

前节要点

一、电子和空穴的有效质量

鉴于导带电子和价带空穴皆分布于 $E \sim k$ 曲线的极值处, 根据泰勒展开分别用导带底和价带顶的曲率定义电子和空穴的有效质量

$$m_n^* = \hbar^2 / \left. \frac{d^2 E_C(k)}{dk^2} \right|_{k=0 \text{ 或 } k_0}$$

$$m_p^* = -\hbar^2 / \left. \frac{d^2 E_V(k)}{dk^2} \right|_{k=0}$$

导带底附近电子和价带顶附近空穴的能量即可分别表示为

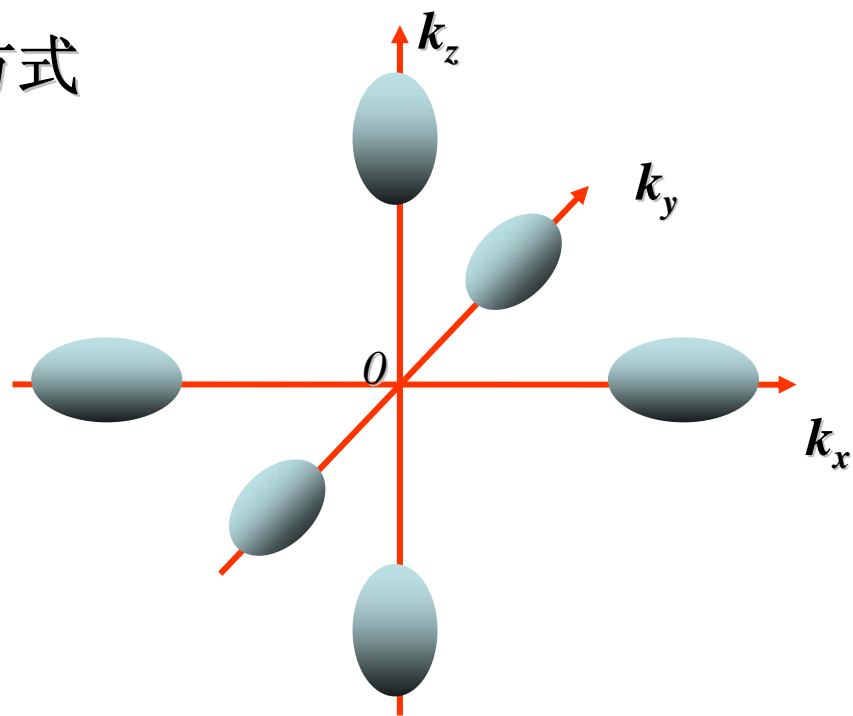
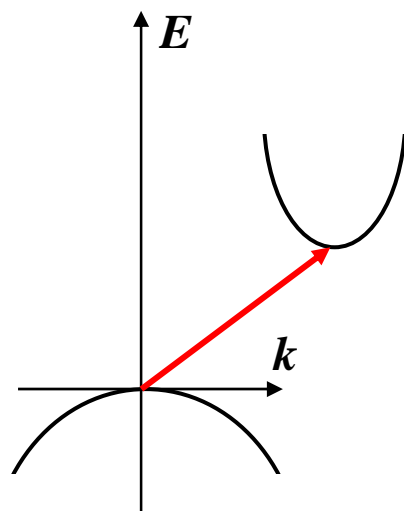
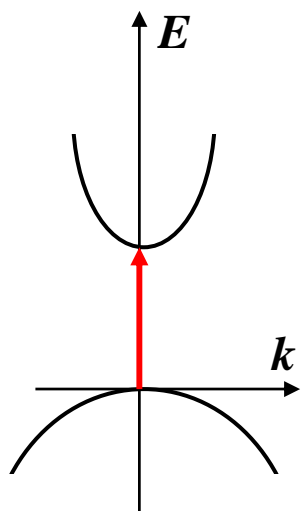
$$E_C(k) - E_C = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}$$

