

物理学咬文嚼字之二十三

污染、掺杂各不同

曹则贤

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

出淤泥而不染

——[宋]周敦颐《爱莲说》

Silicon is valuable since it can be doped.

——Common sense

摘要 “皎皎者易污”的论断不尽科学。于污浊之中生而为皎皎者必不易污，易污者也不易纯化，事关物质的 intrinsic property。物理学，尤其是材料物理，涉及的与“异物”有关的词汇包括 dirt, impurity, additive, contamination, pollution, dopant, 等等，其朴素的用法与译法不足以表现相关科学内容的丰富与微妙差异。以 doping 而论，dopant 未必一定是异类原子，其占位未必同化学式吻合，占位了未必就能提供载流子，能实现 n(p)-型掺杂未必能实现 p(n)-型掺杂。洁身自好与可控掺杂都不是一件容易的事情，后者甚至是凝聚态物理和材料科学的重要研究领域，是当今技术时代赖以实现的概念基础。

《红楼梦》是一部伟大的作品，伟大就伟大在它是一个多侧面(multi-facetted)的有机整体。鲁迅先生云：“谁是作者和续者姑且勿论，单是命意，就因读者的眼光而有种种：经学家看见《易》，道学家看见淫，才子看见缠绵，革命家看见排满，流言家看见宫闱秘事……。”（语出《鲁迅全集·集外集拾遗补编·〈绛洞花主〉小引》）。那么，作为一个学物理的，我们能从《红楼梦》中看到什么呢？别人我不知道，我本人从《红楼梦》中看到是污与洁的纠缠，看到了污的强势与洁的抗争。柳湘莲一句“你们东府里除了那两个石头狮子干净，只怕连猫儿狗儿都不干净。”让贾宝玉这个懵懂的毛孩子都有点尴尬，而身处东府的秦可卿则只落得个淫丧天香楼。系统外的柳湘莲与系统内的秦可卿体会的是由污而来的切肤之痛，而林黛玉，in but extrinsic to¹⁾贾府，这个曹雪芹象从事晶体生长的科学家那样精心呵护的纯洁样本，体会的则是对污的抽象恐惧。她的《葬花吟》是对花儿、对她自己形而上的哀怜。“质本洁来还洁去，强于污淖陷渠沟”，前半句是愿望，而后半句是谏语，不想“陷渠沟”终难逃“陷渠沟”的命运。我很敬佩的、研究超导的朋友郭卫教授根据这一句

以及“寒塘渡鹤影，冷月葬花魂”一联，推断曹雪芹原著中林黛玉应是投水而死^[1]。正确与否不论，这样的安排，符合我对《红楼梦》关于污与洁的处理之认识或曰预期。社会领域的一般状况是浊污横流，贤不肖杂糅，不可别白。《红楼梦》自然绕不过污与洁的问题，而物理学，尤其是材料物理，就更绕不过了，洁与污是物理学和材料学相当范围内的主题。

所谓的纯洁(purity)是指品质上的某种单一性以及同外部环境一定程度上的隔离从而很好地保持了这种单一性。人们热爱纯洁并赋予其美的品格，大概是因其稀少的缘故。干净的水，晶莹的矿石，被人们倾注以纯洁、灵魂(association with purity and with soul)等抽象内容。纯、纯粹，可延伸有完美、道德、无污点、无可挑剔(perfect; faultless; free from defects; free from anything that taints, impairs, infects, etc.)的意思。相应地，不纯(impurity)不只是外观的遭污染，还指动机不纯、心思不纯与品位的低下(impure:

1) 用“in but extrinsic to 贾府”我想表达的是林黛玉既置身于内又自外其身的精神状态。希望这个英文表达是准确的。——笔者注

immoral ; obscene ; unchaste) ,是要遭人厌恶的. 作家或科学家写文章 ,也要讲究纯 ,一篇充斥着语法错误、不规范用法、病句白字、粗俗俚语、外国字或短语 (characterized as by grammatical errors , unidiomatic usages , solecisms , barbarisms , foreign words or idioms , esp. when used inappropriately , etc.) 的文章 (如本文俨然) 就是 impure 的. Impure motivation 还可当作一种自卫武器. 目下神州大地许多人被揭发违法违规违天理时 ,其祭起的翻天印就是反咬揭发者动机不纯.

