

# 内容

- 能带中的态密度
- 载流子的热平衡状态
- 热平衡状态下，半导体中载流子的分布概率
- 本征半导体中载流子浓度、费米能级的计算
- 杂质半导体中载流子浓度、费米能级的计算
- 简并半导体
- 非平衡载流子

## 上节内容回顾

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

$$g_v(E) = 4\pi V \left( \frac{2m_{dp}^*}{h^2} \right)^{3/2} [E_v - E(k)]^{1/2}$$

**Fermi分布函数**-电子占据能量 $E$ 的几率

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

空穴占据的几率

$$1 - f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

电子的**Boltzmann**分布

$$\approx e^{\frac{E_F - E}{k_B T}} = f_B(E)$$

空穴的**Boltzmann**分布

$$\approx e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}$$

导带中电子的浓度  $n_0$

$$n_0 = \int_{E_C}^{E_{Top}} f(E) g_c(E) dE \approx \int_{E_C}^{\infty} f_B(E) g_c(E) dE$$
$$= N_c e^{(E_F - E_C)/k_B T}, \quad N_c = 2 \left[ \frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right]^{3/2}$$

—— 导带底的有效状态密度

价带中空穴的浓度  $p_0$

$$p_0 = \int_{E_{Bottom}}^{E_V} g_v(E) [1 - f(E)] dE \approx \int_{-\infty}^{E_V} g_v(E) f_B(E) dE$$
$$= N_v e^{(E_V - E_F)/k_B T}, \quad N_v = 2 \left[ \frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right]^{3/2}$$

—— 价带顶的有效状态密度

浓度积  $n_0 p_0$  及影响因素

$$n_0 p_0 = N_c N_v e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$
$$= 6.30 \times 10^{38} \left( \frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{T}{300K} \right)^3 e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \text{ cm}^{-3}$$

# 本征半导体

$$E_i = E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3k_0T}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}$$

$$n_0 = N_c e^{(E_F - E_c)/k_B T}$$

$$p_0 = N_v e^{(E_v - E_F)/k_B T}$$

$$n_0 = p_0 = n_i = (N_c N_v)^{1/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

$$n = n_i e^{(E_F - E_i)/k_B T}$$

$$p = n_i e^{(E_i - E_F)/k_B T}$$

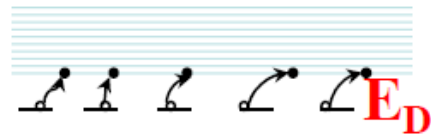
$$\therefore n_0 p_0 = n_i^2$$

质量作用定律

### 3.6 热平衡时半导体中杂质引起的载流子浓度

#### 一、杂质能级上的电子和空穴浓度(部分电离)

★ 杂质能级上最多只能容纳某个自旋方向的电子，因此Fermi分布引入简并因子1/2。



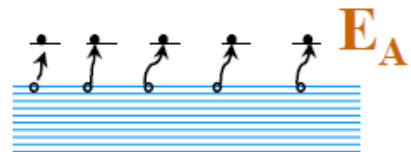
电子占据 $E_D$ 的几率:

$$f(E_D) = \frac{1}{\frac{1}{2} e^{\frac{E_D - E_F}{k_B T}} + 1}$$



空穴占据 $E_A$ 的几率:

