

3.7 非平衡载流子

- 非平衡载流子的产生
- 非平衡载流子寿命
- 准费米能级
- 非平衡载流子的复合

热平衡态和非平衡态

- 载流子的产生和复合处于动态平衡：热平衡态
- 在一定温度下，电子和空穴浓度保持一个稳定的数值

$$p_0 n_0 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right) = n_i^2$$

► **非平衡态：** 系统对平衡态的偏离。

对于处于非平衡态的半导体，载流子偏离平衡浓度。

相应的：

$$n = n_0 + \Delta n$$
$$p = p_0 + \Delta p$$

► **非平衡载流子：** Δn 和 Δp （过剩载流子）

7.1 非平衡载流子的产生

一、非平衡载流子的产生

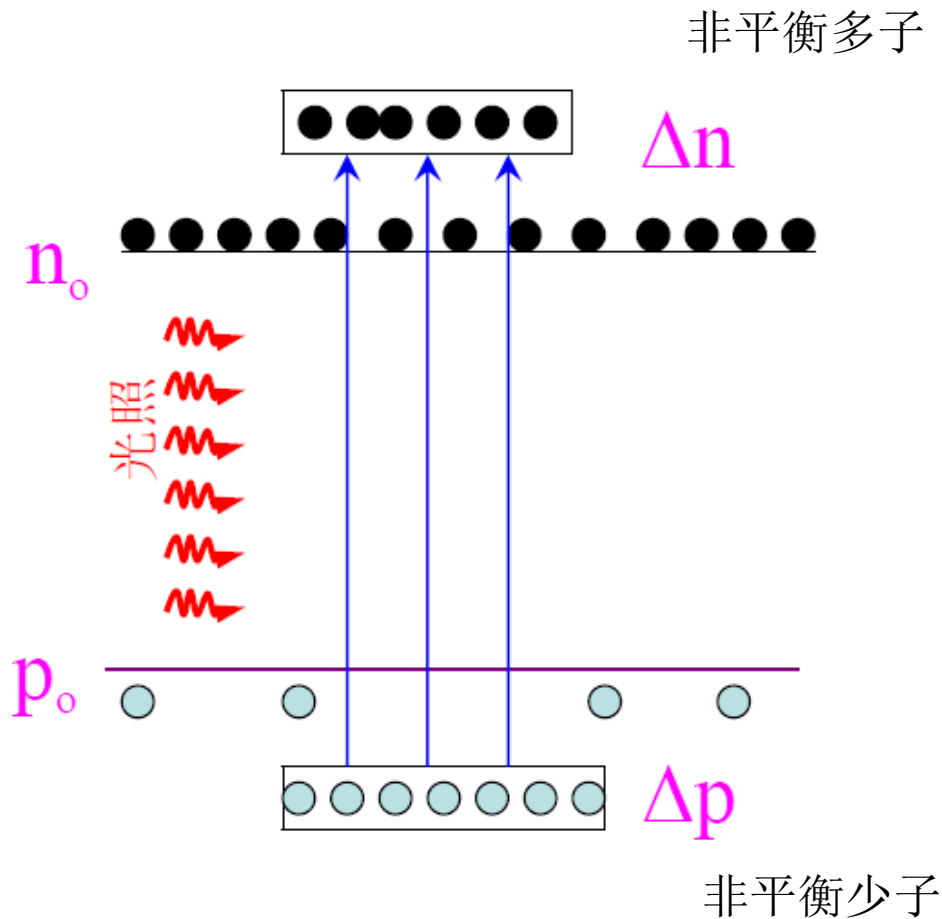
1. 光注入

用波长比较短的光

$$(h\nu > E_g)$$

照射到半导体

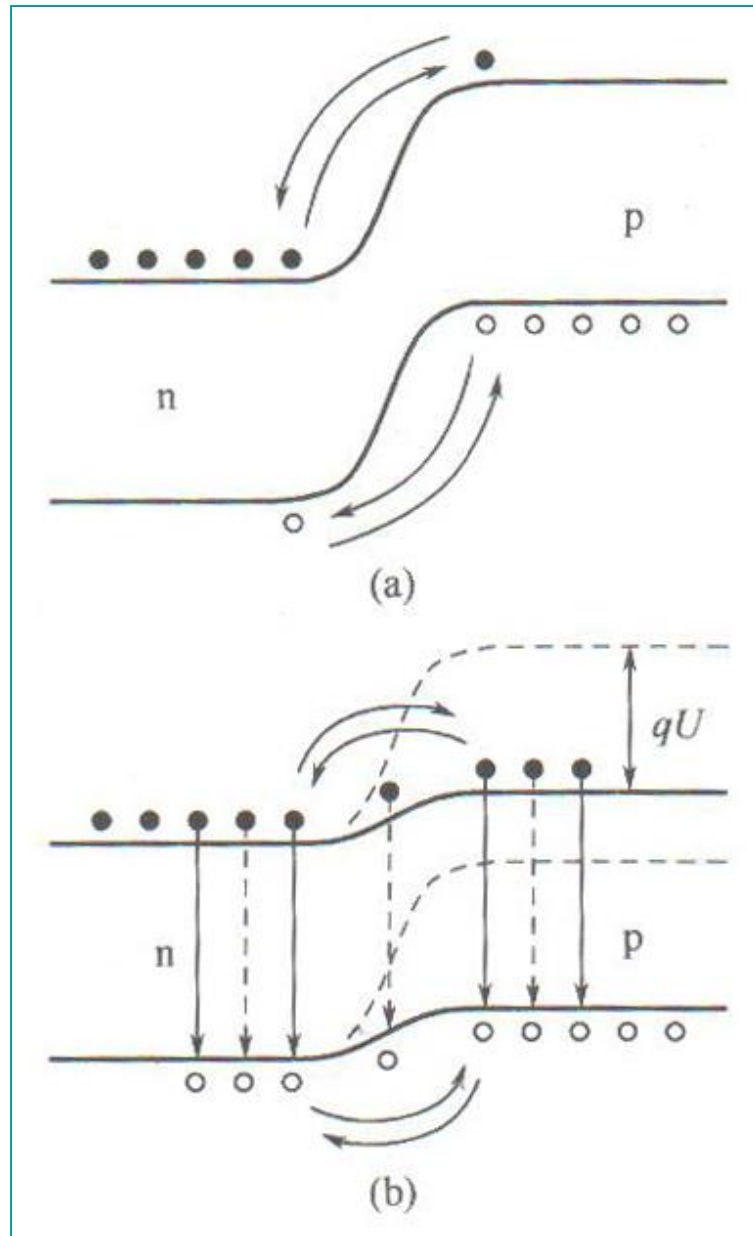
$$\Delta n = \Delta p$$



2. 电注入

以pn结为例

a. 无偏置电压



b. 加正向偏置电压

3. 非平衡载流子浓度的表示法

光激发增加了电子与空穴的浓度，使其超过了热平衡时的值 (n_0, p_0) ，新增加的载流子称为过剩载流子 $(\Delta n, \Delta p)$ 。

产生的非子一般都用 Δn , Δp 来表示。

达到动态平衡后：

$$n = n_0 + \Delta n$$

$$p = p_0 + \Delta p$$



热平衡时， $pn = n_i^2$ （平衡状态）

存在过剩载流子时， $pn > n_i^2$ （非平衡状态）

n_0, p_0 为热平衡时电子浓度和空穴浓度，

$\Delta n, \Delta p$ 为非平衡载流子(非子)浓度。

4. 大注入、小注入

- 注入的非平衡载流子浓度大于平衡时的多子浓度，称为大注入。

