

第三章

半导体中载流子的统计分布

■ 热平衡

- ◆ 在一定温度下，如果没有其它外界作用，半导体中存在两种过程：
 1. **产生载流子的过程**：导电电子和空穴依靠电子的热激发作用产生，即电子由晶格热振动获得能量从低能态跃迁至高能态；也可通过杂质电离的方式产生。
 2. **复合过程**：电子从高能态跃迁至低能态，使导带中的电子和空穴减少。
- ◆ 在一定温度下，这两个相反的过程建立起动态平衡，称为**热平衡状态**。这时，半导体中的电子和空穴浓度都保持在一个稳定的数值，处于热平衡状态的下导电电子和空穴被称为热平衡载流子。当温度改变时破坏热平衡状态，载流子浓度也发生改变，最后达到另一个热平衡状态，载流子浓度也变成另一个稳定值。

- 载流子浓度随温度而变化，直接影响半导体的导电性及其它许多性质。所以关键在于了解载流子浓度随温度变化的规律，以及如何计算一定温度下热平衡载流子的浓度。
- 研究热平衡载流子浓度及随温度变化的规律
 1. 允许的量子态按能量如何分布，或者说能量为 E 有多少允许电子存在的量子态。
 2. 电子在允许的量子态中如何分布

3.1 状态密度

- 半导体的导带和价带中存在很多能级，相邻能级间的间隔很小（约为 10^{-22}eV ），可认为是连续的。
- 假定在能带中能量 E 到 $E+dE$ 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

$$g(E) = \frac{dZ}{dE}$$

- $g(E)$ 就是在能带中能量为 E 附近每单位能量间隔内的量子态数。

■ 状态密度的计算步骤:

1.计算出k空间中的状态密度，即单位k空间的量子态数

2.计算出k空间中对应E到E+dE的体积，与k空间的状态密度相乘即可得到E到E+dE的量子态数dZ

3.利用 $g(E) = \frac{dZ}{dE}$ 即可得到状态密度

1. k 空间中量子态的分布

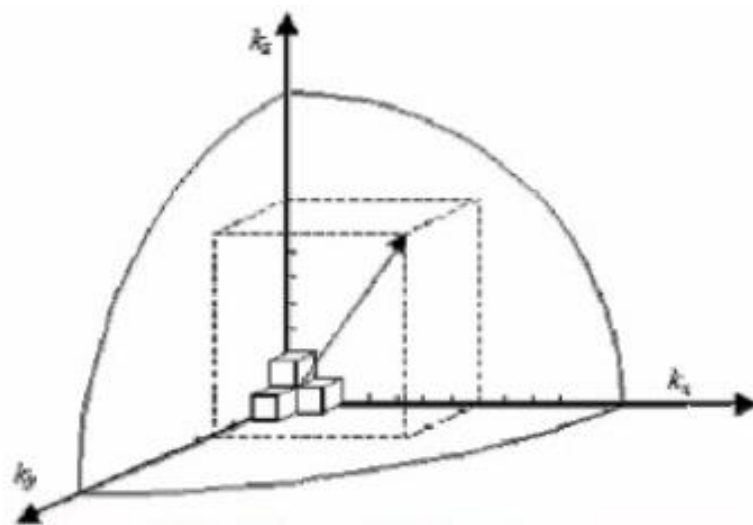
- 对于边长为 L 的立方晶体，电子的波矢 \mathbf{K} 的允许值为

$$\begin{cases} k_x = \frac{n_x}{L} (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_y = \frac{n_y}{L} (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_z = \frac{n_z}{L} (n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{cases}$$

L 是半导体晶体的线度， $L^3=V$ 为晶体体积。

1. k 空间中量子态的分布

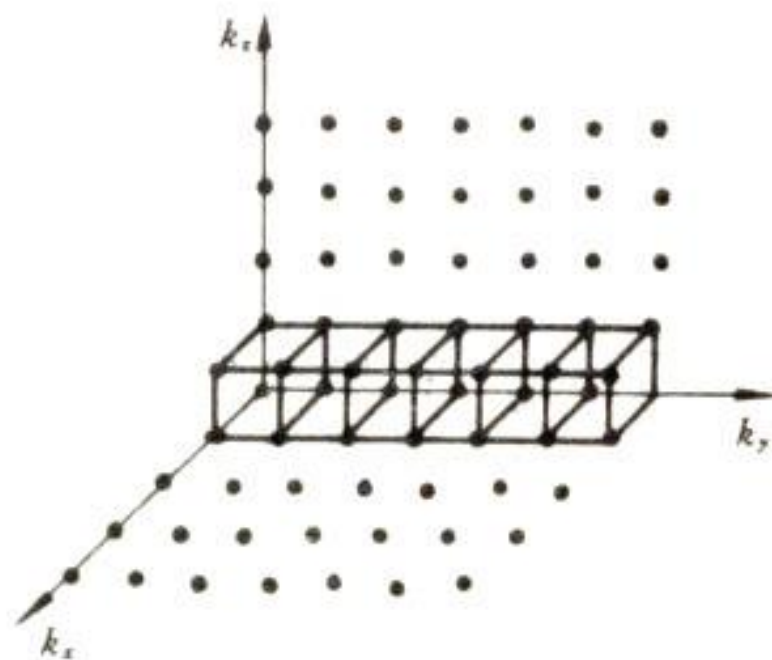
- 任一量子态的坐标沿三个轴方向是均匀分布的($1/L$), 故在 k 空间中, 每体积为 $1/L^3 = 1/V$ 的立方体中有一个量子态, 即 k 空间中电子的允许能量状态密度是 V 。考虑到电子的自旋, 则在 k 空间中电子的允许能量状态密度是 $2V$ 。
- 这时每个量子态最多只能容纳一个电子。



K空间状态分布

- 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构成 \mathbf{k} 空间，如图

- 每组整数 (n_x, n_y, n_z) 可决定 \mathbf{k} 空间的一个点。 \mathbf{k} 空间中每一个点都应一个允许的能量状态



\mathbf{k} 空间中的状态分布

- \mathbf{k} 空间中，体积为 $1/V$ 的一个立方体中有一个点，即能量状态密度为 V ，若考虑自旋则为 $2V$ ， \mathbf{k} 空间中每一个点实际上代表自旋方向相反的两个量子态。此时，每一个量子态最多只能容纳一个电子。

2.状态密度

- 半导体导带底附近的的状态密度：

为简单起见，考虑能带极值在 $\mathbf{k}=0$ 等能面为球面的情况

$$E(k) = E_c + \frac{h^2 k^2}{2m_n^*}$$

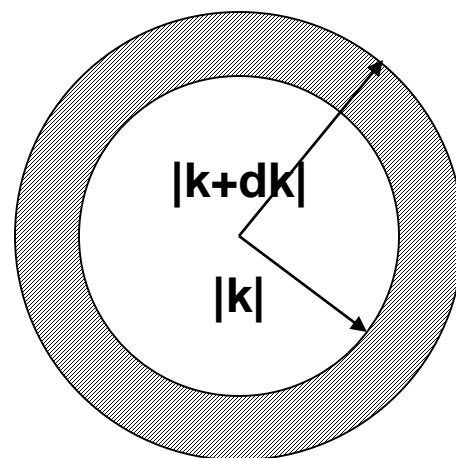
其中， m_n^* 为导带底电子的有效质量。

- 在 \mathbf{K} 空间中， 能量 E 和 $E+dE$ 的等能面如图所示。能量为 E 到 $E+dE$ 的球壳体积为 $4\pi k^2 dk$

而 \mathbf{k} 空间中量子状态密度为 $2V$

则量子态数为

$$dZ = 2V \times 4\pi k^2 dk$$



- 由导带底附近 $E(k)$ 的关系式，得到：

$$k = \frac{(2m_n^*)^{1/2} (E - E_c)^{1/2}}{h} \quad kdk = \frac{m_n^* dE}{h^2}$$

代入 dZ 得到：
$$dZ = 4\pi V \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} (E - E_c)^{1/2} dE$$

则导带底附近的状态密度为：

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

上式表明导带底附近的状态密度随着电子能量的增大按抛物线关系增大。

- 由于实际的半导体硅、锗在导带底附近的等能面是旋转椭球面：

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

由于晶体对称性，导带底也不仅是一个状态。设导带底的状态共有 s 个，则状态密度为：

$$g_c(E) = 4\pi V \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} (E - E_c)^{1/2}$$

其中

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

m_{dn} 为导带底电子状态密度有效质量

- 对于硅，导带底共有6个对称状态， $s=6$ ，则 $m_{dn}=1.08m_0$ 。
对于锗， $s=4$ ，则 $m_{dn}=0.56m_0$

- 对于等能面为球面的价带顶附近可以有类似的分析：

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

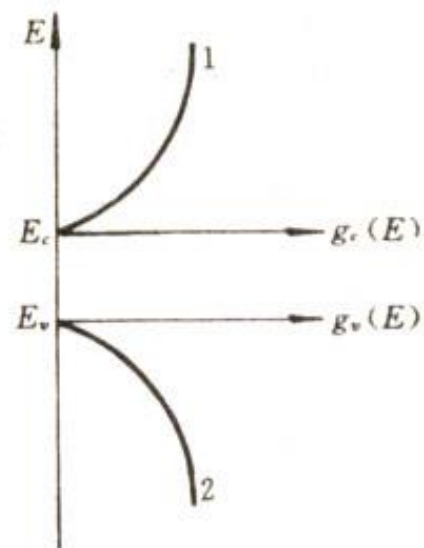
$$g_v(E) = 4\pi V \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{h^3} (E_v - E)^{1/2}$$

m_p^* 为价带顶空穴有效质量

- 对于实际的硅、锗，价带顶的能态密度也可以应用上式，只是有效质量为：

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

m_{dn} 为价带顶空穴的状态密度有效质量



状态密度与能量的关系

3.2 费米能级和载流子的统计分布

3.2.0 常见的分布函数

■ 1. 麦克斯韦速度分布律

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

■ 2. 玻尔兹曼分布律（古典统计）

$$f_B(u_k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{u_k} e^{-\frac{u_k}{kT}}$$

（粒子可区分）

3.2 费米能级和载流子的统计分布

3.2.0 常见的分布函数

■ 3.费米狄拉克统计分布

$$f_{FD}(u) = \frac{1}{1 + e^{\frac{u-u_F}{kT}}}$$

(粒子不可区分, 需遵守泡利不相容原理)

■ 4.玻色爱因斯坦分布

$$f_{BE}(u) = \frac{1}{Ae^{\frac{u}{kT}} - 1}$$

(粒子不可区分, 不需遵守泡利不相容原理)

*当粒子能量足够高时, $f_{FD}(u)$ 和 $f_{BE}(u)$ 都趋近于 $f_B(u_k)$ 分布。

物理意义: 当体系处于热平衡状态时, 能量为 E 的量子态被粒

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非常多，例如硅晶体每立方厘米中约有 5×10^{22} 个原子，电子数目为 $4 \times 5 \times 10^{22}$ 个。
在一定温度下，半导体中的大量电子不停的无规则热运动，电子既可以从晶格热振动获得能量，从低能态跃迁到高能态，也可以从高能态跃迁到低能态释放能量成为晶格热振动的能量。每个电子的能量不断变化，但从整体来看，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性，即电子在不同能量的量子态上统计分布几率是一定的。

- 根据量子统计理论，电子按能量的分布服从泡利不相容原理的电子遵循费米统计规律，能量为 E 的量子态被一个电子占据的概率为：

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

$f(E)$ 称为电子的**费米分布函数**，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。

- E_F 被称为**费米能级**或**费米能量**，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，只要知道了它的数值，在一定温度下，电子在各量子态上的统计分布就确定了。

