

非晶态半导体的导电性

韩汝琦

(北京大学物理系)

一、引言

能带论是目前研究晶态固体中电子运动的主要理论,能带论的出发点是:固体中的电子不再束缚于个别的原子,而是在整个固体中做共有化运动。它是所谓“单电子理论”,就是说,各电子的运动基本上看做是相互独立的,每个电子是在一个具有晶格周期性的势场中运动,这个周期性势场包括了原子实以及其它电子的平均势场。能带论虽然是一个近似理论,但实际的发展证明,它对于晶态半导体是比较好的近似,可以作为分析其中电子运动规律的基础。概括起来,它的主要结论如下:

(1) 电子在周期性势场中运动的本征态波函数是布洛赫函数

$$\varphi(\mathbf{x}) = e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \cdot \text{周期函数}$$

式中 \mathbf{k} 是描述晶体势场周期性(或称平移对称性)的量子数。

(2) 电子的能量本征值分成一系列能带。对晶态半导体导电性起作用的是价带和导带,价带和导带之间存在有禁带。在能带中电子能级是非常密集的,形成准连续分布。为了概括这种情况下的能级分布状况,通常引入能态密度函数 $\rho(E)$,在 $E-E+dE$ 间隔内的状态数为 $\rho(E)dE$ 。在晶态半导体导带底和价带顶附近的能态密度函数,如图 1 示意。

(3) 晶态半导体中电子的输运过程,如在电磁场中各种电导效应,可以把电子看做准经典粒子来处理,即把电子看做由布洛赫波函数组成的波包,这样的电子在外场作用下做准经典的加速运动。

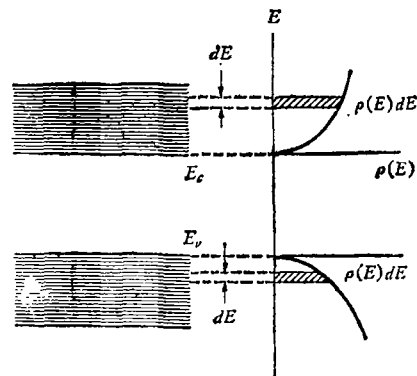


图 1 导带底和价带顶附近的能态密度函数

非晶态半导体中电子运动的规律与晶态半导体比较,有相类似的地方,也有它特殊的规律,现也把主要结论概括如下^[1,2,3]:

(1) 对于非晶态半导体中电子运动的大多数问题,仍可以用单电子理论,即把各电子的运动看成是相互独立的,差别在于这时的势场不再具有周期性,本征态波函数不再具有布洛赫波函数的形式,与晶体势场周期性相联系的量子数 \mathbf{k} 不再存在了。

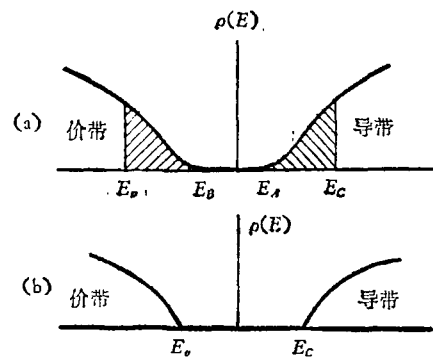


图 2 (a)非晶态半导体;(b)晶态半导体能态密度函数的比较

(2) 非晶态半导体中也存在有导带和价带,它们之间也有禁带,能带的存在是不依赖于

晶体的周期性的。差别在于能态密度函数存在有尾部,如图2所示。在晶态半导体中能带中的状态是共有化运动状态,而在非晶态半导体能带中的状态分为两类:一类叫扩展态;一类叫定域态。

在导带中, $E > E_c$ 的状态 (E_c 为临界状态)是扩展态,它的波函数延伸在整个空间,相当于电子可以通过隧道效应从一个势井穿透到另一个势井,它类似于晶态半导体中的共有化运动状态。在导带 $E < E_c$ 的状态是定域态,它的波函数只是局限在一些中心点附近,随着远离这个中心点的距离增大而指数衰减。电子不能通过隧道效应在整个材料中做共有化运动,而是在比较小的范围内做定域运动,所以叫做定域态。