$$E_V - E_V(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}$$

二、三维 k 空间中的 $E-k$ 关系和能带极值的位置

布里渊区中心导带底(能谷)等能面为各向同性球型等能面
非中心的导带底各向异性，特殊方向上为旋转椭球面

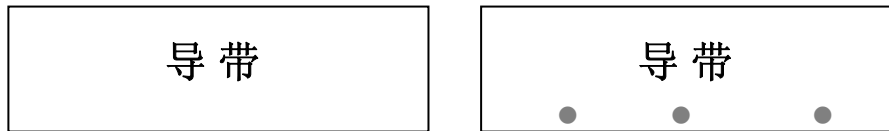
两种能带结构、两种跃迁方式



$\langle 100 \rangle$ 方向上的六个等价能谷

共价电子的轨道杂化使半导体导带与价带之间隔有禁带、且绝对零度时导带状态全空、价带状态全满。适当温度下，导带底有少量电子，价带顶有少量空穴可以导电。

完美晶体



$T=0K$

$T \neq 0K$

实际晶体



$T \neq 0K$

§ 1.4 半导体中的杂质和缺陷能级

- 实际应用中，半导体内载流子(**carriers**, 电子和空穴)的数量(密度 **density**)、活动力(迁移率 **mobility**)以及在非热平衡条件下产生的额外载流子(**excess carriers**)寿命(**lifetime**) 主要受杂质或缺陷的控制。

半导体中杂质和缺陷的三大作用：

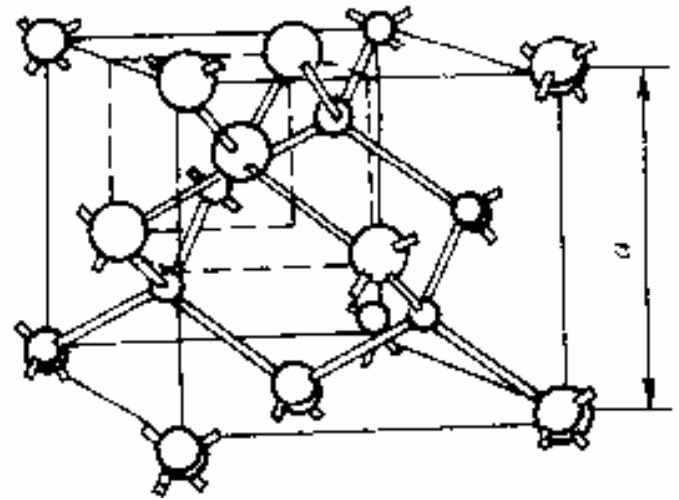
- 决定热平衡状态下的载流子密度 — 施、受主作用；
- 决定迁移率的高低—散射作用；
- 决定额外载流子的寿命 — 复合作用。

