

Semiconductor Device Simulator

SDS 半导体模拟器

基本理论

版权所有 © 陈秋松

版本号: 1.0

2023 年 11 月 20 日

目录

| | |
|--------------------------|-----------|
| 1 目标和背景 | 1 |
| 1.1 软件组成模块 | 1 |
| 1.2 安装步骤 | 2 |
| 2 器件物理基本理论 | 3 |
| 2.1 晶态半导体理论 | 3 |
| 2.1.1 能带结构 | 3 |
| 2.1.2 Fermi-Dirac 分布统计 | 4 |
| 2.1.3 电子与空穴的定义 | 4 |
| 2.1.4 Boltzmann 分布近似 | 5 |
| 2.1.5 载流子浓度 | 5 |
| 2.1.6 准费米能级 | 7 |
| 2.1.7 迁移率 | 7 |
| 2.1.8 Einstein 关系 | 7 |
| 2.1.9 电流密度 | 8 |
| 2.2 非晶态半导体理论分析 | 8 |
| 2.2.1 能态结构 | 8 |
| 2.2.2 载流子浓度 | 9 |
| 2.2.3 准费米能级 | 11 |
| 2.2.4 迁移率 | 12 |
| 2.2.5 通用 Einstein 关系 | 13 |
| 2.3 有机半导体缺陷态分析方法 | 13 |
| 2.3.1 Gaussian 分布与指数分布 | 13 |
| 2.3.2 类施主能级的分布函数以及填充状态 | 14 |
| 2.3.3 Miller-Abrahams 公式 | 15 |
| 2.3.4 陷阱电荷生成过程 | 16 |
| 2.3.5 陷阱电荷复合过程 | 16 |
| 2.3.6 有效空置与填充密度 | 17 |
| 2.3.7 陷阱电荷的净生成速率 | 19 |
| 2.3.8 陷阱态面密度与体密度之间的转换 | 19 |
| 2.4 铁电材料基本理论 | 20 |
| 2.4.1 Landau-Ginsberg 理论 | 20 |
| 2.4.2 Miller 经验公式 | 22 |
| 3 半导体-铁电器件数值模拟方法 | 24 |
| 3.1 半导体器件模拟核心概念 | 24 |
| 3.1.1 网格划分 | 24 |
| 3.1.2 有限体积法离散化处理 | 26 |

| | | |
|-------|--------------------------|----|
| 3.2 | 传统有限体积法流量计算方式 | 26 |
| 3.3 | 基于对偶元边的有限体积法流量计算方式 | 27 |
| 3.3.1 | 对偶元边定义 | 27 |
| 3.3.2 | Newton 迭代法离散方程组构建 | 29 |
| 3.3.3 | 基于对偶元边的梯度矢量求解 | 29 |
| 3.3.4 | 对偶元边计算注意事项 | 31 |
| 3.4 | 半导体器件方程构建 | 32 |
| 3.4.1 | 电子、空穴连续性方程 | 32 |
| 3.4.2 | 静电场的高斯定律 | 32 |
| 3.4.3 | Scharfetter-Gummel 离散化处理 | 33 |
| 3.4.4 | 半导体与电极的接触——边界条件 | 34 |

1 目标和背景

本软件旨在利用数值计算方法模拟半导体、铁电等物理特性的电子器件，并利用模拟结果分析器件中的物理过程，包含电流电压关系、半导体缺陷态生成复合过程、铁电材料内部极化过程等。

本软件核心求解工具为 DEVSIM，DEVSIM 是一个开源的半导体模拟软件，本软件是在 DEVSIM 的基础上进行二次开发，并针对特定类型的物理器件开发了专门的解决办法。

DEVSIM 基于有限体积法构建半导体中电场的高斯定理以及载流子的连续性方程的迭代公式，并使用牛顿迭代法求解，其迭代公式主要基于符号函数方式构建，因此可以比较便捷地将电子器件中各种物理模型的公式写成对应符号函数的形式，十分利于复杂物理模型的实施和求解。理解 DEVSIM 中的基本概念和使用方法是使用本软件的基础，DEVSIM 具体数学原理和使用说明可以参阅其网站<https://devsim.net/>

1.1 软件组成模块

本软件目前包含以下功能模块（每个模块均为 Python 扩展程序库的形式）：

1. 创建、删除、核对 DEVSIM 模型

QSmodel_create.py

2. 创建硅半导体物理关系模型

QSimple_physics.py

3. 创建缺陷态物理关系模型

QSExtraCharge.py

4. 创建铁电材料关系模型

QSFerro.py

5. 执行器件电压扫描

QSPlotSweep.py

6. 创建肖特基电极关系模型

QSSchottkyContact.py

7. 创建一维和二维二极管模拟电子器件

QSDiode_common.py

1.2 安装步骤

本软件的使用平台与 DEVSIM 完全一致，使用 Python 作为具体执行平台，因此可以在 Linux、MacOS 以及 Windows 操作系统上使用，推荐使用 Linux 上的 Conda 或者 MiniConda 作为 Python 的配置环境。

除 Devsim 外，本软件的具体使用还需要配合下列开源软件完成特定的前期和后期工作：

1. 多维网格生成软件：Gmsh [<https://gmsh.info/>]
2. 数据可视化和图像生成软件：VisIt [<https://www.visitusers.org/>]

下面将以 Ubuntu Linux 操作系统和 MiniConda 为背景介绍具体安装步骤：

1. 安装 MiniConda

参考[MiniConda 网页](#)的说明，并根据硬件平台下载后安装，或者通过命令行直接安装

2. 安装 Devsim

参考[Devsim 网页](#) 的说明，并根据硬件平台下载后安装

3. 安装 Gmsh

在 linux 系统命令行中执行下列命令安装 Gmsh `sudo apt install gmsh`

4. 安装 VisIt

参考 VisIt 网页 [<https://www.visitusers.org/>]的说明，并根据硬件平台下载后安装

5. 必要的 Python 扩展程序库

本软件必备的 Python 扩展程序库主要包含：mkl, numpy, matplotlib, pandas, scipy, sympy 等，可在 linux 系统命令行中执行下列命令安装：

`conda install mkl numpy matplotlib pandas scipy sympy`

6. 使用本软件模块

建议将本软件的所有扩展程序库文件放置于同一路径下，并使用下面 python 语句导入：

```
from devsim import *
import sys, devsim
sys.path.append('[存放路径]')
from [扩展程序库名] import *
```

2 器件物理基本理论

2.1 晶态半导体理论

为方便建立数学模型，固体物理主要借助原子以周期性结构排列的结晶材料来建立物质的微观理论体系，也就是以晶体为基本研究对象。晶体结构除了便于建立数学模型之外，另一个优势就是便于利用高能粒子探测其微观结构，最常见的方式有 X 射线衍射、中子衍射和电子衍射等技术。理论与实验相结合的研究条件为人们提供了极为便利的固体物理理论分析平台，使对晶体材料各种物理性质的本质认识有了长足的发展，为后续半导体技术的出现提供了完美的温床。

目前对于电子在晶体中运动，比较常用的有近自由模型和紧束缚模型，二者都是以量子力学为基础 [1]，求解电子在具备周期性结构的离子实周边运动的波函数，区别在于有近自由模型以平均势场中自由电子的波函数为零级近似，将周期性分布粒子实的库仑势非平均部分作为微扰处理；而紧束缚模型则以原子中外层电子的波函数为零级近似，将临近粒子实的库仑势作为微扰处理。尽管二者对待粒子实库仑势的方式不同，但都得出了相同的结论：即电子在周期性势场中的能态结构呈现带状分布，称之为能带，并且电子在这些能带中以晶体共有化形式存在。其中，允许电子存在的能带称为允带，允带之间的不存在电子能态的能级则称为禁带，允带则根据是否被电子占据，将其分为未被电子占据的最低能带——导带和已被电子占据的最高能带——价带。根据固体的能带结构以及电子在这些能带中的填充状态，将固体材料分为导体、绝缘体和半导体 [2]。

尽管关于半导体的基本定义都是基于晶体结构建立的，但完全可以将这些概念向其他非晶体结构的材料推广，用于揭示固体物质各种物理属性的根源所在，并开创了一个全新的电子动力学分析体系。

2.1.1 能带结构

在晶体中，组成物质的各微观粒子，如：原子，离子或者分子，为降低结合能，会以周期性的排列有序地分布于一个具体的位置，同时由于温度的影响，在这个位置附近振动，这个位置便称为格点，所有的格点便组成晶格 [1,2]。具体的结合方式会因为粒子的不同而发生变化，总的结果是使原子周边电子原本孤立的量子态，变成能级分离却被整个晶格共有化的波函数。但是由于晶体中格点的数量众多，这些分离能级之间的间隙十分细微，最后在这些晶格中形成带状的能态分布结构，如图1所示。

其中，有电子状态的能级成为**允带**，没有电子状态的能级称为**禁带**。并根据电子在这些能带中的实际填充情况，可将晶体以下三个类型：

- **导体**: 电子的 Fermi 能级处于导带中时（如图1(a)），称之为导体，此时的最高能带成为导带，由于导带中 Fermi 能级附近有空能级，电子可以轻易地跃迁过去，因此具有良好的导电性；
- **绝缘体**: 电子的 Fermi 能级在导带与价带之间（如图1(b)），并且禁带的宽度较大，电子很难跃迁上去，因此被约束在固定能态之中，难以迁移，无法导电；

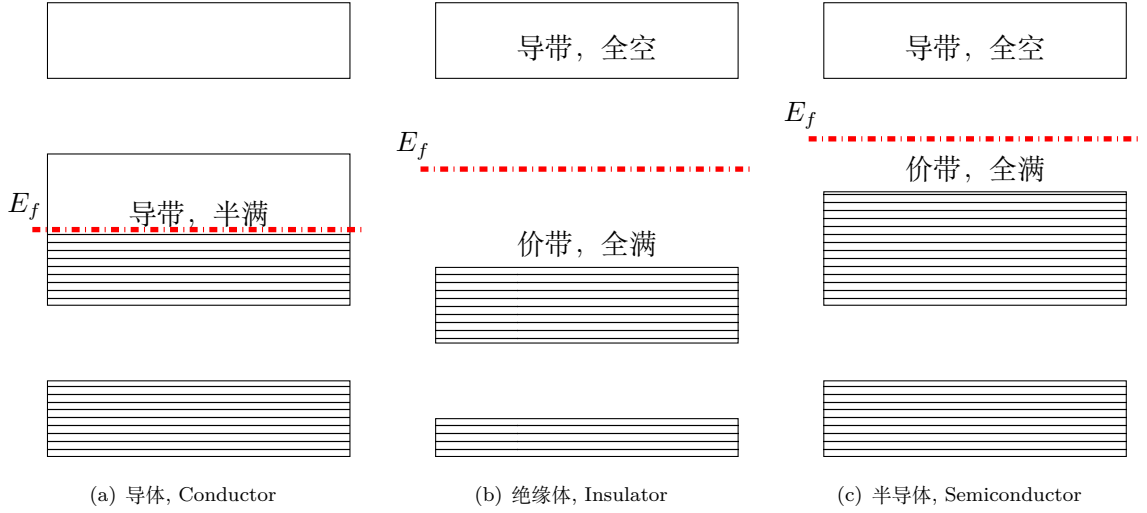


图 1: 晶体能级结构和 Fermi 能级示意图
Fig 1: The schematic of energy bands for crystals.

- **半导体:** 能带结构与绝缘体相似, 电子的费米能与禁带重叠 (如图1(c)), 但是禁带宽度较低, 在适当的刺激之下, 下一个能级中的电子能够较容易地跃迁到导带中去。

2.1.2 Fermi-Dirac 分布统计

在晶体结构确定后, 电子能够存在的状态也就基本确定了, 不过电子属于费米子, 每一个能态只能容纳一个电子, 在不考虑电子自旋时, 最多可以容纳两个电子。电子在这些可能的能态中, 具体某一个态的被填充概率则由 Fermi-Dirac 分布统计函数确定:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

其中 f 为能量为 E 的能级上存在电子的概率; E_f 为描述体系中电子分布状态的参数, 如图1中红线所示, 命名为 Fermi 能级, 也叫化学势; k_B 为 Boltzmann 常数; T 体系的热力学温度。由上式可知, 电子在具体能级上填充的概率与温度有关, 因此电子在不同能级的跃迁常常会体现出热激活性。同时, 为实现 Fermi 能级与导带和价带的相对位置能够满足半导体特性, 必须选取特殊的晶体材料, 并辅以精确的掺杂技术。

2.1.3 电子与空穴的定义

同样是由于费米子特性, 电子只能从它原来占据的状态向另一个未被电子占据的状态跃迁, 并且为了同时满足基本物理定律守恒性的约束, 会向晶格以光子和声子的形式吸收或者释放能量和动量, 因此电子更容易在同一个能带内跃迁。这样, 对于半导体中的的导带而言, 在绝对零度时, 其中并不含有任何电子, 而此时价带则被电子完全填满。当温度升高时, 由于带隙较小, 热激活作用会使价带顶部中的部分电子跃

迁至上一个能级——导带之中，这些向上跃迁的电子则能够轻易地在导带的底部移动，可以在电场和浓度梯度的驱使下形成电流。由于这些电子在导带中的活动完全体现自身的电荷、动量和自旋等属性，因此仍然以“电子”称之。

然而，对于价带顶部中被温度激发而失去电子的状态，会留下一个带正电荷的离子实，以及一个可以容纳下一个电子跃迁进来的空量子态。因此能量在这临近区域的电子同样可以在电场和浓度梯度的驱使下形成电流，最后对外界呈现为一个可以移动的空位。由于这些空位的总电荷为正，并同时会具备质量、动量、自旋等特性，所以，将这些能移动的带电空位称之为“空穴”。