(3) 对于非晶态半导体,扩展态中载流子导电的机理和晶态中载流子的导电机理相似;而在定域态中载流子只能通过和晶格振动的相互作用,交换能量,才能从一个定域态跳到另一个定域态。

综上所述,为了分析非晶态半导体的导电性,就需要着重分析定域态的导电机理。应该说,目前有关的理论还是比较粗糙的,还有许多不确定的地方。而且非晶态材料的结构与制备的方法和条件有很大关系,因而企图把理论计算结果与实际的情况做定量上的比较显然会有很多的困难。

二、非晶态半导体中的定域态

下面我们结合几个实例介绍定域态的概念。

1. 晶态半导体中的杂质导电

晶态半导体的杂质导电是一种典型的定域态问题。从这个问题入手,有利于了解定域态的概念。实际上非晶态的理论正是建立在杂质导电理论模型基础上的。1950年洪朝生先生和格雷斯曼首先在实验上发现了掺杂锗和硅在低温下的新的导电机构,并由洪朝生先生提出了杂质导电的概念。随后安德森和莫特等人进行

了系统的理论工作,成为了现代非晶态理论的基础。

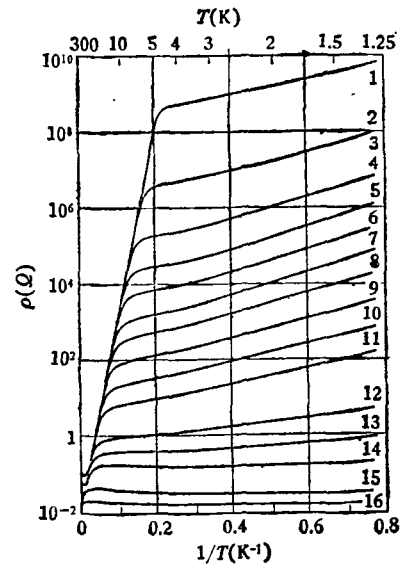


图3 补偿P型锗低温下电阻率随温度的变化。受主浓度 (cm^{-3}):(1) 7.5×10^{14} ; (2) 1.4×10^{15} ; (3) 1.5×10^{15} ; (4) 2.7×10^{15} ; (5) 3.6×10^{15} ; (6) 4.9×10^{15} ; (7) 7.2×10^{15} ; (8) 9.0×10^{15} ; (9) 1.4×10^{16} ; (10) 2.4×10^{16} ; (11) 3.5×10^{16} ; (12) 7.3×10^{16} ; (13) 1.0×10^{17} ; (14) 1.5×10^{17} ; (15) 5.3×10^{17} ; (16) 1.35×10^{18} 。

图3给出了一组典型的低温下电导率随温度的变化曲线。样品是补偿的P型锗,补偿度 $K = N_D/N_A = 0.40$ 。不同样品受主杂质浓度不同。可以看出在极低温下 ($< 10\text{K}$) 有一附加的杂质导电,并有以下特点:

(1) 杂质导电的电导率随温度变化

$$\sigma = \sigma_3 e^{-\epsilon_3/KT}$$

ϵ_3 比杂质电离能小一个数量级。(锗中典型值 $\epsilon_3 = 0.0005\text{eV}$).

(2) σ_3 密切依赖于掺杂浓度

在简单的半导体的导电理论中,施主杂质(或受主杂质)在低温下可以束缚电子(或空穴),这些电子(或空穴)围绕着杂质原子运动。把这些束缚的电子(或空穴)激发到导带(或价带)需要有电离能。 $\lg \sigma - \frac{1}{T}$ 曲线的斜率就由杂质电离能决定,对于锗电离能约为 0.01eV 。这种简单理论实际上是认为杂质之间是相互孤立的,没有计入它们之间的相互联系。

