

半导体材料与物理

5. 非平衡载流子

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
- 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**
 - 普遍情况下载流子的行为（数目、输运特征等）

电子体系的热平衡状态

- 热平衡态的达到
 - 宏观：孤立半导体温度趋于确定
 - 微观：孤立半导体系统每个能级上的粒子数随时间不再变化，即单位时间跃迁进入的数目=跃迁出去的数目
- 不满足上述条件，或半导体系统存在外部作用如外加电压、光照、辐射等，则处于非平衡状态
 - 电压：如强电场、外界注入载流子
 - 光照：如光引起价带导带跃迁
 - 辐射：如电子束从真空进入半导体

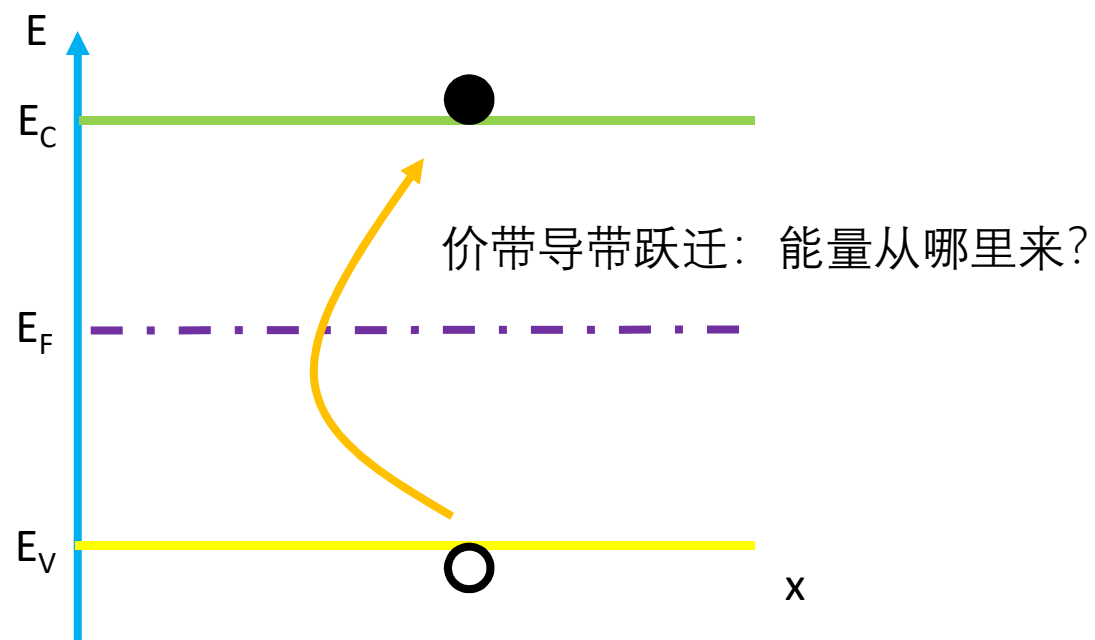
暂态和稳态

- 平衡态：孤立系统，每个能级上的粒子数不随时间变化
- 暂态 (transient state)
 - 非平衡态，而且每个能级上的粒子数随时间变化
 - 可孤立可不孤立
- 稳态 (stable state)
 - 非孤立系统，每个能级上的粒子数不随时间变化
 - 严格意义上属于非平衡态；但是当各个方面比较接近平衡态时，也可当做平衡态处理，如弱场输运
 - 判据？