- E_F 可由半导体能带内所有量子态中被电子占据的量子态数等于电子总数来确定：

$$\sum_i f(E_i) = N$$

- 半导体中的大量电子集体可看成一个热力学系统，统计理论证明费米能级是系统的化学势，即：

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

上式意义：当系统处在热平衡状态，也不对外做功的情况下，系统中增加一个电子引起系统的自由能变化，等于系统的化学势，即等于系统的费米能级。处于热平衡状态下的系统有统一的化学势，所以处于热平衡状态下的电子系统有统一的费米能级。

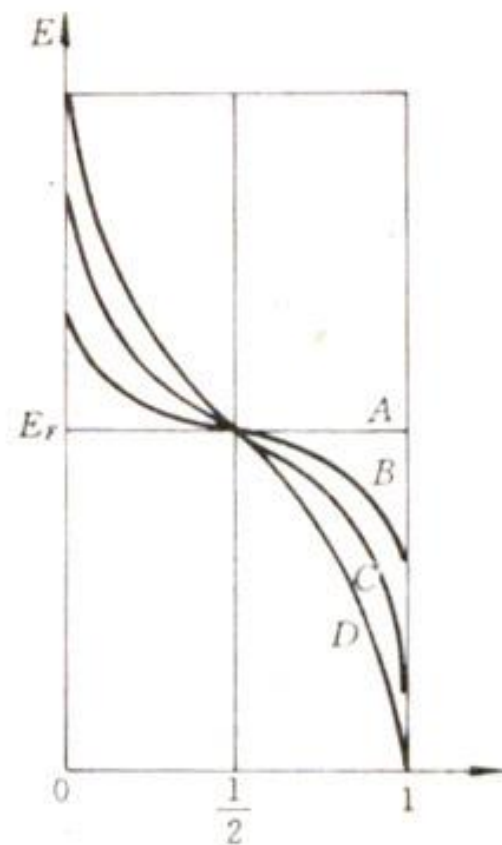
费米分布函数 $f(E)$ 的特性:

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

T=0K时: 若 $E < E_F$, 则 $f(E) = 1$

若 $E > E_F$, 则 $f(E) = 0$

如由图中A曲线所示。可见在绝对零度时，能量比 E_F 小的量子态被电子占据的几率是百分之百，都是有电子的；而能量比 E_F 大的量子态，被电子占据的几率是零，都没有电子，是空的。因此在绝对零度时，费米能级 E_F 可看成量子态是否被电子占据的界限。



$f(E)$

费米分布函数与温度关系曲线

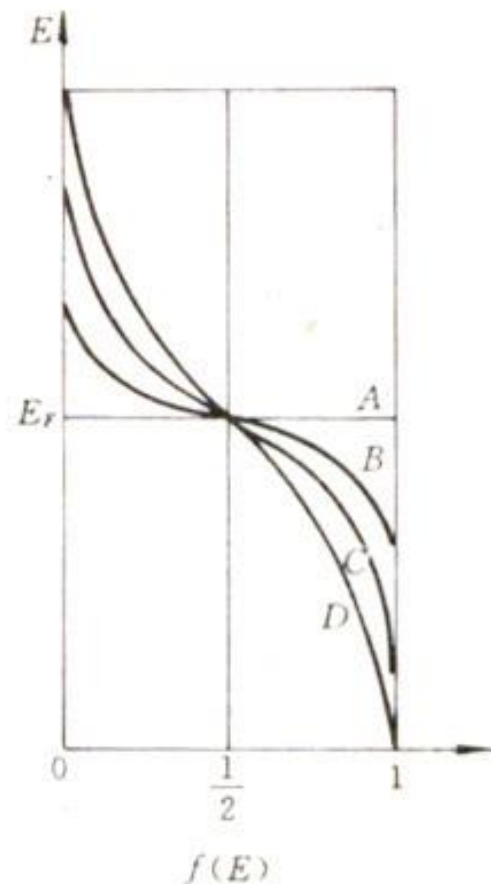
(曲线 A、B、C、D 分别是 0、300、1000、1500K 时的 $f(E)$ 曲线)

$T > 0\text{K}$ 时: 若 $E < E_F$, 则 $f(E) > 1/2$

若 $E = E_F$, 则 $f(E) = 1/2$

若 $E > E_F$, 则 $f(E) < 1/2$

可见当系统温度高于绝对零度时, 能量比费米能级低的量子态被电子占据的几率大于 $1/2$; 而能量比费米能级高的量子态被电子占据的几率小于 $1/2$, 能量等于费米能级的量子态被电子占据的几率等于 $1/2$ 。因此, 费米能级是量子态基本上被电子占据或基本上是空的一个标志。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几率是百分之五十。



费米分布函数与温度关系曲线

(曲线 A、B、C、D 分别是 0、300、1000、1500K 时的 $f(E)$ 曲线)

■ 例：

当 $E-E_F > 5k_0T$ 时， $f(E) < 0.007$

当 $E-E_F < 5k_0T$ 时， $f(E) > 0.993$

可见温度高于绝对零度时，能量比费米能级高 $5k_0T$ 的量子态被电子占据的几率只有0.7%，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几率是99.3%，几乎总有电子。

- 一般可认为在温度不很高的情况下，能量大于费米能级的量子态没有被电子占据，而能量小于费米能级的量子态基本上被电子占据。电子占据费米能级的几率在所有温度下总是1/2。所以，费米能级标志了电子填充能级的水平。费米能级越高说明有较多的能量较高的量子态上有电子。

3.2.2玻耳兹曼分布函数

- 电子的玻耳兹曼分布：

当 $E - E_F \gg k_0 T$ 时，由于 $\exp\left(\frac{E - E_F}{k_0 T}\right) \gg 1$ ，所以

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

- 在半导体中，最常遇到的情况是费米能级位于禁带带中，而与导带底的距离远大于 $k_0 T$ ，因此导带中电子可以用电子的玻耳兹曼分布函数描述。由于随着能量 E 的增大 $f(E)$ 按指数迅速减小，所以导带中的绝大多数电子分布在导带底附近。

- 空穴的玻耳兹曼分布：

1-f(E)表明量子态不被电子占据的几率，即量子态被空穴占据的几率，当 $E_F - E \gg k_0 T$ 时

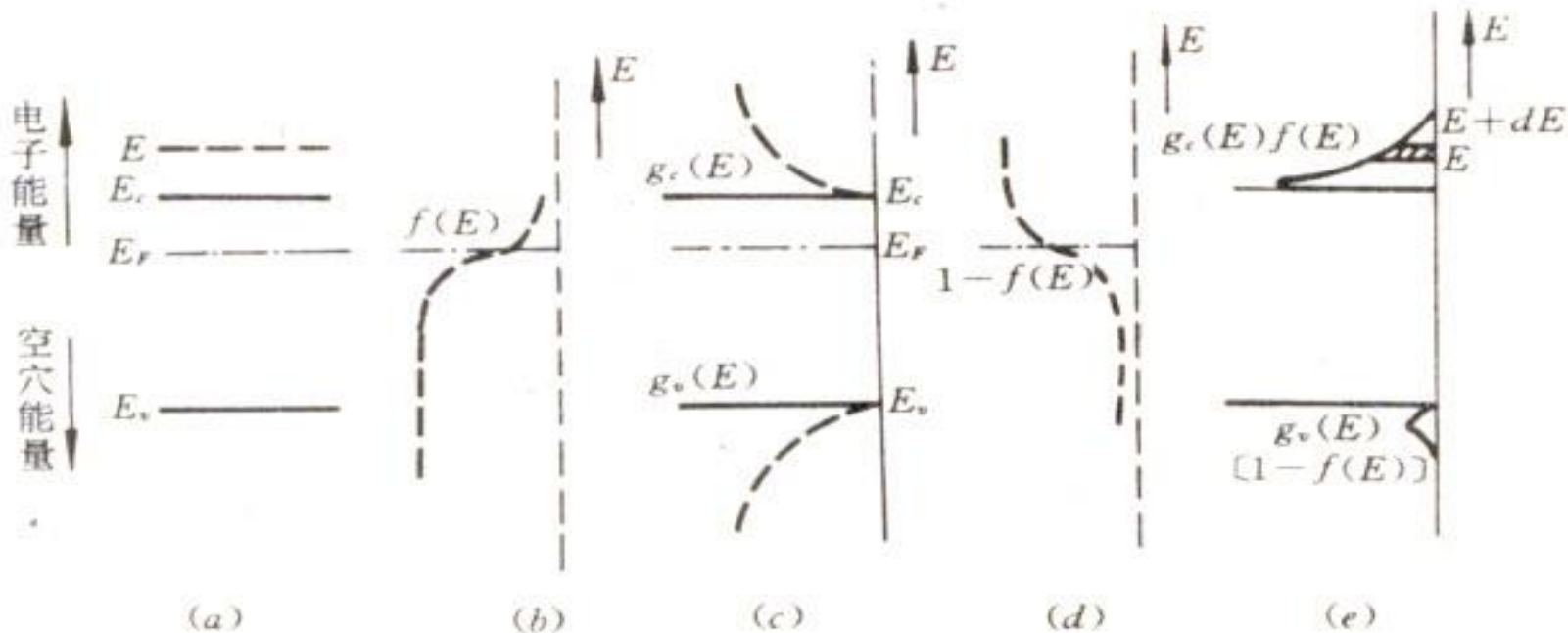
$$1 - f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_F - E}{k_0 T}\right) + 1} \approx \exp\left(-\frac{E_F - E}{k_0 T}\right) = B \exp\left(\frac{E}{k_0 T}\right)$$

- 在半导体中，费米能级位于禁带带中，与价带顶的距离远大于 $k_0 T$ ，价带中的空穴分布可以用空穴的玻耳兹曼分布函数描述，随着能量E的增大，1-f(E)迅速增大，所以价带中的绝大多数空穴分布在价带顶附近。
- 通常把服从玻耳兹曼统计的电子系统称为非简并性系统，服从费米统计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

- 将导带分为无限多个无限小的能量间隔，在能量 E 到 $(E+dE)$ 间有 $dZ = g_c(E)dE$ 个量子态，而电子占据能量为 E 的量子态的几率为 $f(E)$ ，则 E 到 $(E+dE)$ 间的电子数为(下图e中阴影部分):

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



(a) 简单能带; (b) $f(E)$; (c) $g(E)$; (d) $1 - f(E)$; (e) $g(E)f(E)$ 。

帶入前式可得：

$$dN = 4\pi V \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_0 T}\right) (E - E_F)^{1/2} dE$$

单位体积中的电子数为：

$$dn = \frac{dN}{V} = 4\pi \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_0 T}\right) (E - E_F)^{1/2} dE$$

- 对 dn 进行积分即可得到热平衡状态下非简并半导体的导带电子浓度

$$n_0 = \int_{E_c}^{E'_c} 4\pi \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E-E_F}{k_0T}} (E-E_c)^{1/2} dE$$

引入变数 $x=(E-E_c)/k_0T$,则上式变为:

