## § 7.2 半导体中的杂质

理想的半导体材料 —— 没有缺陷或没有杂质

载流子 —— 激发到导带中的电子和价带中的空穴

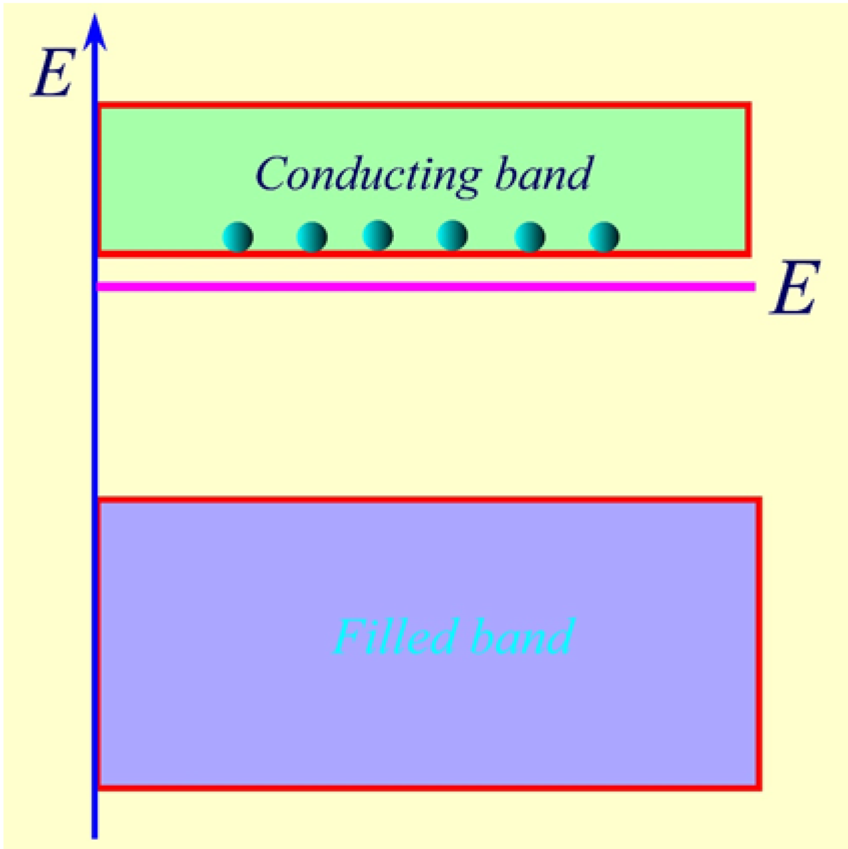
—— 对纯的半导体材料掺入适当的杂质，可以提供载流子

实际的半导体

—— 除了与能带对应的电子共有化状态以外，还有一些电子被杂质或者缺陷原子所束缚

实际的半导体

—— 束缚电子具有确定的能级，杂质能级位于带隙中接近导带的位置



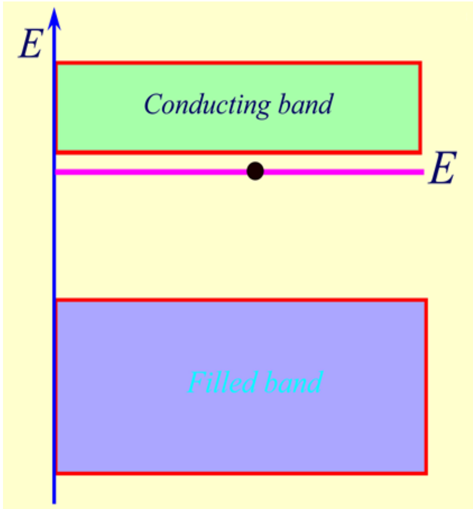

—— 一般温度下，可将杂质束缚的电子激发到导带中

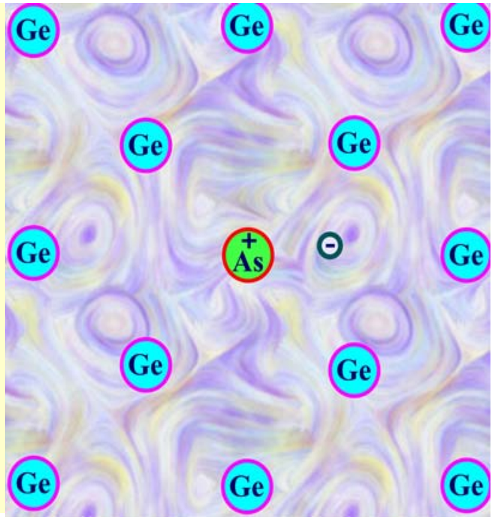
—— 对半导体的导电性能产生大的影响

一个IV族元素Ge（4价）被一个V族元素As（5价）取代

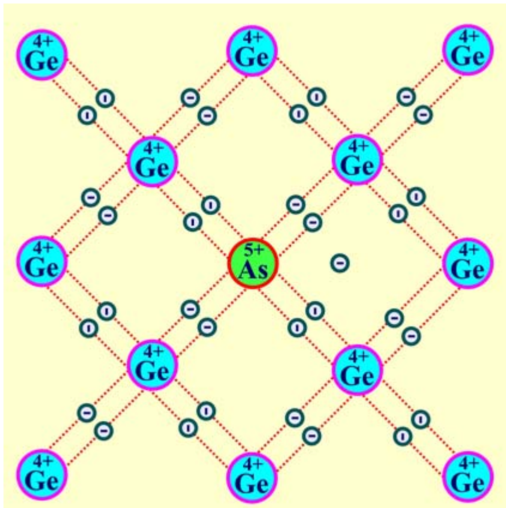
As原子和近邻的4个Ge原子形成共价键后尚剩余一个电子

共价键是一种很强的化学键，束缚在共价键上的电子能量很低 —— 价带中的电子




多余一个电子受到As$^+$静电束缚作用相当微弱 —— 位于带隙之中，且非常接近导带底



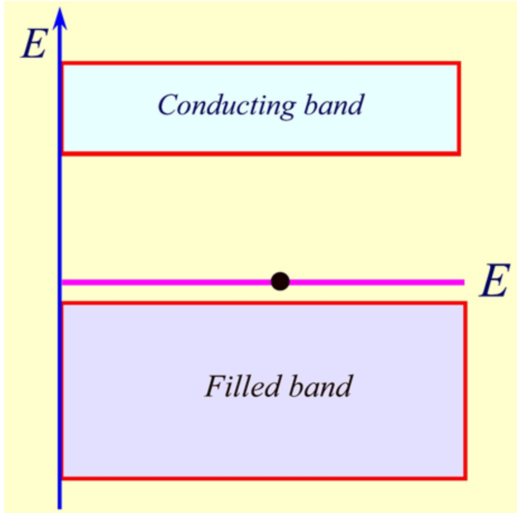

吸收很小的能量，从带隙跃迁到导带中—— 电子载流子

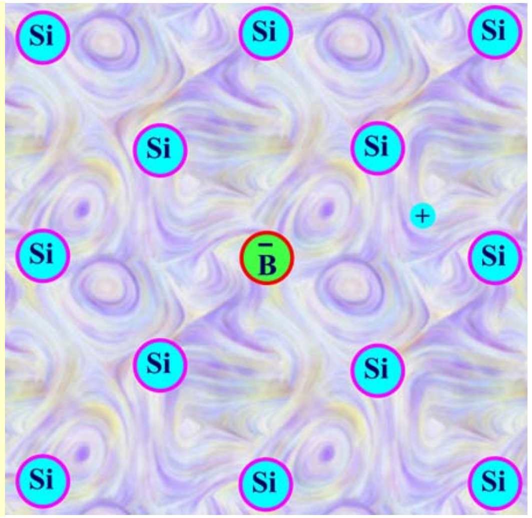
一个IV族元素Si（4价）被一个III族元素B（3价）所取代

—— B原子和近邻的4个Si原子形成

共价键尚缺一个电子

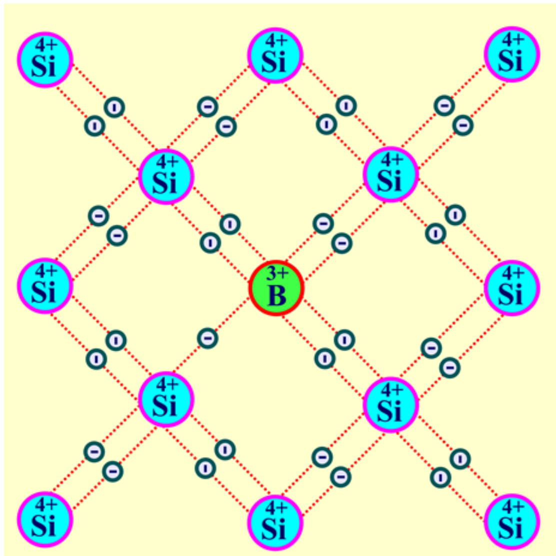
附近Si原子价键上的电子不需要增加多少能量便可以容易地来填补B原子周围价键的空缺



