

非晶态半导体的现状与展望

孔 光 临

(中国科学院半导体研究所)

本文将梗概地介绍了非晶态半导体的发展情况,阐述了当前非晶态半导体的前沿课题以及器件应用情况,并预期非晶态半导体将有较大的发展。

一、非晶态半导体的发展概况

非晶态半导体的研究,始于五十年代苏联列宁格勒 Kolomiets 小组对硫系及氧化物玻璃的研究。六十年代 Ovshinsky 关于开关效应专利的发表,刺激了非晶半导体的发展,从而在国际上出现了研究非晶半导体的热潮。我国在六十年代末,也从开关效应着手,开始了对非晶半导体的研究。这一次发展热潮反映在参加国际会议的人数及会上发表的文章数的骤增^[1],图 1 中曲线的第一个急剧上升是在 1969 年到

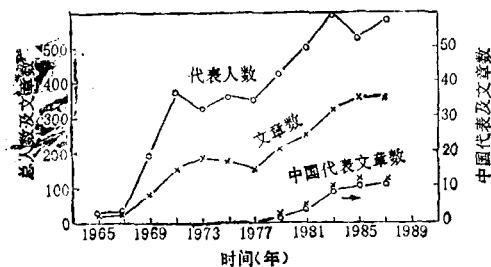


图 1 历届国际会议的代表人数及文章数

1971 年。另一方面,六十年代,Anderson 定域化理论, Mott-CFO (Cohen, Fritzsche, Ovshinsky) 能带模型也逐渐为人们所接受,1977 年 Mott 和 Anderson 获诺贝尔奖金。长期以来,人们一直认为非晶半导体是不能被掺杂的,因而其应用就受到很大的局限。直到 1975 年,英国 Spear 小组实现了对非晶硅的掺杂,开辟了广阔的应用前景。紧接着,1976 年美国 RCA 的 Carlson 做出了第一个非晶硅太阳能电池,从而开始了又一次发展热潮。在图 1 中我们可以看到第二个急剧上升是在 1979 年到 1983 年。我国的研究工作者也在七十年代末纷纷转向非晶硅的研究,迄今约 10 年时间,参加研究的单

物理

位 20 余个,约百余人。我国研究的规模及水平在世界上约占第八位^[1]。

二、非晶半导体物理的前沿课题

1. 电子态定域化问题

Anderson 证明^[2],在非晶材料中,当无序大到一定程度时,电子态就会定域化。Mott 认为^[3]: 在非晶半导体的能带中,电子态的定域化常常只发生在能带边缘态密度比较低的地方,称为定域化带尾态,而在能带的中间部分仍然是电子共有化状态,称为扩展态,而且存在一个迁移率边分开定域态与扩展态。虽然, Mott 与 Anderson 以其对无序固体理论的贡献而获诺贝尔奖金,在 1979 年的非晶及液态半导体国际会议上,他们的理论却受到了以 Thouless^[4] 为代表的标度理论结果的挑战。问题的症结在于: 是否存在区分扩展态与定域态的迁移率边,以及在迁移率边附近电子的行为如何。至今,这个非晶态理论的基本问题仍在讨论之中。

2. 非晶硅中缺陷态的性质

对于长程无序但短程有序的非晶态半导体材料,某缺陷一般可归结为配位缺陷和带尾态。比如,一个正常的 Si 原子是四配位的,其三配位缺陷就是 Si 悬键 (dangling bond)。过去,人们一直认为在非晶硅中,主要的配位缺陷就是 Si 悬键。但是,1987 年 Pantelides^[5] 提出,可能存在五配位缺陷 Si 浮键 (floating bond),并提出了一些实验证据,这样一来,非晶硅的主要配位缺陷是悬键还是浮键? 还是二者兼而有之? 二者的关系如何? 这就成了近来十分引人注目的新课题。此外,缺陷的电子态一般位于能隙中,称为隙态。对隙态的实验检测方法很

多,但结果却差别很大。如何有效而可靠地检测隙态也是当前实验研究的一个重要课题。

3. 亚稳缺陷与热平衡过程

在非晶硅中,辐照、偏压退火和高温淬火都会引起 $g = 2.0055$ ESR 信号的亚稳缺陷的增加,长期以来,没有弄清这些亚稳缺陷是怎样产生的;另一方面,电导率温度曲线上常常在一定的温度出现拐点,也一直是谜。最近的实验结果好象把这几件事联系起来,它们很可能都与热平衡过程有关。对此,Street^[6] 提出氢的扩散主导热平衡过程的“氢玻璃模型”;而Smith^[7] 则以多余载流子为前提解释亚稳缺陷的产生与转化。现在,这方面的研究进展迅速。

