

# 半导体材料与物理

## 2.能带理论

中国科学技术大学微电子学院 吕頔

# 课程内容

- **研究主体：半导体中的电子**
- 第一部分：晶体结构
- **第二部分：能带结构**
  - 主要内容：如何推断半导体中电子状态
- 第三部分：热力学统计
- 第四部分：载流子输运
- 第五部分：非平衡载流子

# 能带的填充度由什么决定？

如何利用价带顶和导带底导电？

# 半导体中的杂质和缺陷

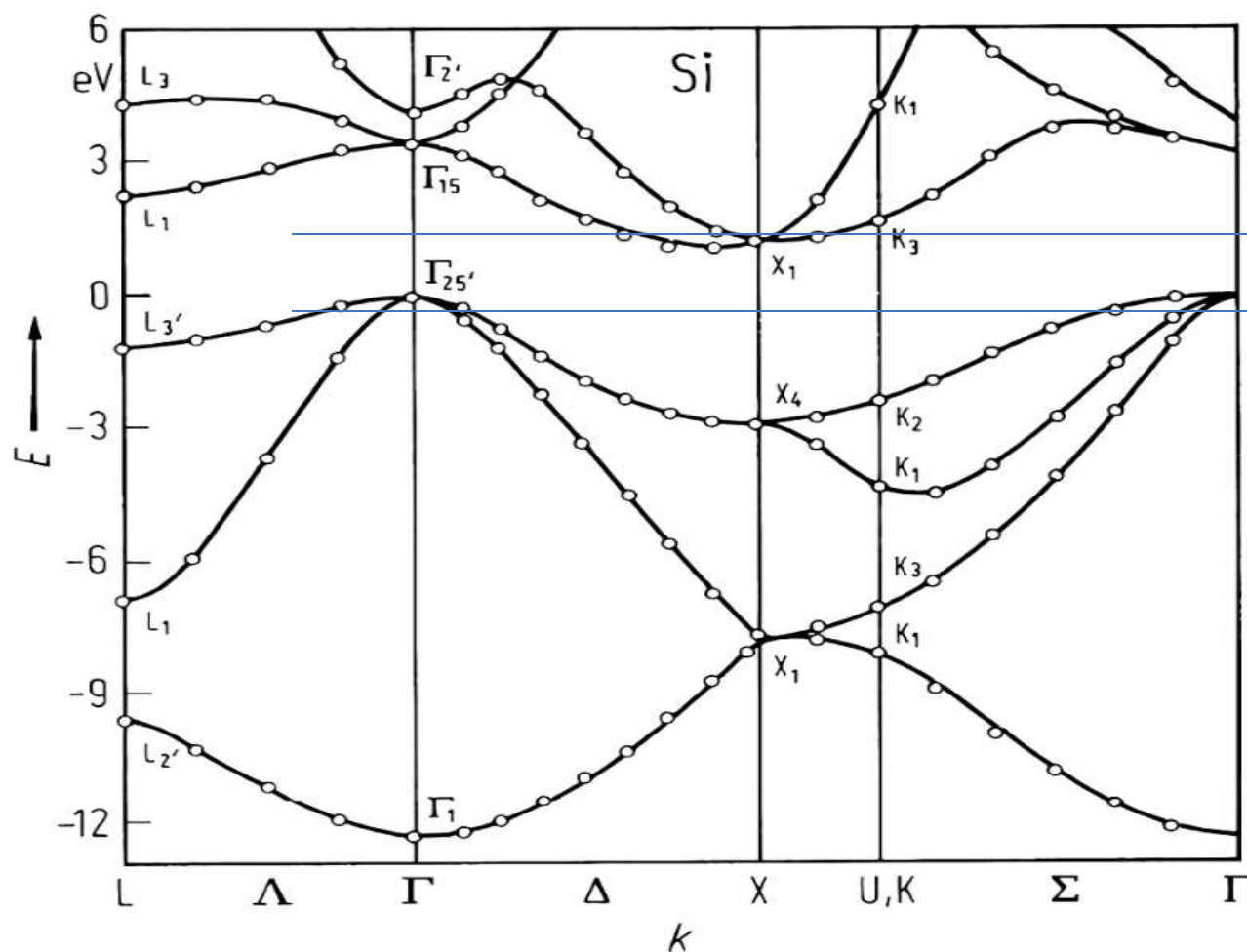
- 半导体掺杂
- 掺杂的种类和效果
- 掺杂浓度和电离
- 半导体中的缺陷

# 半导体掺杂：感性认识

## The Periodic Table of Elements

1	2	<div> <div>Atomic Number</div> <div>Valence</div> <div>Symbol</div> <div>Element Name</div> <div>Atomic Mass (u)</div> </div>										13	14	15	16	17	18
1 1 H Hydrogen 1.008												5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.904
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 *	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 **	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [278]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	Unknown	Unknown	Unknown	Unknown	Unknown	Unknown
Lanthanide Series *		57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.243	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967	
Actinide Series **		89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]	

# 半导体掺杂：感性认识



往硅中掺入少量磷，  
似乎可以让电子填  
到这里

往硅中掺入少量铝，  
似乎可以让电子填  
到这里

这样，就能利用价带  
顶和导带底导电了

有这么简单吗？

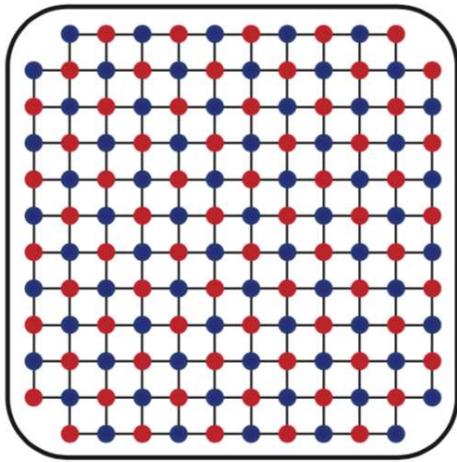
$k$ : 三维，较复杂；布里渊区中注意 $\Gamma$ XKL这几个点

# 晶体中的掺杂 (doping)

- 由于原料的不纯净（非故意掺杂）和/或故意掺入而向半导体中引入不同的原子
  - 可使用不同生长方式制备
  - 区域熔炼法：制备轻掺杂到基本不掺杂（“本征半导体”）的半导体
  - 提拉法：制备重掺杂到轻掺杂的半导体

# 单晶、多晶、非晶

单晶



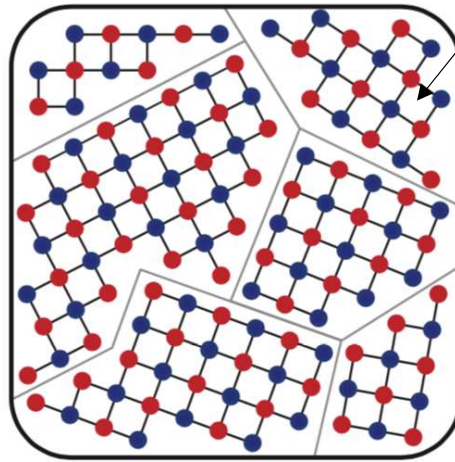
**Crystalline**

(Monocrystalline)

