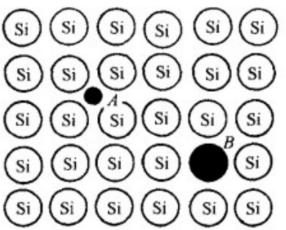
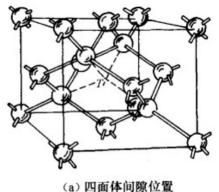
小结: 掺杂的类型

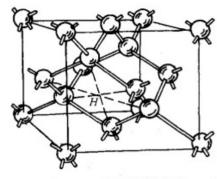
- 替位式杂质和间隙式杂质
- 替位式: 大原子(同族替位、异族替位)
- 间隙式: 小原子



杂质和替位式杂质

图 2-2 硅中的间隙式





(b) 六角形间隙位置

小结: 掺杂的效果

- 杂质原子的外层电子数如果不同
 - 填充度会不同, 促进带边导电
- 杂质原子破坏了晶体的周期性
 - 可能破坏原有的周期性势场,产生附加势场
 - 可能引入其它的电子能级
 - 某些能级协助电子-空穴对复合(复合中心): 第五章 讲授
 - 对电子进行散射(电离杂质散射、中性杂质散射): 第四章讲授
- 同族替位、异族替位、间隙分别讨论
 - 无额外能级、浅能级(施主受主)、深能级

施主和受主

• 施主: 供应电子, n型半导体, 留下电离杂质

• 受主:接受电子(供应空穴),p型半导体,留下电离杂质

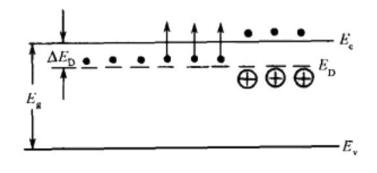


图 2-4 施主能级和施主电离

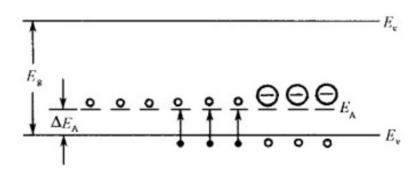


图 2-6 受主能级和受主电离

类氢原子

• 类氢原子为什么k=0?

氢原子



玻尔半径 (波函数大致的延展半径)

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{me^2}$$

53 pm

类氢原子

玻尔半径

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar}{m^*e^2}$$

硅中电子? ~ 2000 pm

杂质比较少,因此类氢原子的波函数通常不会重叠

杂质形成的能级

- 浅能级: 施主接近导带底、受主接近价带顶
 - 例如Ⅲ、V族在IV族中的掺杂
 - 例如一些间隙杂质
- 否则为深能级(类似多电子原子模型)
 - 通常为多重能级;有些是两性杂质

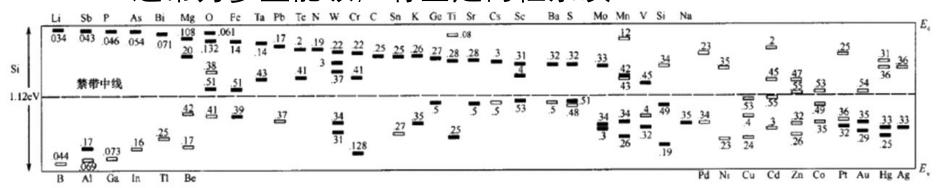
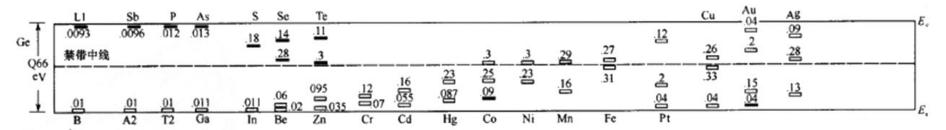


图 2-8 硅晶体中的深能级



III-V族化合物中的杂质

- · 以GaAs中的杂质为例:
 - II族元素倾向于占据Ga的位置,是受主
 - VI族元素倾向于占据As的位置,是施主
 - IV族元素如果占据As的位置,是受主;占据Ga的位置, 是施主

