

第3章 半导体中载流子的统计分布

在一定温度下,如果没有其他外界作用,半导体中的导电电子和空穴是依靠电子的热激发作用而产生的,电子从不断热振动的晶格中获得一定的能量,就可能从低能量的量子态跃迁到高能级的量子态,例如,电子从价带跃迁到导带(这就是本征激发),形成导带电子和价带空穴。电子和空穴也可以通过杂质电离方式产生,当电子从施主能级跃迁到导带时产生导带电子,当电子从价带激发到受主能级时产生价带空穴等。与此同时,还存在着相反的过程,即电子也可以从高能级的量子态跃迁到低能级的量子态,并向晶格放出一定能量,从而使导带中的电子和价带中的空穴不断减少,这一过程称为载流子的复合。在一定温度下,这两个相反的过程之间将建立起动态平衡,称为热平衡状态。这时,半导体中的导电电子浓度和空穴浓度都保持一个稳定的数值,这种处于热平衡状态下的导电电子和空穴称为热平衡载流子。当温度改变时,破坏了原来的平衡状态,又重新建立起新的平衡状态,热平衡载流子浓度也将随之发生变化,达到另一稳定数值。

实践表明,半导体的导电性随温度而强烈地变化。实际上,这种变化主要是由半导体中载流子浓度随温度而变化所造成的。因此,要深入了解半导体的导电性及其他许多性质,必须探求半导体中载流子浓度随温度变化的规律,以及解决如何计算一定温度下半导体中热平衡载流子浓度的问题。这就是本章所要讨论的中心问题。

为了计算热平衡载流子浓度及求得它随温度变化的规律,我们需要两个方面的知识:第一,允许的量子态按能量的分布;第二,电子在允许的量子态中的分布。下面依次讨论这两个方面的问题,并进而计算在一些具体情况下的热平衡载流子浓度,从而了解它随温度变化的规律。

3.1 状态密度^[1,2]



在半导体的导带和价带中,有很多能级存在。但相邻能级的间隔很小,约为 10^{-22} eV 数量级,可以近似认为能级是连续的,因而可将能带分为一个一个能量很小的间隔来处理。假定在能带中能量 $E \sim (E+dE)$ 之间无限小的能量间隔内有 dZ 个量子态,则状态密度 $g(E)$ 为

$$g(E) = \frac{dZ}{dE} \quad (3-1)$$

也就是说,状态密度 $g(E)$ 就是在能带中能量 E 附近每单位能量间隔内的量子态数。只要能求出 $g(E)$, 允许的量子态按能量分布的情况就知道了。

可以通过下述步骤计算状态密度:首先算出单位 k 空间中的量子态数,即 k 空间中的量子状态密度;然后算出 k 空间中与能量 $E \sim (E+dE)$ 所对应的 k 空间体积,并和 k 空间中的量子状态密度相乘,从而求得在能量 $E \sim (E+dE)$ 之间的量子态数 dZ ;最后,根据式(3-1)求得状态密度 $g(E)$ 。

3.1.1 k 空间中量子态的分布

从第1章的讨论中我们知道,半导体中电子的允许能量状态(即能级)用波矢 k 标志,但是

电子的波矢 \mathbf{k} 不能取任意的数值,而是受到一定条件的限制。根据式(1-18), \mathbf{k} 的允许值为

$$\left. \begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi n_x}{L} (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_y &= \frac{2\pi n_y}{L} (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_z &= \frac{2\pi n_z}{L} (n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned} \right\}$$

式中, n_x, n_y, n_z 是整数; L 是半导体晶体的线度, $L^3 = V$, 为晶体体积。

以波矢 \mathbf{k} 的三个互相正交的分量 k_x, k_y, k_z 为坐标轴的直角坐标系所描述的空间为 \mathbf{k} 空间。显然, 在 \mathbf{k} 空间中, 由一组整数 (n_x, n_y, n_z) 所决定的一点对应于一定的波矢 \mathbf{k} 。因而, 该点是电子的一个允许能量状态的点。不同的整数组 (n_x, n_y, n_z) 决定了不同的点, 对应着不同的波矢 \mathbf{k} , 代表电子不同的允许能量状态, 如图 3-1 所示。因此, 电子有多少个允许的能量状态, 在 \mathbf{k} 空间中就有多少个代表点。

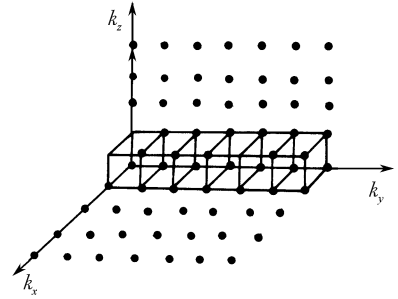


图 3-1 \mathbf{k} 空间中的状态分布

因为任一代表点的坐标沿三条坐标轴方向均为 $2\pi/L$ 的整数倍, 所以代表点在 \mathbf{k} 空间中是均匀分布的。每个代表点都和体积为 $8\pi^3/L^3 = 8\pi^3/V$ 的一个立方体相联系, 这些立方体之间紧密相接、没有间隙、没有重叠地填满 \mathbf{k} 空间。因此, 在 \mathbf{k} 空间中, 体积为 $8\pi^3/V$ 的一个立方体中有一个代表点。换言之, \mathbf{k} 空间中代表点的密度为 $V/(8\pi^3)$ 。也就是说, 在 \mathbf{k} 空间中, 电子的允许能量状态密度是 $V/(8\pi^3)$ 。如果计入电子的自旋, 那么, \mathbf{k} 空间中每个代表点实际上代表自旋方向相反的两个量子态。所以, 在 \mathbf{k} 空间中, 电子的允许量子态密度是 $2V/(8\pi^3)$ 。这时, 每个量子态最多能容纳一个电子。

3.1.2 状态密度

下面计算半导体导带底部附近的状态密度。为简单起见, 考虑能带极值在 $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ 、等能面为球面的情况。根据式(1-22), 导带底部附近 $E(\mathbf{k})$ 与 k 的关系为

$$E(\mathbf{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \quad (3-2)$$

式中, m_n^* 为导带底电子的有效质量。

在 \mathbf{k} 空间中, 以 $|\mathbf{k}|$ 为半径作一球面, 它就是能量为 $E(\mathbf{k})$ 的等能面; 再以 $|\mathbf{k} + d\mathbf{k}|$ 为半径作一球面, 它是能量为 $(E + dE)$ 的等能面。要计算能量在 $E \sim (E + dE)$ 之间的量子态数, 只要计算这两个球壳之间的量子态数即可。因为这两个球壳之间的体积是 $4\pi k^2 dk$, 而 \mathbf{k} 空间中, 量子态密度是 $2V/(8\pi^3)$, 所以, 在能量 $E \sim (E + dE)$ 之间的量子态数为

$$dZ = \frac{2V}{8\pi^3} \times 4\pi k^2 dk \quad (3-3)$$

由式(3-2)求得

$$k = \frac{(2m_n^*)^{1/2} (E - E_c)^{1/2}}{\hbar}$$

及

$$k dk = \frac{m_n^* dE}{\hbar^2}$$

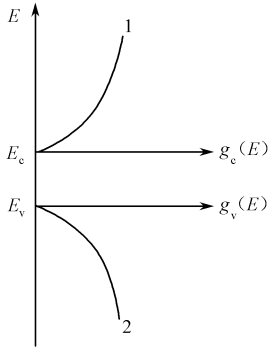


图 3-2 状态密度与能量的关系

代入式(3-3)得

$$dZ = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{\hbar^3} (E - E_c)^{1/2} dE \quad (3-4)$$

由式(3-1)求得导带底能量 E 附近单位能量间隔的量子态数,即导带底部附近状态密度 $g_c(E)$ 为

$$g_c(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{\hbar^3} (E - E_c)^{1/2} \quad (3-5)$$

式(3-5)表明,导带底部附近单位能量间隔内的量子态数目随着电子能量的增大按抛物线关系增大,即电子能量越高,状态密度越大。图 3-2 中的曲线 1 表示 $g_c(E)$ 与 E 的关系曲线。

对于实际的半导体硅、锗来说,情况比上述的要复杂得多,在它们的导带底部附近,等能面是旋转椭球面,如果仍选极值能量为 E_c ,则由式(1-57), $E(k)$ 与 k 的关系为

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{k_1^2 + k_2^2}{m_t} + \frac{k_3^2}{m_l} \right]$$

极值 E_c 不在 $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ 处。由于晶体具有对称性,导带底也不仅是一个状态。设导带底的状态共有 s 个,利用上述方法,同样可以计算这 s 个对称状态的状态密度为

$$g_c(E) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{\hbar^3} (E - E_c)^{1/2} \quad (3-6)$$

不过,其中 m_n^* 为

$$m_n^* = m_{dn} = s^{2/3} (m_l m_t^2)^{1/3} \quad (3-7)$$

式中, m_{dn} 称为导带底电子的状态密度有效质量。对硅,导带底共有 6 个对称状态, $s=6$, 将 m_l 、 m_t 的值代入式(3-7), 计算得 $m_{dn}=1.062m_0$ 。对锗, $s=4$, 可以算得 $m_{dn}=0.56m_0$ 。

同理,对于价带顶部附近的情况进行类似的计算,得到以下结果。

当等能面为球面时,价带顶部附近 $E(k)$ 与 k 的关系为

$$E(k) = E_v - \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m_p^*}$$

式中, m_p^* 为价带顶空穴的有效质量。同法算得价带顶部附近的状态密度 $g_v(E)$ 为

$$g_v(E) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{\hbar^3} (E_v - E)^{1/2} \quad (3-8)$$

图 3-2 中的曲线 2 表示了 $g_v(E)$ 与 E 的关系。

在实际的硅、锗中,价带中起作用的能带是极值相重合的两个能带,与这两个能带相对应有轻空穴有效质量 $(m_p)_l$ 和重空穴有效质量 $(m_p)_h$ 。因而,价带顶部附近的状态密度应为这两个能带的状态密度之和。相加之后,价带顶部附近的 $g_v(E)$ 仍可由式(3-8)表示,不过其中的有效质量 m_p^* 为

$$m_p^* = m_{dp} = [(m_p)_l^{3/2} + (m_p)_h^{3/2}]^{2/3} \quad (3-9)$$

式中, m_{dp} 称为价带顶空穴的状态密度有效质量。将 $(m_p)_l$ 、 $(m_p)_h$ 代入式(3-9)算得:对硅, $m_{dp}=0.59m_0$; 对锗, $m_{dp}=0.29m_0$ 。



3.2 费米能级和载流子的统计分布

3.2.1 费米分布函数

半导体中电子的数目是非常多的,例如,每立方厘米硅晶体中约有 5×10^{22} 个硅原子,仅价电子每立方厘米中就约有 $4 \times 5 \times 10^{22}$ 个。在一定温度下,半导体中的大量电子不停地做无规则热运动,电子可以通过晶格热振动获得能量,既可以从低能量的量子态跃迁到高能量的量子态,将多余的能量释放出来成为晶格热振动的能量;也可以从高能量的量子态跃迁到低能量的量子态释放多余的能量。因此,从一个电子来看,它所具有的能量时大时小,经常变化。但是,从大量电子的整体来看,在热平衡状态下,电子按能量大小具有一定的统计分布规律,即这时电子在不同能量的量子态上的统计分布概率是一定的。根据量子统计理论^[3],服从泡利不相容原理的电子遵循费米统计律。对于能量为 E 的一个量子态,被一个电子占据的概率 $f(E)$ 为

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_0 T}\right)} \quad (3-10)$$

$f(E)$ 称为电子的费米分布函数,它是描写热平衡状态下,电子在允许的量子态上如何分布的一个统计分布函数。式中, k_0 是玻耳兹曼常数, T 是热力学温度。

式(3-10)中的 E_F 称为费米能级或费米能量,它和温度、半导体材料的导电类型、杂质的含量以及能量零点的选取有关。 E_F 是一个很重要的物理参数,只要知道了 E_F 的数值,在一定温度下,电子在各量子态上的统计分布就可以完全确定。它可以由半导体中能带内所有量子态中被电子占据的量子态数应等于电子总数 N 这一条件来决定,即

$$\sum_i f(E_i) = N \quad (3-11)$$

将半导体中大量电子的集体看成一个热力学系统,由统计理论证明^[4],费米能级 E_F 是系统的化学势,即

$$E_F = \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T \quad (3-12)$$

式中, μ 代表系统的化学势, F 是系统的自由能。上式的意义是:在系统处于热平衡状态,也不对外界做功的情况下,系统中增加一个电子所引起系统自由能的变化,等于系统的化学势,也就是等于系统的费米能级。而处于热平衡状态的系统有统一的化学势,所以处于热平衡状态的电子系统有统一的费米能级。

下面讨论费米分布函数 $f(E)$ 的一些特性。

由式(3-10),当 $T=0K$ 时:

若 $E < E_F$, 则 $f(E) = 1$

若 $E > E_F$, 则 $f(E) = 0$

图 3-3 中的曲线 A 是 $T=0K$ 时 $f(E)$ 与 E 的关系曲线。可见在热力学零度时,能量比 E_F 小的量子态被电子占据的概率是 100%,因而这些量子态上都是有电子的;而能量比 E_F 大的量子态被电子占据的概率是零,因而这些量子态上都没有电子,是空的。故在热力学零度时,费米能级 E_F 可看成量子态是否被电子占据的一个界限。

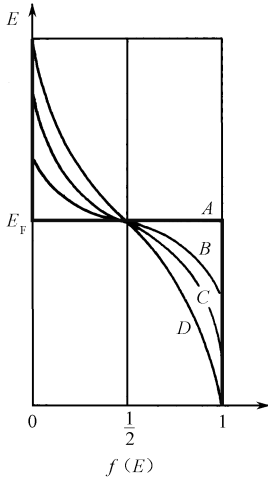


图 3-3 费米分布函数与温度关系曲线(曲线 A、B、C、D 分别是 0K、300K、1000K、和 1500K 时的 $f(E)$ 曲线)

当 $T > 0K$ 时:

若 $E < E_F$, 则 $f(E) > 1/2$

若 $E = E_F$, 则 $f(E) = 1/2$

若 $E > E_F$, 则 $f(E) < 1/2$

上述结果说明,当系统的温度高于热力学零度时,如果量子态的能量比费米能级低,则该量子态被电子占据的概率大于 50%;若量子态的能量比费米能级高,则该量子态被电子占据的概率小于 50%。因此,费米能级是量子态基本上被电子占据或基本上是一个空的一个标志。而当量子态的能量等于费米能级时,则该量子态被电子占据的概率是 50%。

作为一个例子,现在来看一下量子态的能量比费米能级高或低 $5k_0T$ 时的情况。

当 $E - E_F > 5k_0T$ 时: $f(E) < 0.007$

当 $E - E_F < -5k_0T$ 时: $f(E) > 0.993$

可见,当温度高于热力学零度时,能量比费米能级高 $5k_0T$ 的量子态被电子占据的概率只有 0.7%, 概率很小,量子态几乎是空的;而能量比费米能级低 $5k_0T$ 的量子态被电子占据的概率是 99.3%, 概率很大,量子态上几乎总有电子。

一般可以认为,在温度不很高时,能量大于费米能级的量子态基本上没有被电子占据,而能量小于费米能级的量子态基本上被电子所占据,而电子占据费米能级的概率在各种温度下总是 $1/2$, 所以费米能级的位置比较直观地标志了电子占据量子态的情况,通常说费米能级标志了电子填充能级的水平。费米能级位置较高,说明有较多的能量较高的量子态上有电子。

