

非晶半导体的一些新进展

彭少麒 李泽峰

(中山大学物理系)

十多年来,非晶态半导体基本概念的更新和技术应用的进展一直处于方兴未艾的状态。本文仅就两个最近极受重视的有关无序材料的结构与缺陷的问题(“中程序”与“浮键”)以及非晶半导体的应用发展动态作一扼要的介绍。

Ovshinsky 在 60 年代发现非晶半导体的开关现象,激发起人们对这类材料的广泛兴趣,从这以来经过近 20 年的发展,非晶态半导体已成为凝聚态物理与近代固体电子技术中最活跃和最受重视的领域之一。它的理论研究成果已用于晶体表面、界面、缺陷、杂质等的研究中,并在太阳能电池、复印材料、存贮器件等方面取得了一定的进展。作为一个正在被开拓的新领域,许多有关基础和应用的课题有待探讨。近年来比较集中的研究课题有带尾态、隙态的性质、中程序、局域化理论、材料生长过程的物理化学、器件物理等。本文着重介绍“中程序”和“浮键”两个新概念以及有关应用进展的一些情况。

一、中程序

和其它固体及半导体材料一样,非晶半导体研究工作的基础也是对材料的结构进行研究。长期以来,人们把“长程无序,短程有序”作为非晶半导体最基本的结构特点。近年来,随着电子自旋共振、核磁共振、远红外光谱、穆斯堡尔谱、拉曼光谱以及回旋共振等非衍射技术的发展,使得我们对非晶半导体的有序程度有了进一步了解。现已证明,在多数非晶态物质中,不仅有短程序存在,还有该物质的分子群体及簇,其特征尺度约为 5—50 Å。这就导致了“中程序”概念的提出。

对于中程序,至今还没有一个十分确切的

定义。G. Lucovsky^[1]认为,短程序所规定的键长、键角、二面角,分别是二个、三个、四个粒子间相互关系的反映。如果粒子间的相互关系扩展到更多的数目,将意味该物质存在某种新的有序程度比短程序更高的有序类型——中程有序。因此,当五个或更多的原子之间有相互关系时,就有中程序的存在。与此同时,S. R. Elliott^[2]则给出了更为精确的定义:应该同时用三种不同尺度来表征中程序,即包括小范围、中范围和大范围的情况。下面我们就按这种划分,结合具体材料和实验,作一简单介绍。

小范围中程序表征为每两个近邻结构单元之间的二面角 ϕ 的锁定,即非晶半导体结构的中程有序程度越高,则 ϕ 值越确定。

在理想的 Zachariasen 型连续无规网络结构模型中,假设二面角分布 $P(\phi)$ 是随机的,并无锁相。但考虑到大量存在于非晶半导体中的环或链都倾向于给出某一占优势的 ϕ 值,因此二面角分布函数 $P(\phi)$ 将在某一 ϕ 值上出现峰值。例如,对 a-Se (非晶硒),有明显的实验证据表明它是以链状结构为主。分析 a-Se 的电子结构时发现,它不是自由旋转链,其 ϕ 值大体上与 c-Se (晶态硒)一样,固定在 102° 左右,不过 ϕ 的符号是可变的。详细的模型分析证实了这一图象。最符合衍射实验数据的模型是 $P(\phi)$ 在大约 105° 左右时有一个很大的峰值。

中范围中程序表征为各种“超结构单元”的存在,即非晶半导体结构中含有由该物质的原

子所组成的各种环或簇的数目和类型。

或许可以说,微晶模型也是这种范围内中程序的一个极为特殊的例子。只不过现在所考虑的“超结构单元”并不要求与晶体结构有必然联系,它只是该非晶半导体中大量存在的某些特定的群体结构。例如, L. Cerrinka^[3] 分析了 GeS_2 的几种可能的簇结构,利用德拜公式计算它们的 X 射线散射曲线,并与实验曲线比较,结果发现只有在图 1 所示的 A 组态结构(由角约束四面体构成的链)平行排列的情况下,理论曲线与实验曲线能很好地符合。特别是第一衍射尖峰,不但有正确的位置(这对应于簇间距离为 6.30 \AA),而且有正确的高度。这样的结果虽不能排除在 GeS_2 中存在有其它簇束结构,却可由此推断,如果在 GeS_2 中存在环状结构,则很大几率是由 A 组态有序排列得到。可见, A 组态就是 GeS_2 的“超结构单元”之一。