低能量，低熵

单晶生长

多晶



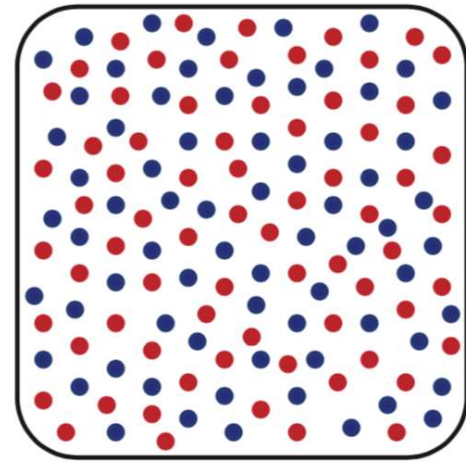
**Polycrystalline**

较低能量，高熵

缓慢冷却

晶畴

非晶



**Amorphous**

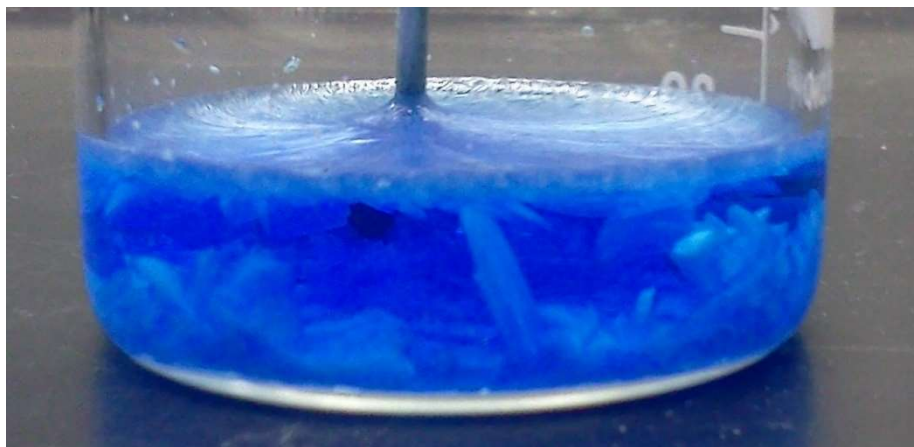
高能量，高熵

急速冷却（淬火）



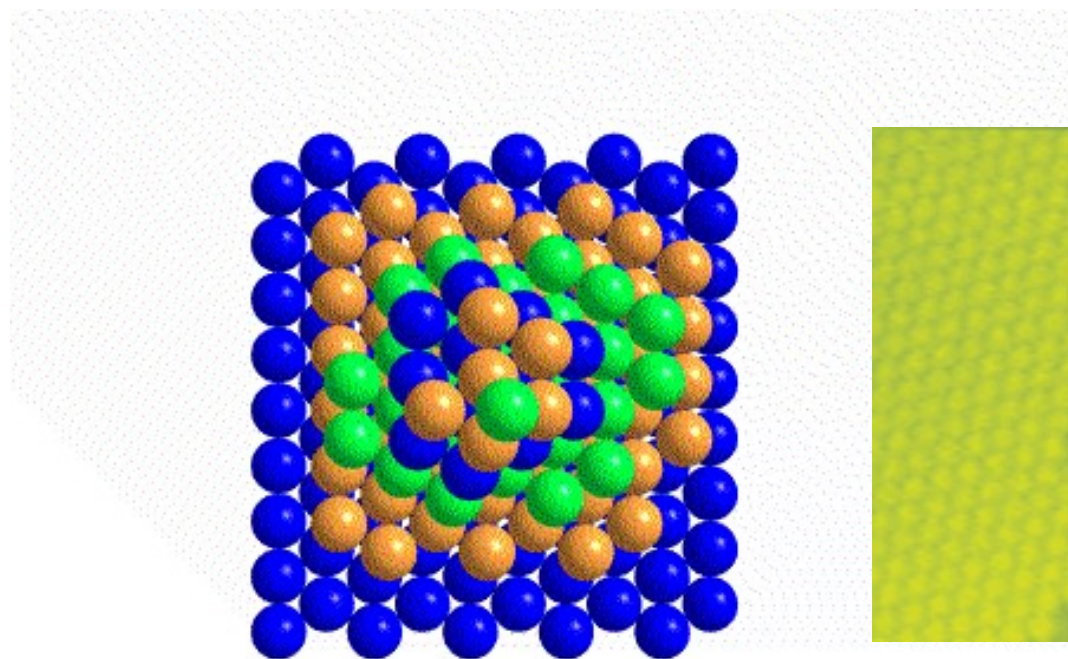
# 单晶生长

经典化学实验：硫酸铜单晶生长



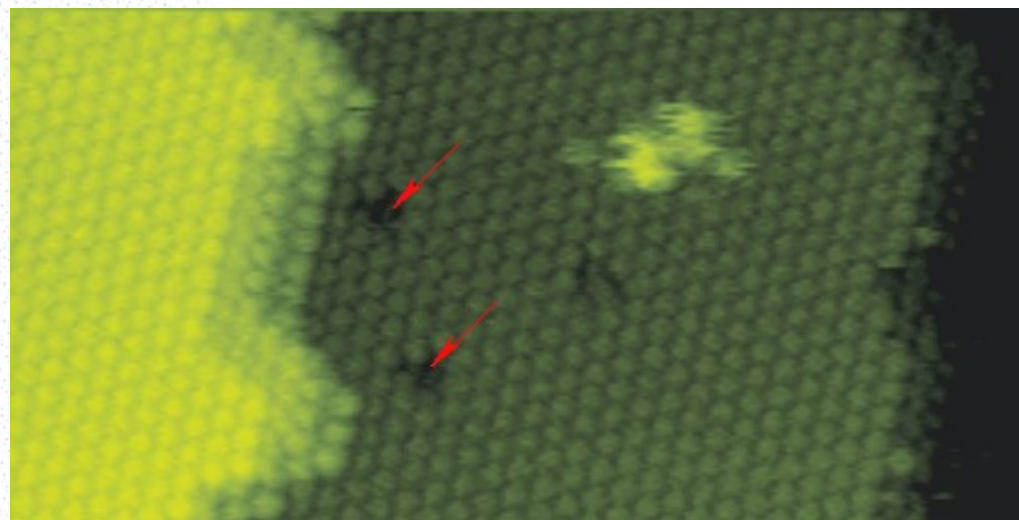
# 半导体单晶生长

单晶生长在原子层级的示意图



New Mexico State Univ., Chem116.

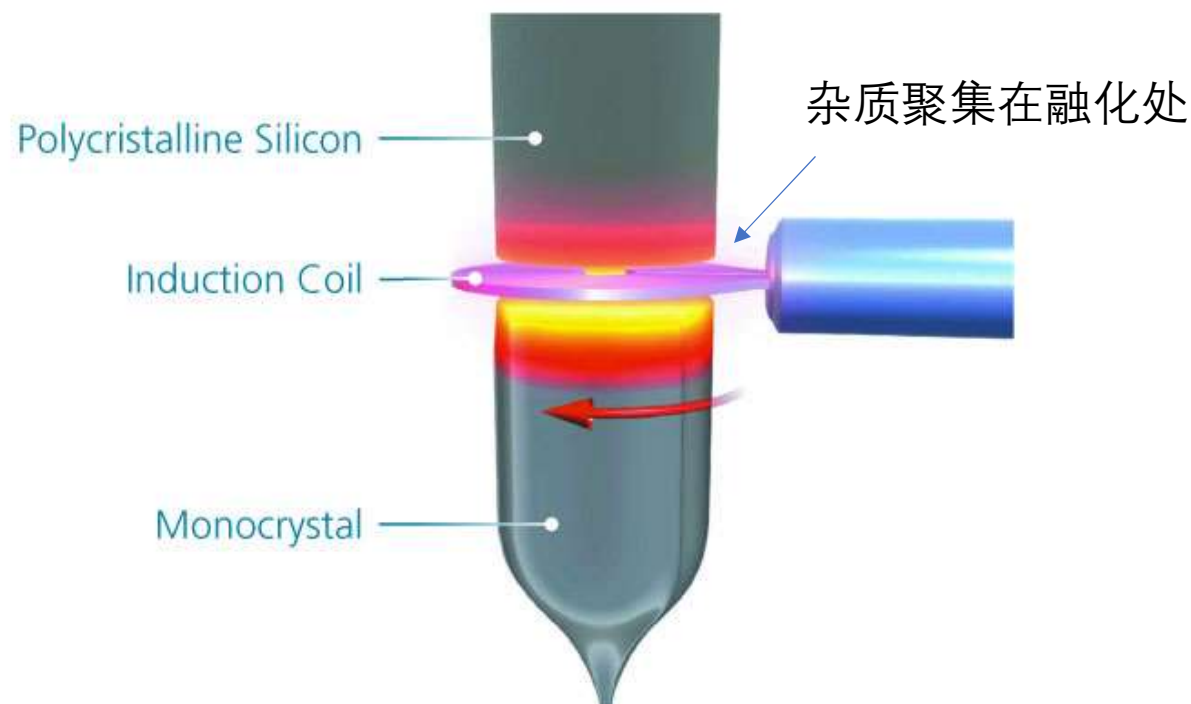
单晶生长示意



Vekilov group, Univ. Houston.

# 半导体单晶生长

区域熔炼法（Floating zone法，“FZ”法）：半导体纯度高

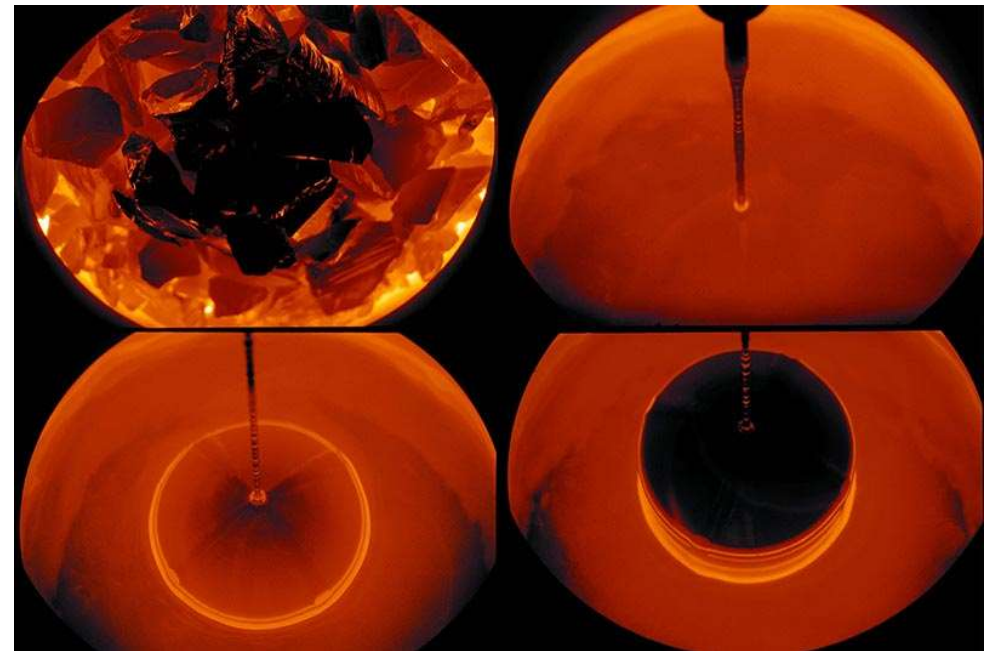
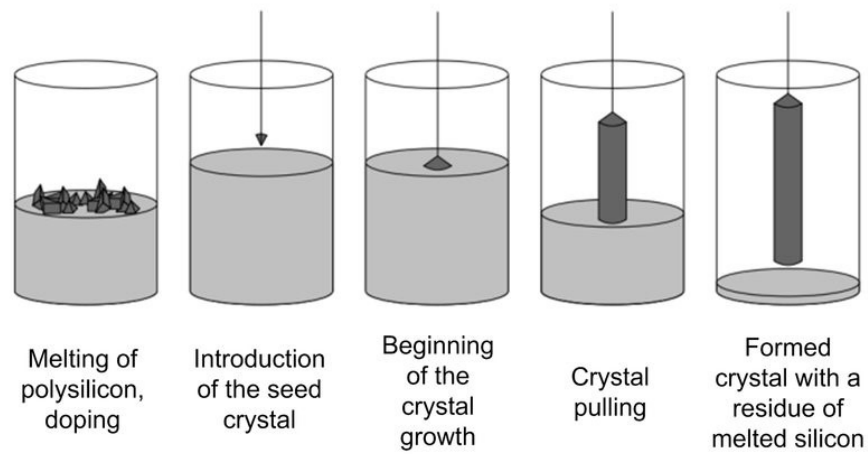


可多次进行，得到超高纯度半导体

[siltronic.com](http://siltronic.com).