一、真实晶体及其禁带中的允许能级

1、杂质存在的可能性

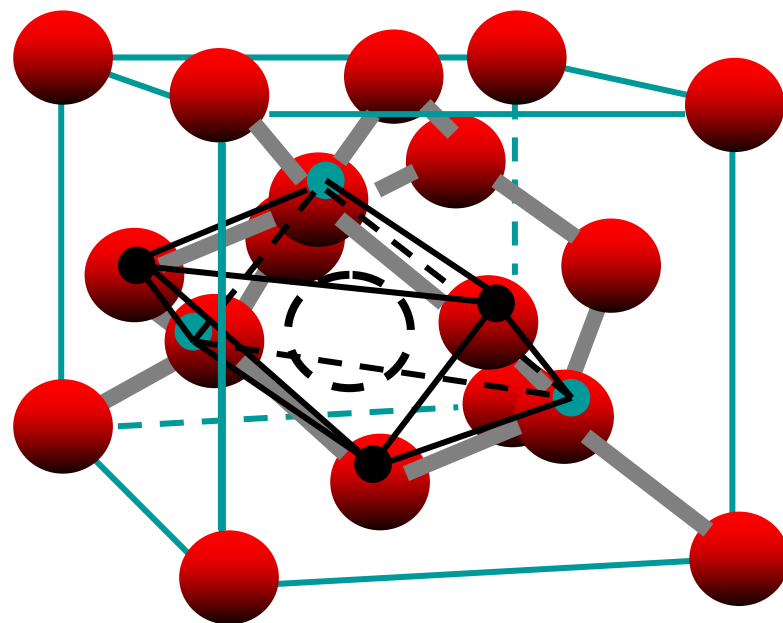
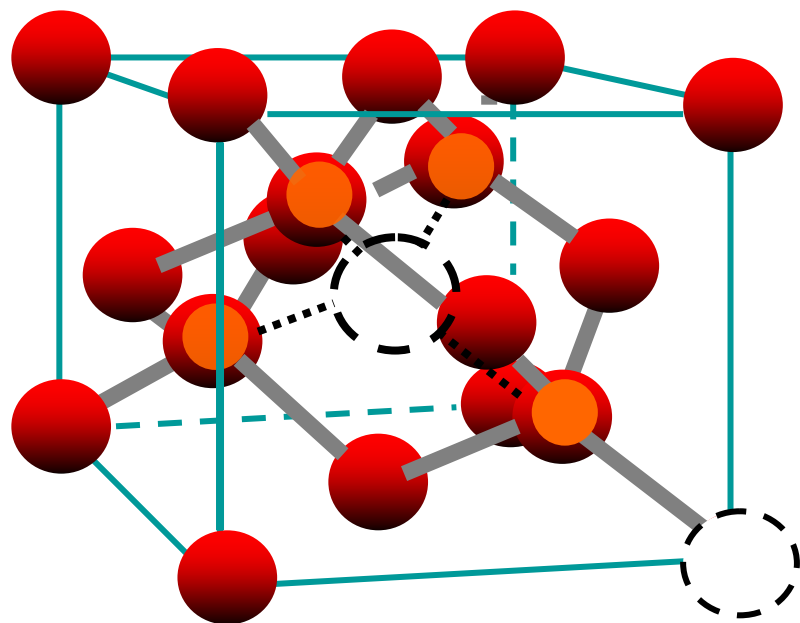
(1) 晶格的原子占空比
(金刚石结构和闪锌矿结构)

$$\frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{8^3 r^3 / 3\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} \approx 0.34$$



$$a = 8r / \sqrt{3}$$

(2) 晶格中的间隙 (Interstice)



四面体间隙 T (Tetrahedral)

六角锥间隙 H (Hexangular)

(3) 晶格中的空位 (Vacancy)

- 间隙与空位为杂质原子的进入和存在提供了两种位置，并为杂质在半导体中的扩散提供了有效的途径。

2、共价环境与杂质类型

1) 共价环境与外来原子

当主体晶格给外来原子提供的是一个过配位环境时，外来原子的价电子数必不符合环境对共价电子数的要求。

2) 施主 (Donor) 杂质

比晶格主体原子多一个价电子的替位式杂质。它们在适当的温度下能够释放多余的价电子而在半导体中产生非本征自由电子并使自身电离。

按此原则，所有V族元素对Ge、Si等IV族元素半导体和IV-IV族化合物半导体而言都是施主杂质。在III-V族和II-VI族化合物半导体中比被替换原子多一个电子的杂质即为施主杂质。例如.....

3) 受主 (accepter) 杂质

比晶格主体原子少一个价电子的替位式杂质。它们在适当的温度下能够向价带释放空穴而在半导体中产生非本征自由空穴并使自身电离。

按此原则，所有**III**族元素在**Ge**、**Si**等**IV**族元素半导体和**IV-IV**族化合物半导体都是受主杂质。在**III-V**族和**II-VI**族化合物半导体中比被替换原子少一个电子的杂质即为受主杂质。例如.....

