

非晶半导体中杂质和缺陷态的电子统计理论

陈 光 华 刘 惠 春

(兰州大学物理系)

1982年9月13日收到

提 要

本文应用统计物理的方法,讨论了非晶半导体的掺杂效应,特别是在低温下的特性. 在荷电的悬挂键模型下,计算了各种情况下的费密能级和电子浓度. 并对两类不同的非晶半导体作了详细的讨论.

一、引 言

目前最重要的非晶半导体可分为两大类: 一类是以非晶态 Ge 和 Si 为代表的正四面体材料;另一类则是以非晶态 Se 和 As_2Se_3 为代表的硫族 (S, Se, Te) 化合物玻璃. 大量实验结果表明,这两类材料具有十分不同的特性. 前者具有较强的本征 ESR 信号,低温下有变程跳跃电导,掺杂可使它的费密能级发生明显的移动;而后者一般无本征 ESR 信号,低温下一般显示激活型的电导,而且掺杂对它的费密能级几乎没有多大的影响.

为了解释这些矛盾的实验结果,Anderson^[1] 首先引入了电子有效相关能为负的概念,接着 Street 和 Mott^[2] 提出了荷电的悬挂键模型,从而定性地解释了其中一些重要的实验事实. Adler 和 Yoffa^[3] 进一步假设所有缺陷态(悬挂键)的单电子能量相同,对非晶半导体材料中电子的费密能级进行了计算,提出能隙中的定域态对费密能级起着控制作用. 后来,Okamoto 和 Hamakawa^[4,5] 采用单电子能量有一定分布这样一个更为实际的模型,计算了低温下两种材料中的直流电导率与温度的依赖关系. 他们的结果指出,对两种材料在低温下均有 $T^{-1/4}$ 定律的变程跳跃导电,只不过是硫系玻璃中激活型导电更强一些.

上述文献几乎未涉及掺杂效应,仅文献[5]讨论了一下杂质对硫系玻璃的影响. 本文将在单悬挂键模型的基础上,讨论了非晶半导体中杂质和缺陷态的电子统计理论,并对掺杂和未掺杂的两类非晶半导体特性作了统一的说明. 我们计算了掺杂情况下的统计分布率、费密能级和电子浓度.

二、统计分布函数的计算

为了说明两类非晶半导体特性的截然不同,Anderson 早已引入了电子有效相关能 U 为负值的概念^[1],即假设硫系化合物的电子有效相关能为负值 ($U < 0$),而四面体材料

的有效电子相关能通常为正值 ($U > 0$). 但最近有人^[6,7] 为了说明氢化非晶硅中的光致 ESR 和光致结构变化等实验现象, 认为这种非晶硅中还可能存在着另一种 $U < 0$ 的缺陷态, 而本文的讨论仅指 $U > 0$ 的情况. 再根据 Street-Mott 的荷电悬挂键模型^[2], 认为非晶半导体材料中的缺陷态主要是悬挂键, 它在带隙中引入了大量的定域态能级, 而一个悬挂键又有三种荷电状态, 即 D^+ (未占据电子态)、 D^0 (单电子占据态) 和 D^- (双电子占据态). 对于在非晶半导体中掺入一些外来杂质原子 (施主或受主) 的情况, 可认为这些杂质原子也有各种荷电状态, 并在带隙中引入某一相应的杂质能级 (施主能级或受主能级). 另外, 这些杂质和缺陷中心, 又可以和导带价带交换电子, 所以必须将整个半导体材料视为一个孤立系统, 也就是说在计算统计分布函数时, 必须同时考虑杂质、缺陷、导带和价带的电子分布情况. 为了简化计算, 我们假定掺入的杂质仅为施主中心. 假设 n_d, ϵ_d 为施主能级上电子的密度和能量, N_d 为施主原子密度; n_s, E_s 为缺陷态电子的密度和能量, N 为总缺陷态 (悬挂键) 密度; n_i 为不同缺陷态上的电子密度; a_s 为缺陷态的简并度:

$$s = 0 \text{ 为 } D^+, E = 0, a_0 = 1;$$

$$s = 1 \text{ 为 } D^0, E_1 = \epsilon, a_1 = 2;$$

$$s = 2 \text{ 为 } D^-, E_2 = 2\epsilon + U, a_2 = 1;$$

n_i, E_i 和 Q_i 分别为导带 (或价带) 电子的密度、能量和简并度.