图 3-3 中还给出了温度为 300K、1000K 和 1500K 时费米分布函数 $f(E)$ 与 E 的曲线。从图中看出,随着温度的升高,电子占据能量小于费米能级的量子态的概率减小,而占据能量大于费米能级的量子态的概率增大。

3.2.2 玻耳兹曼分布函数

在式(3-10)中,当 $E - E_F \gg k_0T$ 时,因为 $\exp\left(\frac{E - E_F}{k_0T}\right) \gg 1$, 所以

$$1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_0T}\right) \approx \exp\left(\frac{E - E_F}{k_0T}\right)$$

这时,费米分布函数就转化为

$$f_B(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_0T}\right) = \exp\left(\frac{E_F}{k_0T}\right) \exp\left(-\frac{E}{k_0T}\right)$$

令 $A = \exp\left(\frac{E_F}{k_0T}\right)$, 则

$$f_B(E) = A \exp\left(-\frac{E}{k_0T}\right) \quad (3-13)$$

上式表明,在一定温度下,电子占据能量为 E 的量子态的概率由指数因子 $\exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right)$ 所决定,这就是熟知的玻耳兹曼统计分布函数。因此, $f_B(E)$ 称为电子的玻耳兹曼分布函数。由图 3-3 看到,除在 E_F 附近几个 $k_0 T$ 处的量子态外,在 $E-E_F \gg k_0 T$ 处,量子态被电子占据的概率很小,这正是玻耳兹曼分布函数适用的范围。这一点是容易理解的,因为费米统计律与玻耳兹曼统计律的主要差别在于:前者受到泡利不相容原理的限制。而在 $E-E_F \gg k_0 T$ 的条件下,泡利不相容原理失去作用,因而两种统计的结果变成一样了。

$f(E)$ 表示能量为 E 的量子态被电子占据的概率,因而 $1-f(E)$ 就是能量为 E 的量子态不被电子占据的概率,这也就是量子态被空穴占据的概率。故

$$1-f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{k_0 T}\right)}$$

当 $E_F - E \gg k_0 T$ 时,上式分母中的 1 可以略去,若设 $B = \exp\left(-\frac{E_F}{k_0 T}\right)$, 则

$$1-f(E) = B \exp\left(\frac{E}{k_0 T}\right) \quad (3-14)$$

上式称为空穴的玻耳兹曼分布函数。它表明当 $E \ll E_F$ 时,空穴占据能量为 E 的量子态的概率很小,即这些量子态几乎都被电子所占据了。

在半导体中,最常遇到的情况是费米能级 E_F 位于禁带内,而且与导带底或价带顶的距离远大于 $k_0 T$,所以,对导带中的所有量子态来说,被电子占据的概率一般都满足 $f(E) \ll 1$,故半导体导带中的电子分布可以用电子的玻耳兹曼分布函数描写。由于随着能量 E 的增大, $f(E)$ 迅速减小,因此导带中绝大多数电子分布在导带底部附近。同理,对半导体价带中的所有量子态来说,被空穴占据的概率一般都满足 $1-f(E) \ll 1$,故价带中的空穴分布服从空穴的玻耳兹曼分布函数。由于随着能量 E 的增大, $1-f(E)$ 迅速增大,因此价带中绝大多数空穴分布在价带顶部附近。因而式(3-13)和式(3-14)是讨论半导体问题时常用的两个公式。通常把服从玻耳兹曼统计律的电子系统称为非简并性系统,而把服从费米统计律的电子系统称为简并性系统。

3.2.3 导带中的电子浓度和价带中的空穴浓度

现在讨论计算半导体中的载流子浓度问题。和计算状态密度时一样,认为能带中的能级是连续分布的,将能带分成一个个很小的能量间隔来处理。

将导带分为无限多的无限小的能量间隔,则在能量 $E \sim (E+dE)$ 之间有 $dZ = g_c(E)dE$ 个量子态,而电子占据能量为 E 的量子态的概率是 $f(E)$,则在 $E \sim (E+dE)$ 间有 $f(E)g_c(E)dE$ 个被电子占据的量子态,因为每个被占据的量子态上有一个电子,所以在 $E \sim (E+dE)$ 间有 $f(E)g_c(E)dE$ 个电子。然后把所有能量区间中的电子数相加,实际上是从导带底到导带顶对 $f(E)g_c(E)dE$ 进行积分,就得到了能带中的电子总数,再除以半导体的体积,就得到了导带中的电子浓度。图 3-4 中画出了能带、函数 $f(E)$ 、 $g_c(E)$ 、 $g_v(E)$ 、 $1-f(E)$ 以及 $f(E)g_c(E)$ 和 $[1-f(E)]g_v(E)$ 等曲线。在图 3-4(e) 中用阴影线标出的面积就是导带中能量 $E \sim (E+dE)$ 间的电子数,所以 $f(E)g_c(E)$ 曲线与能量轴之间的面积除以半导体的体积,就等于导带的电子浓度。

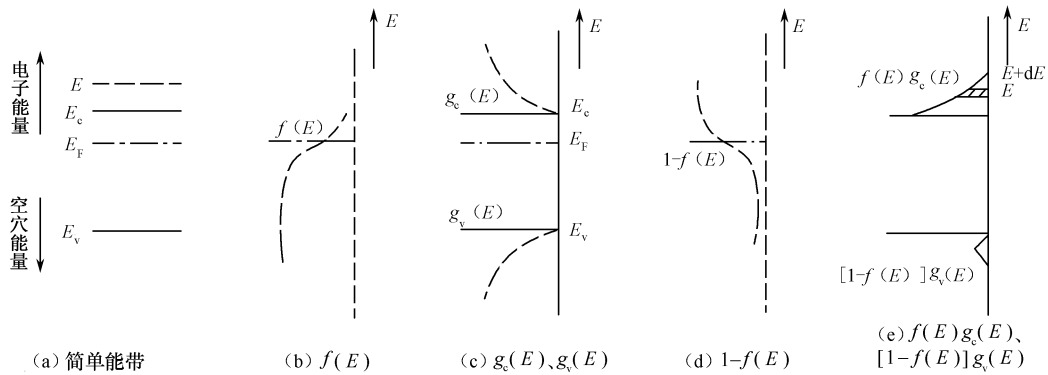


图 3-4 热平衡状态时,半导体中的能带、态密度、费米分布、载流子浓度的示意图

从图 3-4(e)中可明显地看出,导带中的大多数电子是在导带底部附近,而价带中的大多数空穴则在价带顶部附近。在非简并情况下,导带中的电子浓度可计算如下。

在能量 $E \sim (E+dE)$ 间的电子数 dN 为

$$dN = f_B(E) g_c(E) dE$$

把式(3-5)的 $g_c(E)$ 和式(3-13)的 $f_B(E)$ 代入上式,得

$$dN = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{\hbar^3} \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_0 T}\right) (E-E_c)^{1/2} dE$$

或改写成在能量 $E \sim (E+dE)$ 间单位体积中的电子数为

$$dn = \frac{dN}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{\hbar^3} \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_0 T}\right) (E-E_c)^{1/2} dE$$

对上式积分,可算得热平衡状态下非简并半导体的导带电子浓度 n_0 为

$$n_0 = \int_{E_c}^{E'_c} \frac{1}{2\pi^2} \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{\hbar^3} \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_0 T}\right) (E-E_c)^{1/2} dE \quad (3-15)$$

积分上限 E'_c 是导带顶能量。若引入变数 $x = (E-E_c)/(k_0 T)$, 则式(3-15)变为

$$n_0 = \frac{1}{2\pi^2} \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{\hbar^3} (k_0 T)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c-E_F}{k_0 T}\right) \int_0^{x'} x^{1/2} e^{-x} dx \quad (3-16)$$

式中, $x' = (E'_c - E_c)/(k_0 T)$ 。为求解上式,利用如下积分公式

$$\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

式(3-16)中的积分上限是 x' 而不是 ∞ , 因此,它的积分值应小于 $\sqrt{\pi}/2$ 。为了求出式(3-16)中的积分值,先分析 x' 取什么值以及被积函数随 x 的变化情况。一般,导带宽度典型的值是 $1 \sim 2\text{eV}$, 目前对一般半导体器件有兴趣的最高温度为 500K , 故 $k_0 T \approx 0.043\text{eV}$, 因此, x' 至少是 $1/0.043 \approx 23$ 。又从表 3-1 及图 3-5 中看到,被积函数 $x^{1/2} e^{-x}$ 随 x 的增大而迅速减小。所求积分是图 3-5 中曲线下面的面积,不论积分上限取 5、10、23 还是 ∞ , 所得面积都基本相等。因此式(3-16)中的积分上限改为 ∞ 并不影响所得结果。或者也可以这样来理解,因为导带中的电子绝大多数在导带底部附近,按照电子的玻耳兹曼分布函数,电子占据量子态的概率随量子态具有能量的升高而迅速减小,所以从导带顶 E'_c 到能量无限间的电子数极少,计入这部分电子并不影响所得结果。而这样做,在数学处理上却带来了很大的方便。于是,

式(3-16)可以改写为

$$n_0 = \frac{1}{2\pi^2} \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{\hbar^3} (k_0 T)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx$$

表 3-1 $x^{1/2} e^{-x}$ 随 x 的变化

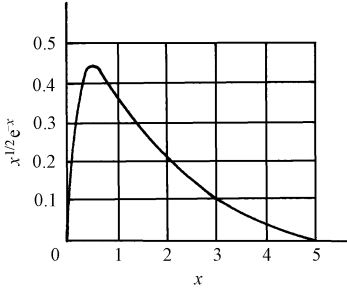


图 3-5 $x^{1/2} e^{-x}$ 随 x 的变化

x	$x^{1/2}$	e^{-x}	$x^{1/2} e^{-x}$
0	0	1.0	0
0.25	0.5	0.78	0.39
0.50	0.7	0.61	0.43
1	1.0	0.37	0.37
2	1.4	0.14	0.20
3	1.7	0.05	0.085
4	2.0	0.018	0.036
5	2.2	0.007	0.015
23	4.8	10^{-10}	4.8×10^{-10}

式中的积分值为 $\sqrt{\pi}/2$, 计算得导带中的电子浓度为

$$n_0 = 2 \left(\frac{m_n^* k_0 T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) \quad (3-17)$$

令

$$N_c = 2 \left(\frac{m_n^* k_0 T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = 2 \frac{(2\pi m_n^* k_0 T)^{3/2}}{\hbar^3} \quad (3-18)$$

则得到

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) \quad (3-19)$$

式中, N_c 称为导带的有效状态密度。显然, $N_c \propto T^{3/2}$, 是温度的函数。而

$$f(E_c) = \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right)$$

是电子占据能量为 E_c 的量子态的概率, 因此式(3-19)可以理解为把导带中所有量子态都集中在导带底 E_c 处, 而它的状态密度为 N_c , 则导带中的电子浓度是 N_c 中有电子占据的量子态数。

同理, 热平衡状态下, 非简并半导体的价带中的空穴浓度 p_0 为

$$p_0 = \int_{E'_v}^{E_v} [1 - f(E)] \frac{g_v(E)}{V} dE \quad (3-20)$$

将式(3-8)、式(3-14)代入式(3-20), 得

$$p_0 = \frac{1}{2\pi^2} \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{\hbar^3} \int_{E'_v}^{E_v} \exp\left(\frac{E - E_F}{k_0 T}\right) (E_v - E)^{1/2} dE \quad (3-21)$$

令 $x = (E_v - E)/(k_0 T)$, 则

$$(E_v - E)^{1/2} = (k_0 T)^{1/2} x^{1/2}$$

$$d(E_v - E) = k_0 T dx$$

与计算导带中电子浓度类似, 可将积分下限 E'_v (价带底) 改为 $-\infty$, 计算可得

$$p_0 = 2 \left(\frac{m_p^* k_0 T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_0 T}\right) \quad (3-22)$$

令

$$N_v = 2 \left(\frac{m_p^* k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = 2 \frac{(2\pi m_p^* k_0 T)^{3/2}}{h^3} \quad (3-23)$$

则得

$$p_0 = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_0 T}\right) \quad (3-24)$$

式中, N_v 称为价带的有效状态密度。显然, $N_v \propto T^{3/2}$, 是温度的函数。而

$$f(E_v) = \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_0 T}\right)$$

是空穴占据能量为 E_v 的量子态的概率。因此式(3-24)可以理解为把价带中的所有量子态都集中在价带顶 E_v 处, 而它的状态密度是 N_v , 则价带中的空穴浓度是 N_v 中有空穴占据的量子态数。

从式(3-19)及式(3-24)看到, 导带中的电子浓度 n_0 和价带中的空穴浓度 p_0 随着温度 T 与费米能级 E_F 的不同而变化, 其中温度的影响, 一方面来源于 N_c 及 N_v ; 另一方面, 也是更主要的来源, 是由于玻耳兹曼分布函数中的指数随温度迅速变化。另外, 费米能级也与温度及半导体中所含杂质的情况密切相关。因此, 在一定温度下, 由于半导体中所含杂质的类型和数量不同, 电子浓度 n_0 及空穴浓度 p_0 也将随之而变化。

3.2.4 载流子浓度乘积 $n_0 p_0$

将式(3-19)和式(3-24)相乘, 得到载流子浓度乘积

$$n_0 p_0 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{k_0 T}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right) \quad (3-25)$$

把 N_c 和 N_v 的表达式代入上式得

$$n_0 p_0 = 4 \left(\frac{k_0}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2} T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right) \quad (3-26)$$

再把 \hbar 和 k_0 的值代入并引入电子质量 m_0 , 则得

$$n_0 p_0 = 2.33 \times 10^{31} \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right)^{3/2} T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right) \quad (3-27)$$

可见, 电子和空穴的浓度乘积和费米能级无关。对一定的半导体材料, 乘积 $n_0 p_0$ 只取决于温度 T , 与所含杂质无关。而在一定温度下, 对不同的半导体材料, 因禁带宽度 E_g 不同, 乘积 $n_0 p_0$ 也将不同。不论是本征半导体还是杂质半导体, 只要是热平衡状态下的非简并半导体, 这个关系式都普遍适用, 在讨论许多实际问题时常常引用。

式(3-25)还说明, 对一定的半导体材料, 在一定的温度下, 乘积 $n_0 p_0$ 是一定的。换言之, 当半导体处于热平衡状态时, 载流子浓度的乘积保持恒定, 如果电子浓度增大, 空穴浓度就要减小; 反之亦然。式(3-19)和式(3-24)是热平衡载流子浓度的普遍表示式。只要确定了费米能级 E_F , 在一定温度 T 时, 半导体导带中的电子浓度、价带中的空穴浓度就可以计算出来。

3.3 本征半导体的载流子浓度



所谓本征半导体, 就是一块没有杂质和缺陷的半导体, 其能带如图 3-6(a) 所示。在热力

学温度零度时,价带中的全部量子态都被电子占据,而导带中的量子态都是空的,也就是说,半导体中的共价键是饱和的、完整的。当半导体的温度 $T > 0\text{K}$ 时,有电子从价带激发到导带去,同时价带中产生了空穴,这就是所谓的本征激发。由于电子和空穴成对产生,导带中的电子浓度 n_0 应等于价带中的空穴浓度 p_0 ,即

$$n_0 = p_0 \quad (3-28)$$

上式就是本征激发情况下的电中性条件。

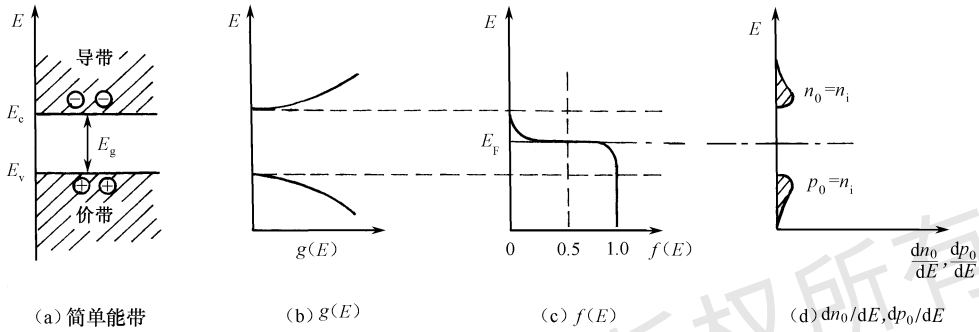


图 3-6 本征半导体^[5]