$$f_p(E_A) = \frac{1}{\frac{1}{2} e^{-\frac{E_A - E_F}{k_B T}} + 1}$$



若施主浓度和受主浓度分别为 $N_D$ 、 $N_A$ (单位体积中的施主或者受主杂质的个数)；

中性杂质原子的电离需要一定能量的条件；

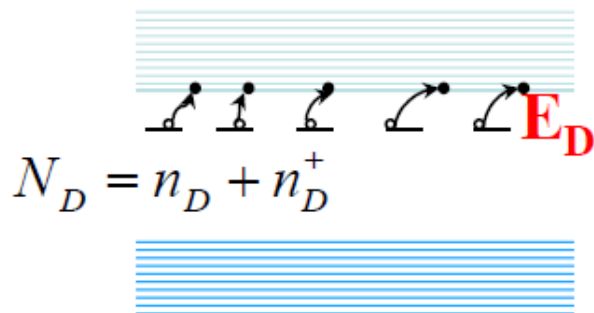
施主能级上的电子（被电子占据的施主能级）浓度 $n_D$ 为：

$$n_D = N_D f(E_D) = \frac{N_D}{\frac{1}{2} e^{\frac{E_D - E_F}{k_B T}} + 1}$$

— 未电离的施主浓度

电离的施主浓度 $n_D^+$ 为：

$$n_D^+ = N_D - n_D = \frac{N_D}{2 e^{\frac{E_D - E_F}{k_B T}} + 1}$$

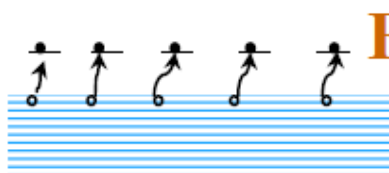


没有电离的受主浓度 $p_A$ 为:

(受主能级上的空穴)

$$p_A = N_A f_p(E_A) = \frac{N_A}{\frac{1}{2} e^{-\frac{E_A - E_F}{k_B T}} + 1}$$

电离的受主浓度 $p_A^-$ 为:

$$N_A = p_A^- + p_A$$


$$p_A^- = N_A - p_A = \frac{N_A}{1 + 2 e^{-\frac{E_F - E_A}{k_B T}}}$$

总结上面四个式子，杂质能级与费米能级的相对位置反映了电子和空穴占据杂质能级的情况：(在一定温度下)

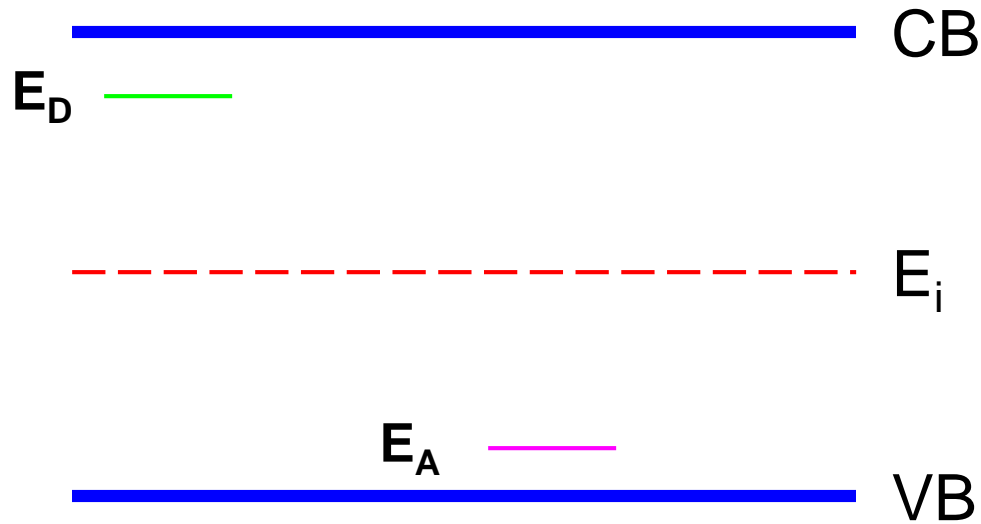
$$\text{电子占据} \quad n_D = N_D f(E_D) = \frac{N_D}{\frac{1}{2} e^{\frac{E_D - E_F}{k_B T}} + 1} \quad p_A = N_A f_p(E_A) = \frac{N_A}{\frac{1}{2} e^{-\frac{E_A - E_F}{k_B T}} + 1} \quad \text{空穴占据}$$

$$\text{离化} \quad n_D^+ = N_D - n_D = \frac{N_D}{2 e^{-\frac{E_D - E_F}{k_B T}} + 1} \quad p_A^- = N_A - p_A = \frac{N_A}{1 + 2 e^{\frac{E_F - E_A}{k_B T}}} \quad \text{离化}$$

$E_D \gg E_F$  时,  $n_D \approx 0$ , 施主几乎全部电离;  
 $E_D = E_F$  时,  $n_D = 2N_D/3$ , 施主电离了  $1/3$ ;  
 $E_A \ll E_F$  时,  $p_A \approx 0$ , 受主几乎全电离;  
 $E_A = E_F$  时,  $p_A = 2N_A/3$ , 受主电离了  $1/3$ ;