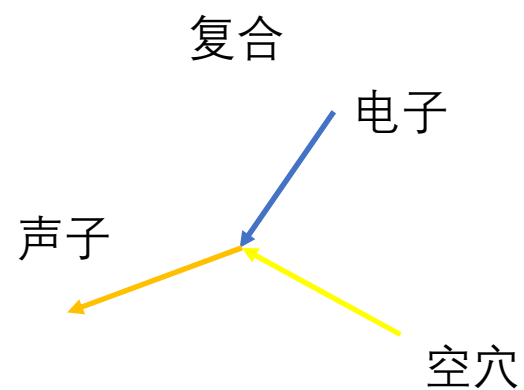
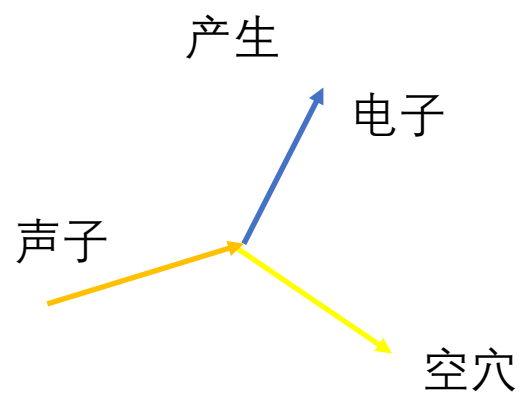
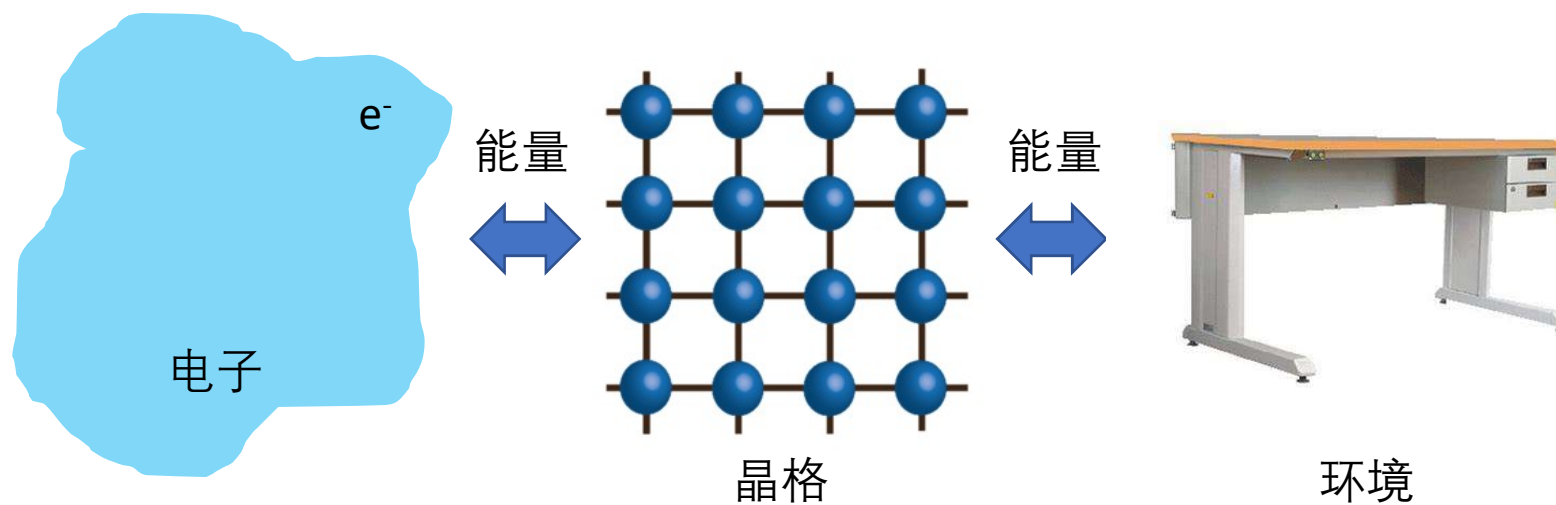
产生和复合

- 能级上的粒子数随时间的变化取决于单位时间的跃迁数，即产生和复合
- 载流子的产生 (generation)
 - 电子从价带向导带跃迁（产生电子和空穴）；或者从杂质能级向导带跃迁（产生电子）；或者从价带向杂质能级跃迁（产生空穴）
- 载流子的复合 (recombination)
 - 电子从导带回到价带或杂质能级上；或者空穴从价带回到杂质能级
- 为什么会有产生与复合？

产生和复合



产生和复合



例题：载流子的产生机理

- 试从声子散射的角度说明为什么300 K时本征硅中载流子浓度较低，掺杂硅中载流子浓度较高。

例题：载流子的产生机理

- 试从声子散射的角度说明为什么300 K时本征硅中载流子浓度较低，掺杂硅中载流子浓度较高。

- 声子为玻色子，堆积在能量较低处
- 高能声子较少，能将电子从价带散射到导带的少
- 低能声子很多，能将载流子从杂质能级散射到价带导带

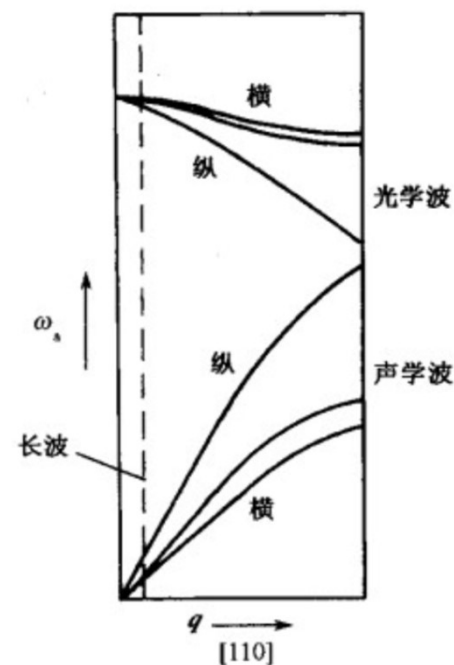
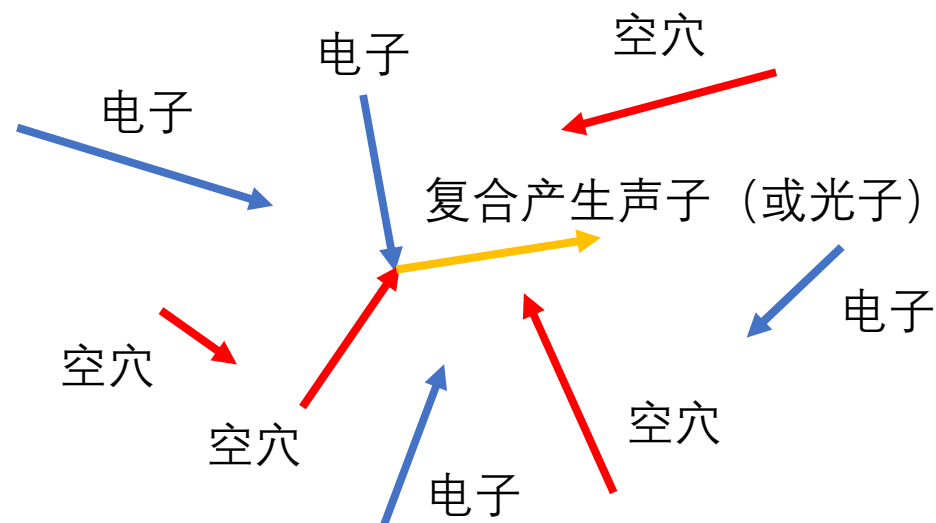