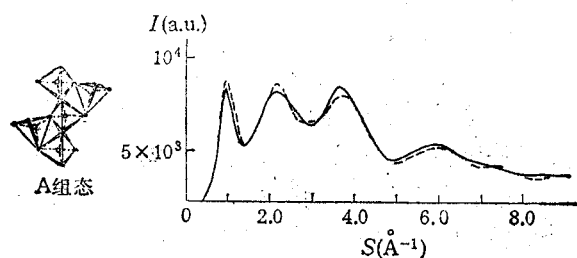


图1 A组态结构及其X射线散射曲线

大范围中程序表征为非晶结构的局域网络维数。所谓局域网络维数(或称为分子网络维数),就是以共价键结合的分子单元在宏观空间上可延展的维数的数目。例如,石墨只在平面上是以共价键结合,而在面间是以范德瓦耳斯键结合,即以共价键结合的分子单元在宏观空间上只可延展二维,因此它的局域网络维数为二维。同样,实验证实 GeS_2 主要呈现为层状结构,因此在大范围内, GeS_2 具有中程序特征,可用它的局域网络维数为二维来表征。

以上我们基本上是以硫系非晶半导体作为中程序存在的例子。对四面配位的非晶半导体,特别是氢化非晶硅(a-Si:H),是否存在中程序呢? Rephael Tsu^[4] 根据拉曼光谱实验

数据的分析,认为在 a-Si 和 a-Ge 中均未发现有中程序存在的迹象。与此相反, J. Robertson^[5] 则指出,另一种正愈来愈受重视的四面配位材料——非晶碳(a-C),不但具有中程序,而且中程序对它的性质有着举足轻重的影响。

实验结果表明,在 a-C 及 a-C:H 中,碳原子有两种主要的轨道杂化形式,即常见的 sp^3 杂化态和 sp^2 杂化态。这就导致碳原子之间存在两种不同的键合形式: σ 键和 π 键。 sp^2 杂化态是由碳原子的一个 s 电子和两个 p 电子在同一平面上按正三角形排列杂化而成的。它们与 sp^3 杂化态一样,相邻碳原子之间的 sp^2 态也形成强的 σ 键。余下的那个 p 电子在垂直于 σ 键平面的 $p_z(p\pi)$ 方向上,故称 $p\pi$ 态。两相邻的 $p\pi$ 态则形成弱的 π 键。 a-C 的 sp^2 态倾向于出现在弯曲的石墨层簇处,这意味着 π 键的存在与 a-C 的中程序有关。这一中程序的基本尺度约在 10 \AA 范围内。

a-C 的许多重要性质都是 π 电子系统的无序作用的结果。因为 π 态是弱约束的,它的成键态与反键态分裂的间隔较小。因此, π 态比 σ 态更靠近费米能级。如图 2 所示,满 π 态和空 π^* 态将分别作为价带边和导带边,从而决定能隙的大小。

对于仅有 σ 键的系统(如 a-Si:H),本征的网络无序(包括长程序的缺乏,键角和键长的波动),只引起从两带边进入能隙的局域态带尾。这是本征带尾。其它网络无序(如悬键、杂质)通过两种方式影响能隙:一是使本征网络无序增加,本征带尾加宽;二是产生隙态,其中部分隙态能量分布与带尾态重合,进一步加宽带尾,缩小能隙。可见,只要有短程序的存在,就足以保证有一个准能隙存在于两扩展态之间。但对含 π 键的系统的情况就比较复杂。理论研究表明,即使有确定的短程序, π - π 隙还会在 $0-5 \text{ eV}$ 整个范围内变化,且作为 π 态之间的中程相关性的函数。这样,原则上讲,含 π 键的系统缺乏长程序可能产生两种影响:一是仅产生带尾态;二是允许出现中程序这种新的

有序类型，它可产生或封闭能隙。能隙对中程序的依赖关系是 π 键系统的唯一特点。显然，与其它非晶半导体不同，a-C中的短程序并不足以产生光学能隙，中程序才是它的光学能隙的真正来源。