一个物质体系 ,想做到完美的纯净是不可能的. 热力学定律告诉我们 ,趋向平衡态的过程是个熵最大的过程 ,即朝向最大混乱度的过程. 从热力学第二定律容易理解杂质或污染发生的必然. 杂质有些时候并不改变其寄身之主体的本质 ,如毛泽东主席诗词中的几个错别字 ;但很多场合下杂质却扮演颠覆性的角色 :一家小化工厂能祸害一条河几百里流域的生灵 ,一粒老鼠屎能坏了一锅汤 ,一个混混能将最严肃的机构变成百姓口里的笑谈 ,而微量的 B、P 等元素则使得灰突突的 Si 晶体引发了和支撑着信息革命. 污染有这样的威力 ,则物理学、材料科学和化学等学科为了理解、消除和利用杂质都做出了不懈的努力就不难理解了. 仅就凝聚态物理领域而言 , impurity , contamination , pollution , dopant 等都是常见的词汇.

关于污染或杂质的笼统的、带有农业社会特质的词是 dirt 和 pollution (= per + luere , to soil , dirt). 这两个字同源 ,都与土、泥或秽物有关. Pollution 如今慢慢地有了大城市的气息 ,时常出现在诸如 industrial pollution (工业污染) , nuclear pollution (核污染) 等比较吓人的字眼儿. 另一个关于污染的词是 contamination. Contamination 来自拉丁语 contaminatus ,就是 contact (接触) , contagion (接触感染) ,它强调的是外来物接触后停留在表面上. 由于表面分析手段得到的信号来自表面很浅层的地方 (从微米、几个原子层甚至几乎只来自最外层原子不等) ,因此 contamination 就是表面分析常遇到的令人头疼的问题. 有时候 ,即便样品在真空中被处理干净了 ,contamination 还会在分析过程中再生成. 比如 ,在用电子束做元素分析时 ,电子束照射的地方会生成吸附碳. 用 XPS、EDX 等方法分析表面时遇到碳的特征峰要谨慎一点 ,不要随便就将之归于样品本身.

中文的杂质常被用来翻译 impurity 或 dopant ,

厌恶之情要比污染要轻一些. Impurity 有时指杂质 ,但更多地是强调本体的不纯净. 一个材料是否 impure 取决于设定的标准. 包含异类物质肯定是不纯的 ,但有时标准还可以抬高. 若我们要求物质处于特定的结晶相 ,则同一种物质的另一相也是杂质 ,比如 ,锐钛矿相 (anatase) TiO_2 晶体里的金红石相 (rutile) 小晶粒就算是 impurity. Dopant 多用于半导体语境中 ,比 impurity 有更多的物理内涵 ,因此使用上要尽可能区分开 ,但 dopant 与 impurity 之间的差异有些文本中又不是很在意.

纯净的东西给人以完美的想象和愉悦感 ,从实用的角度来说却是单调的、乏力的. 水晶是无色的 ,虽然洁净 ,但很无趣. 若是包裹了其它的杂质离子 ,水晶就变得五彩缤纷起来. 纯净的硅²⁾是带金属色泽的灰色固体 (图 1) ,它之所以是电子学、光电子学的苦役材料 (workhorse material) 就在于它能够方便地实现 p-型和 n-型掺杂. 这里的掺杂 ,英文为 dope ,德文为 dotieren. 英文的 dope ,字典上说来自荷兰语 ,指任何浓稠液体或浆体 (any thick liquid or pasty substance) ,因此易造成污染 ,抹得到处都是. 其动词的意思是 to give dope (这里是名词) to ,这同向纯净半导体添加杂质的意思就靠近了. 不过 ,我觉得德语词 dotieren 更靠近这个词在半导体语境下的意义. Dotieren (名词形式为 Dotierung , Dotation) 本意是赠与 ,这与杂质原子为半导体提供了载流子的物理图像相符. “对半导体掺杂”的德语表述 , das Dotieren des Halbleiters , die Dotierung des halbleiters 就给人非常清楚的图像. 实际上 ,杂质原子 (英文 dopant , doping agent) 在本征半导体能带以外产生的能级就称为 donator (施主能级) 和 acceptor (受主能级) ,其中的 donator 和 dotieren 是同源的. 如果大家留心的话 ,尤其是在谈论 electronic doping 时 ,由于电子是全同的且是相当自由的 ,electronic doping 中的 doping 同 impurity 的关系更远 ;在讨论电子掺杂时 donate 这个动词就常用到 ,比如 Ti and Fe donate electrons to grapheme (Ti 和 Fe 向碳单层捐献电子).