$$n\text{型}: \Delta n > n_0, \quad p\text{型}: \Delta p > p_0$$

- 注入的非平衡载流子浓度大于平衡时的少子浓度，小于平衡时的多子浓度，称为小注入。

$$n\text{型}: p_0 < \Delta n < n_0, \quad \text{或} \quad p\text{型}: n_0 < \Delta n < p_0$$

结论：

1. 小注入条件下，非平衡少子（ Δn , Δp ）对平衡少子（ n_0 , p_0 ）的影响大，
2. 非平衡载流子一般指的是非平衡少子

7.2 非平衡载流子的寿命

以n型半导体为例：

则在单位时间内非平衡载流子的减少数 $= -\frac{d[\Delta p(t)]}{dt}$

而在单位时间内复合的非平衡载流子数 $= \frac{\Delta p}{\tau_p}$

在小注入条件下

如果在 $t = 0$ 时刻撤除光照 \longrightarrow 则 $-\frac{d[\Delta p(t)]}{dt} = \frac{\Delta p}{\tau_p}$

τ 为常数. 解方程得到

$$\Delta p(t) = (\Delta p)_0 e^{-\frac{t}{\tau_p}}$$

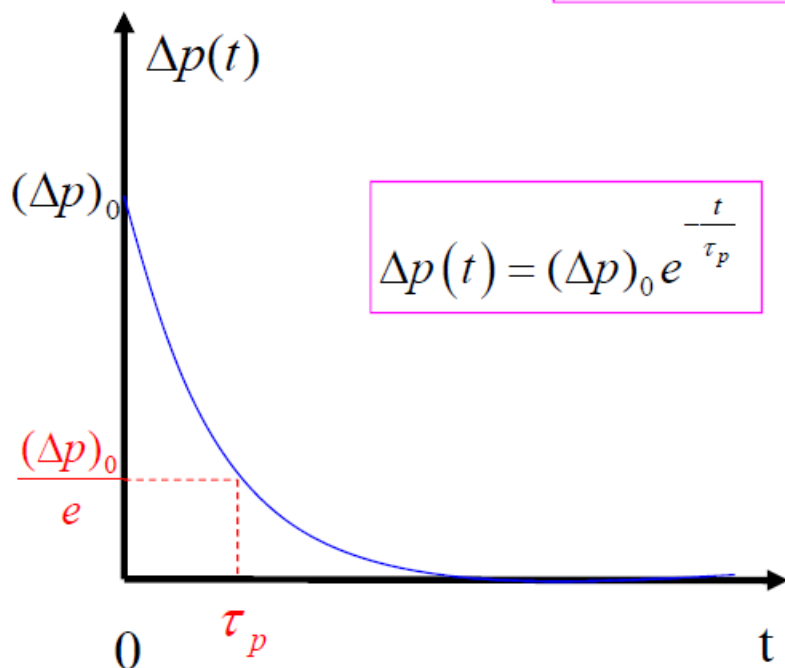
其中 $(\Delta n)_0$ 与 $(\Delta p)_0$
为 $t = 0$ 时刻的非平衡
载流子数

同理对于p型半导体也有

$$\Delta n(t) = (\Delta n)_0 e^{-\frac{t}{\tau_n}}$$

非子的平均寿命 τ

非平衡载流子的平均生存时间，称为非平衡载流子的平均寿命。



$$\Delta p(t) = (\Delta p)_0 e^{-\frac{t}{\tau_p}}$$



$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t d\Delta p(t)}{\int_0^{\infty} d\Delta p(t)} = \tau_p$$