图 4-6 金刚石晶格振动沿 [110]

半导体里平衡过程的图像

- 半导体中存在载流子、杂质、大量声子、光子等



- 随时随地发生的散射过程导致了能级跃迁
- 能级跃迁→经过暂态到热平衡；稳定的外界条件
+能级跃迁→经过暂态到稳态

非平衡态的判据和结果

- 热平衡 \rightarrow 温度 \rightarrow 费米分布
- 因此，如果电子的统计分布不再满足费米分布
 - 处于非（热）平衡态
 - 无法定义一个全局的温度
- 载流子浓度会怎样？（对应第三章）
- 迁移率、电阻率会怎样？（对应第四章）
 - 电阻率受载流子浓度、迁移率影响
- 其他的影响？

第五章： 大纲

- （热载流子引发的非平衡态 – 第四章）
- **注入引发的非平衡态**
- 非平衡态的概率分布： 准费米能级
- 载流子产生与复合的定量描述
 - 直接复合
 - 间接复合
- 载流子的扩散
- 能带图里的扩散与漂移

注入 (injection)

- 光激发使得价带电子进入导带
 - 产生电子-空穴对
- 载流子浓度偏离平衡态，不再服从费米分布
- 光强度不太高时，电子等效温度 T_e 基本不变，迁移率基本不变
- 此时，主要效果为载流子浓度的增加，称为非平衡载流子的注入，简称“注入”或“光注入”
 - 利用电场、辐射进行注入称为电注入、辐射注入
 - 本章主要以光注入为例讨论
 - 后续课程会讨论其它注入方式

非平衡载流子：光生载流子

- 又称过剩载流子，即比平衡状态多出来的这部分载流子： Δn 、 Δp ；平衡态加个下标0
 - $n = n_0 + \Delta n$, $p = p_0 + \Delta p$
- 光注入： $\Delta n = \Delta p$

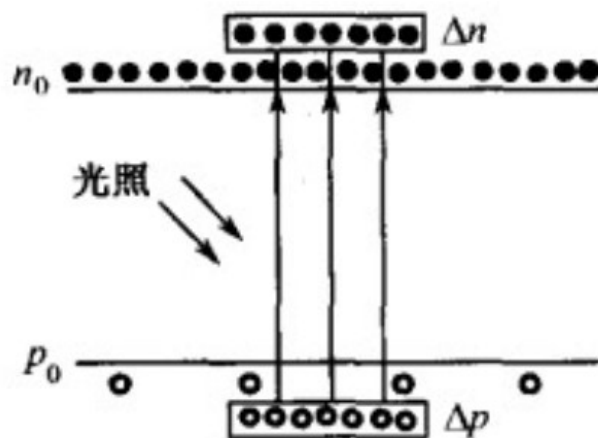


图 5-1 光照产生非平衡载流子

小注入与大注入

- 通常讨论的是小注入情况： Δn 、 $\Delta p \ll (n_0 + p_0)$
 - n型半导体: Δn 、 $\Delta p \ll n_0$
 - p型半导体: Δn 、 $\Delta p \ll p_0$
- 小注入下，掺杂半导体中过剩的少子更为重要
 - 此时，多子浓度基本不变；从作用意义上，非平衡载流子指非平衡少子
 - 本征半导体小注入效果不明显
- 大注入下，过剩的多子和少子均重要

光照：各种状态的转换

- 热平衡态：产生率等于复合率， Δn 、 $\Delta p = 0$ ；
- 外界作用（暂态）：非平衡态，产生率大于复合率， Δn 、 Δp 增大；
- 稳定后（稳态）：稳定的非平衡态，产生率等于复合率， Δn 、 Δp 不变；
- 撤销外界作用（暂态）：非平衡态，复合率大于产生率， Δn 、 Δp 减小；
- 稳定后：回到热平衡态（ Δn 、 $\Delta p = 0$ ）。

