

统(参看第六讲)。这里我们采用傅里叶逆变换,回到物平面上讨论问题。利用傅里叶变换的卷积定理和相关定理,式(7.7)中各项的傅里叶逆变换为

$$\mathcal{F}^{-1}\{\tilde{U}_0(\xi, \eta)\} = \tilde{U}_0(x, y), \quad (7.8)$$

$$\mathcal{F}^{-1}\{\tilde{U}_1(\xi, \eta)AA^*\} = \tilde{U}_0(x, y) * a(x, y) \otimes a(x, y), \quad (7.9)$$

$$\mathcal{F}^{-1}\{\tilde{U}_1(\xi, \eta)Ae^{i2\pi/x^2}\} = \tilde{U}_0(x, y) * a(x, y) * \delta(x + d) = \tilde{U}_0(x, y) * a(x + d, y), \quad (7.10)$$

$$\mathcal{F}^{-1}\{\tilde{U}_1(\xi, \eta)A^*e^{-i2\pi/x^2}\} = \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{U}_1(\xi, \eta)[Ae^{i2\pi/x^2}]^*\} = [a(x, y) * \delta(x + d)] \otimes \tilde{U}_0(x, y) = a(x + d, y) \otimes \tilde{U}_0(x, y). \quad (7.11)$$

式(7.8)反映到象面上就成为几何光学象,而式

(7.9)是迭加在其上的一些杂散分布;式(7.10)和(7.11)分别是卷积项和互相关项,由于当初参考点源是离轴的,致使目前这两项分别出现在象面的上部和下部,其中最重要的是互相关项,它将给出反映特征字符位置的亮斑。理由大致可用相关函数的“搜索”作用来解释。因为对于黑白字符,相关的意义就是重迭面积的大小。只有相同字符才能完全重合,即它们的相关最强,不同字符的相关要弱得多。式(7.11)中的相关函数意味着用特征字符A的信息在物平面信息中搜索,一旦遇到与自身相同的字符时,就给出一个强烈的信号(亮斑)<sup>1)</sup>。

1) 式(7.10)中的卷积相当于用倒转的特征字符去搜索,一般已不能与原字符完全重合了。

## 非晶态物理讲座

### 第四讲 非晶态半导体

韩汝琦

(北京大学计算机系)

#### 一、概 论<sup>[1]</sup>

当前,半导体器件广泛应用于国民经济的各个领域之中,这些半导体器件基本上是由晶体材料制成的。然而,并不只是晶态材料才具有优良的半导体性质,很多非晶态材料同样具有优良的半导体性质,称这些材料为非晶态半导体。

目前研究最多的非晶态半导体材料有两大类:一类是四面体配置的非晶态半导体(例如非晶硅);另一类是硫属非晶态半导体,包括二元系(例如As<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>)和多元系(例如As<sub>81</sub>Se<sub>21</sub>Ge<sub>30</sub>Tc<sub>18</sub>)。在五十年代苏联的科兹洛夫等人开始了对硫属玻璃的研究,当时很少有人注意。直到1968年

美国的奥夫辛斯基关于用硫属玻璃薄膜制作开关元件的专利发表以后,才引起人们对非晶态半导体的兴趣。1975年英国的 Spear 等人在硅烷辉光放电分解制备的非晶硅中实现了掺杂效应,使控制电导和制造PN结成为可能,从而为非晶硅材料的应用开辟了广阔的前景。在理论研究方面,安德森和莫特建立了非晶态半导体的电子理论,并因而荣获1977年的诺贝尔奖。目前无论在理论方面还是在应用方面,非晶态半导体的研究工作正在很快地发展着。

与晶态相比非晶态材料的制备是比较容易的。制备方法有两类:熔体冷却和汽相沉积。所谓熔体冷却就是先把材料加热至熔化的液体状态,然后快速冷却使晶体成核长大来不及进行,就可以获得非晶态材料。不同的非晶态材

料,“快速”的要求是不同的。象非晶硅这样的四面体键非晶态半导体,不能用熔体冷却的办法获得,只能用汽相凝聚的办法淀积成薄膜,如蒸发、溅射、辉光放电、化学汽相沉积等,只要衬底温度比较低,淀积的薄膜就是非晶态结构。