τ_p 为非平衡载流子的寿命

$$\because \Delta p(t) = (\Delta p)_0 e^{-\frac{t}{\tau_p}}$$

$t = \tau_p$ 时，非子浓度减到： $\Delta p = \frac{\Delta p_0}{e}$

$\Rightarrow \tau_p$ 就是 $\Delta p(t)$ 衰减到 $(\Delta p)_0$ 的 $\frac{1}{e}$ 所需的时间

7.3 准费米能级和非平衡载流子浓度

半导体中的电子系统，处于热平衡态时，在整个半导体中有统一的费米能级（化学势）。

$$\begin{aligned}n_0 &= N_c e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}} \\p_0 &= N_v e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}}\end{aligned}$$

且需要满足：

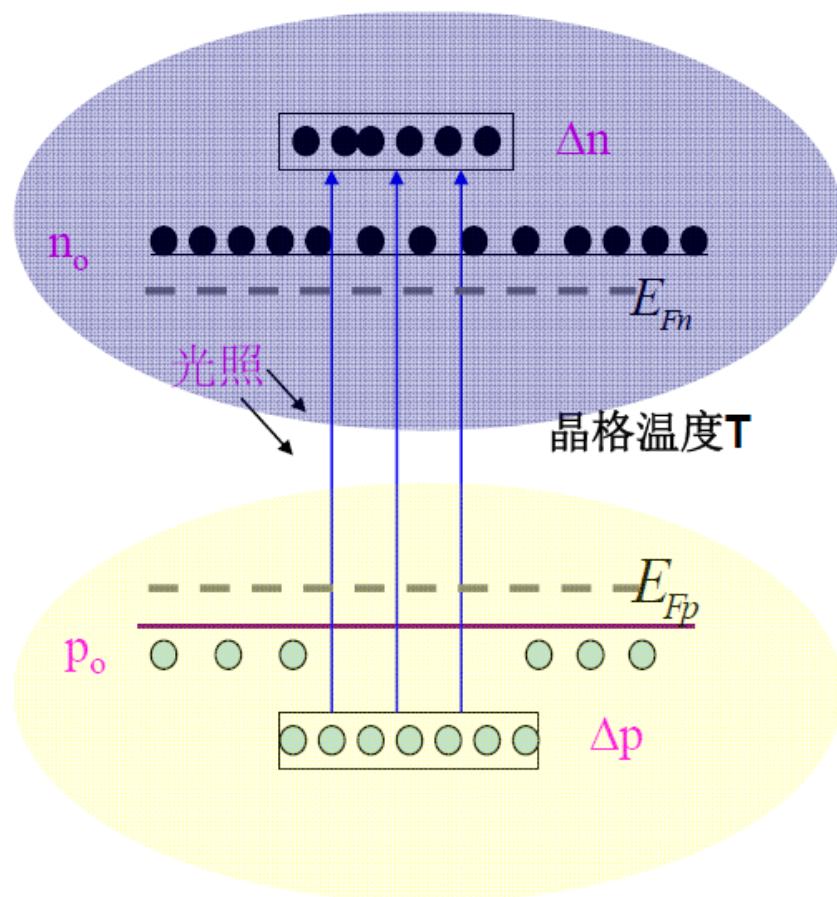
$$n_0 p_0 = n_i^2$$

统一的费米能级是热平衡状态的标志

一、非平衡态时的准费米能级

提出准费米能级是因为从非平衡态弛豫到平衡态所需弛豫时间过长。由于半导体的禁带宽度通常在1eV左右，在非平衡时，导带和价带之间的电子达到平衡所需时间较长，这时导带和价带之间的电子处于非平衡状态，因此不能用费米能级作为非平衡载流子浓度的标准。