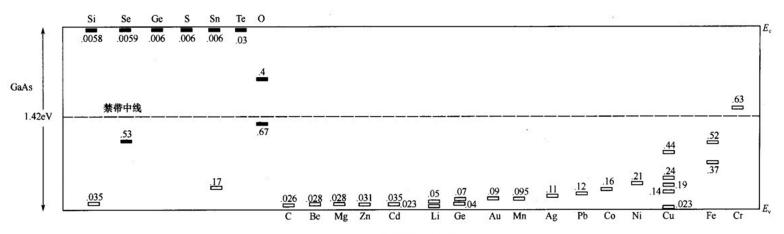


图 2-12 砷化镓中杂质能级

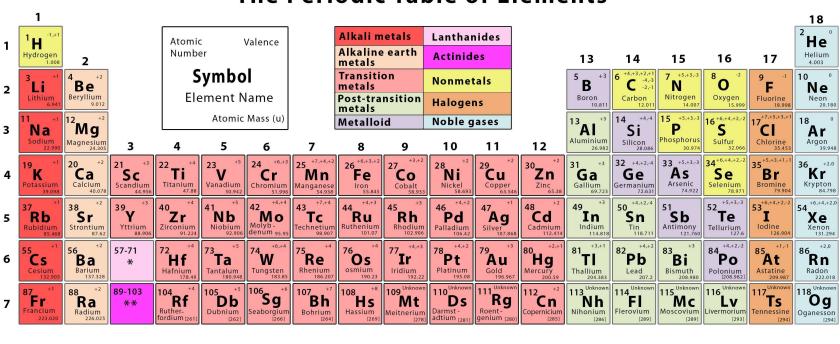
半导体中的掺杂元素

- •具体问题具体分析,通常(VI、III-V族)
 - 电负性弱的元素往左移一格(少个电子), 是受主
 - 电负性强的元素往右移一格(多个电子), 是施主
 - 其它时候基本无法判断,需要理论计算或实验测量

半导体中的掺杂元素

II-VI族怎么掺杂?例如ZnSe,直接带隙2.60 eV

The Periodic Table of Elements





ChemistryLearner.com

半导体中的杂质和缺陷

- 半导体掺杂
- 掺杂的种类和效果
- •掺杂浓度和电离
- 半导体中的缺陷

掺杂浓度

- 单位体积内杂质原子的数目叫做掺杂浓度 (doping concentration)
 - 单位cm⁻³(个每立方厘米)
 - 施主浓度N_D,受主浓度N_A
- 单位体积内半导体元素原子的数目的量级
 - 10²² cm⁻³
- •通常杂质的浓度在10¹³-10²⁰ cm⁻³数量级
 - 纯度相当于99.999999%(9个9)-99%

载流子

- 施主受主能级上的电子空穴可激发到导带底或价带顶形成可移动的载流子
 - 通常利用热激发
- 单位体积内载流子的数目叫做载流子浓度
 - 单位cm-3 (个每立方厘米)
 - 电子浓度n,空穴浓度p
- •通常杂质的浓度在10¹³-10²⁰ cm⁻³数量级
 - 纯度相当于99.999999%(9个9)-99%
- •通常载流子的浓度在10¹⁰-10²⁰ cm⁻³数量级
 - 怎么能比杂质的浓度低?

杂质的补偿

- 共掺杂时, 施主和受主会互相补偿
 - N_D >> N_A n型半导体
 - N_A >> N_D p型半导体
 - N_A ~ N_D且都很小 本征半导体
 - N_A ~ N_D且都很大 无必要的电离杂质很多,性质很差

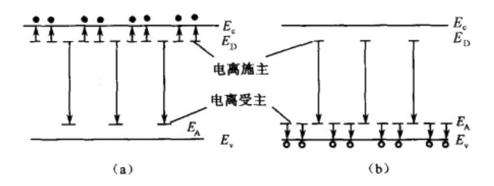


图 2-7 杂质的补偿作用

杂质电离

• 电离需要能量。能量从哪里来?