根据上述电子和空穴的定义，半导体材料中至少存在两种导电电荷，二者统称为“载流子”。

2.1.4 Boltzmann 分布近似

虽然半导体允带中填充电子的概率由 Fermi-Dirac 分布统计确定，但是这个公式在实际计算时几乎不可能直接求解，为解决这个问题，需要针对半导体的具体特性对公式(1)进行化简。在常温300 K 时，热激活能 $k_B T$ 的大小为25.852 meV，这个量级相对于半导体的带隙而言十分微小，对于导带中的任何状态，Fermi 能级都低于其能量，如图1(c)，有 $E - E_f \gg k_B T$ ，因此可以对公式(1)做如下代换：

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \approx \exp\left(-\frac{E - E_f}{k_B T}\right) \quad (2)$$

此结果与 Boltzmann 分布的形式一致，因此叫做 Boltzmann 分布近似。

对于价带中的空穴，实际计算的是未填充电子的概率，对此，由于 Fermi 能级在价带顶部之上，如图1(c)，有 $E_f - E \gg k_B T$ ，所以价带中空穴的概率为：

$$\begin{aligned} 1 - f(E) &= 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \\ &= \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_f - E}{k_B T}\right)} \\ &\approx \exp\left(-\frac{E_f - E}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

2.1.5 载流子浓度

在明确各允带的态密度后，就可以根据上述分布函数计算载流子在热平衡时的浓度。由于禁带的存在，电子在能量上的分布并不连续，但是在其动量和波矢空间的分布却是均匀的，因此，可以利用波矢与能量的关系计算电子在晶体中的态密度 [1]，然后利用电子在晶格中共有化运动与自由电子近似的特点，结合自由电子波矢与动能的关系：

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad (4)$$

可得自由电子的能态密度函数为 [1,2]:

$$g(E) = \frac{4\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E} \quad (5)$$

由于电子波矢和能量的关系在导带底和价带顶部近似为抛物线 [2], 或者取波矢与能级关系的泰勒级数二阶近似 [1], 即:

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \quad (6a)$$

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} \quad (6b)$$

其中 k 为电子的波矢, m_n^* 和 m_p^* 分别为电子和空穴在导带底部和价带顶部的有效质量。然后根据公式(5), 可得导带底部的电子和价带顶部的空穴能态密度分别为 [1,2]:

$$g_c(E) = \frac{4\pi(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \quad (7a)$$

$$g_v(E) = \frac{4\pi(2m_p^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E_v - E} \quad (7b)$$

其中 E_c 、 E_v 分别为导带底部和价带顶部的能级大小。再结合 Boltzmann 分布近似的结果 (公式 (2)和(3)), 可得电子和空穴的浓度分别为 [1,2]:

$$n = \int g_c(E) f(E) dE \quad (8a)$$

$$p = \int g_v(E) (1 - f(E)) dE \quad (8b)$$

最后化简为 [1,2]:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right) \quad (9a)$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{k_B T}\right) \quad (9b)$$

其中 N_c 、 N_v 分别称为导带和价带的有效态密度 [1,2], 其值为:

$$N_c = 2 \sqrt{\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2}}^3 \quad (10a)$$

$$N_v = 2 \sqrt{\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2}}^3 \quad (10b)$$

公式(9)将电子和空穴的浓度转化为 Fermi 能级与导带和价带边缘能级之间的关系。但以上计算过程并未涉及晶体结构缺陷和掺杂等原因导致的陷阱状态, 载流子浓度的变化只与温度有关。在平衡态时, 对于无缺陷态的晶体, 由电中性条件可得出如下关系:

$$p = n = \sqrt{N_c N_v} = n_i \quad (11)$$

其中 n_i 定义为本征载流子浓度。

2.1.6 准费米能级

由于 Fermi 能级的定义特指平衡状态，所以这组公式严格说来只对平衡态成立，为了简化问题分析过程，通常假定非平衡态也成立，此时的 E_f 则称之为准费米能级。需要注意的是，电子和空穴在非平衡态时一般有不同的生成、注入通道，导致二者并不同步，所以二者的准费米能级必须区别对待，根据公式(9)可得，电子与空穴的准费米能级分别为：

$$E_{fn} = E_c + k_B T \ln \frac{n}{N_c} \quad (12a)$$

$$E_{fp} = E_v - k_B T \ln \frac{p}{N_v} \quad (12b)$$

2.1.7 迁移率

由于载流子在电场的驱动下会发生定向移动，稳定状态时移动的速度与电场的大小成正相关，对于简单的情况，可以用线性函数表示二者的关系，但这种方式对于解释诸如晶体管的电流饱和现象基本是无能为力。尤其是在高电场下，由于晶格热运动、及缺陷的存在以及载流子之间相互散射等原因，迁移率会急速下降。在此，简单列举两个常用模型，其一是描述晶体管饱和特性的 Caughey-Thomas 模型 [3]：

$$\mu = \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sqrt[\alpha]{1 + \left(\frac{\mu_{\text{eff}} \vec{E}_{\parallel}}{v_{\text{sat}}}\right)^\alpha}} \quad (13)$$

其中 μ_{eff} 为低电场时的迁移率， v_{sat} 为载流子的饱和速度， \vec{E}_{\parallel} 为电场沿载流子电流方向分量的大小， α 为高低场转换系数。

另一个则是描述温度变化影响的 Arora 模型 [4]：

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-\alpha_A} \quad (14)$$

其中 μ_0 、 T_c 以及 α_A 为与材料属性相关的系数。

2.1.8 Einstein 关系

半导体中的载流子除了能在电场的驱动下发生漂移，还会在浓度不均匀时由于自身的热运动产生扩散，其扩散系数 D 与迁移率满足 Einstein 关系：

$$\frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{e} \quad (15)$$

上式表明，载流子的漂移和扩散是紧密联系的过程，因此迁移率与扩散系数彼此依赖。值得注意的是，这个式子只是描述导带底部和价带顶部的漂移扩散关系，此时对于导带而言，每一个能级附近的量子态被填充的概率都较低，对于价带而言，每一个能级的填充率都比较高。如果体系的准费米能级深入允带，则需要修正公式(15)，相关内容将在2.2.5节阐述。

2.1.9 电流密度

在明确载流子浓度，以及迁移率和扩散系数之后，便可以计算载流子的电流密度，对于电子和空穴，分别为：

$$\vec{J}_n = en\mu_n\vec{E} + eD_n\nabla n \quad (16a)$$

$$\vec{J}_p = ep\mu_p\vec{E} - eD_p\nabla p \quad (16b)$$

其中 μ_n 、 μ_p 为电子和空穴的迁移率， D_n 、 D_p 为电子和空穴的扩散系数， \vec{E} 为电场强度矢量。两式中第一部分为载流子在电场作用下的产生的移动，叫做漂移电流；第二部分是由于热效应导致的载流子自趋平衡特性，叫做扩散电流。

2.2 非晶态半导体理论分析

除了在微观上的长程有序的晶体结构的固体之外，还有在微观层面短程有序的多晶材料，甚至完全无序无定型材料也具有半导体属性。对于这样的微观结构，电子在其中的运动与晶体结构中运动的最大差异便是量子态的离域范围减低，在电学的表现就是迁移率极度降低，

对于这种无序结构，周期性势场结构不再适用于分析电子其中的具体态函数，因此其物理模型更多是在建立在单原子、团簇以及分子量子态的基础之上，然后再利用统计物理方法，分析电子在这些不同的量子态之间的跃迁过程和结果。如前所述，在研究电子在晶体运动过程时建立了一套分析体系，如：导体、绝缘体、半导体、能带、价带、导带等，这些概念同样被借用到非晶态材料中，只是为了更加符合非晶态材料的能级特点，部分概念必须做出相应的修改，比如与价带对应的是最高占据轨道（The Highest Occupied Molecular Orbitals: HOMOs），而导带则与最低未占据轨道（The Lowest Unoccupied Molecular Orbitals: LUMOs）对应。它们之间的差异是：导带和价带描述电子在不同晶格原子之间的共有化运动能级组成的集合，而 HOMOs 和 LUMOs 则是由不同团簇或分子的定域态构成的可供电子跃迁的能级的集合。

对于非晶体材料而言，由于内部微观粒子的排列不再像晶体那样井然有序，电子在其中的运动方式也会有很大的差异，所以除了电流依然可以分为漂移-扩散两部分之外，其它的基本细节必须区别对待。

较适于制备发光材料 [9,13]，并且其中的有机半导体材料由于分子结构多样化，是制备各种特殊传感器的上佳选择 [14]。

因此，在面对非晶态半导体时，不能简单地直接使用上一节晶体的相关结论，必须做出相应的改变，以适应各种复杂的微观情况。下面简单介绍非晶态半导体，尤其是有机半导体的基本概念：

2.2.1 能态结构

非晶态材料的微观粒子排列不像晶态那样整齐，因此传统的布洛赫波 [1] 处理方式并不适用，也就无法得出电子在整个构成原子之间共有化的波函数，其结果就是电子更大程度地处于特定基团或分子附近的定域态上。由于构成的是同种基团或分子，所

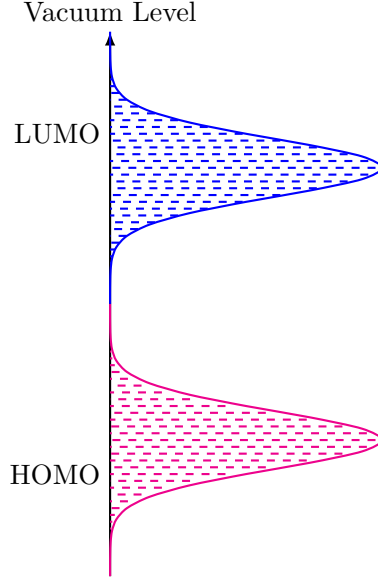


图 2: HOMO、LUMO 能态分布示意图

Fig 2: Diagram of States distribution for HOMOs and LUMOs.

以这些量子态能级基本几乎一致，但是由于交换作用以及杂质和缺陷等因素的存在，这些量子态的能级会彼此分离，最终离散地分布于原孤立状态能级的附近。对于这种集中在特定期望值附近的能态，最佳处理方式便是用 Gaussian 分布的统计概念。图2所示为有基半导体的 HOMO 与 LUMO 能级分布示意图，二者对应的 Gaussian 能态密度 (DOS) 分布函数为：

$$g_L(E_L, E_{Lc}, \sigma_L) = \frac{N_L}{\sigma_L \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E_L - E_{Lc})^2}{2\sigma_L^2}\right) \quad (17a)$$

$$g_H(E_H, E_{Hc}, \sigma_H) = \frac{N_H}{\sigma_H \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E_H - E_{Hc})^2}{2\sigma_H^2}\right) \quad (17b)$$

其中 E_L 和 E_H 为 LUMO 和 HOMO 中的某一具体能级； N_L 和 N_H 为 LUMO 和 HOMO 的总态密度； σ_L 和 σ_H 为二者的分布宽度，如图2，其平方为能态分布的方差； E_{Lc} 和 E_{Hc} 为二者的能级中位数，也是它们的期望值。由于 HOMO 和 LUMO 中的能级是成对出现的，有 $N_L = N_H$ ，具体值由分子数或则聚合物的中片段数决定，通常范围在 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 左右 [15]。 σ_L 和 σ_H 的值则在 $0.05 \sim 0.15 \text{ eV}$ 左右 [16, 17]。 E_{Lc} 和 E_{Hc} 的差值则是材料的带隙宽度，对于太阳能电池吸光材料，一般在 1.0 eV 左右 [18]，绝缘聚合物则可达 10 eV 以上 [19]。

2.2.2 载流子浓度

在处理晶体中的载流子浓度时，为了使计算方便可行，采用了 Boltzmann 近似，然而对于非晶态半导体，由于不存在明确的导带和价带边缘，Boltzmann 近似不能很好地适用，需要回归 Fermi 分布统计，如图3所示。与公式(8)类似，非晶态半导体中的

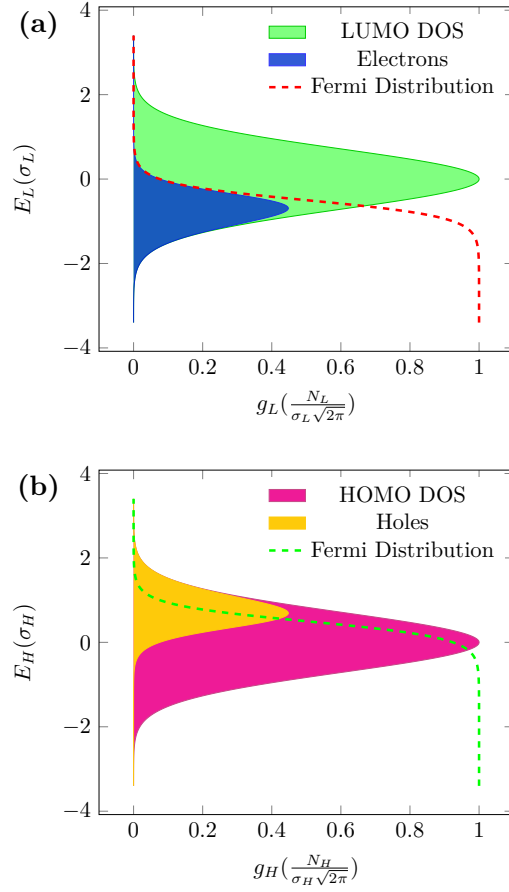


图 3: Gaussian LUMO 和 HOMO DOS 中的电子 (a) 和空穴 (b) 分布示意图

Fig 3: Diagrams for electrons (a) and holes (b) in LUMOs and HOMOs of Gaussian DOS.