2) 纯的半导体被称为 intrinsic semiconductor ,又称为 undoped - semiconductor 或 i - type semiconductor. Intrinsic 本意是属于内部的 ,intrinsic semiconductor 汉译本征半导体 ,指载流子是由半导体自身通过热激发过程提供的 ,而非来自 doping ,故又称未掺杂半导体. 注意 ,不要和量子力学的本征态、数学里的本征值、本征矢量的本征弄混了 ,那里的本征是对 eigen (德语 ,自己的) 的翻译——笔者注



图1 硅. 因为容易实现 p-型和 n-型掺杂(doping), 所以这种其貌不扬的物质奠定了信息革命的基础; 又因为它容易掺杂(polluted by impurities) 所以高纯硅的价格才一直居高不下

虽然, 在半导体里的 dopant 也经常混同于 impurity, 如例句“ When a semiconductor is doped with impurities, the semiconductor becomes extrinsic and impurity energy levels are introduced ”, 注意这里的表达法“ doped with impurities (还有 dopant impurities 的说法) ”, 可见将 dopant 和 impurity 一概译成杂质显示了汉语在处理相关情形的表达瓶颈^[2]; 但 dope (doping, dopant) 和一般意义上的添加杂质毕竟有区别. 作为对半导体如晶体 Si、Ge 等材料的 doping, 我们要求杂质原子(dopant atoms)以占据格点位置并能提供载流子. 如图 2 所示对晶体硅的掺杂(doping), 一个 P(B)原子替代一个格点上的 Si 原子, 并以较大的概率提供一个电子(空穴)型载流子. 这里, 杂质原子占据格点是为了减小杂质以及晶格畸变带来的散射, 而有效提供载流子还要求杂质能级离导带底(电子型)或价带顶(空穴型)不远(同 kT 相匹配). 这样来看, 为一种半导体找到合适的掺杂方案不是一件容易的事, 尤其是对于宽禁带材料来说更是如此^[3]. 这解释了为什么有些天然晶体生长在非常复杂的环境中依然那么纯净(图 3). 有时则是一种类型掺杂较容易得到, 而另一种类型掺杂的实现则是难题. 比如, 金刚石容易用 B 元素实现 p-型掺杂, 而其 n-型掺杂却很难; 融入金刚石中的 N 原子更多的是以 impurity 而非 dopant 的形式, 即未能占据掺杂主体的格点, 从而使天然金刚石略呈黄色. ZnO 情形正好相反, n-型掺杂容易实现, 而 p-型掺杂却成了难题. 虽然, 直观上用一族元素 Li, Na 和 K 替代 Zn 位, 或用五族元素 N, P 和 As 替代 O 位可以得到 p-型掺杂的 ZnO, 其中一族元素形成浅受主能级(shallow acceptors)而五族元素如 P, As 形成深受主能级(deep acceptors), 但事情远不是教科书式的简单. 掺杂的瓶颈是一族元素容易

形成填隙原子(interstitials), 而五族元素易形成反占位(antisites). 可能 N 是最佳选择, 但好像也没取得令人满意的效果. 有时候, 用两种元素共掺杂(co-doping)不失为一种解决方案. Reiss 等人最先从理论上研究了利用共掺杂提供溶解度、降低离化能、提高迁移率的可行性; 作为提高 GaN 空穴浓度的手段, 共掺杂得到了充分的实验研究^[4]. 共掺杂也被尝试用来解决 ZnO 的 p-型掺杂问题, 比如 (Al-N)-codoped ZnO, 但最终解决方案尚待努力. 感兴趣的读者请针对具体的半导体参考专业文献.

