

非晶半导体的局域结构有序

Jeffrey S. Lannin

传统的固体物理强调对周期性结构体系的研究。利用波矢来描述量子态，倒格子空间的概念为描述晶态固体电子的，晶格振动的和磁的性质提供了一个方便自洽的框架。在非周期系统中，波矢的概念不再有效。为了寻求可用的基本概念，首先要对实空间中非周期系统的结构位形进行研究。

半个世纪以前，人们就知道液体和非晶固体在几个原子间距的尺度内表现出某种有序。这种局域有序的范围，它与材料物理性质的关系，以及如何依赖于固体形成的动力学等问题，对于基础的固体物理研究，对于太阳能材料的制作，聚合物科学，生物分子结构及其功能的关系等方面的研究都是很有意义的。

非晶固体中的局域有序通常被认为是固定的。然而，近来的研究表明，局域有序随固体形成的条件变化，这种改变又涉及到固体物理性质的变化。这方面最有力的证据来自对非晶薄膜的研究，因为制膜条件的变化范围可以较大。非晶系统可以是元素固体，也可以是两个或多个元素的合金化合物；可以是绝缘体，也可以是金属或半导体。本文将集中于讨论元素非晶半导体，因为这方面的工作更多一些。

1. 统计几何 描述非周期性系统静态结构的一个方法涉及到统计分布的概念。统计变量是刻画原子间相对排列的几何参数，例如最近邻键之间的夹角。确定这类参数的统计分布是一个在数学上相对讲未开发的领域，Ziman 称之为“统计几何”。

非晶态固体的有序度常在不同的尺度范围内不同。往往要把短程序和中程序分开。对于四配位共价键的非晶系统，短程序表示原子的最近邻数、最近邻原子间键长及键角的分布情况。中程序则涉及更远的一些近邻位置的几何参数(图 1)。短程序的信息通常可以从衍射实验中得到，中程序则难于直接观察。

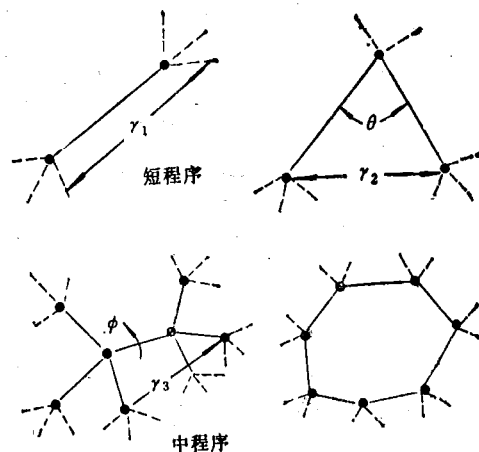


图 1

短程序由键长(r_1, r_2)和键角(θ)的分布描述,中程序则要用到描述第三或更高阶近邻的几何参数

2. 短程序 非晶固体中短程序的存在可由衍射实验证实。测量散射强度作为散射角 γ 的函数，可得到结构因子 $S(q)$, $q = (4\pi \sin \gamma) / \lambda$ 是入射束波矢的改变。结构因子的傅里叶变换给出对分布函数 $g(r)$ ，它描述在固体中找到相距为 r 的一对原子的几率。在强共价或离子价的系统(如非晶半导体、普通绝缘玻璃和非晶聚合物)中，第一近邻分布函数 $g_1(r)$ 是相当尖锐的峰(宽度小于峰值的 1%)，而且对最可几值或峰值是相当对称的。

分布函数 $g_2(r)$ 和 $g_\theta(\theta)$ 描述次近邻原子间的距离和键角。对于第一近邻分布呈窄峰的系统，有简单的近似关系

$$g_\theta(\theta)d\theta \approx g_2(r)dr_2,$$

因为 $r_2 \approx 2r_1 \sin(\theta/2)$ 。如果在实验上可观察到相对明显的次近邻峰，则 g_θ 可从对分布函数中得到。通常 $g(r)$ 的第二和第三峰有交叠，因此键角的分布要从第二峰的较低的部分估计。对非晶锗(a-Ge)，这种估计表明键角起伏约为 10° 。非晶元素半导体如 Se，平均近邻数较少，其键角分布要小得多。

3. Raman 和非弹性中子 散射 Raman 谱对 a-Ge 和 a-Si 的键角无序十分灵敏。图 2 给出不同条件下溅射的 Ge 膜 Raman 谱的变化, 高频 TO 带的宽度量度键角的无序。Raman 谱可以用来测定声子谱, 但是包含有矩阵元的权重因子。如果与适当条件下的非弹性中子散射相配合, 则可以分别得到散射矩阵元及声子态密度。然而, 目前这种测量需要非常大的样品。