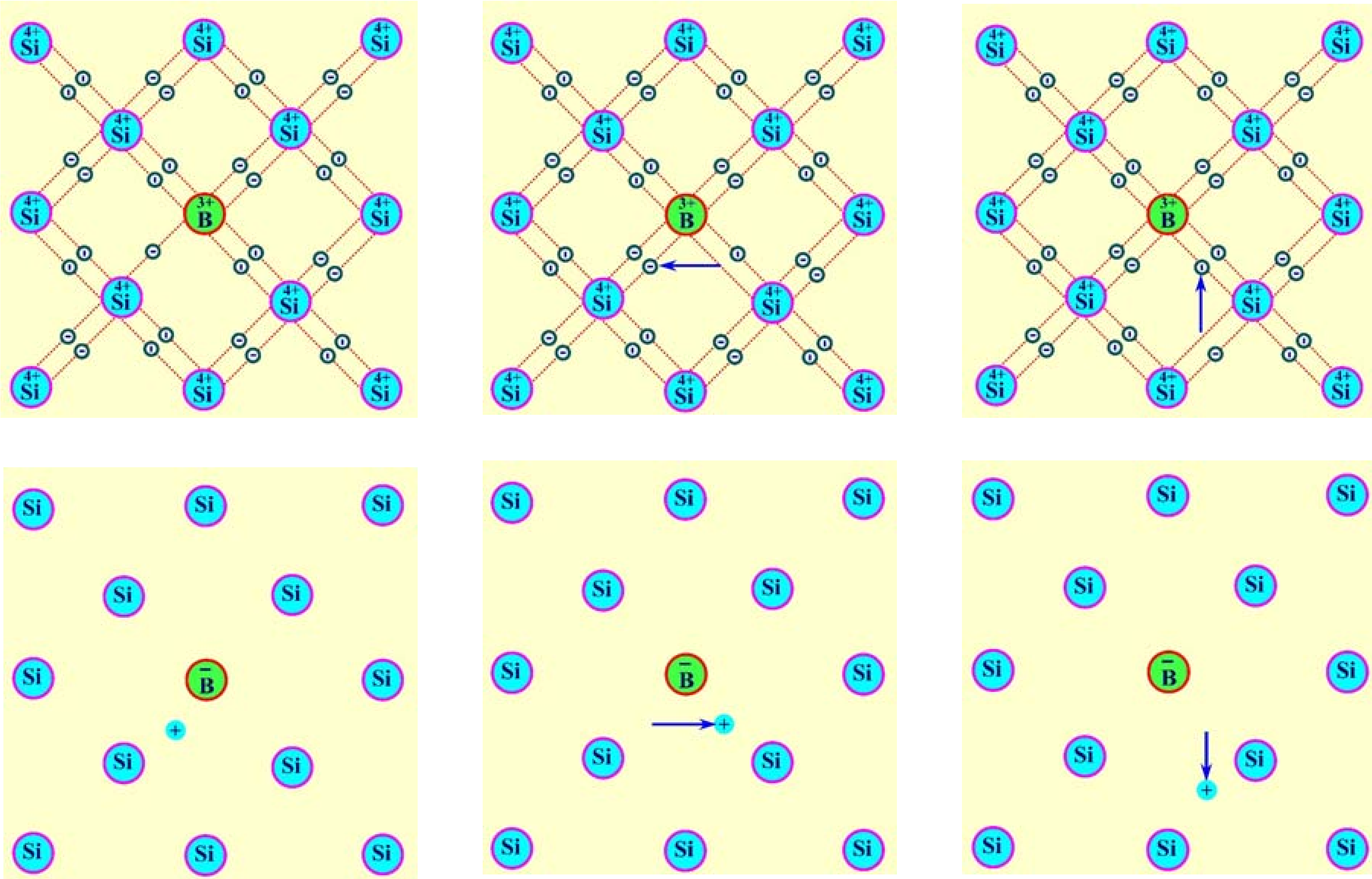

在价带中形成一个空穴

—— B原子成为负离子




空穴的能量位于带隙之中，且非常接近价带顶

# 一个IV族元素Si（4价）被一个III族元素B（3价）所取代

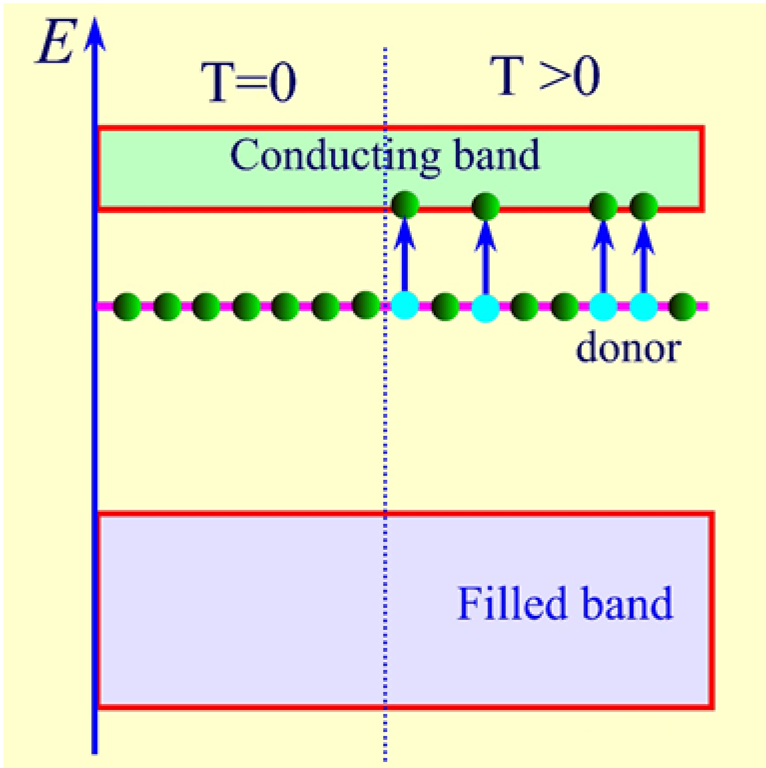


## 1. 施主和受主

—— 掺杂元素对导电不同影响，杂质态可分为两种类型

### 1) 施主

杂质在带隙中提供带有电子的能级，能级略低于导带底的能量，和价带中的电子相比较，很容易激发到导带中 —— 电子载流子

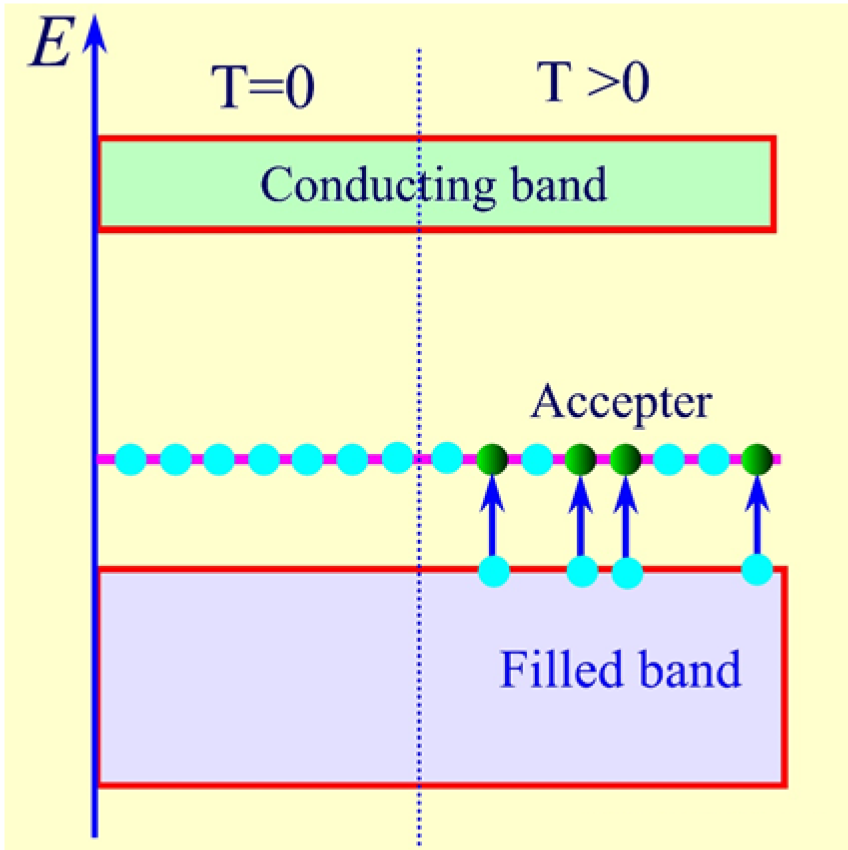



主要含有施主杂质的半导体，依靠施主热激发到导带的电子导电 —— **N型半导体**

## 2) 受主

—— 杂质提供带隙中空的能级，电子由价带激发到受主能级要比激发到导带容易的多

—— 主要含有受主杂质的半导体，因价带中的一些电子被激发到施主能级，而在价带中产生许多空穴，主要依靠这些空穴导电 —— **P**型半导体



## 2. 类氢杂质能级

半导体掺杂形成的施主能级或受主能级的情况较为复杂

简单的一类杂质能级 —— 类氢杂质能级

**N**型半导体

—— 在**IV**族**(Si，Ge)**化合物中掺入**V**族元素**(P，As，Sb)**

—— 在**III－V**族化合物中掺入**VI**族元素取代**V**族元素

—— 特点半导体材料中有多余的电子

**P** 型半导体

—— 在**IV**族**(Si，Ge)**化合物中掺入**III**族元素**(Al， Ga，In)**

—— 在**III**－**V**族化合物中掺入**II**族元素取代**III**族元素

—— 特点半导体材料中形成空穴

类氢杂质能级

掺入多一个电子或少一个电子的原子

→ 电子或空穴的运动类似于氢原子中的电子

## 类氢杂质能级讨论和分析

$$a_0=\frac{4\pi\hbar^2\varepsilon_0}{mq^2}=0.052\,nm$$

## 氢原子中的电子运动

电子的波动方程 $$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

能量本征值 $$E_n=-\frac{mq^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2(2\hbar^2)}\cdot\frac{1}{n^2}$$