四面体键非晶态半导体材料的性质,密切依赖于制备的工艺方法和工艺条件,图1给出了不同制备工艺的非晶硅光吸收系数谱。(a), (b) 制备工艺是硅烷的辉光放电分解,衬底温度分别为500K和300K; (c) 制备工艺为溅射; (d) 制备工艺为蒸发。非晶硅的导电性质和光电性质也密切依赖于制备工艺。其实,硅烷辉光放电法制备的非晶硅中,包含有大量的H,有时又称为非晶的硅-氢合金。不同工艺条件,氢

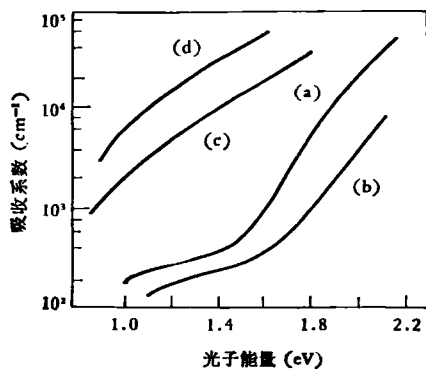


图1 非晶硅光吸收系数与制备工艺方法的依赖关系  
含量不同,直接影响着材料的性质。与此相反,硫属非晶态半导体的性质与制备工艺(一般用熔体冷却方法即可)的依赖是不明显的。

我们知道,理想的晶体材料原子规则排列成周期性点阵。然而,非晶态材料中原子的排列也并不是完全杂乱无章的,而是保持有近程的有序性,只是失去了长程的周期性。以非晶硅为例,基本结构仍然是硅四面体单元,即每个硅原子最近邻有四个硅原子,只不过是它们之间的键角和键长可能有一定的畸变,失去了长程的周期性。这种近程的有序性是由于共价结合的特点所决定的。一般认为非晶态结构是无规网络结构<sup>1)</sup>。近年来,对非晶硅氢合金材料的研究表明,它们并不是均匀的无规网络结构,而是由许多非晶聚团所组成,尺度大约为100 Å。

在各非晶聚团之间有明显的间界区。非晶聚团内部与间界区的区别之一是非晶聚团内部是贫氢区,间界区是富氢区<sup>[2]</sup>。

非晶态半导体与相应的晶态半导体具有类似的基本能带结构:导带、价带和禁带。也就是说,材料的基本能带结构主要取决于原子附近的状况,可以用化学键模型做定性的解释。以四面体键的Ge, Si为例,Ge, Si中的四个价电子经过 $sp^3$ 杂化与近邻原子的价电子形成共价键,其成键态对应于价带,反成键态对应于导带。由于无论是非晶态还是晶态,它们的基本结合方式没有改变,因而具有相类似的基本能带结构。然而,非晶态半导体中的电子态与晶态相比较也有着本质的区别。非晶态半导体中

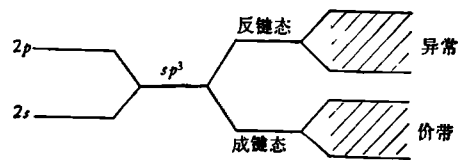


图2 硅的能带模型

电子的导电性也有一系列特点,有关这方面的内容,见文献[3],这里不再赘述。

## 二、非晶硅的性质

硅是研究最多、应用最广泛的晶态半导体材料,对于非晶态半导体亦是如此。这里着重介绍非晶硅与晶体硅相比较,其物理性质有哪些主要的特点,这些特点为非晶硅的应用开辟了前景,同时这些特点在非晶态半导体中也具有典型性。

### 1. 导电性

非晶硅具有比晶体硅更高的电阻率。对于本征情况,晶体硅本征电阻率 $\sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ;非晶硅本征电阻率可达 $10^7-10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ (依赖于制备工艺)。对于掺杂情况,晶体硅电阻率可降至 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ;而非晶硅最低的电阻率目前为1—