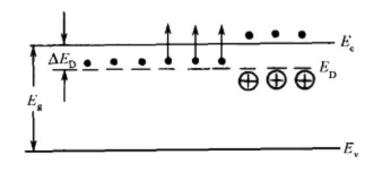


图 2-4 施主能级和施主电离

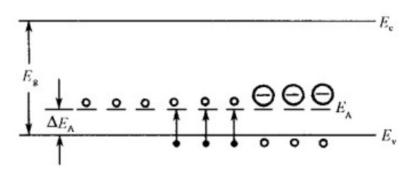


图 2-6 受主能级和受主电离

温度的感性认识

- 温度的本质是什么?
 - 表观: 温度传感器的示数?
 - 物质内部微粒无规则运动的某种度量-内能
- 温度和内能有什么关系?
 - 经典热力学里的能均分定理: 微粒的每个无规则运动 自由度对应k_BT/2的能量
 - 玻尔兹曼常数k_B = 1.38e-23 J/K
 - 经典电子的无规则运动内能是?

温度的感性认识

- •温度为T时,电子会比基态(0 K)多具有k_BT数量级的能量
 - $k_BT = 0.086 \text{ meV}$ (T = 1 K)
 - 室温k_BT = 26 meV (T = 300 K)
- 能够让施主电子和受主空穴脱离束缚吗?

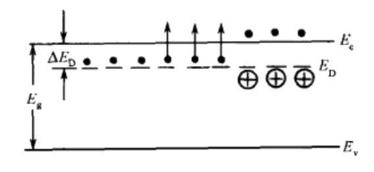


图 2-4 施主能级和施主电离

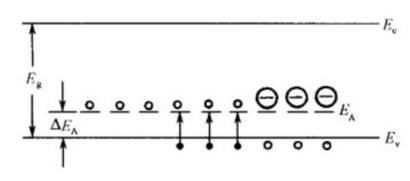


图 2-6 受主能级和受主电离

杂质电离

- •温度为T时,电子会比基态多具有k_BT数量级的能量
 - $k_BT = 0.086 \text{ meV}$ (T = 1 K)
 - 室温k_BT = 26 meV (T = 300 K)
- Si能部分电离、Ge能基本全部电离

表 5 锗和硅内五价杂质的施主电离能 E_d (meV)

	P	As	Sb
Si	45	49	39
Ge	12.0	12. 7	9. 6

表 6 锗和硅中三价杂质的受主电离能 E_a (meV)

	В	Al	Ga	In In
Si	45	57	65	157
Ge	10.4	10.2	10.8	11. 2

深能级和浅能级的分界线

- 温度为T时,电子会比基态多具有k_BT数量级的能量,能部分从能级里边跳出来的就算浅能级
 - $k_BT = 0.086 \text{ meV}$ (T = 1 K)
 - 室温k_BT = 26 meV (T = 300 K)

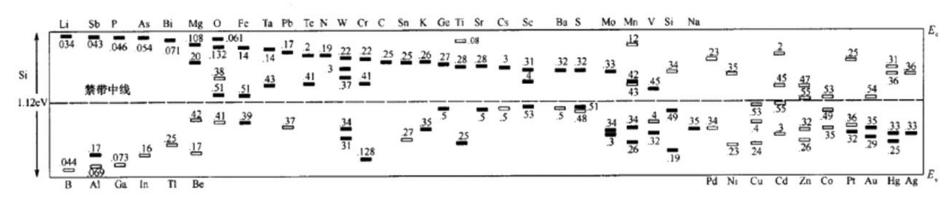
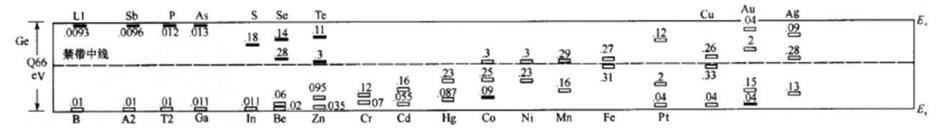