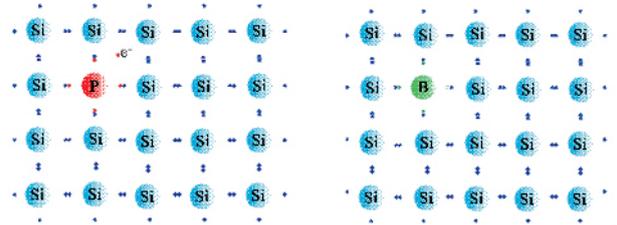


图2 对 Si 的 p-型掺杂(左)和 n-型掺杂(右)



图3 天然金刚石生于火山岩浆中, 那么脏的环境, 但依然纯净

就 doping 而言, 实际发生的花样要比图 2 关于半导体 Si 的情形要复杂得多. 在更复杂的物质结构中, 杂质原子不仅替代母相结构中格点上的原子, 且有多种替代位置供选择, 甚至出现间接的替代. 比如, 用元素 Co 对 Heusler 合金 Mn_2NiGa 进行掺杂, 若是加入 Co 元素而相应地减少 Ni 元素的比例, 化学式为 $Mn_2Ni_{1-x}GaCo_x$, 相应的晶格占位也确实是 Co 原子占据了 Ni 原子的位置. 但若是加入 Co 元素而相应地减少 Ga 元素的比例, 化学式为 $Mn_2NiGa_{1-x}Co_x$ 给人的印象似乎是 Co 占据了 Ga 的格位. 实际情况却是 Co 占据了 Mn 格位之一, 而将 Mn 挤出来占据了 Ga 的格位^[5](图 4). 可见, 化学式表达掺杂(这里是替代, substitution)尚嫌不足以表达实际的内涵.

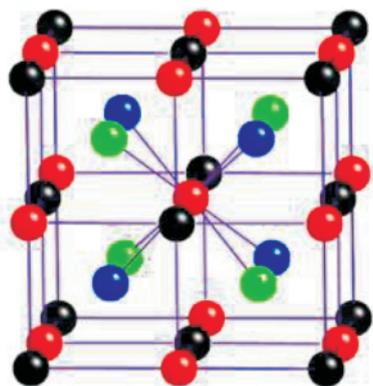


图4 掺杂与占位. Heusler 合金 Mn_2NiGa 的晶胞. 黑色 :A 位的 Mn 原子 ;蓝色 B 位的 Mn 原子 ;红色 :Ni 原子 ;绿色 :Ga 原子^[5] (见网刊彩图)

更有一种奇特的情形是实现了 doping 却不一定使用 impurity 原子. 如图 5 所示是反 ReO_3 结构的 Cu_3N 晶体的单胞. 一个立方的格子其边的中心和顶点分别为 Cu 原子和 N 原子占据, 而体心却是空的. 若有多余的金属原子会优先占据体心位置, 从而引起该物质电子结构的变化^[6,7]. 通过 Pd 掺杂, 我们甚至获得了在超过 200K 的大温区内恒电阻率的材料 $Cu_3NPd_{0.238}$ ^[7]. 用 Cu 元素一样可以对 Cu_3N 掺杂以获得 Cu_3NCu_x , 随着体心被 Cu 原子占据的概率的增加, 材料从半导体迅速变为金属. 目前能带计算一般地是处理 Cu_3NCu 结构, 但我们知道 Cu_3NCu 并不能存在. 值得研究的是 Cu_3NM_x 这样的结构, 即 Cu_3N 晶格的体系被某种金属 M 以一定的概率 ($x=0.2$ 的量级, 取决于具体的金属元素) 占据. 但如何对这样的结构进行能带计算是个难题, 盼有心的研究者留意.