1) 见本刊1982年第11期,700—704页。

$2\Omega \cdot \text{cm}$ 。非晶硅电阻率高的主要原因是迁移率低,有效禁带宽大。

晶态半导体中电子的运动是比较“自由”的,在外电场作用下,电子一方面受电场力作用做加速运动,获得定向运动速度;一方面不断受晶格振动、杂质、缺陷的散射,而失去定向运动速度。可以认为电子的漂移速度就是在两次散射之间外场加速而得到的平均速度。两次散射之间电子“自由”运动的平均距离称为自由程。在晶体半导体中自由程为几十—几百倍的原子间距。而在非晶态半导体中结构的缺陷和畸变使得散射加剧,电子平均自由程减小,当平均自由程接近原子间距的数量级时,在晶态半导体中建立起来的上述电子漂移运动的图象就变得没有意义了。一般认为在非晶态半导体中的电子态分为两类:一类称为扩展态;一类称为局域态。在一个能带的中心部分为扩展态,带底或带顶附近的带尾部分为局域态。它们之间有一分界,如图3中的  $E_c$  和  $E_v$ , 这个分界称为迁移率边。扩展态中的电子“动能”比较大,它们的运动还比较“自由”,它们的运动规律类似于晶体中的电子。局域态中的电子,被束缚在空间的某个局域区域,电子由一个局域态转移到另一个局域态,需要靠声子的协助,进行跳跃式导电。也就是说,在扩展态与局域态分界处有迁移率的突变,这就是为什么称其为迁移率边

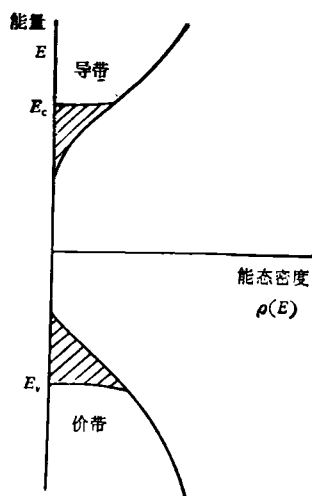


图3 非晶态半导体的能态密度

的原因。莫特认为迁移率边就对应于电子平均自由程接近于原子间距的情况。扩展态与局域态相比电子运动比较自由,但与晶态相比,仍然是相差很远。一般认为非晶硅电子迁移率约为  $5\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$ , 而晶体硅中电子迁移率可大于  $1000\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$ 。而尾部定域态中电子迁移率在室温下仅有  $10^{-2}\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$  的数量级。迁移率低是非晶态半导体导电性能差的一个主要原因。

半导体的导电性还取决于载流子浓度,对于本征情况主要取决于本征载流子浓度。本征载流子浓度密切依赖于禁带宽度和温度。以晶体 Si 和 Ge 为例,室温下 Si 和 Ge 的禁带宽度分别为  $1.11\text{eV}$  和  $0.67\text{eV}$ , 相应的本征载流子浓度为  $1.5 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$  和  $2.5 \times 10^{13}\text{cm}^{-3}$ 。对于本征的非晶态半导体,扩展态的载流子浓度,依赖于迁移率隙  $E_c - E_v$ , 实验表明非晶硅的迁移率隙可达  $1.5-1.8\text{eV}$ , 显著大于晶体硅的禁带宽度,因而使本征载流子浓度很低。实验和理论的分析表明迁移率隙增大的主要原因是因为非晶硅中往往含有大量的 H, H 的存在使价带下移了,迁移率隙的大小与 H 的含量有关,图4中给出了用光学方法测得的迁移率隙与辉光放电时衬底温度  $T_s$  的依赖关系,衬底温度

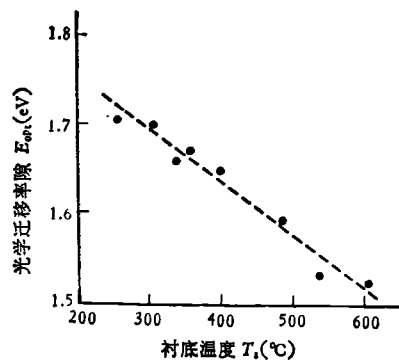


图4 非晶硅光学迁移率隙  $E_{opt}$  与辉光放电时衬底温度  $T_s$  的关系

不同意味着含 H 量不同。

很容易想到导电性能差是一件坏事,但是任何事物都是一分为二的,也可以利用这一点为人们服务。1979年美国 RCA (美国无线电

公司)公司的 Pankove 等人在实验上发现,用高阻的本征非晶硅薄膜可以代替  $\text{SiO}_2$  薄膜做表面纯化,使 PN 结反向漏电流减少两个数量级<sup>[4]</sup>,国内也开展了类似的研究工作.北京电子管厂朱恩钧同志首先提出了用掺磷的非晶硅作晶体管的发射区,称为非晶硅发射区晶体管,并做了初步的试验<sup>[5]</sup>.非晶硅做为发射区的优点是减少了集边效应.非晶硅-晶体硅 PN 结是一个异质结,宽禁带发射区的异质结有利于提高注入比.另外,非晶硅的较低温生长可以避免通常情况下高温扩散带来的问题,也许它可以为提高硅晶体管的性能和成品率开辟一条新路.