基态能量 $$E_i=-\frac{mq^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2(2\hbar^2)}=-13.6\,eV$$

基态波函数 $$\psi_i(\vec{r})=Ce^{-\frac{r}{a_0}}$$

C —— 归一化常数

## 类氢施主杂质中电子的波函数

导带极值$\Gamma$点的波函数 $\psi_d(\vec{r}) = F(\vec{r})u_0(\vec{r})$

—— $u_0(\vec{r})$ 导带底的布洛赫函数

$F(\vec{r})$满足方程 $$(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r})F(\vec{r}) = E_d F(\vec{r})$$

— $m^*$电子的有效质量，$\varepsilon_r$是半导体材料的相对介电常数

比较氢原子中电子方程 $$(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

以 $m \to m^*$, $q^2 \to \dfrac{q^2}{\varepsilon_r}$ 作替换

氢原子电子基态能量 $E_{Hi}=-\dfrac{mq^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2(2\hbar^2)}$ $\begin{cases} m\to m^* \\ q^2\to \dfrac{q^2}{\varepsilon_r} \end{cases}$

施主的电离能 $E_i=-\dfrac{m^*q^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\varepsilon_r^2(2\hbar^2)}$

施主态与氢原子中电子的电离能之比 $\dfrac{E_i}{E_{Hi}}=\dfrac{m^*}{m}\cdot\dfrac{1}{\varepsilon_r^2}$

因为 $m^*<m,\ \varepsilon_r>>1$ $\dfrac{m^*}{m}\cdot\dfrac{1}{\varepsilon_r^2}\sim 10^{-2}$

—— 施主态的电离能较小

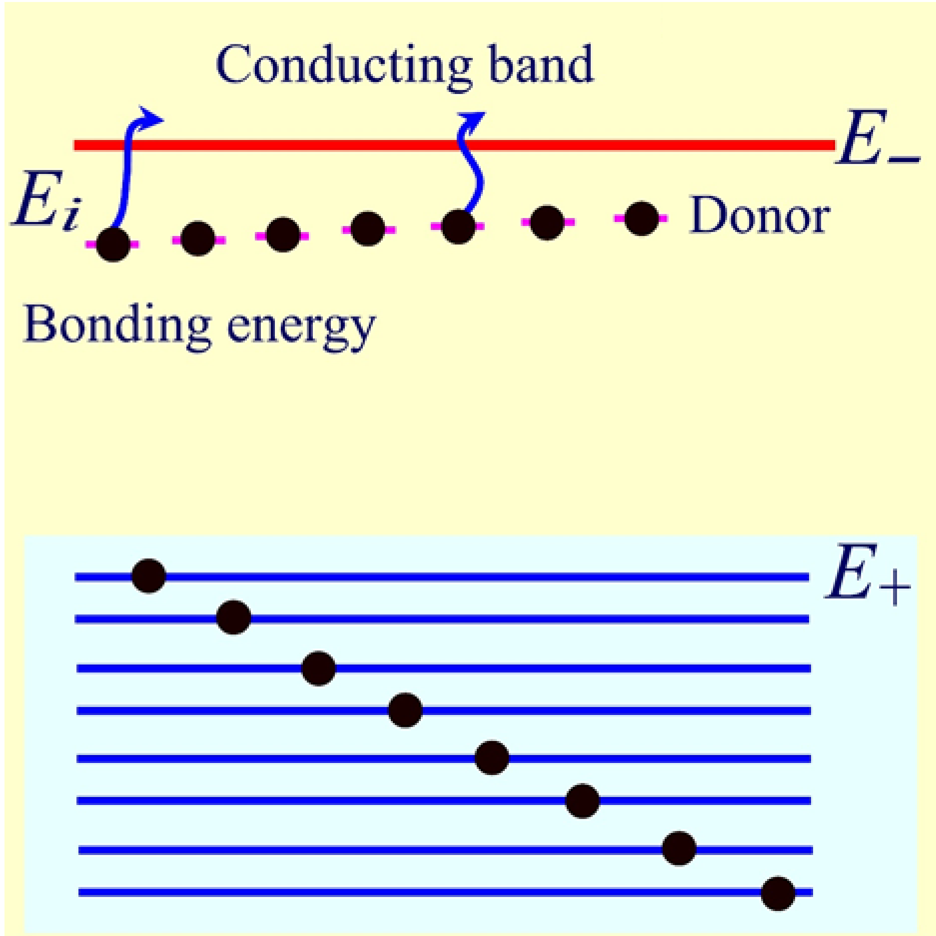
电子电离 —— 电子摆脱施主束缚能在导带中运动

施主的能量在导带底E_下面

带隙中的电子获得能量

$$E_i = -\frac{m^* q^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \varepsilon_r^2 (2\hbar^2)}$$

—— 激发到导带中



氢原子中电子的薛定谔方程 $$(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

电子的基态波函数 $$\psi_i(\vec{r}) = Ce^{-\frac{r}{a_0}}$$ $$a_0 = \frac{4\pi\hbar^2\varepsilon_0}{mq^2}$$

施主杂质电子的薛定谔方程 $$(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r})F(\vec{r}) = E_d F(\vec{r})$$

电子的基态波函数 $$F(\vec{r}) = C'e^{-\frac{r}{a}}$$

$$a = \frac{4\pi\hbar^2\varepsilon_r\varepsilon_0}{m^* q^2} >> a_0 = 0.052\, nm$$