3、杂质能级

1) 类氢模型—杂质电离能的简单计算

氢原子的电子能级

$$E_n = -\frac{m_0 q^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

氢原子的电离能

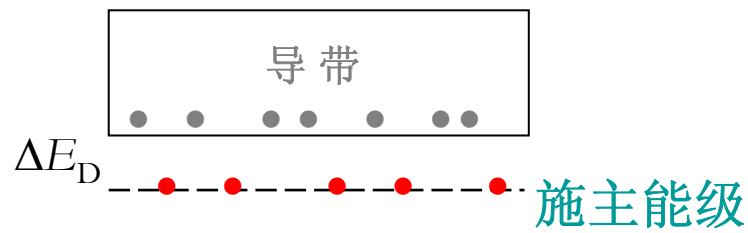
$$E_0 = E_\infty - E_1 = \frac{m_0 q^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ eV}$$

杂质电离能

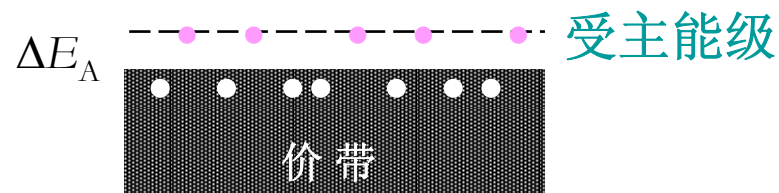
$$\Delta E_{D,A} = \frac{m_{n,p}^* q^4}{8\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 h^2} = \frac{m_{n,p}^*}{m_0 \varepsilon^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

锗、硅的介电常数 ε 分别为**16**和**12**，因此，杂质在锗、硅晶体中的电离能分别为**0.05 m^*/m_0** 和**0.1 m^*/m_0** 。因为 m^*/m_0 一般小于1，所以，锗、硅中的杂质电离能一般小于**0.05eV**和**0.1eV**。（表1-3）

2) 施主能级和受主能级



n 型半导体



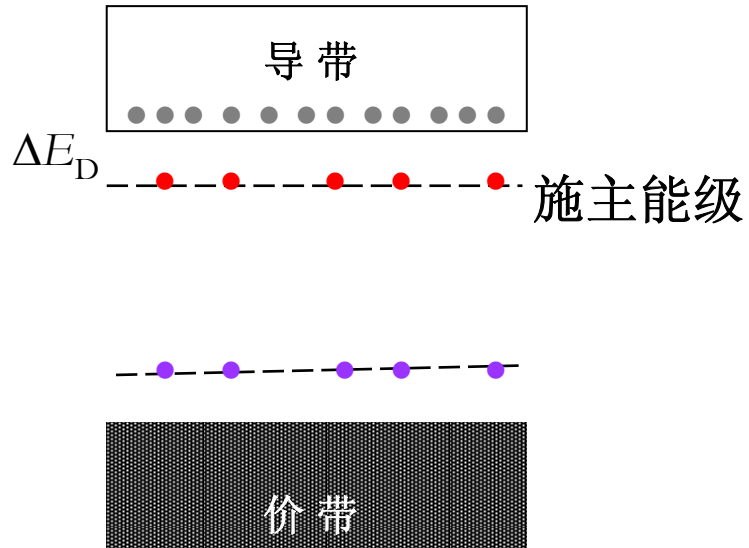
p 型半导体

3) n型半导体和p型半导体

n型: 含有一定浓度施主杂质, 主要依靠电子导电;

p型: 含有一定浓度受主杂质, 主要依靠空穴导电。

4) 杂质补偿与半导体导电类型的转变



$$n = N_{\text{有效}} = N_D - N_A$$

杂质高度补偿

- 若杂质浓度控制得当，使 $N_D \approx N_A$ ，则施主所提供的电子刚好将受主能级填满，即便杂质浓度很高，施主杂质仍不能向导带提供电子，受主杂质也不能向价带提供空穴。这种现象称为杂质的高度补偿。高度补偿的材料容易被误认为是高纯材料，而实际上含有杂质。特别是在杂质浓度很高的情况下，材料的性能会因为杂质浓度很高而变差，一般不能用来制造半导体器件。
- 但是，若能**在杂质浓度不高的情况下实现高度补偿**，则因其电阻率高，可作为电绝缘材料使用，例如微波器件的**半绝缘衬底**。

【例题】

利用类氢模型计算InSb的施主杂质电离能和施主的弱束缚电子基态轨道半径。

代入数据入类氢原子电离能公式算得

$$\Delta E_D = \frac{m_n^* q^4}{8 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 h^2} = \frac{m_n^*}{m_0 \varepsilon^2} \times 13.6 = 0.0007 \text{ eV}$$