将式(3-19)和式(3-24)代入式(3-28),就能求得本征半导体的费米能级 E_F ,并用符号 E_i 表示,即

$$N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_0 T}\right)$$

取对数后,解得

$$E_i = E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_0 T}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} \quad (3-29)$$

将 N_c 、 N_v 的表达式代入上式得

$$E_i = E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3k_0 T}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \quad (3-30)$$

对于硅、锗, m_p^*/m_n^* 的值分别为 0.55 和 0.52,而砷化镓的 $m_p^*/m_n^* \approx 7.0$,因此这三种半导体材料的 $\ln(m_p^*/m_n^*)$ 约在 2 以下。于是 E_F 约在禁带中线附近 $1.5k_0 T$ 范围内。在室温 (300K) 下, $k_0 T \approx 0.026\text{eV}$,而硅、锗、砷化镓的禁带宽度约为 1eV,因而式(3-30)中的第二项小得多,所以本征半导体的费米能级 E_i 基本在禁带中线处。但也有例外的情况,如铋化锑室温时的禁带宽度 $E_g \approx 0.17\text{eV}$,而 m_p^*/m_n^* 之值约为 32,于是它的费米能级 E_i 已经远在禁带中线之上。

将式(3-29)代入式(3-19)和式(3-24),得到本征载流子浓度 n_i 为

$$n_i = n_0 = p_0 = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right) \quad (3-31)$$

式中, $E_g = E_c - E_v$ 为禁带宽度。从上式看出,一定的半导体材料,其本征载流子浓度 n_i 随温度的升高而迅速增大;不同的半导体材料,在同一温度 T 时,禁带宽度 E_g 越大,本征载流子浓度 n_i 就越小。图 3-6 (b)、(c)、(d) 分别为本征情况下的 $g(E)$ 、 $f(E)$ 及 dn_0/dE 和 dp_0/dE 。

将式(3-31)和式(3-25)比较得

$$n_0 p_0 = n_i^2 \quad (3-32)$$

这个公式只不过是式(3-25)的另一种表达式而已。它说明,在一定温度下,任何非简并半导体的

热平衡载流子浓度的乘积 $n_0 p_0$ 等于该温度时的本征载流子浓度 n_i 的平方,与所含的杂质无关。因此式(3-32)不仅适用于本征半导体材料,而且适用于非简并的杂质半导体材料。

将 N_c 、 N_v 的表达式代入式(3-31)得

$$n_i = \left[\frac{2(2\pi k_0 T)^{3/2} (m_p^* m_n^*)^{3/4}}{h^3} \right] \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right)$$

代入 h 、 k_0 的数值,并引入电子质量 m_0 ,则

$$n_i = 4.82 \times 10^{15} \times \left(\frac{m_p^* m_n^*}{m_0^2} \right)^{3/4} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right) \quad (3-33)$$

考虑到 E_g 与温度 T 的关系,设 E_g 随温度的变化为 $E_g = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$,代入上式得

$$n_i = 4.82 \times 10^{15} \times \left(\frac{m_p^* m_n^*}{m_0^2} \right)^{3/4} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g(0)}{2k_0 T}\right) \exp\left[\frac{\alpha T}{2k_0 (T + \beta)}\right] \quad (3-34)$$

式中, $E_g(0)$ 为外推至 $T=0K$ 时的禁带宽度。根据式(3-34),给出 $\ln n_i - 1/T$ 关系曲线,基本上是一直线。

可以由实验测定高温下的霍尔系数和电导率,从而得到很宽的温度范围内的本征载流子浓度与温度的关系,作出 $\ln n_i T^{-3/2} - 1/T$ 关系直线,从直线的斜率可求得 $T=0K$ 时的禁带宽度 $E_g(0) = 2k_0 \times \text{斜率}$,得到锗、硅、砷化镓的 $E_g(0)$ 分别为 0.78eV、1.21eV 和 1.53eV,与用光学方法测得的数值相符合。

将锗、硅、砷化镓的 m_p^* 、 m_n^* 、 α 、 β 和 $E_g(0)$ 的数值分别代入式(3-34)中,可以算出锗、硅、砷化镓在一定温度时的本征载流子浓度。表 3-2 列出了锗、硅、砷化镓在室温时由式(3-33)计算得到的本征载流子浓度,表中也给出了室温下 n_i 的测量值,两者基本符合。例如,有人取 300K 时硅的状态密度有效质量 $m_{dn} = 1.18m_0$, $m_{dp} = 0.81m_0$,由式(3-33)计算得到 300K 时硅的 $n_i = 1.06 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$,与实验结果符合。

表 3-2 300K 下锗、硅、砷化镓的本征载流子浓度

各项参数	E_g/eV	$m_n^* (m_{dn})$	$m_p^* (m_{dp})$	N_c/cm^{-3}	N_v/cm^{-3}	n_i/cm^{-3} (计算值)	n_i/cm^{-3} (测量值)
Ge	0.67	$0.56m_0$	$0.29m_0$	1.05×10^{19}	3.9×10^{18}	1.7×10^{13}	2.33×10^{13}
Si	1.12	$1.062m_0$	$0.59m_0$	2.8×10^{19}	1.1×10^{19}	7.8×10^9	1.02×10^{10}
GaAs	1.428	$0.068m_0$	$0.47m_0$	4.5×10^{17}	8.1×10^{18}	2.3×10^6	1.1×10^7

图 3-7 给出锗、硅、砷化镓测量得到的 $\ln n_i - 1/T$ 关系,纵坐标轴上的标度为 n_i 值。

实际上,半导体中总是含有一定量的杂质和缺陷的,在一定温度下,欲使载流子主要来源于本征激发,就要求半导体中的杂质含量不能超过一定限度。例如,室温下,锗的本征载流子浓度为 $2.33 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$,而锗的原子密度是 $4.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$,于是要求杂质含量应该低于 10^{-9} 。对硅在室温下为本征情况,则要求杂质含量应低于 10^{-12} 。对砷化镓在室温下要达到 10^{-15} 以上的纯度才可能是本征情况,这样高的纯度,目前尚未做到。

一般半导体器件中,载流子主要来源于杂质电离,而将本征激发忽略不计。在本征载流子浓度没有超过杂质电离所提供的载流子浓度的温度范围时,如果杂质全部电离,载流子浓度是一定的,器件就能稳定工作。但是随着温度的升高,本征载流子浓度迅速增大。

例如在室温附近,纯硅的温度每升高 8K 左右,本征载流子浓度就增大为原来的约 2 倍。而纯锗的温度每升高 12K 左右,本征载流子浓度就增大为原来的约 2 倍。当温度足够高时,本征激发占主要地位,器件将不能正常工作。因此,每种半导体材料制成的器件都有一定的极限工作温度,超过这一温度后,器件就失效了。例如,一般硅平面管采用室温电阻率为 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 左右的原材料,它是由掺入 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 的施主杂质锑而制成的。在保持载流子主要来源于杂质电离时,要求本征载流子浓度至少比杂质浓度低一个数量级,即不超过 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。如果要求本征载流子浓度不超过 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$,由图 3-7 中查得对应温度为 526K,所以硅器件的极限工作温度是 520K 左右。锗的禁带宽度比硅小,锗器件的极限工作温度比硅低,约为 370K 左右。砷化镓的禁带宽度比硅大,极限工作温度可高达 720K 左右,适用于制造大功率器件。

总之,由于本征载流子浓度随温度而迅速变化,用本征材料制作的器件性能很不稳定,因此制造半导体器件一般都用含有适当杂质的半导体材料。

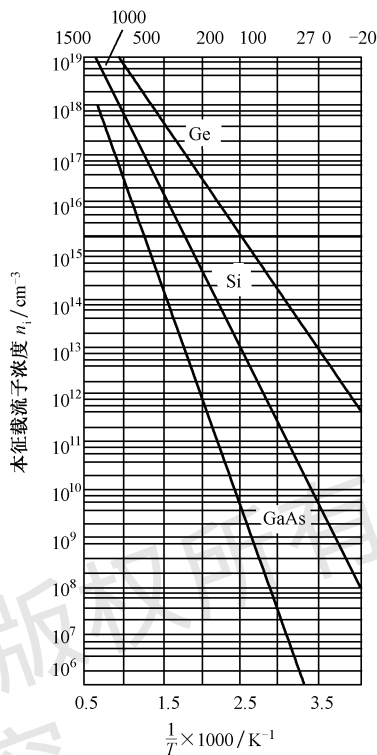


图 3-7 硅、锗、砷化镓的 $\ln n_i - 1/T$ 关系^[5]



3.4 杂质半导体的载流子浓度

3.4.1 杂质能级上的电子和空穴

实际的半导体材料中,总含有一定量的杂质。在杂质只是部分电离的情况下,在一些杂质能级上就有电子占据着。例如,未电离的施主杂质和已电离的受主杂质的杂质能级,都被电子所占据。电子占据杂质能级的概率能否用式(3-10)的费米分布函数决定呢? 回答是否定的。因为杂质能级与能带中的能级是有区别的,能带中的能级可以容纳自旋方向相反的两个电子;而对于施主杂质能级,只能是如下两种情况的一种:①被一个有任一自旋方向的电子所占据;②不接受电子。施主能级不允许同时被自旋方向相反的两个电子所占据,所以不能用式(3-10)来表示电子占据杂质能级的概率。可以证明^[6-7]电子占据施主能级的概率是(见本章 3.7 节)

$$f_D(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g_D} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)} \quad (3-35)$$

空穴占据受主能级的概率是

$$f_A(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g_A} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)} \quad (3-36)$$

式中, g_D 是施主能级的基态简并度, g_A 是受主能级的基态简并度,通常称为简并因子,对锗、

硅、砷化镓等材料, $g_D=2, g_A=4$ 。

由于施主浓度 N_D 和受主浓度 N_A 就是杂质的量子态密度, 而电子和空穴占据杂质能级的概率分别是 $f_D(E)$ 和 $f_A(E)$, 因此可以写出如下公式。

(1) 施主能级上的电子浓度 n_D 为

$$n_D = N_D f_D(E) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{g_D} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)} \quad (3-37)$$

这也是没有电离的施主浓度。

(2) 受主能级上的空穴浓度 p_A 为

$$p_A = N_A f_A(E) = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{g_A} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)} \quad (3-38)$$

这也是没有电离的受主浓度。

(3) 电离施主浓度 n_D^+ 为

$$n_D^+ = N_D - n_D = N_D [1 - f_D(E)] = \frac{N_D}{1 + g_D \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)} \quad (3-39)$$

(4) 电离受主浓度 p_A^- 为

$$p_A^- = N_A - p_A = N_A [1 - f_A(E)] = \frac{N_A}{1 + g_A \exp\left(-\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)} \quad (3-40)$$

从以上几个公式可看出, 杂质能级与费米能级的相对位置明显反映了电子和空穴占据杂质能级的情况。由式(3-37)和式(3-39)得知: 当 $E_D - E_F \gg k_0 T$ 时, $\exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right) \gg 1$, 因而 $n_D \approx 0$, 同时 $n_D^+ \approx N_D$, 即当费米能级远在 E_D 之下时, 可以认为施主杂质几乎全部电离。反之, 当 E_F 远在 E_D 之上时, 施主杂质基本没有电离。当 E_D 与 E_F 重合时, 如取 $g_D=2, n_D=2N_D/3$ 而 $n_D^+=N_D/3$, 即施主杂质有 $1/3$ 电离, 还有 $2/3$ 没有电离。同理, 由式(3-38)及式(3-40)得知: 当 E_F 远在 E_A 之上时, 受主杂质几乎全部电离了; 当 E_F 远在 E_A 之下时, 受主杂质基本没有电离; 当 E_F 等于 E_A 时, 如取 $g_A=4$, 受主杂质有 $1/5$ 电离, 还有 $4/5$ 没有电离。

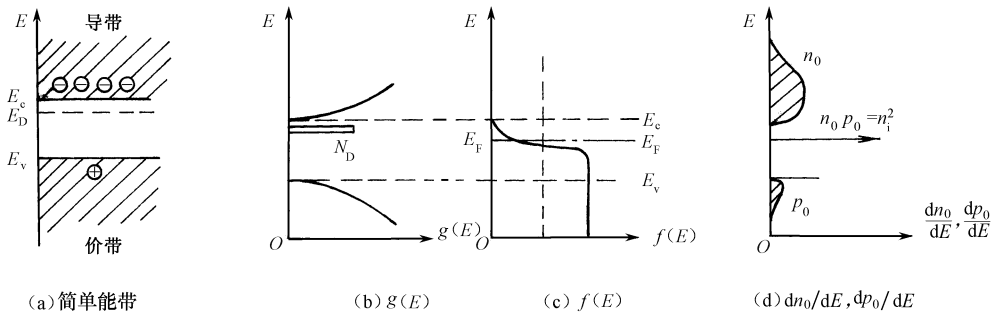
3.4.2 n 型半导体的载流子浓度

杂质半导体的情况比本征半导体复杂得多, 下面以只含一种施主杂质的 n 型半导体为例, 计算它的费米能级与载流子浓度。图 3-8(a) 为它的能带图, 图 3-8(b)、(c)、(d) 还给出了 $g(E)$ 、 $f(E)$ 、 $\frac{dn_0}{dE}$ 和 $\frac{dp_0}{dE}$ 的图形。

由图可知, 电中性条件为

$$n_0 = n_D^+ + p_0 \quad (3-41)$$

等式左边是单位体积中的负电荷数, 实际上为导带中的电子浓度; 等式右边是单位体积中的正电荷数, 实际上是价带中的空穴浓度与电离施主浓度之和。将式(3-19)、式(3-24)和式(3-39)代入式(3-41)并取 $g_D=2$, 得

图 3-8 n 型半导体^[5]

$$N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_0 T}\right) + \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)} \quad (3-42)$$

上式中除 E_F 外,其余各量均为已知,因而在一定温度下可以将 E_F 确定出来。但是由上式求 E_F 的一般解析式还是困难的,下面分别分析不同温度范围的情况。

1. 低温弱电离区^[2]

当温度很低时,大部分施主杂质能级仍为电子所占据,只有很少量的施主杂质发生电离,这少量的电子进入了导带,这种情况称为弱电离。从价带中依靠本征激发跃迁至导带的电子数就更少了,可以忽略不计。换言之,这一情况下导带中的电子全部由电离施主杂质所提供,因此 $p_0 = 0$ 而 $n_0 = n_D^+$,故

$$N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)} \quad (3-43)$$

上式即为杂质电离时的电中性条件。因为 $n_D^+ \ll N_D$, 所以 $\exp\left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right) \gg 1$, 则式(3-43)简化为

$$N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) = \frac{1}{2} N_D \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)$$

取对数后化简得

$$E_F = \frac{E_c + E_D}{2} + \left(\frac{k_0 T}{2}\right) \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right) \quad (3-44)$$