而导带或价带中的能级之间相差很小，非平衡电子（或空穴）与热平衡电子（或空穴）很快达到平衡，所以**导带和价带都处于各自的平衡状态**。

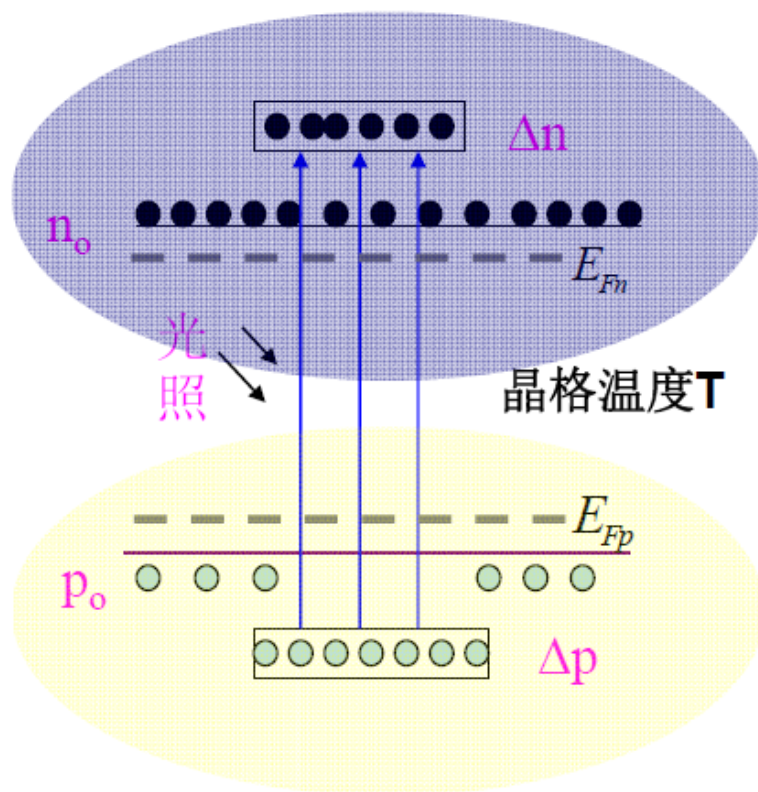


电子和空穴的准费米能级

非平衡态的电子与空穴各自处于热平衡态—准平衡态，但具有相同的晶格温度（ T ），提出准费米能级的概念：

E_{Fn} —导带中电子的准费米能级

E_{Fp} —价带中空穴的准费米能级



二、非平衡态时的载流子浓度

1. 表达式

热平衡态时：

$$n_0 = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}}$$

$$p_0 = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{k_B T}}$$



非平衡态时：

$$\begin{aligned} n &= N_c e^{-\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T}} = N_c e^{-\frac{E_c + E_F - E_F - E_{Fn}}{k_B T}} \\ &= N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}} e^{\frac{E_{Fn} - E_F}{k_B T}} = n_0 e^{\frac{E_{Fn} - E_F}{k_B T}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p &= N_v e^{-\frac{E_{Fp} - E_v}{k_B T}} \\ &= p_0 e^{\frac{E_F - E_{Fp}}{k_B T}} \end{aligned}$$

2. 准费米能级的位置

$$\because n = n_0 + \Delta n > n_0$$

$$n = n_0 e^{\frac{E_{Fn} - E_F}{k_B T}}$$

$$\therefore E_{Fn} > E_F \quad (\text{电子})$$

$$\because p = p_0 + \Delta p > p_0$$

$$p = p_0 e^{\frac{E_F - E_{Fp}}{k_B T}}$$

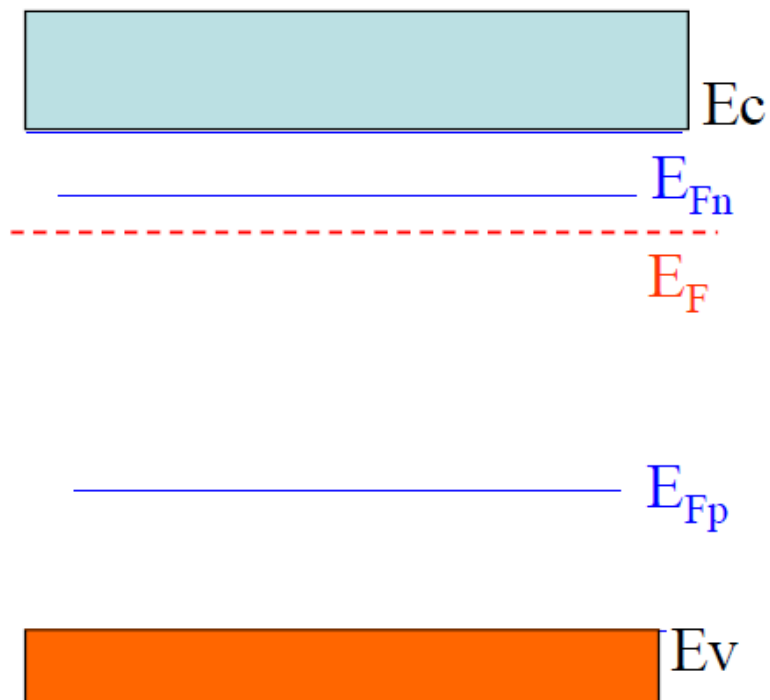
$$\therefore E_{Fp} < E_F \quad (\text{空穴})$$

非平衡载流子浓度，也可以用准费米能级对**本征费米能级**的偏离来表示：

$$n = n_i e^{\frac{E_{Fn} - E_i}{k_B T}}$$

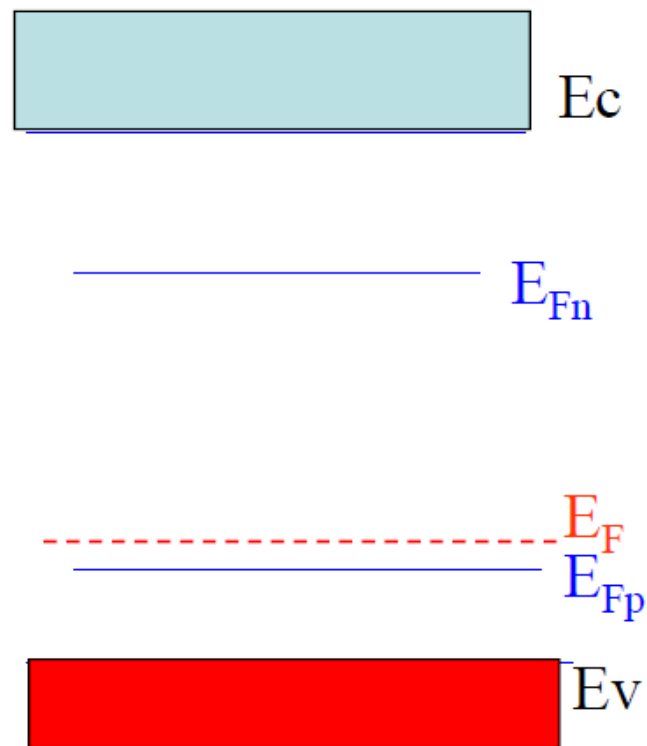
$$p = n_i e^{\frac{E_i - E_{Fp}}{k_B T}}$$