注入下热平衡状态的判据

- 对于平衡态的（非简并）本征半导体和掺杂半导体，都满足

$$np = N_C N_V e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = \frac{(m_n^* m_p^*)^{3/2}}{2\pi^3 \hbar^6} (k_B T)^3 e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = n_i^2$$

- 在注入非平衡载流子后，n、p均增加，不再满足上式
- 因此， $np = \frac{(m_n^* m_p^*)^{3/2}}{2\pi^3 \hbar^6} (k_B T)^3 e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$ 可作为热平衡状态的判据
 - 此时与“载流子满足费米分布”是等效的

例题：小注入

- 硅300 K时 $n_i = 1e10 \text{ cm}^{-3}$ 。现有一片硅，电子浓度 $1e14 \text{ cm}^{-3}$ ，空穴浓度 $1e8 \text{ cm}^{-3}$ 。它是否处于平衡态？如否，注入了多少载流子？和平衡态相比，电阻率有何变化？（迁移率：电子1500，空穴500，单位 cm^2/Vs ）

例题：小注入

- 硅300 K时 $n_i = 1e10 \text{ cm}^{-3}$ 。现有一片硅，电子浓度 $1e14 \text{ cm}^{-3}$ ，空穴浓度 $1e8 \text{ cm}^{-3}$ 。它是否处于平衡态？如否，注入了多少载流子？和平衡态相比，电阻率有何变化？（迁移率：电子1500，空穴500，单位 cm^2/Vs ）

否；注入了 $1e8 \text{ cm}^{-3}$ 的空穴；电阻率基本不变（变化率为 10^{-6} 量级）

定量描述非平衡态？

第五章： 大纲

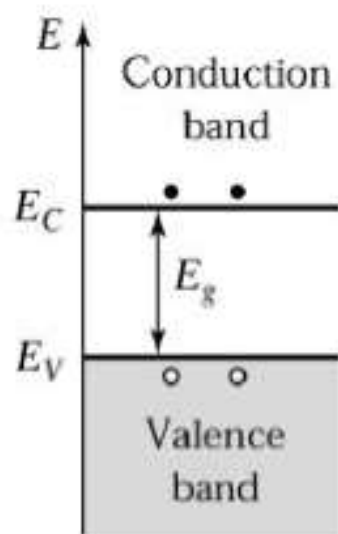
- （热载流子引发的非平衡态 – 第四章）
- 注入引发的非平衡态
- **非平衡态的概率分布：准费米能级**
- 载流子产生与复合的定量描述
 - 直接复合
 - 间接复合
- 载流子的扩散
- 能带图里的扩散与漂移

复习：载流子的统计分布

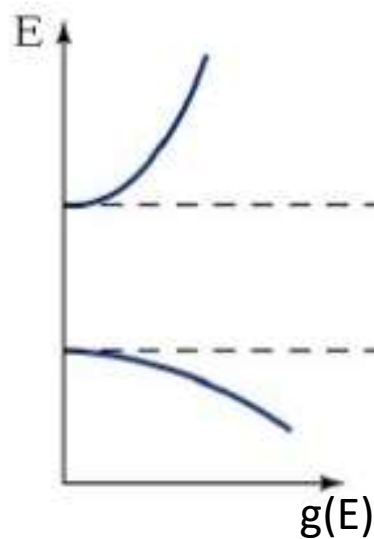
- 电子的统计分布 $f(E)$
 - 一个包含温度的表达式，显示了占据某能量态的概率
- 电子的态密度 $g(E)$
 - 单位能量中含有多少个电子状态
- 电子的统计分布 * 电子的态密度 $g(E)f(E)$
 - 某能量态附近，单位能量中电子的浓度
- $g(E)f(E)$ 对能量积分
 - 某能量范围中电子的浓度，即载流子浓度