## 2. 掺杂效应

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,做出的材料大都是高阻的. Spear 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,通过调节磷烷和硼烷的比例,可以在很大范围内控制非晶硅的室温电导率  $\sigma_{RT}$ ,成为非晶硅中的突破,图 5 给出了他们的实验结果.

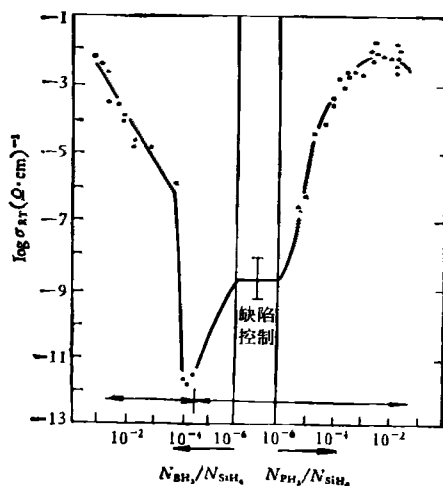


图 5 非晶硅的掺杂效应

关于非晶态半导体的掺杂有两个基本问题.第一,杂质原子掺入非晶态半导体的无规

网络后,究竟处于什么状态?以硅中的磷为例,当磷原子掺入晶体硅中,替代硅原子的位置,由于受晶体原子严格规则排列的限制,磷原子也被迫形成  $sp^3$  杂化的四面体键,磷原子中多余的一个价电子就不再成键,而填入能量较高的反键态,这就是磷原子在导带底附近形成的浅施主态.若磷原子掺入非晶硅中,由于非晶态半导体是无规网络结构,杂质原子可以通过调整近邻原子的数目而满足成键的要求.也就是说,掺入非晶硅中的磷可以处于四配位的施主态,也可以处于三配位的成键态,这一点与晶体情况很不相同. Spear 等人根据他们的实验结果,认为起施主作用的磷原子大约占总数的 1/3.第二,掺入施主或受主杂质以后是否能有效地改变非晶半导体的导电性?因为非晶态半导体中存在大量的缺陷,在非晶硅中的缺陷主要是悬挂键,悬挂键上有一个未成键的电子,它在禁带中产生缺陷能级.这种悬挂键有两种可能的带电状态,释放出未成键的电子成为正电中心,这是施主态;接受第二个电子成为带负电的中心,这是受主态.在非晶硅中受主能级高于施主能级,这是因为受主能级表示悬挂键上有二个电子占据的情况,二个电子间存在有库仑排斥作用,对应有一个正的相关能.一般认为在非晶硅中存在着两个缺陷态的峰,如图 6 所示,  $E_s$  峰为施主型,  $E_r$  峰为受主型.非晶态

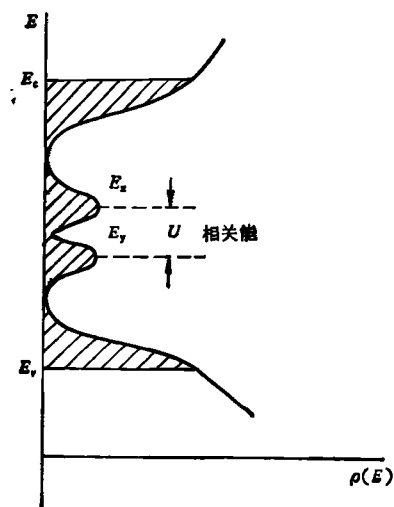


图 6 非晶硅中的缺陷态

半导体中存在着大量的缺陷态，它们有很强的补偿作用。引入密度为  $N_D$  的施主杂质以后，它们提供的电子必须填充空的缺陷态能级才能使费米能级向导带底移动  $\Delta E_F$ ，可以粗略估计