安德森提出的杂质导电的物理图象是这样

的：假定有一N型样品，施主和受主杂质浓度分别是 N_D 和 N_A 。在足够低的温度下，导带中的电子可以忽略不计。这时受主接受施主提供的电子成为负离子，而施主一部分(N_A 个)失去电子成为正离子，一部分($N_D - N_A$ 个)仍是中性的。在这些中性的施主杂质周围束缚有电子，杂质导电就是靠这些电子从一个施主态到另一个不占有电子的施主态之间的跳跃。在晶体中实际存在的电离施主和电离受主杂质，它们的库仑场会影响这些施主态的能级位置。由于电离杂质分布是无规则的，使得这些施主态的能量值是不完全一样的。这样，电子从一个施主态转移到另一个施主态就必须具备两个条件。(A)是两个施主态之间的波函数要有交叠，也就是说，一般来说只有相互靠近的一些杂质态之间才能实现转移；(B)是由于这些相邻施主态能级的能量之间一般来说是不一样的，这样在转移过程中就需要依赖于电子-晶格的相互作用，电子与晶格交换能量吸收一个或多个声子，这是一个激活过程，称为跳跃式导电。

根据这个导电机构可以说明上述实验事实，其中 ϵ_s 反映跳跃导电的激活能；当掺杂浓度增高，杂质态波函数的交叠增大，从而使 σ_3 变大。

从杂质导电的例子，可以看出定域态的几个特点：

(A) 定域态的波函数是局限在某一中心附近的范围内，就象施主态的电子是局限在施主杂质中心附近一样。

(B) 由于存在有无规则的势场分布（在杂质导电中就是无规则分布的电离杂质的库仑势场），使得这些定域态的能级可能是不相同的，形成连续分布的能带。

(C) 定域态之间的电子导电是跳跃式的。当然，这种跳跃式的杂质导电只是在很低温度下 ($< 10K$) 才能观察到，当温度升高时，施主态上的电子逐步激发到导带，使导带中电子的导电能力增强，直到全部电离。

2. 非晶态半导体中共价键的畸变

典型的非晶态半导体，如非晶态的锗、硅、

物理

硫系玻璃、金属氧化物等，都是主要基于共价键的作用结合在一起的。以硅为例，晶态的硅具有金刚石结构，每个硅原子与周围四个硅原子形成四面体结构，如图4。金刚石结构就是这些四面体结构按照一定规则排列成的晶格网络，如图5所示。这个晶格网络所有键之间的夹角都是 109.5° 。为了把这个复杂的网络结构看清，一个有效的办法是采用如图4所示的在 ABC 平面中的投影图。 ABC 面实际上是对称平分四面体键角的一个 (110) 晶面。这样的复杂的网络结构可以简化成如图6的平面投影图。由这个图可以看出金刚石结构中有一系列六个原子组成的环。应该注意的是六个原子

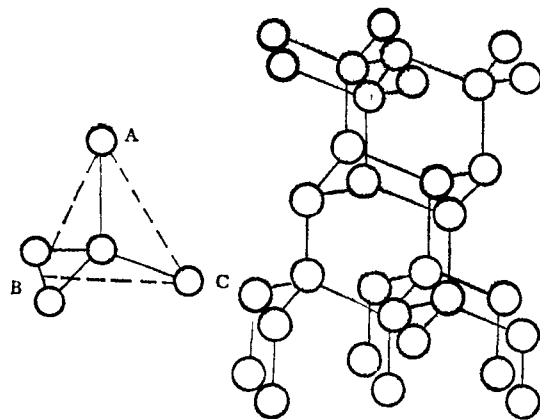


图4 金刚石结构的四面体单元

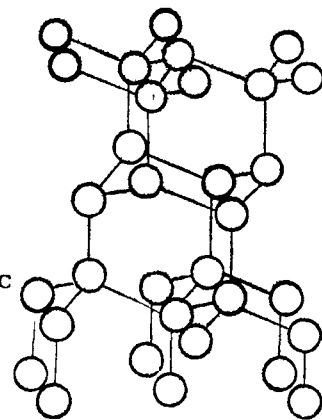


图5 金刚石结构

并非在一个平面上，图上标出的1、2、3和4、5、6分别在两个平面上，短线1—6、3—4反映了键与平面有一夹角。X射线和电子衍射实验表明，非晶态的锗和硅仍然保留四面体的价键结构，所不同的是这些四面体结构所组成的网络不是象晶态那样都是规则的六原子环结构，而是有五原子环、七原子环……等等，称为无规的网络结构。在这种无规的网络结构中，键角不再保持 109.5° 不变，而是有不同程度的畸变，键的长度也要发生畸变。