# 半导体单晶生长

提拉法（Czochralski法, “Cz”法）：速度快、成本低



D. Mesquita et al., ISGT-LA, 8895369 (2019).

[www.pvatepla-cgs.com](http://www.pvatepla-cgs.com)

# 晶体中的掺杂 (doping)

- 由于原料的不纯净（非故意掺杂）和/或故意掺杂而向半导体中引入不同的原子
  - 可使用不同生长方式制备
  - 区域熔炼法：制备轻掺杂到基本不掺杂（“本征半导体”）的半导体
  - 提拉法：制备重掺杂到轻掺杂的半导体
- 混合晶体也可以叫做掺杂，但掺杂不仅仅是混合晶体
  - 掺杂有多种类型

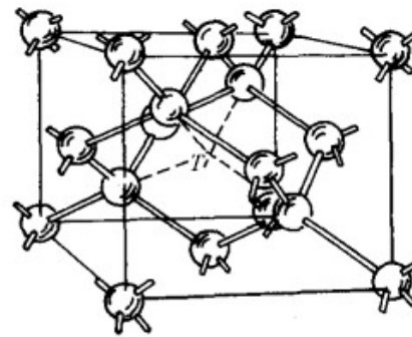
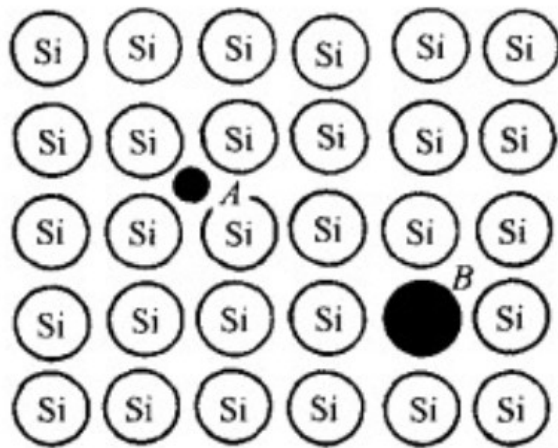
# 半导体中的杂质和缺陷