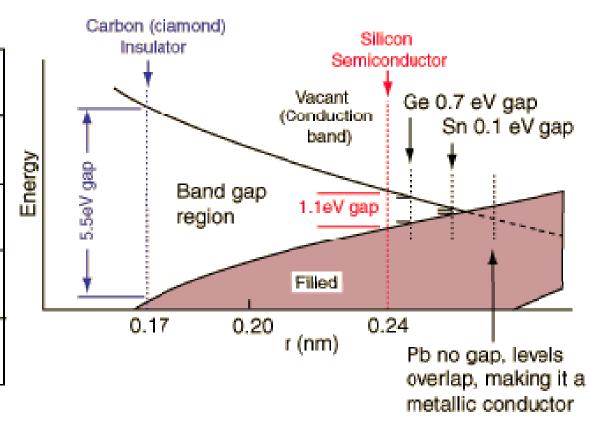
图 2-8 硅晶体中的深能级



为什么锡是导体?

Periodic table environment of semiconductors

В	C _{2p} 2	N
AI	<mark>ଞ</mark> ୍ଚ	Р
Ga	Ge _{4p} 2	As
In	Տ ը 50	Sb
TI	Pb _{6p}	Bi



半导体中的杂质和缺陷

- 半导体掺杂
- 掺杂的种类和效果
- 掺杂浓度和电离
- 半导体中的缺陷
 - 并非由于杂质的原因形成的不完美晶格
 - 点缺陷、线缺陷、面缺陷

缺陷

- 晶体生长会或多或少产生缺陷
 - 点缺陷: 空位、间隙、替位等
 - 缺陷不是掺杂,没有其它杂质原子
 - 控制方式: 生长条件(主要是温度)、化学配比等

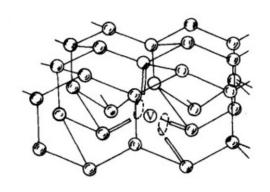


图 2-15 硅、锗晶体中的空位

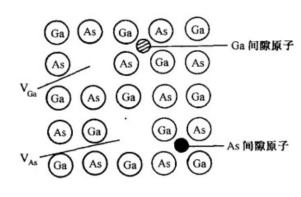


图 2-16 砷化镓中点缺陷示意图



Frenkel弗仑克尔缺陷: 热运动产生的空位+间隙组合

Schottky肖特基缺陷: 热运动产生的空位

缺陷

- 晶体生长会或多或少产生缺陷
 - 线缺陷: 位错等
 - 位错: 晶体中的一部分和另一部分"错位"之后缝合在一起
 - 控制方式: 应变等



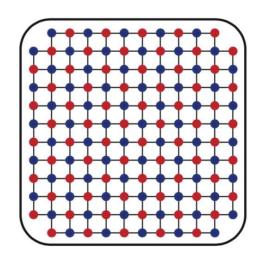
棱位错 还有螺位错等

缺陷