电子和空穴浓度可以分别写为：

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} g_L(E_L, E_{Lc}, \sigma_L) f(E_L, E_f) dE_L \quad (18a)$$

$$p = \int_{-\infty}^{\infty} g_H(E_H, E_{Hc}, \sigma_H) (1 - f(E_H, E_f)) dE_H \quad (18b)$$

由于此式是 Gaussian 分布和 Fermi 分布相乘的积分，因此又叫 Gaussian-Fermi 积分 [20, 21]，其特点是没有数学解，只能数值求解 [22] 或使用近似解 [21]，其结果展示在图4中。可见，与晶态半导体的载流子关系相比，在低浓度时，载流子依然与 Fermi 能级呈指数变化关系；但是在高浓度时，将会呈现出饱和趋势，这一结果更加符合非晶态，特别是有机半导体总态密度较低的特性。为方便后文引用，分别为公式(18) 中两式定义如下缩写：

$$n = N_L \text{Gfi}_L(E_f, E_{Lc}, \sigma_L) \quad (19a)$$

$$p = N_H \text{Gfh}_H(E_f, E_{Hc}, \sigma_H) \quad (19b)$$

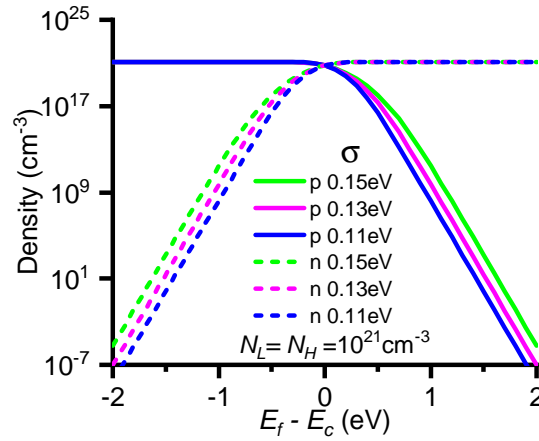


图 4: 不同分布宽度下，电子和空穴浓度相对于 Fermi 能级与 Gaussian DOS 中心位置变化关系

Fig 4: Curves for electrons and holes versus the energy difference between Fermi energy and Gaussian DOS center of LUMOs and HOMOs.

2.2.3 准费米能级

与晶态半导体一样，在非晶态半导体中，电子和空穴都可以有不同的注入、生成、复合渠道，因此两者的浓度变化并不直接同步，反映到公式(18) 就是 Fermi 能级不唯一，因此在描述非平衡态时，需要分别引入准费米能级。在此，定义公式(19) 中的

Gaussian-Fermi 积分的反函数为 iGfi_L 和 iGfi_H ，则准费米能级可分别表示为：

$$E_{fn} = \text{iGfi}_L\left(\frac{n}{N_L}, E_{Lc}, \sigma_L\right) \quad (20a)$$

$$E_{fp} = \text{iGfi}_H\left(\frac{p}{N_H}, E_{Hc}, \sigma_H\right) \quad (20b)$$

2.2.4 迁移率

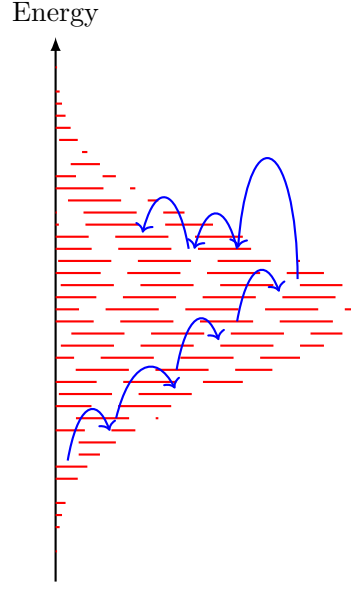


图 5: 载流子传输过程示意图

Fig 5: Schematic of charge transport between amorphous states.

由于在非晶半导体中，电子的定域化程度更高，其迁移过程并不像晶体中那样容易，将会主要以电荷在不同定域态之间的跃迁为主，如图5，因此非晶半导体的迁移率模型也会呈现完全不同的形式。下面列举几个常用的非晶半导体迁移率模型，及其简要内涵：

Poole-Frenkel 模型 [23,24]:

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\frac{\Delta}{k_B T} + \left(\frac{\beta}{k_B T} - \gamma\right) \sqrt{|\vec{E}|}\right] \quad (21)$$

其中 μ_0 为， β 和 γ 为两个拟合参数， Δ 为有效激活能。这一模型是基于 Poole-Frenkel 效应 [25]，描述电荷在不同位置跃迁时所需克服的势垒高度会随着外加电场的作用而减低，从而促进电荷受电场的驱动而形成定向移动。

微电导模型 [26,27]:

$$\mu_p = \frac{\Gamma_p}{ep} \exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (22)$$

其中 Γ_p 为电导率因数。这一模型基于非晶半导体中的可变跃迁模型 (Variable Range Hopping) [28], 主要考虑载流子浓度受 Fermi 能级影响, 在 Gaussian DOS 的不同位置, 临近量子态的能态密度变化对电荷跃迁频率的影响, 简而言之就是: 在能态密度大的地方, 电荷跃迁需要克服的势垒低, 迁移率高; 反之, 则迁移率低。

载流子浓度依赖模型 [16, 29]

$$\mu = v_0 \frac{e}{k_B T} \frac{3B_c}{4\pi R(\varepsilon_t)p} \exp \left[-\frac{2B_c^{1/3}}{a} R(\varepsilon_t) - \frac{\varepsilon_t - E_F}{k_B T} \right] \quad (23)$$

其中 ε_t 为跃迁能, B_c 为拟合系数, $R(\varepsilon_t)$ 跃迁平均距离。这一模型主要描述电荷在一定的能量范围 ε_t 内跃迁, 低于次能量的电荷只能通过多次激发才能发生, 因而几率很低 [16]。

2.2.5 通用 Einstein 关系

在分析载流子扩散系数与迁移率之间的关系时, 公式(15)推导中曾假设半导体满足电中性条件 [2]。然而对于非晶半导体而言, 基团或者单体的间距较大, 因而总态密度相较于晶体大为降低, 此时, 产生载流子的位置剩下的离子的电势必须纳入考虑, 这种情况称为通用 Einstein 关系。下面以空穴为例, 计算常规情况下的通用 Einstein 关系。对于平衡态, 载流子的漂移和扩散速度相互抵消, 浓度不再改变, 根据公式(16b)有:

$$\begin{aligned} 0 &= p\mu_p \vec{E} - D_p \nabla p = -p\mu_p \nabla \varphi - D_p \nabla p \\ &= (-p\mu_p - D_p \frac{dp}{d\varphi}) \nabla \varphi \end{aligned} \quad (24)$$

其中 φ 为对应位置的电势。由于 Fermi 能级会随着电势一起变化, 即 $dE_f = -e d\varphi$, 其中负号是因为 Fermi 能级指电子的整体填充概率, 所以电荷必须为负, 因而取 Fermi 能级的微替代电势的微商, 上式可化为 [17]:

$$D_p = \frac{\mu_p p}{e} \frac{1}{\frac{dp}{dE_f}} \quad (25)$$

同理, 对于电子有:

$$D_n = \frac{\mu_n n}{e} \frac{1}{\frac{dn}{dE_f}} \quad (26)$$

以上即为电子和空穴的通用 Einstein 关系, 从上面结果可以发现, 扩散系数与载流子浓度密切相关, 特别是对于有机半导体这样的非晶体低态密度材料, 在电子和空穴浓度趋近于饱和的情况下, 扩散系数会急剧增加, 从而扩大空间电荷区的范围。

2.3 有机半导体缺陷态分析方法

2.3.1 Gaussian 分布与指数分布

无论在有机半导体还是无机半导体材料中, 陷阱状态的能级分布一般都是按照带有一个具体的能量标准差的 Gaussian 分布函数 (公式(27)) 或者带有一个特征温度的

e 指数分布函数 (公式(28)) 处理 [12, 54–57]。其中, Gaussian 分布的具体形式为:

$$g = \frac{N_T}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_c)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (27)$$

其中 N_T 为总态密度, σ 为陷阱态的能量标准差, E_c 能级分布中心。

指数分布函数为:

$$g = N_{t_0} \exp\left(\frac{E - E_t}{k_B T_t}\right) \quad (28)$$

其中 N_{t_0} 为缺陷态的有效态密度, k_B 为 Boltzmann 常数, T_t 为缺陷态的特征温度。由于指数分布函数在计算时更加简单, 因此传统半导体分析中使用得更加频繁。但是指数分布函数由于不具备饱和特性, 并不适用与在高电压的情况分析陷阱态在半导体中的物理过程。

除了陷阱态之外, 对于有机半导体而言, 其电子和空穴存在的位置也与传统晶态半导体完全不同。这是由于有机半导体材料中的单体不是像硅晶体中的原子, 而是各种具备电子离域性质的基团, 因此各单体之间的距离更大, 波函数重叠更低。所以, 有机半导体中电子和空穴的转移过程不能依赖于晶格中的共有化运动, 而是在不同单体的能级之间跃迁, 因此其迁移率也远低于无机晶态半导体。电子和空穴在其中的能态分布也就不再像无机半导体那样由具备清晰界限的导带和价带 [58], 而是由具备一定分布特性的能级构成的集合, 其中电子传输的能级被称为最低未占据轨道 (LUMOs), 而空穴传输的能级则被称为最高占据轨道 (HOMOs), 而描述这种分布特性最好的函数依然是 Gaussian 分布 [59]。与此同时, 导带和价带在有机半导体中不再具备清晰的界限, 因此 Boltzmann 分布近似 [2] 不再合适用于描述有机半导体的电子填充状况, 而需要使用更加普遍的 Fermi-Dirac 统计分布 [16]。

由于有机半导体中电子和空穴的能态分布以及各能态填充概率函数与无机半导体的差异, 分析和处理缺陷态在其中的运动方式也必须做出相应的变化。下面将以类施主陷阱 (Donor-Like Traps) 能级上的电荷与 HOMO 能级之间的跃迁过程为例, 利用 Miller-Abrahams 跃迁速率公式和 Fermi-Dirac 统计分布来分析有机半导体中缺陷态的生成与复合过程。

2.3.2 类施主能级的分布函数以及填充状态

对于有机半导体而言, 一般将其禁带中的陷阱态分为类施主和类受主两个类型 [60]。同样, 它们的统计分布规律依然使用 Gaussian 分布函数处理, 其中类施主陷阱态的具体形式为:

$$g_D(E_D, E_{Dc}, \sigma_D) = \frac{N_D}{\sigma_D\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E_D - E_{Dc})^2}{2\sigma_D^2}\right) \quad (29)$$

其中 E_D 为类施主陷阱中的某一具体能级, N_D 、 σ_D 和 E_{Dc} 分别为总态密度、能级分布宽度 (标准差) 以及能级中心。在下文中, 部分情况下使用 $g_D(E_D)$ 作为 $g_D(E_D, E_{Dc}, \sigma_D)$ 的简写。

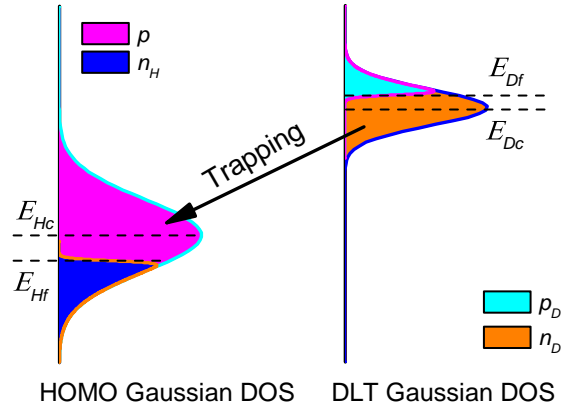


图 6: 类施主陷阱电荷生成过程示意图

Fig 6: The diagrams of charge trapping process from the neutral sites in DLT to the empty sites in HOMO.