上式就是低温弱电离区费米能级的表达式,它与温度、杂质浓度及掺入何种杂质原子有关。

因为 $N_c \propto T^{3/2}$, 在低温极限 $T \rightarrow 0K$ 时, $\lim_{T \rightarrow 0K} (T \ln T) = 0$, 所以

$$\lim_{T \rightarrow 0K} E_F = \frac{E_c + E_D}{2} \quad (3-45)$$

上式说明,在低温极限 $T \rightarrow 0K$ 时,费米能级位于导带底和施主能级间的中线处。

将费米能级对温度求微商,可以帮助了解在低温弱电离区内费米能级随温度升高而发生的变化,即

$$\frac{dE_F}{dT} = \frac{k_0}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right) + \frac{k_0 T}{2} \frac{d(-\ln 2N_c)}{dT} = \frac{k_0}{2} \left[\ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right) - \frac{3}{2} \right]$$

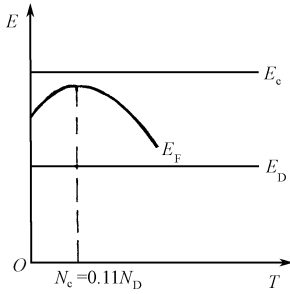


图 3-9 低温弱电离区
 E_F 与 T 的关系

因 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时, $N_c \rightarrow 0$, 故温度从 0K 上升时, dE_F/dT 开始为 $+\infty$, 说明 E_F 上升得很快。然而随着 N_c 的增大(即 T 升高), dE_F/dT 不断减小, 说明 E_F 随 T 的升高而增大的速度变慢。当温度上升到使得 $N_c = \left(\frac{N_D}{2}\right) e^{-3/2} = 0.11N_D$ 时, $dE_F/dT = 0$, 说明 E_F 达到了极值。显然, 杂质含量越高, E_F 达到极值的温度也越高。当温度再上升时, $dE_F/dT < 0$, 即 E_F 开始不断地下降, 图 3-9 示意性地表示了 n 型半导体在低温弱电离区时费米能级随温度的变化关系。

将式(3-44)代入式(3-19), 得到低温弱电离区的电子浓度

$$n_0 = \left(\frac{N_D N_c}{2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_D}{2k_0 T}\right) = \left(\frac{N_D N_c}{2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{2k_0 T}\right) \quad (3-46)$$

式中, $\Delta E_D = E_c - E_D$ 为施主杂质电离能。由于 $N_c \propto T^{3/2}$, 因此在温度很低时, 载流子浓度 $n_0 \propto T^{3/4} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{2k_0 T}\right)$, 随着温度的升高, n_0 呈指数上升。

对式(3-46)取对数得

$$\ln n_0 = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{N_D N_c}{2}\right) - \frac{\Delta E_D}{2k_0 T}$$

在 $\ln n_0 T^{-3/4} - 1/T$ 图中, 上述方程为一直线, 其斜率为 $\Delta E_D/(2k_0)$, 因此可通过实验测定 $n_0 - T$ 关系, 确定出杂质电离能, 从而得到杂质能级的位置。

2. 中间电离区

温度继续升高, 在 $2N_c > N_D$ 后, 式(3-44)中的第二项为负值, 这时 E_F 下降至 $(E_c + E_D)/2$ 以下。当温度升高到使 $E_F = E_D$ 时, 则 $\exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_0 T}\right) = 1$, 施主杂质有 $1/3$ 电离。

3. 强电离区

当温度升高至大部分杂质都电离时, 称为强电离。这时 $n_D^+ \approx N_D$, 于是应有 $\exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_0 T}\right) \ll 1$ 或 $E_D - E_F \gg k_0 T$, 因而费米能级 E_F 位于 E_D 之下。在强电离时, 式(3-42)简化为

$$N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) = N_D \quad (3-47)$$

解得费米能级 E_F 为

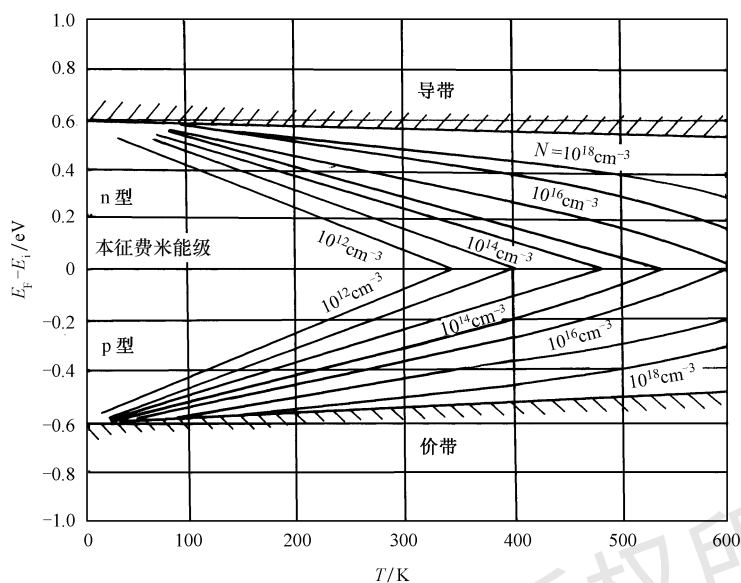
$$E_F = E_c + k_0 T \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) \quad (3-48)$$

可见, 费米能级 E_F 由温度及施主杂质浓度所决定。由于在一般掺杂浓度下 $N_c > N_D$, 因此式(3-48)中的第二项是负的。在一定温度 T 时, N_D 越大, E_F 就越向导带方面靠近。而在 N_D 一定时, 温度越高, E_F 就越向本征费米能级 E_i 方面靠近, 如图 3-10 所示。

在施主杂质全部电离时, 电子浓度 n_0 为

$$n_0 = N_D \quad (3-49)$$

这时, 载流子浓度与温度无关。载流子浓度 n_0 保持等于杂质浓度的这一温度范围称为饱和区。

图 3-10 硅的费米能级与温度及杂质浓度的关系^[5]

下面估算室温时硅中施主杂质达到全部电离时的杂质浓度上限。

当 $(E_D - E_F) \gg k_0 T$ 时, 式(3-37)简化为

$$n_D \approx 2N_D \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right) \quad (3-50)$$

将式(3-48)代入式(3-50)得

$$n_D \approx 2N_D \left(\frac{N_D}{N_c}\right) \exp\left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T}\right) \quad (3-51)$$

令

$$D_- = \left(\frac{2N_D}{N_c}\right) \exp\left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T}\right) \quad (3-52)$$

则

$$n_D \approx D_- - N_D \quad (3-53)$$

由于 N_D 是施主杂质浓度, n_D 是未电离的施主浓度, 因此, D_- 应是未电离施主占施主杂质数的百分比。若施主全部电离的大约标准是 90% 的施主杂质电离了, 那么 D_- 约为 10%。由式(3-52)知, D_- 与温度、杂质浓度和杂质电离能都有关系。所以杂质达到全部电离的温度不仅取决于电离能, 而且和杂质浓度有关。杂质浓度越高, 则达到全部电离的温度就越高。通常所说的室温下杂质全部电离, 实际上忽略了杂质浓度的限制, 当超过某一杂质浓度时, 这一认识就不正确了。例如, 掺磷的 n 型硅, 室温时, $N_c = 2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta E_D = 0.044 \text{ eV}$, $k_0 T = 0.026 \text{ eV}$, 代入式(3-52)得磷杂质全部电离的浓度上限 N_D 为

$$\begin{aligned} N_D &= \left(\frac{D_- N_c}{2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{k_0 T}\right) = \left(\frac{0.1 \times 2.8 \times 10^{19}}{2}\right) \exp\left(-\frac{0.044}{0.026}\right) \\ &= 1.4 \times 10^{18} \times 0.184 \approx 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

在室温时, 硅的本征载流子浓度为 $1.02 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, 当杂质浓度比它至少大 1 个数量级时, 才保持以杂质电离为主。所以对于掺磷的硅, 在室温下, 磷浓度在 $(10^{11} \sim 3 \times 10^{17}) \text{ cm}^{-3}$ 范

围内,可认为硅是以杂质电离为主,而且处于杂质全部电离的饱和区。

由式(3-52)还可以确定杂质全部电离时的温度。将式(3-18)的 N_c 代入并化简取对数后得

$$\left(\frac{\Delta E_D}{k_0}\right)\left(\frac{1}{T}\right) = \left(\frac{3}{2}\right)\ln T + \ln\left(\frac{D_-}{N_D}\right) \frac{(2\pi k_0 m_n^*)^{3/2}}{h^3} \quad (3-54)$$

利用上述关系式,对不同的 ΔE_D 和 N_D ,可以决定杂质基本上全部电离(90%)所需的温度。

4. 过渡区

当半导体处于饱和区与完全本征激发之间时,称为过渡区。这时导带中的电子一部分来源于全部电离的杂质,另一部分则由本征激发提供,价带中产生了一定量的空穴。于是电中性条件是

$$n_0 = N_D + p_0 \quad (3-55)$$

n_0 是导带中的电子浓度, p_0 是价带中的空穴浓度, N_D 是已全部电离的杂质浓度。

为了处理方便起见,利用本征激发时 $n_0 = p_0 = n_i$ 及 $E_F = E_i$ 的关系,将式(3-19)改写如下。

因为 $n_i = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_i}{k_0 T}\right)$, 所以, $N_c = n_i \exp\left(\frac{E_c - E_i}{k_0 T}\right)$, 代入式(3-19), 得

$$n_0 = n_i \exp\left(-\frac{E_i - E_F}{k_0 T}\right) \quad (3-56)$$

同理得

$$p_0 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_0 T}\right) \quad (3-57)$$

将式(3-56)及式(3-57)代入式(3-55), 得

$$N_D = n_i \left[\exp\left(\frac{E_F - E_i}{k_0 T}\right) - \exp\left(-\frac{E_F - E_i}{k_0 T}\right) \right] = 2n_i \operatorname{sh}\left(\frac{E_F - E_i}{k_0 T}\right)$$

解之, 得

$$E_F = E_i + k_0 T \operatorname{arsh}\left(\frac{N_D}{2n_i}\right) \quad (3-58)$$

在一定温度时, 若已知 n_i 及 N_D , 就能算出 $\operatorname{arsh}[N_D/(2n_i)]$, 从而算得 $(E_F - E_i)$ 。当 $N_D/(2n_i)$ 很小时, $E_F - E_i$ 也很小, 即 E_F 接近于 E_i , 半导体接近于本征激发情况; 当 $N_D/(2n_i)$ 增大时, 则 $E_F - E_i$ 也增大, 向饱和区方面接近。

过渡区的载流子浓度 n_0 及 p_0 可按如下方法计算, 解联立方程[式(3-55)和式(3-32)], 即

$$\begin{cases} p_0 = n_0 - N_D \\ n_0 p_0 = n_i^2 \end{cases}$$

消去 p_0 , 得

$$n_0^2 - N_D n_0 - n_i^2 = 0 \quad (3-59)$$

解得

$$n_0 = \frac{N_D + (N_D^2 + 4n_i^2)^{1/2}}{2} = \frac{N_D}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4n_i^2}{N_D^2} \right)^{1/2} \right] \quad (3-60)$$

n_0 的另一根无用。再由式(3-32)解得 p_0 为

$$p_0 = \frac{n_i^2}{n_0} = \left(\frac{2n_i^2}{N_D} \right) \left[1 + \left(1 + \frac{4n_i^2}{N_D^2} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (3-61)$$

式(3-60)及式(3-61)就是过渡区的载流子浓度公式。当 $N_D \gg n_i$ 时,则 $4n_i^2/N_D^2 \ll 1$,这时

$$\left(1 + \frac{4n_i^2}{N_D^2}\right)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2} \frac{4n_i^2}{N_D^2} + \dots \quad (3-62)$$

略去更高次项,将上述展开式代入式(3-60),得

$$n_0 = N_D + \frac{n_i^2}{N_D} \quad (3-63)$$

而

$$p_0 = n_0 - N_D = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (3-64)$$

比较以上两式,可见电子浓度比空穴浓度大得多,这时半导体在过渡区内更接近饱和区的一边。例如,室温时,硅的 $n_i = 1.02 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$,若施主浓度 $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,则 p_0 约为 $1.05 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$,而电子浓度 $n_0 = N_D + n_i^2/N_D \approx N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,电子浓度比空穴浓度大十几个数量级。这时,电子称为多数载流子,空穴称为少数载流子。后者的数量虽然很少,它在半导体器件工作中却起着极其重要的作用。

当 $N_D \ll n_i$ 时

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{N_D}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4n_i^2}{N_D^2} \right)^{1/2} \right] = \frac{N_D}{2} + \frac{1}{2} \left[4n_i^2 \left(1 + \frac{N_D^2}{4n_i^2} \right) \right]^{1/2} \\ &= \frac{N_D}{2} + n_i \left(1 + \frac{N_D^2}{4n_i^2} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (3-65)$$

因为 $N_D \ll n_i$ 时, $N_D^2/4n_i^2 \ll 1$,所以

$$n_0 = \frac{N_D}{2} + n_i, \quad p_0 = -\frac{N_D}{2} + n_i \quad (3-66)$$

以上两式表明 n_0 和 p_0 数量相近,都趋于 n_i 。这是过渡区内更接近于本征激发一边的情况。

5. 高温本征激发区

继续升高温度,使本征激发产生的本征载流子数远多于杂质电离产生的载流子数,即 $n_0 \gg N_D, p_0 \gg N_D$,这时电中性条件是 $n_0 = p_0$ 。这种情况与未掺杂的本征半导体情形一样,因此称为杂质半导体进入本征激发区。这时,费米能级 E_F 接近禁带中线,而载流子浓度随温度的升高而迅速增大。显然,杂质浓度越高,达到本征激发起主要作用的温度也越高。例如,硅中施主浓度 $N_D < 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 时,在室温下就是本征激发起主要作用了(因室温下硅的本征载流子浓度为 $1.02 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)。当 $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 时,则本征激发起主要作用的温度高达 800K 以上。

图 3-11 是 n 型硅的电子浓度与温度的关系曲线。可见,在低温时,电子浓度随温度的升高而增大。温度升到 100K 时,杂质全部电离,温度高于 500K 后,本征激发开始起主要作用。所以温度在 100~500K 之间杂质全部电离,载流子浓度基本上就是杂质浓度。

【例题】 设 n 型硅的施主浓度分别为 $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 及 10^{12} cm^{-3} ,试计算 500K 时电子浓度和空穴浓度(n_0 和 p_0)。

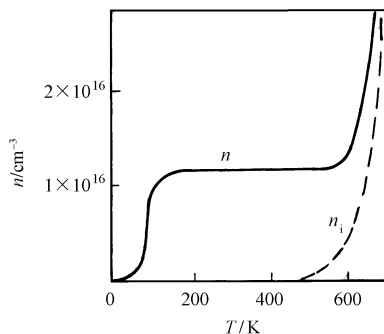


图 3-11 n 型硅的电子浓度与温度的关系^[8,9]曲线

解:由上面提及的联立方程解得

$$n_0 = \frac{N_D + (N_D^2 + 4n_i^2)^{1/2}}{2}, \quad p_0 = \frac{n_i^2}{n_0}$$

由图 3-7 查得 500K 时,硅的本征载流子浓度 $n_i = 3.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 将其和 N_D 的值代入上面两根中得:

当 $N_D = 1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 时, $n_0 \approx 4.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $p_0 = 2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。可见杂质浓度与本征载流子浓度差不多相等时,电子和空穴数目差别不显著,杂质导电特性已不很明显。