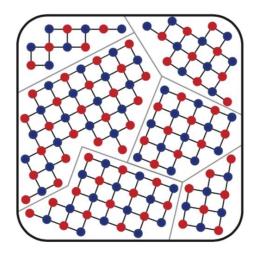
• 晶体生长会或多或少产生缺陷

• 面缺陷: 多晶里的晶畴边界等

• 控制方式: 生长条件等

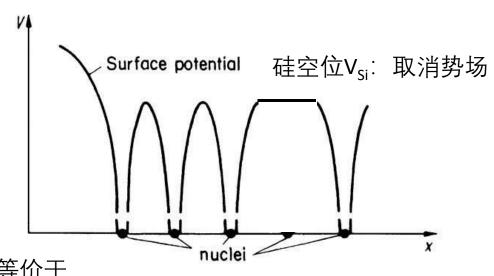


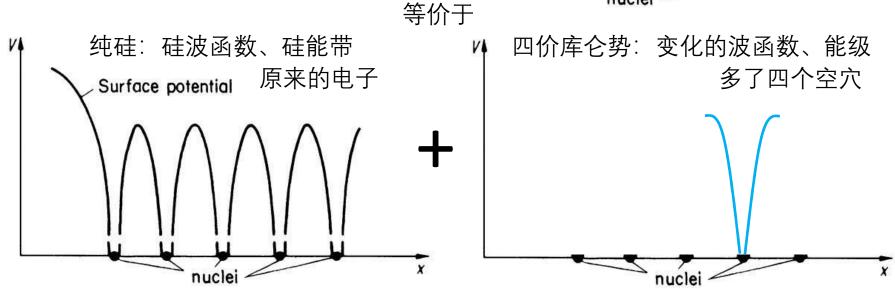
Crystalline



Polycrystalline

缺陷的效果: 空位





缺陷的效果

- 缺陷的外层电子数可以不同
 - 可以影响填充度
- 缺陷破坏了晶体的周期性
 - 可以影响原有的周期性势场
 - 在禁带中可以引入新的电子能级
 - 波函数交叠和原晶体可以不同。但在通常情况下,缺陷在晶体中数量有限,因此能带展宽近似和原晶体一致,能隙、电子有效质量大致相同
 - 位错导致晶格畸变(应变), 也会影响局域能带结构
- 缺陷能级的高低、多少通常无法简单预测,只能 计算或者实验测试
 - 但是,在II-VI族里边,通常有阴离子空位=施主,阳离子空位=受主的简单规律

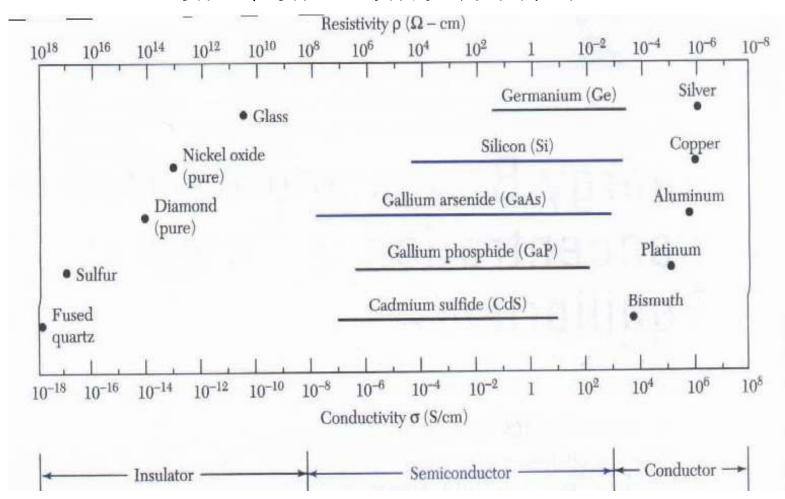
缺陷的应用

- 缺陷控制
 - 材料生长:条件控制、化学配比
 - 应变: 外延应变
- •标准的商用晶圆,条件经过多次优化,缺陷比较少
- 研究中自己生长的半导体缺陷比较多,制备器件的时候需要注意

专题

- 材料导电性的初步解释
 - 导体、半导体、绝缘体的差别?
- 能带结构怎么大致预测?

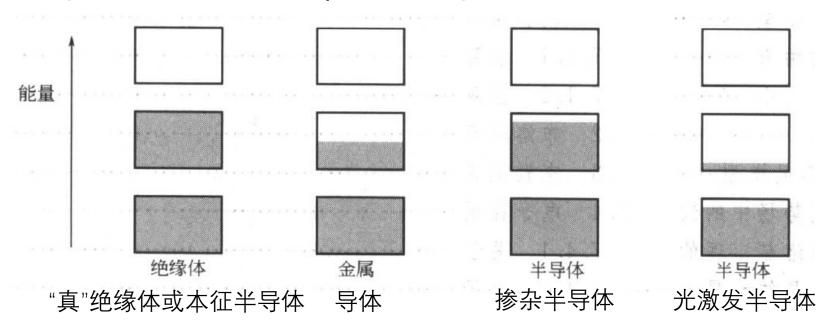
导体、半导体、绝缘体的区别到底在哪里?