因为类施主能级在中性状态时是被电子占据的，而失去这个电子后将留下一个正的电荷，所以这个正电荷的粒子密度便由其空置数决定，具体为：

$$p_D = \int_{-\infty}^{\infty} g_D(E_D, E_{Dc}, \sigma_D)(1 - f(E_D, E_{Df}))dE_D \quad (30)$$

2.3.3 Miller-Abrahams 公式

对于电荷在有机材料中的跃迁过程，目前有两个比较成熟的理论，其一为 Marcus 跃迁速率 [61, 62]，其二为 Miller-Abrahams 速率 [63]。其中 Marcus 速率由于具备更加充分的理论基础，能够更加准确地描述跃迁过程中极化子的产生与湮灭过程，但是其涉及的参数和具体形式也更加复杂，因此第二个 Miller-Abrahams 速率应用更为普及。而且 Miller-Abrahams 速率是物理学中更为普遍的 Arrhenius 定律 [64] 的变形，并且已经广泛用于分析有机半导体中电荷跃迁的动力学过程，包括载流子的迁移率影响因素 [15, 27, 65–67]、陷阱态的生成复合过程 [68, 69]、电荷自旋翻转导致的磁阻效应 [70–72]，双极化子输运过程 [73]，以及多声子激发过程 [64] 等，因此是早已被学界认可的计算方式。Miller-Abrahams 速率公式描述了电子从能级为 E_i 的初始状态跃迁到能级为 E_j 的空置状态的概率 [63, 68]，具体公式为：

$$v_{ij} = v_0 \exp\left(-2\frac{R_{ij}}{a_i} - \frac{E_j - E_i + |E_j - E_i|}{2k_B T}\right) \quad (31)$$

其中 v_0 称为跃迁尝试频率， a_i 为初始状态的局域化尺度， R_{ij} 为初末两个状态之间的距离。

2.3.4 陷阱电荷生成过程

当有机半导体中的类施主陷阱电荷产生时，将有一个电子从类施主能级的一个状态跃迁到 HOMO 能级中的另一个空置状态，如图6所示。由于类施主陷阱属于深能级陷阱 [60]，本文假设其能级都在 HOMO 能级之上。此时通过对类施主能级中所有的电子（图6中右边橙色部分）与 HOMO 能级中所有的空置状态数（图6中左边紫色部分）以及 Miller-Abrahams 速率积分，便可以得到陷阱电荷的总生成速率，形式为：

$$k_T = \iint_{-\infty}^{\infty} v_{DH} g_D(E_D) f(E_D, E_{Df}) g_H(E_H) (1 - f(E_H, E_{Hf})) dE_D dE_H \quad (32)$$

其中 E_D 和 E_H 分别为类施主陷阱和 HOMO 中的具体能级， v_{DH} 为电子从 E_D 到 E_H 跃迁的速率，公式为：

$$v_{DH} = v_0 \exp\left(-2 \frac{R_{DH}}{\alpha_D}\right) \quad (33)$$

其中 α_D 类施主缺陷态中能级 E_D 局域化尺度， R_{DH} 类施主缺陷态到 HOMO 能级的平均距离。

在公式(32)的被积函数中，积分变量 E_D 和 E_H 相互独立，因此可以将其分为两部分，然后简化为

$$k_T = v_{DH} n_D p \quad (34)$$

其中 p 为 HOMO 中空穴浓度 (公式(?)), n_D 类施主状态中填充电子的总密度，如图 6 中右边橙色区域所示，其公式为：

$$\begin{aligned} n_D &= \int_{-\infty}^{\infty} g_D(E_D, E_{Dc}, \sigma_D) f(E_D, E_{Df}) dE_D \\ &= N_D - p_D \end{aligned} \quad (35)$$

其中 N_D 为类施主缺陷态的总态密度， p_D 为其中空置状态密度，见公式 (30)。

2.3.5 陷阱电荷复合过程

对于类施主陷阱电荷的恢复过程，既是其中失去电子的正离子重新获得电子的过程。虽然 LUMO 能级高于类施主陷阱态，但陷阱恢复过程中处于空穴积累的状态，半导体的 Fermi 能级远低于 LUMO，此时 LUMO 中并没有电荷填充。因此陷阱电荷的产生是由于 HOMO 中出现了空穴，因此其恢复过程也将由 HOMO 中的电子跃迁而来，如图7中红线所示。所以其恢复过程的填充速率应该由 HOMO 中填充的电子数（图7中紫色区域）乘以类施主陷阱态的空置数（图7中青色区域）、以及电子的 Miller-Abrahams 跃迁频率，即：

$$k_D = \iint_{-\infty}^{\infty} v_{HD} g_H(E_H) f(E_H, E_{Hf}) g_D(E_D) (1 - f(E_D, E_{Df})) dE_H dE_D \quad (36)$$

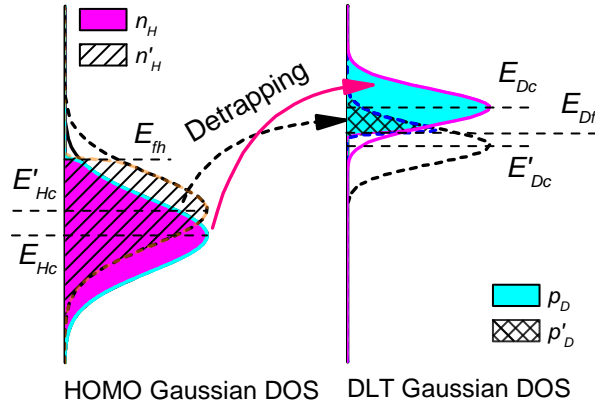


图 7: 类施主陷阱电荷复合过程示意图

Fig 7: The diagrams of electron's detrapping process from HOMO to the empty sites in DLT.

其中 v_{HD} 为 HOMO 中能级 E_H 到类施主中能级 E_D 的 Miller-Abrahams 跃迁频率, 其公式为:

$$v_{HD} = v_0 \exp\left(-2\frac{R_{DH}}{a_H} - \frac{E_D - E_H}{k_B T}\right) \quad (37)$$

其中 a_H 电子在 HOMO 中的局域化尺度。将上式做如下代换:

$$v_{HD0} = v_0 \exp\left(-2\frac{R_{DH}}{\alpha_H}\right) \quad (38)$$

然后公式(36) 可以被写为:

$$k_D = \iint_{-\infty}^{\infty} v_{HD0} \exp\left(-\frac{E_D - E_H}{k_B T}\right) g_H(E_H) f(E_H, E_{Hf}) g_D(E_D) (1 - f(E_D, E_{Df})) dE_H dE_D \quad (39)$$

2.3.6 有效空置与填充密度

公式(39) 与公式相比, 多了一个指数项 $\exp(-\frac{E_D - E_H}{k_B T})$, 将此项拆分后上式可化为:

$$k_D = v_{HD0} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{E_H}{k_B T}\right) g_H(E_H) f(E_H, E_{Hf}) dE_H \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) g_D(E_D) (1 - f(E_D, E_{Df})) dE_D \quad (40)$$

对于上面公式中的第一个积分式，将 HOMO 能级的 Gaussian 函数原型代入后，有：

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{E_H}{k_B T}\right) g_H(E_H) f(E_H, E_{Hf}) dE_H \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{E_H}{k_B T}\right) \frac{N_H}{\sigma_H \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E_H - E_{Hc})^2}{2\sigma_H^2}\right) f(E_H, E_{Hf}) dE_H \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_H}{\sigma_H \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E_H - E_{Hc})^2}{2\sigma_H^2} + \frac{E_H}{k_B T}\right) f(E_H, E_{Hf}) dE_H \quad (41) \\
&= \exp\left(\frac{\sigma_H^2}{2k_B T^2} + \frac{E_{Hc}}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} g_H(E_H, E_{Hc} + \frac{E_H}{k_B T}, \sigma_H) f(E_H, E_{Hf}) dE_H \\
&= \exp\left(\frac{\sigma_H^2}{2k_B T^2} + \frac{E_{Hc}}{k_B T}\right) n'_H
\end{aligned}$$

其中：

$$n'_H = \int_{-\infty}^{\infty} g_H(E_H, E'_{Hc}, \sigma_H) f(E_H, E_{Hf}) dE_H \quad (42)$$

且：

$$E'_{Hc} = E_{Hc} + \frac{\sigma_H^2}{k_B T} \quad (43)$$

由于 n'_H 具有与 LUMO 能级中电子密度公式 (??) 形同的形式，因此将 n'_H 定义为 HOMO 中的电子有效填充浓度， E'_{Hc} 定义为 HOMO 的有效能级中心。图7中紫色区域和旁边的虚线对应 HOMO 能级有效能级中心相对于本来位置的变化。

对于公式(40)的另一部分积分式，有：

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) g_D(E_D) (1 - f(E_D, E_{Df})) dE_D \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \frac{N_D}{\sigma_D \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E_D - E_{Dc})^2}{2\sigma_D^2}\right) (1 - f(E_D, E_{Df})) dE_D \\
&= \exp\left(\frac{\sigma_D^2}{2k_B T^2} - \frac{E_{Dc}}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} g_D(E_D, E_{Dc} - \frac{E_D}{k_B T}, \sigma_D) (1 - f(E_D, E_{Df})) dE_D \\
&= \exp\left(\frac{\sigma_D^2}{2k_B T^2} - \frac{E_{Dc}}{k_B T}\right) p'_D
\end{aligned} \quad (44)$$

其中：

$$p'_D = \int_{-\infty}^{\infty} g_D(E_D, E'_{Dc}, \sigma_D) (1 - f(E_D, E_{Df})) dE_D \quad (45)$$

且：

$$E'_{Dc} = E_{Dc} - \frac{\sigma_D^2}{k_B T} \quad (46)$$

p'_D 定义为类施主陷阱有效浓度， E'_{Dc} 为类施主陷阱有效能级中心。图7中青色区域和旁边的虚线对应类施主陷阱有效能级中心相对于本来位置的变化。

经过公式(41)和(44)的处理，公式(40)便可简化为：

$$\begin{aligned}
k_D = c_E v_{DH0} \iint_{-\infty}^{\infty} & g_H(E_H, E'_{Hc}, \sigma_H) f(E_H, E_{Hf}) \\
& g_D(E_D, E'_{Dc}, \sigma_D) (1 - f(E_D, E_{Df})) dE_H dE_D
\end{aligned} \quad (47)$$

其中 c_E 为:

$$c_E = \exp\left(\frac{\sigma_H^2 + \sigma_D^2}{2k_B^2 T^2} + \frac{E_{Hc} - E_{Dc}}{k_B T}\right) \quad (48)$$

对比公式 (32), 公式 Eq. (47) 也可以改写为与公式(34) 类似的多项乘积形式:

$$k_D = c_E v_{DH0} n'_H p'_D \quad (49)$$

以上内容根据 Fermi-Dirac 统计和 Miller-Abrahams 跃迁速率公式得到了类施主陷阱态中电荷的生成与复合速率计算方式。然后通过对类施主陷阱态和 HOMO 能级分别引入有效空置密度和有效填充密度, 使复合速率公式从(39) 转变为与公式(34) 类似的乘积形式, 即公式(49)。图7中黑色虚线箭头展示了简化后的计算效果, 从图中可以看出, 陷阱态复合时遇到的势垒问题, 被类施主陷阱态和 HOMO 的能级中心分别向相反的方向移动代替, 移动的标准是二者的准费米能级位置不变, 电子跃迁的初始态函数向上移动 $\frac{\sigma_H^2}{k_B T}$ (公式(43)), 而终止态函数则向下移动 $\frac{\sigma_D^2}{k_B T}$ (公式(46)), 最终初始态填充的电子浓度和终止态的空置状态密度都减少, 也就是将 Miller-Abrahams 公式中的势垒计算转变为有效填充和空置密度的计算。这种简化方式对于 TCAD 模拟来说十分方便, 因为 TCAD 的求解变量正好是各个能带的粒子密度。下面, 本文将首先介绍这个方法与 TCAD 计算体系的结合, 以及如何使用合适的参数来模拟聚合物半导体材料 DPP-DTT 制备的有机薄膜场效应晶体管。

2.3.7 陷阱电荷的净生成速率

为了计算类施主陷阱电荷的密度, 还需添加其粒子密度随时间变化率公式:

$$\frac{\partial p_D}{\partial t} = k_T - k_D \quad (50)$$

然后在泊松方程 (84) 中只存在三种电荷: 空穴、电子、以及类施主陷阱态。而有机晶体管一般都以空穴积累状态为开启, 耗尽状态为关闭, 因此只需要考虑类施主陷阱态与 HOMO 能级之间的电子跃迁, 不用考虑与 LUMO 能级之间的电子跃迁。然后可以得到空穴的净生成速率分别为:

$$G_p = -(k_T - k_D) \quad (51)$$

2.3.8 陷阱态面密度与体密度之间的转换

对于场效应晶体管的电学分析, 一般会通过测量亚阈值摆幅以及阈值电压 V_{th} 来反映陷阱电荷的情况 [11, 52], 并且这个两个值都是通过陷阱面密度分析, 而本文介绍的方法是基于陷阱态的体密度, 因此需要将二者进行转换, 具体计算公式为:

$$N_D = \frac{N_{Ds}}{d_D} \exp\left(-\frac{x}{d_D}\right) \quad (52)$$

其中 x 半导体层的深度, d_D 为类施主陷阱态几何分布的特征厚度。将上式对深度积分后, 总密度正好等于面密度 N_{Ds} 。

2.4 铁电材料基本理论

铁电材料的定义是指具有自发电极化特性的材料，这样的定义并没有限制铁电材料的其它物理性质，比如导电特性，目前报道的铁电材料同样可以是导体 [30]、半导体 [31] 以及绝缘体，但是大部分关于铁电的用应都集中于其剩余电极化特性，也就是都针对绝缘的铁电材料。因此，本文也基于绝缘体介绍铁电材料的基础理论和应用。

绝缘体的电位移矢量由两部分构成：

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (53)$$

一般绝缘体的 \vec{P} 与 \vec{E} 电场之间呈简单线性关系，但是部分材料，不仅不是线性关系，而且会具有剩余极化强度，即：当 $\vec{E} = 0$ 时， $\vec{P} \neq 0$ 。

在 TCAD 领域，目前关于铁电材料电极化强度与电场关系的理论主要有 Landau-Ginsberg 相变理论、以及 Miller 等人的经验公式 [37]，前者主要通过自由能与极化强度的关系分析相变前后的动力学过程，能够分析时变关系，但是计算略为复杂；后者则根据实验结果匹配经验公式，因此能够准确描述实验现象，而且实施过程相对简单，是目前 TCAD 领域的主流方法。下面简单介绍这两个方面的内容：

2.4.1 Landau-Ginsberg 理论

根据 Landau-Ginsberg 关于铁电的相变理论 [34, 35]，在等温和机械自由条件下，并且只考虑一个方向时，铁电体铁电相和顺电相的自由能密度 G 与极化强度 \vec{P} 可以展开为如下关系：

$$G_i = -E_i P_i + G_{i0} + \frac{1}{2} \alpha (T - T_0) P_i^2 + \frac{1}{4} \beta P_i^4 + \frac{1}{6} \gamma P_i^6 + \quad (54)$$

($i = 1, 2, 3$)