- 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

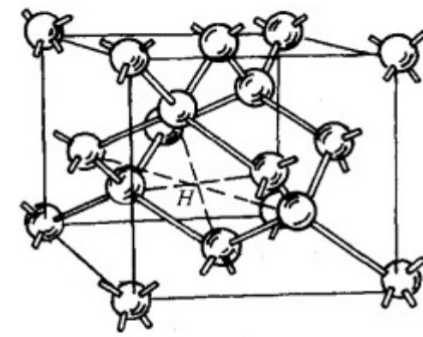


# 掺杂的类型

- 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



(a) 四面体间隙位置

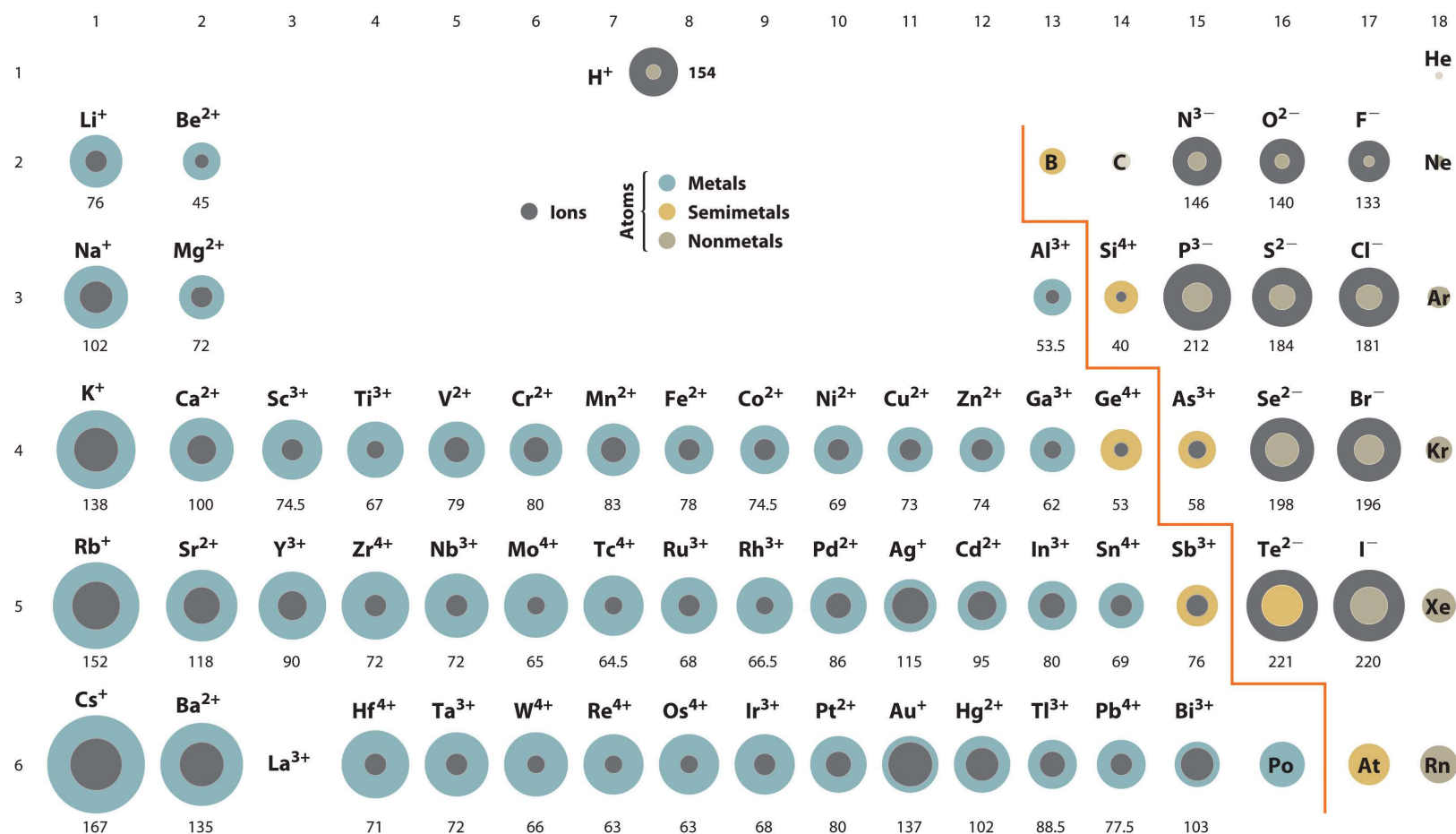


(b) 六角形间隙位置

图 2-2 硅中的间隙式  
杂质和替位式杂质

# 原子半径和离子半径

仅有 $\text{Li}^+$ 等离子半径较小的可作为间隙式杂质，其余均为替位式杂质（主要）





# 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
- 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

# 掺杂的效果：同族替位

- 锗掺杂在硅中

The Periodic Table of Elements

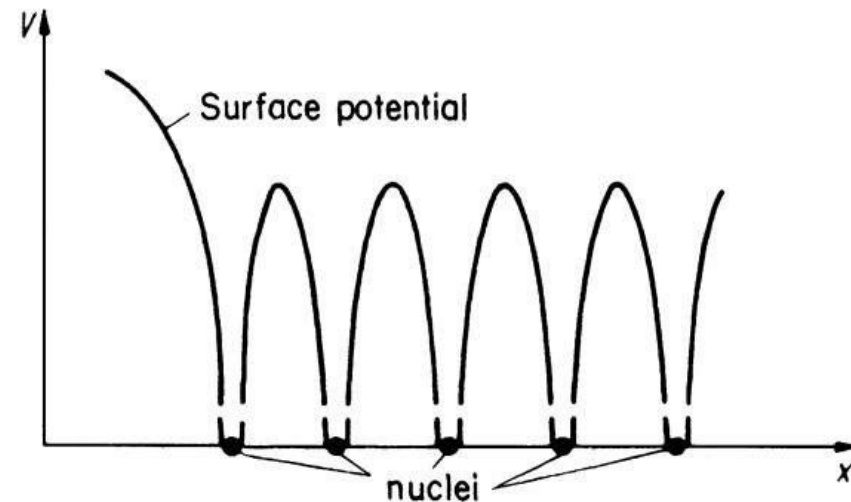
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 1 H Hydrogen 1.008	2 4 He Helium 4.003	3 3 Li Lithium 6.941	4 4 Be Beryllium 9.012	5 9 B Boron 10.811	6 6 C Carbon 12.011	7 7 N Nitrogen 14.007	8 8 O Oxygen 15.999	9 9 F Fluorine 18.998	10 10 Ne Neon 20.180	11 11 Na Sodium 22.990	12 12 Mg Magnesium 24.305	13 13 Al Aluminium 26.982	14 14 Si Silicon 28.086	15 15 P Phosphorus 30.974	16 16 S Sulfur 32.066	17 17 Cl Chlorine 35.453	18 18 Ar Argon 39.948
19 19 K Potassium 39.098	20 20 Ca Calcium 40.078	21 21 Sc Scandium 44.956	22 22 Ti Titanium 47.88	23 23 V Vanadium 50.942	24 24 Cr Chromium 51.996	25 25 Mn Manganese 54.938	26 26 Fe Iron 55.845	27 27 Co Cobalt 58.933	28 28 Ni Nickel 58.693	29 29 Cu Copper 63.546	30 30 Zn Zinc 65.38	31 31 Ga Gallium 69.723	32 32 Ge Germanium 72.631	33 33 As Arsenic 74.922	34 34 Se Selenium 78.971	35 35 Br Bromine 79.904	36 36 Kr Krypton 84.798
37 37 Rb Rubidium 85.468	38 38 Sr Strontium 87.62	39 39 Y Yttrium 88.906	40 40 Zr Zirconium 91.224	41 41 Nb Niobium 92.906	42 42 Mo Molybdenum 95.95	43 43 Tc Technetium 98.907	44 44 Ru Ruthenium 101.07	45 45 Rh Rhodium 102.906	46 46 Pd Palladium 106.42	47 47 Ag Silver 107.868	48 48 Cd Cadmium 112.414	49 49 In Indium 114.818	50 50 Sn Tin 118.711	51 51 Sb Antimony 121.760	52 52 Te Tellurium 127.6	53 53 I Iodine 126.904	54 54 Xe Xenon 131.294
55 55 Cs Cesium 132.905	56 56 Ba Barium 137.328	57-71 * Lanthanide Series	72 72 Hf Hafnium 178.49	73 73 Ta Tantalum 180.948	74 74 W Tungsten 183.85	75 75 Re Rhenium 186.207	76 76 Os Osmium 190.23	77 77 Ir Iridium 192.22	78 78 Pt Platinum 195.08	79 79 Au Gold 196.967	80 80 Hg Mercury 200.59	81 81 Tl Thallium 204.383	82 82 Pb Lead 207.2	83 83 Bi Bismuth 208.980	84 84 Po Polonium [208.982]	85 85 At Astatine 209.987	86 86 Rn Radon 222.018
87 87 Fr Francium 223.020	88 88 Ra Radium 226.025	89-103 ** Actinide Series	104 104 Rf Rutherfordium [261]	105 105 Db Dubnium [262]	106 106 Sg Seaborgium [266]	107 107 Bh Bohrium [264]	108 108 Hs Hassium [269]	109 109 Mt Meitnerium [278]	110 110 Ds Darmstadtium [281]	111 111 Rg Roentgenium [280]	112 112 Cn Copernicium [285]	113 113 Nh Nihonium [286]	114 114 Fl Flerovium [289]	115 115 Mc Moscovium [289]	116 116 Lv Livermorium [293]	117 117 Ts Tennesseine [294]	118 118 Og Oganesson [294]
57 57 La Lanthanum 138.905	58 58 Ce Cerium 140.116	59 59 Pr Praseodymium 140.908	60 60 Nd Neodymium 144.243	61 61 Pm Promethium 144.913	62 62 Sm Samarium 150.36	63 63 Eu Europium 151.964	64 64 Gd Gadolinium 157.25	65 65 Tb Terbium 158.925	66 66 Dy Dysprosium 162.500	67 67 Ho Holmium 164.930	68 68 Er Erbium 167.259	69 69 Tm Thulium 168.934	70 70 Yb Ytterbium 173.055	71 71 Lu Lutetium 174.967			
89 89 Ac Actinium 227.028	90 90 Th Thorium 232.038	91 91 Pa Protactinium 231.036	92 92 U Uranium 238.029	93 93 Np Neptunium 237.048	94 94 Pu Plutonium 244.064	95 95 Am Americium 243.061	96 96 Cm Curium 247.070	97 97 Bk Berkelium 247.070	98 98 Cf Californium 251.080	99 99 Es Einsteinium [254]	100 100 Fm Fermium 257.095	101 101 Md Mendelevium 258.1	102 102 No Nobelium 259.101	103 103 Lr Lawrencium [262]			

# 掺杂的效果：同族替位

纯硅：紧束缚模型  
 原子核 (14+)  
 内层电子  $1s^2 2s^2 2p^6$  (10-)  
 (以上作为势场：4+)

---

价电子  $3s^2 3p^2$

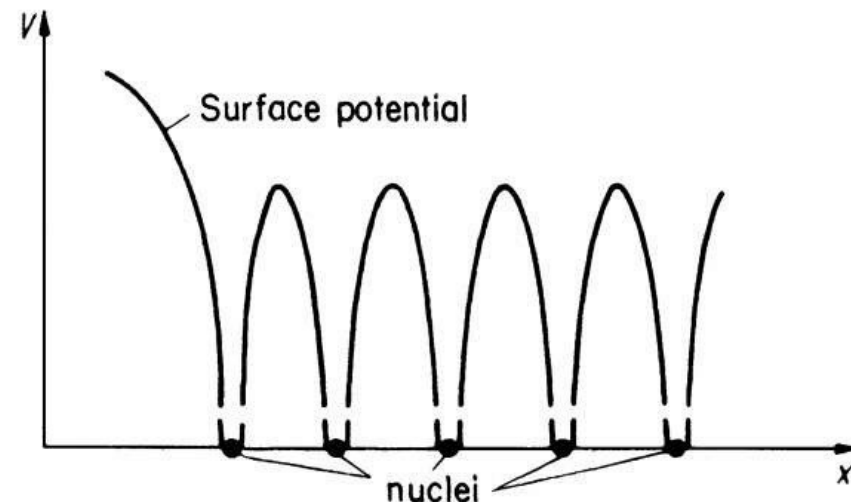


势场近似无变化；电子由于泡利不相容，波函数更加扩展

锗：紧束缚模型  
 原子核 (32+)  
 内层电子  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$  (28-)  
 (以上作为势场：4+)

---

价电子  $4s^2 4p^2$



# 掺杂的效果：同族替位

- 杂质原子的外层电子数相同
  - 不影响填充度
- 杂质原子破坏了晶体的周期性
  - 近似不影响原有的周期性势场
  - 但是波函数交叠和原晶体不同，因此能带展宽不同，能隙、电子有效质量均有差异
  - 可能不会引入新的电子能级（原子半径差距太大时还是可能会，称为“等电子陷阱”）
- 和“混合晶体”一节得到的结论类似

# 掺杂的效果： 异族替位

- 磷掺杂在硅中（施主donor）

The Periodic Table of Elements

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.003	3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium [98]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.36	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]

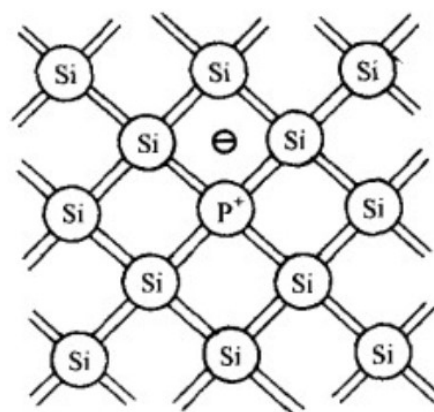


图 2-3 硅中的施主杂质

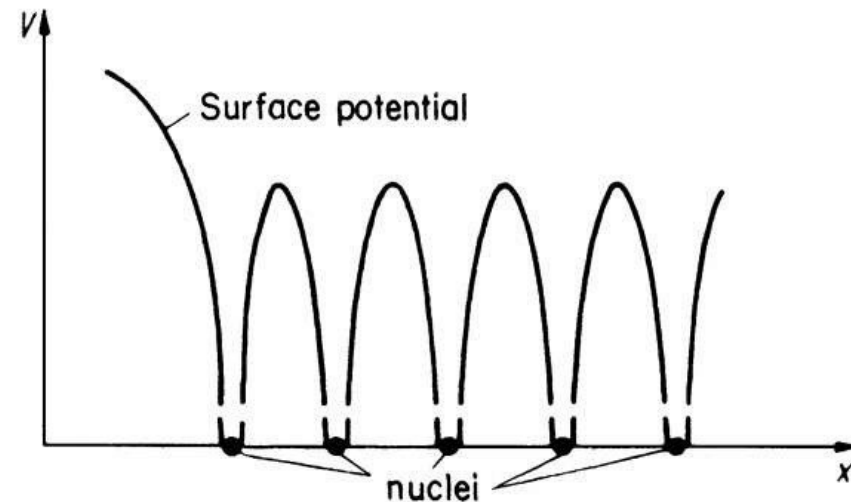
Lanthanide Series*	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967
Actinide Series**	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium [231]	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [244]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]

# 掺杂的效果：异族替位

纯硅：紧束缚模型  
 原子核 (14+)  
 内层电子  $1s^2 2s^2 2p^6$  (10-)  
 (以上作为势场：4+)