对于掺入少一个电子的原子构成受主的情况是类似的

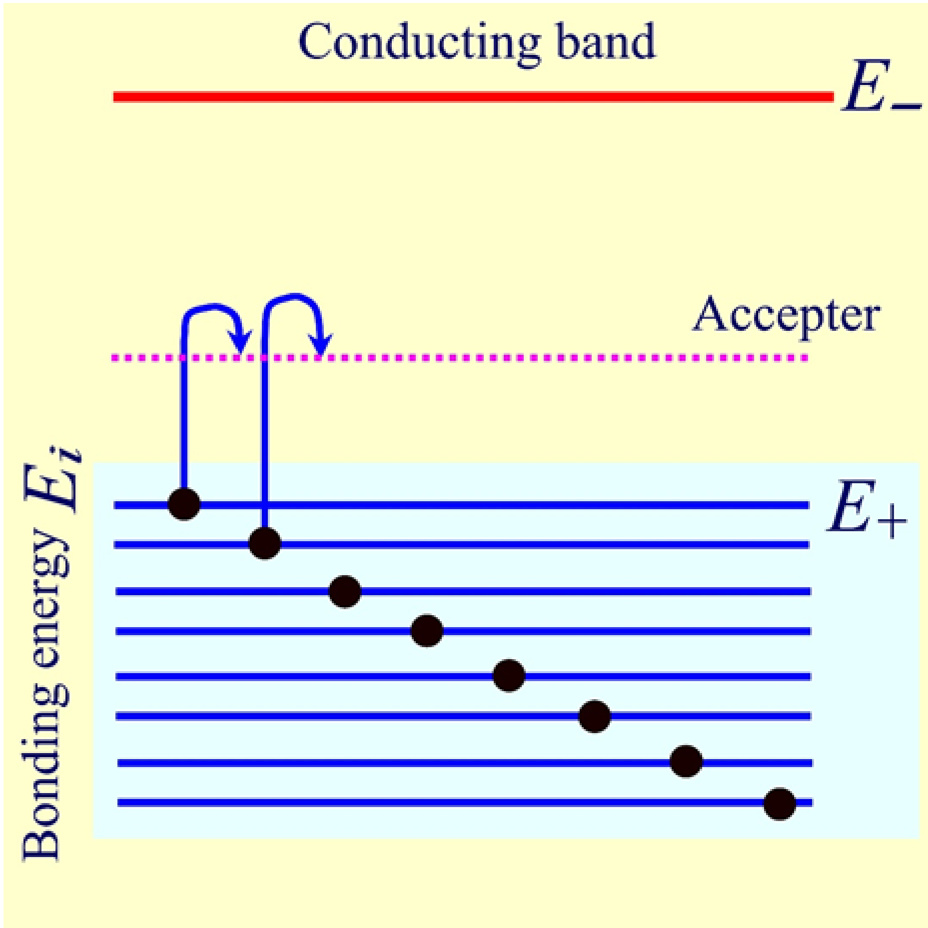
—— 满带中的空穴可以被杂质的负离子所束缚

一个束缚空穴的受主能级位于满带$\mathbf{E}_+$上面

—— 满带中的一个电子需要吸收能量

$$E_i$$

—— 才可以从满带跃迁到受主能级，而在满带中留下一个自由空穴



—— 以上形成的施主或受主，称为类氢杂质能级

特点 —— 束缚能很小，对于产生电子和空穴特别有效，施主或受主的能级非常接近导带或价带，称浅能级杂质

**3.** 深能级杂质

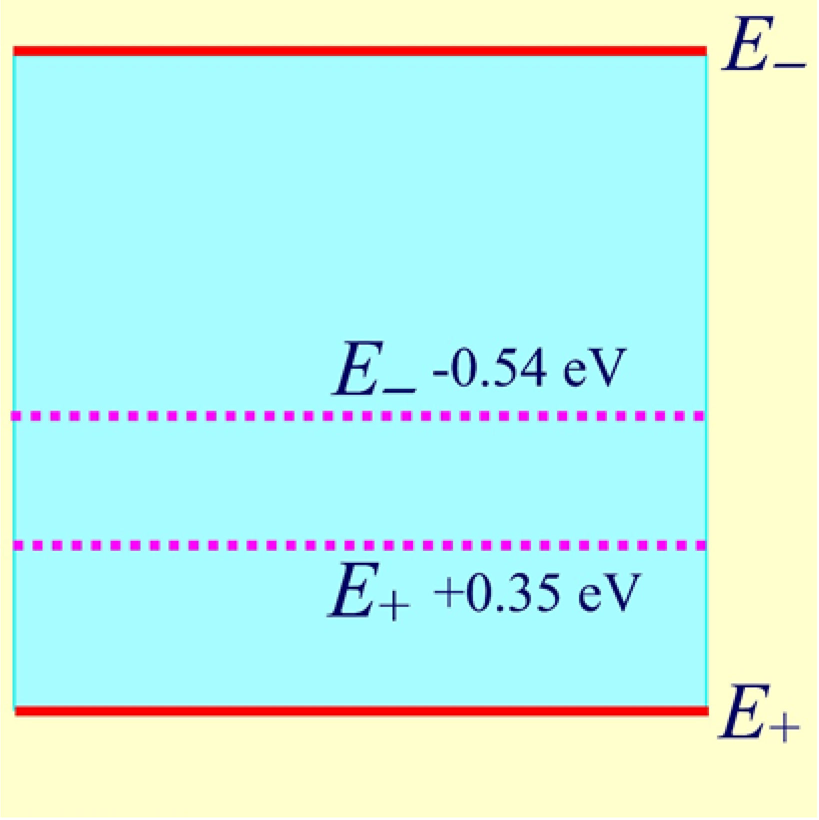
一些掺杂半导体中的杂质或缺陷在带隙中引入的能级较深

—— 深能级杂质

—— 掺**Au**的**Si**半导体

—— 受主能级：导带下**0.54 eV**

—— 施主能级：价带上**0.35 eV**



## ⌧ 深能级杂质的多重能级与荷电状态

一般情况下深能级杂质大多为多重能级

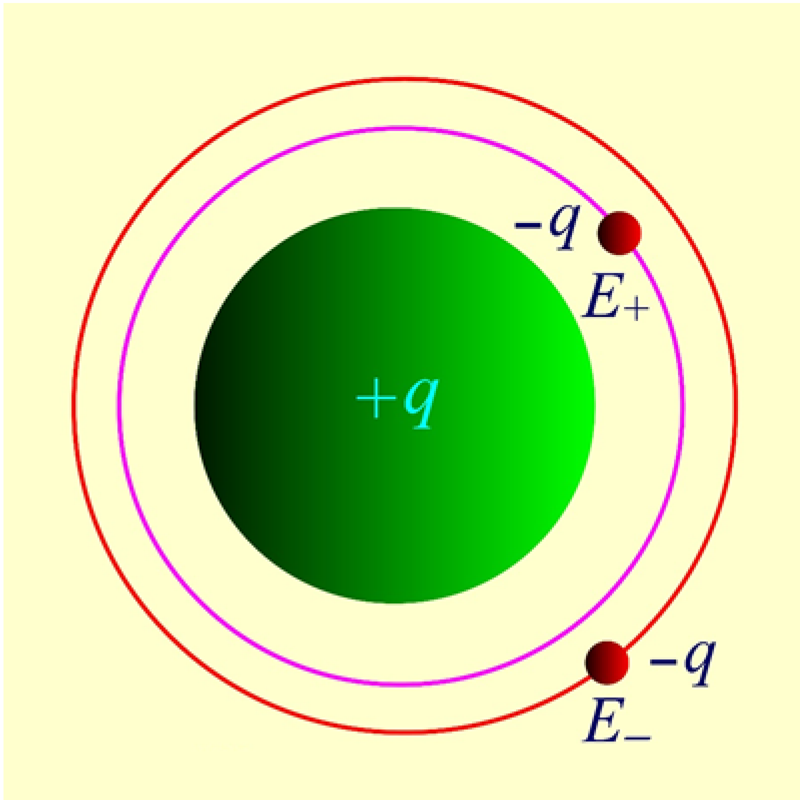
—— 在**Si**中掺杂的**Au**原子为两重能级

—— 多重能级反映了杂质带电的情况