# 应用：半导体的掺杂



$$E_i = E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3k_0T}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}$$

杂质能级离费米能级越远，越容易电离

→ 本征载流子应较低（ $E_i$ 接近禁带中央），  
则引入掺杂剂后，在一定温度下，均容易电离，实现双极性掺杂。

## 二、杂质半导体载流子浓度和费米能级

带电粒子有：

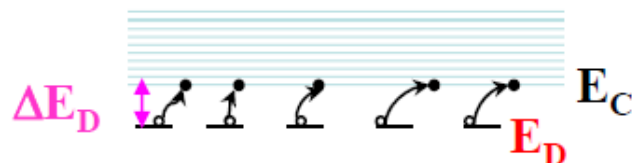
{	• 导带中的电子 $n_o$	}	带正电	{	带负电
	• 价带中的空穴 $p_o$				
	• 电离的施主 $n_D^+$				
	• 电离的受主 $p_A^-$				

电中性条件：

$$n_o + p_A^- = p_o + n_D^+$$

# 1. n型半导体的低温弱电离区（特征： $n_D^+ \ll N_D$ ）

温度很低， $k_B T < \Delta E_D \ll E_g$ ，  
本征激发很小。



电中性条件：


$$n_o = p_o + n_D^+ \Rightarrow$$

$$N_c e^{(E_F - E_c)/k_B T} = N_v e^{(E_v - E_F)/k_B T} + \frac{N_D}{1 + 2e^{(E_F - E_D)/k_B T}}$$

因为温度很低，依靠本征激发从价带跃迁至导带的电子数非常少，可以忽略，即  $p_o \rightarrow 0$ 。

$$n_o \approx n_D^+$$

$$N_c e^{(E_F - E_c)/k_B T} \approx \frac{N_D}{2} e^{(E_D - E_F)/k_B T}$$

$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left[ \frac{N_D}{2N_C} \right]$$




导带中电子数目：

$$n_0 = N_c e^{(E_F - E_c)/k_B T} = N_c \left[ \frac{N_D}{2N_C} \right]^{1/2} e^{-\frac{E_C - E_D}{2k_B T}}$$