再以 SiO_2 为例，无论是晶态还是非晶态的 SiO_2 ，都是由氧四面体结构组成(个别例外)，即四面体的中心是硅原子，四个顶点是氧原子，这些氧四面体靠 $Si-O-Si$ 桥联接起来，其中 $O-$

Si—O 桥的键角仍是 109.5° ，而 Si—O—Si 桥的键角可以有不同的数值，不同的数值对应不同的 SiO_2 晶体结构，例如若 Si—O—Si 桥的键角是 143.5° ，就是 α -石英晶体。热生长的非晶态 SiO_2 ，Si—O—Si 桥的键角是不固定的，分布在 $120\text{—}180^\circ$ 之间，峰值在 147° 。形成无规的网络结构。

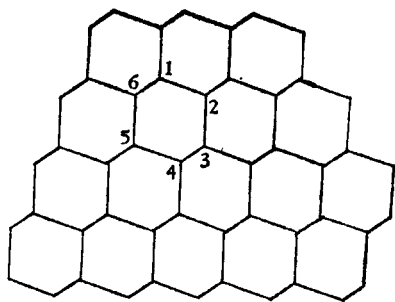
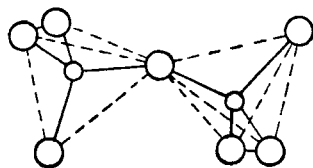


图6 金刚石结构在(110)面上的投影图



○ 硅原子
○ 氧原子

图7 SiO_2 中的氧四面体结构

根据共键价的考虑，采用紧束缚近似的方法，可以分析晶体的能带结构。对于非晶态半导体需要进一步考虑键的畸变，可以得出在非晶态半导体中由于键的畸变可以形成定域态，它们的能级在导带或价带的尾部，是准连续分布的。电子在这些定域态之间的转移是跳跃式的。

3. 非晶态半导体中的缺陷

晶态半导体中的缺陷，例如位错、空位、表面等都可以在禁带中产生缺陷能级。例如图8中所示的位错，可以看到AB排原子下面没有成键的原子，图中一系列向下的箭头表示这些原子有悬空的未成键的电子，称为悬挂键。这些悬挂键可以接受电子而起受主作用。但是在晶态半导体中位错对导电性能的影响是很小的，原因很简单，在一般的位错密度下，位错线上“错

乱”原子的总数是很小的。因为位错密度也就是单位体积中位错线的总长度，只要用位错线上原子间距去除位错密度，就可以大致估算出单位体积中“错乱”原子的浓度。原子间距大约为 $3.3 \times 10^{-8}\text{cm}$ ，如果位错密度取 10^4cm^{-2} ，可以得到“错乱原子”浓度为 $3.0 \times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ 。这和掺杂浓度相比是很小的。同样，晶体中的空位浓度也是很小的。

但是在非晶态半导体中则不然，由于非晶态材料大都是经过淬火或淀积而形成的，结构又是无规的网络结构，其中往往包含大量的缺陷。这些缺陷伴随着有悬挂键。在这些缺陷的附近会形成定域态，这种定域态往往在非晶态半导体的导电性中起重要作用。这种定域态与上面两种情况不同，它们的能量值不是在导

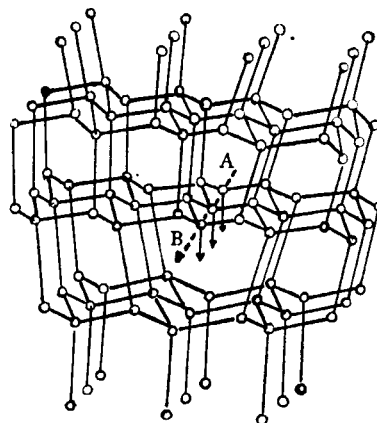


图8 金刚石结构中的位错

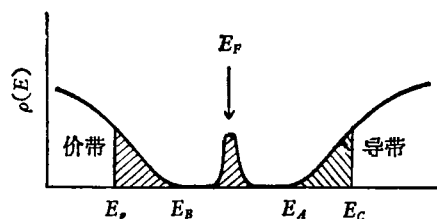


图9 非晶态半导体中缺陷定域态密度函数示意图

带(或价带)的尾部，而是在禁带之中。表现在能态密度函数上就是在禁带之中出现一个峰值，如图9所示。这种定域态的作用，如同一些深能级杂质(例如硅中金)一样，具有补偿的作用。它们可以使费米能级“钉死”在这种定域态的能级附近，因为当这种定域态的状态密度足够大的情况下，这种定域态中既占有电子而往