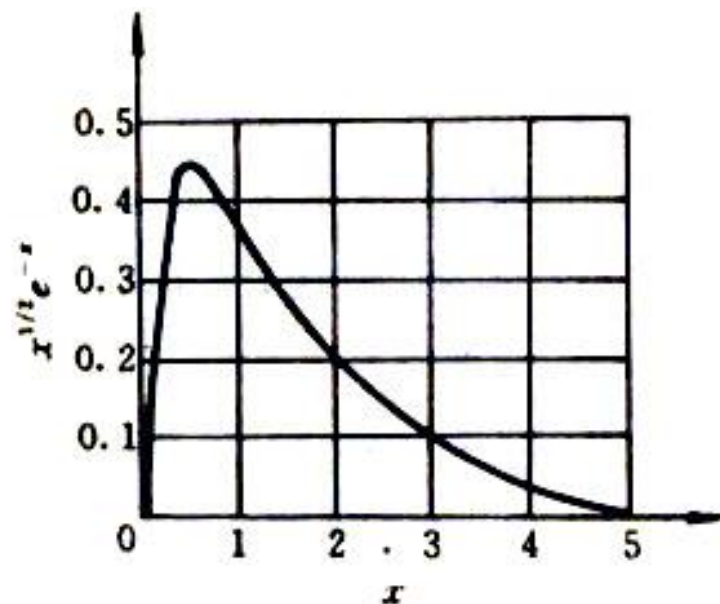
$$n_0 = 4\pi \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} (k_0T)^{3/2} e^{-\frac{E_c-E_F}{k_0T}} \int_0^{x'} x^{1/2} e^{-x} dx$$

考虑被积函数 $x^{1/2}e^{-x}$ 随 x 的变化, 上式变为:

$$n_0 = 4\pi \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} (k_0T)^{3/2} e^{-\frac{E_c-E_F}{k_0T}} \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx$$

$x^{1/2}e^{-x}$ 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} |



$x^{1/2}e^{-x}$ 随 x 的变化

■ 由于 $\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, 导带中的电子浓度为:

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

其中 N_c 称为导带的有效状态密度, 显然 $N_c \propto T^{3/2}$

因为 $f(E_c) = \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right)$ 是电子占据能量为

E_c 的量子态的几率,所以上式可理解为把导带中所有的电子态都集中在导带底 E_c , 而导带底状态密度为 N_c ,则导带中的电子浓度是 N_c 中被电子占据的量子态数。

- 同理，热平衡状态下非简并半导体价带中的空穴浓度为：

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

带入各式，得：

$$p_0 = 4\pi \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{h^3} \int_{E_v'}^{E_v} e^{\frac{E - E_F}{k_0 T}} (E_v - E)^{1/2} dE$$

令 $x = (E_v - E)/k_0 T$ ，并且与导带中电子的情况类似，可将积分下限改为 $-\infty$ ，计算可得：

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

N_v 称为价带的有效状态密度， $N_v \propto T^{3/2}$

- 因为 $f(E_c) = \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_0 T}\right)$ 是电子占据能量为 E_v 的量子态的几率

子态的几率

所以上式可以理解为把价带中的所有电子态都集中在价带顶 E_v ，而价带顶的状态密度是 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。

- 小结：

1. 半导体导带中的电子浓度和价带中的空穴浓度随着温度 T 和费米能级 E_F 的不同而变化。
2. 其中温度的影响一方面来自 N_c 和 N_v ，更主要的是受到玻耳兹曼分布函数中指数随温度迅速变化的影响。
3. 费米能级也与温度和半导体中所含杂质情况密切相关。一定温度下，半导体中所含杂质类型和数量不同，电子和空穴浓度也相应变化。

3.2.4 载流子浓度乘积 $n_0 p_0$

■ 载流子浓度乘积

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

其中 $E_g = E_c - E_v$ 为禁带宽度

■ 代入具体数值并引入电子质量 m_0

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

可见，电子和空穴的浓度乘积和费米能级无关。对于一定的半导体， $n_0 p_0$ 只决定于温度 T ，与杂质含量无关；在一定温度下，对于不同的半导体，由于禁带宽度不同，则 $n_0 p_0$ 也不同，这一结论对热平衡状态的所有非简并半导体都普遍适用。同时上式还说明，对于一定的半导体，在一定温度下， $n_0 p_0$ 是一定的。也就是当半导体处于热平衡状态时，载流子浓度的乘积保持恒定，电子和空穴浓度此消彼长。只要确定了费米能级，在一定温度下半导体导带中电子和价带中空穴浓度可以计算出来。

3.3 本征半导体的载流子浓度

■ 本征半导体

所谓本征半导体就是一块没有杂质和缺陷的半导体绝对零度时：

价带中的全部量子态都被电子占据

导带中的全部量子态都是空的，即半导体中共价键是饱和的、完整的。

当温度 $T > 0K$ 时，有电子从价带激发到导带，同时价带产生了空穴，这就是所谓的**本征激发**。

■ 由于本征激发的电子和空穴成对产生，所以导带中的电子浓度应等于价带中的空穴浓度，即：

$$n_0 = p_0$$

这就是本征激发情况下的**电中性条件**



- 将前面求得的各式带入电中性条件，得：

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

求解可得本征半导体的费米能级 E_i

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

对于硅、锗， m_p^*/m_n^* 分别为0.55和0.66，砷化镓的 m_p^*/m_n^* 约为0.7，三种材料的 $\ln(m_p^*/m_n^*)$ 约在2以下，于是 E_F 约在禁带中线附近 $1.5k_0T$ 处。在室温(300K)下， $k_0T \approx 0.026\text{eV}$ ，而硅、锗、砷化镓的禁带宽度约为1eV左右，所以本征半导体的费米能级基本上在禁带中线处。但也有例外，如锑化铟室温时禁带宽度约为0.17eV，而 m_p^*/m_n^* 约为32，使得费米能级远在禁带宽度中线之上。

- 将电中性条件代入载流子乘积，可得本征载流子浓度 n_i

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

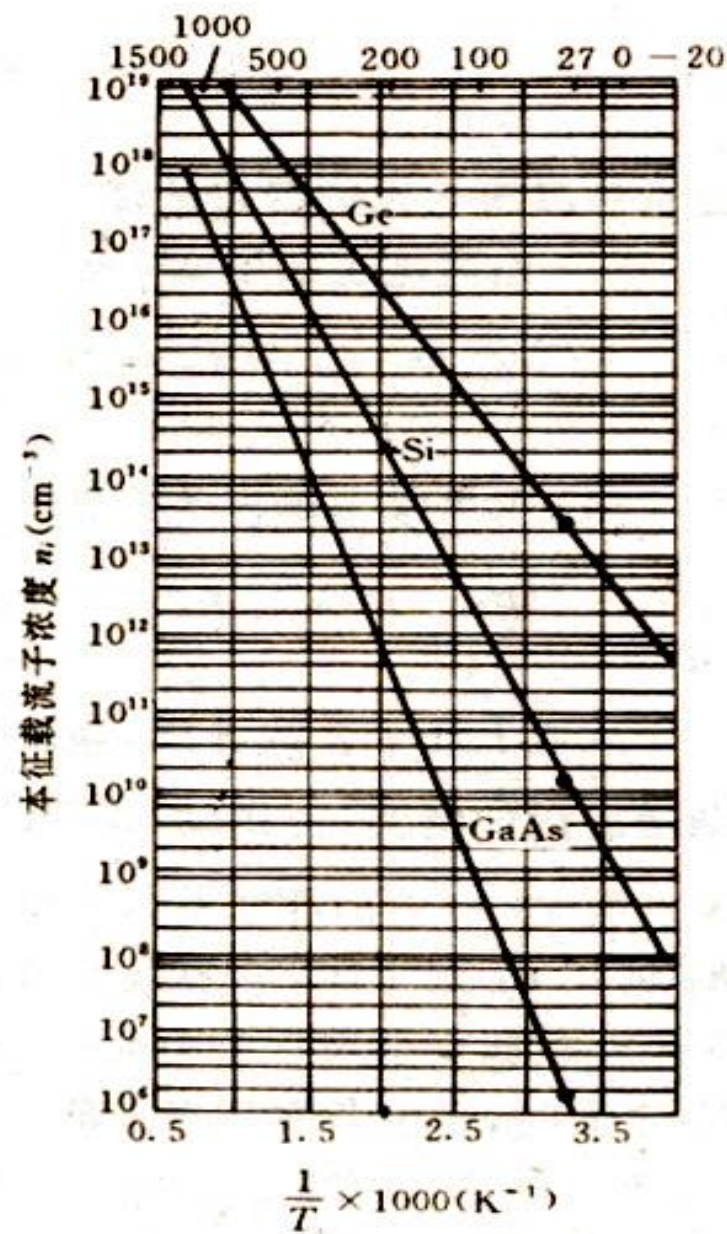
对于一定的半导体，本征载流子浓度 n_i 随温度升高而迅速增加；不同的半导体材料，在同一温度下禁带宽度越大，本征载流子浓度越小

- 上式的等效表达式为： $n_0 p_0 = n_i^2$ ，该式与杂质无关，因此不仅适用于本征半导体材料，而且也适用于非简并的杂质半导体材料
- 将 n_i 表达式代入具体数值，引入电子质量 m_0 ，并设 E_g 随温度线形变化，即 $E_g = E_g(0) + \beta T, \beta = dE_g/dT$ ，可得：

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

做出 $\ln n_i T^{-3/2} \sim 1/T$ 关系曲线，基本上是一条直线

- 可以由实验测定高温下的霍尔系数和电导率，得到很宽温度范围内本征载流子和温度的关系，作出 $\ln n_i T^{-3/2} \sim 1/T$ 关系直线，由斜率可进一步得到 $T=0K$ 时的禁带宽度，用该方法得到的锗、硅、砷化镓的结果与用其他方法得到的结果相符合。



硅、锗、砷化镓的 $\ln n_i$
 $\sim 1/T$ 关系^[5]

- 由计算得到锗、硅、砷化镓的本征载流子浓度和由实验测得结果见下图，二者基本符合。

300K 下锗、硅、砷化镓的本征载流子浓度

| 各项参数 | $E_g(\text{eV})$ | $m_n^*(m_{dn})$ | $m_p^*(m_{dp})$ | $N_c(\text{cm}^{-3})$ | $N_v(\text{cm}^{-3})$ | $n_i(\text{cm}^{-3})$ (计算值) | $n_i(\text{cm}^{-3})$ (测量值) |
|------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ge | 0.67 | $0.56m_0$ | $0.37m_0$ | 1.05×10^{19} | 5.7×10^{18} | 2.0×10^{13} | 2.4×10^{13} |
| Si | 1.12 | $1.08m_0$ | $0.59m_0$ | 2.8×10^{19} | 1.1×10^{19} | 7.8×10^9 | 1.5×10^{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 |

- 实际上半导体中总是含有杂质和缺陷的，若要使载流子主要来自本征激发，则要求半导体中杂质的含量不能超过一定限度。比如：对于锗，杂质含量应低于 10^{-9} ；对于硅，杂质含量应低于 10^{-12} ；对于砷化镓，杂质含量应低于 10^{-15}
- 一般半导体器件的载流子主要来源于杂质电离，而本征激发忽略不计。当器件处于正常工作温度时，杂质全部电离，器件稳定工作。但随着温度升高，本征载流子浓度迅速增加。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，因此每一种半导体器件都有一定的极限工作温度。
- 由于本征载流子随温度变化迅速，导致本征半导体器件很不稳定，所以一般都采用含有适当杂质的半导体材料制作器件。

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

- 杂质能级与能带中的能级有区别：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或者被一个有任一自旋方向的电子所占据，或者不接受电子这两种情况的一种，即施主能级不允许同时被自旋方向相反的两个电子占据。
- 可以证明，电子占据施主能级的概率和空穴占据受主能级的概率分别为

$$f_D(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)}$$

$$f_A(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)}$$

- 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，则施主能级的电子浓度和受主能级的空穴浓度分别为：

$$n_D = N_D f_D(E) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)} \quad p_A = N_A f_A(E) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)}$$

电离施主浓度和电离受主浓度分别为：

$$n_D^+ = N_D - n_D = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)} \quad p_A^- = N_A - p_A = \frac{N_A}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)}$$