$$\Delta E_F \doteq \frac{N_D}{\rho(E_F)},$$

$\rho(E_F)$  为费米能级处的缺陷态密度。只有当掺杂能使费米能级位置有明显的移动，才能使导带中电子浓度有显著的改变。因而要想获得明显的掺杂效应，必须降低缺陷态密度  $\rho(E_F)$ 。正是由于辉光放电制备的非晶硅中含有大量的 H，它们与悬挂键结合，而使缺陷态密度大大降低，为实现掺杂效应提供了基础。用蒸发方法制备的非晶硅，缺陷态密度高达  $10^{20} - 10^{21} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ ，而辉光放电制备的非晶硅氢合金，缺陷态密度可以降低为  $10^{17} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 。有人在辉光放电中加入一定量的 F，可以进一步降低缺陷态密度至  $10^{16} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ ，因而有更高的掺杂效应。

### 3. 光谱特性

晶体半导体中的电子由于吸收光子自价带跃迁至导带，形成电子-空穴对，称为本征吸收。它是晶体半导体的最主要的吸收过程。由于价带与导带之间存在着禁带，光子的能量需要符合条件：

$$h\nu \geq E_g,$$

$E_g$  为禁带宽。这就是说，对应于本征吸收光谱，在低频方面必然存在一个边界  $\nu_0$ ，称为本征吸收边，可以通过本征吸收边的测量和分析得到禁带宽  $E_g$ 。晶体半导体的本征光吸收存在着严格的选择定则，如果电子初始状态的波数是  $K$ ，要跃迁到波数是  $K'$  的状态， $K$  和  $K'$  必须符合下列条件：

$$hK' - hK = \text{光子的动量 } hq.$$

由于平常所吸收光子的动量是很小的，可以近似看为零，也就是说  $K' = K$ ，称为竖直跃迁。然而晶体硅的价带顶在  $K = 0$ ，而导带底在  $\langle 100 \rangle$  轴上，不具有相同的  $K$ ，因此在本征吸收的长波限附近，不可能是上述的竖直跃迁过程。这时价带顶的电子跃迁至导带底，必须在吸收

光子的同时吸收或发射一个声子。光子提供其能量的变化，声子提供其动量的变化，称为非竖直跃迁过程。这种非竖直跃迁是一个二级过程，它是一个更为微弱的过程。这一点可以从实验测得的本征吸收系数随频率的变化关系中看到。在本征吸收限以内，吸收系数首先上升至一较平缓的区域，对应于非竖直跃迁，吸收系数向更短波的方面再一次陡峭上升，表示竖直跃迁的开始，如图 7 中的曲线 (a)。

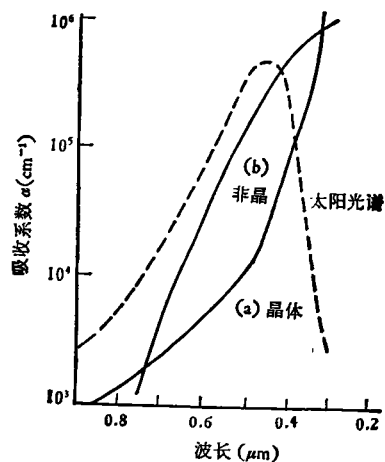


图 7 晶体硅和非晶硅的光吸收系数的比较

对于非晶态半导体，也有着类似的本征吸收。由于非晶态半导体不具有长程的周期性，简约波数  $K$  不再是量子数，跃迁中不再有动量守恒的限制，也无所谓竖直跃迁和非竖直跃迁之分。对于联系价带和导带扩展态之间光吸收系数  $\alpha$  与频率的依赖有以下关系式：

$$h\omega\alpha(\omega) \propto (h\omega - E_g^*)^r,$$

$r$  为大约等于 2 的常数。如果做  $[\hbar\omega\alpha(\omega)]^{\frac{1}{2}} - \hbar\omega$  曲线，可以看出基本上是一条直线，由这条直线的截距就可以求出有效禁带宽（即迁移率隙）。用这种方法测得的结果往往称为光学禁带宽度。

非晶硅如图 7 中的曲线 (b) 与晶体硅相比较，本征吸收的一个重要区别是在长波限附近非晶硅的吸收系数远远大于晶体硅。图中同时定性画出了太阳光的光谱分布，可以看出非晶硅与晶体硅相比较，对太阳光的吸收能力约大一个数量级，只需大约  $1 \mu\text{m}$  厚的非晶硅薄膜，