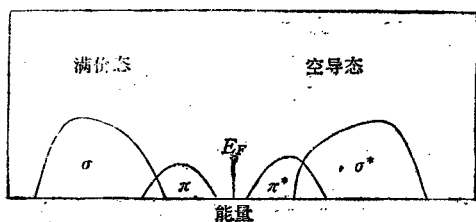


图2 含 π 键的系统的能态图

作为一个新概念，中程序的存在，特别是中程序与非晶半导体性质的联系，还有待进一步深入研究。

二、浮键

a-Si:H 是目前最优异的非晶半导体材料，对它的缺陷态性质的研究是一个非常重要的课题。在这种材料中，我们主要观察到的是 $g=2.0055$ 的电子顺磁共振信号 (EPR) 的活性中心 D。过去人们一直认为 D 中心就是带有一个悬键 (dangling bond) 的三配位硅原子，并且认为 a-Si 中只存在这种以悬键形式出现的低配位缺陷。Pantelides^[6] 将 c-Si 中出现的缺陷情况进行类比，引入高配位缺陷的概念，认为 EPR 活性中心是五配位硅原子，并称这种状态下的电子为浮键 (floating bond)。

在 c-Si 中的基本网络缺陷是空位和填隙原子。一个空位周围有四个三配位硅原子。同样，一个填隙原子周围也有四个五配位硅原子。可见，在 c-Si 中也并不优先产生低配位缺陷。在 a-Si 中，Pantelides 认为存在如图 3 所示的一对共轭的缺陷。图 3 中在悬键硅原子附近有一个正常的硅原子。若悬键与这个四配位的硅原子键合，则原来的悬键硅原子就变成了正常的四配位硅原子，而原来正常的四配位硅原子却变成了具有一个浮键的硅原子。

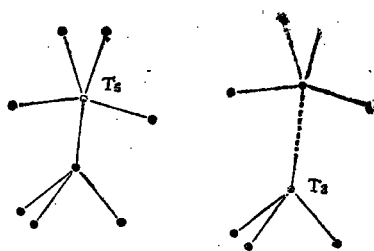


图3 悬键-浮键转变示意图

我们已经知道，正常硅原子的四个 sp^3 态与周围的硅原子的 sp^3 态形成四个 σ 键。每个 σ 键有两个电子。若它只与周围三个硅原子的 sp^3 杂化态形成反键态和成键态，余下一个 sp^3 杂化态没有成键，就形成悬键。当缺陷是中性时，因该 sp^3 态含有一个电子，故将形成一个顺磁中心。浮键的电子键合状态有点特殊，它是由指向中心原子的五个 sp^3 杂化态重新进行线性组合，取其中的四个线性组合态与中心原子的四个 sp^3 态形成反键态和成键态。四个成键态波函数分布在所有六个原子周围。这表明全部五个近邻硅原子与中心硅原子真正键合 (即八个电子设法维持五个键，这样每个键平均只有 1.6 个电子，而不是通常的两个电子)。余下的第五个线性组合基本处于非键合状态，故称为浮键。它在能隙中有一个能级 (较靠近悬键能级)。当缺陷是中性时，这个态包含一个电子，也形成顺磁中心。由于浮键和悬键的波函数和能量都很相似，因此两者在密度、应力和氢化作用等方面均难以区别，但有效电子相关能数据和电子顺磁共振数据倾向于支持浮键概念。

实验证实，D 中心的有效电子相关能 U 为 $+0.4$ eV，理论上计算悬键中心 (T_1) 的有效电子相关能为负值。即使考虑晶格畸变，也不会大于 0.05 eV， U 值的范围约为 -0.2 — $+0.05$ eV。而浮键中心 (T_2) 的 U 的理论值为 $+0.3$ eV，较接近实验结果。另外，理论计算还表明，从悬键到浮键的过程是获得能量的。因此，若不考虑理论值的误差，则浮键中心应是 D 中心强有力的候选者。

对 EPR 实验，主要讨论它的超精细分裂

ΔG 数据. 表 1 是几种缺陷中心的 ΔG 值.