利用氢原子基态电子的轨道半径

$$r_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_0 q^2} = 52.9 \times 10^{-12} \text{ m}$$

算得弱束缚电子的轨道半径

$$r_n = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 h^2}{\pi m_n^* q^2} = \varepsilon \frac{m_0}{m_n^*} r_0 = 60 \text{ nm}$$

施主弱束缚电子的基态轨道半径比晶体中原子间距大两个数量级，可见其约束力之弱。

二、深能级杂质

1、价电子数相差较多的杂质及其能级

1) 金刚石结构中的I族杂质

只有一个价电子的杂质原子取代 4 配位的主体原子，有两种可能的方式稳定存在于主体原子的共价环境中：

- (1) 释放其唯一的价电子而成为正离子；
- (2) 依次接受1个、2个、3个电子，成为多重负离子。

(3) 深能级概念

共价电子不同于V族元素杂质那个成键后剩余的价电子，其电离能比较高，因而远离带边，称为深能级。由于一价元素的负电性极弱，不易接受电子，所以受主能级也较深，多重受主能级因负离子的排斥作用而更深。

2) 金刚石结构中的II、VI族杂质

II族杂质在金刚石结构中的行为与I族元素杂质类似，一般会产生两条深受主能级和一条深施主能级。VI族杂质在金刚石结构中的行为与V族杂质类似，可顺次释放多余的两个价电子，只起施主作用，但两条施主能级都是深能级。

3) 化合物半导体中的深能级杂质

受电负性不能相差太大的限制，化合物半导体中的替位式杂质价电子数相差一般不大，但相差不止一个的也是深能级杂质。

- **2、两性杂质及其能级**

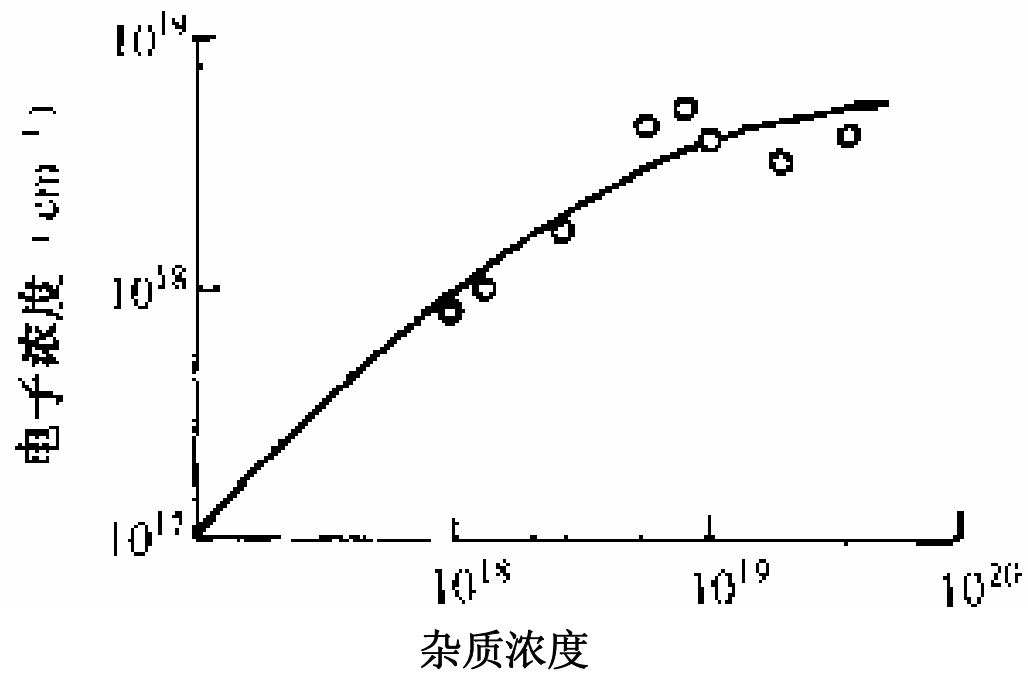
- 1) 同位异性杂质**

- **特点：**同样环境下既可为施主，也可是受主，但施主能级位于受主能级之下，因为对这种杂质而言，接受一个电子是比释放一个电子更高的能量状态。

- 2) 异位异性杂质**

化合物半导体中特有的杂质行为。在这种情况下，杂质的作用与III族和V族杂质原子在VI族元素半导体中的行为相似，而与上述同位异性双性原子所受到的约束不同，行为不同，其施主能级和受主能级一般都是浅能级。