**1)** 两个能级均无电子填充时，**Au**杂质带正电

**2)** 受主能级填充一个电子，施主能级无电子填充时，**Au**为中性带电状态；

**3)** 受主能级和施主能级都有电子填充时，**Au**杂质带负电

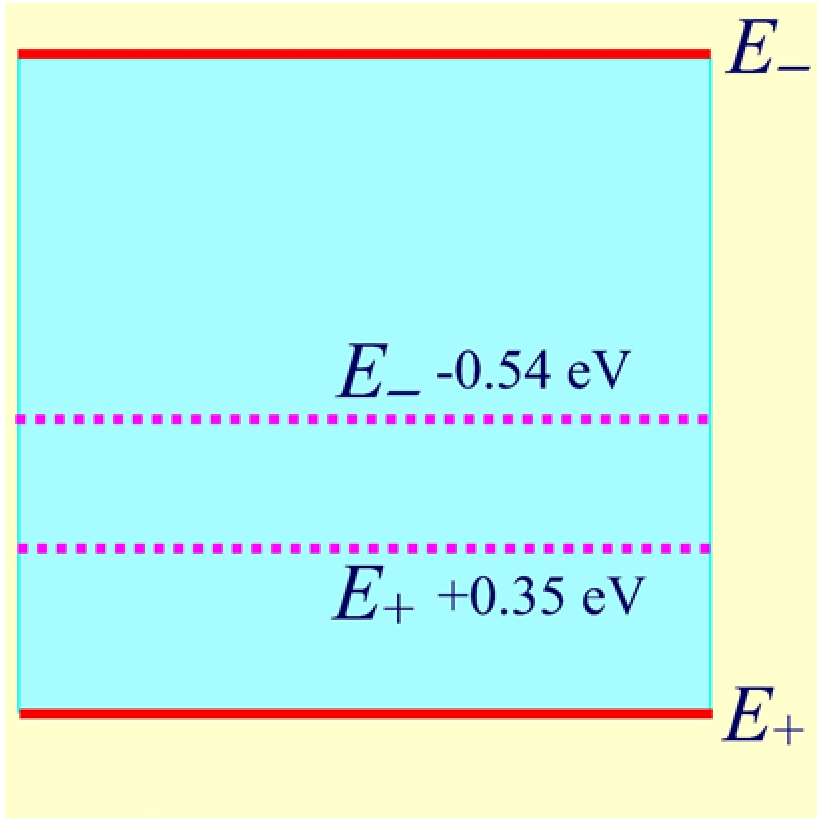


## ⌧ 深能级杂质和缺陷的作用

**1)** 可以成为有效复合中心，大大降低载流子的寿命；

**2)** 可以成为非辐射复合中心，影响半导体的发光效率；

**3)** 可以作为补偿杂质，大大提高半导体材料的电阻率



## § 7.3 半导体中电子的费米统计分布

### 1. 半导体载流子

半导体中的电子服从费米 —— 狄拉克统计

—— 在金属中，电子填充空带的部分形成导带，相应的费米能级位于导带中

—— 对于掺杂不太多的半导体，热平衡下，施主电子激发到导带中，同时价带中还有少量的空穴

—— 半导体中电子的费米能级位于带隙之中

半导体中费密能级位于带隙之中　且有

$$E_- - E_F >> k_B T$$

$$E_F - E_+ >> k_B T$$

电子在导带各能级分布的几率

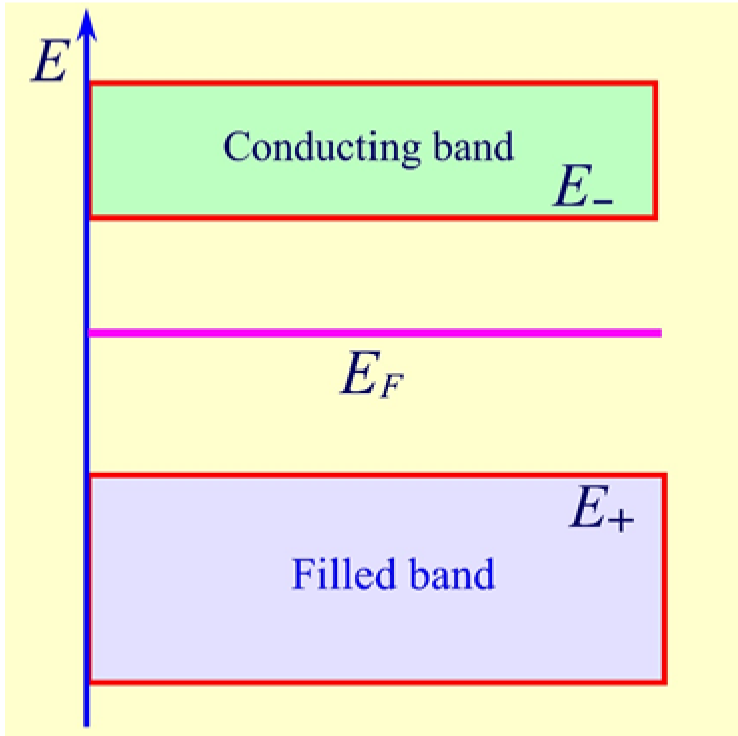
$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