n型



$$n = n_0 e^{\frac{E_{Fn} - E_F}{k_B T}} = n_i e^{\frac{E_{Fn} - E_i}{k_B T}}$$

p型



$$p = p_0 e^{\frac{E_F - E_{Fp}}{k_B T}} = n_i e^{\frac{E_i - E_{Fn}}{k_B T}}$$

3. 非平衡态的浓度积与平衡态时的浓度积

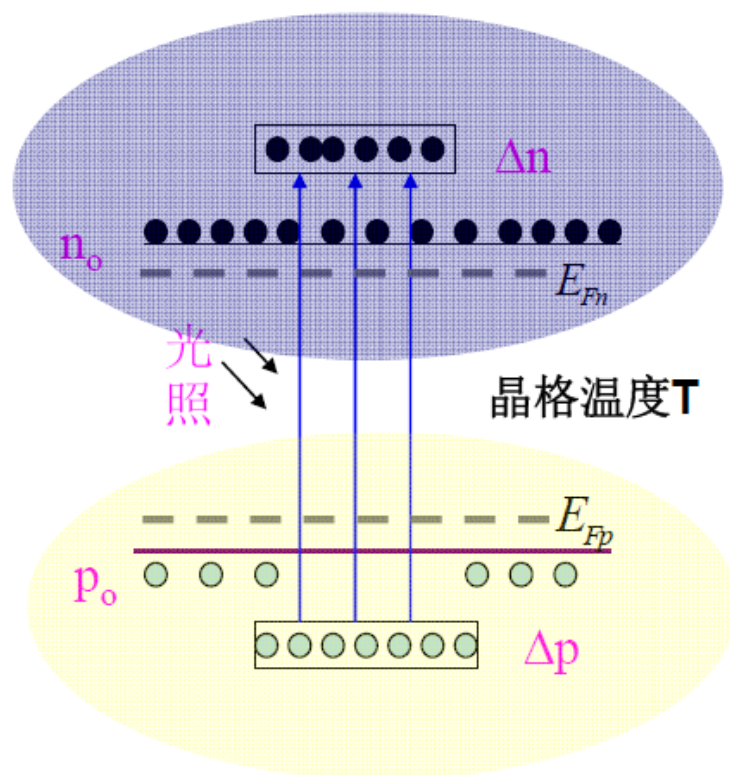
$$\frac{n \cdot p}{n_0 \cdot p_0} = e^{\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{k_B T}}$$

如果 $E_{Fn} - E_{Fp} \longrightarrow 0$

则这时的非平衡态越趋近于平衡态

热平衡时, $pn = n_i^2$ (平衡状态)

存在过剩载流子时, $pn > n_i^2$ (非平衡状态)