■ 对于施主杂质：

$$n_D = N_D f_D(E) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)} \quad n_D^+ = N_D - n_D = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)}$$

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 $n_D \approx 0, n_D^+ \approx N_D$ 即

当费米能级远在 E_D 以下时，可认为施主杂质几乎全部电离；

当费米能级远在 E_D 以上时，施主杂质基本上没有电离；

当费米能级与 E_D 重合时， $n_D = 2N_D/3, n_D^+ = N_D/3$ ，即施主有 1/3 已经电离。

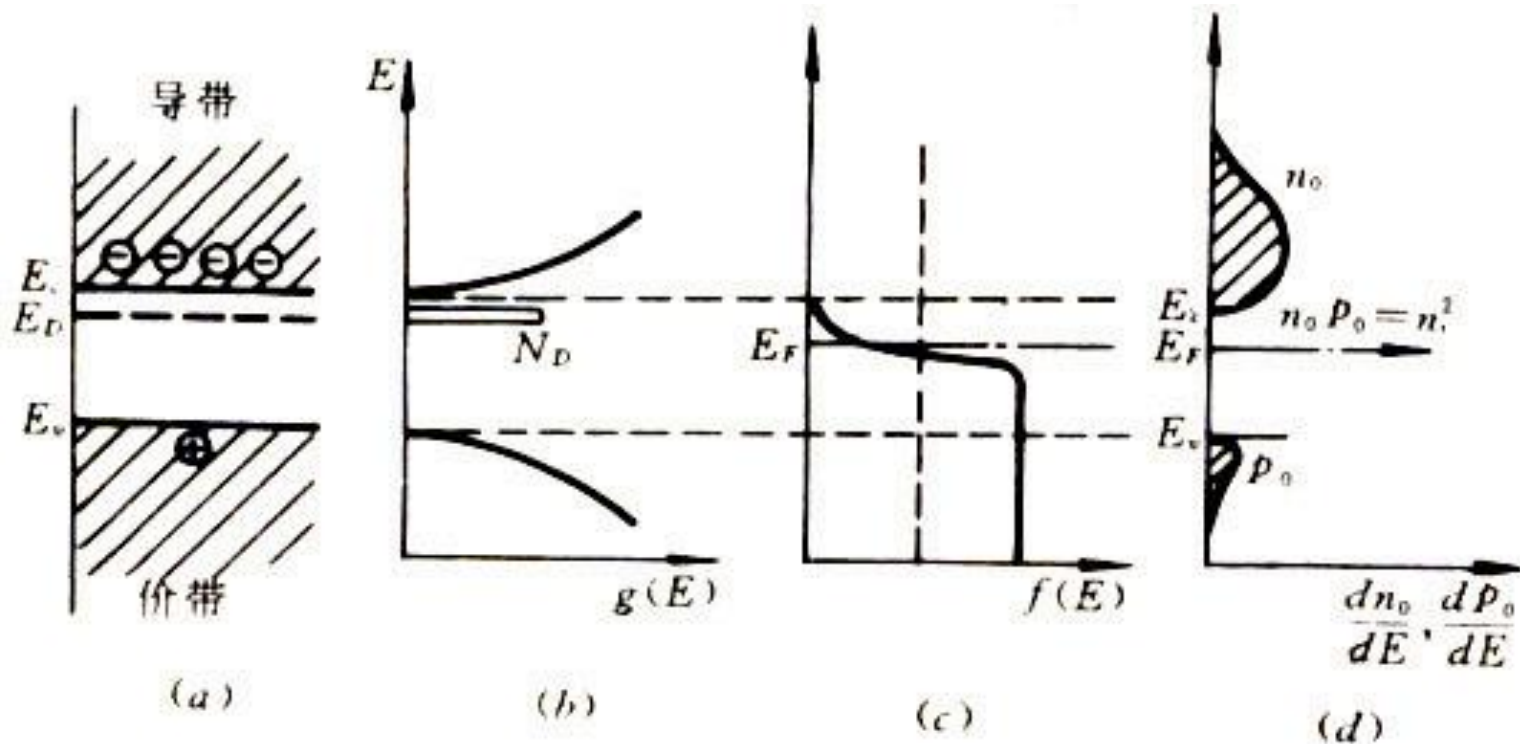
■ 对于受主杂质

$$p_A = N_A f_A(E) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)} \quad p_A^- = N_A - p_A = \frac{N_A}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right)}$$

当 $E_F - E_A \gg k_0 T$ 时, $\exp\left(\frac{E_F - E_A}{k_0 T}\right) \gg 1$, 因而 $n_A \approx 0, n_A^+ \approx N_A$, 即当费米能级远在 E_A 以下时, 可认为受主杂质几乎全部电离; 当费米能级远在 E_A 以上时, 受主杂质基本上没有电离; 当费米能级与 E_A 重合时, $n_A = 2N_A/3, n_A^+ = N_A/3$, 即受主杂质有 $1/3$ 已经电离。

3.4.2 n型半导体的载流子浓度

- 只含一种施主杂质的n型半导体:



n 型半导体

(a) 简单能带; (b) $g(E)$; (c) $f(E)$; (d) $dn_0/dE, dp_0/dE$.

- 电中性条件:

$$n_0 = n_D^+ + p_0$$

分别代入前式:

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

1.低温弱电离区

- 当温度很低时，只有很少的施主杂质发生电离，少量的电子进入导带，这种情况称为弱电离。本征激发可以忽略不计。电子全部由电离施主杂质提供所以 $p_0 = 0$, $n_0 = n_D^+$

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

- 由于 n_D^+ 远比 N_D 小，所以 $\exp\left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right) \gg 1$

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

- 取对数化简后，得：

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

因为 $N_c \propto T^{3/2}$ ，当 $T \rightarrow 0K$ 时， $\lim_{T \rightarrow 0K} E_F = \frac{E_c + E_D}{2}$

即在低温极限 $T \rightarrow 0K$ 时，费米能级位于导带底和施主能级间中线处

- 将费米能级对温度求导，可得低温弱电离区内费米能级随温度的变化

极值处

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

$$N_c = \left(\frac{N_D}{2} \right) e^{-3/2} = 0.11N_D$$

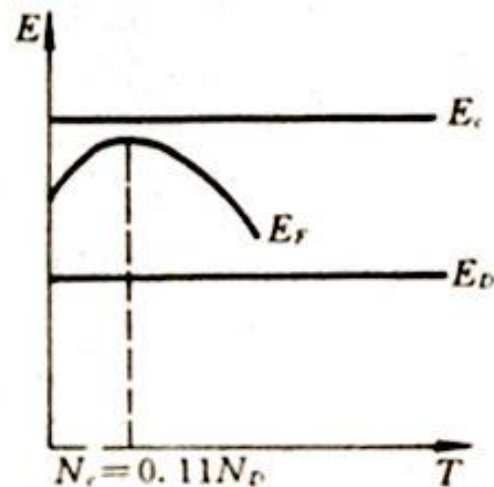
费米能级随温度的变化关系如图所示

温度从0K上升时, $\frac{dE_F}{dT}$ 开始为 $+\infty$, 说明 E_F 上升很快。

然而随着 N_c 的增大 (即T升高), $\frac{dE_F}{dT}$ 不断减小, 说明 E_F 随T的升高而增大的速度变小了。

当温度上升到使得 $N_c=0.11N_D$ 时, $\frac{dE_F}{dT}=0$, 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, $\frac{dE_F}{dT} < 0$, 即 E_F 开始不断地下降。



低温弱电离区 E_F 与 T 的关系

- 将 E_F 代入前面的导带中电子浓度关系式，可得到低温弱电离区的载流子浓度

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

其中 $\Delta E_D = E_c - E_D$ 为施主杂质的电离能

- 取对数得

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

则 $\ln n_0 T^{-3/4} \sim 1/T$ 呈线性关系，因此可通过测定 $n_0 \sim T$ 关系来确定杂质能级的位置

2.中间电离区

- 费米能级为

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

温度继续升高，当 $2N_c > N_D$ ， E_F 降到 $(E_c + E_D)/2$ 以下。

- 当温度升高使得 $E_F = E_D$ 时， $\exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_0 T}\right) = 1$

由电离施主浓度 $n_D^+ = N_D - n_D = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)}$

可知施主杂质有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 $n_D^+ \approx N_D$

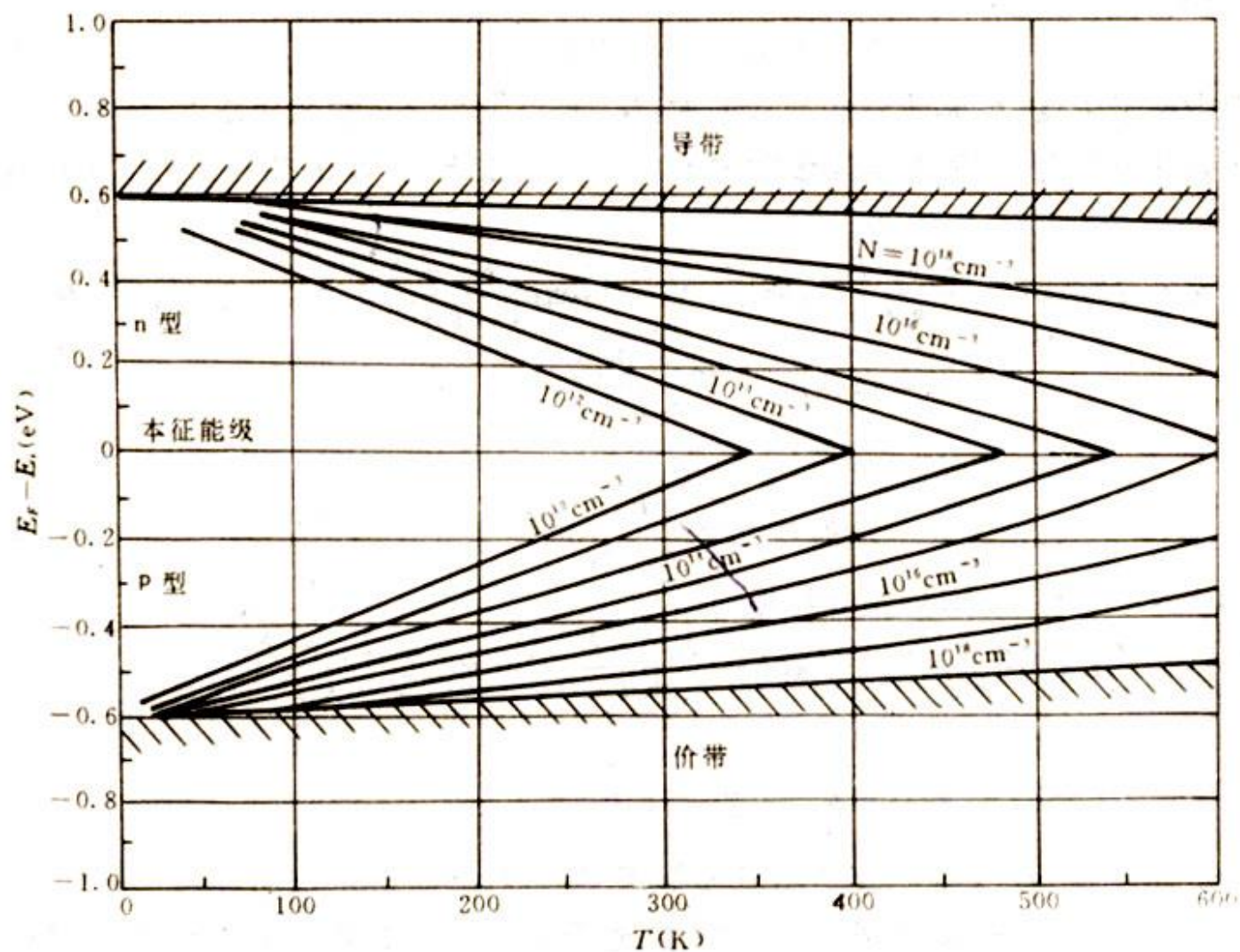
$$E_D - E_F \gg k_0 T \quad , \quad \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_0 T}\right) \ll 1$$