---

价电子  $3s^2 3p^2$

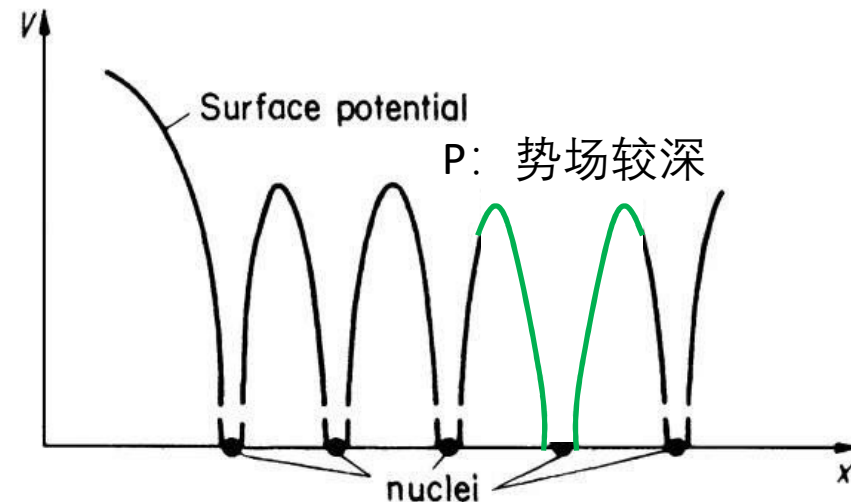


势场有变化，电子波函数根据具体掺杂元素决定

磷：紧束缚模型  
 原子核 (15+)  
 内层电子  $1s^2 2s^2 2p^6$  (10-)  
 (以上作为势场：5+)

---

价电子  $3s^2 3p^3$



# 掺杂的效果：异族替位

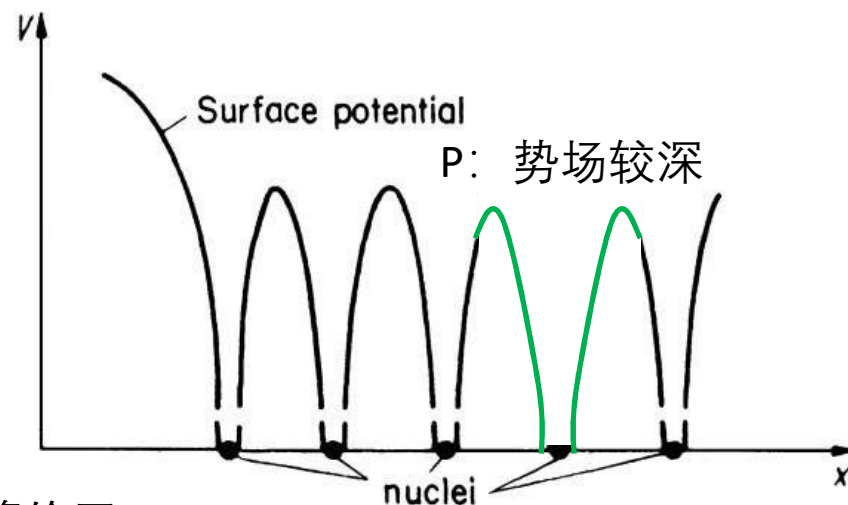
磷：紧束缚模型

原子核 (15+)

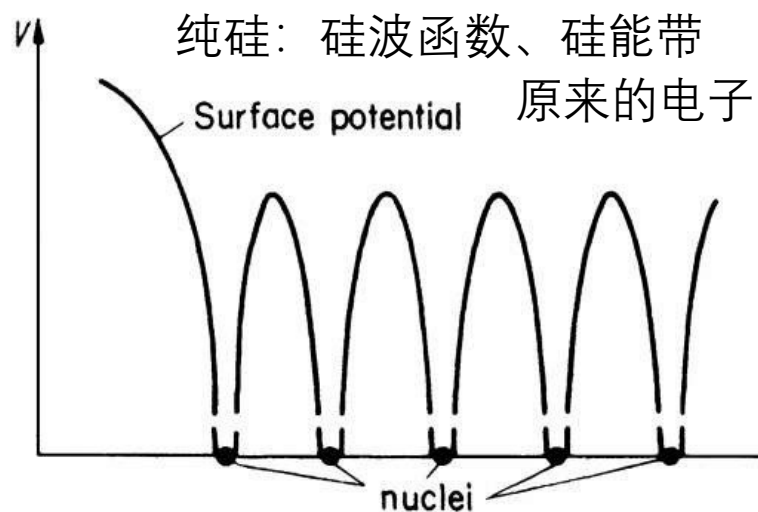
内层电子  $1s^2 2s^2 2p^6$  (10-)

(以上作为势场：5+)

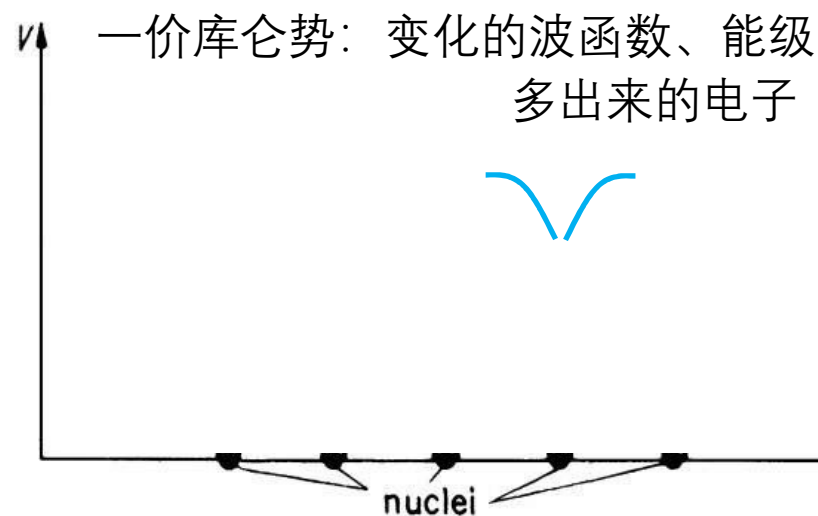
价电子  $3s^2 3p^3$



等价于



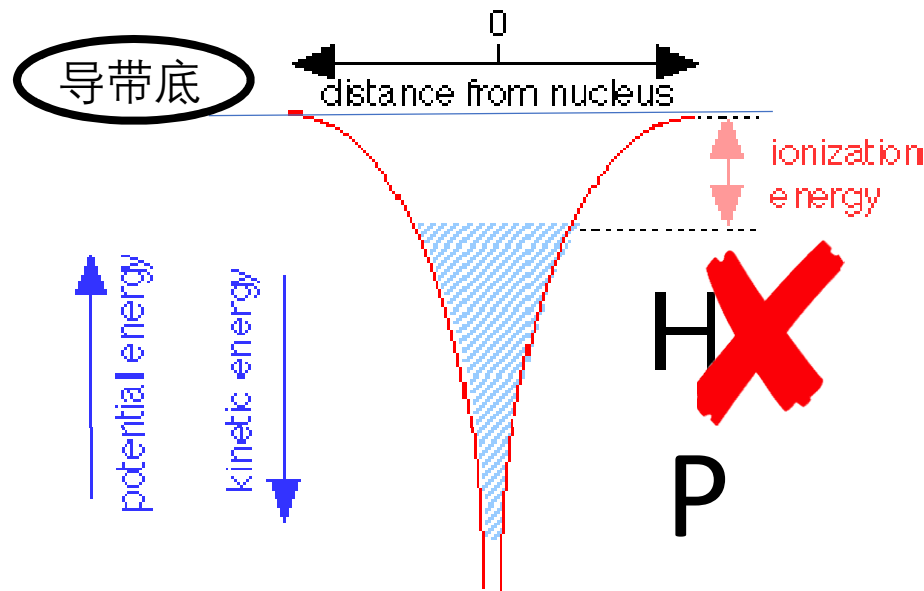
+



# 施主掺杂的类氢原子模型

磷原子在硅中可电离出一个电子

电子周围是硅而不是真空：介电常数不同、有效质量不同



薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

掺杂电子能级

$$E = \hbar\omega = -\frac{m_n^* e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2 n^2}$$

通常  $m^* < m$ ,  $\epsilon_r \gg 1$ , 因此掺杂电子能级和导带底非常接近

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



# 掺杂的效果：异族替位

- 杂质原子的外层电子数不同
  - 影响填充度
- 杂质原子破坏了晶体的周期性
  - 影响原有的周期性势场
  - 在禁带中引入新的电子能级
  - 波函数交叠和原晶体可以大致相同也可以不同。但在通常情况下，异族原子在晶体中溶解度有限，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

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

# 掺杂的效果： 异族替位

- 硼掺杂在硅中（受主acceptor）

The Periodic Table of Elements

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.003	3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium [98]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [278]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]

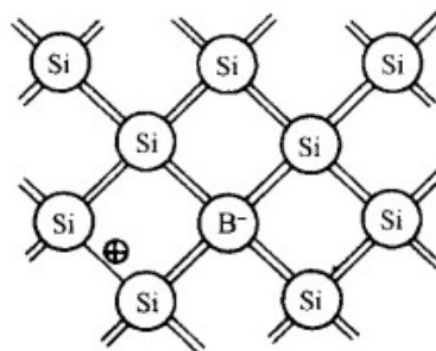


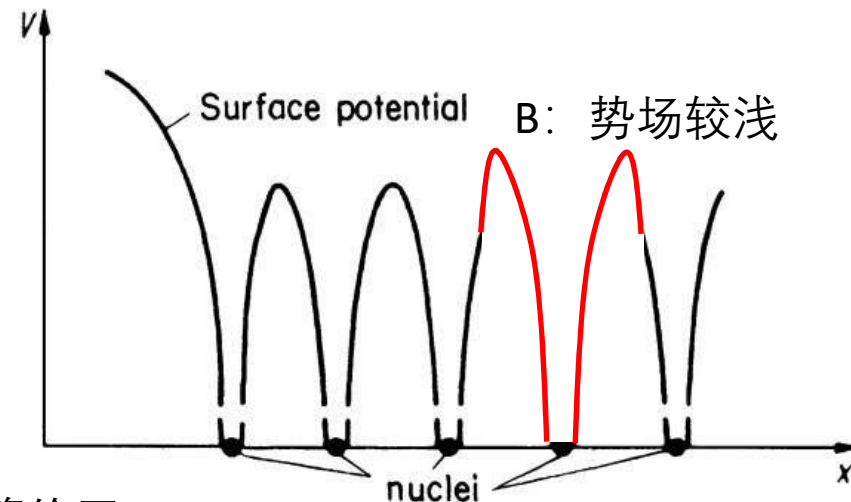
图 2-5 硅中的受主杂质

Lanthanide Series*	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967
Actinide Series**	89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium 259.108	103 Lr Lawrencium [262]