往又不能填满，这就意味着费米能级处于这种定域态的能带之中，而且当温度变化时，费米能级总是“钉死”在这种定域态的能带之中，而变化不大。

三、非晶态半导体的电导

晶态固体中的电导分有两种类型。一种是金属的电导，由于金属中包含有一个只是部分被电子填充的导带，费米能级 E_F 在导带中间，这时的电导率主要决定于费米面 $E = E_F$ 附近的情况。另一种是晶态半导体的电导， E_F 在禁带之中，它的电导是依靠远在 E_F 之上的导带中电子或远在 E_F 之下的价带中空穴，这时电导率随温度降低很快减小。在非晶态半导体中，这两类的导电类型都是存在的。当在禁带中存在有大量的缺陷定域态能级时， E_F 在这种定域态的能带之中，在这些定域态之间的电导，就是取决于 E_F 附近的情况，因而属于上述的第一种类型。当有电子(或空穴)激发到导带的扩展态及导带尾的定域态(或价带中的扩展态及价带尾中的定域态)时，其导电规律，就属于上述的第二种类型。

1. 禁带中定域态的电导

费米能级处于这种定域态的能带之中，这些定域态之间的导电机构是跳跃式的，跳跃是热激活的过程。当这些定域态密度较高时，电子从一个定域态到另一个能量比较高的定域态跳跃的几率 P ，有

$$P = \gamma e^{-W_2/KT}$$

W_2 是两个状态之间的能量差， γ 是与电子和晶格相互作用有关的系数。 γ 好比表示电子在 1 秒钟做了多少次试跳，其中只有 $e^{-W_2/KT}$ 的部分获得了足够的能量，而实现了跳跃。从这种跳跃式的布朗运动的统计理论可知，扩散系数

$$D = PR^2$$

R 为每一次跳跃在空间移动的距离。根据爱因斯坦关系可以得到迁移率

$$\mu = \frac{q}{KT} D = \frac{q}{KT} PR^2$$

物理

注意到在这种情况下，只有在 E_F 能级附近 KT 范围内的电子，才对电导率有贡献。电子数可以近似表示为 $N(E_F)KT$ ，其中 $N(E_F)$ 为 E_F 处的能级密度。因而可以得到电导率

$$\sigma = nq\mu = N(E_F)KT \cdot q \cdot \frac{q}{KT} PR^2$$

$$= q^2 R^2 N(E_F) \cdot P = q^2 R^2 N(E_F) \gamma e^{-W_2/KT}$$

W_2 实际上是一个平均值，它与禁带中定域态能带的宽度是同一个数量级。它依赖于 E_F 在定域态能带中的位置，大体上等于能带宽度的一半。概括起来禁带中定域态的电导，可以简写成

$$\sigma = \sigma_2 e^{-W_2/KT}$$

上述的分析实际上只考虑了近邻定域态之间的跳跃。进一步的分析表明，当在很低的温度范围，跳跃到更远的定域态的几率相对变大，这时 W_2 不再是常数，称为变程跳跃电导。电导率与温度的变化关系为：

$$\sigma = \sigma_2 e^{-B/T^{1/4}}$$

2. 导带(或价带)扩展态的电导率

扩展态中的导电机构和晶态半导体类似，对于 N 型材料有：

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_C - E_F}{KT}}$$

这是因为激发到导带中的电子数正比于

$$e^{-\frac{E_C - E_F}{KT}}$$

σ_0 与扩展态有效能级密度以及扩展态中的迁移率有关。当存在禁带中缺陷定域态时， E_F 被“钉死”在禁带之中， E_F 不大随温度变化。这时扩展态电导率与温度的变化关系是简单的指数关系