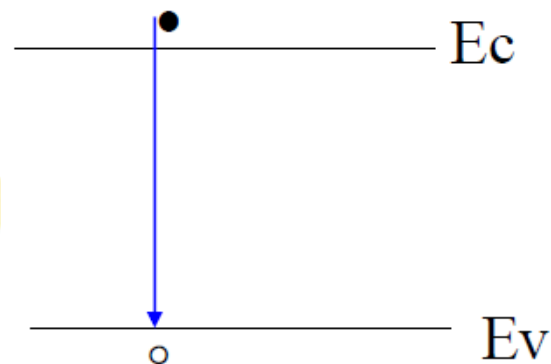


7.4 非平衡载流子的复合

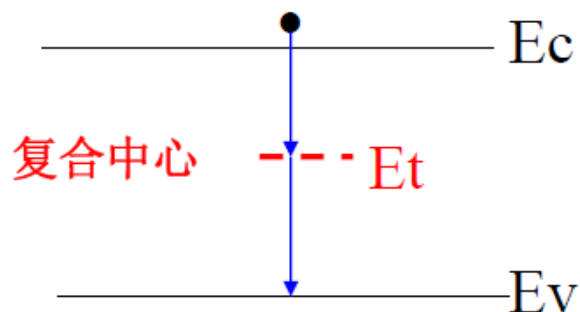
一、复合类型

按复合机构

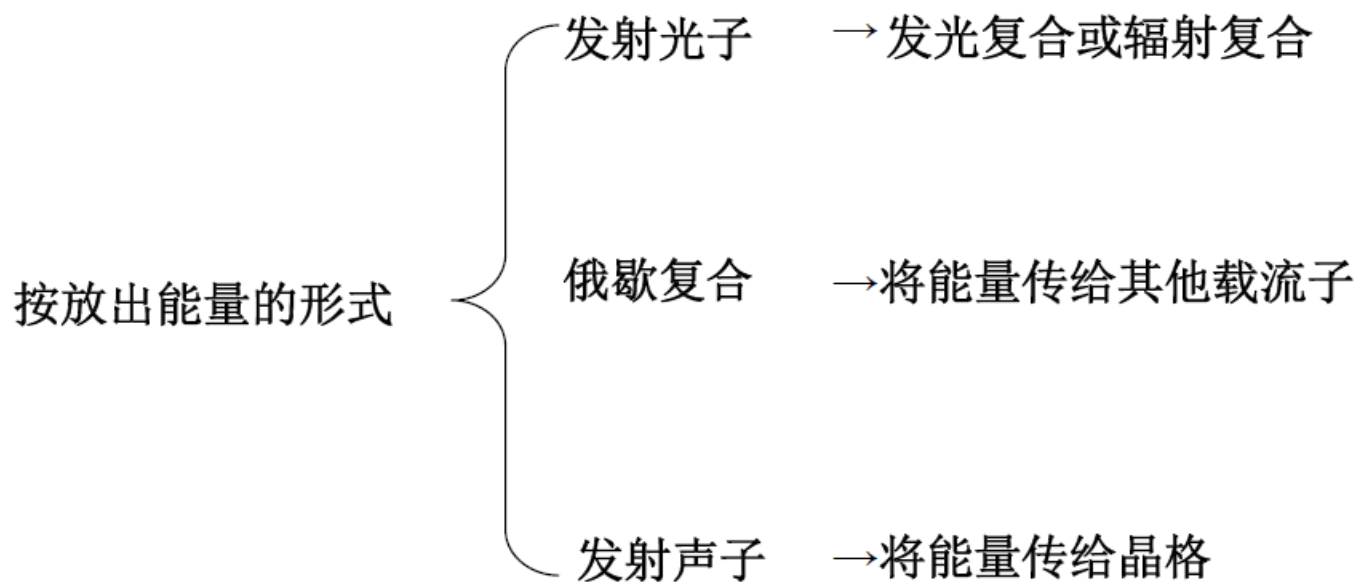
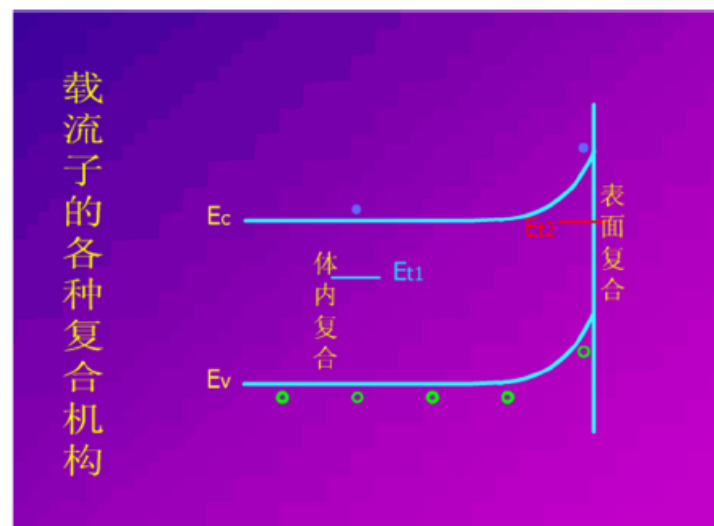
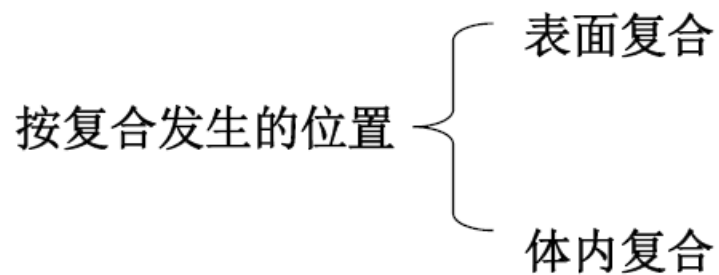
直接复合:



间接复合:



- 浅能级杂质在半导体中起**施主**或**受主**的作用。
- 深能级杂质在半导体中起**复合中心**或**陷阱**的作用。



二、非子的直接复合

1. 复合率和产生率

(1) 复合率：→ 用 R 表示

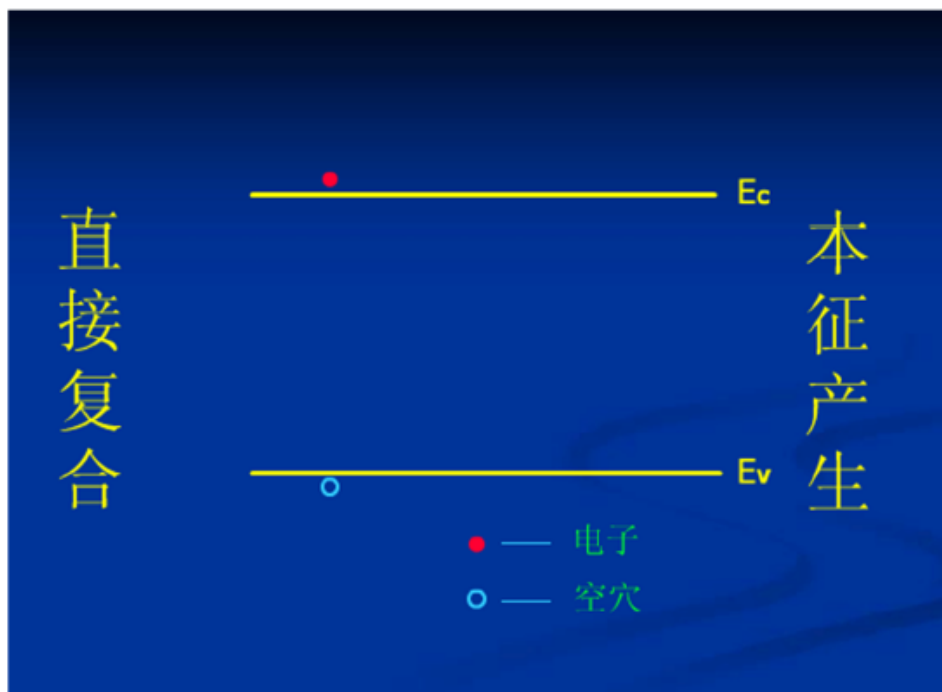
单位时间、单位体积中
复合掉的载流子对（电
子-空穴对），量纲为：
对(个)/ $s \cdot cm^3$