因此 E_F 位于 E_D 之下。此时强电离时电中性条件化为：

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

解得费米能级为： $E_F = E_c + k_0 T \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right)$

- 可见，费米能级由温度及施主杂质浓度所决定。在一般掺杂浓度下 $N_c > N_D$ ，故上式第二项为负。在一定温度下， N_D 越大， E_F 就越向导带方向靠近。而在 N_D 一定时，温度越高， E_F 就越向本征费米能级 E_i 方向靠近



硅的费米能级与温度及杂质浓度的关系

- 当施主杂质全部电离时，电子浓度为 $n_0 = N_D$ ，这时载流子浓度与温度无关，载流子浓度保持等于杂质浓度的这一温度范围称为**饱和区**
- 下面估算一下室温时硅中施主能级达到全部电离时的杂质浓度上限：

当 $(E_D - E_F) \gg k_0 T$ 时，施主能级上的电子浓度

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

化简为：

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

- 代入强电离区的费米能级

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

得： $n_D \approx 2N_D \left(\frac{N_D}{N_c} \right) \exp \left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T} \right) = D_- N_D$

其中 $D_- = 2 \left(\frac{N_D}{N_c} \right) \exp \left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T} \right)$ 是未电离施主杂质的比例。

- D_- 与温度、杂质浓度、杂质电离能都有关系，所以杂质达到全部电离的温度不仅决定于电离能，而且也 and 杂质浓度有关，杂质浓度越高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：

掺磷的n型硅，室温时 $N_c=2.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $\Delta E_D=0.044 \text{eV}$, $k_0T=0.026 \text{eV}$ ，若施主全部电离的大约标准是90%，则 D_+ 约为10%，经计算磷杂质全部电离的浓度上限 N_D 为 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。在室温时，硅的本征载流子浓度为 $1.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ ，当杂质浓度比它至少大上一个数量级才保持以杂质电离为主，而且处于杂质全部电离的饱和区。所以对于掺磷的硅，室温下磷浓度在 $(10^{11} \sim 3 \times 10^{17}) \text{cm}^{-3}$ 范围内，可以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。

■ 将 $N_c = 2 \frac{(2\pi m_n^* k_0 T)^{3/2}}{h^3}$ 代入 $D_- = 2 \left(\frac{N_D}{N_c} \right) \exp \left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T} \right)$

化简取对数后，得：

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

利用该式，对于不同的 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和完全本征激发时称为过渡区。导带中的电子一部分来自全部电离的杂质，另一部分来自本征激发，价带中产生了一部分空穴，则电中性条件为：

$$n_0 = N_D + p_0$$

- 简单起见，利用本征激发时 $n_0=p_0=n_i$ 及 $E_F=E_i$ 进行整理：

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

同理可得：

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

- 将前面所得公式代入电中性条件 $n_0 = N_D + p_0$

得

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

解上式，得

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

- 当 $N_D/2n_i$ 很小时， $E_F - E_i$ 也很小，即 E_F 接近于 E_i ；当 $N_D/2n_i$ 增大时， $E_F - E_i$ 也增大，向饱和区方向接近。

- 将 $n_0 = N_D + p_0$ 和 $n_0 p_0 = n_i^2$ 联立，可得到过渡区的载流子浓度：

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

- 当 $N_D \gg n_i$ 时，有

$$n_0 = N_D + \frac{n_i^2}{N_D} \quad p_0 = n_0 - N_D = \frac{n_i^2}{N_D}$$

比较上面两式，电子浓度比空穴浓度大得多，半导体在过渡区内更接近饱和区的一边。

例：室温时，硅的空穴浓度约为 $2.25 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$ ，而电子浓度约为 10^{16}cm^{-3} 。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，但是在半导体器件工作中却起到极其重要的作用。

- 当 $N_D \ll n_i$ 时，有

$$n_0 = \frac{N_D}{2} + n_i$$

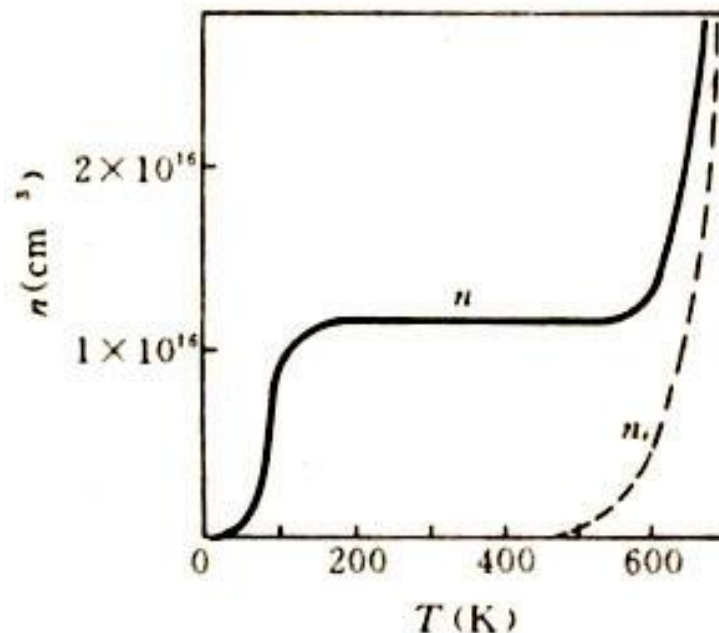
$$p_0 = -\frac{N_D}{2} + n_i$$

电子与空穴数量相近，都趋近于 n_i ，这时半导体在过渡区内更接近于本征激发区

5. 高温本征激发区

- 温度继续升高，本征激发产生的本征载流子远多于杂质电离产生的载流子，即 $n_0 \gg N_D, p_0 \gg N_D$ ，电中性条件为 $n_0 = p_0$ ，此时与本征半导体情形一样，称半导体进入本征激发区
- 本征激发区的费米能级接近禁带中线，载流子浓度随着温度升高而迅速增加。杂质浓度越高，达到本征激发起主要作用的温度也越高

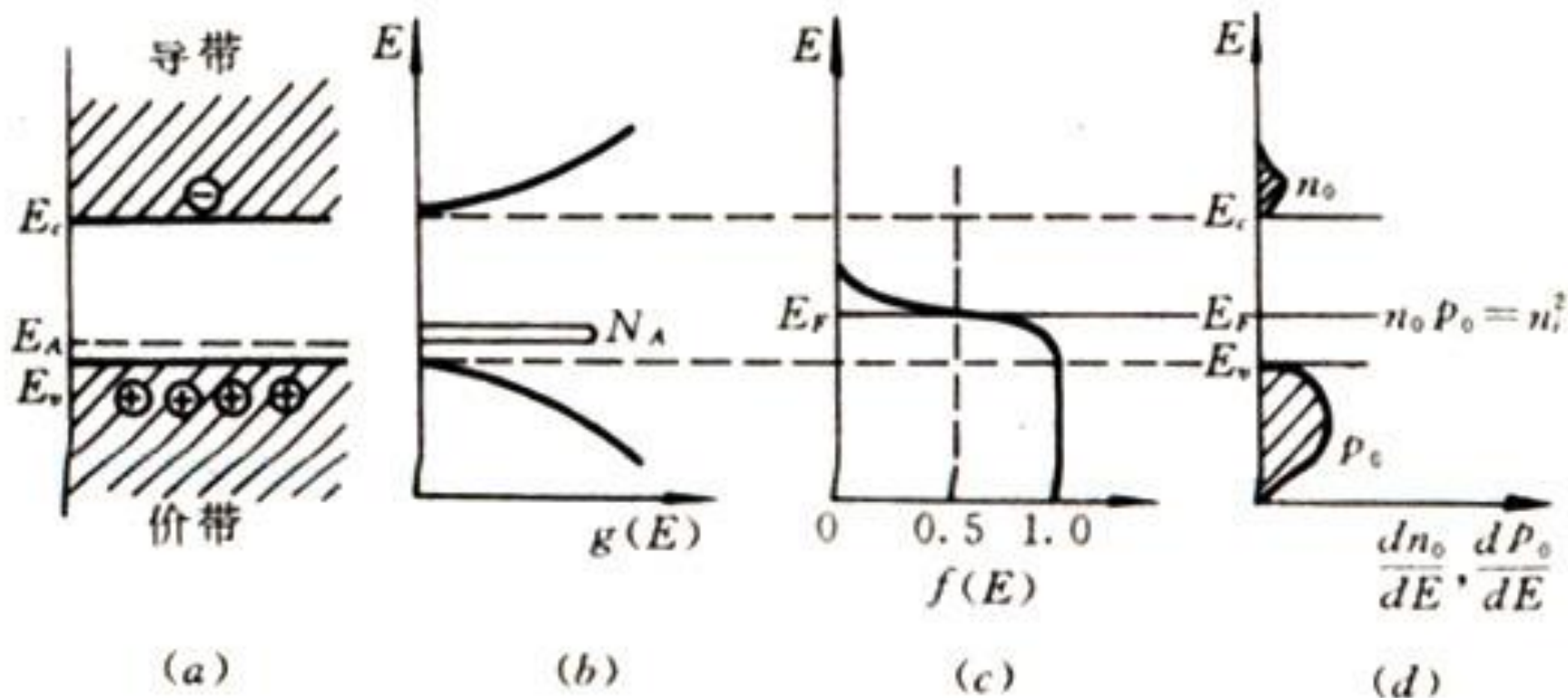
右图是n型硅的电子浓度与温度的关系曲线。在低温时，电子浓度随温度的升高而增加。温度升高到100K时，杂质全部电离，温度高于500K后，本征激发开始起主要作用。所以温度在100K到500K间杂质全部电离，载流子浓度基本上就是杂质浓度



n 型硅中电子浓度与
温度关系

6.P型半导体的载流子浓度

- 对于只含一种受主杂质的p型半导体



p 型半导体

(a) 简单能带; (b) $g(E)$; (c) $f(E)$; (d) $dn_0/dE, dp_0/dE$.