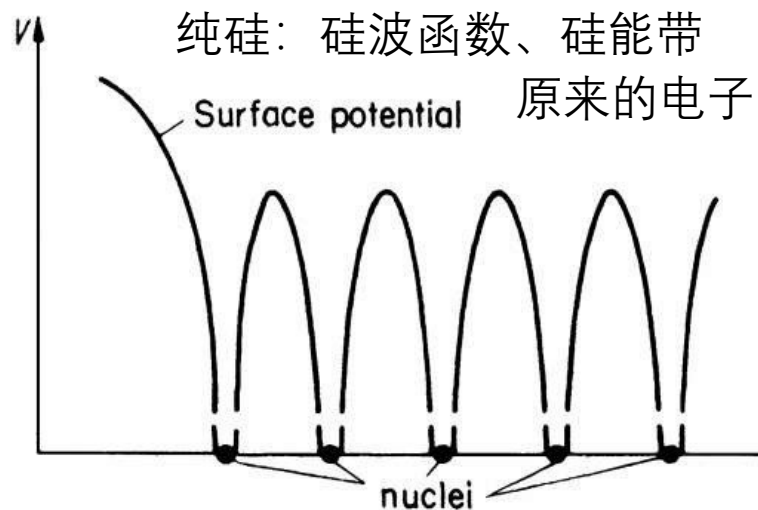
# 掺杂的效果：异族替位

硼：紧束缚模型  
 原子核 (5+)  
 内层电子  $1s^2$  (2-)  
 (以上作为势场: 3+)

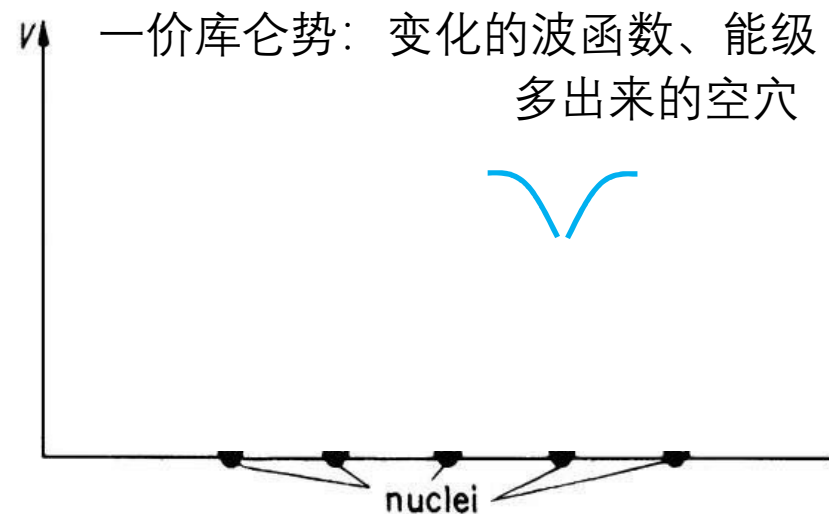
价电子  $2s^2 2p^1$



等价于

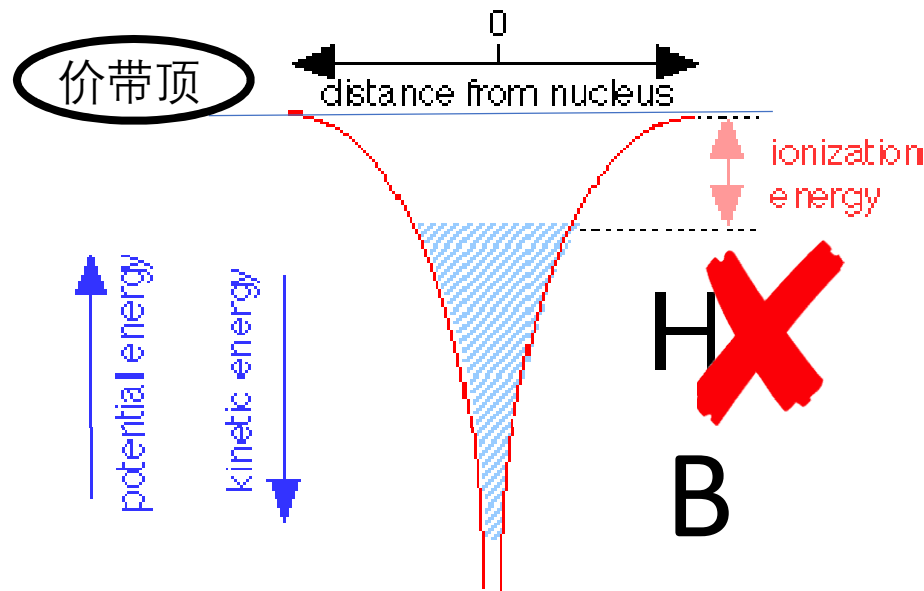


+



# 施主掺杂的类氢原子模型

硼原子在硅中可电离出一个空穴  
空穴周围是硅而不是真空：介电常数不同、有效质量不同



薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_p^*} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

掺杂空穴能级

$$E = \hbar\omega = -\frac{m_p^* e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2 n^2}$$

通常  $m^* < m$ ,  $\epsilon_r \gg 1$ , 因此掺杂电子能级和价带顶非常接近

表 6 锗和硅中三价杂质的受主电离能  $E_a$  (meV)

	B	Al	Ga	In
Si	45	57	65	157
Ge	10.4	10.2	10.8	11.2

# 掺杂的效果：异族替位

- 杂质原子的外层电子数不同
  - 影响填充度
- 杂质原子破坏了晶体的周期性
  - 影响原有的周期性势场
  - 在禁带中引入新的电子能级
  - 波函数交叠和原晶体可以大致相同也可以不同。但在通常情况下，异族原子在晶体中溶解度有限，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

表 6 锗和硅中三价杂质的受主电离能  $E_a$  (meV)

	B	Al	Ga	In
Si	45	57	65	157
Ge	10.4	10.2	10.8	11.2

# 施主和受主杂质

- 施主（例如V族在IV族中掺杂）
  - 能够向半导体提供多余电子的杂质，电子填充进导带底附近的施主能级
  - 施主电离：施主能级上的一个电子得到少量能量摆脱束缚，成为导带电子，剩余电离杂质
  - n（negative）型半导体：主要依靠导带电子导电的半导体

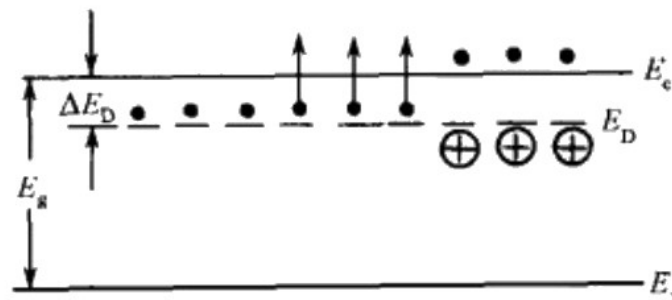


图 2-4 施主能级和施主电离

# 施主和受主杂质

- 受主（例如III族在IV族中掺杂）
  - 能够向半导体提供多余空穴的杂质，空穴填充进价带顶附近的受主能级
  - 受主电离：价带中的一个电子得到少量能量被受主杂质束缚，留下价带空穴，剩余电离杂质
  - p（positive）型半导体：主要依靠价带空穴导电的半导体