$$R \propto np$$

$$R = rnp$$

r : 电子-空穴复合概率，仅
为温度的函数，而与 n 和 p 无关

由电子和空穴在导带和价带之间的直接
跃迁而引起的非平衡载流子的复合过程，
称为直接复合。



对直接复合，用 R_d 表示复合率

$$R_d = r_d np \text{ — 非平衡}$$

r_d 为直接复合的复合系数

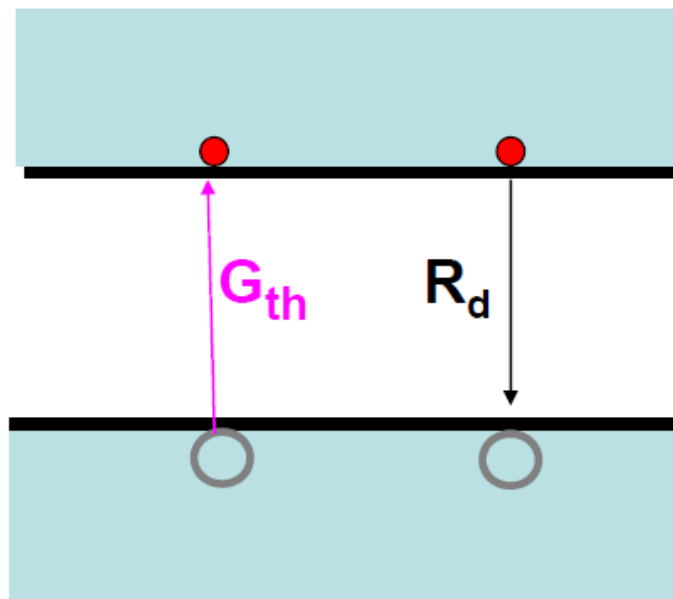
$$R_d = r_d n_0 p_0 \text{ — 热平衡}$$

(2) 产生率：单位时间、单位体积中产生的电子-空穴对数，用 G 表示。

- 热产生 G_{th}
- 光产生 G_L

达到热平衡时，产生率必须等于复合率：

$$R_d = G_{th} = r_d n_0 p_0 = r_d n_i^2$$



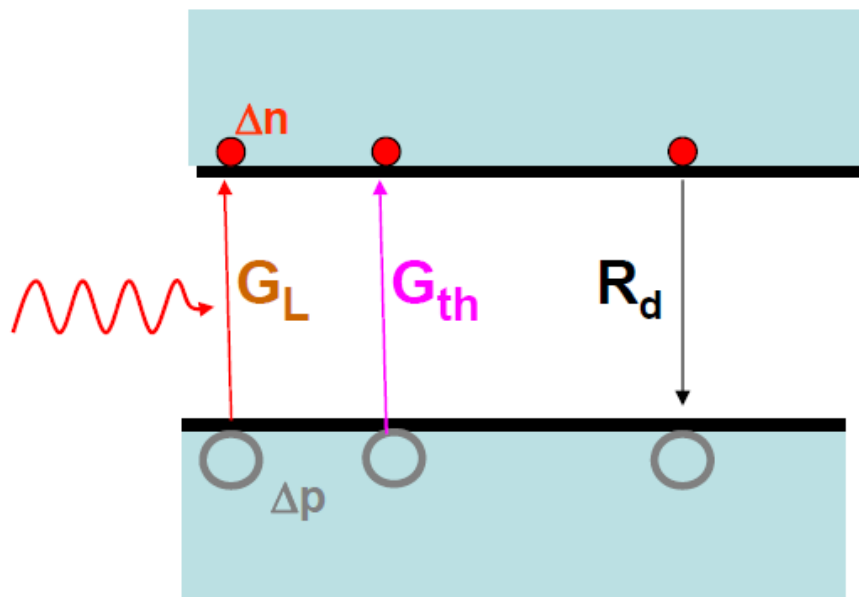
光照下，总产生率： $G = G_L + G_{th}$

载流子（以空穴为例）

浓度的净变化率

$$\frac{dp_n}{dt} = G - R_d = G_L + G_{th} - R_d$$

在稳态下， $\frac{dp_n}{dt} = 0$



$$\tau = \frac{1}{r(n_0 + p_0 + \Delta p)}$$

- 直接复合下，非平衡载流子寿命（简称少子寿命） τ 特性：
 - 寿命大小首先取决于复合几率 r
 - 与热平衡载流子浓度有关
 - 与非平衡载流子注入有关

小注入时: $\Delta p \ll n_0 + p_0$ $\tau \approx \frac{1}{r(n_0 + p_0)}$

对N型半导体: $n_0 \gg p_0$ $\tau \approx \frac{1}{rn_0}$

- 小注入时，少子寿命决定于材料，在复合过程中，寿命是常数。

大注入时: $\Delta p \gg n_0 + p_0$ $\tau \approx \frac{1}{r\Delta p}$

- 大注入时，非子寿命决定于注入的非平衡载流子浓度，在复合过程中 τ 不再是常数。

根据直接复合理论, $T = 300\text{k}$, 计算得到本征硅, 锗中少子寿命:

$$\text{Ge: } \tau = 0.3\text{s}$$

$$\text{Si: } \tau = 3.5\text{s}$$

但实验值远小于计算值 (约几ms)

- 说明对Si、Ge, 直接复合不是主要的复合机制
- 而实验发现, 半导体中杂质越多、晶格缺陷越多, 寿命就越短, 即杂质和缺陷有促进复合的作用。这就是间接复合。