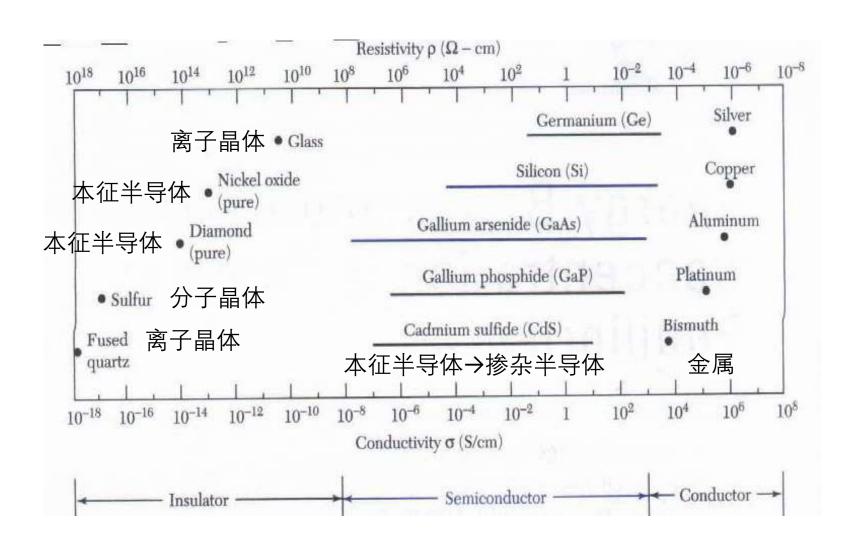


- 需要考虑的因素
- 1. 材料中有没有载流子? 有多少载流子?
 - 显然, 没有载流子不能导电, 载流子越多理应越导电
 - 什么时候会有载流子?
- 2. 材料中的载流子容不容易动?
 - 载流子的有效质量越大,加速度越小,材料就很难导电; 反之亦然
 - 看能带结构

- 1. 能带填充到半满→金属/导体
 - 如果能带半满,则有载流子
 - 此时能带具有展宽,有效质量不会太大
- 2. 有带隙,但带隙小(0.1 eV数量级)→金属/导体
 - 可利用室温,从价带激发电子到导带
 - 通常此时能带具有展宽, 有效质量不会太大
- 3. 有带隙,且有效质量较低→半导体
 - 可利用施主/受主掺杂,然后从杂质能级中激发载流子;或利用光激发生成载流子等
- 4. 有带隙. 且有效质量很高→绝缘体
 - 无法导电

- 绝缘体:有带隙且有效质量很高,无法导电
- 半导体:有带隙且有效质量较低,可利用掺杂/ 光激发导电
 - 本征半导体不导电, 也可叫做绝缘体(看上下文)
- 导体: 没有或基本没有带隙



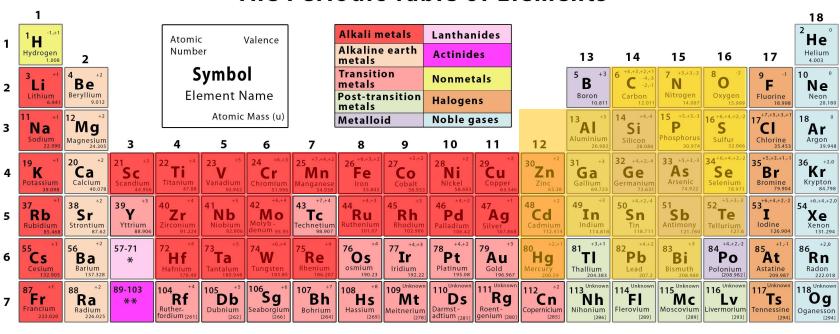


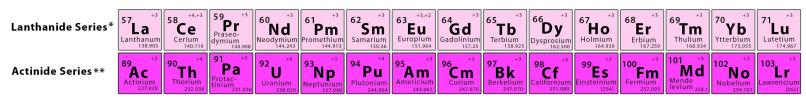
什么样的材料是半导体?