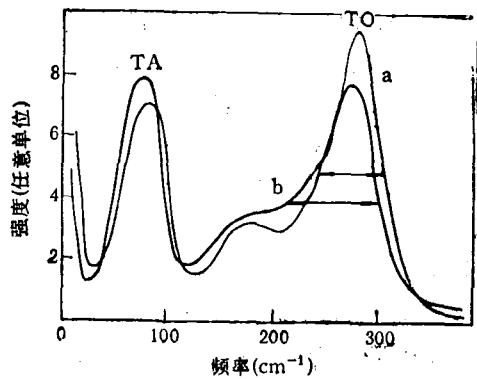


图 2 分别在 7m Torr, 30°C (a 曲线) 和 30m Torr, 200°C (b 曲线) 溅射的两个非晶 Ge 膜的 Raman 谱

态密度的信息是从另一种动力学结构因子 $G(\mathbf{q}, E)$ 对中子波矢的改变 \mathbf{q} 取平均得到的。

$$G(\mathbf{q}, E) \approx S(\mathbf{q}, E) \frac{E}{q^2}$$

其中 $S(\mathbf{q}, E)$ 是动力学结构因子。这样得到的态密度如图 3 所示。所研究的两个样品, 是按照使得结构有序相差尽可能大做出的。得到的态密度和晶态 Ge 的定性相同, 说明了短程序在决定这些系统的动力学性质方面的重要性。对声子态密度 $G(E)$ 的理论计算, 考虑有不同的键角分布与实验符合得很好。

有了这些材料的声子态密度, 可以得到 Raman 矩阵元对频率的依赖关系。这些膜的 Raman 谱表明, 除去某些随频率的弱起伏外, a-Ge 的耦合参数相当光滑, 并不随有序条件明显变化。因此, 尽管对这些膜还无法做非弹性中子散射, 但可以得到 $G(E)$ 很好的近似。

在非晶半导体中, 键角的起伏产生比例于键角分布宽度 $\Delta\theta$ 平方的应变能。在加热非晶

物理

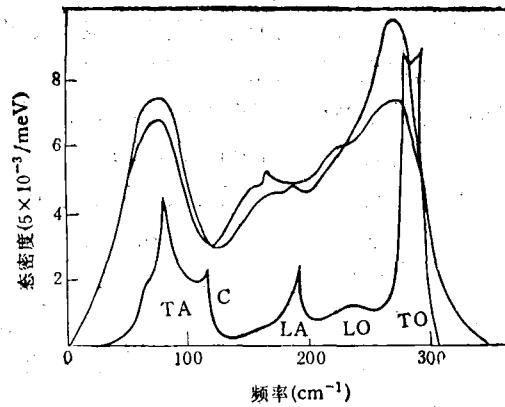


图 3 键角分布不同的两个样品的声子态密度为比较也给出晶态 Ge 的结果 (c), 尖峰来源于晶格周期性

材料时, 由于结构弛豫或随后的晶化, 这种能量被释放, 并可用量热法测量。理论研究表明, Raman 谱中 TO 线宽和 $\Delta\theta$ 有近似线性的关系。这意味着结构弛豫热的平方根应比例于 Raman TO 线宽, 实验大体证实了这一点。Raman 散射和量热实验的这种联系, 也肯定了键角分布对非晶微观及宏观性质的重要性。

Raman 散射实验和其它一些实验表明, a-Si 和 a-Ge 中键角分布的最小宽度约为 9° , 这和理论的分析相符。对溅射在液氮冷底板上的 a-Ge 散射结果, 得到 $\Delta\theta$ 的最大值约为 12° 。显然, 通过键角的变化, 无序可被引入到晶态或非晶态的结构中。

4. 电子态 键角分布的变化也改变 a-Ge 和 a-Si 的电子态。有效光能隙与 TO Raman 带宽变窄有关。对 a-Si 和 a-Ge 振动态和电子态的理论研究肯定了这一点。理论和实验研究还注意到这种变窄主要发生在价带态, 而不是在导带。

增加键角分布的结构有序会改变局域的带尾态吗? 这些态对材料的电输运和光导性质相当重要。光学的和光导的研究得到的局域带尾态随非晶膜制备条件而变化的结论, 有力地说明了键角无序对带尾态的影响。

非晶网络的局域缺陷(如悬挂键), 形成能隙中的态, 一般认为是比较稳定的。此外, 薄膜中还有内表面存在, 其特性较强地依赖于膜的

生成条件,这些表面通常支配着缺陷的性质.在非晶薄膜中,尺寸为几个原子间距的空间在多大程度上是内禀的以及在多大程度上它们是膜生成动力学的函数?这些问题还处于争论之中.