其中 G_{i0} 为 $P_i = 0$ 时的自由能， T_0 是材料的居里-外斯温度， α 、 β 以及 γ 为常数。其中 $\beta > 0$ 时铁电-顺电相变为二级相变， $\beta < 0$ 时为一级相变，一级相变由于涉及相变潜热，会存在多个特征温度。为简化问题，在此重点分析二级相变，其自由能与极化强度的关系如图8(a)所示。在温度低于居里点 T_c 时，有两个极小值，分别对应于两个自发极化状态，此时材料处于铁电相；当 $T \geq T_c$ 时，只剩下一个极小值，不可能有剩余极化，对应顺电相。

根据公式(54)，可得稳定状态下电场与极化强度的关系为：

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0 = -E + \alpha (T - T_0) P_i + \beta P_i^3 + \gamma P_i^5 \quad (55)$$

图8(b) 展示了相变温度前后极化强度随电场的变化。由图可知当 $T < T_0$ 时， $E(P)$ 曲线存在一个极大之和一个极小值，因此会产生如图8(b)中紫色的滞回曲线。

自发极化的时空变化关系则通过时间依赖的 Landau-Ginsberg 公式 [38, 39] 计算：

$$\frac{dP_i}{dt} = -L \frac{\partial G}{\partial P_i} \quad (56)$$

其中 L 为与铁电畴壁运动速度热力学性质相关的系数。图9为铁电薄膜在 Landau-Ginsberg 模型下极化强度随电压变化的曲线图

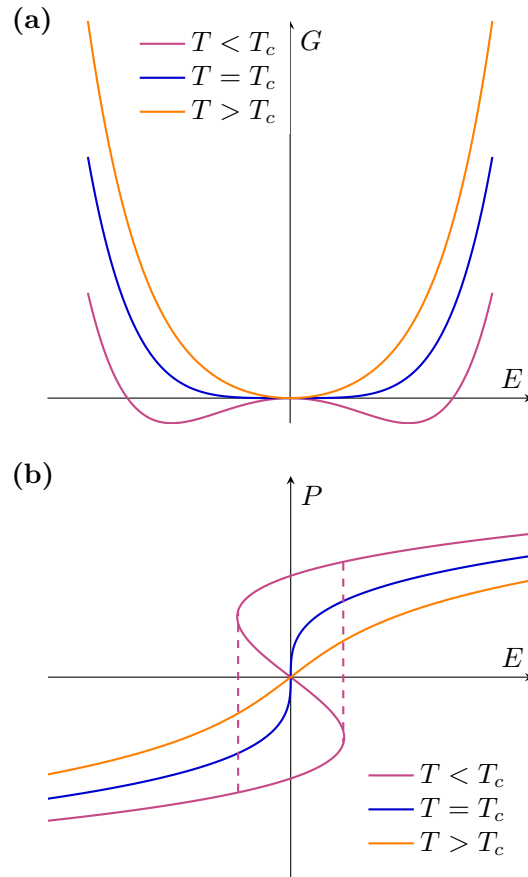


图 8: 不同温度下铁电材料 Landau-Ginsberg 理论曲线: (a) 自由能随极化强度变化曲线, (b) 极化强度随电场变化曲线

Fig 8: Characterizations for ferroelectric materials based on Landau-Ginsberg theory: (a) Free energy as a function of polarization. (b) Polarization versus electric field.

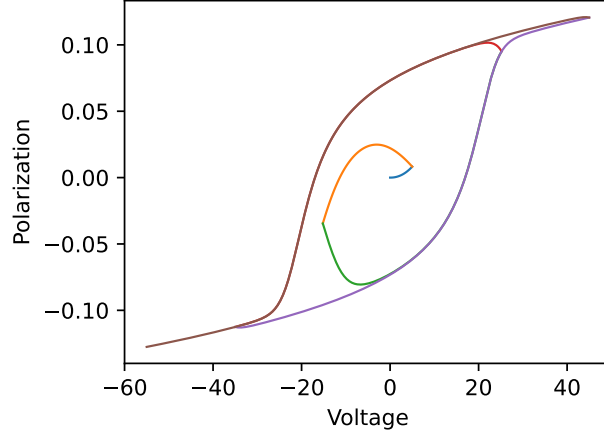


图 9: Landau-Ginsberg 模型下极化强度随电压变化的曲线图

Fig 9: Polarization versus electric field under Landau-Ginsberg theory.

2.4.2 Miller 经验公式

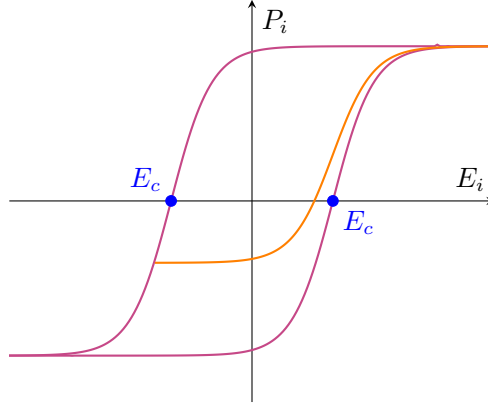


图 10: Miller 经验公式模拟的铁电滞回曲线

Fig 10: The ferroelectric hysteresis curves simulated by Miller's [37] empirical equation.

时间依赖的 Landau-Ginsberg 公式虽然能够体现铁电的热力学动力机理，但是与实验测得的极化强度滞回曲线重合度却不是很好，因此为了更加准确地匹配实验结果以及简化分析过程，目前使用更加广泛的是 Miller 等人的经验公式 [27,37,40]。在这个公式中，极化强度被沿着坐标轴分为三个部分，每个部分与对应电场的关系为：

$$P_i = P_s c_i \tanh[\omega(E_i - E_{F_c})] + P_s c_{\text{off}_i} \quad (57)$$

其中 $i \in (x, y, z)$, $c_{\text{off}_i} \in (-1, 1)$ 以及 $c_i \in (0, 1]$ 是两个描述极化强度历史依赖性的系数，系数 ω 为：

$$\omega = \ln \frac{(P_s + P_r)}{(P_s - P_r)} / (2E_{F_c}), \quad (58)$$

其中 P_s , P_r , E_{FC} 分别为饱和极化强度、剩余极化强度和矫顽场。在公式 (57) 中, c_{off_i} 的值与 E_i 在 E_{FC} 时。 c_i 与 c_{off_i} 之间的关系为:

$$c_i \cdot \text{sign}(E_{FC}) + c_{\text{off}_i} = \text{sign}(E_{FC}) \quad (59)$$

其中符号函数 $\text{sign}()$ 在电场增加时返回 1, 降低时返回-1。具体结果见图10。

除了直接使用上述 Miller 经验公式之外, 还有文献报道以及商业软件使用微分介电常数 [41–43] 来处理铁电极化强度与电场的关系。其定义为:

$$\varepsilon_{\text{diff}_i} = \frac{dP_i}{dE_i} \quad (60)$$

虽然微分介电常数在使用时比较方便, 但是当处理电场转向情况时, 会遇到奇异点, 因此更多的是直接使用 Miller 经验公式。

3 半导体-铁电器件数值模拟方法

数值模拟方法主要是基于器件物理过程的偏微分方程来分析各种物理参数的具体分布，最后通过对诸如电流、电容、电压等可测量的宏观量与真实器件相对比、结合，从而指导半导体工艺开发。除此之外，数值模拟方法对与分析新型结构的器件更是有得天独厚的优势。特别是，当遇到新型结构的半导体电子器件时，只需针对性设计器件的几何结构、材料分布，数值模拟方法即可计算出器件的微观物理属性分布和宏观电学输出特性。这一优势不仅能够极大地降低通过实验对新型器件的合理性进行验证时所必须面对的时间、技术和成本压力，还能直接为传统近似性抽象公式分析提供可靠的原始数据，提高研究人员的理论分析效率。

3.1 半导体器件模拟核心概念

对于具体的物理问题，即便是已经有了成熟的理论框架，想要进行数值分析也并非易事。首先，任何物理过程，其涉及的定理、公式形式多样，具体可以利用这一物理过程的哪些物理属性的哪一个物理关系进行求解，便是一个难以选择的问题。然而从更加普遍的观点来看，几乎所有物理过程都会涉及到一些物理量的守恒关系，比如：质量守恒、动量守恒、电荷守恒、物质的量守恒等。而这些守恒关系都可以表示为以下连续性方程描述：

$$\iiint_V \frac{\partial X}{\partial t} dV = - \oint_S \vec{A} \cdot d\vec{S} + \iiint_V G dV \quad (61)$$

其中 V 为描述这个守恒问题涉及的有限空间的体积， X 为所涉及的守恒量在空间的分布函数， t 表示时间， \vec{S} 守恒问题涉及空间的外表面，取外法线矢量， \vec{A} 为守恒关系在涉及到物理量由空间内部向外部流动的单位面积速率， G 为空间中所描述的守恒量的直接增加和淹没总速率。上式对应的微分方程为：

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{A} + G \quad (62)$$

其中 $\nabla \cdot$ 为空间中矢量的散度符号。

这些过程在半导体和流体力学具有一定的相似性，比如载流子的流动以及电场的高斯定律，因此在对半导体进行数值仿真时，可以借鉴流体计算流体力学 (Computational fluid dynamics) 的分析方法。

目前常用的离散化方法有：有限体积法、有限元法、有限差分法、以及边界元法等。其中有限体积法，由于直接使用了描述守恒物理量的连续性方程，公式(61)，具备明确的物理意义。同时，有限体积法也能搭配 Scharfetter-Gummel 离散化处理 (3.4.3)，精确计算梯度变化急剧的半导体物理特性。因此在众多数值模拟领域中受到广泛应用，并已成为 TCAD 中器件模拟的主要方法。

3.1.1 网格划分

为了能够更加方便描述有限体积法涉及的原理，下面先以二维情况介绍有限元分析的第一步基础工作——网格的相关定义 [44]¹：

¹部分术语尚未查到的中文定义，采用英语直译。

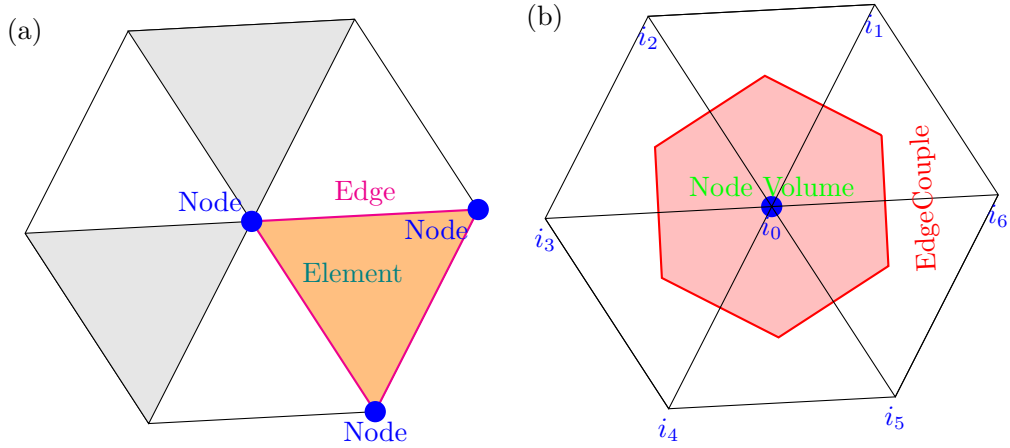


图 11: 网格划分示意图
Fig 11: Schematic of meshes.

- 节点 (Node)**: 对连续性变化空间进行离散化处理时, 选出代表临近空间物理特性的点, 如图11(a)。
- 边 (Edge)**: 单元几何体上两个相临节点连成的线段, 具有微分属性的物理量都体现在边上, 比如电场、电流、流速、扩散梯度等, 如图11(a)。
- 三角单元 (Trangle Element)**: 由临近节点围成的不包含其它节点的简单几何体, 如二维的三角形单元 (11(a)中橙色区域), 三维的四面体单元等。
- 对偶棱边 (Edge Couple)**: 一个边的垂直平分线被其它边垂直平分线切成的不同部分中与此边相交的线段, 如图11(b)中红色线段。
- 对偶单元 (Couple Element)**: 一个节点所有边的对偶棱边围成的区域, 是有限体积分法的实际积分单元, 如图11(b)中粉红色区域。
- 节点体积 (Node Volume)**: 对偶单元的体积。
- 网格 (Mesh)**: 由多个单元通过共用节点组成的单元网络, 用以表示待解问题几何区域, 不同的划分方式可以对应不同的网格。
- 对偶划分 (Duality)**: 以对偶单元重新划分网格的方式, 也叫外心划分, 如图11(b)中粉红色区域。
- 节点自由度 (Degree of Freedom)**: 节点上变量的个数, 例如半导体求解中的电势、载流子浓度、温度等。

3.1.2 有限体积法离散化处理

由于有限体积法的核心思想是将连续性方程离散化，针对图11(b)所示编号为 i 的区域，积分方程(61)可改写为如下形式：

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} \cdot V_i = - \sum_{k=1}^6 \vec{A}_{i_0 i_k} \cdot \vec{L}_{i_0 i_k} + G_i \cdot V_i \quad (63)$$

其中 X_i 为节点 i 的密度， V_i 节点体积， $\vec{A}_{i_0 i_k}$ 为从节点 i 到节点 j_k 的流量密度， $\vec{L}_{i_0 i_k}$ 为边 $i_0 \rightarrow i_k$ 上对偶棱边的面积矢量，方向与外法线方向一致， G_i 为节点处净生成速率。此式针对积分单元 i 做了以下假设：1). 内部密度和生成速率均匀，并用 X_i 和 G_i 代表；2). 对偶棱边的面上的流速均匀，并用 $A_{i j_k}$ 代表。