- 异位异性双性杂质 Si_{Ga} 与 Si_{As} 自身的相互补偿

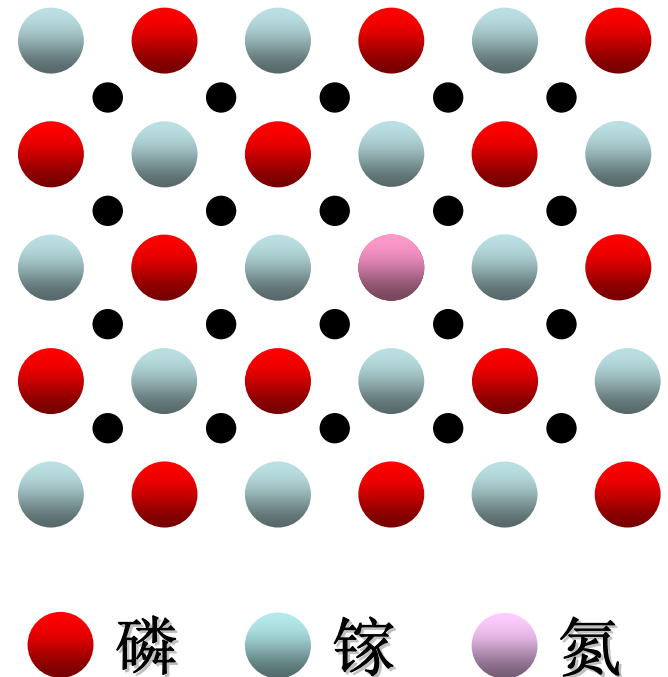


3、等电子杂质及其能级

1) 等电子杂质

与被替换的主体原子具有相同价电子数，但因原子序数不同而具有不同共价半径和电负性，因而能俘获电子或空穴，故常称之为等电子陷阱。

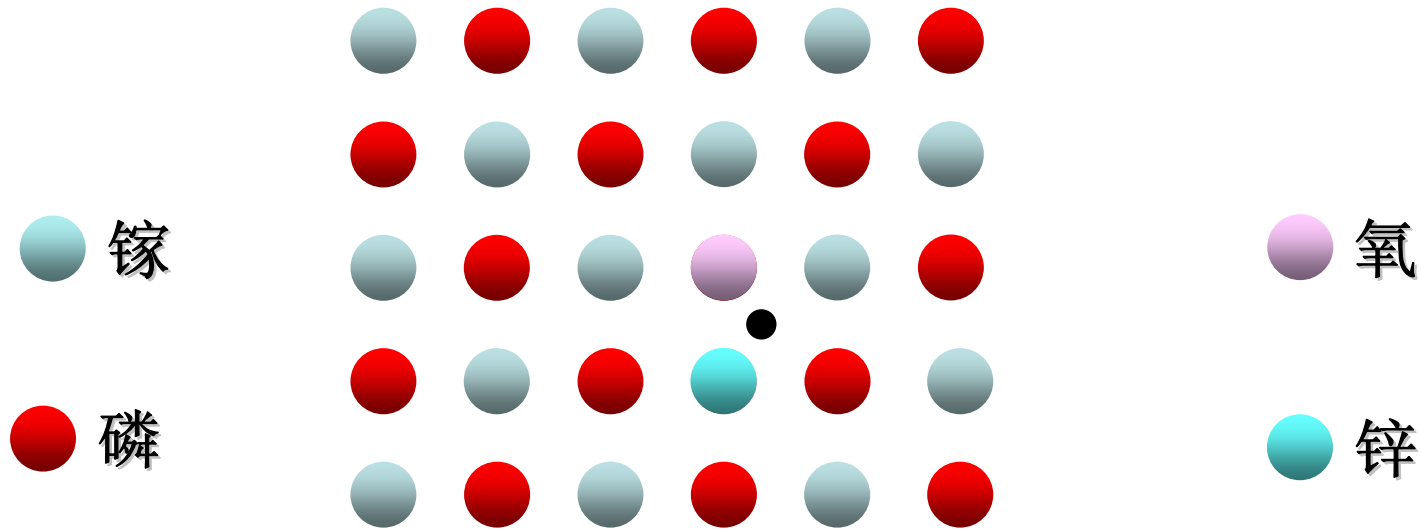
氮的共价半径和电负性分别为 0.07 nm 和 3.0 (Pauling)，**磷**的共价半径和电负性分别为 0.11 nm 和 2.1；**氮**有较强的俘获电子倾向，在**GaP**中取代**磷**后能俘获电子成为负电中心。