2 间接复合

- 间接复合：通过杂质或缺陷能级 E_t 进行的复合
- 复合中心：能够促进复合过程的杂质或缺陷

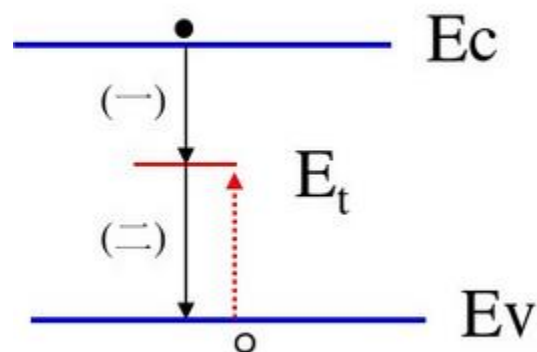
下面只讨论具有单一复合中心能级的情况，即SRH理论：Schockly、Real、Hall，也称为SRH复合

间接复合可分为2步骤，涉及4个微观过程

- 复合中心能级 E_t 处于禁带中，电子与空穴复合时可分为两步进行：

第一步：电子由导带进入复合中心 E_t ；

第二步：电子由复合中心进入价带（或者空穴由价带进入复合中心）。



由于上述每一步都存在相反的逆过程，所以相对于复合中心 E_t 而言，共有四个微观过程。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{在热平衡时: } np = n_0 p_0 = n_i^2 \quad U = 0 \\ \text{在非热平衡时: } np > n_0 p_0 = n_i^2 \quad U > 0 \end{array} \right.$$

在间接复合下，非平衡载流子寿命可表示为：

$$\tau = \frac{\Delta p}{U} = \frac{r_n(n_0 + n_1 + \Delta p) + r_p(p_0 + p_1 + \Delta p)}{N_t r_n r_p (n_0 + p_0 + \Delta p)}$$

（具体应用，根据材料性质进行简化）

分析深能级和浅能级的复合效率 (SRH复合理论)

$$U = \frac{N_t r (np - n_i^2)}{n + p + 2n_i ch \left(\frac{E_t - E_i}{k_0 T} \right)}$$

显然上式在 $E_t = E_i$ 有最大值；深能级有更高的复合效率，浅能级，即远离禁带中央的能级，不能起有效的复合中心作用。

Ligand induced anomalous emission shift of size-controlled CsPbBr₃ nanocrystals

Cite as: Appl. Phys. Lett. **115**, 153104 (2019); doi: [10.1063/1.5116258](https://doi.org/10.1063/1.5116258)

Submitted: 24 June 2019 · Accepted: 16 September 2019 ·

Published Online: 8 October 2019



View Online



Export Citation



CrossMark

Xiaobo Kong,¹ Fan Xu,¹ Wenzhi Wang,² Fangying Juan,¹ Yangqing Wu,¹ Xiaoman Li,¹ Jinkai Li,² Xin Chen,¹ and Bingqiang Cao^{1,2,a)}

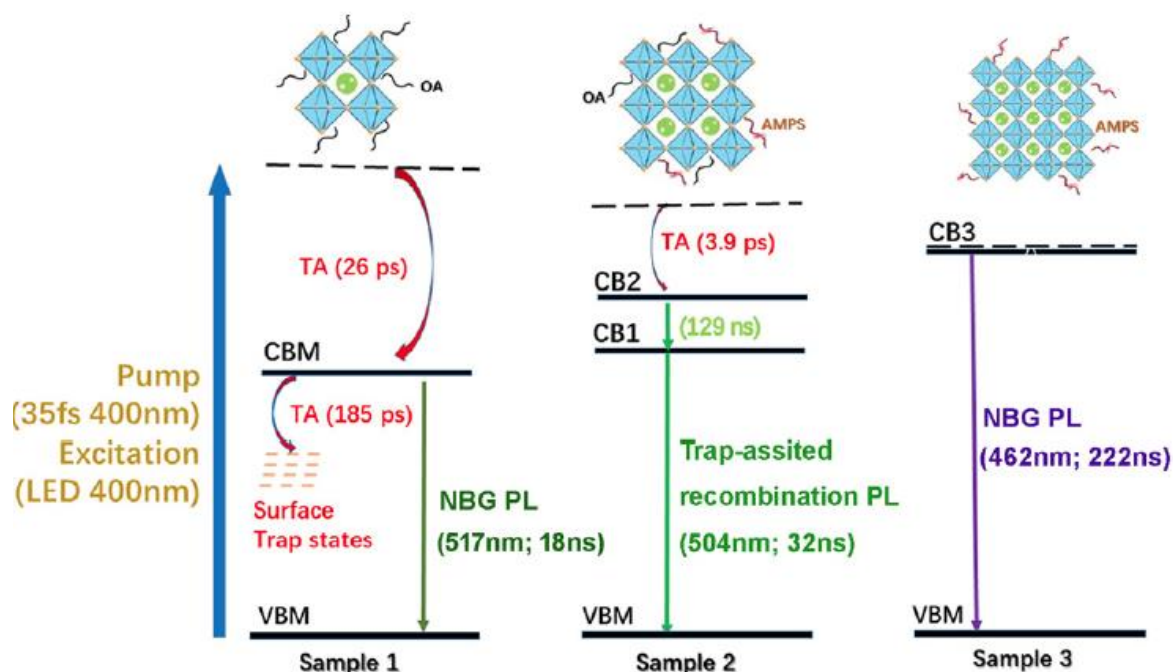


FIG. 4. The proposed charge carrier dynamics model of PL and TAS for samples 1–3. CBM, CB1, CB2, and CB3 represent the conduction band minimum, conduction band 1, conduction band 2, and conduction band 3, respectively.