有了离散方程 (63) 后，下一步便是构建以节点上求解变量 X_i 为解空间的线性方程组，形式为²：

$$\mathcal{F}(\mathcal{X}) = \mathcal{R} \quad (64)$$

其中 \mathcal{X} 为解空间的矢量， $\mathcal{F}(\mathcal{X})$ 为构建的线性方程组， \mathcal{R} 为右矢量。最后的解 \mathcal{X} 需满足：

$$\mathcal{F}(\mathcal{X}) = 0 \quad (65)$$

由于节点数通常都在 10^5 以上，因此很难利用系数矩阵直接求解，一般采用迭代法求解，目前比较常用的是 Newton 迭代法 [45]，此外还有 Jacobian 迭代法和 Gauss-Seidel 迭代法等 [46]。关于线性方程组的构建以及 Newton 迭代法求解过程将在第??章第3.3.2节中进一步阐述。

3.2 传统有限体积法流量计算方式

根据有限体积法的离散方程(63)，流速 \vec{A} 在图 12 中节点 i_0 的对偶单元外表面总流量为：

$$F_T = \sum_{k=1}^5 \vec{A}_{i_0 i_k} \cdot \vec{L}_{i_0 i_k} \quad (66)$$

其中 $\vec{L}_{i_0 i_1}$ 为节点 i_0 和 i_1 之间的对偶菱边，以矢量表示，方向为其在节点 i_0 的外法线方向，由结点 i_0 指向 i_1 ，图 12 中以 \vec{n} 表示。由于 $\vec{L}_{i_0 i_1}$ 的长度（三维情况下为面积）由剖分的网格决定，因此，只需计算流速 $A_{i_0 i_k}$ 便可得出总流量。

虽然通过假设对偶棱边的面上的流速均匀（3.1.2节），可以简化流量的计算，但是如何获得一个流场在这个对偶棱边上的流速矢量却不是那么容易。对于大部分由于浓度梯度导致的流速，则一般使用如图 12 所示的简化方法。具体描述如下：

对于节点 i_0 和 i_1 ，设求解的标量场在节点 i_0 和 i_1 的值分别为 X_0 和 X_1 ，在对偶菱边 $L_{i_0 i_1}$ 上的实际流速为 $\vec{A}_{i_0 i_1}$ ，则存在如下离散关系：

$$\begin{aligned} \vec{A}_{i_0 i_1} \cdot \vec{n}_{i_0 i_1} &= \cos \alpha \left| \vec{A}_{i_0 i_1} \right| \\ &= \frac{X_1 - X_0}{d_{i_0 i_1}} \end{aligned} \quad (67)$$

²后文将使用加粗花体大写字母表示求解空间中的函数或矢量。

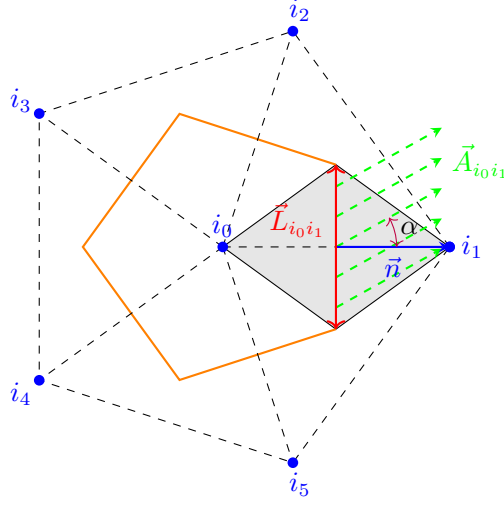


图 12: 经典有限体积法流量计算方式示意图

Fig 12: Diagram for traditional method for flux evaluation in FVM.

其中 $\vec{n}_{i_0i_1}$ 为 $L_{i_0i_1}$ 的法线方向, $d_{i_0i_1}$ 为三角形单元 (i_0, i_1, i_2) 的边 $i_0 \rightarrow i_1$ 的长度。然后对偶单元 i 的总流量公式(66)可写为:

$$F_T = \sum_{k=1}^5 \frac{X_k - X_0}{d_{i_0i_k}} L_{i_0i_k} \quad (68)$$

因此, 对于浓度梯度产生的流场, 在计算总流量时并不需要计算流场的具体方向, 只需计算梯度在对应边上的分量。其它与梯度呈线性关系的流场也可以使用此式计算。

3.3 基于对偶元边的有限体积法流量计算方式

3.3.1 对偶元边定义

经典流量计算方式对于处理一般线性介质确实可以简化计算流程, 但是对于铁电材料这样的非线性介质, 却是无能为力。因为即便是最简单的铁电极化特性, 也需要三维空间中的三个相互垂直的方向才能表述。所以要模拟铁电材料的极化特性, 必须完全评估电场在对偶菱边上的实际方向, 然后根据电场在各个坐标上的投影, 分别计算铁电极化强度。为此本文将 Laux 等人 [47, 48] 计算碰撞电离的对偶元边 (Coupled Element Edge)³ 方法应用到半导体-铁电器件的模拟分析中。对偶元边是将传统有限体积法的流量评估空间-对偶单元-二次划分, 在更加细致的网格空间中评估浓度梯度产生的流场, 具体内容见图 13:

流场 \vec{C} 在图 13 中节点 i_0 的对偶单元外表面总流量为:

$$F_T = \sum_{k=1}^5 \left[\vec{C}_{i_0i_k}^{i_2} \cdot \vec{L}_{i_0i_k}^{i_2} + \vec{C}_{i_0i_k}^{i_5} \cdot \vec{L}_{i_0i_k}^{i_5} \right] \quad (69)$$

³ 由于并未在中文中找到对应的概念, 本文根据英文名称 “Element Edge”, 以及有限体积法基于对偶划分的事实将其命名为 “对偶元边”。

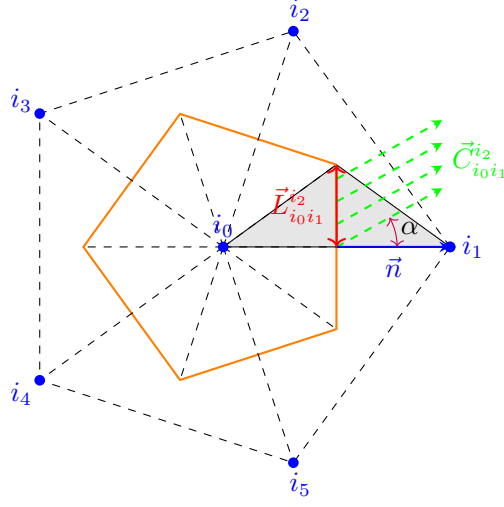


图 13: 有限体积法对偶元边流量计算方式二维示意图

Fig 13: Diagram for element edge method for flux evaluation in FVM.

其中 $\vec{L}_{i_0 i_k}^{i_2}$ 和 $\vec{L}_{i_0 i_k}^{i_5}$ 即为节点 i_0 和 i_1 的对偶元边, 由于在二维结构中一个边连接两个

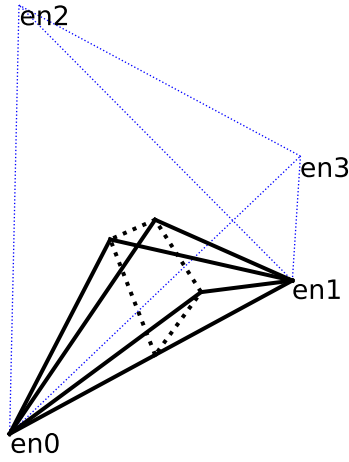


图 14: 三维四面体单元中对偶元边结构示意图

Fig 14: The element edge of one Element cell in 3-D.

三角单元, 因此对偶元边成对出现。在三维情况下, 对偶元边为对偶单元外表面的一部分, 如图14中虚线所示。此时公式(69)的求和范围需涵盖所有包含边 $D_{i_0 i_k}$ 的四面体单元。

3.3.2 Newton 迭代法离散方程组构建

对于有限体积法的离散方程(64)，比较常用的求解方式为 Newton 迭代法 [44, 45]，其偏微分方程组的迭代公式为⁴：

$$\mathcal{G}\Delta\mathcal{X} = -\Delta\mathcal{R} \quad (70)$$

其中 \mathcal{G} 为求解方程组的雅可比矩阵， $\Delta\mathcal{X}$ 为解空间中的迭代长度， $\Delta\mathcal{R}$ 为求解方程右矢量的迭代长度。随着迭代次数的增加，将有 $|\Delta\mathcal{R}| \rightarrow 0$ 和 $|\Delta\mathcal{X}| \rightarrow 0$ ，此时 \mathcal{X} 趋近于所需解。

当引入对偶元边后，对偶单元的连续性方程(62)变为：

$$\nabla \cdot \vec{C} + \nabla \cdot \vec{A} + G = 0 \quad (71)$$

其中 \vec{C} 为对偶元边表达的流场矢量， \vec{A} 为经典方法计算的流场矢量， G 为净生成速率。

结合公式(66)和(69)，Newton 法迭代的离散方程组(64)可写为：

$$\sum_{k,l} \vec{C}_{i_0 i_k}^{i_l} \cdot \vec{L}_{i_0 i_k}^{i_l} + \sum_k \vec{A}_{i_0 i_k} \cdot \vec{L}_{i_0 i_k} + B_i V_i = R_i \quad (72)$$

其中序号 k 表与示节点 i 构成边的所有其它节点， l 表示 $\vec{L}_{i_0 i_k}$ 的所有对偶元边， V_i 为节点体积。式中左边第一部分为对偶元边计算的流量，第二部分为经典梯度法计算的流量，第三部分为对偶单元中浓度的净生成率。将对偶单元的外表面流量分为对偶元边和经典梯度法两部分，有利于使对偶元边与经典有限体积法的梯度流量相结合，降低计算复杂度，提高运行效率。对应的雅可比矩阵元为：

$$J_{ij} = \sum_{k,l} \frac{\partial \vec{C}_{i_0 i_k}^{i_l}}{\partial X_j} \cdot \vec{L}_{i_0 i_k}^{i_l} + \sum_k \frac{\partial \vec{A}_{i_0 i_k}}{\partial X_j} \cdot \vec{L}_{i_0 i_k} + \frac{\partial B_i}{\partial X_j} V_i \quad (73)$$

对于半导体模拟过程中需要求解的多个连续性方程，只需对以上两式以及求解矢量 \mathbf{X} 做横向或纵向的扩展即可。由公式(73)可以看出：Newton 迭代法需要精确求解离散方程中各变量与求解矢量 \mathbf{X} 的偏微分，因此后文中每一步将列出涉及到的偏微分方程。

3.3.3 基于对偶元边的梯度矢量求解

为实现对铁电材料的非线性极化特性，需要得到电场真实分布情况，而电场是求解变量——电势的负梯度，我们将此类由求解变量一阶微分定义的矢量称为梯度矢量。下面以三维情况介绍求解变量 X_i 的梯度矢量 \vec{C} 在对偶元边中的计算方式。

根据公式(67)，梯度矢量 \vec{C} 在节点 i 的其中一个边 $d_{i_0 i_k}$ 上的分量为：

$$C_{i_0 i_k} = \vec{C}_i \cdot \vec{n}_{i_0 i_k} = \frac{X_k - X_i}{d_{i_0 i_k}} \quad (74)$$

⁴加粗花大写字母表示求解空间中的函数或矢量。

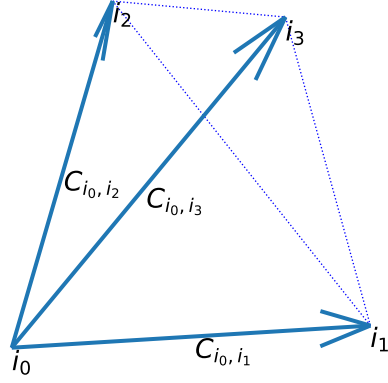


图 15: 矢量 \vec{C} 在三维四面体单元边上投影示意图

Fig 15: The projects of vector \vec{C} on the edges of one Element cell in 3-D.

