是三配位与五配位 Si 原子统一看法的示意图。

图中 30# 原子和 52# 原子之间是一个  $2.78 \text{ \AA}$  的“长键”。若定义  $R_0 = 2.7 \text{ \AA}$  作为最近邻原子的定义,则  $2.78 \text{ \AA}$  的原子间距就不是“键”,于是 30# Si 原子是四配位,52# 原子是三配位的悬挂键。若定义  $R_0 = 2.8 \text{ \AA}$  作为最近邻原子的定义,则  $2.78 \text{ \AA}$  的原子间距就是“键”,于是 52# 原子是四配位,而 30# 原子成了五配位的悬浮键。不论叫什么名字它们实际上是一回事,还是那个“不长不短”的原子距离,说它是次近邻又嫌短,说它是最近邻又嫌长,然而正是这种结构,其能级恰落在能隙中成为局域态。

zdetstis 等人也讨论了 a-Si 中悬挂键和悬浮键

的能量和结构,他们的超晶胞也包含 216 个原子。选出代表 3-配位、5-配位和正常 4-配位键结构的特征小区,挖出来再用 H 原子饱和和边界,用点电荷代替其余未被挖出部分的原子,用从头算的哈特里-福克分子轨道法进行了计算。结果表明:悬浮键能量最高,为不稳定结构,存在的几率不大。还有一些学者也对悬浮键进行过其它参数的计算,其结果也得到类似的结果。

### 2. 硅中 H 的作用和亚稳缺陷态

大量实验结果表明,非晶硅的光电特性是同 a-Si:H 中 H 的存在有密切关系。H 原子饱和了非晶硅中的悬挂键,使它的缺陷密度大大下降,因而非晶硅成为一种十分重要的光电材料。然而 H 的存在也带来了不利的影响。由于 H 在 a-Si 中不只是以 Si-H 键方式存在,饱和 Si 悬挂键,而且还存在有  $(SiHHSi)_n$ 、分子氢 ( $H_2$ ) 及双原子氢 ( $H_2^+$ ) 等键合方式(见图 2)。而不同的氢键合方式又具有不同的结合能( $E$ )(见图 3),因而它们在 Si 中起着不同的作用。在受到光照后它们会发生不同的作用,如: H 扩散、H 溢出,产生新的复合中心和陷阱中心,这样改变了光照前 Si 中 H 的键合方式、H 的分布状态和 H 的含量,从而使 a-Si:H 的光电特性变差,这就是大家熟悉的光诱导效应,或称为 S-W 效应。目前对光诱导效应研究的人很多,提出了不少解释模型,在此不作一一介绍,我国学者也提出了自己的看法。

### 3. 热平衡效应

近几年来,人们发现在非晶硅及其合金膜中,不仅光照可以产生新的缺陷态,而且还存在着因温度变化而引起的“热诱导缺陷态”。由于非晶态材料是亚稳结构,它在不同温度下有不同的缺陷态密度和缺陷态类型。因此,缺陷态密度和类型与材料的制备方法、工艺

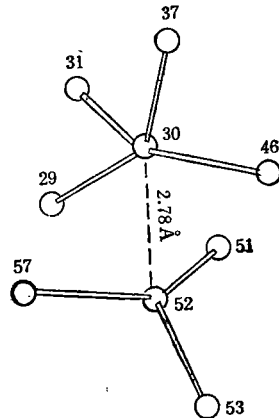


图 1 对 Si 悬挂键(三配位)和悬浮键(五配位)统一看法的示意图

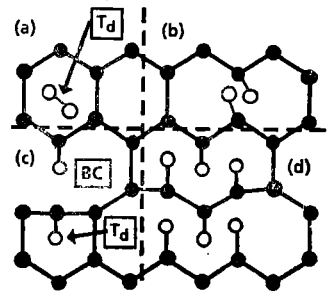


图 2 H 的成键方式 (a)  $H_2$  分子, (b) SiHHSi, (c) 双 H 原子  $H_{BC}$  和  $H_{T_d}$  复合体  $H_2^+$  (d) 几个  $H_2^+$  束缚在一起

条件、掺杂状况以及退火过程有关。

也就是说与它的热历史有关。人们利用快速冷却的方法使非晶半导体样品产生过剩的“冻结”缺陷态,再通过测量不同温度下的电导率或电子自旋态密度来研究

这些冻结缺陷态密度随温度的变化行为,实验结果表明:这种缺陷态密度与测量的速度密切相关,即存在一个弛豫过程和弛豫时间,这种弛豫过程遵循指数规律。这实际上是一个热平衡过程。但是,如果该材料的弛豫过程很短,就很难准确地测出它的缺陷态密度变化。这个问题还正在进一步的研究。