4. 掺杂机理

虽然象在晶体硅中一样,磷在非晶硅中也是施主,而硼也是受主,但它们却不是简单的替代式掺杂。在非晶材料中,掺杂往往伴随着缺陷状态的变化,或者说常常发生“杂质-缺陷对”。对于掺杂的具体过程,Adler^[8], Street^[9] 和 Pantelides^[10] 相继提出了不同的看法,至今还没有肯定的结论。

5. 非晶态超晶格

通过组分或掺杂交替变化的多层结构可以调制能隙,从而可以根据人们的意愿去设计新材料,因而有人把超晶格称为“能隙工程”。与晶态相比,非晶态材料对衬底及两子层之间的晶格匹配要求较宽,因而制备简单,对两种材料选择的灵活性大,从而提供了更多的可控性。从1982年起,国外就有非晶超晶格的研究工作,研究对象包括 a-Si:H/a-Ge:H, a-Si:H/a-SiN_x:H, a-Si:H/a-SiC_x:H, a-Si:H/a-SiO_x:H, 掺杂调制的 np 型的 nipi 型 a-Si:H 以及 Ge₂₅Se₇₅/As₄₀Se₆₀ 等。在这些材料中,已观察到了与晶态超晶类似的光吸收边和光致发光峰蓝移等量子尺寸效应^[11];在一些超晶格中,还观察到了持续光电导^[12], 电荷转移掺杂^[13] 等有趣的现象。对于在非晶超晶格中所发生的独特的物理过程,将会是最近几年物理研究的重要对象。值得注意的是,已经有人把 a-Si:H/a-SiC_x:H 超晶格用于太阳能电池的 P 层以提高载流子的收

集效率^[14]; a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格也被用来做 TFT (薄膜晶体管)的工作层,从而使载流子迁移率提高了好几倍^[15]。

以上提到的几个方面,不仅是物理研究的前沿课题,也是器件应用的基础,比如掺杂机理的阐明将有助于更好地控制掺杂,改进器件的性能;缺陷态及亚稳过程则不仅与器件质量有关,而且还与器件稳定性紧密相联。我国在以上几个方面都有研究工作,其中在缺陷态、亚稳特性以及超晶格方面的研究工作比较多,约有 10 个单位正在进行这些工作。

三、非晶半导体器件及应用情况

1. 非晶硅太阳能电池

与晶体硅相比,其优点为:(1)吸收光谱更接近太阳光谱,吸收系数比晶体硅大一个数量级;(2)薄膜制备工艺简单,易制成大面积且形状随意;(3)成本低。非晶硅太阳能电池已用于计算器,手表,收、录音机,便携日光灯等的电源,在美国、日本等国都有商品出售。现在,单结非晶硅太阳能电池的转换效率的国际水平:小面积(1cm²)约为 12%,大面积(100cm²)约为 10%^[16];我国:小面积(1cm²)约为 9%,大面积(100cm²)约为 6.8%。进一步提高转换效率的主要途径是叠层电池,将不同带隙宽度的材料依次叠起来以充分利用各种波长的光能。最近有人预计,一种包括非晶硅的叠层电池效率可达 15%^[17]。很可能,今后太阳能电池的主要研究目标是薄膜叠层电池。

2. 传感器

接触型线性 a-Si:H 光传感器可以制成与文件同样大小,很方便地用于传真发送机和信息处理机。日本富士 Xerox 公司研制的 a-Si:H 传感器达 210mm 长,含 1728 个元件(8 个/mm),对 A4 文件(210mm)扫描只需 23 s(10ms/行)。

根据三色分辨法制成的 a-Si:H 色敏传感器成本低,色分辨精度高,可用于自动色分辨或色鉴别装置,亦可用于人工智能机器人的眼睛。日本日立公司研制的集成化彩色摄像管是将这

种色敏传感器集成在 n-MOS 器件上,得到的图象清晰.我国研制的 a-Si:H 色敏传感器已能识别 37 种颜色,即将制成样机.