就可以基本上实现太阳光的全部吸收。

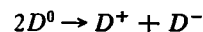
目前世界上很多国家投入了大量的人力和物力研制非晶硅太阳能电池。非晶硅太阳能电池和晶体硅太阳能电池有很大不同<sup>[6]</sup>。非晶硅太阳能电池是一个薄膜器件，一般只有一个微米厚，晶体硅太阳能电池 PN 结的结深为  $0.5\mu\text{m}$  左右，而在 PN 结的后面有  $250\mu\text{m}$  厚的一层 P 型硅。对于晶体硅的情况大多数光激发的电子空穴对是产生在离 PN 结较远的地方，在这里没有电场，所以没有载流子的漂移运动。但是由于高迁移率和长寿命，载流子可以扩散到 PN 结。而非晶硅太阳能电池则不是这样，由于非晶硅中电子迁移率很小，必须使光吸收主要发生在自建电场区域内，即在空间电荷区内。

### 三、硫系非晶态半导体的性质

硫系非晶态半导体的物理性质有一系列的特点，例如光致发光现象中发光光谱与激发光谱之间有明显的能量位移，即斯托克斯效应；光照可以引起可逆的结构变化等等。这些特性都与硫系非晶态半导体中缺陷态的行为有密切的关系。

前面提到非晶硅中的缺陷主要是悬挂键，它既可以形成受主态，也可以形成施主态。由于库仑排斥作用电子之间存在正相关能，受主态能级位于施主态能级之上，因而悬挂键通常以中性状态存在，这时悬挂键上只存在一个电子，可以观察到这些未配对电子的自旋共振信号。对于硫属非晶态半导体虽然从电导率，漂移迁移率，光电导等测量表明禁带中确实存在着密度相当高的缺陷态（例如  $10^{18}-10^{20}\text{cm}^{-3}$ ， $\text{eV}^{-1}$ ），但是却没有观察到电子自旋共振讯号。针对这种现象，莫特等人根据安德森负相关能的设想，提出了 MDS 模型。安德森设想当局域化的缺陷态上占有两个电子时，可能引起晶格畸变（也称为电子-晶格耦合），若由于晶格畸变降低的能量超过了电子之间的库仑排斥能，则有可能表现出负的相关能。硫系非晶态半导体中的 VI 族元素，最外层有四个 p 电子，

其中两个与近邻形成共价键，组成键状或环状结构，另外两个 p 电子不成键，称这一对电子为孤对电子。莫特等人认为，由于硫系半导体中存在着孤对电子，缺陷态上的电子与孤对电子之间成键状况有可能重新组合，产生比较大的畸变，因而很可能具有负的相关能。与图 6 相比，负的相关能意味着施主能级位于受主能级之上，这时施主态和受主态之间相互补偿，而都呈现出带电状态。他们用  $D^+$ ， $D^0$ ， $D^-$  分别代表缺陷态上没有电子，占有一个电子和占有两个电子的状态。负的相关能条件意味着下述反应



是放热的。因而基态是一半缺陷处于带正电状态，一半缺陷处于带负电的状态。由于  $D^+$  和  $D^-$  都没有未配对的电子，因而不表现出电子自旋共振。实验上观察到的光致自旋共振现象，进一步证实了负相关能的设想。

Kastner 等人用化学键的观点对  $D^+$ ， $D^0$ ， $D^-$ （Kastner 用的符号是  $C_3^+$ ， $C_3^0$ ， $C_1^-$ ）的缺陷结构进行了具体的分析。硫系元素正常情况下形成二重共价键，四个 p 电子，两个处于成键态，两个处于 p 轨道的非成键态，即孤对状态，如图 8 中 (a)  $C_3^0$ （右下角 2 表示成键数，右上角 0 表示电中性）。所谓硫系元素悬挂键上的电子，实际上也就是非成键的 p 轨道上的电子，也就是说，当硫系元素存在悬挂键时，只有一重共价键，即一个 p 电子处于成键态，三个 p 电子处于非成键态，如图 8(b)  $C_1^0$ 。Kastner 等人经过分析指出，硫系元素有可能形成三重共价键，三个 p 电子处于成键态，一个 p 电子处于反键态，如图 8(c)  $C_3^0$ ，而且  $C_3^0$  态比  $C_1^0$  态能量更低。显然，如果失去图 8(c) 中反键态中的电子，能量将更为有利，如图 8 中 (d)  $C_3^+$ ，这时硫系元素呈现带正电状态。Kastner 等人认为，这就是  $D^+$  的结构。如果图 8(b) 中所示的  $C_1^0$  态上获得一个电子，如图 8(e)  $C_1^-$ ，则是  $D^-$  结构，这时有一个共价键和两对孤对电子。总之，Kastner 认为图 8 中 (d)，(c)，(e) 所示的电子组态分别对应于  $D^+$ ， $D^0$ ， $D^-$ ，而一对  $D^+$ ， $D^-$  表示了能量