5. 氢合金和超晶格 将 a-Si 和 a-Ge 进行退火,可使键角分布变窄,但对大量的能隙中的态影响很小,因此费米能级被钉扎.它们与氢形成合金,相反可除去悬挂键,使费米能级移动,从而载流子浓度得以改变.这使人们有可能制作一些电子器件.为得到对高效太阳能电池合适的运输性质的 a-Si_{1-x}H_x 合金,所需氢的量远多于缺陷或悬挂键的数目.不仅是氢的浓度,而且制作这种合金所用的等离子技术的细节也对带尾态和光能隙有影响.因此,当用材料做成器件时,键角有序及减少微缺陷(如内表面)都是需要的.

近来, Raman 散射研究表明,在射频溅射膜中氢浓度的增加降低了键角分布的宽度.对用其它方法做的膜,这种依赖关系较弱.这个差别再次强调热效应和其它等离子效应对膜性质的重要性. a-Si 的氢合金光学性质的改变是键角分布和能带能量改变的结果,两者的相对重要性依赖于制备过程.目前,理论上还不清楚为什么附加氢可使 Si 变得有序一些.

在 a-Si 或 a-Ge 中观察到短程序并不固定,而是随制作及随后的处理改变,这意味着结构有序的差别也可来源于界面或高压的约束.周期性类超晶格结构的性质是目前人们感兴趣的一个例子.当 a-Si_{1-x}H_x 层厚度相对于 SiO₂ 介电层减少时,这两种材料交叠组成的超晶格系统的 Raman 谱明显变化.物理上可能的模型是:当 a-Si_{1-x}H_x 厚度减小时,界面处畸变的键的比例增加了.由于在另一层中键的位形不同,在界面附近 4—6 Å 处原子间的键受到约束,这增加了局域的无序度.

6. 中程序 对低配位半导体如硫,硒,砷,磷和碘的研究表明,中程序的存在可影响其物理性质.由于振动态和电子态对短程序敏感,因此必须研究主要对中程序敏感的性质,或固定短程序,改变中程序.

在说明中程序上,主要困难在于大多数情况下 $g(r)$ 中没有与此相联系的特征.非晶硫是在 $g(r)$ 及 Raman 谱中均有有力的证据说明中程序存在的体系. $g(r)$ 中一独特的峰解释为来自八重环结构中第三近邻的有序.在 159°C 以上,由于环转变成链,液体硫的物理性质显著变化, $g(r)$ 中第三近邻峰以及 Raman 谱中环振动峰在此温度以上强度均下降.

a-Si 在很多方面类似于非晶硫,对分布函数中没有中程序的证据,因为材料中有大量的链及较大的链间干涉效应.然而, Raman 谱表明还有小量环存在.三重键元素非晶半导体 a-As 和 a-P 的 Raman 谱和小角 X 光衍射测量均表明中程序的存在,在 1 \AA^{-1} 附近的衍射峰,尚不完全被了解,但它意味着尺度为 6 Å 左右的空间关联.衍射峰的强度和宽度对制备条件很敏感.晶态的砷和磷有层状结构,确定在非晶态中结构和键的各向异性是否存在是很有意义的.例如,在没有明显的类晶态层时,会不会出现局域的赝二维特征?实验支持各向异性中程序的模型.进一步的了解需要用二面体角分布的理论模型.

7. 无规及可变的有序度 如果非晶固体的短程序和中程序可用统计几何描述,那么在什么层次上它们是真正无规的呢?用分布函数的语言,把无规和相对均匀的分布相联系是合理的.无序发生的结构范围依赖于具体的系统.对 a-Ge 和 a-Si,目前的结果表明,无规发生在二面体角或多半在相应于第四键近邻的坐标上.对室温下的 a-Se,链中的无序可能发生在第四近邻或更高的角关联函数上.

本文强调了描写短程序或中程序的分布函数能被描写膜生成的动力学所改变.然而,其价键的强度意味着第一近邻分布函数是难于改变的.这对熔融淬火形成的玻璃也适用.对非晶半导体如 Si 和 Ge,目前的结果指出了在局域应变能所限制的范围内键角分布连续改变的重要性.如本文所强调的,这意味着物理性质可在大范围内变化.类似的条件可出现在具有

(下转第 474 页)