当 $N_D = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 时, $n_0 \approx n_i = 3.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $p_0 = 3.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 即 $n_0 = p_0$ 。这时掺杂浓度为 $N_D = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 的 n 型硅,在 500K 时已进入本征区。

6. p 型半导体的载流子浓度

对只含一种受主杂质的 p 型半导体进行类似的讨论,可以得到一系列公式(取 $g_A = 4$)。

低温弱电离区:

$$E_F = \frac{E_v + E_A}{2} - \left(\frac{k_0 T}{2} \right) \ln \left(\frac{N_A}{4N_v} \right) \quad (3-67)$$

$$p_0 = \left(\frac{N_A N_v}{4} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\Delta E_A}{2k_0 T} \right) \quad (3-68)$$

强电离(饱和区):

$$E_F = E_v - k_0 T \ln \frac{N_A}{N_v} \quad (3-69)$$

$$p_0 = N_A \quad (3-70)$$

$$p_A = D_+ N_A \quad (3-71)$$

$$D_+ = \left(\frac{4N_A}{N_v} \right) \exp \left(\frac{\Delta E_A}{k_0 T} \right) \quad (3-72)$$

过渡区:

$$E_F = E_i - k_0 T \text{Arsh} \left(\frac{N_A}{2n_i} \right) \quad (3-73)$$

$$p_0 = \left(\frac{N_A}{2} \right) \left[1 + \left(1 + \frac{4n_i^2}{N_A^2} \right)^{1/2} \right] \quad (3-74)$$

$$n_0 = \left(\frac{2n_i^2}{N_A} \right) \left[1 + \left(1 + \frac{4n_i^2}{N_A^2} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (3-75)$$

其中 D_+ 是未电离受主杂质的百分数。其余符号均按前面规定。图 3-12 是 p 型半导体的简单能带、 $g(E)$ 、 $f(E)$ 、 $\frac{dp_0}{dE}$ 和 $\frac{dn_0}{dE}$ 的图。

从本节的讨论中看到,掺有某种杂质的半导体的载流子浓度和费米能级由温度和杂质浓度所决定。对于杂质浓度一定的半导体,随着温度的升高,载流子则是从以杂质电离为主要来源过渡到以本征激发为主要来源的过程,相应地,费米能级则从位于杂质能级附近逐渐移近禁带中线处。譬如 n 型半导体,在低温弱电离区时,导带中的电子是从施主杂质电离产生的;随着温度的升高,导带中的电子浓度增大,而费米能级则从施主能级以上往下降到施主能级以下;当 E_F 下降到 E_D 以下若干 $k_0 T$ 时,施主杂质全部电离,导带中的电子浓度等于施主浓度,

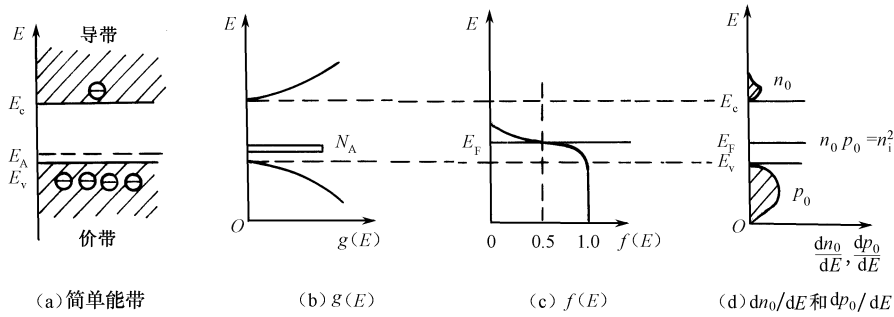


图 3-12 p 型半导体的能带

处于饱和区；再升高温度，杂质电离已经不能增加电子数，但本征激发产生的电子迅速增加，半导体进入过渡区，这时导带中的电子由数量级相近的本征激发部分和杂质电离部分组成，而费米能级则继续下降；当温度再升高时，本征激发成为载流子的主要来源，载流子浓度急剧上升，而费米能级下降到禁带中线处，这时就是典型的本征激发。对于 p 型半导体，有相似的讨论，在受主浓度一定时，随着温度的升高，费米能级从受主能级以下逐渐上升到禁带中线处，而载流子则从以受主电离为主要来源转化到以本征激发为主要来源。当温度一定时，费米能级的位置由杂质浓度所决定，例如 n 型半导体，随着施主浓度 N_D 的增大，费米能级从禁带中线逐渐移向导带底方向。对于 p 型半导体，随着受主浓度的增大，费米能级从禁带中线逐渐移向价带顶部附近。这说明，在杂质半导体中，费米能级的位置不但反映了半导体的导电类型，而且反映了半导体的掺杂水平。对于 n 型半导体，费米能级位于禁带中线以上， N_D 越大，费米能级位置越高。对于 p 型半导体，费米能级位于中线以下， N_A 越大，费米能级位置越低。图 3-13 表示了 5 种不同掺杂情况的半导体的费米能级位置，从左到右，由强 p 型到强 n 型， E_F 位置逐渐升高。图上也示意性地画出了它们的能带中电子的填充情况。

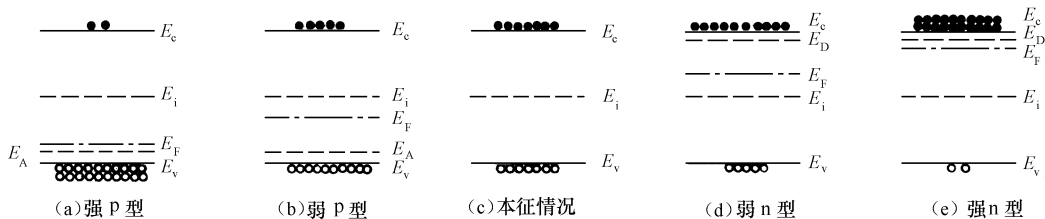


图 3-13 不同掺杂情况下的半导体的费米能级

强 p 型半导体中， N_A 大，导带中电子最少，价带中电子也最少。故可以说，强 p 型半导体中，电子填充能带的水平最低， E_F 也最低；弱 p 型半导体中，导带及价带中电子稍多，能带被电子填充的水平也稍高， E_F 也升高了；本征半导体，无掺杂，导带和价带中的载流子一样多；弱 n 型半导体中，导带及价带中的电子更多了，能带被电子填充的水平也更高， E_F 升到禁带中线以上；强 n 型半导体中，导带及价带中的电子最多，能带被电子填充的水平最高， E_F 也最高。

在一定温度下，根据式(3-60)、式(3-61)及式(3-74)、式(3-75)画出室温下硅中载流子浓度与杂质浓度的关系曲线，如图 3-14 所示。可以看出，当杂质浓度小于 n_i 时， n_0 和 p_0 都等于 n_i ，材料是本征的；当杂质浓度大于 n_i 时，多数载流子随杂质浓度的增大而增加，少数载流子随杂质浓度的增大而减少，当然，两者之间应满足 $n_0 p_0 = n_i^2$ 的关系。图中右边是 n 型半导体，左

边是 p 型半导体。 n_{n0} 、 p_{n0} 分别表示 n 型半导体中的电子和空穴, n_{p0} 、 p_{p0} 分别表示 p 型半导体中的电子和空穴。

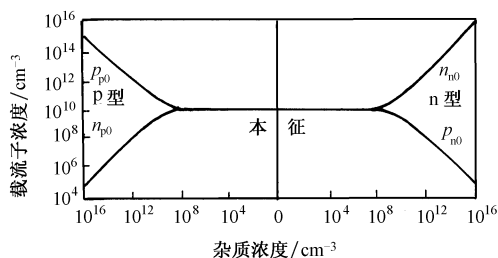


图 3-14 硅中载流子浓度与杂质浓度的关系曲线

7. 少数载流子浓度

n 型半导体中的电子和 p 型半导体中的空穴称为多数载流子(简称多子), 它们和杂质浓度及温度之间的关系已经在前面分析过了。而 n 型半导体中的空穴和 p 型半导体中的电子称为少数载流子(简称少子)。下面给出在强电离情况下, 少子浓度与杂质浓度及温度的关系。

(1) n 型半导体: 多子浓度 $n_{n0} = N_D$ 。由 $n_{n0} p_{n0} = n_i^2$ 关系, 得到少子浓度 p_{n0} 为

$$p_{n0} = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (3-76)$$

(2) p 型半导体: 多子浓度 $p_{p0} = N_A$ 。少子浓度 n_{p0} 为

$$n_{p0} = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (3-77)$$

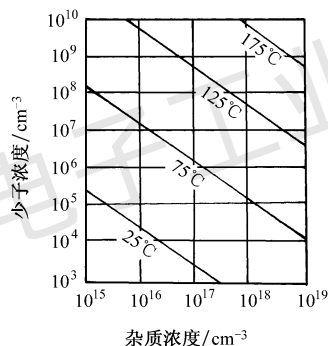


图 3-15 硅中少子浓度与杂质浓度及温度的关系

从式(3-76)和式(3-77)中可看到, 少子浓度和本征载流子浓度 n_i 的平方成正比, 而和多子浓度成反比。因为多子浓度在饱和区的温度范围内是不变的, 而本征载流子浓度 $n_i^2 \propto T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right)$, 所以少子浓度将随着温度的升高而迅速增大。

利用式(3-76)和式(3-77), 以及图 3-7 中 n_i 与 T 的关系曲线, 可以得到少子浓度与杂质浓度及温度的关系, 图 3-15 表示了硅中少子浓度与杂质浓度及温度的关系。

3.5 一般情况下的载流子统计分布



在式(3-19)和式(3-24)中, 电子浓度 n_0 及空穴浓度 p_0 都是用费米能级 E_F 和温度 T 表示出来的, 通常把温度 T 作为已知数, 因此这两个方程式中还含有 n_0 、 p_0 和 E_F 三个未知数。为了求得它们, 还应再增加一个方程式。从 3.3 节及 3.4 节中看到这第三个方程式就是在具体情况下的电中性条件(或称为电荷中性方程式)。无论是在本征情况下还是在只含一种杂质的情况下, 都利用电中性条件求得费米能级 E_F , 然后确定本征情况下或只含一种杂质的情况下的载流子统计分布(也就是确定出导带中的电子浓度、价带中的空穴浓度及杂质能级上的电子浓度等)。

因此,对于半导体中同时含有施主杂质和受主杂质的一般情况,要确定其载流子的统计分布,也必须建立一般情况下的电中性条件。现推导如下。

半导体中的空间电荷密度是半导体中任一点附近单位体积中的净电荷数,可以用其中所含有的导带电子、价带空穴、电离施主、电离受主这4种电荷计算出来。

若单位体积中有 n 个导带电子,每个电子具有电荷 $-q$,故单位体积中导带电子贡献的电荷是 $-nq$;类似地,每单位体积中有 p 个空穴,每个空穴有电荷 $+q$,因此空穴贡献的电荷是 $+pq$;电离施主浓度为 n_D^+ ,每个电离施主有电荷 $+q$,它们贡献的电荷是 $+n_D^+q$;电离受主浓度为 p_A^- ,每个电离受主有电荷 $-q$,它们贡献的电荷是 $-qp_A^-$ 。将它们相加就得到净空间电荷密度 ρ 为

$$\rho = q(p + n_D^+ - n - p_A^-) \quad (3-78)$$

在热平衡状态时,上式为

$$\rho_0 = q(p_0 + n_D^+ - n_0 - p_A^-) \quad (3-79)$$

若半导体是电中性的,而且杂质均匀分布,则空间电荷必须处处为零。在热平衡状态时,即 $\rho_0 = 0$,因此得

$$p_0 + n_D^+ = n_0 + p_A^- \quad (3-80)$$

这就是同时含有一种施主杂质和一种受主杂质情况下的电中性条件。它的意义是半导体中单位体积内的正电荷数(价带中的空穴浓度与电离施主杂质浓度之和)等于单位体积中的负电荷数(导带中的电子浓度与电离受主杂质浓度之和)。

当半导体中存在若干施主杂质和若干受主杂质时,电中性条件显然是

$$p_0 + \sum_j n_{Dj}^+ = n_0 + \sum_i p_{Ai}^- \quad (3-81)$$

式中, \sum_j 、 \sum_i 分别表示对各种电离施主杂质及各种电离受主杂质求和,方程式的意义和式(3-80)相同。

下面讨论式(3-80)。因为 $n_D^+ = N_D - n_D$, $p_A^- = N_A - p_A$,代入式(3-80),得到

$$p_0 + N_D + p_A = n_0 + N_A + n_D \quad (3-82)$$

将式(3-19)、式(3-24)、式(3-37)及式(3-38)代入式(3-82),仍取 $g_D = 2$, $g_A = 4$,得到

$$\begin{aligned} & N_D + N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_0 T}\right) + \frac{N_A}{1 + \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{k_0 T}\right)} \\ &= N_A + N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) + \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)} \end{aligned} \quad (3-83)$$

对一定的半导体,上式中的参数 N_A 、 N_D 、 E_c 、 E_v 、 E_A 和 E_D 是已知的。在一定温度下, N_c 、 N_v 也可以计算得到,于是上式中的变数仅是 E_F 及 T ,故式(3-83)中隐含着 E_F 与 T 的函数关系。因此,如能利用这一关系确定出 E_F ,则对于半导体同时含施主杂质和受主杂质的一般情况,导带中的电子、价带中的空穴以及杂质能级上的电子的统计分布问题就完全确定。

然而,要想利用式(3-83)得到 E_F 的解析表达式是困难的,这可以通过如下方式看出。定义一个变数 $Z = \exp\left(\frac{E_F}{k_0 T}\right)$,代入式(3-83),得到 Z 的4次代数方程式。这个方程式显然有解,但求解很复杂,以致实际上无法采用。现在由式(3-83)求 E_F 有两种方法:一种是利用电子计

算机技术计算 E_F ^[10]; 另一种是用图解法^[2,4,11], 它是在一定温度下, 把式(3-83)中等号左边部分及等号右边部分分别作出关于 E_F 的函数曲线, 由这两条曲线的交点可以定出该温度时的 E_F 值。

当式(3-83)中的某些项可以忽略时, 求解费米能级 E_F 的问题就变得简单, 事实上, 在前面两节中所讨论的情况就可以作为它的特例看待。现在再考虑含少量受主杂质的 n 型半导体 (即 $N_D > N_A$ 的半导体) 的情况。

(1) 在温度很低时, 施主杂质电离很弱。又因为禁带宽度一般比杂质电离能大得多, 所以本征激发作用可忽略不计。而施主未完全电离, 说明 E_F 在施主能级 E_D 附近而远在受主能级 E_A 之上, 故可以认为受主能级 E_A 完全被电子所填充。

由式(3-82), 因 $p_0 = 0, p_A = 0$, 得到

$$N_D = n_0 + N_A + n_D \quad (3-84)$$

这个公式的意义是: 施主能级上的电子, 一部分用于填充受主能级, 一部分被激发到导带中, 还有一部分留在施主能级上。也可以说, 电离施主的正电荷数等于导带电子与受主负电荷之和。

将 n_D 的表示式代入式(3-84)中, 得

$$n_0 = N_D - N_A - \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)}$$

用 $1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)$ 乘上式等号两边的各项, 得

$$n_0 \left[1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right) \right] = (N_D - N_A) \left[1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right) \right] - N_D$$

再用 $N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right)$ 乘各项, 得

$$\begin{aligned} & n_0 N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) + \frac{1}{2} n_0 N_c \exp\left(\frac{E_D - E_c}{k_0 T}\right) \\ &= (N_D - N_A) N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) + \frac{1}{2} N_c (N_D - N_A) \exp\left(\frac{E_D - E_c}{k_0 T}\right) - N_D N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) \end{aligned}$$