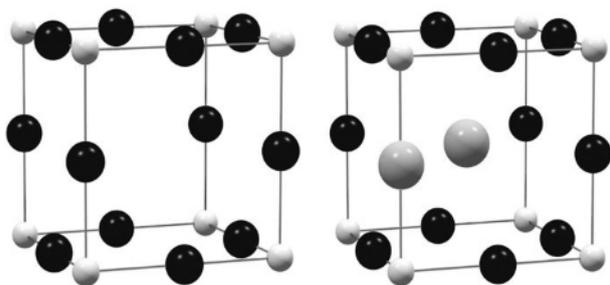


图5 对 Cu_3N 结构的掺杂. (左) Cu_3N 结构, 属立方结构, Cu 原子 (黑色) 占据边的中心, 而 N 原子 (灰色) 占据顶角; (右) 掺杂的金属原子 (灰色大球) 可占据边的中心位置, 也可以, 实际上是优先, 占据体心位置. 后一种情况下, 所谓的杂质原子可以是 Cu 原子本身 (见网刊彩图)

与 impurity, dopant 类似的、值得一提的词汇是 additive, 汉译添加剂. 从字面上看, 添加剂被加入到

其它物质中是以独立成分存在的, 当然属于杂质, 但人们希望它不影响被添加物质的化学性质, 更不会引起电子态层面上的变化, 比如食品里添加的一些防腐剂, 工业酒精里含有的甲醇. 但是, 添加剂的使用要科学, 更要道德. 食品中的防腐剂是否有害人体健康? 工业酒精中甲醇含量高, 若是原产的就这样高尚可理解, 若是为了防止偷喝而添加甲醇就有害人的主观倾向了. 2008 年神州大地揭发出牛奶被人为地添加了三聚酰胺, 曾戕害了多少鲜活的生命? 三聚酰胺的添加是为了糊弄一个有使用前提的蛋白质含量的检测方法 (化学分析方法大多是有应用前提的^[8]) 这样的一个掺假方案当不是几个贪财的农民的创新, 背后隐约应有一些学问人的身影. 它反映的首先是技术人员和技术官僚们的道德与责任缺失. 将科学用于造假而达到造孽的效果, 就算仅仅是为逐利而造假, 都是对科学的亵渎, 是这个民族的悲哀. 往学问里掺权术浑然一体而冒充学术, 往牛奶里掺有毒化工品, 往法律里掺一己之私利, 这些令人发指的、蛮有特色的掺杂行为, 若是要硬译成洋文的话, tsesechanjia 或可勉强担当.

一个有趣的现象是, 遇到掺假、造假现象时, 有一种论点是整体大环境使然. 然而, 如果我们仔细考察与 impurity, dopant 等词汇相关的物理图像, 我们会看到, 成功的掺杂 (掺假) 首先取决于杂质本身的性质, 其次若非归罪于环境的话, 那也是局域环境. 杂质原子同环境中的原子局域上形不成键, 就没有整体上的有效掺杂. 对于一个健康的结构, 杂质的加入, 其影响总是局域的. 诺贝尔奖得主 Walter Kohn 所谓的电子近视 (对电子的扰动即便在波函数上是整体的, 在电子态密度的表现上也是局域的) 的观点^[9], 应该也适用于对掺杂的理解吧.

在我们谈论 impurity, pollution, dopant 和 additive 时, 这些杂物的量同其掺杂和污染的主体相比是少的. 设想向一种物质中添加了足量的其它物质, 若是在微米及以上层次上的混合, 应是 mixture, blend; 若是发生在原子层次上的混合, 则是化合物或 alloy 了. 注意, alloy (ad + ligare) 本意就是“ 加到一起 ”, 简单地翻译成合金有失偏颇. 它并不只是和金属元素有关, 一样可以说 Ge - Si alloy.