利用 Shockley 等人处理多能级杂质和缺陷态占据几率的方法^[8], 求出它们的分布几率. 在施主能级上电子可能分布的微观状态数为

$$W_1 = \frac{N_d!}{(N_d - n_d)! n_d!} \cdot 2^{N_d}. \quad (1)$$

缺陷态中电子的可能分布微观状态数为

$$W_2 = \frac{N!}{\prod_s n_s!} \cdot \prod_s a_s^{n_s}. \quad (2)$$

对导带或价带, 可能分布的微观状态数为

$$W_3 = \prod_i \frac{Q_i!}{n_i! (Q_i - n_i)!}. \quad (3)$$

整个系统分布的总微观状态数 W 为

$$W = W_1 W_2 W_3. \quad (4)$$

对整个系统来说, 总电子密度、总缺陷态密度和系统的总能量是守恒的. 按一般统计物理学方法, 可以得到

$$\frac{n_d}{N_d} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{\beta(\epsilon_d - \epsilon_F)}}, \quad (5)$$

$$\frac{n_s}{N} = a_s e^{-\gamma + \mu_s + \beta E_s}, \quad (6)$$

$$\frac{n_i}{Q_i} = \frac{1}{1 + e^{\beta(E_i - \epsilon_F)}}, \quad (7)$$

其中 γ, μ 和 β 为拉格朗日乘子, 且 $\beta = 1/kT$, $\mu = \beta\epsilon_F$. 应用 $s = 0, E = 0, a_0 = 1$;

$s = 1$, $E_1 = \epsilon$, $a_1 = 2$; $s = 2$, $E_2 = 2\epsilon + U$, $a_2 = 1$. 从方程 (6) 可以得出

$$e^{\tau} = 1 + 2e^{(\epsilon_F - \epsilon)/kT} + e^{(2\epsilon_F - 2\epsilon - U)/kT}.$$

因此分布函数如下:

在导带和价带的电子几率为

$$f(\epsilon_i) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT}}; \quad (8)$$

在施主能级上电子占据的几率为

$$f_d(\epsilon_d) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{(\epsilon_d - \epsilon_F)/kT}}. \quad (9)$$

D^+ , D^0 和 D^- 分别占据的几率(对能量为 ϵ 的缺陷态)为

$$F^+(\epsilon) = \frac{1}{1 + 2e^{(\epsilon_F - \epsilon)/kT} + e^{(2\epsilon_F - 2\epsilon - U)/kT}}, \quad (10)$$

$$F^0(\epsilon) = 2e^{(\epsilon_F - \epsilon)/kT} \cdot F^+(\epsilon), \quad (11)$$

$$F^-(\epsilon) = e^{(2\epsilon_F - 2\epsilon - U)/kT} \cdot F^+(\epsilon), \quad (12)$$

其中 E_F 为费密能级. 显然方程(8)正是费密-狄拉克分布函数, 而方程(9), (10)和(11)同 Okamoto 等人的结果相一致.

三、杂质和缺陷态对费密能级位置的影响

在较高的温度下, 非晶半导体的主要特性是同晶态半导体相类似的, 因为电子被激发到导带的空穴被激发到价带. 在这里, 我们将讨论低温特性, 并假定杂质浓度比缺陷态密度小的情况(即 $N \gg N_d$). 在低温下(对不同材料, T 值亦不同), 导带几乎没有电子, 而价带几乎没有空穴, 即价带完全填满而导带完全空着, 而且忽略带边定域态的影响.

在未掺杂的情况下($N_d = 0$)费密能级的位置能容易算出. 这时, 电中性条件为

$$NF^+(\epsilon) = NF^-(\epsilon). \quad (13)$$

从而可以得到费密能级(这里 $\epsilon_F = \epsilon_F^0$, 为未掺杂时的费密能级)

$$\epsilon_F^0 = \epsilon + U/2. \quad (14)$$

这正是 Adler 和 Yoffa 的结果.

在掺杂情况下, 电中性条件为

$$N_d[1 - f_d(\epsilon_d)] + NF^+(\epsilon) = NF^-(\epsilon). \quad (15)$$

为了便于说明问题, 假定在掺杂后系统的费密能级仍低于施主能级, 在低温下方程(15)可被简化为

$$N \cdot \frac{e^{(2\epsilon_F - 2\epsilon - U)/kT}}{1 + 2e^{(\epsilon_F - \epsilon)/kT} + e^{(2\epsilon_F - 2\epsilon - U)/kT}} = N_d. \quad (16)$$

可解出 ϵ_F 为

$$\epsilon_F = \epsilon + U + kT \ln \left[\frac{N_d + \sqrt{N_d^2 + (N^2 - N_d^2)e^{-U/kT}}}{N - N_d} \right]. \quad (17)$$

可以看出, 当杂质为施主原子时, 同未掺杂情况相比, 费密能级朝导带方向移动.