但是

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right)$$

又设

$$N'_c = \frac{1}{2} N_c \exp\left(\frac{E_D - E_c}{k_0 T}\right) = \frac{1}{2} N_c \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{k_0 T}\right)$$

则可得

$$n_0^2 + (N'_c + N_A) n_0 - N'_c (N_D - N_A) = 0$$

解得

$$n_0 = -\frac{N'_c + N_A}{2} + \frac{[(N'_c + N_A)^2 + 4N'_c(N_D - N_A)]^{1/2}}{2} \quad (3-85)$$

另一负根无用。上式就是施主杂质未完全电离情况下载流子浓度的普遍公式。对此式再讨论如下两种情况。

① 极低温时, N'_c 很小, 而 N_A 很大, 即 $N'_c \ll N_A$, 则得

$$n_0 = \frac{N'_c (N_D - N_A)}{N_A} = \frac{(N_D - N_A) N_c}{2 N_A} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{k_0 T}\right) \quad (3-86)$$

上式表明在低温弱电离区内,导带中的电子浓度与 $(N_D - N_A)$ 以及导带底有效状态密度 N_c 都成正比关系,并随温度的升高而按指数增大。将式(3-86)和式(3-19)结合,解得费米能级为

$$E_F = E_D + k_0 T \ln \left(\frac{N_D - N_A}{2N_A} \right) \quad (3-87)$$

因为 $N_D > N_A$,若 $N_D - N_A > 2N_A$,则从上式可知 $E_F > E_D$,即 E_F 在 E_D 之上。又当 $T \rightarrow 0K$ 时, $E_F \rightarrow E_D$,即 E_F 与 E_D 重合。

② 在低温下,但施主浓度 N_D 比受主浓度 N_A 大得多,即 $N_A \ll N'_c \ll N_D$ 。从式(3-85)得

$$n_0 = (N_D N'_c)^{1/2} = \left(\frac{N_D N_c}{2} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\Delta E_D}{2k_0 T} \right) \quad (3-88)$$

而费米能级 E_F 为

$$E_F = \frac{E_c + E_D}{2} + \left(\frac{k_0 T}{2} \right) \ln \left(\frac{N_D}{2N_c} \right) \quad (3-89)$$

上式表明,当 $N_D < 2N_c$ 时, E_F 在 E_D 和 E_c 之间的中线以下;当 $N_D > 2N_c$ 时, E_F 位于 E_D 和 E_c 之间的中线上,甚至可以接近导带底 E_c 或到 E_c 以上,这时半导体处于简并状况。

利用式(3-86)和式(3-88)所作的 $\ln n_0 - 1/T$ 关系曲线基本上是一直线,其斜率分别为 $\Delta E_D/k_0$ 或 $\Delta E_D/(2k_0)$,这也是获得施主杂质电离能的一种重要方法。

式(3-86)和式(3-88)还表明,当温度趋于热力学零度时,导带电子浓度趋于零。但是实验结果表明,在热力学零度附近,半导体还具有一定的导电能力,这和半导体发生简并时的杂质带导电有关。

(2) 当温度升高时,施主电离程度增大,导带中的电子数增加,如果受主杂质很少,即 $N_A \ll N_D$,则当 n 增大到使 $n \gg N_A$ 时, N_A 便可忽略,这种情况就与3.4节中所讨论的一样。所以,如有少量受主存在,当温度升高到杂质弱电离区以外时,受主杂质已不产生显著作用。

(3) 当温度升高到使 E_F 降到 E_D 之下,且满足 $E_D - E_F \gg k_0 T$ 的条件时,施主杂质全部电离,由式(3-84)得

$$n_0 = N_D - N_A \quad (3-90)$$

这时,受主能级完全被电子填充。如果受主杂质很少,即 $N_A \ll N_D$,则 $n_0 \approx N_D$;如果受主杂质不能忽略,则 $n_0 = N_D - N_A$,这就是杂质的补偿作用,导带中的电子浓度取决于两种杂质浓度之差,与温度无关,半导体进入饱和区,由式(3-90)得费米能级为

$$E_F = E_c + k_0 T \ln \left(\frac{N_D - N_A}{N_c} \right) \quad (3-91)$$

(4) 式(3-90)只适用于 $N_D - N_A \gg n_i$ 的情况。如果 $N_D - N_A$ 与 n_i 数值相近,或温度升高使两种杂质浓度之差与该温度时的 n_i 相近,则本征激发不可忽略。这时电中性条件为导带电子和电离受主的负电荷应等于价带空穴与电离施主的正电荷,即

$$n_0 + N_A = p_0 + N_D \quad (3-92)$$

将上式与 $n_0 p_0 = n_i^2$ 联立解,得到热平衡状态时n型半导体的电子浓度为

$$n_0 = \frac{N_D - N_A}{2} + \frac{[(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2]^{1/2}}{2} \quad (3-93)$$

故 p_0 为

$$p_0 = -\frac{N_D - N_A}{2} + \frac{[(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2]^{1/2}}{2} \quad (3-94)$$

将式(3-56)代入式(3-93)解得费米能级为

$$E_F = E_i + k_0 T \ln \left\{ \frac{(N_D - N_A) + [(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2]^{1/2}}{2n_i} \right\} \quad (3-95)$$

当达到本征区时, $E_F = E_i$ 。

(5) 对于含有施主杂质的 p 型半导体, 进行类似的讨论, 得到如下一系列公式。

在低温弱电离区

$$\begin{cases} p_0 = \frac{(N_A - N_D)N_v}{4N_D} \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{k_0 T}\right) \end{cases} \quad (3-96)$$

$$\begin{cases} E_F = E_A - k_0 T \ln\left(\frac{N_A - N_D}{4N_D}\right) \end{cases} \quad (3-97)$$

$$\begin{cases} p_0 = \left(\frac{N_A N_v}{4}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{k_0 T}\right) \end{cases} \quad (3-98)$$

$$\begin{cases} E_F = \frac{E_v + E_A}{2} - \left(\frac{k_0 T}{2}\right) \ln\left(\frac{N_A}{4N_v}\right) \end{cases} \quad (3-99)$$

当 $N_A - N_D \gg n_i$, 受主杂质全部电离时, 则 $p_0 \gg n_0$, 有

$$\begin{cases} p_0 = N_A - N_D \end{cases} \quad (3-100)$$

$$\begin{cases} E_F = E_v - k_0 T \ln\left(\frac{N_A - N_D}{N_v}\right) \end{cases} \quad (3-101)$$

当本征激发不可忽略时, 由

$$\begin{cases} p_0 + N_D = n_0 + N_A \\ n_0 p_0 = n_i^2 \end{cases}$$

联立解得

$$\begin{cases} p_0 = \frac{N_A - N_D}{2} + \frac{[(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2]^{1/2}}{2} \end{cases} \quad (3-102)$$

$$\begin{cases} n_0 = -\frac{N_A - N_D}{2} + \frac{[(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2]^{1/2}}{2} \end{cases} \quad (3-103)$$

$$E_F = E_i - k_0 T \ln \left\{ \frac{(N_A - N_D) + [(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2]^{1/2}}{2n_i} \right\} \quad (3-104)$$

最后, 还须指出几点。

① 图 3-10 所表示的不同杂质浓度下硅的费米能级与温度的关系曲线, 完全适用于本节情况, 只需将图中的 N_D 及 N_A 分别用 $(N_D - N_A)$ 及 $(N_A - N_D)$ 代替。事实上, 利用式(3-93)和式(3-102)及式(3-56)和式(3-57), 对一定的有效杂质浓度计算费米能级在禁带中的位置与温度的关系, 就能得到图 3-10 中的曲线。

② 计算少子浓度的式(3-76)和式(3-77), 在本节中将变为

$$p_{n0} = \frac{n_i^2}{N_D - N_A} \quad (3-105)$$

$$n_{p0} = \frac{n_i^2}{N_A - N_D} \quad (3-106)$$

③ 图 3-15 所表示的不同温度下少子浓度与杂质浓度的关系曲线, 只须将 N_D 及 N_A 分别用 $(N_D - N_A)$ 及 $(N_A - N_D)$ 代替, 就完全适用于本节情况。



3.6 简并半导体^[2,5]

n 型半导体处于饱和区时,其费米能级为

$$E_F = E_c + k_0 T \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) \quad (N_A = 0)$$

$$E_F = E_c + k_0 T \ln\left(\frac{N_D - N_A}{N_c}\right) \quad (N_A \neq 0)$$

由于一般情况下 $N_D < N_c$ 或 $(N_D - N_A) < N_c$, 因此半导体的费米能级在导带底 E_c 之下, 处于禁带中。但是当 $N_D \geq N_c$ 及 $(N_D - N_A) \geq N_c$ 时, E_F 将与 E_c 重合或在 E_c 之上, 也就是说费米能级 E_F 进入了导带。在低温弱电离区, 费米能级 E_F 随温度的升高而增大至一极大值后就不断减小从而趋近禁带中线, 如果这一极大值进入了导带, 则 E_F 进入了导带。对于 p 型半导体进行类似分析, 费米能级 E_F 也会低于价带顶, 处于价带中。根据费米能级的意义知道, 若费米能级进入了导带, 则一方面说明 n 型杂质掺杂水平很高(即 N_D 很大), 另一方面说明导带底部附近的量子态基本上已被电子所占据。若 E_F 进入了价带, 则说明 p 型杂质掺杂水平很高(即 N_A 很大), 以及价带顶部附近的量子态基本上已被空穴所占据。导带中的电子已经很多, $f(E) \ll 1$ 的条件不能成立; 而价带中的空穴也很多, $[1 - f(E)] \ll 1$ 的条件也不能满足了, 必须考虑泡利不相容原理的作用。这时不能再应用玻耳兹曼分布函数, 而必须用费米分布函数来分析导带中的电子及价带中的空穴的统计分布问题。这种情况称为载流子的简并化, 发生载流子简并化的半导体称为简并半导体。简并半导体的性质与非简并半导体的性质是很不相同的^[12], 本节只限于考虑简并半导体载流子统计分布的问题。

3.6.1 简并半导体的载流子浓度

在前几节的讨论中, 认为费米能级 E_F 在禁带中, 而且 $E_c - E_F \gg k_0 T$ 或 $E_F - E_v \gg k_0 T$ 。这时导带电子和价带空穴服从玻耳兹曼分布, 它们的浓度为

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right), \quad p_0 = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_0 T}\right)$$

但是, 当 E_F 非常接近或进入导带时, $E_c - E_F \gg k_0 T$ 的条件不满足, 这时导带的电子浓度必须用费米分布函数计算, 于是简并半导体的电子浓度 n_0 为

$$n_0 = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_0 T}\right)} dE \quad (3-107)$$

令

$$N_c = 2 \left(\frac{m_n^* k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{2(2\pi m_n^* k_0 T)^{3/2}}{h^3}, \quad x = \frac{E - E_c}{k_0 T}, \quad \xi = \frac{E_F - E_c}{k_0 T}$$

则

$$n_0 = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{1 + e^{x-\xi}} dx \quad (3-108)$$

其中积分

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{1 + e^{x-\xi}} dx = F_{1/2}(\xi) = F_{1/2}\left(\frac{E_F - E_c}{k_0 T}\right) \quad (3-109)$$

称为费米积分,用 $F_{1/2}(\xi)$ 表示。因而, n_0 可写为

$$n_0 = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\xi) = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_F - E_c}{k_0 T}\right) \quad (3-110)$$

图 3-16 给出了费米积分 $F_{1/2}(\xi)$ 与 ξ 的函数关系。对给定的 ξ 值,查图可找出 $F_{1/2}(\xi)$ 。

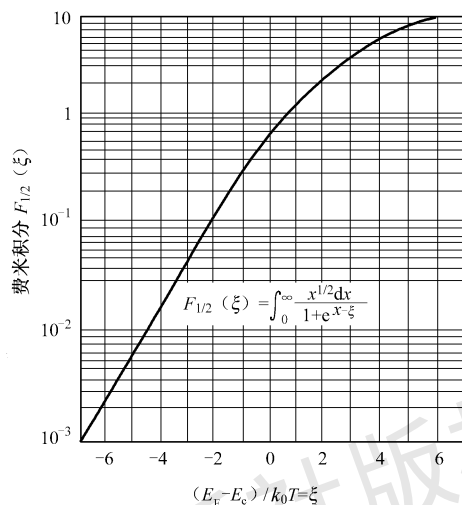


图 3-16 费米积分 $F_{1/2}(\xi)$ 与 ξ 的函数关系

当 E_F 非常接近或进入价带时,用同样的方法可得简并半导体的价带空穴浓度为

$$p_0 = N_v \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_v - E_F}{k_0 T}\right) \quad (3-111)$$

3.6.2 简并化条件

图 3-17 为由式(3-19)和式(3-110)所决定的 n_0 与 $(E_F - E_c)/(k_0 T)$ 的关系曲线,图中纵坐标为对数坐标,两条曲线的差别反映了简并化的影响。由图看出,当 $E_F = E_c$ 时, n_0 的值已

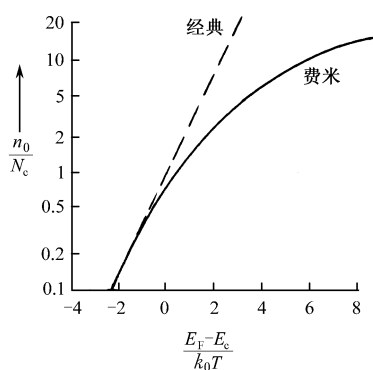


图 3-17 n_0 与 $(E_F - E_c)/(k_0 T)$ 的关系曲线

(虚线表示用玻耳兹曼分布计算

n_0 与 $(E_F - E_c)/(k_0 T)$

的关系;实线表示用费米分布计算

n_0 与 $(E_F - E_c)/(k_0 T)$ 的关系)

有显著差别,必须考虑简并化的作用。实际上,当 E_F 接近但还未超过导带底 E_c 时,已经有一些简并化效果。在 E_F 比 E_c 低 $2k_0 T$,即 $E_c - E_F = 2k_0 T$ 时, n_0 的值已经开始略有差别了。所以可以把 E_F 与 E_c 的相对位置作为区分简并与非简并的标准,即

$$\begin{cases} E_c - E_F > 2k_0 T & \text{非简并} \\ 0 < E_c - E_F \leq 2k_0 T & \text{弱简并} \\ E_c - E_F \leq 0 & \text{简并} \end{cases}$$

下面以只含一种施主杂质的 n 型半导体为例,讨论杂质浓度为多少时发生简并。设 N_D 为施主杂质浓度,电中性条件是电离施主浓度 n_D^+ 与导带电子浓度 n_0 相等,即

$$n_0 = n_D^+$$

将式(3-110)和式(3-39)代入上式(取 $g_D=2$)得

$$N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_c}{k_0 T} \right) = \frac{N_D}{1 + 2 \exp \left(\frac{E_F - E_D}{k_0 T} \right)}$$

引入杂质电离能 $\Delta E_D = E_c - E_D$, 上式可改写为

$$N_D = \frac{2N_c}{\sqrt{\pi}} \left[1 + 2 \exp \left(\frac{E_F - E_c}{k_0 T} \right) \exp \left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T} \right) \right] F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_c}{k_0 T} \right) \quad (3-112)$$

若选取 $E_F = E_c$ 时为简并化条件, 则发生简并时的杂质浓度 N_D 为

$$N_D = \frac{2N_c}{\sqrt{\pi}} \left[1 + 2 \exp \left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T} \right) \right] F_{1/2}(0)$$