再啰嗦几句. 与污染、掺杂相反的动词为提纯、纯化, 英文为 purify, refine, 例句如高纯结晶硅 (refined crystalline crystal). 制备高纯硅的物理纯化过程一般是利用溶解度随温度改变的特性, 利用温差将杂质原子向材料的一端驱赶, 而化学过程则是利

用选择性化学反应,比如将硅制成 SiCl_2 气体,从而达到提纯的目的.当然,地面上的物理制备过程也好,化学反应也好,都是在容器中进行的,化学腐蚀、扩散等现象都会造成污染.为了获得纯度更高的材料,利用微重力下反应物可以同容器脱离的特点不失为一种聪明的选择,空间无接触生长遂成了空间材料科学研究的重要内容.此外,一个值得注意的现象是,材料的纯杂与否还要视看待问题的尺度,在微观尺度上材料可能会经历一个自我纯化的过程.杂质原子倾向于在缺陷如晶粒间界面处富集,或向表面、界面处偏析(segregation).这样造成的后果是,在利用一些化学分析手段分析材料的成分时,选区分析的结果常给人以样品是化学纯、结构纯的假象,而实际情况却可能是非常 dirty 的.

参考文献

[1] 郭卫.《红楼梦鉴赏》.光明日报出版社,1998
 [2] 郝大可.国家叙事的语文瓶颈.博客
 [3] Zhang S B,Wei S H,Zunger A. Phys. Rev. Lett. ,2000 ,84 : 1232
 [4] Hadis Morkoc. Handbook of nitride semiconductors and devices , Wiley-VCH ,2008 ,1019
 [5] 吴光恒.待发表
 [6] Ji A L ,.....Cao Z X. J. Cryst. Growth ,2006 ,295-79
 [7] Ji A L ,Li C R ,Cao Z X. Appl. Phys. Lett. ,2006 ,89 252120
 [8] 曹则贤.物理,2004 ,33 282[Cao Z X. Wuli(Physics) 2004 , 33 282(in Chinese)];曹则贤.物理,2004 ,33 372[Cao Z X. Wuli(Physics) 2004 ,33 372]
 [9] Walter Kohn. Nobel Lecture ,1999



· 物理新闻和动态 ·

观测最小的外部行星

不久前,法国、澳大利亚和加拿大的天文学家报告说,他们观察到围绕其他恒星旋转的最小的行星.已知的这种太阳系外的行星约有 300 颗,其中大部分是像木星那样的一团巨大的气体.现在有一种新的使用光学纤维的成像技术,可以帮助寻找行星的科学家们直接观察和研究类似地球的行星的特征.

探测这类行星的难点在于,这些行星所发出的光线比它们的恒星的光线昏暗得多.法国和澳大利亚的科学家提出利用使光线进入一种单一模式的光学纤维的方法来克服这一困难.这种新技术大大改进了现存的自适应光学的分辨率.

研究人员改进了一种叫做孔径遮挡的技术(aperture masking).在标准的孔径遮挡技术中,光线通过一些小孔,发生衍射.观察者根据所产生的干涉花纹来推断是否存在外部行星.这种技术受到干涉仪器存在缺陷的限制.

为了改进孔径遮挡技术,研究人员将 36 条单一模式的光学纤维放在装有孔径的圆盘后面,当入射光通过光学纤维时,光的波前保持其相对的位相,从而改进了分辨率及数据的可靠性.

(树华 编译自 Physics World News ,6 February 2009)



独家代理销售加拿大 GENTEC-EO 生产的激光功率能量计及光束分析仪,其产品具有功率、能量探测头规格全,宽光谱响应,探头损伤阈值高、灵敏度高,SOLO 显示器自动识别每个探头,带有自动校准功能,光束分析仪定量、定性分析激光束等特点.



独家代理销售美国 STELLARNET 生产的微型光纤光谱仪,其产品具有多种型号规格可选,坚固耐用、轻巧便携,波长范围覆盖 190—2200nm,适合于实验室、现场及野外的光谱测量.



联系人 粟曼珊 sumanshan@goldway.com.cn 联系电话 D10-84562860 84562550 传真 D10-84569901



北京欧普特科技有限公司 <http://www.goldway.com.cn>
 北京朝阳区酒仙桥东路一号 M7 栋东五层 100016