其中 \vec{C}_i 表示矢量 \vec{C} 在三角单元 i 中的值，即为所需求解的矢量。此分量随两端求解变量的偏微分为：

$$\frac{\partial C_{i_0 i_k}}{\partial X_i} = -\frac{1}{d_{i_0 i_k}} \quad (75a)$$

$$\frac{\partial C_{i_0 i_k}}{\partial X_k} = \frac{1}{d_{i_0 i_k}} \quad (75b)$$

图15展示了矢量 \vec{C} 在三维四面体单元某一节点边上的投影。根据矢量计算法则，存在如下关系：

$$C_{i_0 i_k} = S_{i_0 i_k} \cdot \vec{C}_i \quad (76)$$

其中 $S_{i_0 i_k}$ 为表示图15中三个边的单位矢量。将三个边整合在一起，上式可以简写为：

$$S_i C_i = \begin{pmatrix} C_{i_0 i_1} \\ C_{i_0 i_2} \\ C_{i_0 i_3} \end{pmatrix} \quad (77)$$

其中 S_i 为节点 i_0 在图15中三个边的方向矩阵，具体形式为：

$$S_i = \begin{pmatrix} s_{0,1}^x & s_{0,1}^y & s_{0,1}^z \\ s_{0,2}^x & s_{0,2}^y & s_{0,2}^z \\ s_{0,3}^x & s_{0,3}^y & s_{0,3}^z \end{pmatrix} \quad (78)$$

C_i 为矢量 \vec{C} 在节点的 i 值，具体形式为：

$$C_i = \begin{pmatrix} C_i^x \\ C_i^y \\ C_i^z \end{pmatrix} \quad (79)$$

求解此线性方程组便可得到矢量 \vec{C} 在四面体单元的实际大小。由于公式(77)涉及四个节点，对应的雅可比矩阵为：

$$S_i \frac{\partial C_i}{\partial X_0} = \left(\frac{\partial C_{i_0 i_1}}{\partial X_0} \quad \frac{\partial C_{i_0 i_2}}{\partial X_0} \quad \frac{\partial C_{i_0 i_3}}{\partial X_0} \right)^T \quad (80a)$$

$$S_i \frac{\partial C_i}{\partial X_1} = \left(\frac{\partial C_{i_0 i_1}}{\partial X_1} \quad 0 \quad 0 \right)^T \quad (80b)$$

$$S_i \frac{\partial C_i}{\partial X_2} = \left(0 \quad \frac{\partial C_{i_0 i_2}}{\partial X_2} \quad 0 \right)^T \quad (80c)$$

$$S_i \frac{\partial C_i}{\partial X_3} = \left(0 \quad 0 \quad \frac{\partial C_{i_0 i_3}}{\partial X_3} \right)^T \quad (80d)$$

由于任何一个边在同一个四面体单元中连接两个节点，为了能够全面评估矢量在整个四面体的分布，在计算 \vec{C} 在一个对偶元边上的值时是采用对应边上的两个节点 i 和 j 的平均平均值：

$$\vec{C}_{ij} = \frac{1}{2} (C_i + C_j) \quad (81)$$

对应的雅可比矩阵为：

$$\frac{\partial \vec{C}_{ij}}{\partial X_k} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial C_i}{\partial X_k} + \frac{\partial C_j}{\partial X_k} \right) \quad (82)$$

其中下标 k 表示图15中的任意节点。

对于有限体积法，在网格划分后，对偶单元外表面的流速在一个单元流出的同时，也会向另一个单元流入，因此使用公式 (81) 中的平均值计算 \vec{C} 的具体值，可以保证不同对偶单元之间的一致性。由于 S_i 只与网格结构有关，因此实际应用时，只需计算一次。

通过公式(81) 和(82) 得到矢量 \vec{C} 在四面体单元中节点 i 中的值后，便可代入公式(72) (73)中构建离散方程组及其迭代公式。

3.3.4 对偶元边计算注意事项

上一节使用流场矢量在四面体单元同一个节点的三个边的投影来计算 \vec{C} 在这个四面体中的平均值，而 \vec{C} 在公式 (81) 的角标比公式(72)中少一个，这是因为公式 (81) 的计算方法具备一定的通用性，不仅可以用以对偶元边中的矢量评估，也可以用于其它离散方法的评估。公式(72)中多出来的角标对应评估这个矢量所限定的四面体单元。因此在利用对偶元边计算时，在同一个边上会对一个流场矢量计算出不同的结果，其数量有此边连接的四面体数量决定，在二维情况下只有两个。

为保证以上计算过程的正确性，必须使网格划分的三角形或四面体没有钝角。因为当钝角存在时，三角形的外心不在体内，如图16，此时通过对偶元边（图中红色双箭头 S ）计算的流量会大于实际流量，导致计算结果发散。然而对于外心剖分的网格结构满足全部是锐角却并非易事，当遇到收敛问题时，可以采用??节介绍的网格精细化来优化网格结构。

由于本文使用 Newton 迭代法求解，雅可比矩阵中各项的准确性便成为计算能否成功的关键，因此式中各项微分关系是否准确直接决定结果是否收敛。

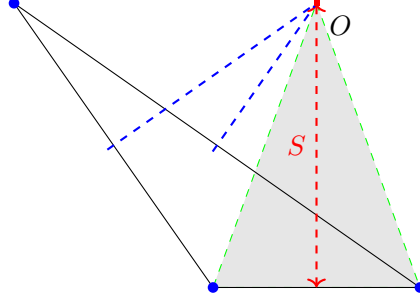


图 16: 钝角三角形单元的对偶元边示意图

Fig 16: The diagram of element edge for obtuse triangle.

3.4 半导体器件方程构建

3.4.1 电子、空穴连续性方程

在半导体器件的模拟中，电子和空穴浓度就是两个满足守恒关系的物理量。结合公式 16 和 62，便可以写出电子与空穴的连续性方程：

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \cdot (n\mu_n \vec{E} + D_n \nabla n) + G_n \quad (83a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \nabla \cdot (-p\mu_p \vec{E} + D_p \nabla p) + G_p \quad (83b)$$

在这组公式中，空穴和电子的移动分为被电场驱动的漂移部分和热运动驱动的扩散部分，因此这组公式又叫做漂移-扩散方程。半导体器件的模拟与相较传统计算流体力学有一个差异巨大的因素：半导体中的载流子浓度受 Fermi 分布影响，可以在极小空间内产生几个数量级的变化，并且在宏观实验结果上直接观察到这种变化的结果，如：晶体管的转移曲线开关比通常都在 5 个数量级之上。因此即便计算流体力学的方法可以容易地移植到热流、相变、粒子流动等领域，应用到半导体中却必须针对这个问题做必要的改进。

3.4.2 静电场的高斯定律

对于电场的模拟，一般都忽略磁场的作用，因此可以电场看作静态处理，然后计算静电场的标势，借此将三维矢量场转化为三维标量场来计算。此时，静电场的高斯定律呈现为没有时间变量的守恒关系，具体内容如下：

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (84)$$

其中 \vec{E} 为电场强度矢量， q 为电荷密度， ϵ_0 为真空的介电常数， ϵ_r 为对应材料的相对介电常数。

式中 ϵ_r 对于一般简单立方晶格的线性介质而言会呈现为常数，然而对于铁电材料而言，会呈现为一个与材料极化过程相关的变化量，此时需要将 ϵ_r 按照公式(60)中的微分介电常数对待，由于这个方法的固有缺点 (2.4.2节)，本文将直接使用铁电极化强

度构成的电位移矢量进行模拟，具体公式如下：

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} + \vec{P}) = q \quad (85)$$

其中 ε_r 为铁电材料相对介电常数的顺电部分，极化强度 \vec{P} 由公式 (56) 或 (57) 计算。

3.4.3 Scharfetter-Gummel 离散化处理

在公式 (83) 中，电子和空穴的流量都由两部分构成，因此在计算过程中容易出现“大数吃小数”问题，同时由于半导体器件内部关键区域内载流子浓度梯度很大，传统数值离散化处理方法基本无能为力。对于这个问题，其中一个有效的方法就是 Scharfetter-Gummel 离散化处理 [49, 50]，接下来在一维情况下对其做简要介绍。首先将电流公式 (16) 简写成与粒子浓度相关的通用形式：

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x} + vn \quad (86)$$

其中 j 为粒子数流量密度， D 为扩散系数， n 为粒子数浓度， x 为一维坐标， v 为漂移速度。如果只考虑流量对浓度的影响，根据连续性方程将粒子浓度在节点 i 的变化率写成：

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\frac{j_{i+1} - j_{i-1}}{\Delta} \quad (87)$$

其中 j_{i+1} ， j_{i-1} 分别为前后单元中流量密度， Δ 为节点 i 左右两边的中点间距，即节点 i 的宽度。两个格点上的浓度分别为 n_i 、 n_{i+1} 。因此对于节点 i ，存在前后两个流量。

由于任何一个一阶线性微分方程都可以找到一个积分因子，对于节点 i 和 $i+1$ 之间的流量 j_{i+1} ，乘上积分因子后可得：

$$\begin{aligned} j_{i+1} \exp\left(-v \frac{x - x_i}{D}\right) &= (-D \frac{\partial n}{\partial x} + vn) \exp\left(-v \frac{x - x_i}{D}\right) \\ &= -D \frac{\partial}{\partial x} \left[n \exp\left(-v \frac{x - x_i}{D}\right) \right] \end{aligned} \quad (88)$$

x 为空间坐标， x_i 和 x_{i+1} 为节点 n_i 和 $n+1$ 的坐标。然后将上式在区间 n 到 $n+1$ 之间积分，可得：

$$\begin{aligned} \int_{x_i}^{x_{i+1}} j_{i+1} \exp\left(-v \frac{x - x_i}{D}\right) dx &= \int_{x_i}^{x_{i+1}} -D \frac{\partial}{\partial x} \left[n \exp\left(-v \frac{x - x_i}{D}\right) \right] dx \\ j_{i+1} \frac{D}{v} \exp\left(-v \frac{d}{D}\right) &= D \left[n_i - n_{i+1} \exp\left(-v \frac{d}{D}\right) \right] \end{aligned} \quad (89)$$

式中 $d = |x_{i+1} - x_i|$ ，最后化简得：

$$j_{i+1} = v \frac{n_i - n_{i+1} \exp\left(-v \frac{d}{D}\right)}{1 - \exp\left(-v \frac{d}{D}\right)} \quad (90)$$

对比公式 (86) 和 (90) 发现，Scharfetter-Gummel 离散化将对流-漂移模型中流量表达式由两项简化为一项，能够有效地避免计算过程中由于“大数吃小数”现象导致的精度损失 [51]，从而提高有限体积法在半导体计算领域的适应性，实现对载流子在耗尽区、积累区等巨大浓度梯度变化位置的数值模拟。

3.4.4 半导体与电极的接触——边界条件

公式 (83) 和 (84) 只是描述了载流子和电场在同一材料内部传输遵循的规律，除此之外，还需要明确相关物理量在边界上的细节，比如载流子注入情况等。对于边界条件的处理，一般数值分析方法归类为两种边界条件，即：

- a. **第一类边界条件**，也叫狄利克雷边界条件 (Dirichlet Boundary Condition)，指给出微分方程在边界上的值。

对于半导体器件而言，第一类边界条件即给出公式 (83) 和 (84) 边界上的载流子浓度以及电势。其中，电势在电极处的值都由测试条件直接决定，因此一般使用第一类边界条件。然而对于载流子则存在两种情况：一种是半导体与电极之间为 Ohmic 接触，不存在势垒，典型的情况是以重掺杂为电极的硅半导体，此时边界上的载流子浓度可以直接由电中性条件和掺杂浓度决定，属于第一类边界条件。对于本征载流子浓度为 n_i 的无机晶态半导体，具体由以下方程组计算：

$$\begin{cases} p - n + N_{net} = 0 \\ pn = n_i^2 \end{cases} \quad (91)$$

其中 N_{net} 净掺杂浓度，解得：

$$n = n_i + \frac{1}{2}(\sqrt{N_{net}^2 + 4n_i^2} + N_{net}) \quad (92a)$$

$$p = n_i + \frac{1}{2}(\sqrt{N_{net}^2 + 4n_i^2} - N_{net}) \quad (92b)$$

- b. **第二类边界条件**，也叫诺伊曼边界条件 (Neumann Boundary Condition)，指给出微分方程在边界上的一阶微分值。

对于以金属为电极形成的肖特基结 (Schottky Contact) [52]，由于存在势垒，因此只能用热电子发射理论 [2] 计算电流密度，正好符合第二类边界条件。本文使用 Synopsys 公司 [53] 的简化方法：

$$\vec{J}_n \cdot \hat{n} = ev_p(n - n_0) \quad (93a)$$

$$\vec{J}_p \cdot \hat{n} = ev_p(p - p_0) \quad (93b)$$

其中 \hat{n} 为界面的外法线方向， n_0 和 p_0 为平衡态时的载流子浓度。 v_n 和 v_p 为电子和空穴的热发射速度，计算方式为：

$$v_i = \sqrt{\frac{k_B T}{2m_i^* \pi}} \quad (94)$$

其中 m_i^* 为载流子的有效质量。

参考文献

- [1] 黄昆. 固体物理. 北京大学出版社, 北京, 2014.
- [2] Donald A. Neamen. 半导体物理与器件. 第四版. 电子工业出版社, 北京, 2013.
- [3] D. M. Caughey and R. E. Thomas. Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field. *Proceedings of the IEEE*, 55(12):2192–2193, 1967.
- [4] N. D. Arora, J. R. Hauser, and D. J. Roulston. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 29(2):292–295, 1982.
- [5] V. Umansky, M. Heiblum, Y. Levinson, J. Smet, J. Nübler, and M. Dolev. Mbe growth of ultra-low disorder 2deg with mobility exceeding $35 \times 10^6 \text{cm}^2/\text{vs}$. *Journal of Crystal Growth*, 311(7):1658–1661, 2009.
- [6] H. Paul Maruska, Amal K. Ghosh, Albert Rose, and Tom Feng. Hall mobility of polycrystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 36(5):381–383, 1980.
- [7] Eric Johlin, C. B. Simmons, Tonio Buonassisi, and Jeffrey C. Grossman. Hole-mobility-limiting atomic structures in hydrogenated amorphous silicon. *Physical Review B*, 90(10), 2014.
- [8] Dongliang Kuang, Rui Li, and Jianzhong Pei. Polyamide 11/poly(vinylidene fluoride)/vinyl acetate-maleic anhydride copolymer as novel blends flexible materials for capacitors. *Polymers*, 6(8):2146–2156, 2014.
- [9] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397(6715):121–128, 1999.
- [10] Karin Potje-Kamloth. Chemical gas sensors based on organic semiconductor polypyrrole. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 32(2):121–140, 2002.
- [11] Yogesh Yadav and Samarendra Pratap Singh. Effect of dielectric surface passivation on organic field-effect transistors: spectral analysis of the density of trap-states. *Semiconductor Science and Technology*, 37(1):015015, 2021.
- [12] Hamna F. Haneef, Andrew M. Zeidell, and Oana D. Jurchescu. Charge carrier traps in organic semiconductors: a review on the underlying physics and impact on electronic devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(3):759–787, 2020.
- [13] M Pfeiffer, K Leo, X Zhou, J.S Huang, M Hofmann, A Werner, and J Blochwitz-Nimoth. Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. *Organic Electronics*, 4(2):89–103, 2003. High Efficiency Light Emitters.