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/KT}$$

其中

$$E = E_C - E_F$$

3. 导带(或价带)尾部定域态的电导率

由于它是定域态间的电导，因而是跳跃式的。同禁带中定域态的导电类似，有迁移率

$$\mu = \frac{q}{KT} R^2 \cdot P$$

而

$$P = v_1 e^{-W_1/KT}$$

其中 W_1 是跳跃的激活能。激发到导带尾部的电子数依赖于

$$e^{-\frac{E_A - E_F}{KT}}$$

因而电导率可以写成

$$\sigma = \sigma_1 e^{-\frac{E_A - E_F + W_1}{KT}}$$

同样,当 E_F 被“钉死”在禁带之中时,电导率随温度变化关系有简单的指数形式

$$\sigma = \sigma_1 e^{-E_1/KT},$$

其中

$$E_1 = E_A - E_F + W_1.$$

综上所述,电导率的温度变化关系有:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_0/KT} + \sigma_1 e^{-E_1/KT} + \sigma_2 e^{-E_2/KT}.$$

图10中 $\lg \sigma - 1/T$ 曲线的(a)、(b)、(c)三段分别为对应了上述三种导电机构。在极低温下的(d)段反映了禁带中定域态变程跳跃电导

$$\sigma = \sigma_2 e^{-B/T^{1/4}}$$

的变化。

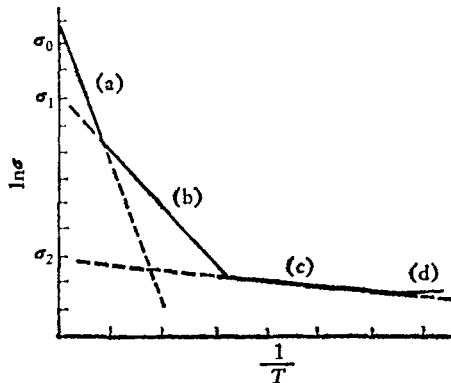


图10 非晶态半导体电导率的温度依赖关系

图11中给出了用辉光放电淀积的非晶态硅的电导率与 $1/T$ 的关系的实验曲线,可以看出三种典型电导率随温度的变化区域。当温度高于240K,主要导电机构转向扩展态电导。从曲线(1)和(2)段的斜率定出激活能分别为0.62eV和0.51eV,根据上面的分析

$$E_C - E_F = 0.62\text{eV}$$

及

$$E_A - E_F + W_1 = 0.51\text{eV},$$

所以有

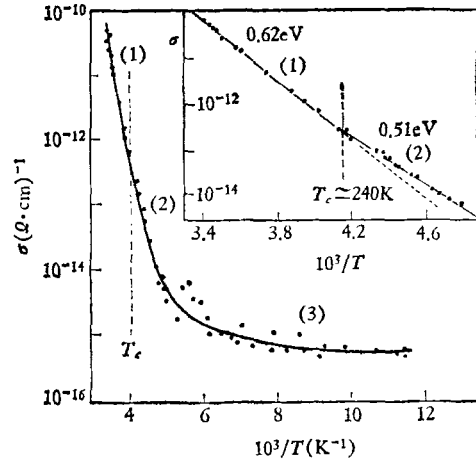


图11 非晶态硅的电导率温度依赖关系的实验结果

$$E_C - E_A + W_1 = 0.11\text{eV}.$$

对于同样的样品,同时做了漂移迁移率的温度实验,得出:

$$E_C - E_A = 0.19\text{eV},$$

从而有

$$W_1 = 0.08\text{eV},$$

得出的各能级的相对位置,示意于图12中。

上述三种导电的区域不一定在一个材料中都同时表现出来,以及室温附近究竟是哪种导电机构起作用,取决于不同导电机构中参量间的关系。典型的数值是 $\sigma_0 \sim 10^{13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\sigma_1 \sim 1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\sigma_2 < \sigma_1$ (σ_2 与材料制备条件关系很大), $\Delta E \sim 0.2\text{eV}$ ($E_C - E_A$ 或 $E_B - E_V$), $W_1 \sim 0.1\text{eV}$ 。若 ΔE 的数值小,第(2)段的导电机构就可能显示不出来;若 σ_0 值小,第(1)段的导电