从图 3-16 查得 $F_{1/2}(0) = 0.6$, 代入上式得

$$N_D = 0.68 N_c \left[1 + 2 \exp \left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T} \right) \right] \quad (3-113)$$

从式(3-113)可以看出:

(1) 方括号内的最小值为 3, 因之发生简并时, N_D 必定接近或大于 N_c , 若 $N_D \ll N_c$, 则半导体肯定是非简并的。

(2) 发生简并时的 N_D 与 ΔE_D 有关, 杂质电离能 ΔE_D 越小, 当杂质浓度较小时就越会发生简并。

(3) 因 $N_c = 2(2\pi k_0 T m_n^*)^{3/2} / h^3 = 4.82 \times 10^{15} (m_n^* / m_0)^{3/2} T^{3/2}$, N_c 与温度有关。将 N_c 代入式(3-113)得

$$N_D = 3.28 \times 10^{15} \left(\frac{m_n^*}{m_0} \right)^{3/2} T^{3/2} \left[1 + 2 \exp \left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T} \right) \right] \quad (3-114)$$

若在杂质浓度 N_D 时发生简并, 则对一定的 ΔE_D 和 N_D , 温度 T 可以有两个解 T_1, T_2 , 表明发生简并有一个温度范围 $T_1 \sim T_2$, 杂质浓度越大, 发生简并的温度范围越宽。

下面具体计算在室温(300K)条件下, E_F 与 E_c 重合而发生简并时, N_D 应为多少:

对掺磷的 n 型锗, 磷在锗中的电离能 $\Delta E_D = 0.012\text{eV}$, 锗的 $m_n^* = 0.56m_0$, 所以

$$\begin{aligned} N_D &= 3.28 \times 10^{15} \times (0.56)^{3/2} \times (300)^{3/2} (1 + 2e^{0.012/0.026}) \\ &= 3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

对掺磷的 n 型硅, $\Delta E_D = 0.044\text{eV}$, $m_n^* = 1.02m_0$, 可以算得

$$N_D = 2.3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$$

同理对只含受主杂质的 p 型半导体, 发生简并时的杂质浓度 $N_A \geq N_v$ 。

在表 3-2 中列出了锗、硅、砷化镓的导带底和价带顶的有效状态密度在室温时的值。从表中的数据可以看出, 在锗、硅中 N_c 和 N_v 为 $10^{18} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 数量级, 所以锗、硅在室温下发生简并时的施主杂质浓度或受主杂质浓度约在 10^{18}cm^{-3} 以上。砷化镓中 N_c 比 N_v 小得多, 所以导带电子比价带空穴更容易发生简并, 对于 p 型砷化镓, 发生简并时, 受主杂质浓度约在 10^{18}cm^{-3} 以上; 而对 n 型砷化镓, 施主杂质浓度只要超过 10^{17}cm^{-3} 就开始发生简并了。

在杂质浓度超过一定数量后, 载流子开始简并化的现象称为重掺杂, 这种半导体称为简并半导体。

3.6.3 低温载流子冻析效应

根据图 3-11 所示, 当温度高于 100K 时, 硅中的施主杂质已经全部电离; 而温度低于

100K 时,施主杂质只有部分电离,尚有部分载流子被冻析在杂质能级上,对导电没有贡献,这种现象称为低温载流子冻析效应。本小节将讨论在存在冻析效应时计算硅中电离施主杂质浓度,也就是计算多数载流子的问题。

若硅中只存在一种施主杂质,在平衡状态下,冻析在施主杂质能级上的载流子浓度为

$$n_D = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{g_D} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)}$$

因而电离施主杂质浓度为

$$n_D^+ = N_D - n_D = \frac{N_D}{1 + g_D \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)}$$

同理,对于 p 型硅有

$$p_A = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{g_A} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)}$$

$$p_A^- = N_A - p_A = \frac{N_A}{1 + g_A \exp\left(-\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)}$$

式中, g_D, g_A 为简并因子,通常取 $g_D = 2, g_A = 4$ 。

下面设硅中只含一种杂质,计算电离杂质浓度。

当硅中掺杂浓度较高时,载流子处于简并状态。导带中的电子浓度 n_0 及价带中的空穴浓度 p_0 分别为

$$n_0 = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\xi_c), \quad p_0 = N_v \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\xi_v)$$

式中

$$\xi_c = \frac{E_F - E_c}{k_0 T}, \quad \xi_v = \frac{E_v - E_F}{k_0 T}$$

$$N_c = 2(m_n^* k_0 T / 2\pi\hbar^2)^{3/2}, \quad N_v = 2(m_p^* k_0 T / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$$

而电子及空穴的有效质量为^[16]

$$m_n^* = m_0 (1.054 + 4.5 \times 10^{-4} T) \quad (3-115)$$

$$m_p^* = m_0 (0.523 + 1.4 \times 10^{-3} T - 1.48 \times 10^{-6} T^2) \quad (3-116)$$

m_0 是电子静止质量。

当 $\xi < 2$ 时,费米积分可表示为

$$F_{1/2}(\xi) = 2\sqrt{\pi} \frac{\exp(\xi)}{4 + \exp(\xi)} \quad (3-117)$$

由 $n_D^+ = n_0$ 得

$$8 \exp\left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T}\right) [\exp(\xi_c)]^2 + \left(4 - \frac{N_D}{N_c}\right) \exp(\xi_c) - 4 \frac{N_D}{N_c} = 0$$

解上式可得

$$\exp(\xi_c) = \frac{-\left(4 - \frac{N_D}{N_c}\right) + \left[\left(4 - \frac{N_D}{N_c}\right)^2 + 128 \frac{N_D}{N_c} \exp\left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T}\right)\right]^{1/2}}{16 \exp\left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T}\right)} \quad (3-118)$$

同理,由 $p_A^- = p_0$ 得

$$16\exp\left(\frac{\Delta E_A}{k_0 T}\right)[\exp(\xi_v)]^2 + \left(4 - \frac{N_A}{N_v}\right)\exp(\xi_v) - 4\frac{N_A}{N_v} = 0$$

由上式解得

$$\exp(\xi_v) = \frac{-\left(4 - \frac{N_A}{N_v}\right) + \left[\left(4 - \frac{N_A}{N_v}\right)^2 + 256 \times \frac{N_A}{N_v} \exp\left(\frac{\Delta E_A}{k_0 T}\right)\right]^{1/2}}{32\exp\left(\frac{\Delta E_A}{k_0 T}\right)} \quad (3-119)$$

式中,施主杂质电离能 ΔE_D 及受主杂质电离能 ΔE_A 分别为^[17]

$$\Delta E_D = E_c - E_D = 0.045 - 3.6 \times 10^{-8} (n_D^+)^{1/3} \quad (3-120)$$

$$\Delta E_A = E_A - E_v = 0.0438 - 4.08 \times 10^{-8} (p_A^-)^{1/3} \quad (3-121)$$

将式(3-118)代入式(3-117),再将式(3-117)代入式(3-110),或将式(3-119)代入式(3-117),再将式(3-117)代入式(3-111),可算得不同温度和掺杂条件下存在冻析效应时的硅中电离施主杂质浓度或电离受主浓度,从而也就得到了导带中的电子浓度或价带中的空穴浓度。

3.6.4 禁带变窄效应

在简并半导体中,杂质浓度高,杂质原子相互间就比较靠近,导致杂质原子之间的电子波函数发生交叠,使孤立的杂质能级扩展为能带,通常称为杂质能带^[13]。杂质能带中的电子通过在杂质原子之间的共有化运动参加导电的现象称为杂质带导电。

由于杂质能级扩展为杂质能带,将使杂质电离能减小,图 3-18 表示了硅中硼受主杂质的电离能与杂质浓度 N_A 的关系^[1,14]。理论与实验表明^[18],当掺杂浓度大于 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,载流子冻析效应不再明显,杂质的电离能为零,电离率迅速上升到 1。这是因为杂质能带进入了导带或价带,并与导带或价带相连,形成了新的简并能带,使能带的状态密度发生了变化,简并能带的尾部伸入禁带,称为带尾。导致禁带宽度由 E_g 减小为 E'_g ,所以重掺杂时,禁带宽度变窄了,称为禁带变窄效应,如图 3-19 所示。

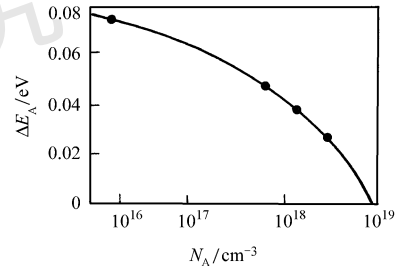


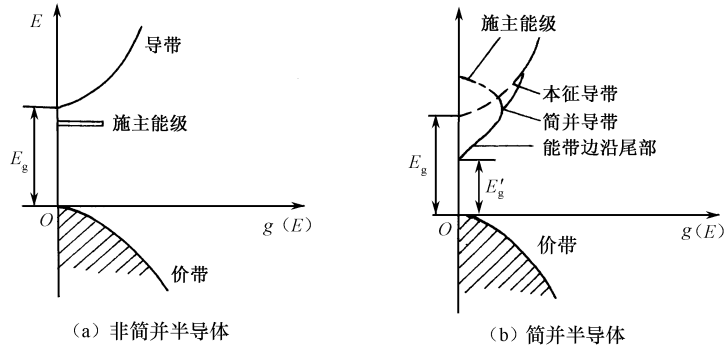
图 3-18 硅中硼受主杂质的电离能与杂质浓度的关系

前面用式(3-110)及式(3-111)进行的计算并未考虑禁带变窄效应,所以只能适用于掺杂浓度小于 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的情况。当掺杂浓度大于 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,必须考虑禁带变窄效应的影响。但是重掺杂半导体材料的许多特性还没有完全被人们所认识,至今尚无完善的理论,对于禁带变窄效应也提出了各种不同的模型^[19-21]。下面根据参考资料[22],对禁带变窄效应的影响进行简要介绍。

当掺杂浓度大于 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,认为硅中杂质已经全部电离,多数载流子浓度就等于电离杂质浓度,因此禁带变窄将主要影响硅中少数载流子浓度。参考资料[22]对硅提出如下公式:

$$\text{对 n 型硅} \quad p_n n_D^+ = n_{ic}^2(N_D, T) = n_{i0}^2(T) \exp \frac{\Delta E_{gD}(N_D, T)}{k_0 T} \quad (3-122)$$

$$\text{对 p 型硅} \quad n_p p_A^- = n_{ic}^2(N_A, T) = n_{i0}^2(T) \exp \frac{\Delta E_{gA}(N_A, T)}{k_0 T} \quad (3-123)$$

图 3-19 状态密度 $g(E)$ 与能量 E 的关系

式中, p_n 及 n_p 分别为 n 型及 p 型硅的少数载流子浓度; n_{ic} 是考虑禁带变窄效应时的有效本征载流子浓度; n_{i0} 为参考点 N_{D0} 和 N_{A0} 处的本征载流子浓度, 其表达式为^[16]

$$n_{i0} = 2.5 \times 10^{19} \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right)^{3/4} (T/300)^{3/2} \exp(-E_g/2k_0 T) \quad (3-124)$$

式中, m_n^* 及 m_p^* 分别由式(3-115)及式(3-116)表示, 而禁带宽度 E_g 与温度的关系为^[23]

$$\begin{cases} E_g = 1.170 + 1.059 \times 10^{-5} T - 6.050 \times 10^{-7} T^2 & T \leq 170 \text{K} \\ E_g = 1.179 - 9.025 \times 10^{-5} T - 3.050 \times 10^{-7} T^2 & T > 170 \text{K} \end{cases} \quad (3-125)$$

式(3-122)及式(3-123)中重掺杂硅的禁带变窄量 ΔE_{gD} 及 ΔE_{gA} 为^[24]

$$\text{n 型硅} \quad \Delta E_{gD} = 1.87 \times 10^{-2} \ln \left(\frac{N_D}{N_{D0}} \right) \text{eV} \quad (3-126)$$

$$\text{p 型硅} \quad \Delta E_{gA} = 9 \times 10^{-2} \left[\ln \left(\frac{N_A}{N_{A0}} \right) + \sqrt{\ln^2 \left(\frac{N_A}{N_{A0}} \right) + 0.5} \right] \text{eV} \quad (3-127)$$

式中, $N_{D0} = 7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $N_{A0} = 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 它们是不引起禁带变窄效应的参考点处的杂质浓度。

由式(3-122)及式(3-123)可以计算得到受禁带变窄效应影响时, 不同温度及掺杂浓度 (大于 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) 下硅中少数载流子浓度 n_p 及 p_n 。

1958 年发现的具有负阻效应的隧道二极管就是用重掺杂的半导体制成的 pn 结, 其中 n 型材料的 E_F 进入了导带, 而 p 型材料的 E_F 则进入了价带, 它们都是简并的。

* 3.7 电子占据杂质能级的概率^[2,6,7]

电子占据半导体能带中能量为 E 的量子态的概率由式(3-10)所示的费米分布函数决定, 但是电子占据施主能级或受主能级的概率与前者略有不同。这是因为在能带中的一个能级可以同时被自旋方向相反的两个电子所占据, 而在杂质能级上却不是这样。例如, 对于施主能级来说, 它或者被具有某一自旋方向的电子所占据; 或者不被电子占据, 即为空的; 而绝不能同时被两个电子所占据。正是上述差别, 使电子占据施主能级的概率不能用式(3-10)来决定。

* 3.7.1 电子占据杂质能级概率的讨论

下面以只含一种施主杂质的 n 型半导体为例, 讨论电子占据施主能级的概率。设 N_D 为

施主杂质浓度; n_D 为未电离的施主浓度, 也就是有 n_D 个电子占据了施主能级; 电离施主浓度为 $N_D - n_D$, 也就是有 $N_D - n_D$ 个电子进入了导带。如果能够确定在 N_D 个电子中 n_D 个电子如何分布在施主能级上, $N_D - n_D$ 个电子如何分布在导带的能级中, 那么电子占据施主能级的概率也就被确定了。

根据统计物理的方法, 可以分三步讨论。第一步, 讨论 n_D 个电子在 N_D 个施主能级上可有多少种分配方式; 第二步, 讨论 $N_D - n_D$ 个电子在导带的量子态上有多少种分配方式; 第三步, 讨论 N_D 个电子在施主能级上及导带中的量子态上总的分配方式数。最后求得电子在施主能级上的统计分布函数, 从而确定出电子占据施主能级的概率, 同时也求得电子占据导带中的量子态概率。