载流子的统计分布

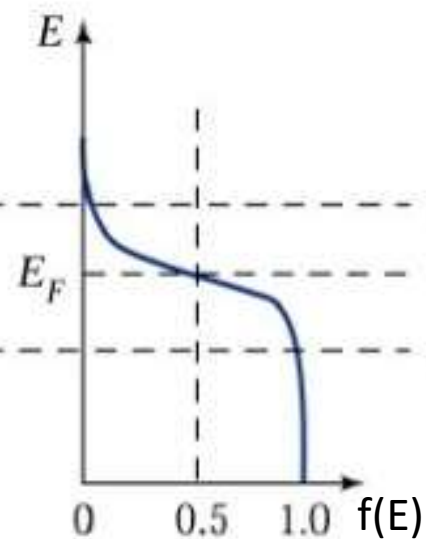
热平衡的载流子服从费米分布



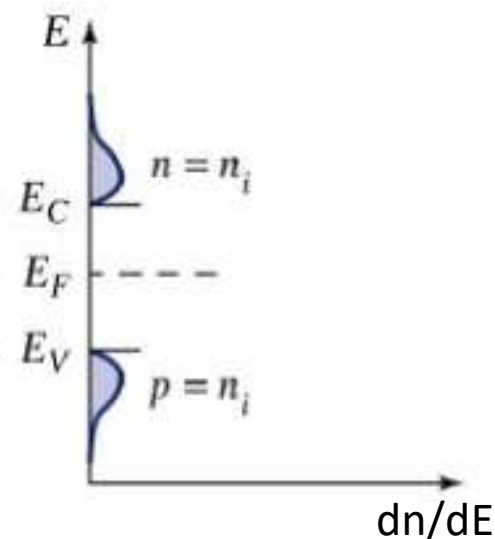
能带图



态密度



费米分布



单位能量中的载流子浓度

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

非平衡载流子服从什么分布？

热平衡载流子的动态平衡

- 如何达到动态平衡？
 - 导带电子吸收、发射长波声子，稍微改变 k 和 E ；导带电子互相作用（“碰撞”）（快）
 - 价带空穴有类似行为
 - 价带电子吸收高能声子或者光子跳到导带，形成电子-空穴对；电子-空穴对复合，放出声子或者光子（慢）

动量守恒 $\hbar \mathbf{q} = \hbar \mathbf{k}' - \hbar \mathbf{k}$

能量守恒 $\hbar \omega = E' - E$

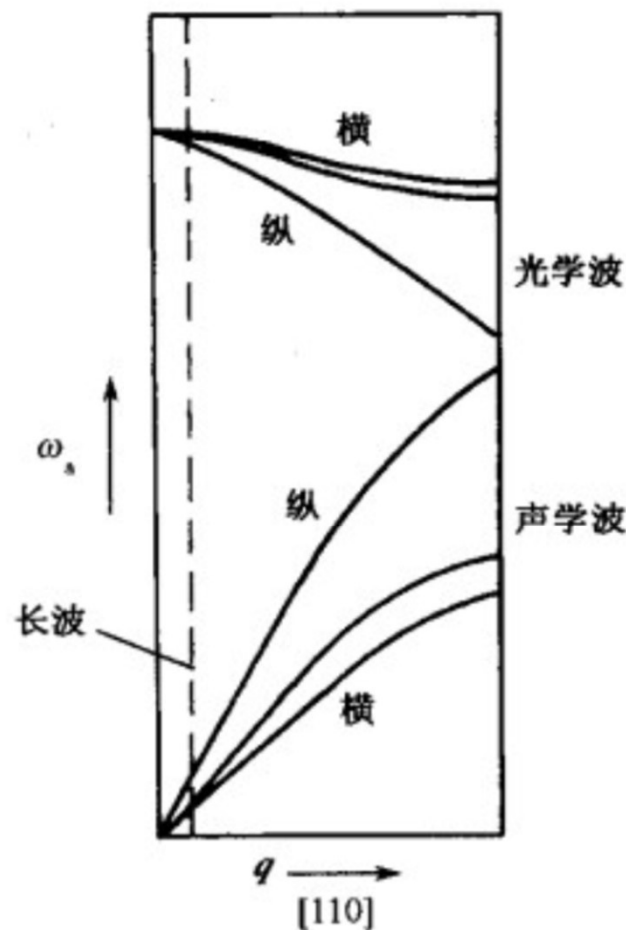


图 4-6 金刚石晶格振动沿 [110]

热平衡载流子的动态平衡

- 能带内达到热平衡快
 - 长波声子很多，电子-长波声子、空穴-长波声子散射容易进行
 - 平均自由时间短，能迅速达到热平衡
- 能带间达到热平衡慢
 - 高能声子或光子少，电子-空穴对产生较慢（复合率等于热平衡时的产生率）
 - 平均自由时间长，达到热平衡较慢

非平衡载流子的稳态

- 能带内达到热平衡快
 - 电子-电子，电子-长波声子，空穴-空穴，空穴-长波声子散射均不受影响
- 能带内依然服从费米分布
- 能带间：由于吸收大量光子导致价带电子跳到导带，打破了热平衡
- 因此，可认为导带、价带分别服从不同的费米分布