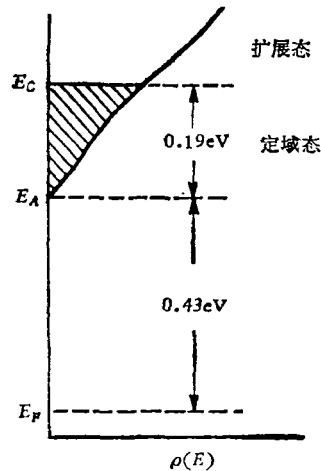


图12 非晶态硅能态密度示意图

机构就需在比室温更高的温度才能表现出来。

4. 非晶态半导体的掺杂^[4]

在晶态半导体中，可以通过掺杂控制导电类型和电阻率，这在半导体技术应用中是十分重要的。人们一直想实现在非晶态半导体中的掺杂效应，但是长期没有解决，做出的材料都是高阻的。这被认为有两个原因：

(1) 在非晶态半导体的无规网络中实现代位式掺杂是比较困难的。

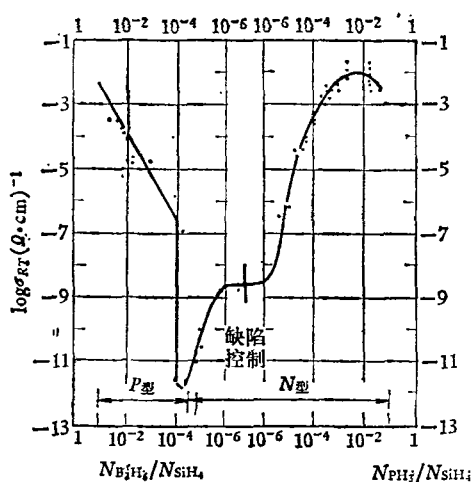


图 13 非晶硅室温电导率与掺杂气体杂质比之间的关系

(2) 非晶态半导体中缺陷定域态密度很高，(甚至达到 10^{20}cm^{-3})，有很强的补偿作用。

斯皮尔等人 1975 年利用硅烷分解的辉光放电技术，首先实现了非晶硅中的掺杂效应。他们在硅烷中加入适量的磷烷(或硼烷)，通过调节磷烷(或硼烷)的比例，可以在很大范围内控制非晶硅的电阻率。图 13 给出了他们的实验结果，图中的中间部分是没有掺杂的情况，可以看出通过掺杂可以使非晶硅的电阻率在很大范围内变化，一直到 $\sigma \sim 10^{-2}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这被认为是硅烷分解出的活性氢，填充了非晶硅中的悬挂键，从而缺陷定域态密度大大减少的结果。这时费米能级 E_F 不再是被“钉死”在禁带中的定域态能带之中，而是移向了导带底或价带顶。

参 考 文 献

- [1] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, (1971).
- [2] N. F. Mott, *Proc. of the 13th Int. Conf. on the Physics of Semicond.*, (1976), 3—11.
- [3] N. F. Mott, *Proc. of the 4th Int. Conf. on the Physics of Non-Crystalline Solids*. (1976), 3—17.
- [4] W. E. Spear, *Proc. of the 13th Int. Conf. on the Physics of Semicond.*, (1976), 515—524.

关于非晶态合金的结构相变问题

赵 见 高

(中国科学院物理研究所)

近年来对非晶态合金的研究，无论从基础研究的角度，还是从应用的角度发展都很迅速。非晶态合金的力学、半导体、磁学、超导性、声学、抗腐蚀和抗辐射等性能都很优异，而且常常综合了几方面的优点，是很有希望的新材料。

制备非晶态材料，无论是以原子团形式的淀积(蒸发、溅射或电镀等)，还是从液态的固化，很高的冷却速率都是重要条件之一。图 1 是过冷液态中晶体成核、生长速率的温度关系。由图可见，当液态金属冷却到熔点 T_m 以下时，首

先出现生长速率的极大值，但这时的成核率还很小，当然谈不上生长；而当温度下降到成核率极大时，由于材料的粘度已相当大，生长速率又很小了。因此，只要冷却速度足够快(大于 10^6 度/秒)，就可以抑制晶体的成核生长，在二类相变点 T_g 固化成非晶态。

这样形成的非晶态，是从过冷液态固化而成，结构与液态很类似，没有长程序，近程原子间的键长和键角也呈统计分布。图 2 是晶态和非晶态的位阱分布示意图。由图可见非晶态的