- 进行类似讨论得到：

低温弱电离区：

$$E_F = \frac{E_v + E_A}{2} - \left(\frac{k_0 T}{2} \right) \ln \left(\frac{N_A}{2N_v} \right) \quad p_0 = \left(\frac{N_A N_v}{2} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\Delta E_A}{2k_0 T} \right)$$

强电离（饱和区）：

$$E_F = E_v - k_0 T \ln \frac{N_A}{N_v} \quad p_0 = N_A \quad p_A = \left(\frac{2N_A}{N_v} \right) \exp \left(\frac{\Delta E_A}{k_0 T} \right) N_A = D_+ N_A$$

过渡区：

$$E_F = E_i - k_0 T \operatorname{sh}^{-1} \left(\frac{N_A}{2n_i} \right)$$

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

小结:

- 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，载流子从以杂质电离为主要来源过渡到以本征激发为主要来源，相应的费米能级从杂质能级附近转移到禁带中线附近。

例：对于n型半导体，低温弱电离区时，导带中电子由施主杂质电离产生； $T \uparrow$ ，导带中电子增多， E_F 由 E_D 以上转移到以下；当 E_F 下降到 E_D 以下几个 k_0T 时，施主杂质全部电离，导带中电子浓度等于施主浓度，处于饱和区； $T \uparrow$ ，本征激发电子迅速增加， $E_F \downarrow$ ，进入过渡区； $T \uparrow$ ，本征激发成为载流子主要来源， E_F 下降到禁带中线处，处于典型的本征激发。

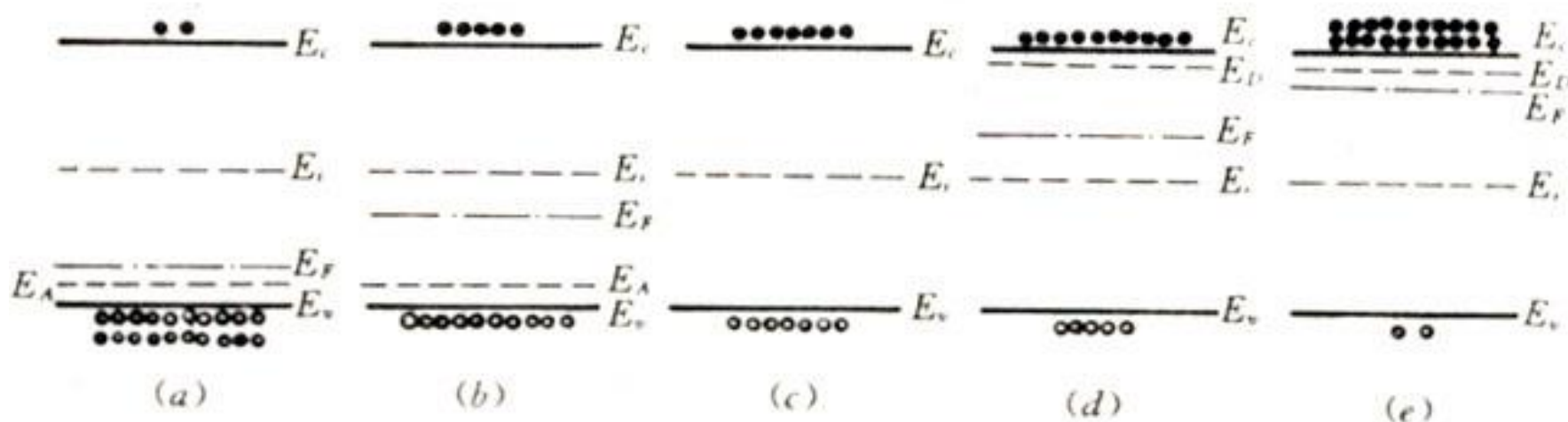
对于p型半导体，有相似情况，受主浓度一定时， $T \uparrow$ ， E_F 从 E_A 以下上升到禁带中线处，载流子由以受主杂质电离为主过渡到以本征激发为主。

- 当温度一定时， E_F 的位置由杂质浓度决定。 E_F 的位置不仅反映半导体导电类型，还反映了半导体的掺杂水平。

例：对于n型半导体，随着 N_D 的增加， E_F 由禁带中线移向导带底向， N_D 越大， E_F 位置越高

对于p型半导体，随着 N_A 的增加， E_F 由禁带中线移向价带顶方向， N_A 越大， E_F 位置越低

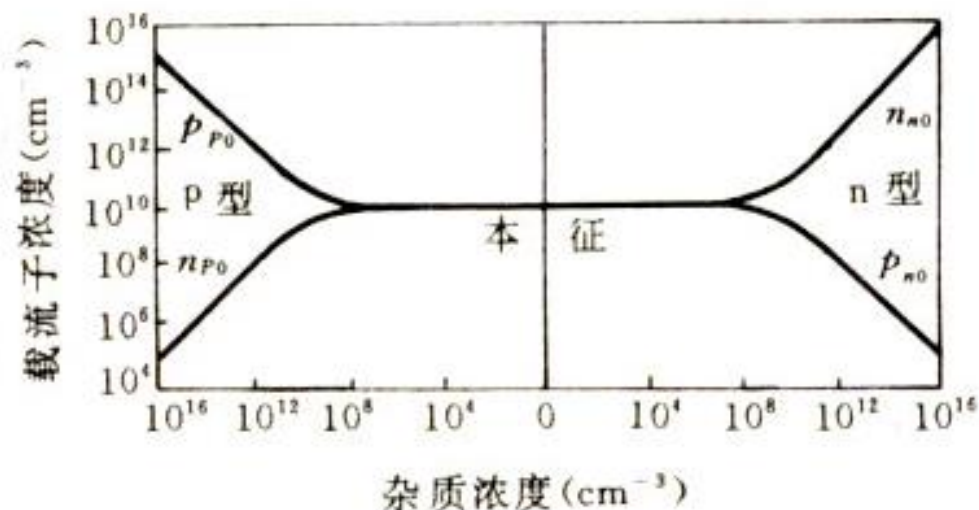
下图表示不同掺杂情况的半导体的费米能级位置，从左到右，由强p型到强n型， E_F 位置逐渐升高



不同掺杂情况下的费米能级

(a) 强 p 型； (b) 弱 p 型； (c) 本征情况； (d) 弱 n 型； (e) 强 n 型。

- 温度一定时，载流子浓度随杂质浓度变化情况如下图



硅中载流子浓度与杂质浓度的关系

当杂质浓度小于 n_i 时，材料是本征的；当杂质浓度大于 n_i 时，多数载流子浓度随杂质浓度增加而增加，少数载流子浓度随杂质浓度增加而减少，两者之间满足以下关系：

$$n_0 p_0 = n_i^2$$

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（多子），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（少子）。
- 在强电离情况下，多子浓度等于杂质浓度，由

$$n_0 p_0 = n_i^2$$

n型半导体的少子浓度为：

$$p_{n0} = \frac{n_i^2}{N_D}$$

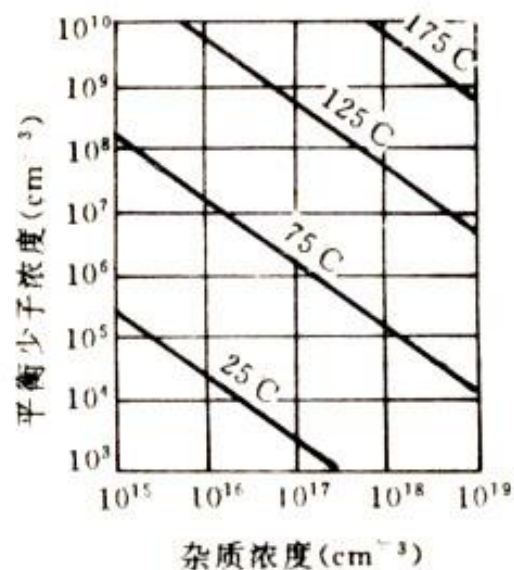
p型半导体的少子浓度为：

$$n_{p0} = \frac{n_i^2}{N_A}$$

多子浓度在饱和区是不变的，而

$$n_i^2 \propto T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right)$$

所以少子浓度将随着温度升高迅速增加。



不同温度下，平衡少子浓度与杂质浓度的关系

3.5 一般情况下的载流子统计分布

■ 一般情况下的电中性条件

若单位体积内有 n 个导带电子，每个电子电荷为 $-q$ ，贡献为 $-nq$ ；单位体积内有 p 个空穴，每个空穴电荷为 $+q$ ，贡献为 $+pq$ ；电离施主浓度为 n_D^+ ，每个电离施主电荷为 $+q$ ，贡献为 $+n_D^+ q$ ；电离受主浓度为 p_A^- ，每个电离受主电荷为 $-q$ ，贡献为 $-p_A^- q$ ，则净空间电荷密度为：

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

热平衡情况下 $\rho_0=0$ ，则上式化为：

$$p_0 + n_D^+ = n_0 + p_A^-$$

这就是同时含有一种施主杂质和一种受主杂质时的电中性条件，若含有几种施主和受主杂质，则电中性条件为：

$$p_0 + \sum_j n_{Dj}^+ = n_0 + \sum_i p_{Ai}^-$$

- 下面考虑只含有一种施主和受主杂质的情况，因为 $n_D^+ = N_D - n_D$ ， $p_A^- = N_A - p_A$ ，代入电中性条件，得：

$$p_0 + N_D + p_A = n_0 + N_A + n_D$$

分别代入各式，得到：

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

- 由上式可以计算出 E_F ，但是过于复杂。通常采用其他方法：
 1. 计算机进行计算
 2. 图解法：将等号左右两边分别作出 E_F 曲线，两条曲线的交点即可确定 E_F

■ 含少量受主杂质的n型半导体($N_D > N_A$)的情况:

1. 在温度很低时, 施主杂质电离很弱, 则 E_F 在施主能级 E_D 附近远在接受主能级 E_A 以上, 可认为 E_A 完全被电子填充。又因为禁带宽度一般比杂质电离能大很多, 所以本征激发可以忽略。因此 $p_0=0$, $p_A=0$, 代入到

$$p_0 + N_D + p_A = n_0 + N_A + n_D$$

得:
$$N_D = n_0 + N_A + n_D$$

上式表明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, 还有一部分未电离。将 n_D 代入上式, 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 $1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_0 T}\right)$ 和 $N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right)$ 乘上式各项，得到：

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

因为 $n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right)$ 又设 $N'_c = \frac{1}{2} N_c \exp\left(\frac{E_D - E_c}{k_0 T}\right) = \frac{1}{2} N_c \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{k_0 T}\right)$

则上式化为： $n_0^2 + (N'_c + N_A)n_0 - N'_c(N_D - N_A) = 0$

解该式可得施主杂质未完全电离情况下载流子浓度的普遍公式：

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

① 极低温时， $N_c' \ll N_A$ ，则载流子浓度为：

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

上式表明在低温弱电离区内，导带中的电子与 $N_D - N_A$ 以及导带底的有效状态密度 N_c 都成正比，并随温度升而指数增大。

将上式代入 $n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right)$ 解得费米能级

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

因为 $N_D > N_A$ ，若 $N_D - N_A > 2N_A$ 时，则 $E_F > E_D$ 即 E_F 在 E_D 之上。
当 $T \rightarrow 0K$ 时， $E_F \rightarrow E_D$ ，即 E_F 与 E_D 重合。

② 在低温下，但是 N_D 比 N_A 大很多即 $N_A \ll N_c' \ll N_D$ ，则载流子浓度为：

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

费米能级为：

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

上式表明，当 $N_D < 2N_c$ 时， E_F 在 E_D 和 E_c 中线以下；当 $N_D > 2N_c$ 时， E_F 在 E_D 和 E_c 中线以上，甚至可以接近导带底或者到 E_c 以上，这时候半导体成为简并状态。

■ 利用 $n_0 = \frac{(N_D - N_A)N_c}{2N_A} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{k_0 T} \right)$ 和 $n_0 = \left(\frac{N_D N_c}{2} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{2k_0 T} \right)$

作 $\ln n_0 \sim 1/T$ 关系曲线，基本上是一条直线，斜率分别为 $\Delta E_D/k_0$ 和 $\Delta E_D/2k_0$ ，这是获得施主电离能的一种重要方法。

■ 载流子浓度公式表明当 $T \rightarrow 0K$ 时，导带电子趋于零，但是实验结果表明在 $0K$ 附近半导体还有一定的导电能力，这和半导体发生简并化时的杂质导电有关。

2. 当温度升高后，施主杂质电离程度增加，导带中的电子数量增加，若受主杂质很少，即 $N_A \ll N_D$ ，则当 n 增加到 $n \gg N_A$ 时， N_A 可以忽略不计，此时半导体类似于只有一种施主杂质处于中间电离区的情况。如有少量受主存在，当温度升高到杂质弱电离区外，受主杂质不产生显著作用