- [14] A. Taha, A.A.M. Farag, O.M.I. Adly, N. Roushdy, Magdy Shebl, and H.M. Ahmed. Photoresponse and dft studies of new synthesized 2-benzylidene-3-hydroxy -1-(5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-3-yl)hydrazine and optical sensor application. *Journal of Molecular Structure*, 1142:66–72, 2017.
- [15] Sergei D. Baranovskii. Mott lecture: Description of charge transport in disordered organic semiconductors: Analytical theories and computer simulations. *physica status solidi (a)*, 215(12):1700676, 2018.
- [16] J. O. Oelerich, D. Huemmer, and S. D. Baranovskii. How to find out the density of states in disordered organic semiconductors. *Physical Review Letters*, 108(22):226403, 2012.
- [17] E. Knapp, R. Häusermann, H. U. Schwarzenbach, and B. Ruhstaller. Numerical simulation of charge transport in disordered organic semiconductor devices. *Journal of Applied Physics*, 108(5):054504, 2010.
- [18] J. Li, Y. Zhao, H. S. Tan, Y. Guo, C. A. Di, G. Yu, Y. Liu, M. Lin, S. H. Lim, Y. Zhou, H. Su, and B. S. Ong. A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors. *Scientific Reports*, 2:754, 2012.
- [19] Vladimir S. Bystrov, Ekaterina V. Paramonova, Yuri Dekhtyar, Robert C. Pullar, Aleksey Katashev, Natalie Polyaka, Anna V. Bystrova, Alla V. Saprionova, Vladimir M. Fridkin, Herbert Kliem, and Andrei L. Kholkin. Polarization of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) thin films revealed by emission spectroscopy with computational simulation during phase transition. *Journal of Applied Physics*, 111(10), 2012.
- [20] S. L. M. van Mensfoort and R. Coehoorn. Effect of gaussian disorder on the voltage dependence of the current density in sandwich-type devices based on organic semiconductors. *Physical Review B*, 78(8), 2008.
- [21] Gernot Paasch and Susanne Scheinert. Charge carrier density of organics with gaussian density of states: Analytical approximation for the gauss–fermi integral. *Journal of Applied Physics*, 107(10), 2010.
- [22] Jerry P. Selvaggi. Analytical evaluation of the charge carrier density of organic materials with a gaussian density of states revisited. *Journal of Computational Electronics*, 17(1):61–67, 2017.
- [23] S. L. M. van Mensfoort, S. I. E. Vulto, R. A. J. Janssen, and R. Coehoorn. Hole transport in polyfluorene-based sandwich-type devices: Quantitative analysis of the role of energetic disorder. *Physical Review B*, 78(8), 2008.

- [24] S. W. Tsang, S. K. So, and J. B. Xu. Application of admittance spectroscopy to evaluate carrier mobility in organic charge transport materials. *Journal of Applied Physics*, 99(1):013706, 2006.
- [25] J. L. Hartke. The three-dimensional poole-frenkel effect. *Journal of Applied Physics*, 39(10):4871–4873, 1968.
- [26] R. Coehoorn, W. F. Pasveer, P. A. Bobbert, and M. A. J. Michels. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with gaussian disorder. *Physical Review B*, 72(15), 2005.
- [27] M. Ghittorelli, T. Lenz, H. Sharifi Dehsari, D. Zhao, K. Asadi, P. W. M. Blom, Z. M. Kovacs-Vajna, D. M. de Leeuw, and F. Torricelli. Quantum tunnelling and charge accumulation in organic ferroelectric memory diodes. *Nature Communications*, 8(1):15741, 2017.
- [28] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 19(160):835–852, 1969.
- [29] Yongjeong Lee, Sungyeop Jung, Andrew Plews, Ahmed Nejim, Olivier Simonetti, Louis Giraudet, Sergei D. Baranovskii, Florian Gebhard, Klaus Meerholz, Sungjune Jung, Gilles Horowitz, and Yvan Bonnassieux. Parametrization of the gaussian disorder model to account for the high carrier mobility in disordered organic transistors. *Physical Review Applied*, 15(2):024021, 2021.
- [30] Peter Maksymovych, Jan Seidel, Ying Hao Chu, Pingping Wu, Arthur P. Baddorf, Long-Qing Chen, Sergei V. Kalinin, and Ramamoorthy Ramesh. Dynamic conductivity of ferroelectric domain walls in bifeo₃. *Nano Letters*, 11(5):1906–1912, 2011.
- [31] Mengwei Si, Atanu K. Saha, Shengjie Gao, Gang Qiu, Jingkai Qin, Yuqin Duan, Jie Jian, Chang Niu, Haiyan Wang, Wenzhuo Wu, Sumeet K. Gupta, and Peide D. Ye. A ferroelectric semiconductor field-effect transistor. *Nature Electronics*, 2(12):580–586, 2019.
- [32] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [33] J. Liu, F. Li, Y. Zeng, Z. Jiang, L. Liu, D. Wang, Z.-G. Ye, and C.-L. Jia. Insights into the dielectric response of ferroelectric relaxors from statistical modeling. *Phys. Rev. B*, 96:054115, Aug 2017.

- [34] VL Ginzburg. On the dielectric properties of ferroelectric (segnette-electric) crystals and barium titanate. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 15:1945, 1945.
- [35] 钟维烈. 铁电体物理学. 凝聚态物理学丛书. 科学出版社, 北京, 1996.
- [36] Jianyi Liu, Haohua Wen, Weijin Chen, and Yue Zheng. Atomistic studies of temporal characteristics of polarization relaxation in ferroelectrics. *Physical Review B*, 103(1):014308, 2021. PRB.
- [37] S. L. Miller and P. J. McWhorter. Physics of the ferroelectric nonvolatile memory field effect transistor. *Journal of Applied Physics*, 72(12):5999–6010, 1992.
- [38] Biao Wang, R. Xia, H. Fan, and C. H. Woo. Dynamic process of domain switching in ferroelectric films. *Journal of Applied Physics*, 94(5):3384–3389, 2003.
- [39] Binjian Zeng, Chen Liu, Siwei Dai, Pingan Zhou, Keyu Bao, Shuaizhi Zheng, Qiangxiang Peng, Jinjuan Xiang, Jianfeng Gao, Jie Zhao, Min Liao, and Yichun Zhou. Electric field gradient-controlled domain switching for size effect-resistant multilevel operations in hfo 2 -based ferroelectric field-effect transistor. *Advanced Functional Materials*, 31(17), 2021.
- [40] T.Kamei, Eisuke Tokumitsu, and Hiroshi Ishiwara. Numerical analysis of metal-ferroelectric- semiconductor field effect transistors (mfs-fets) considering inhomogeneous ferroelectric polarization. *IEICE Transactions on Electronics*, E81-C:577–583, 1998.
- [41] Yong C. Gan and Wan Q. Cao. Mechanism analyses of differential and static dielectric constants in ferroelectrics. *Ferroelectrics Letters Section*, 47(4-6):96–104, 2020.
- [42] N. Bar-Chaim, M. Brunstein, J. Grünberg, and A. Seidman. Electric field dependence of the dielectric constant of pzt ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 45(6):2398–2405, 1974.
- [43] Vladimir O. Sherman, Alexander K. Tagantsev, Nava Setter, David Iddles, and Tim Price. Ferroelectric-dielectric tunable composites. *Journal of Applied Physics*, 99(7):074104, 2006.
- [44] 李荣华. 偏微分方程数值解法. 高等教育出版社, 北京, 2005.
- [45] Siegfried Selberherr. *Analysis and simulation of semiconductor devices*. Springer-Verlag, NY, 1984.
- [46] 唐俭姜健飞, 胡良剑. 数值分析及其 MATLAB 实验. 科学出版社, 北京, 2004.

- [47] Steven E. Laux and Robert G. Byrnes. Semiconductor device simulation using generalized mobility models. *IBM Journal of Research and Development*, 29(3):289–301, May 1985.
- [48] S. E. Laux and B. M. Grossman. A general control-volume formulation for modeling impact ionization in semiconductor transport. *IEEE Trans Electron Devices*, 32(10):2076–2082, 1985.
- [49] D. L. Scharfetter and H. K. Gummel. Large-signal analysis of a silicon read diode oscillator. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 16(1):64–77, 1969.
- [50] William R. Frensley. Scharfetter-gummel discretization scheme for drift-diffusion equations, 2004.
- [51] Marianne Bessemoulin-Chatard. A finite volume scheme for convectiondiffusion equations with nonlinear diffusion derived from the scharfettergummel scheme. *Numerische Mathematik*, 121(4):637–670, 2012.
- [52] Kwok K. Ng S.M. Sze. *Chapter 4 - Metal-Insulator-Semiconductor Capacitors*, pages 197–240. 2006.
- [53] *Sentaurus Device User Guide*, chapter 10, page 219. Synopsys, Inc., 2013.
- [54] H. T. Nicolai, M. M. Mandoc, and P. W. M. Blom. Electron traps in semiconducting polymers: Exponential versus gaussian trap distribution. *Physical Review B*, 83:195204, May 2011.
- [55] José M. Montero and Juan Bisquert. Interpretation of trap-limited mobility in space-charge limited current in organic layers with exponential density of traps. *Journal of Applied Physics*, 110(4):043705, 2011.
- [56] Mutsumi Kimura, Takashi Nakanishi, Kenji Nomura, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono. Trap densities in amorphous-ingazno4 thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 92(13):133512, 2008.
- [57] Hui Xu, Wen-Juan Zhai, Chao Tang, Shao-Ya Qiu, Rui-Lan Liu, Zhou Rong, Zong-Qiang Pang, Bing Jiang, Jing Xiao, Chao Zhong, Bao-Xiu Mi, Qu-Li Fan, and Wei Huang. Thickness dependence of carrier mobility and the interface trap free energy investigated by impedance spectroscopy in organic semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(31):17184–17189, 2016.
- [58] Patricio Farrell, Thomas Koprucki, and Jürgen Fuhrmann. Computational and analytical comparison of flux discretizations for the semiconductor device equations beyond boltzmann statistics. *Journal of Computational Physics*, 346:497–513, 2017.

- [59] Gernot Paasch and Susanne Scheinert. Charge carrier density of organics with gaussian density of states: Analytical approximation for the gauss-fermi integral. *Journal of Applied Physics*, 107(10):104501, 2010.
- [60] A. Boubaker, B. Hafsi, K. Lmimouni, and A. Kalboussi. A comparative tcad simulations of a p-and n-type organic field effect transistors: field-dependent mobility, bulk and interface traps models. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(11):7834–7843, 2017.
- [61] Dirk M. Guldi, Chuping Luo, Maurizio Prato, Elke Dietel, and Andreas Hirsch. Charge-transfer in a π -stacked fullerene porphyrin dyad: evidence for back electron transfer in the ‘marcus-inverted’ region. *Chemical Communications*, pages 373–374, 2000.
- [62] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, and H. von Seggern. Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film. *Physical Review Letters*, 91(15):157406, 2003. Hepp, Aline Heil, Holger Weise, Wieland Ahles, Marcus Schmechel, Roland von Seggern, Heinz eng Phys Rev Lett. 2003 Oct 10;91(15):157406. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.157406. Epub 2003 Oct 10.
- [63] Allen Miller and Elihu Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Physical Review*, 120(3):745–755, 1960.
- [64] A. Yelon, B. Movaghar, and R. S. Crandall. Multi-excitation entropy: its role in thermodynamics and kinetics. *Reports on Progress in Physics*, 69(4):1145–1194, 2006.
- [65] Z. G. Yu, D. L. Smith, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop. Molecular geometry fluctuations and field-dependent mobility in conjugated polymers. *Physical Review B*, 63(8), 2001.
- [66] M. V. Basilevsky, A. V. Odionokov, and K. G. Komarova. Charge-transfer mobility parameters in photoelectronic devices: The advanced miller-abrahams computation. *J Phys Chem B*, 119(24):7430–8, 2015. Basilevsky, M V Odionokov, A V Komarova, K G eng J Phys Chem B. 2015 Jun 18;119(24):7430-8. doi: 10.1021/jp5110714. Epub 2015 Jan 30.
- [67] N. J. van der Kaap, I. Katsouras, K. Asadi, P. W. M. Blom, L. J. A. Koster, and D. M. de Leeuw. Charge transport in disordered semiconducting polymers driven by nuclear tunneling. *Physical Review B*, 93(14), 2016.
- [68] M. Scheb, C. Zimmermann, and C. Jungemann. Field-induced detrapping in doped organic semiconductors with gaussian disorder and different carrier localizations on host and guest sites. *Physical Review B*, 92:104201, Sep 2015.

- [69] Davood Abbaszadeh, Alexander Kunz, Naresh B. Kotadiya, Anirban Mondal, Denis Andrienko, Jasper J. Michels, Gert-Jan A. H. Wetzelaer, and Paul W. M. Blom. Electron trapping in conjugated polymers. *Chemistry of Materials*, 31(17):6380–6386, 2019.
- [70] N. J. Harmon and M. E. Flatté. Spin-flip induced magnetoresistance in positionally disordered organic solids. *Physical Review Letters*, 108(18), 2012.
- [71] N. J. Harmon and M. E. Flatté. Semiclassical theory of magnetoresistance in positionally disordered organic semiconductors. *Physical Review B*, 85(7), 2012.
- [72] P. Bobbert, W. Wagemans, F. van Oost, B. Koopmans, and M. Wohlgenannt. Theory for spin diffusion in disordered organic semiconductors. *Physical Review Letters*, 102(15), 2009.
- [73] P. Bobbert, T. Nguyen, F. van Oost, B. Koopmans, and M. Wohlgenannt. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance. *Physical Review Letters*, 99(21), 2007.