下面,我们对非晶态四面体材料和硫系化合物分别加以讨论.

1) 对于四面体材料 $U > 0$, $U/kT \gg 1$, 若条件 $\left(\frac{N}{N_d}\right)^2 \cdot e^{-U/kT} \ll 1$ 满足, 则 e_F 的近似解为

$$e_F = e + U + kT \ln 2N_d/N. \quad (18)$$

同 (14) 式相比, 费密能级有一明显的移动, 其能带图近似如图 1 所示.

各种状态电子浓度计算如下:

$$\text{施主能级: } n_d = \frac{(2N_d)^2}{N} \cdot e^{-(e_d - e - U)/kT} \sim 0. \quad (19)$$

在 D^0 上的电子浓度为

$$n_{D^0} = NF^0 = \frac{N}{1 + \frac{N}{4N_d} \cdot e^{-U/kT} + \frac{N_d}{N}} \sim (N - N_d). \quad (20)$$

在 D^- 上的电子浓度为

$$n_{D^-} = 2NF^- \sim 2N_d. \quad (21)$$

可以看出四面体材料在掺入施主杂质后, 施主杂质上的电子掉落在 D^0 上, 使该部分 D^0 变成双占据的 D^- 态 (由于 $U > 0$, D^- 能级在 D^0 之上). 由于 $N \gg N_d$, 所以 D^0 态还是很多的, 故引起的 ESR 信号应该是强的. 又由于掺杂可使 e_F 向上移动, 故可使该材料的电导率大大提高, 这同单晶材料有类似的情况.

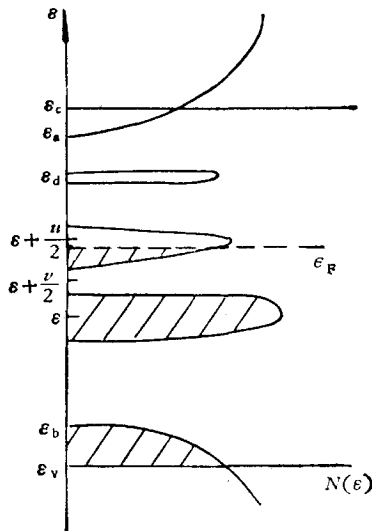


图 1 四面体材料的能带示意图

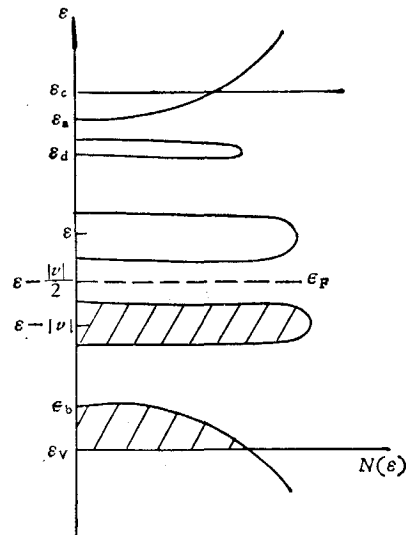


图 2 硫系化合物能带示意图

2) 对硫系化合物 $U < 0$, $|U|/kT \gg 1$, 从 (17) 式可以得到

$$e_F = e - \frac{|U|}{2} + kT \ln \sqrt{\frac{N + N_d}{N - N_d}}. \quad (22)$$

由于 $\sqrt{(N + N_d)/(N - N_d)}$ 为稍大于 1 的值, 所以费密能级的移动是很小的. 因此, 掺杂效应对硫系化合物的影响要比对四面体的影响小得多, 其能带图近似如图 2 所

示. 各种状态电子浓度计算如下:

在施主能级上:

$$n_d = N_d f_d(\epsilon_d) = 2N_d \sqrt{\frac{N + N_d}{N - N_d}} \cdot e^{-(\epsilon_d - \epsilon + \frac{|U|}{2})/kT} \sim 0. \quad (23)$$

在 D^0 上的电子浓度为

$$n_{D^0} = NF^0 = \sqrt{N^2 - N_d^2} \cdot e^{-|U|/2kT} \sim 0. \quad (24)$$

在 D^- 上的电子浓度为

$$n_d = 2NF^- \simeq (N + N_d) \left(1 + \sqrt{1 - \left(\frac{N_d}{N} \right)^2} \cdot e^{-|U|/2kT} \right) \sim N + N_d. \quad (25)$$

由于在此情况下, D^0 状态很小, 几乎全成为 D^- 状态 (由于 $U < 0$, D^- 能级在 D^0 之下), 因此将没有 ESR 信号. 对这种材料, 掺杂使 ϵ_F 变化不大, 可推知掺杂对该材料电导影响不大.