$$f(E) \approx e^{-(E-E_F)/k_B T}$$

—— 导带中的电子接近经典玻耳兹曼分布

$$f(E) << 1$$

—— 导带中每个能级上电子的平均占据数很小

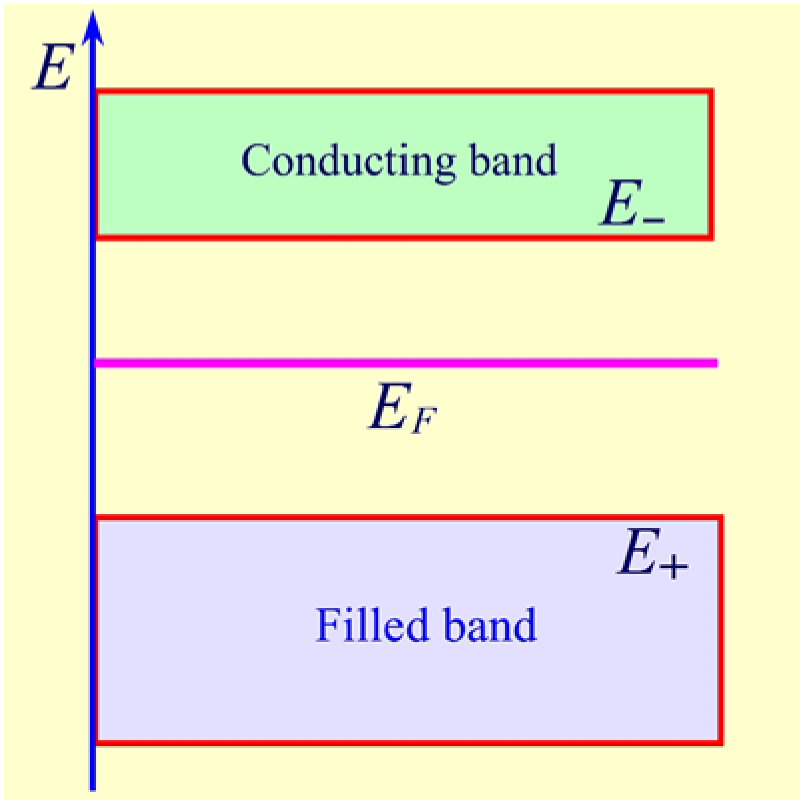


满带中空穴占据的几率 —— 能级不被电子占据的几率

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

应用 $E_F-E>E_F-E_+>>k_BT$

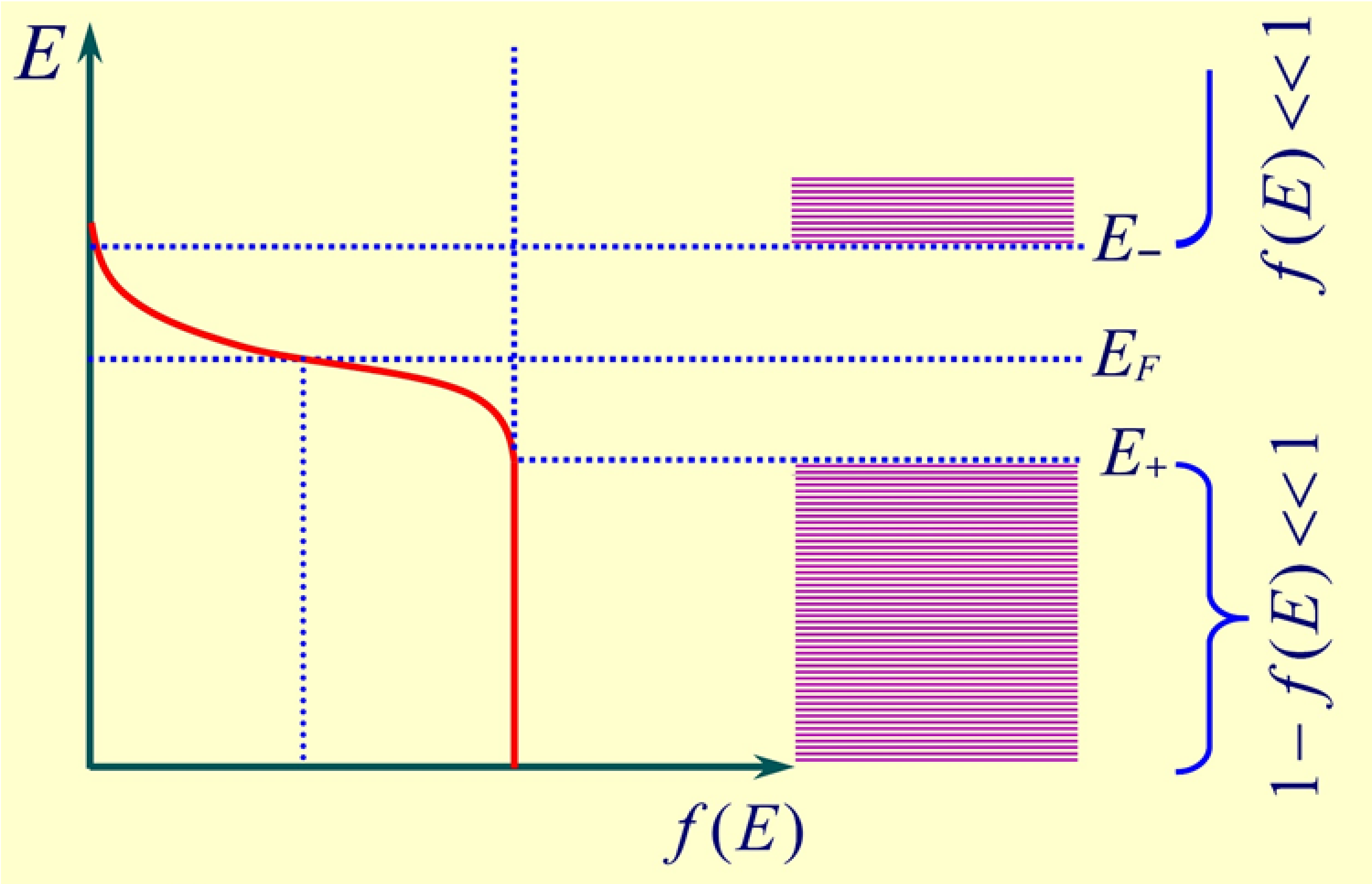
$$1-f(E)\approx e^{-\frac{E_F-E}{k_BT}}$$




**—— 空穴占据状态的*E*越低(电子的能量)，空穴的能量越高，空穴平均占据数越小(电子占据数越大)**

—— 半导体中的导带能级和满带能级远离费密能量

—— 导带接近于空的，满带接近于充满



**2. 费密能级和载流子浓度**

导带底附近的能量 $E(\vec{k}) = E_- + \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m_-^*}$