$$= \left[ \frac{N_C N_D}{2} \right]^{1/2} e^{-\frac{\Delta E_D}{2k_B T}}$$

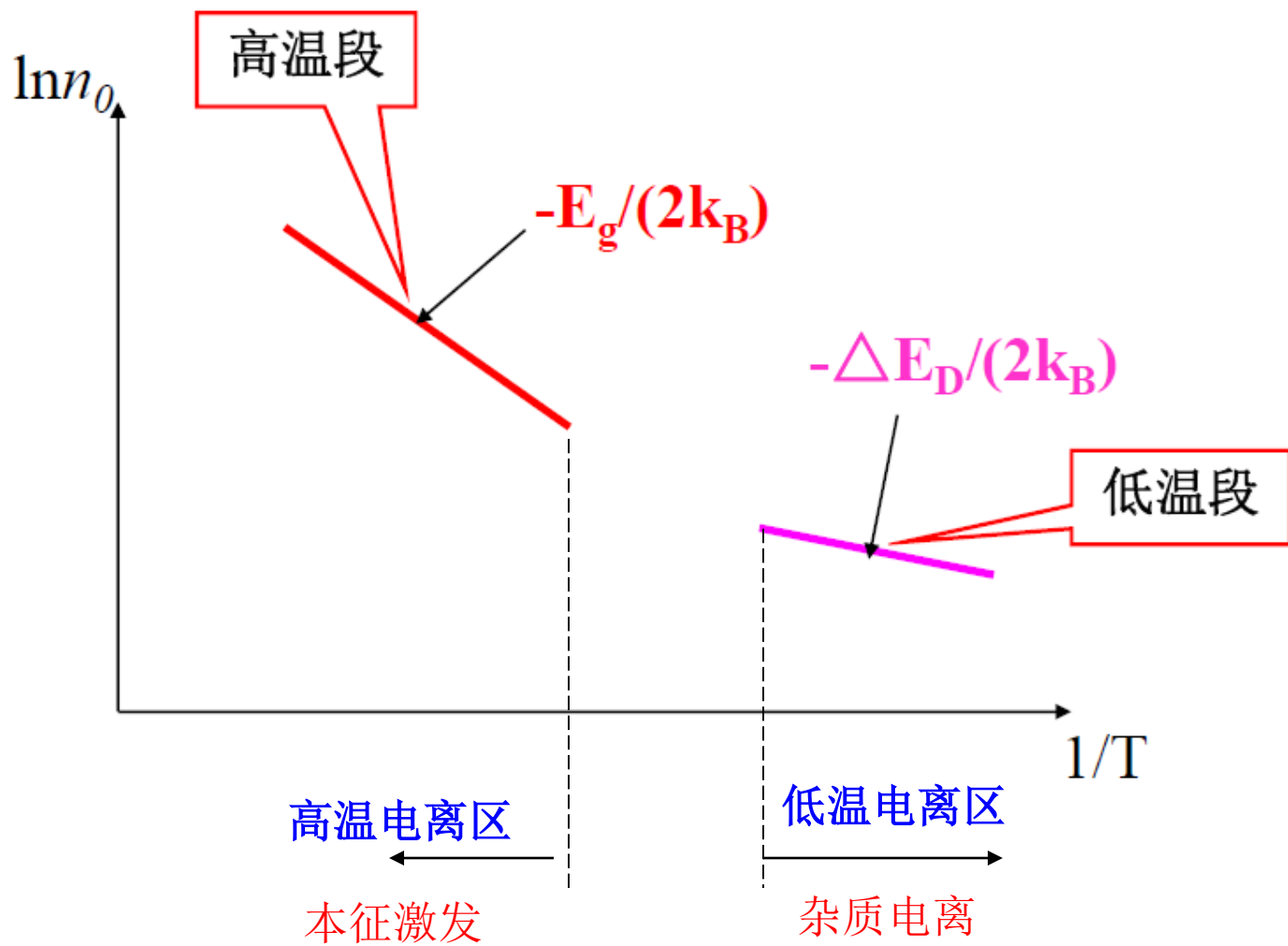
$$\propto T^{3/4} e^{-\frac{\Delta E_D}{2k_B T}}$$



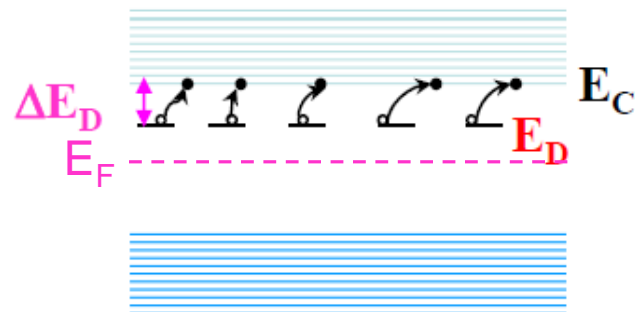
$$\ln n_0 = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{N_D N_C}{2} \right) - \frac{\Delta E_D}{2k_B T}$$

随温度升高迅速增加。

**通过斜率可确定杂质电离能**



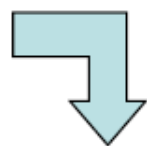
## 2. 强（饱和）电离区（施主完全电离）



$$n_o = p_o + n_D^+$$



$$n_o \approx n_D^+ = N_D$$



$$n_D^+ = \frac{N_D}{2e^{\frac{E_D - E_F}{k_B T}} + 1}$$

$$N_c e^{(E_F - E_C)/k_B T} = N_D$$

$$e^{\frac{E_F - E_D}{k_B T}} \ll 1$$

$$\text{或 } E_D - E_F \gg k_B T$$



$$E_F = E_C + k_B T \ln \left[ \frac{N_D}{N_C} \right]$$

$$p_o = \frac{n_i^2}{n_o} = \frac{n_i^2}{N_D}$$

$$E_F < E_D$$

# 杂质浓度对杂质完全电离的影响

当  $(E_D - E_F) \gg kT$  时,

电子占据  
施主能级

$$n_D = N_D f(E_D) = \frac{N_D}{\frac{1}{2} e^{\frac{E_D - E_F}{kT}} + 1} \xrightarrow{>>1} n_D \approx 2N_D e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}}$$