对于杂质原子为受主的情况, 也能给出类似的讨论. 在此, 我们仅给出主要的结果: 费密能级的位置为

$$\epsilon_F = \epsilon + U + kT \ln \left[\frac{\sqrt{N_a^2 + (N^2 - N_a^2)e^{-U/kT}} - N_a}{N + N_a} \right]. \quad (26)$$

对硫系材料,

$$\epsilon_F \simeq \epsilon - \frac{|U|}{2} - kT \ln \sqrt{\frac{N + N_a}{N - N_a}}. \quad (27)$$

对四面体材料 [若 $\left(\frac{N}{N_a} \right)^2 \cdot e^{-U/kT} \ll 1$],

$$\epsilon_F \simeq \epsilon + kT \ln \frac{N}{2N_a}. \quad (28)$$

至此, 我们应用统计理论, 计算了两类性能不同的非晶半导体掺杂情况下的统计分布率, 费密能级和电子浓度.

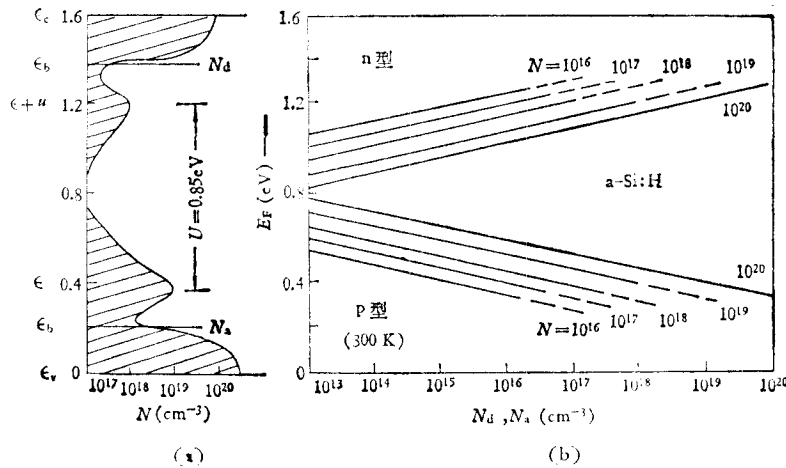


图 3 a-Si:H 合金 ϵ_F 随杂质和缺陷移动情况

最后,我们应用以上理论,对重要的非晶半导体材料——a-Si:H 合金,给出杂质和缺陷对它的费密能级位置移动的计算数据。其计算参数见图 3 (a)^[9], 计算出的数据见图 3 (b)。所得结果,与实验事实基本上相符合^[9]。

在工作过程中,张仿清、贺德衍同志参加了部分讨论,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 953.
- [2] A. Street and N. F. Mott, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975), 1293.
- [3] D. Adler and E. J. Yoffa, *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 1197.
- [4] H. Okamoto and Y. Hamakawa, *Solid State Commun.*, **24**(1977), 23.
- [5] H. Okamoto and Y. Hamakawa, *J. Non-Crystalline Solids*, **33**(1979), 225.
- [6] D. Adler, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 1755.
- [7] Elliott, *Philos. Mag. B*, **38**(1978), 325.
- [8] S. C. Shockley and J. T. Last, *Phys. Rev.*, **107**(1957), 392.
- [9] P. G. LeComber and W. E. Spear, *Amorphous Semiconductors*, ed. by M. H. Brodsky, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1979) p. 251—283.

STATISTICAL THEORY OF DEFECTS AND IMPURITIES IN AMORPHOUS SEMICONDUCTORS

CHEN GUANG-HUA LIU HUI-CHUN

(Department of Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

This article discusses doping effects in amorphous semiconductors, especially the properties at low temperatures, using the method of statistical physics. With approximation of single dangling bond, the positions of Fermi level and the electron densities have been calculated for two groups of amorphous semiconductors.