1. n_D 个电子在 N_D 个施主能级上的分配方式数

这个问题可以这样考虑, 第一个电子可放在 N_D 个能级中的任何一个上, 故有 N_D 种分配方式; 则第二个电子将有 $(N_D - 1)$ 种分配方式; …… , 放最后一个电子有 $(N_D - n_D + 1)$ 种分配方式。因而共有 $N_D(N_D - 1)(N_D - 2) \cdots (N_D - n_D + 1)$ 种分配方式。而

$$N_D(N_D - 1)(N_D - 2) \cdots (N_D - n_D + 1) = \frac{N_D!}{(N_D - n_D)!}$$

因为电子是全同粒子, 电子互相交换仍为同一种分配方式, 所以上述分配方式数中应除去 n_D 个电子相互交换的数目 $n_D!$, 即分配方式数为

$$\frac{N_D!}{(N_D - n_D)! n_D!}$$

又当电子占据施主能级时, 若有 g_D 种占据方式, 则 n_D 个电子有 $g_D^{n_D}$ 个占据方式。因此, n_D 个电子在 N_D 个施主能级中的分配方式数 W_1 为

$$W_1 = \frac{N_D!}{(N_D - n_D)! n_D!} g_D^{n_D} \quad (3-128)$$

2. $N_D - n_D$ 个电子在导带的量子态上的分配方式数

设导带中能量为 E_1 的量子态有 g_1 个, 能量为 E_2 的量子态有 g_2 个, …… , 能量为 E_i 的量子态有 g_i 个。若 n_1 个电子各具有能量 E_1 ; n_2 个电子各具有能量 E_2 ; …… , 则 n_i 个电子各具有能量 E_i 。若将自旋考虑在内, 则导带中的一个量子态最多只能被一个电子占据。所以电子数 n_i 不能大于量子态数 g_i , 即 $n_i \leq g_i$ 。又因 n_i 个电子在 g_i 个量子态中的可能分配方式数为

$$\frac{g_i!}{(g_i - n_i)! n_i!}$$

所以 $N_D - n_D$ 个电子在 g_1, g_2, \dots, g_i 个量子态中的分配方式数 W_2 应该是

$$W_2 = \frac{g_1!}{n_1!(g_1 - n_1)!} \frac{g_2!}{n_2!(g_2 - n_2)!} \cdots \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (3-129)$$

3. N_D 个电子在施主能级上和导带中的量子态上的分配方式总数 W

总数 W 应为 $W_1 W_2$, 即

$$W = W_1 W_2 = \frac{N_D!}{(N_D - n_D)! n_D!} g_D^{n_D} \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (3-130)$$

W 也称为热力学概率。这 N_D 个电子还必须遵守粒子守恒和能量守恒定律, 即

$$N_D = n_D + \sum_i n_i, \quad E = n_D E_D + \sum_i n_i E_i \quad (3-131)$$

式中, E 是电子系统的能量, E_D 是施主能级的能量。

* 3.7.2 求解统计分布函数

热力学概率 W 和电子系统的熵 S 之间的关系为

$$S = k_0 \ln W \quad (3-132)$$

当系统的熵为最大时, 系统处于热平衡状态。这时, 上式中的 $\ln W$ 也应为最大, 故在热平衡状态时应有关系式

$$\delta \ln W = 0 \quad (3-133)$$

以及约束条件

$$\delta N_D = 0, \quad \delta E = 0 \quad (3-134)$$

将式(3-130)取对数得

$$\ln W = \ln N_D! - \ln n_D! - \ln(N_D - n_D)! + n_D \ln g_D + \sum_i [\ln g_i! - \ln n_i! - \ln(g_i - n_i)!]$$

利用斯梯林公式 $\ln x! \approx x \ln x - x$ 化简上式, 得

$$\begin{aligned} \ln W \approx & N_D (\ln N_D - 1) - n_D (\ln n_D - 1) - (N_D - n_D) [\ln(N_D - n_D) - 1] + n_D \ln g_D + \\ & \sum_i \{ g_i (\ln g_i - 1) - n_i (\ln n_i - 1) - (g_i - n_i) [\ln(g_i - n_i) - 1] \} \end{aligned} \quad (3-135)$$

所以

$$\delta \ln W = [\ln(N_D - n_D) - \ln n_D + \ln g_D] \delta n_D + \sum_i [\ln(g_i - n_i) - \ln n_i] \delta n_i \quad (3-136)$$

而

$$\delta N_D = \delta n_D + \sum_i \delta n_i \quad (3-137)$$

$$\delta E = E_D \delta n_D + \sum_i E_i \delta n_i \quad (3-138)$$

利用拉格朗日乘子法, 用 α 乘 δN_D , 用 β 乘 δE , 并从 $\delta \ln W$ 中减去得

$$[\ln(N_D - n_D) - \ln n_D + \ln g_D - \alpha - \beta E_D] \delta n_D + \sum_i [\ln(g_i - n_i) - \ln n_i - \alpha - \beta E_i] \delta n_i = 0 \quad (3-139)$$

故

$$\ln(N_D - n_D) - \ln n_D + \ln g_D - \alpha - \beta E_D = 0 \quad (3-140)$$

$$\ln(g_i - n_i) - \ln n_i - \alpha - \beta E_i = 0 \quad (3-141)$$

根据式(3-140)得

$$f_D(E) = \frac{n_D}{N_D} = \frac{1}{1 + \frac{1}{g_D} \exp(\alpha + \beta E_i)} \quad (3-142)$$

由式(3-141)得

$$f_i(E_i) = \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{1 + \exp(\alpha + \beta E_i)} \quad (3-143)$$

可以证明 $\beta = 1/(k_0 T)$, 而 $\alpha = -E_F/(k_0 T)$ 。因此以上两式为

$$f_D(E) = \frac{n_D}{N_D} = \frac{1}{1 + \frac{1}{g_D} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)} \quad (3-144)$$

$$f_i(E_i) = \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_0 T}\right)} \quad (3-145)$$

式(3-144)就是所求的电子占据施主能级的概率,也就是电子在施主能级上的统计分布函数。可见它和式(3-10)的差别是在 $f_D(E)$ 的分母中的指数项前面出现了系数 $1/g_D$ 。而式(3-145)表示进入导带的电子占据一个量子态的概率,如果将式中的下标 i 去掉,它和式(3-10)完全一样,这说明在导带中电子占据量子态的概率并没有因为考虑了施主杂质而发生什么变化。另外,费米能级 E_F 在 $f_D(E)$ 及 $f_i(E_i)$ 中是相同的,它说明导带中的电子子系统是和施主能级上的电子子系统处于热平衡状态。

将上述结果应用于在硅、锗中掺入的V族杂质时,因V族杂质中的4个价电子束缚在价键中,只有第5个价电子可以取任一方向的自旋,它占据一个施主能级的概率就由式(3-144)决定。

同理,我们可以推导电子占据受主能级的概率。因为对于受主能级来说,它只可能是下述两种情况中的一种:第一,不接受电子,这时受主能级上有一个任一自旋方向的电子;第二,接受一个电子,这时受主能级上有两个自旋方向相反的电子。而情况一实际上相当于受主能级被一个空穴所占据,而情况二相当于受主能级没有空穴占据。所以推导电子占据受主能级的概率问题,可换成讨论空穴占据受主能级的概率。经过与推导电子占据施主能级的概率的类似步骤,可以推得空穴占据受主能级的概率为

$$f_A(E) = \frac{p_A}{N_A} = \frac{1}{1 + \frac{1}{g_A} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)} \quad (3-146)$$

式中, N_A 为受主杂质浓度; p_A 为未电离受主浓度,也是被空穴占据的受主能级数; E_A 是受主能级的能量; E_F 是费米能级; $f_A(E)$ 是空穴占据受主能级的概率,也是空穴在受主能级上的统计分布函数。同时推得的电子占据价带中量子态的概率和式(3-10)完全一样,故不再写出。从式(3-144)和式(3-146)看到,两者的形式完全类似,它们的指数前面有因子 $1/g_D$ 或 $1/g_A$, g_D 是施主能级的基态简并度, g_A 是受主能级的基态简并度,通常称为简并因子。

习 题

1. 计算能量在 $E=E_c$ 到 $E=E_c+100(\pi^2 \hbar^2/2m_n^* L^2)$ 之间单位体积中的量子态数。
2. 试证明实际硅、锗中导带底部附近状态密度公式为式(3-6)。
3. 当 $E-E_F$ 为 $1.5k_0 T$ 、 $4k_0 T$ 、 $10k_0 T$ 时,分别用费米分布函数和玻耳兹曼分布函数计算电子占据各该能级的概率。
4. 画出一78℃、室温(27℃)、500℃下的费米分布函数曲线,并进行比较。
5. 利用表3-2中的 m_n^* 、 m_p^* 数值,计算硅、锗、砷化镓在室温下的 N_c 、 N_v 以及本征载流子浓度。
6. 计算硅在一78℃、27℃、300℃时的本征费米能级,假定它在禁带中线处合理吗?
7. ①在室温下,锗的有效态密度 $N_c = 1.05 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $N_v = 3.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,试求锗的载流子有效质量 m_n^* 、 m_p^* 。计算77K时的 N_c 和 N_v 。已知300K时, $E_g = 0.67 \text{ eV}$; 77K时, $E_g = 0.76 \text{ eV}$ 。求这两个温度时锗的本征载流子浓度。②77K时,锗的电子浓度为 10^{17} cm^{-3} ,假定受主浓度为零,而 $E_c - E_D = 0.01 \text{ eV}$,求锗中的施主浓度 N_D 。

8. 利用题 7 所给的 N_c 和 N_v 数值及 $E_g = 0.67\text{eV}$, 求温度为 300K 和 500K 时, 含施主浓度 $N_D = 5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、受主浓度 $N_A = 2 \times 10^9\text{cm}^{-3}$ 的锗中电子及空穴浓度。

9. 计算施主杂质浓度分别为 10^{16}cm^{-3} 、 10^{18}cm^{-3} 、 10^{19}cm^{-3} 的硅在室温下的费米能级, 并假定杂质全部电离。再用算出的费米能级核对上述假定是否在每种情况下都成立。计算时, 取施主能级在导带底下面 0.05eV 处。

10. 以施主杂质电离 90% 作为强电离的标准, 求掺砷的 n 型锗在 300K 时, 以杂质电离为主的饱和区掺杂质的浓度范围。

11. 若锗中施主杂质电离能 $\Delta E_D = 0.01\text{eV}$, 施主杂质浓度分别为 $N_D = 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 及 10^{17}cm^{-3} 。计算①99% 电离; ②90% 电离; ③50% 电离时温度各为多少。

12. 若硅中施主杂质电离能 $\Delta E_D = 0.04\text{eV}$, 施主杂质浓度分别为 10^{15}cm^{-3} 、 10^{18}cm^{-3} 。计算①99% 电离; ②90% 电离; ③50% 电离时温度各为多少。

13. 有一块掺磷的 n 型硅, $N_D = 10^{15}\text{cm}^{-3}$, 分别计算温度为①77K; ②300K; ③500K; ④800K 时导带中电子浓度(本征载流子浓度数值查图 3-7)。

14. 计算含有施主杂质浓度 $N_D = 9 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 及受主杂质浓度为 $1.1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 的硅在 300K 时的电子和空穴浓度以及费米能级的位置。

15. 掺有浓度为每立方米 10^{22} 硼原子的硅材料, 分别计算①300K; ②600K 时费米能级的位置及多子和少子浓度(本征载流子浓度数值查图 3-7)。

16. 掺有浓度为每立方米 1.5×10^{23} 砷原子和每立方米 5×10^{22} 铜原子的锗材料, 分别计算①300K; ②600K 时费米能级的位置及多子和少子浓度(本征载流子浓度数值查图 3-7)。

17. 施主浓度为 10^{13}cm^{-3} 的 n 型硅, 计算 400K 时本征载流子浓度、多子浓度、少子浓度和费米能级的位置。

18. 掺磷的 n 型硅, 已知磷的电离能为 0.044eV , 求室温下杂质一半电离时费米能级的位置和磷的浓度。

19. 求室温下掺铋的 n 型硅, 使 $E_F = (E_c + E_D)/2$ 时铋的浓度。已知铋的电离能为 0.039eV 。

20. 制造晶体管一般是在高杂质浓度的 n 型衬底上外延一层 n 型外延层, 再在外延层中扩散硼、磷而成的。

① 设 n 型硅单晶衬底是掺铋的, 铋的电离能为 0.039eV , 300K 时的 E_F 位于导带底下面 0.026eV 处, 计算铋的浓度和导带中的电子浓度。

② 设 n 型外延层杂质均匀分布, 杂质浓度为 $4.6 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, 计算 300K 时 E_F 的位置及电子和空穴浓度。

③ 在外延层中扩散硼后, 硼的浓度分布随样品深度变化。设扩散层某一深度处硼浓度为 $5.2 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, 计算 300K 时 E_F 的位置及电子和空穴浓度。

④ 如温度升高到 500K, 计算③中电子和空穴的浓度(本征载流子浓度数值查图 3-7)。

21. 试计算掺磷的硅、锗在室温下开始发生弱简并时的杂质浓度为多少。

22. 利用上题结果, 掺磷的硅、锗在室温下开始发生弱简并时有多少施主发生电离? 导带中的电子浓度为多少?

参 考 资 料

[1] [美]勃莱克莫尔. 半导体统计学. 黄启圣, 陈仲甘, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1965.

[2] 黄昆, 谢希德. 半导体物理学. 北京: 科学出版社, 1958.

[3] 王竹溪. 统计物理学导论. 北京: 高等教育出版社, 1956.

[4] Shockly W. Electrons and Holes in Semiconductors. New York: Van Nostrand, 1950.

- [5] [美]施敏. 半导体器件物理. 黄振岗, 译. 2 版. 北京: 电子工业出版社, 1987.
- [6] Wang S. Solid State Electronics, New York: McGraw-Hill, 1966.
- [7] [美]史密斯. 半导体. 高鼎三, 译. 北京: 科学出版社, 1966.
- [8] [美]格罗夫. 半导体器件物理与工艺. 齐建, 译. 北京: 科学出版社, 1976.
- [9] Morin F J, Maita J P. Electrical Properties of Silicon Containing Arsenic and Boron. Phys. Rev. , 1954, 96: 28-35.
- [10] Gaylord T K, Linxwiler J N. A Method for Calculating Fermi Energy and Carrier Concentrations in Semiconductors. American J. phys. , 1976, 44(4): 353-355.
- [11] Коренблит Л Л, Штейнберг А Г. Графический Метод Определения Химического Потенциала В Полупроводниках. ЖТФ, 1956, 26; 927.
- [12] Самойлович А Г, Коренблит Л Л. Вырождение Электронного газа В. Полупроводниках, УХН, 1955, 57, 577.
- [13] Baltensperger W. On Conduction in Impurity Bands. phil. Mag. , 1953, 44: 1355.
- [14] Pearson G L, Bardeen J. Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus. Phys. Rev. , 1949, 75: 865-883.
- [15] Blackmore J S. Impurity Conduction in Indium-Doped Germanium. Phil. Mag. Ser. , 1959, 4 (41): 560-576.
- [16] Barber H D. Effective mass and intrinsic Concentration in Silicon. Solid State Electron. , 1967, 10: 1039-1051.
- [17] Sze S M. Physics of Semiconductor Devices, New York: Wiley, 1969.
- [18] Pires R G, Dickstein R M, Titcomb S L, et al. Carrier freezeout in silicon. Cryogenics, 1990, 30(12): 1064-1068.
- [19] Slotboom J W, de Graaff H C. Measurement of bandgap narrowing in Si bipolar transistor. Solid State Electron. , 1976, 19(10): 857-862.
- [20] Lanyon H P D, Tuft R A. Bandgap narrowing in moderately to heavily doped Silicon. IEEE Trans. Elec. Dev, 1979, ED-26(7): 1014-1018.
- [21] del Alamo J, Swirhun S, Swanson R M. Simultaneous Measurement of hole lifetime, hole mobility and bandgap narrowing in heavily doped n-type Silicon. IEDM Tech. Dig. , 1985, 290-293.
- [22] Chrzanowska-Jeske M, Jaeger R C. Bilow-Simulation of lowtemperature bipolar device behavior. IEEE Trans. Elec. Dev, 1989, 36(8): 1475-1488.
- [23] Bludau W, Onton A, Heinke W. Temperature dependence of the bandgap of Silicon. J Appl phys, 1974, 45(4): 1846-1848.
- [24] Klaassen D B M, Slotboom J W, de Graaff H C. Unified apparent bandgap narrow in n-and p-type Si. Solid State Electronics, 1992, 35(2): 125-129.