最低的缺陷状态称为换价对。这些缺陷往往出现在键的端点或两个链子相交的分支点上。图9表示缺陷存在A, B原子之间, 当缺陷是带负电的, 则有四个p电子, 它们分别在A, B原子形成两对孤对电子, 这时B原子为正常组态, A原子处于 $C_1^-$ 态, 表现为键的端点。当缺陷是带正电的, 则2个p电子在A, B原子之间形成共价键, 这时A原子是正常组态, B原子处于 $C_2^+$ 态, 表现为分支点。这种孤对电子和成键电子之间的变换引起键能的变化, 就是结构畸变能的原因。

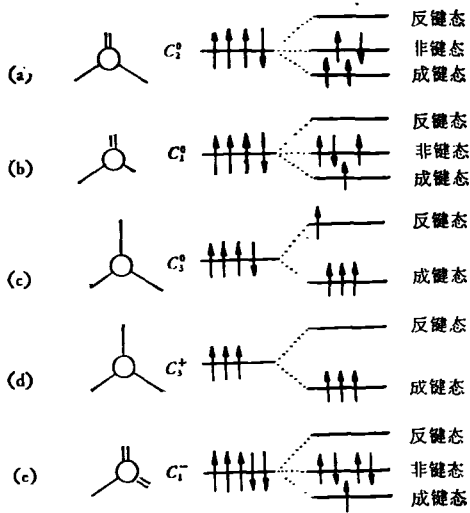


图8 硫系非晶态半导体缺陷的化学键模型

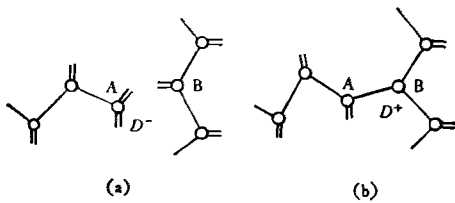


图9 换价对示意图

硫系非晶态半导体光致发光光谱的实验直接证实了缺陷态电子与原子结构之间有很强的相互作用。所谓光致发光是指用 $h\nu > E_g$ 的光, 照射样品以后测量的发光光谱。硫系非晶态半导体的发光光谱主要有以下特点:

(1) 光谱的峰值大约位于禁带的一半, 因而可以推断, 发光过程与禁带中的缺陷态相联系。

物理

(2) 不存在与发光光谱相对应频率的光的吸收, 即存在较强的斯托克斯位移。

斯托克斯位移表明电子跃迁过程中与结构之间有很强的相互作用。存在强的电子-晶格相互作用的电子跃迁理论, 最早是由黄昆提出来的。由于存在强的电子-晶格相互作用, 使得缺陷态上的电子处于基态或激发态时, 附近原子平衡位置是不相同的, 如图10所示。在能

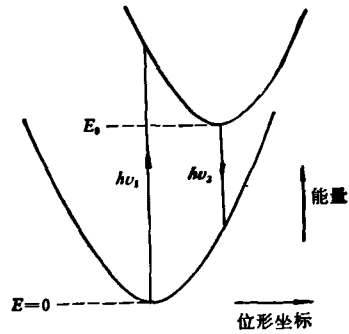


图10 强电子-声子耦合情况吸收, 发射光子的位形坐标图

量-位形坐标图中基态和激发态的极小值的位置是不同的。在电子从基态跃迁到激发态的过程中, 由于原子质量比电子大很多倍, 可以认为原子的位置是不变的, 如图10中的竖直线。也就是说, 电子从基态跃迁到激发态以后, 原子并