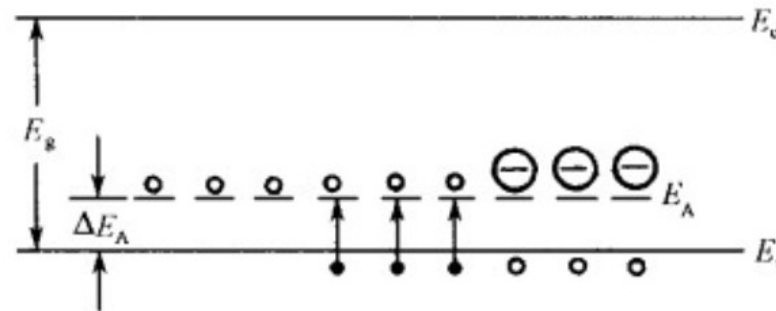


图 2-6 受主能级和受主电离

# 异族替位杂质的相关问题

- 类氢原子的大小是？

氢原子



1s

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

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



# 异族替位杂质的相关问题

- 类氢原子的大小是？

氢原子



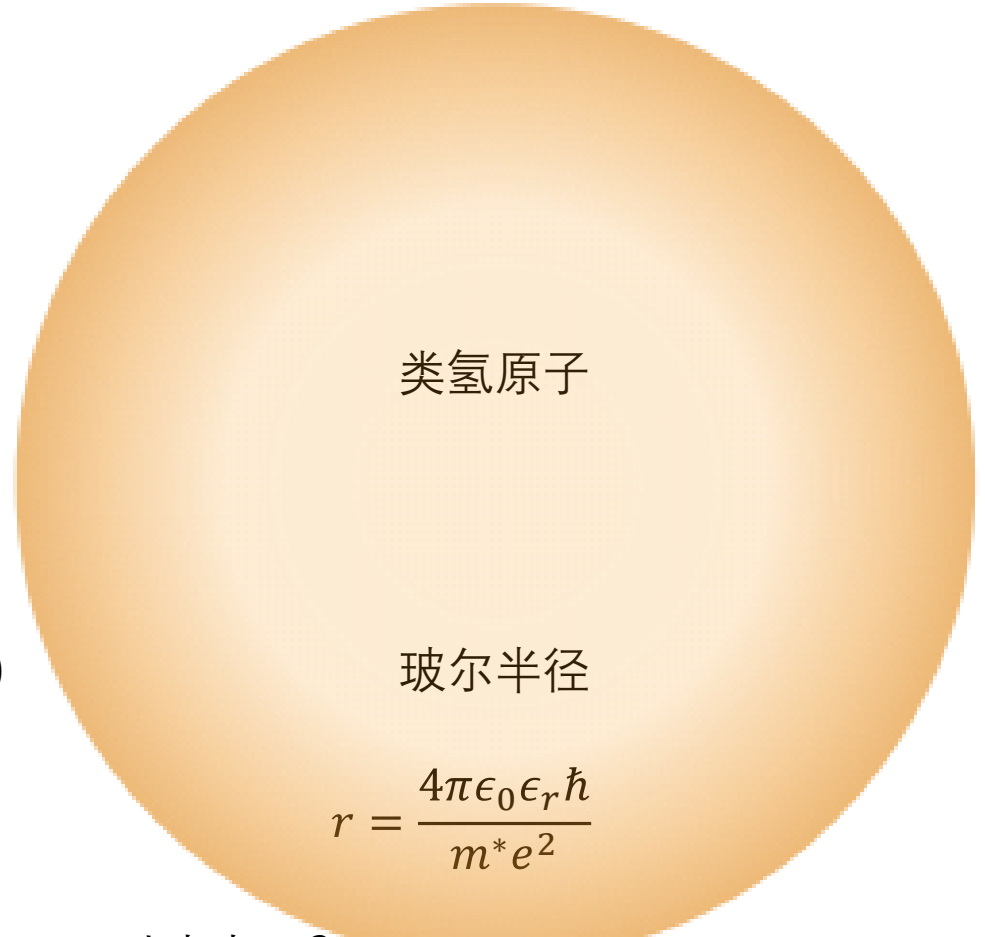
1s

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

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

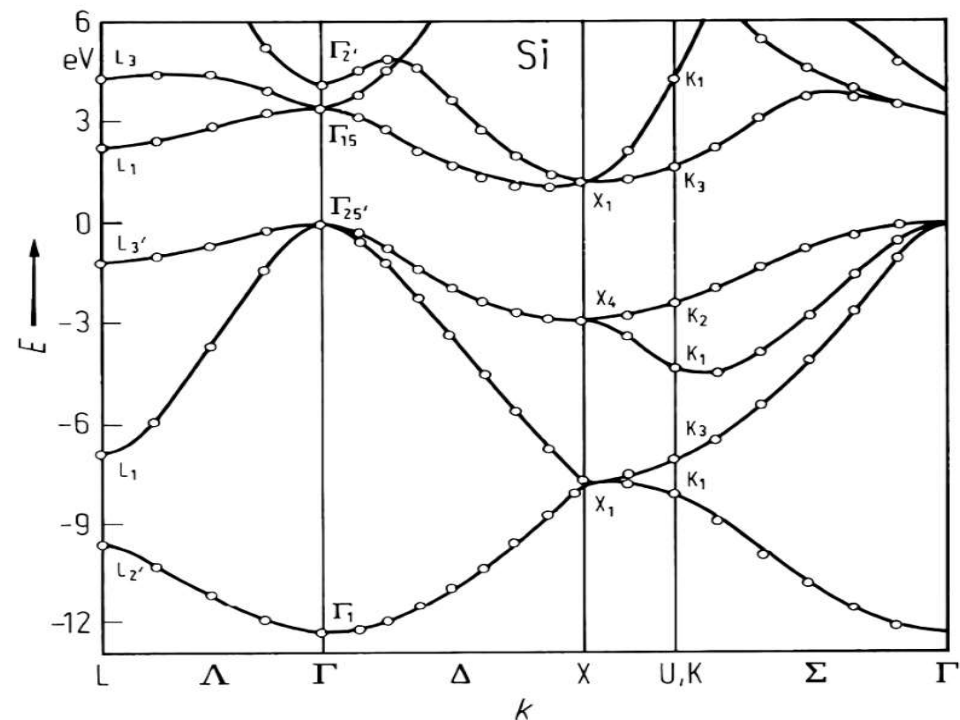
硅中电子？ ~ 2000 pm

杂质比较少，因此类氢原子的波函数通常不会重叠

# 异族替位杂质的相关问题

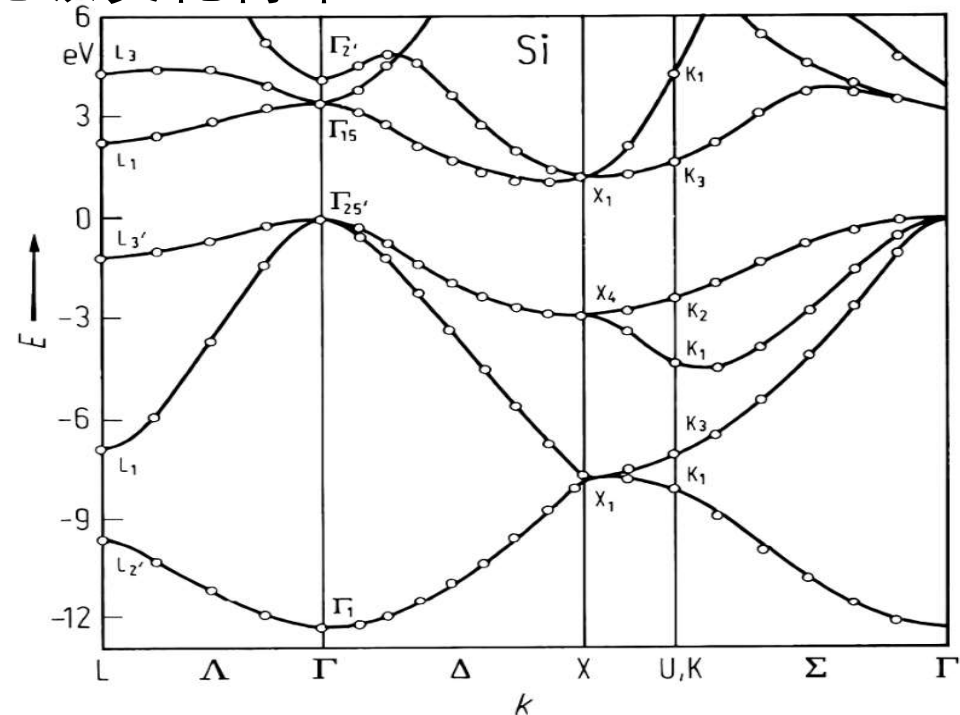
- 杂质能级在能带的什么位置？
  - 波矢量是多少？
- 杂质能级是额外多出来的能级吗？

- 类氢原子能填几个电子/空穴？



# 异族替位杂质的相关问题

- 杂质能级在能带的什么位置？
  - 波矢量是多少？ **0**
- 杂质能级是额外多出来的能级吗？
  - 不是，是能带里的能级变化得来
- 类氢原子能填几个电子/空穴？
  - 只能填一个



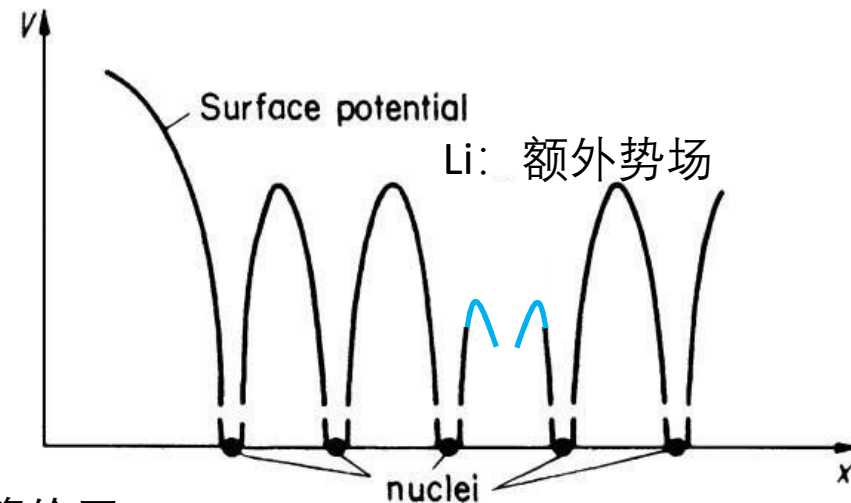
- # The Periodic Table of Elements

ChemistryLearner.com

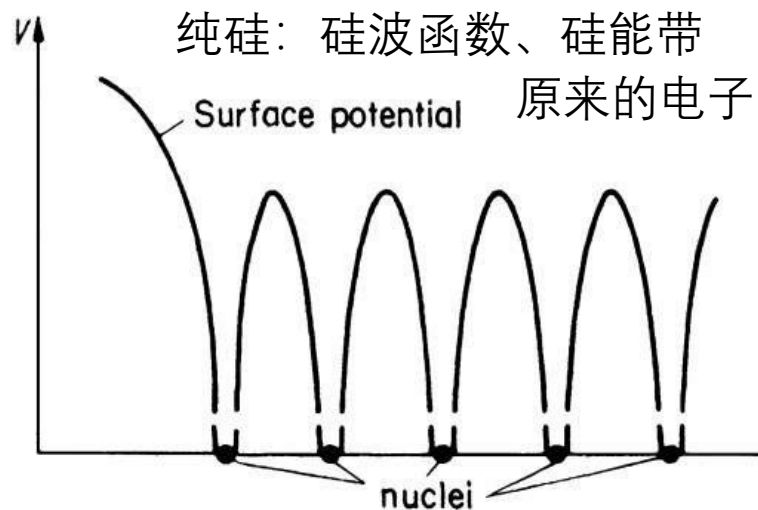
# 掺杂的效果：间隙

锂：紧束缚模型  
 原子核 ( $3+$ )  
 内层电子  $1s^2$  ( $2-$ )  
 (以上作为势场:  $1+$ )