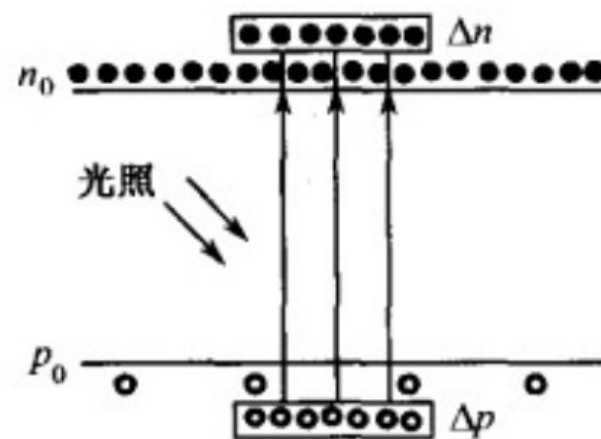


图 5-1 光照产生非平衡载流子

注入后载流子的准费米分布

- 导带满足

$$f_n(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_{Fn}}{k_B T}} + 1}$$

- 其中 E_{Fn} 称为导带的准费米能级 (quasi Fermi level)
- 价带满足

$$f_p(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_{Fp}}{k_B T}} + 1}$$

- 其中 E_{Fp} 称为价带的准费米能级

热载流子的统计分布

- 热载流子并不处于带内平衡，因此并不满足准费米分布
 - 当然也不处于带间平衡
- 但是，由于平均能量提高，可以近似地定义等效温度 T_e ；此时， T_e 对应的准费米分布平均能量等于此时的平均能量

准费米能级的位置

- 费米能级在非平衡态一分为二
- 由于非平衡态 n 、 p 均增加，因此准费米能级相对于费米能级，更靠近导带和价带

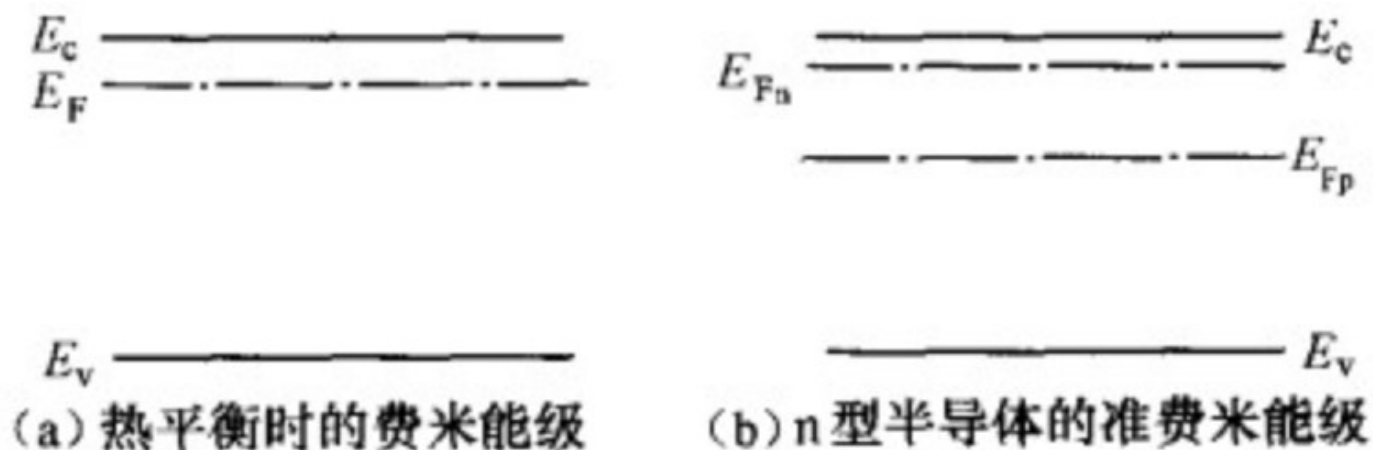


图 5-4 准费米能级偏离能级的情况

准费米能级的计算

对热平衡的载流子有

$$n = 2 \frac{(m_n^* k_B T / 2\pi)^{3/2}}{\hbar^3} e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}}$$

$$p = 2 \frac{(m_p^* k_B T / 2\pi)^{3/2}}{\hbar^3} e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}}$$

因此，对于非平衡载流子，也可用如下公式

$$n = 2 \frac{(m_n^* k_B T / 2\pi)^{3/2}}{\hbar^3} e^{-\frac{E_C - E_{Fn}}{k_B T}} = N_C e^{-\frac{E_C - E_{Fn}}{k_B T}}$$

$$p = 2 \frac{(m_p^* k_B T / 2\pi)^{3/2}}{\hbar^3} e^{-\frac{E_{Fp} - E_V}{k_B T}} = N_V e^{-\frac{E_{Fp} - E_V}{k_B T}}$$

计算其准费米能级 E_{Fn} 和 E_{Fp}

注入后的载流子浓度

$$n = 2 \frac{(m_n^* k_B T / 2\pi)^{3/2}}{\hbar^3} e^{-\frac{E_C - E_{Fn}}{k_B T}} = N_C e^{-\frac{E_C - E_{Fn}}{k_B T}}$$

由于

$$p = 2 \frac{(m_p^* k_B T / 2\pi)^{3/2}}{\hbar^3} e^{-\frac{E_{Fp} - E_V}{k_B T}} = N_V e^{-\frac{E_{Fp} - E_V}{k_B T}}$$

于是

$$np = N_C N_V e^{-\frac{E_g}{k_B T}} e^{\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{k_B T}} = n_i^2 e^{\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{k_B T}}$$