表 1

中心	$P_b(\text{Si-SiO}_2)$	$D(\text{a-Si})$	$V^+(\text{c-Si})$	$V^-(\text{c-Si})$
ΔG	130 ± 40	70 ± 30	40	125

表 1 中的 P_b 中心一般被认为是 Si 和 SiO_2 界面的悬键. V^+ 中心是 c-Si 中具有正有效电子相关能的缺陷中心(相当于填隙原子), 其波函数分布在所有四个近邻原子上. V^- 中心是 c-Si 中具有负有效电子相关能的缺陷中心, 其波函数局域在两相邻的空位上. 它们的 ΔG 值不同, 恰好可以反映其波函数局域与否. 从表 1 上看, P_b 中心的波函数应该是强烈局域在单个硅原子上. 而 D 中心的波函数则倾向于非局域. 前面我们已经看到悬键波函数是强烈局域在单个硅原子上, 浮键波函数散布在五个原子上. 因此, 有理由认为超精细分裂 ΔG 的数据倾向于支持 a-Si 中的 D 中心是浮键中心的观点.

假如浮键确实存在, 则它与悬键作为一对共轭的本征缺陷 (T_3 - T_3 对), 类似于 c-Si 中的空位-填隙对或 Frenkel 对, 可以由热激发或光激发引起的键开关在四配位网络中生成. 这并不需要很大的能量, 比打断一个键要容易得多. 连续的键开关将使两个缺陷中心分离, 这一图象可作为 Staebler-Wronski 效应的一种可能的解释. (Staebler-Wronski 效应是指 a-Si 等经光照后会产生亚稳态的 D 中心). 另外, T_3 - T_3 对的复合可使结构恢复到初始状态, 而这又受到缺陷迁移过程(对应于上述的键开关的连续过程)的制约. 类似地, 也可由此解释在 a-Si 中的原子扩散, 掺杂机制以及晶化过程等.

必须注意, 浮键并不只限于硅原子之间. a-Si:H 中的填隙 H 也可能与硅形成另一种形式的浮键. 上述 P_b 中心尽管其波函数强烈局域在单个原子上, 也不能完全断定 P_b 中心就是悬键. 也有可能是三配位氧, 伴随着一个强烈局域在三个硅原子之一的浮键.

浮键的概念目前还不能完满地解释所有相

关的物理现象. 尽管如此, 浮键概念的提出, 将对非晶半导体概念体系的发展起到不可低估的作用.

三、应 用

非晶半导体的研究与非晶半导体的应用有着密切的联系. 60 年代对硫系半导体的开关现象的研究以及 70 年代对非晶硅太阳能电池的研究, 都对非晶半导体的发展起了巨大的推动作用. 现在, 应用研究的发展趋势是, 在发展各种非晶半导体光电器件以及以氢化非晶硅薄膜场效应管 (a-Si:HTFT) 为主的各种非晶半导体电子器件的基础上, 研究非晶半导体在办公室自动化方面的应用.

在最早应用到办公室自动化的非晶半导体技术领域中, 已形成商业化大产业的是静电复印技术. 复印鼓上的感光膜多数是用 a-Se 及其合金制成, 并利用了硒暗电导很低而光电导很高的特性. 此外, 还可用 a-Si:H 做成感光膜. 由于它具有长波区灵敏度高、硬度高、响应快、耐热性好、寿命长等优点, 可望在激光印刷机和智能复印机/印刷机等系统中得到应用.

办公室自动化的发展要求提高业务信息处理机的输入/输出设备的性能. 然而, 单靠现有的 c-Si 电子器件是难以实现的. 因为 c-Si 制作的传感器, 面积最大只有约 1 cm^2 . 要传真 16 开大小的资料, 就必须用光路长度约 30 cm 的透镜系统. 这给传真机的小型化带来困难. 倘若用 c-Si 制作大面积平板显示屏的驱动设备, 即使可能, 成本也不允许. 相反地, 由于 a-Si:H 隙态密度低, 有掺杂效应, 并可淀积到任何廉价的衬底上制成大面积薄膜, 通过大面积光刻等技术, 在其上制作场效应管、高电压场效应管、CCD 器件、光电二极管等, 因此由这些器件组成的以大面积 a-Si:H TFT 阵列为中心的非晶半导体电子电路, 能有效地应用到印刷、传感、电子复印等输入/输出设备上. 在显示方面, 由它们制成的大规模集成电路驱动液晶显示屏, 在原理上不存在任何限制显示装置大型化的因素, 完全有可能制造出低成本、高