- 能够通过掺杂或光照等方式导电的材料
 - 要有不太低的带隙
 - 导带价带展宽不能太大
 - 最好是原子序数较小的元素,化学键可以有一定极性
 - 要容易导电,载流子有效质量要低
 - 导带价带展宽不能太小, 原子轨道要有较大的交叠
 - 避免离子晶体: 此时电子基本由阳离子转移到阴离子
 - 最好是原子序数较大的元素
 - 掺杂: 要有合适的掺杂元素
- 结论:原子序数适中,晶体共价性较强但没有到离子键的程度,有合适掺杂元素的材料

构成半导体的元素

The Periodic Table of Elements





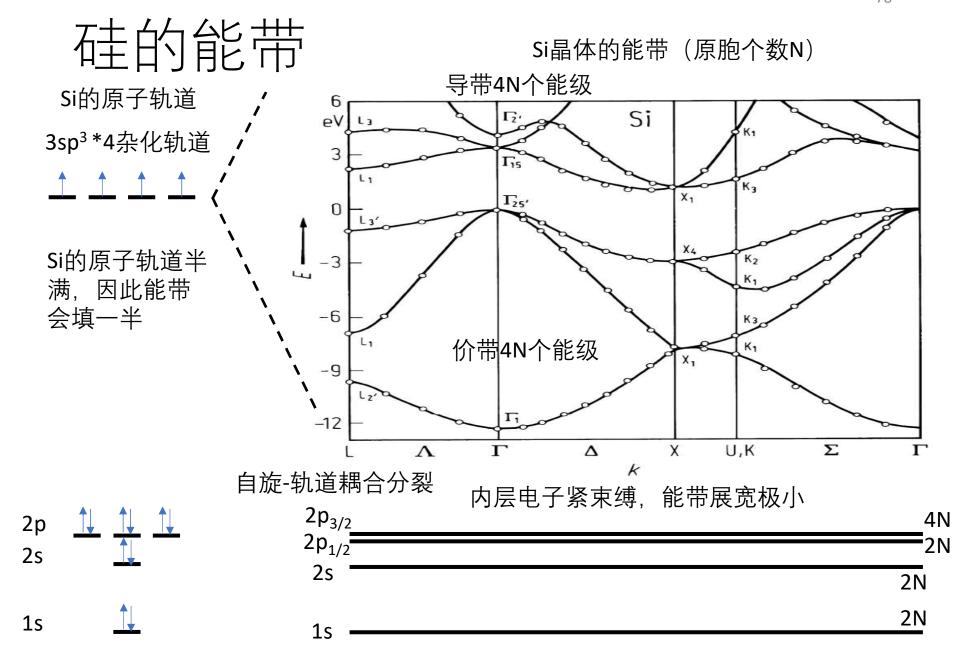
ChemistryLearner.com

专题

- 材料导电性的初步解释
 - 导体、半导体、绝缘体的差别?
- 能带结构怎么大致预测?

预测能带结构

- 1. 确定需要预测能带结构的材料
- 2. 找一个晶体结构与之类似的模板材料,粗略分析并查询模板的能带结构
 - 例如:通常的Ⅳ、III-V、II-VI族可以直接找硅为模板
- 3. 利用半导体能带结构的规律对模板能带变形, 得到目标材料的能带结构