#### 4. 缺陷态密度的测量

缺陷态密度的测量始终是研究非晶态半导体物理的一个重要内容,多年来不少学者从理论和实验上进行了大量的工作,提出了不少新的思想和新的测量方法(有十多种方法),用以确定非晶态半导体中缺陷的类型和数量。因为一个高质量的半导体样品必然存在有最低的缺陷态密度,如高效非晶硅太阳能电池和高性能的非晶 Si 器件都要求非晶硅薄膜中的缺陷态密度要接近或低于  $10^{16}/\text{cm}^3$ 。但由于 H 的存在和 H 的运动,外界条件的影响,掺杂(B、P)作用等因素,使非晶硅薄膜的缺陷密度高出  $10^{16}/\text{cm}^3$ 。另外还存在一个实际问题,就是对同一个样品,用不同的测量方法也会得到很不同的值。最近瑞士的 Wyrsh 和 Finger、美国的 McMahon 和捷克的 Vanecek 联合提出了如何更精确的测量 a-Si:H 中的缺陷态密度方法。他们是用光热偏转谱法(PDS)和恒定光电流法(CPM)测量,用 ESR 方法来标定缺陷态密度的精确值。又应用三种不同手段来确定“亚带隙吸收谱”,即重叠法、积分过剩吸收和在一个单能量处的吸收系数,最后找出了一个较简单和有足够精度的定标值。他们对 a-Si:H 测量值为  $2.4 \rightarrow 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ , 这表明目前材料的水平还没有完全达到非晶硅器件的要求。

#### 5. 光学特性及发光效应

非晶半导体的光学特性主要包括有光吸收、光电导和发光三个方面。非晶半导体的光吸收系数比晶态半导体大的多,当光照后可成为一个很好的光导体,所以它具有优异的光电特性并具有重要的应用价值,在这些方面已有大量的研究工作不再多述。目前对非晶半导体的发光(尤其是电致发光)研究的较多,由于它的光学带隙在 2eV 以上可发出可见光(如兰白光),有希望制作成大面积发光器件。两个典型的发光结构为:①玻璃/透明导电膜(TCO)/P-a-SiN:H/a-C:H/a-SiC:H/a-C:H/a-SiN:H/Al(铝),(日本大阪大学);②玻璃/TCO/P-a-SiC:H/i-a-SiC:H(1.95eV, 35 Å, 11 层)/i-a-SiC:H(2.4eV, 90 Å, 10 层)/Al,(兰州大学)。目前由于发光强度较弱,还未达到实用阶段。

#### 6. 非晶半导体输运效应

非晶半导体的输运机制要比晶态半导体复杂的多,由于结构的无序性引入了更多的缺陷能级,例如在它的导带尾、价带顶和带隙中部有定域化能级,因而在电子和空穴的输运过程中,不仅有导带和价带的贡献,而且还有这些定域化能级的贡献。在晶态中载流子是共有化运动,而在非晶态中的定域化运动是“跳跃”式的,

要克服一定的位垒能量,并同温度有密切的关系。非晶半导体输运效应包括有直流电导率,交流电导率,霍尔效应及温差电效应。人们研究得最多的要算直流电导率  $\sigma$ , 其表达式为:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{K_B T}\right) + \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_A - E_F + W_1}{K_B T}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{W_2}{K_B T}\right) + \sigma_3 \exp(-B/T^{1/4})$$

上式的前三项分别对应于扩展态电

导、带尾态电导和带隙中缺陷定域态电导,第四项是在极低温度下带隙定域态的变程跳跃导电。对霍尔效应目前虽有一些工作,但还存在不少困难,尤其是对它的符号(正或负)还不易说明。

目前在输运效应方面的进展,主要是在强电场和极低温度下的非线性效应,如 Nebel 研究了非晶硅的强场( $> 5 \times 10^5 \text{V/cm}$ )和低温下(10K - 300K)的输运特性,发现强场产生了很强的非线性,使  $\sigma_d$  和  $\mu_d$  改变了几个量级。Juska 还研究了低温量子效应、迁移率和载流子寿命乘积( $\mu\tau$ )的强场效应,提出一些解释。

#### 7. 硫系非晶半导体

硫系非晶半导体,因电子结构的不同其性能同硅系材料有很大差别。它的结构柔软,有 P-型温差电动势率,电子相关能为负等。十多年前就用 a-Se 作成复印鼓,并用硫系化合物作开关集成电路。目前已用硫系材料作成极为有用的激光光盘及其他方面的光电器件。同 a-Si 相比硫系材料研究得还不够。

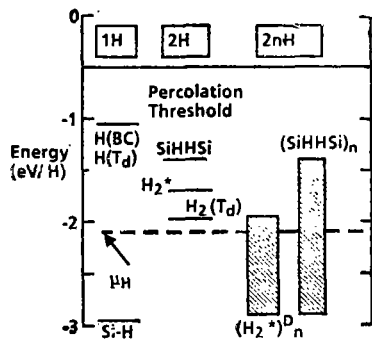


图3 各种状态下H原子能量 ( $\mu_H$  为 H 化学势的计算值)

## 学 问 之 道

河南师范大学物理系 殷雅亭

我没参与教研高能物理学专业工作,焉能谈经验。虚度五十载,深深体会:“学问之道其得不难者失之必易;惟艰难以得之者其能竞业以守之。

耄耋岁病残,奉献成遗憾。谢谢。

作者殷雅亭,生于1905年,从事物理学工作50年。