- 磷化镓中氮的能级在导带底以下**0.008eV**，但它是电子陷阱而非施主，所以是一个**深能级**。
- 铋的共价半径和电负性分别为**0.146nm**和**1.9**，在**磷化镓**中取代磷后成为空穴陷阱，能级在价带顶以上**0.038 eV**，因为是俘获空穴而非向价带释放空穴，因而也是深能级。

等电子陷阱俘获载流子后成为带电中心，这一带电中心由于库仑作用又能俘获极性相反的另一一种载流子，形成束缚激子(exiton)。这种束缚激子在由间接带隙半导体材料制造的发光器件中起主要作用

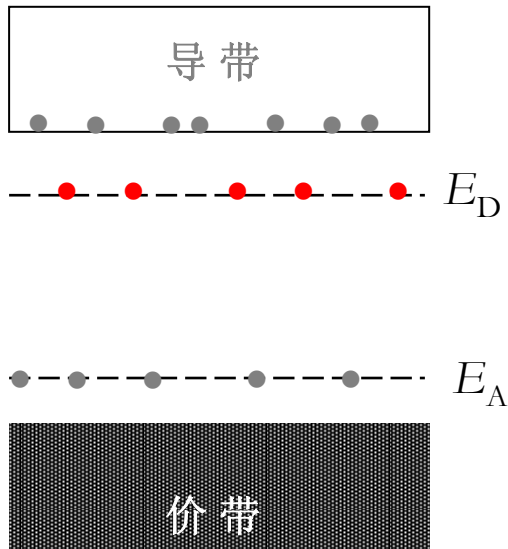
2) 等电子络合物的陷阱效应



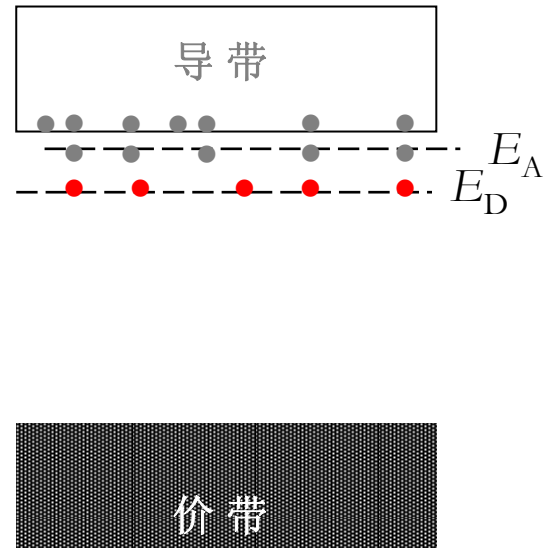
- 在磷化镓中，当替换镓的锌原子与替换磷的氧原子处于相邻格点时，就形成一个电中性的**Zn-O对**（施—受主对）络合物。由于性质上的差异(氧的电负性为**3.5**，磷只有**2.1**)，**Zn-O对**像等电子杂质氮一样，也能俘获电子。其能级在导带底以下**0.30 eV**。

4、深能级的补偿作用

浅能级杂质间的补偿



深能级杂质的补偿



作业： 1—9、 11