3. 当温度升高到使 E_F 下降到 E_D 之下，且满足 $E_D - E_F \gg k_0 T$ 时，施主杂质全部电离，前式 $N_D = n_0 + N_A + n_D$ 化为 $n_0 = N_D - N_A$ 此时受主能级完全被电子填充。如果 N_A 很小可以忽略，则 $n_0 \approx N_D$ ；如果 N_A 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的浓度之差，与温度无关，半导体进入饱和区，费米能级为：

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

4. 前面的 $n_0 = N_D - N_A$ 只适用于 $N_D - N_A \gg n_i$ 的情况。若 $N_D - N_A$ 与 n_i 的数值相近，或温度升高使得两种杂质的浓度差与该温度时的 n_i 相近时，则本征激发不能忽略，类似于前面分析中的过渡区情况。此时的电中性条件为： $n_0 + N_A = p_0 + N_D$

上式表明，导带电子和电离受主的负电荷等于价带空穴与电离施主的正电荷。将该式与 $n_0 p_0 = n_i^2$ 联立可得到热平衡时n型半导体的电子和空穴浓度：

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

将 $n_0 = n_i \exp\left(-\frac{E_i - E_F}{k_0 T}\right)$ 代入可得费米能级

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

当达到本征区时， $E_F = E_i$

5. 对于含有施主杂质的p型半导体做类似的讨论，得到下列各式：

低温弱电离区：

$$\begin{cases} p_0 = \frac{(N_A - N_D)N_v}{2N_D} \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{k_0 T}\right) \\ E_F = E_A - k_0 T \ln\left(\frac{N_A - N_D}{2N_D}\right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} p_0 = \left(\frac{N_A N_v}{2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{2k_0 T}\right) \\ E_F = \frac{E_v + E_A}{2} - \left(\frac{k_0 T}{2}\right) \ln\left(\frac{N_A}{2N_v}\right) \end{cases}$$

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

$$\begin{cases} p_0 = N_A - N_D \\ E_F = E_v - k_0 T \ln \left(\frac{N_A - N_D}{N_v} \right) \end{cases}$$

- 当本征激发不可忽略时，由
$$\begin{cases} p_0 + N_D = n_0 + N_A \\ n_0 p_0 = n_i^2 \end{cases}$$

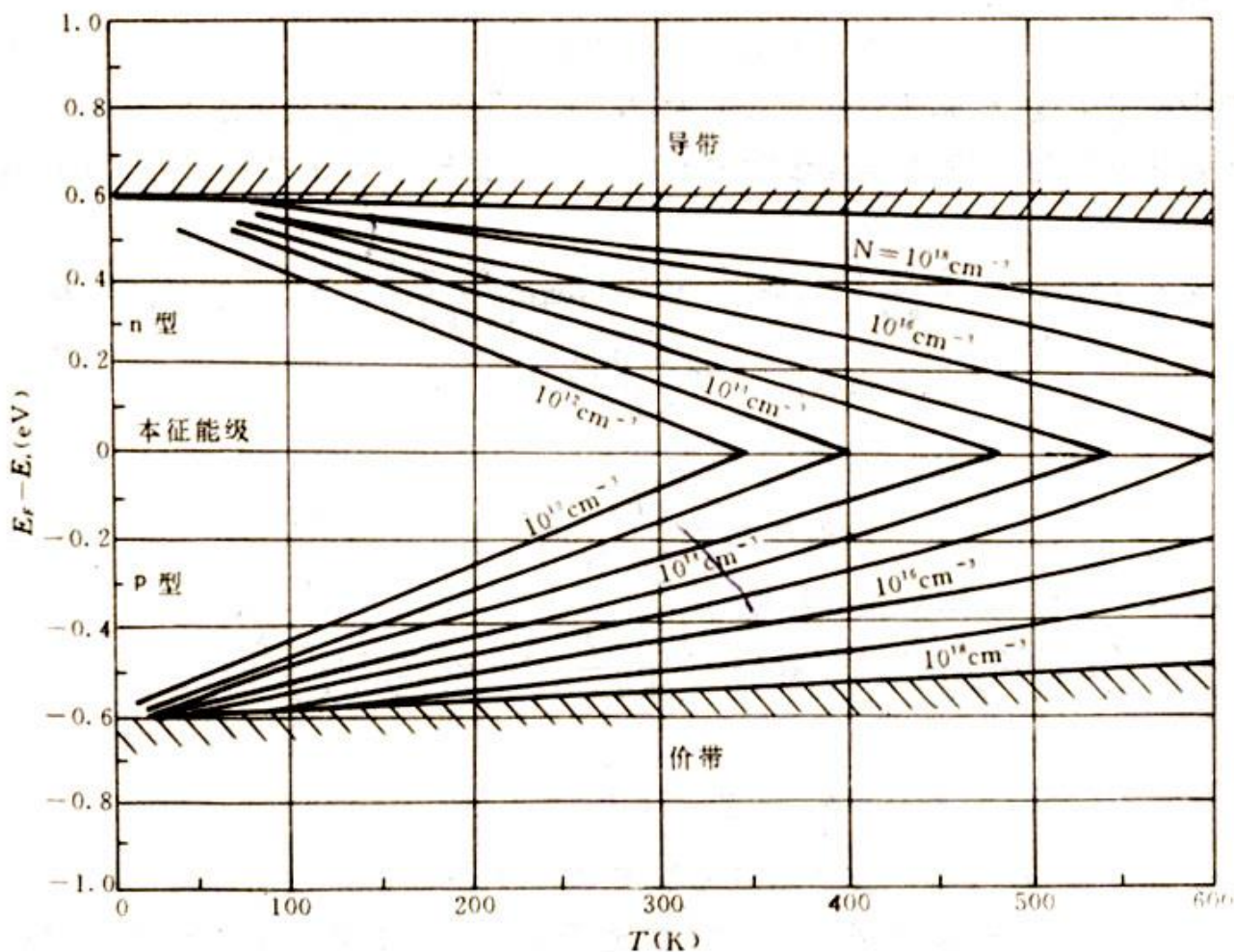
联立求解得：

$$\begin{cases} p_0 = \frac{N_A - N_D}{2} + \frac{[(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2]^{1/2}}{2} \\ n_0 = -\frac{N_A - N_D}{2} + \frac{[(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2]^{1/2}}{2} \end{cases}$$

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

补充:

1. 下面的费米能级与杂质浓度及温度关系图同样适用于本节内容，只需将 N_D 和 N_A 分别用 $N_D - N_A$ 和 $N_A - N_D$ 代替。

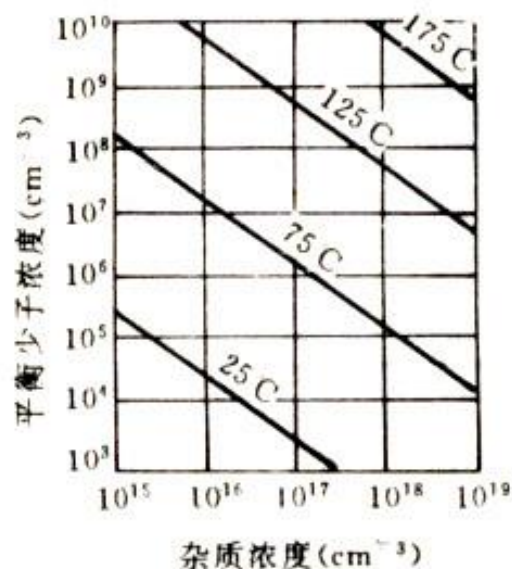


硅的费米能级与温度及杂质浓度的关系

2. 少子浓度变化为:

$$p_{n0} = \frac{n_i^2}{N_D - N_A} \quad n_{p0} = \frac{n_i^2}{N_A - N_D}$$

下面的不同温度下少子浓度与杂质浓度关系图同样适用于本节内用，只需将 N_D 和 N_A 分别用 $N_D - N_A$ 和 $N_A - N_D$ 替换。



不同温度下,平衡少子
浓度与杂质浓度的关系

3.6简并半导体

- n型半导体处于饱和区，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 $(N_D - N_A) < N_c$ ，因而半导体 E_F 在导带底之下处于禁带中。但当 $N_D \geq N_c$ 或 $(N_D - N_A) \geq N_c$ ， E_F 将接近或进入导带。在低温弱电离区， E_F 随温度升高而增大至以极大值后不断减小趋近禁带中线，该极大值亦有可能进入导带。对于P型半导体做相似分析，发现 E_F 同样有可能进入价带。根据 E_F 的意义， E_F 进入导带（价带）说明n型（p型）杂质掺杂水平很高，导带（价带）附近的量子态基本已被电子（空穴）占据。此时必须考虑泡利不相容原理的作用，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。这种情况称为载流子的简并化。发生简并化的半导体称为简并半导体。

3.6.1 简并半导体的载流子浓度

- 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，这时导带电子浓度必须用费米分布函数计算，简并半导体的电子浓度必须用费米分布函数计算，此时电子浓度为

$$n_0 = \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \int_{E_c}^{\infty} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_0 T}\right)} dE$$

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

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

■ 其中积分

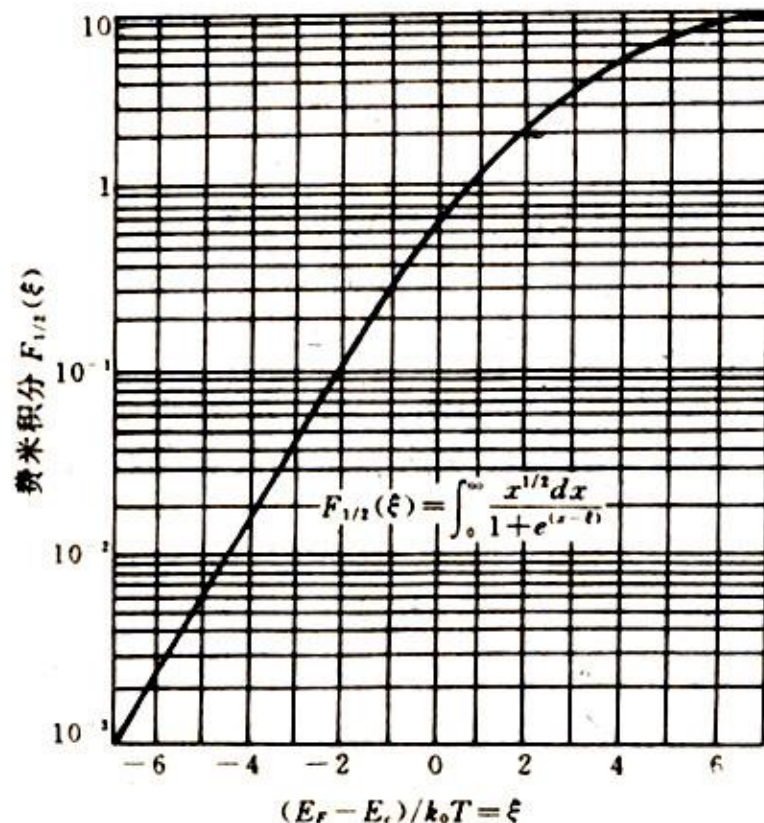
$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{1+e^{x-\xi}} dx = F_{1/2}(\xi) = F_{1/2}\left(\frac{E_F - E_c}{k_0 T}\right)$$