完全电离状态

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

未电离  
施主浓度

$$n_D \approx 2N_D \left(\frac{N_D}{N_c}\right) e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$$

$$\text{令 } D_- = \left(\frac{2N_D}{N_c}\right) e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$$

$$n_D \approx D_- N_D$$

$D_-$  是未电离施主占施主杂质数的百分比

$D_-$  表达式中代入  $N_c$  的表达式, 有:

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

确定全部电离  
所需温度

**小结:** 杂质达到全部电离的温度不仅决定于电离能, 也和杂质浓度有关: 杂质浓度越高, 达到全部电离的温度也越高。

## 课堂例题

若锗中杂质电离能 $\Delta E_D = 0.01\text{eV}$ ，施主杂质浓度分别为 $N_D = 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 及 $10^{17}\text{cm}^{-3}$ ，计算(1)99%电离，(2)90%电离，(3)50%电离时，温度各为多少？

**解答：** 在(1)和(2)强电离（接近饱和电离区）的情况下，未电离杂质占的百分比（或电子占据 $E_D$ 的几率，在非常小时）为

$$D = \frac{2N_D}{N_C} e^{\frac{\Delta E_D}{k_B T}} \Rightarrow \frac{\Delta E_D}{k_B T} = \ln \frac{DN_C}{2N_D} \quad (\text{公式3-53})$$

$$\text{既然 } \Delta E_D = 0.01\text{eV} \quad \frac{\Delta E_D}{k_B} = \frac{0.01}{1.38 \times 10^{-23}} \times 1.6 \times 10^{-19} = 116$$

$$\text{而： } N_C = \frac{2(2\pi m_n^* k_B)^{\frac{3}{2}}}{h^3} = 2 \times 10^{15} \times T^{\frac{3}{2}} \text{cm}^{-3}$$

$$\therefore \frac{116}{T} = \ln \frac{DN_C}{2N_D} = \ln \left( \frac{D \times 2 \times 10^{15} \times T^{\frac{3}{2}}}{2N_D} \right) = \ln \left( \frac{10^{15}}{N_D} D T^{\frac{3}{2}} \right)$$



(1) 99%电离, 即 $D=1-99\%=0.01$

$$\underline{N_D=10^{14}\text{cm}^{-3}} \quad \frac{116}{T} = \ln(10^{-1} T^{\frac{3}{2}}) = \frac{3}{2} \ln T - 2.3 \quad \Rightarrow \underline{T = 37.1K}$$

$$\underline{N_D=10^{17}\text{cm}^{-3}} \quad \frac{116}{T} = \ln(10^4 T^{\frac{3}{2}}) = \frac{3}{2} \ln T - 4 \ln 10 \quad \Rightarrow \underline{T = 533K}$$

(2) 90%电离, 即 $D=1-90\%=0.1$

$$N_D=10^{14}\text{cm}^{-3} \quad \frac{116}{T} = \frac{3}{2} \ln T \quad \Rightarrow T = 24.3K$$

$$N_D=10^{17}\text{cm}^{-3} \quad \frac{116}{T} = \frac{3}{2} \ln T - 3 \ln 10 \quad \Rightarrow T = 160.5K$$

通常所说的室温下, 杂质完全电离, 实际上忽落了杂质浓度的影响。

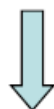
当杂质超过一定浓度时, 该认识就不正确了。

(3) 50%电离时,

自己算一算

### 3. 高温本征激发区

$$n_o = p_o + n_D^+$$



$$n_o \approx p_o$$

$$n_o \gg N_D, p_o \gg N_D$$

$$\begin{aligned} n_i \equiv n_o = p_o &= N_c e^{(E_F - E_c)/k_B T} = N_v e^{(E_v - E_F)/k_B T} \\ &= (N_c N_v)^{1/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \end{aligned}$$