3. 光盘

用非晶硫系化合物制成的用激光写入、读取和擦除的光信息存储盘,与磁盘相比其优点为:(1)高存储密度,比磁盘高一个数量级,最近研究光化学烧孔法(PHB)来实现三维(加一维频率)存储,可望再提高存储密度;(2)高数据速率,其值为 MB/s;(3)长存储寿命(大于 10 年)和低信息位价格.因而近年来光盘发展很快,1989 年国际上光盘及其驱动系统总产值达 22 亿美元,为 1987 年的四倍.我国研制的光盘的循环次数已达 10^6 次,可望在不久的将来能达到实用阶段.

4. 薄膜晶体管(TFT)

在非晶硅中隙态密度较高,不适于发展少数载流子器件,但其多数载流子器件却卓有成效.1979 年英国 LeComber 等试制了第一个非晶硅的 TFT,并应用于液晶显示,刺激了非晶硅在电子器件领域中应用研究的发展.非晶硅 TFT 的优越性在于:(1)因为非晶硅的暗电阻高,开关比大于六个数量级;(2)非晶硅是低温($< 350^\circ\text{C}$)和干过程生长;(3)易于与别种材料集成(不需外延生长),如玻璃、陶瓷以及晶体 Si IC;(4)薄膜制备工艺简单,易制成大面积,可用于大面积显示屏;(5)低功耗.目前,非晶硅 TFT 主要用于液晶显示的平面电视中作为寻址开关.日本三洋公司研制的采用非晶硅寻址的平面电视已有商品出售,整个电视机只有香烟盒那么厚,那么高,三个香烟盒那么宽.但图象相当清晰.

对以上几个主要的应用方面,我国都在不同程度上开展了研究工作,但与国际先进水平还有一定的差距.

除上面提到的四种器件外,尚有复印鼓,热反射玻璃的太阳控制层,用于逻辑电路的场效应管(FET)等八种器件在国际市场上有商品出售,1987 年的总营业额达 2 亿 5 千万美元.此外,还有高压 TFT、摄像管、位置传感器、光波

导管、钝化层、电荷耦合器件、双极晶体管、及光刻模板等 16 种器件正在研制开发^[19].

四、对今后发展的预计

非晶半导体作为一个学科的发展仍处于初中期阶段,有一些根本性的物理问题尚待解决,有不少实验现象仍处于迷惑之中;从应用角度看,尚有很多器件物理的问题急需研究,尚有很多应用领域正在开发或还在尝试.因此,非晶半导体期待着一个较大的发展,是否会有重大突破?我不敢预计,但较大的发展是肯定的,不一定是急剧的上升,只有在重大突破之后才紧跟着急剧的上升(见图 1),任何一个学科都不可能永远处于急剧上升的阶段;相反,常常是长时间的平稳的发展孕育着新的突破.因此,我们不应该忽视那些稳步发展的学科领域,不要把眼睛只放在已经发生重大突破的课题上.

总的来看,我国在非晶态半导体领域的研究工作可以说是紧跟国际上的发展步伐,不失时机地开展了这一新兴学科分支的前沿课题的研究工作以及器件应用的研制与开发,但我们在研究工作的深度和独创性方面与国际先进水平还有差距,在器件商品化方面差得更远一些.预计我国在第八个五年计划期间,对非晶硅太阳能电池,主要问题将转向器件商品化方面,而各种传感器、TFT 及光盘等将成为研究工作的重点.在这种情况下,我们应该加强与器件发展相配合的物理研究工作,并要特别在研究的深度上下功夫,同时鼓励有特色的独创性工作.

感谢廖显伯和戎儒伦教授提供有关资料.

- [1] R. Grigorovici, *J. Non-Crystalline Solids*, 97 & 98 (1987), 1463.
- [2] P. W. Anderson, *Phys Rev.*, 109(1958), 1492.
- [3] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Oxford, (1979).
- [4] D. J. Thouless, *Phys. Rev. Lett.*, 39(1977), 1167.
- [5] S. T. Pantelides, *J. Non-Cryst. Solids*, 97 & 98 (1987), 79.
- [6] R. A. Street et al., *Phil. Mag. B*, 56(1987), 305.
- [7] Z. E. Smith, to be published.
- [8] D. Adler, *Phys. Rev. Lett.*, 41(1978), 1755.
- [9] R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.*, 49(1982), 1187.
- [10] S. T. Pantelides, *J. Non-Cryst. Solids*, 97 & 98 (1987), 463.

(下转第 534 页)