称为费米积分，用 $F_{1/2}(\xi)$ 表示，
因此，电子浓度为：

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

如果 E_F 非常接近或进入价带，同样办法可得到简并半导体的价带空穴浓度：

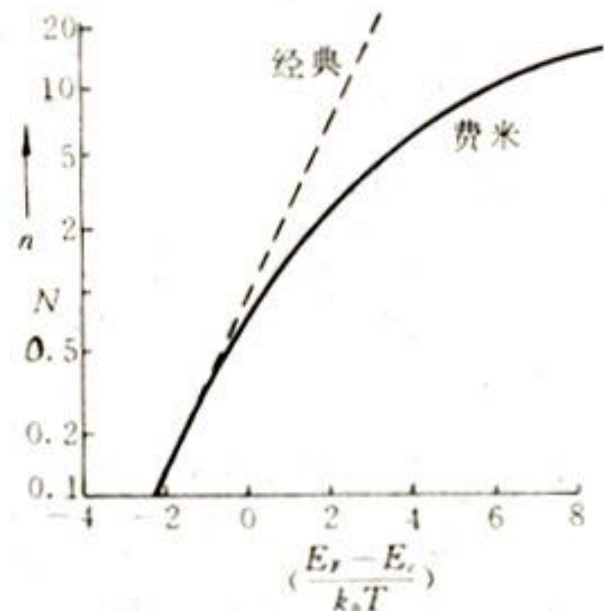
$$p_0 = N_v \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_v - E_F}{k_0 T}\right)$$



费米积分 $F_{1/2}(\xi)$ 与 ξ 的关系

3.6.2 简并化条件

$$\begin{cases} E_c - E_F > 2k_0T & \text{非简并} \\ 0 < E_c - E_F \leq 2k_0T & \text{弱简并} \\ E_c - E_F \leq 0 & \text{简并} \end{cases}$$



虚线表示用玻耳兹曼分布计算 n_0 与 $(E_F - E_c)/(k_0T)$ 的关系；实线表示用费米分布计算 n_0 与 $(E_F - E_c)/(k_0T)$ 的关系

- 考虑只含一种施主杂质的n型半导体，电中性条件为： $n_0 = n_D^+$

将 $n_0 = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_c}{k_0 T} \right)$ 和 $n_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2 \exp \left(-\frac{E_D - E_F}{k_0 T} \right)}$

代入上式，得到：

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

引入杂质电离能 $\Delta E_D = E_c - E_D$ ，则上式化为：

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

- 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：

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

从图中查得 $F_{1/2}(0)=0.6$ ，代入上式得

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

- (1) 括号内最小值是3，所以发生简并时， N_D 必是接近或大于 N_c ，若 $N_D \leq N_c$ 时半导体肯定是非简并的。
- (2) 发生简并时的 N_D 与 ΔE_D 有关， ΔE_D 越小。则杂质浓度较小时就会发生简并
- (3) 将 N_c 代入上式，得
$$N_D = 3.28 \times 10^{15} \left(\frac{m_n^*}{m_0} \right)^{3/2} T^{3/2} \left[1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta E_D}{k_0 T}\right) \right]$$

对于一定的 ΔE_D 和 N_D ，温度 T 可以有两个解 T_1 和 T_2 ，表明发生简并化有一个温度范围 $T_1 \sim T_2$ ，杂质浓度越大，发生简并的温度范围越宽。

- 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？

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

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

对掺磷得n型硅， $\Delta E_D=0.044\text{eV}$ ， $m_n^*=1.08m_0$ ，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 $N_A \geq N_v$

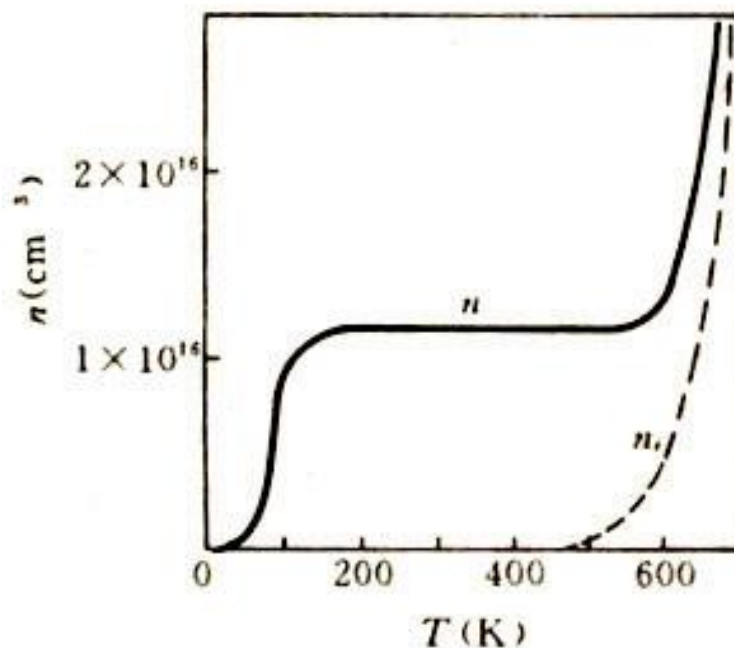
- 从下表可以看出，锗、硅中的 N_c 和 N_v 约为 $10^{18} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 数量级，所以锗、硅在室温下发生简并时的杂质浓度约在 10^{18}cm^{-3} 以上。砷化镓的 N_c 比 N_v 小的多，所以导带电子比价带空穴更容易发生简并化，对于p型砷化镓发生简并时，受主杂质浓度约在 10^{18}cm^{-3} 以上；而对于n型砷化镓，施主杂质浓度只要超过 10^{17}cm^{-3} 就开始发生简并化。
- 当杂质浓度超过一定数量后，载流子开始简并化的现象称为**重掺杂**，这种半导体称为**简并半导体**。

300K 下锗、硅、砷化镓的本征载流子浓度

| 各项参数 | $E_g(\text{eV})$ | $m_n^*(m_{dn})$ | $m_p^*(m_{dp})$ | $N_c(\text{cm}^{-3})$ | $N_v(\text{cm}^{-3})$ | $n_i(\text{cm}^{-3})$ (计算值) | $n_i(\text{cm}^{-3})$ (测量值) |
|------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ge | 0.67 | $0.56m_0$ | $0.37m_0$ | 1.05×10^{19} | 5.7×10^{18} | 2.0×10^{13} | 2.4×10^{13} |
| Si | 1.12 | $1.08m_0$ | $0.59m_0$ | 2.8×10^{19} | 1.1×10^{19} | 7.8×10^9 | 1.5×10^{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 |

3.6.3 低温载流子冻析效应

- 如下图所示，当温度高于100K时施主杂质已经全部电离；当温度低于100K时，施主杂质部分电离，部分载流子被冻析在施主能级不参与导电，这种现象被称为低温载流子冻析效应。



n 型硅中电子浓度与
温度关系

- 当硅中只含有一种施主杂质，在平衡状态下，冻析在杂质能级上的载流子浓度为：

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

则电离施主杂质浓度为： $n_D^+ = N_D - n_D = \frac{N_D}{1 + g_D \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_0 T}\right)}$

- 同理，对p型硅有

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

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

3.6.4禁带变窄效应

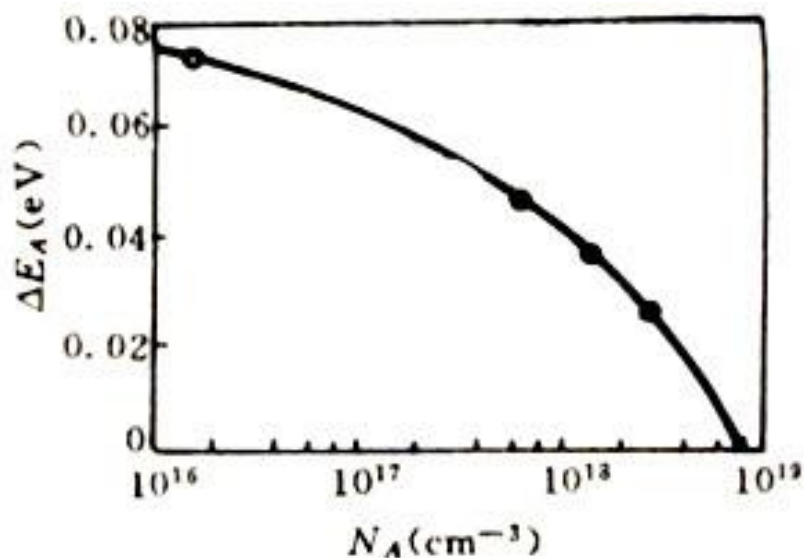
- 在非简并半导体中，杂质浓度不算很大，杂质原子间的距离比较远，相互作用可以忽略。被杂质原子束缚的电子在杂质原子间没有共有化运动，因此在禁带中形成了分立的杂质能级。
- 在重掺杂简并半导体中，杂质浓度很高，杂质原子相互间距离很近，被杂质原子束缚的电子波函数显著重叠，杂质电子就有可能在杂质原子间共有化运动，从而使孤立的杂质能级扩展为能带，称为杂质能带。

杂质能带中的电子可以通过杂质原子间的共有化运动参与导电的现象称为杂质带导电。

- 由于杂质浓度增加，杂质能级扩展为杂质能带，使得杂质电离能减少。

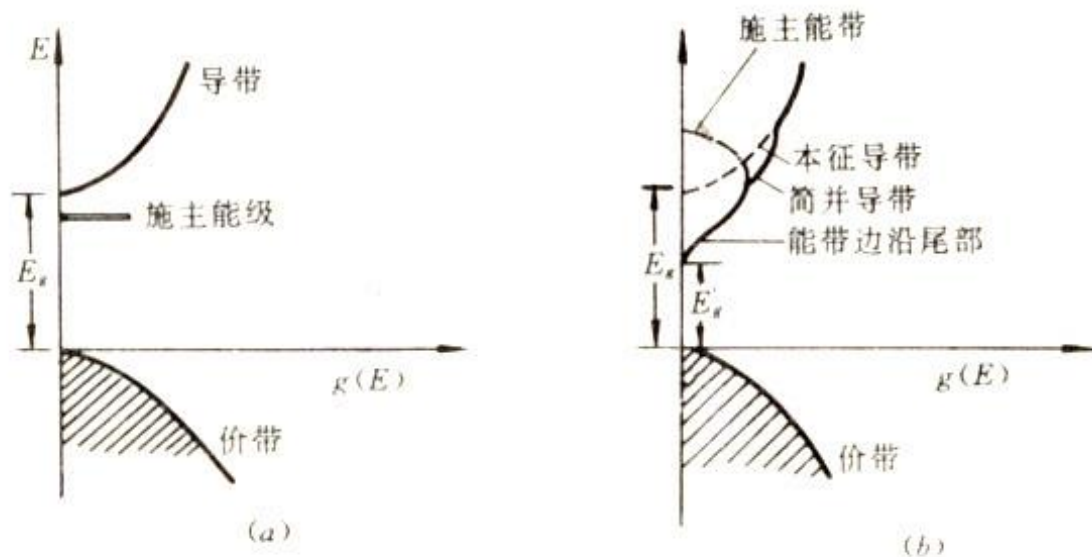
下图为硅中硼受主杂质电离能 ΔE_D 与杂质浓度 N_A 的关系图，根据经验该曲线公式该曲线可表示为：

$$\Delta E_A = (0.084 - 4.3 \times 10^{-8} N_A^{1/3}) eV$$



硅中硼的电离能与杂质浓度的关系

- 理论和实验表明，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，杂质电离能为0，电离率迅速上升到1。这是由于施主能级已经扩展为能带并进入了导带或价带中并与导带或价带相连，形成了新的简并能带，使得能带的状态密度发生改变。结果禁带宽度由 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。



状态密度 $g(E)$ 与能量 E 的关系
(a) 非简并半导体；(b) 简并半导体。



End