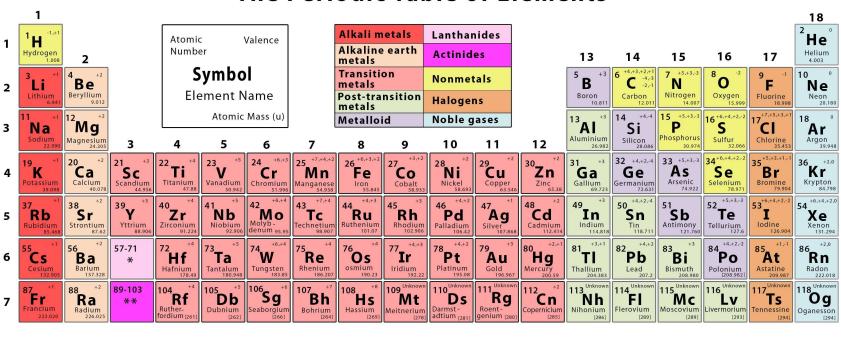
常见半导体能带的规律

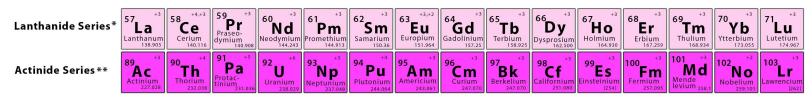
- 原子序数越大,化学键共价性越强,带隙越小
 - 此时,在相同波矢处有效质量越低
- 常见半导体的价带顶通常都位于「点附近,导带底则不确定
 - IV族半导体通常为间接带隙
 - III-V族半导体除AIX和GaP为间接带隙以外,其它通常 为直接带隙
 - II-VI族半导体通常为直接带隙
- 常见半导体的价带顶通常包含重空穴带、轻空穴带、自旋-轨道耦合带,导带底通常只有一个带
 - 自旋-轨道耦合分裂能随原子序数增大而增大

练习: 预测Sb:CdTe的能带结构

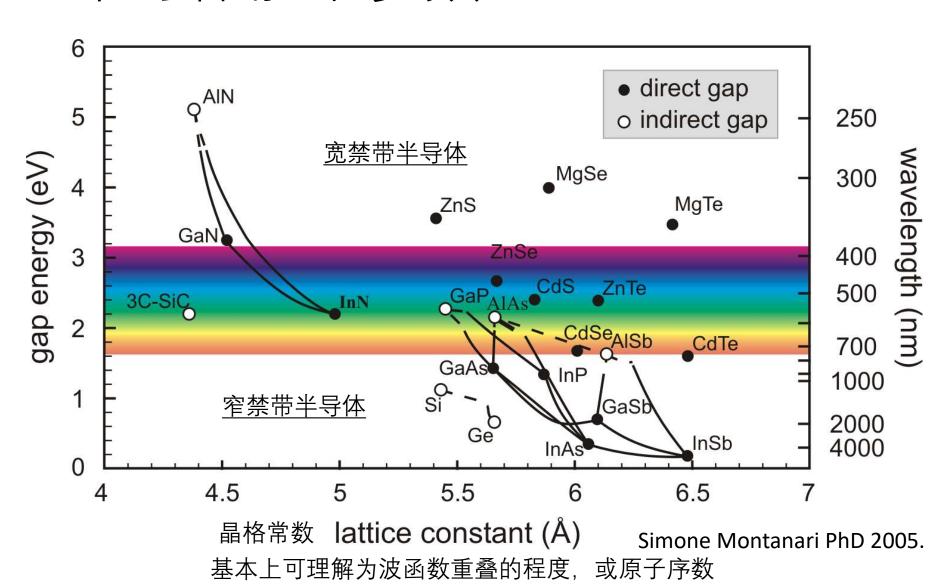
锑掺杂的碲化镉

The Periodic Table of Elements





半导体能带参数



预告: 材料导电性的定量解释

- 需要考虑的因素
- 1. 材料中有没有载流子? 有多少载流子? (第三章)
 - 显然, 没有载流子不能导电, 载流子越多理应越导电
 - 什么时候会有载流子?
- 2. 材料中的载流子容不容易动? (第四章)
 - 载流子的有效质量越大,加速度越小,材料就很难导电;反之亦然
 - 看能带结构