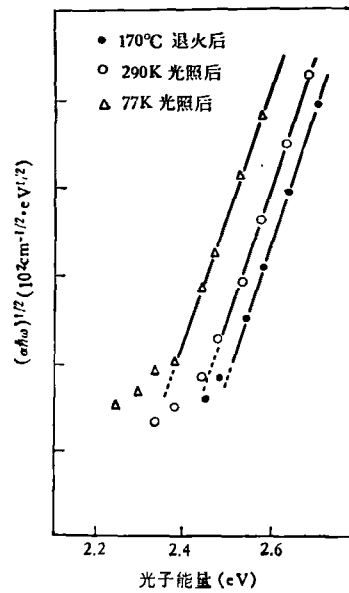


图11 可逆的光致结构变化

不处于平衡位置，在原子趋于平衡位置的过程中，多余的能量传给了晶格，吸收光子的能量大于跃迁中电子获得的能量  $h\nu_1 > E_0$ 。同理，当电子从激发态发射光子跃迁到基态的过程中，也可以认为原子位置是不变的，发射光子的能量  $h\nu_2 < E_0$ ，发射光子频率低于吸收光子频率这种现象称为斯托克斯位移。

硫属非晶态半导体由于光照可以发生可逆的结构变化，其中最引起人们兴趣的是由于光照引起的本征光吸收边的平行移动，这种移动引起透光性的变化，因而称为“光黑化”。经过退火上述移动可以复原，称为“漂白”。图 11 中给出了一组典型的结果。

Street 用光照产生大量的缺陷亚稳态解释了上述现象<sup>[7]</sup>。由于  $D^+$  和  $D^-$  中心之间的库仑吸引作用，使得  $D^+$  和  $D^-$  有紧密靠在一起形成  $D^+D^-$  对的倾向，称为紧密换价对。在二度配位的无规网络中只需要很小的成键方式的变化就可以形成一个  $D^+D^-$  对，它只需要很小的能量。这种  $D^+D^-$  对实际上是激子的强的自陷状态。图 12 中给出了位形坐标图。光照产生自由的激子，激子有演变成  $D^+D^-$  对的倾向，这时  $D^+D^-$  对是一个亚稳态，这就是硫属非晶态半导体可逆光致结构变化的原因。用硫

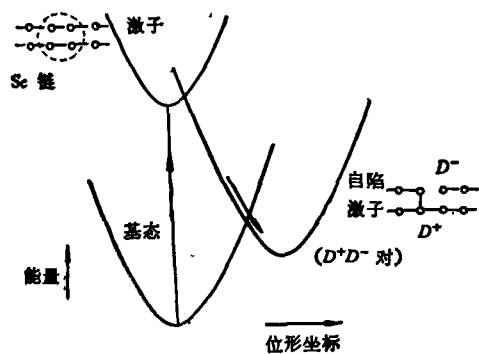
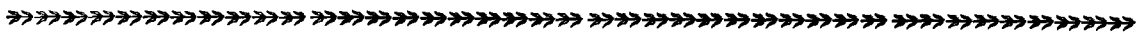


图 12 硫系玻璃中自陷激子的位形坐标图

属非晶态半导体可逆的光致结构变化，有可能实现光信息的存贮，因而受到了人们的重视。

### 参 考 文 献

- [1] M. H. Brodsky, *Amorphous Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1979).
- [2] J. C. Knights and R. A. Lujan, *Appl. Phys. Lett.*, **35** (1979), 244.
- [3] 韩汝琦, *物理*, **8-2** (1979), 117.
- [4] J. I. Pankove and M. L. Tarng, *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1979), 156.
- [5] 朱恩钧, *电子学报*, **1-1**(1979), 77.
- [6] R. Williams, *物理*, **10-11** (1981), 650.
- [7] D. K. Biegelsen and R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **44** (1980), 803.



## 《物理》第三届编辑委员会名单

主 编: 梅镇岳

副主编: 吴自勤 王殖东

委 员: (按姓氏笔划为序) 王树芬 孙汉城 汤定元 许振嘉  
 许煜寰 张元仲 张光寅 张家铝 陈立泉 汪世清  
 李国栋 杨福家 周志刚 周瑞英 赵忠贤 赵凯华  
 聂玉昕 顾以藩 徐其昌 龚昌德