满带顶附近的能量 $E(\vec{k}) = E_+ - \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m_+^*}$

$$N(E) = \frac{V}{4\pi^3 |\nabla_k E|}\int dS$$

应用自由电子能态密度 $N(E) = \dfrac{V}{4\pi^3}\dfrac{m}{\hbar^2 k}\cdot 4\pi k^2$

$$k_- = \sqrt{2m_-^*(E - E_-)} / \hbar \qquad N_-(E) = \frac{4\pi V}{h^3}(2m_-^*)^{3/2}\sqrt{E - E_-}$$

$$k_+ = \sqrt{2m_+^*(E_+ - E)} / \hbar \qquad N_+(E) = \frac{4\pi V}{h^3}(2m_+^*)^{3/2}\sqrt{E_+ - E}$$

## 导带中电子的浓度

$$n = \int_{E_-}^{\infty} f(E) N_-(E) dE \qquad f(E) = e^{-(E-E_F)/k_B T}$$

$$N_-(E) = \frac{4\pi V}{h^3}(2m_-^*)^{3/2}\sqrt{E - E_-}$$

$$n = \frac{4\pi}{h^3}(2m_-^*)^{3/2}\int_{E_-}^{\infty} e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}}\sqrt{E - E_-}\,dE$$

$$n = \frac{4\pi}{h^3}(2m_-^*)^{3/2} e^{-\frac{E_- - E_F}{k_B T}}\int_{E_-}^{\infty} e^{-\frac{E-E_-}{k_B T}}\sqrt{E - E_-}\,dE$$

$$n=\frac{4\pi}{h^3}(2m_-^*)^{3/2}e^{-\frac{E_--E_F}{k_BT}}\int_{E_-}^{\infty}e^{-\frac{E-E_-}{k_BT}}\sqrt{E-E_-}\,dE$$

令 $\xi=\dfrac{E-E_-}{k_BT}$

$$n=\frac{4\pi}{h^3}(2m_-^*k_BT)^{3/2}e^{-\frac{E_--E_F}{k_BT}}\int_0^{\infty}\xi^{1/2}e^{-\xi}d\xi$$

$$n=\frac{2(2\pi m_-^*k_BT)^{3/2}}{h^3}e^{-\frac{E_--E_F}{k_BT}}$$

—— 有效能级密度 $N_-=\dfrac{2(2\pi m_-^*k_BT)^{3/2}}{h^3}$

导带电子浓度 $\boxed{n = N_{\_} e^{-\frac{E_{\_}-E_F}{k_B T}}}$ $N_{\_} = \dfrac{2(2\pi m_{\_}^{*} k_B T)^{3/2}}{h^3}$

—— 单位体积中导电电子数就是如同导带底 $E_{\_}$ 处的 $N_{\_}$ 个能级所应含有的电子数

空穴浓度 $p = \int_{-\infty}^{E_+} [1 - f(E)] N_+(E) dE$

$$\boxed{p = N_+ e^{-\frac{E_F - E_+}{k_B T}}} \quad N_+ = \frac{2(2\pi m_+^{*} k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

$$np = N_{\_} N_+ e^{-\frac{E_{\_}-E_+}{k_B T}}$$

—— 温度不变，导带中电子越多，空穴越少，反之亦然

**3.** 杂质激发

如果**N**型半导体主要含有一种施主，施主的能级**: $\mathbf{E_D}$**

施主的浓度**: $\mathbf{N_D}$**

—— 足够低的温度下，载流子主要是从施主能级激发到导带的电子

导带中电子的数目是空的施主能级数目 $n = N_D[1 - f(E)]$

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT} + 1} \qquad n = N_D[\frac{1}{1 + e^{(E_F - E_D)/k_BT}}]$$

因为 $n = N\_e^{-(E\_ - E_F)/k_BT}$ —— 两式消去 $\boldsymbol{E}_{\mathbf{F}}$

$$n=\frac{N_D}{1+\frac{n}{N_-}\boxed{e^{(E_- - E_D)/k_BT}}}$$

$E_- - E_D$ —— 导带底与施主能级差

施主的电离能 $\boxed{E_i = E_- - E_D}$

$$\frac{1}{N_-}e^{E_i/k_BT}n^2+n=N_D$$

导带中电子的数目

$$n=\frac{-1+[1+4(\frac{N_D}{N_-})e^{E_i/k_BT}]^{1/2}}{(2/N_-)e^{E_i/k_BT}}$$

$$n=\frac{-1+[1+4(N_D/N_-)e^{E_i/k_BT}]^{1/2}}{2e^{E_i/k_BT}/N_-}$$

温度很低时 $k_BT<<E_i$ $\quad n\approx(N_-N_D)^{1/2}e^{-E_i/2k_BT}$

—— 很少的施主被电离

温度足够高时 $N_-=\frac{2(2\pi m_-^*k_BT)^{3/2}}{h^3}$ $\quad \frac{N_D}{N_-}e^{E_i/k_BT}<<1$

$$n=\frac{-1+[1+2(N_D/N_-)e^{E_i/k_BT}+\cdots]}{2e^{E_i/k_BT}/N_-}$$

—— 施主几乎全被电离，导带中的电子数接近于施主数

**P 型半导体**

受主的能级位置: $\mathbf{E_A}$　受主浓度: $\mathbf{N_A}$

—— 足够低的温度下，载流子主要是从受主能级激发到满带的空穴

满带中空穴的浓度 $$p=\frac{-1+[1+4(\frac{N_A}{N_+})e^{E_i/k_BT}]^{1/2}}{2e^{E_i/k_BT}/N_+}$$

$$E_i=E_A-E_+$$ —— 受主的电离能

在足够低的温度下 $k_BT<<E_i$　　$p\approx(N_+N_A)^{1/2}e^{-E_i/2k_BT}$

—— 只有很少的受主被电离

**4.** 本征激发

—— 足够高的温度下，本征激发占主导地位

满带到导带的电子激发

—— 特点为每产生一个电子同时将产生一个空穴 $n \approx p$

$$np = N_- N_+ e^{-\frac{E_- - E_+}{k_B T}} \qquad n \approx p = \sqrt{N_- N_+} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

$E_g = E_- - E_+$ —— 带隙宽度

因为 $E_g >> E_i$

—— 本征激发随温度变化更为陡峭

—— 测量分析载流子随温度的变化，可以确定带隙宽度