是电子-空穴密度乘积在非平衡态时的形式

- 结论：即使经过载流子注入，带内仍然处于热平衡态，服从费米分布

热载流子的统计分布

- 热载流子并不处于带内平衡，因此并不满足准费米分布
 - 当然也不处于带间平衡
- 但是，由于平均能量提高，可以近似地定义等效温度 T_e ；此时， T_e 对应的准费米分布平均能量等于此时的平均能量
 - 也可通过载流子浓度和 T_e 计算等效费米能级

例题：注入时的能带图

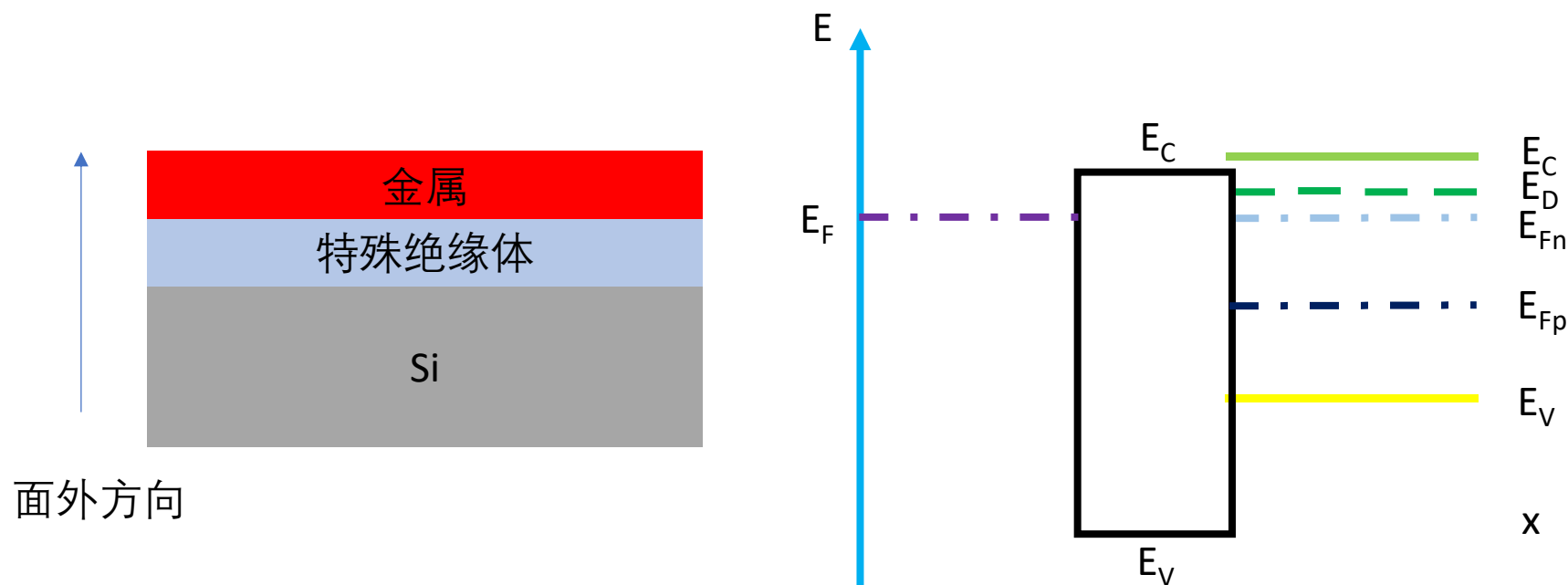
- 在n型硅上覆盖一层特殊的绝缘层，使得它能挡住空穴但不能挡住电子，再在上面镀一层金属。对硅施加光照，产生小注入。求此时的能带图。