$$E_F \approx E_i$$

#### 4. 过渡区（处于饱和区和本征激发区之间）

电中性条件

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

全部电离杂质



$$n_0^2 - N_D n_0 - n_i^2 = 0$$

解得：

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

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

当 $N_D \gg n_i$ 时，化简后得到：

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

电子浓度比空穴浓度大的多，这时半导体在过渡区内**更接近饱和区的一边**

当 $N_D \ll n_i$ 时，化简后得到：

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

电子浓度与空穴浓度基本相等，这时半导体在过渡区内**更接近本征激发区**

因为在过渡区时，电中性条件：

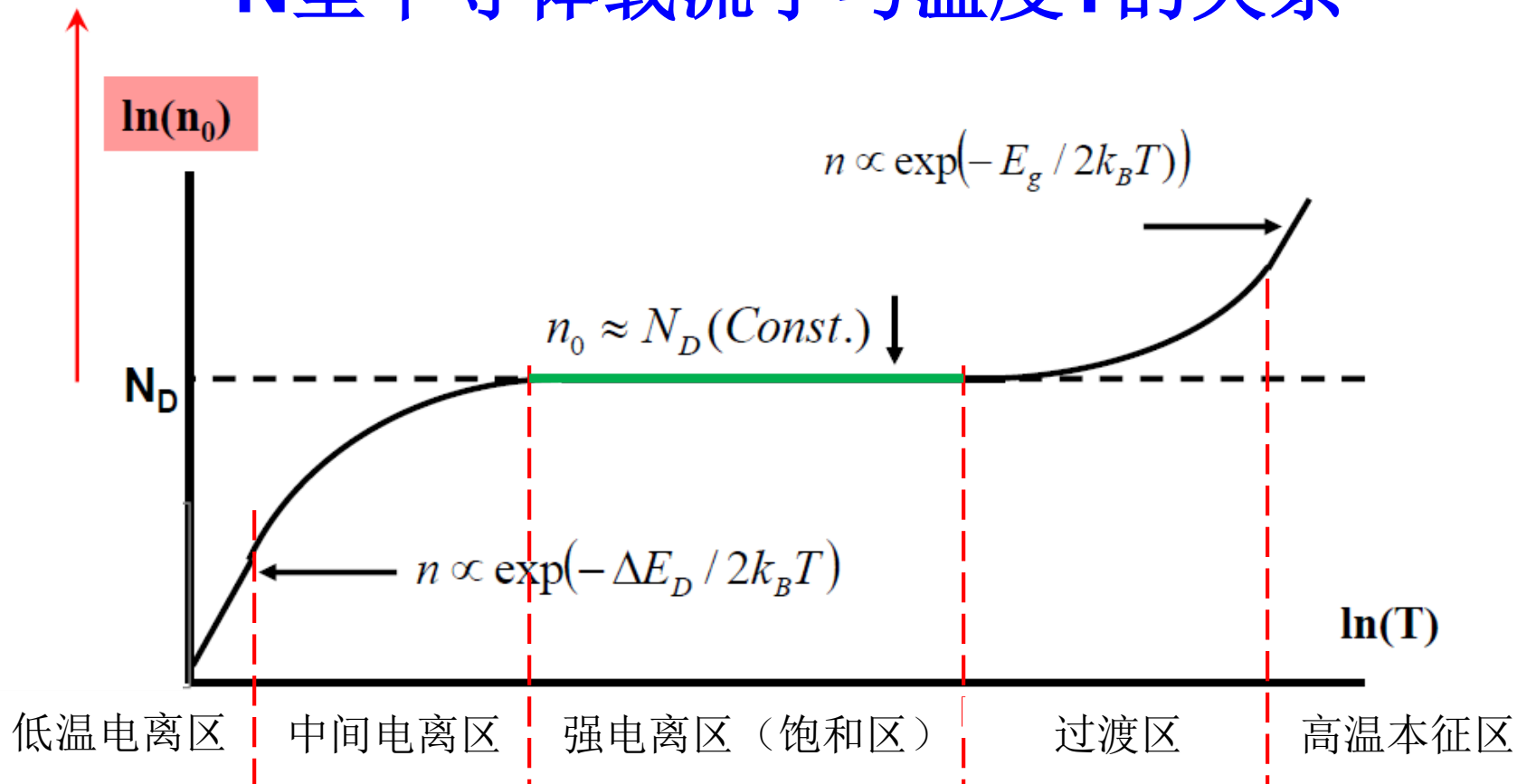
$$\begin{aligned} n_0 &= N_D + p_0 \\ \text{又} \because n_0 &= n_i e^{-\frac{E_i - E_F}{kT}} \\ p_0 &= n_i e^{-\frac{E_F - E_i}{kT}} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} N_D &= n_i \left[ e^{\frac{E_F - E_i}{kT}} - e^{-\frac{E_F - E_i}{kT}} \right] \\ &= 2n_i \operatorname{sh} \left( \frac{E_F - E_i}{kT} \right) \end{aligned}$$