分辨率、大面积的平板型显示装置。在输入方面,由它们制成的贴紧型图象传感器,不需要透镜系统就可输入图象资料,从而可使处理机大幅度小型化。在输出方面,外部 IC 驱动电路可通过直接制作在打印头上的 a-Si:H TFT 矩阵多路传输电路控制打印。离子型打印头是用 a-Si:H TFT 阵列控制离子发生器调制电极的电压。电子型打印头是直接利用高电压 TFT 阵列控制字模尖端电势(从几十伏的低电平状态到几百伏的高电平状态)。值得注意的是,当我们将上述图象传感器和打印头做在一起时,就形成了另一种与静电复印技术有所不同的复印技术——电子复印。上述应用容易形成产品系列,发展成较大的实用性产业,具有明显的经济效益。

信息存储技术是办公室自动化发展的另一重要方面。非晶半导体在这方面的应用有很大的潜力,其原理是非晶半导体在光、电、热的作用下所发生的各种可逆相变。利用电致结构相变制成的记忆开关器件已进入实用化阶段。利用光致结构相变制成的存储器件——光盘,与现在常用的磁盘相比,具有高存储密度($5 \times 10^8 \text{ bit/mm}^2$)、高信息输入速率、长存储寿命等一系列优点。光盘所利用的结构相变多数是“晶态 \rightleftharpoons 非晶态”转变,如图 4 所示。非晶态是亚稳态,能量较晶态高,但由于它们之间有一能量势垒,因此它们不能自发转变,只有在某种外界能量的诱导下才能相互转化。目前较受重视的相变型可擦除光盘就是利用激光束来诱导

(上接第 87 页)

原的,即构不成一个循环,如图 2 中 $1'II'II'$ 所示。

从图 2 可以看出, I' 和 $1'$ 的状态是不同的,要使系统复原就必须增加一个降温过程 $I'1'$ (如图 2 中虚线所示的绝热膨胀过程)。可见,至少要有五个分过程才能构成一个循环。显然,这不是卡诺循环。

由这五个过程构成的循环不会出现“该文”中的错误结论。虽然仍有左边的三角形与右边三角形全等,但是矩形 $2'II2''$ 的面积大于梯形

这种相变,实现光存储。另外,还有利用两种不同的亚稳非晶态之间的可逆结构相变来实现全息光存储。同时,这类相变还被应用到光信息处理和光集成电路等方面。

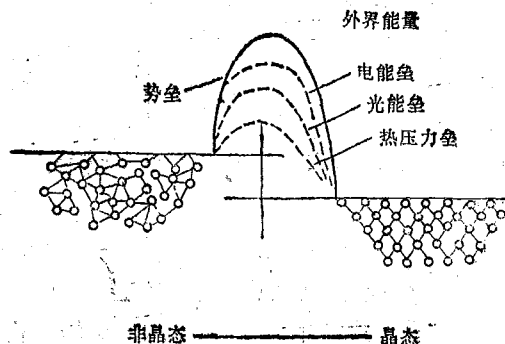


图 4 晶态-非晶态转变模型

非晶半导体的应用并不限于在办公室自动化方面。它在能量转换方面的应用(即太阳能电池)的研究仍然十分引人注目。此外,非晶半导体还可用于表面处理,制作三维集成电路以及敏感器件等等。随着人们对非晶半导体性质的深入理解和大量的新型器件的不断涌现,非晶半导体必将在更多的领域中得到愈来愈多的应用,并产生巨大的经济效益。

- [1] G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids*, 97 & 98(1987), 155.
- [2] S. R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids*, 97 & 98(1987), 159.
- [3] L. Cerrinka, *J. Non-Cryst. Solids*, 97 & 98(1987), 207.
- [4] Raphael Tsu, *J. Non-Cryst. Solids*, 97 & 98(1987), 163.
- [5] J. Robertson, *Adv. Phys.* 35(1986), 317.
- [6] S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.*, 57(1986), 2979.

$1'1'I'$ 的面积,使得梯形面积 $II'II'$ 小于矩形面积 $11'2'2'$, 这样系统对外输出的功不仅与热传导的不可逆性有关,而且还与压缩膨胀过程的不可逆性有关。这是和实际相符合的。

总之,完全不可逆卡诺循环是不存在的,或许这就是其他文献上对卡诺循环不讨论压缩膨胀过程不可逆性的原因。“该文”中的所有结论不能作为卡诺机的结论,而是另一种热机的结论,即该热机在压缩膨胀过程中不是绝热的。

以上讨论如有错误,请“该文”作者和行家们批评指正。