面外方向

例题：注入时的能带图

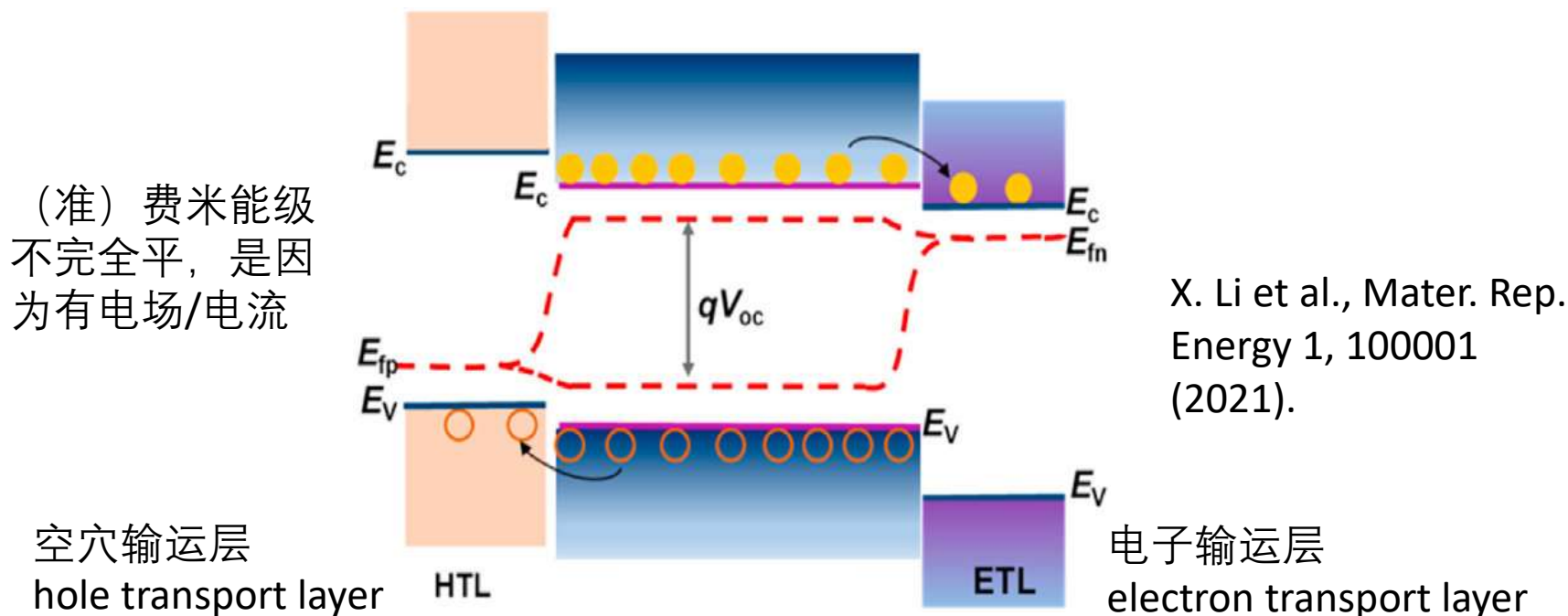
- 在n型硅上覆盖一层特殊的绝缘层，使得它能挡住空穴但不能挡住电子，再在上面镀一层金属。对硅施加光照，产生小注入。求此时的能带图。



注意：仅为示意，有因素尚未考虑，需先学习完第五章

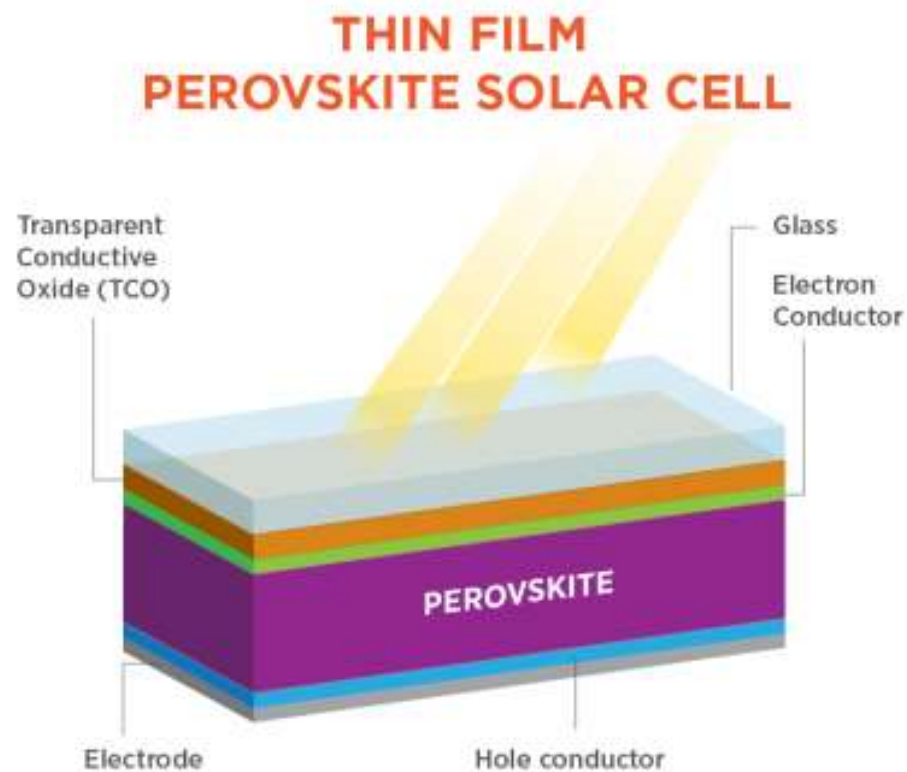
一种太阳能电池设计

- 在半导体两侧各覆盖特殊的绝缘层，一侧能挡住电子，一侧能挡住空穴。光照时，电子和空穴会像相反方向流动形成电流，形成太阳能电池



钙钛矿太阳能电池

卤化物钙钛矿（如 CsPbI_3 ）太阳能电池：效率高，价格低廉



美国能源部