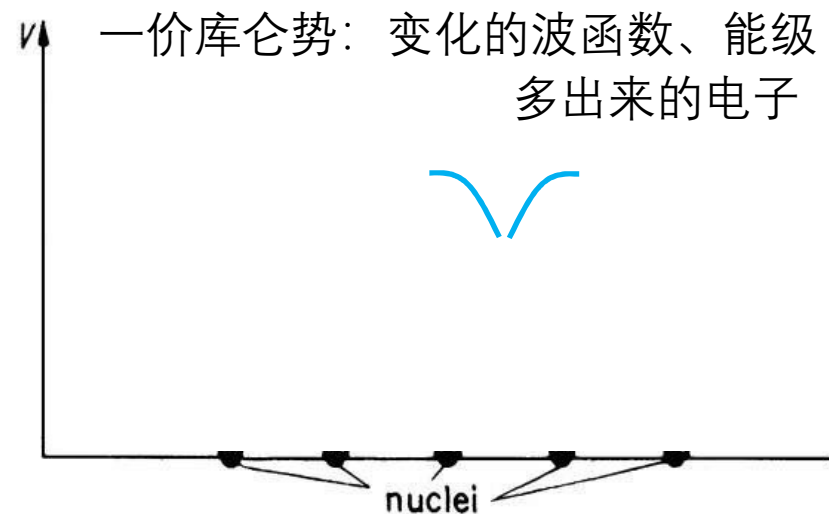
价电子  $2s^1$



等价于



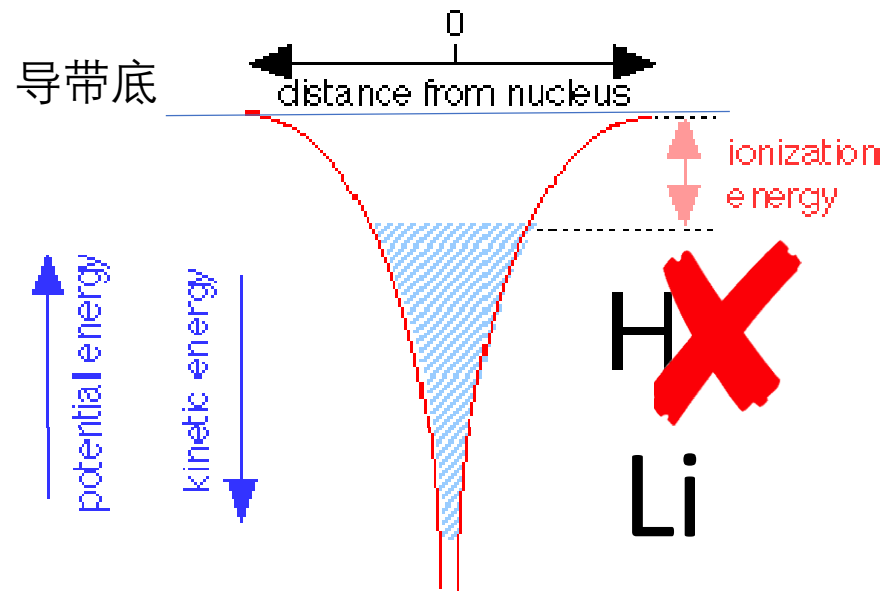
+



# 施主掺杂的类氢原子模型

锂原子在硅中可电离出一个电子

电子周围是硅而不是真空：介电常数不同、有效质量不同



薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

掺杂电子能级

$$E = \hbar\omega = -\frac{m_n^* e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2 n^2}$$

通常  $m^* < m$ ,  $\epsilon_r \gg 1$ , 因此掺杂电子能级和导带底非常接近

Li能级 34 meV

# 掺杂的效果： 间隙

- 杂质原子的外层电子数不同
  - 影响填充度
- 杂质原子破坏了晶体的周期性
  - 影响原有的周期性势场
  - 在禁带中引入新的电子能级
  - 波函数交叠和原晶体不同。但在通常情况下，异族原子在晶体中溶解度有限，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
- 注意：此时杂质能级是额外多出来的能级

# 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

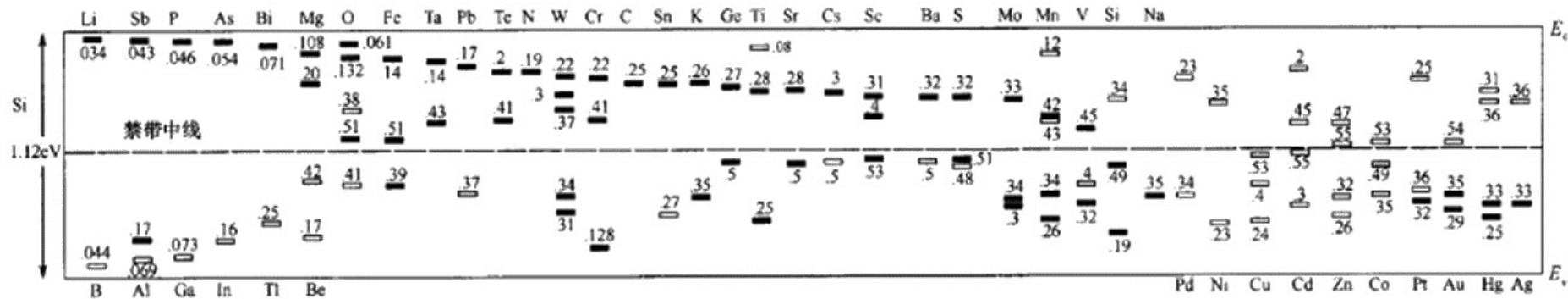
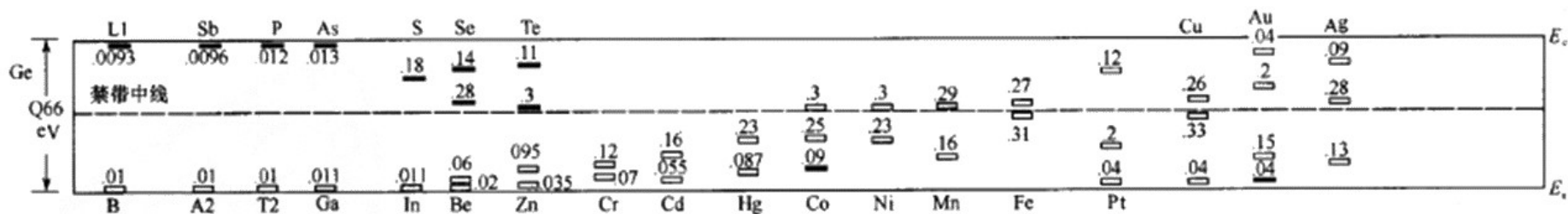


图 2-8 硅晶体中的深能级





# 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

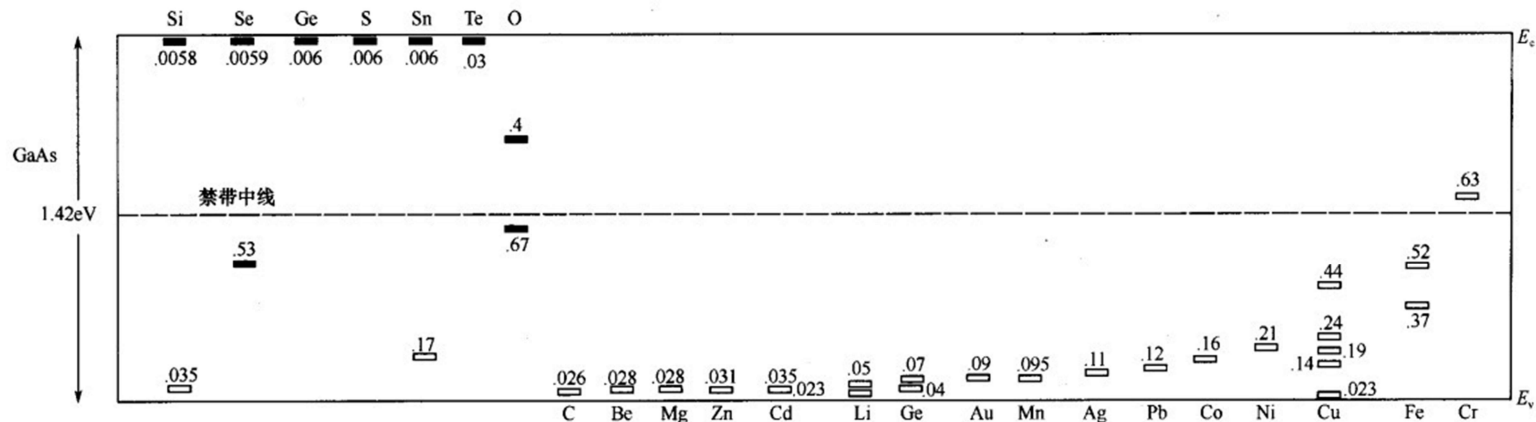


图 2-12 砷化镓中杂质能级

# 其它半导体中的掺杂

- 具体问题具体分析，通常
  - 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