解之得：

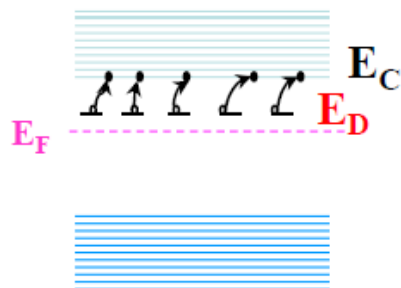
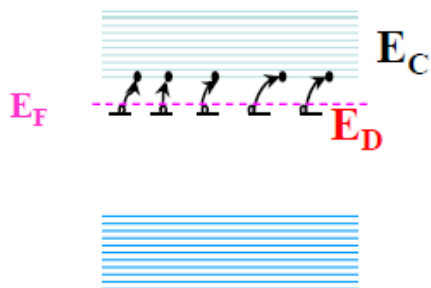
$$E_F = E_i + kT \operatorname{arsh} \left( \frac{N_D}{2n_i} \right)$$

当 $N_D/(2n_i)$ 很小时， $E_F$ 与 $E_i$ 很接近，半导体接近于本征激发；  
当 $N_D/(2n_i)$ 增大时， $E_F$ 逐渐偏离 $E_i$ ，半导体向饱和区接近。

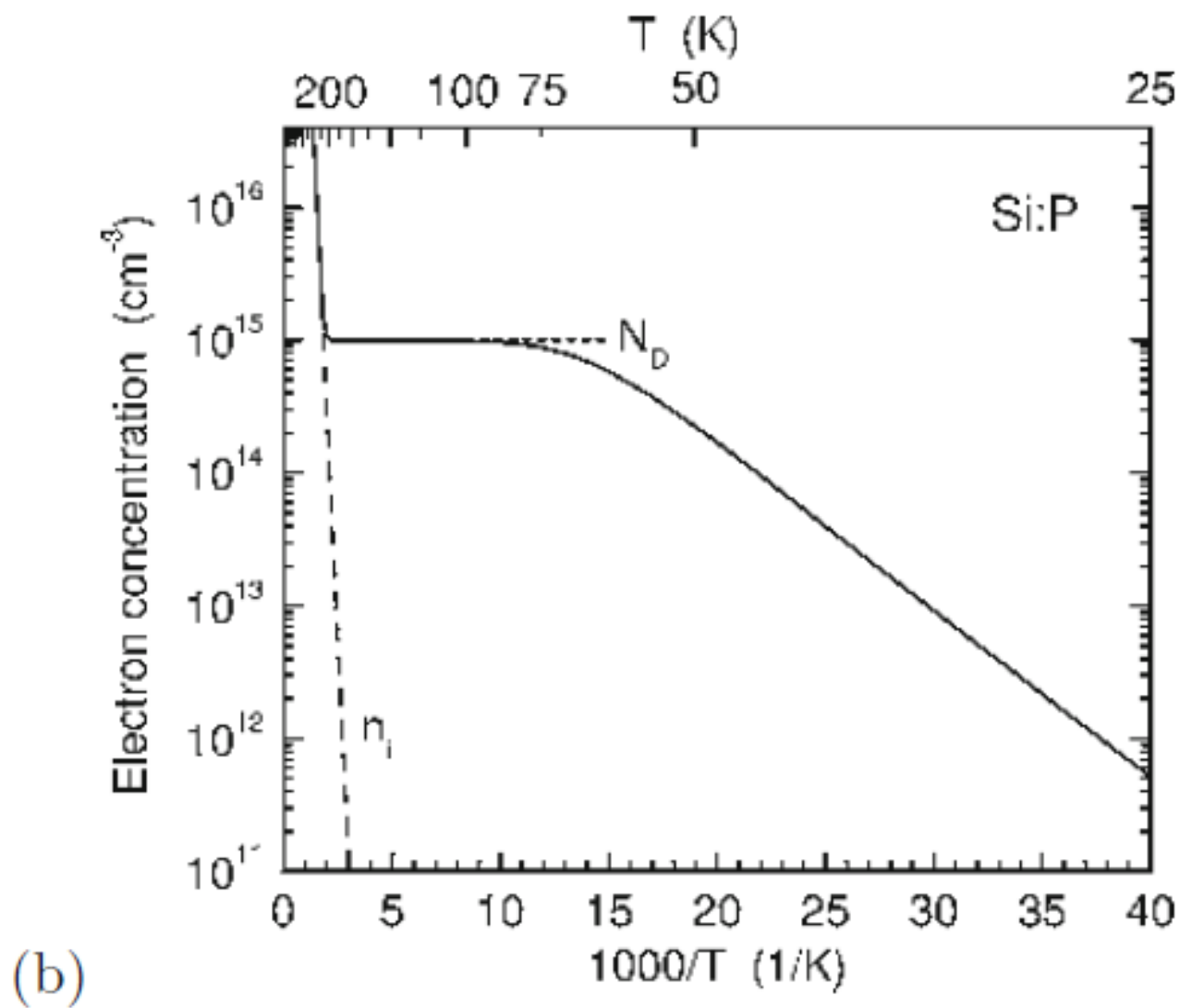
# N型半导体载流子与温度T的关系



对应的  
费米能级  
为止

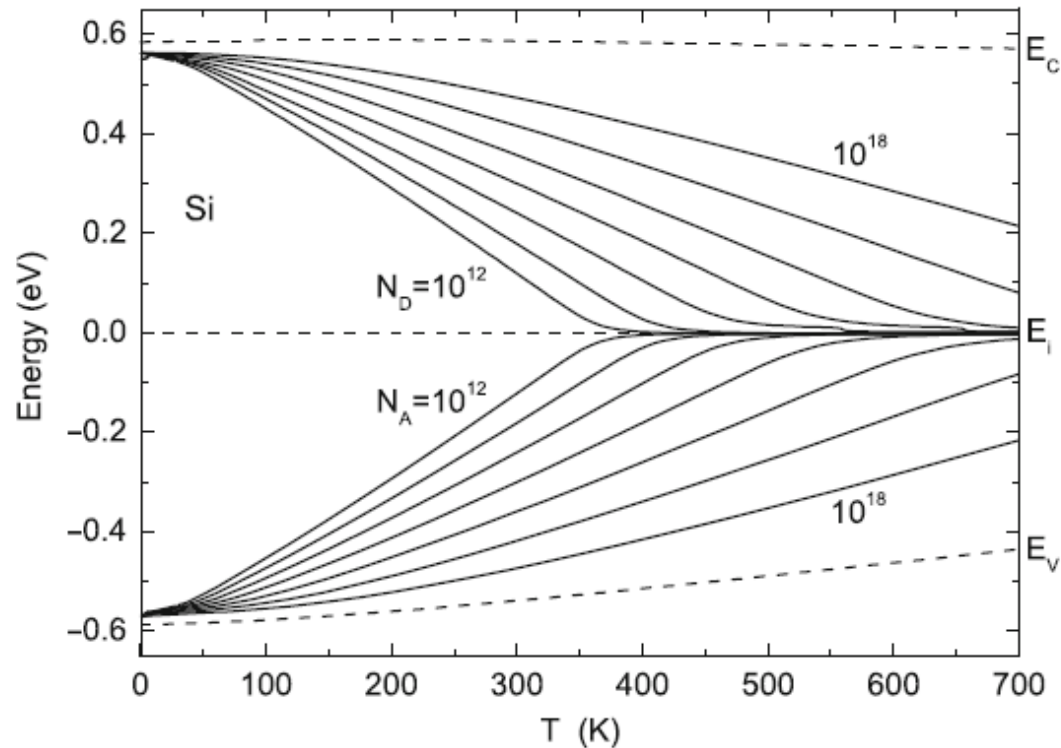


例子：n-Si



(n-Si中载流子浓度随温度变化, Hall测量给出)

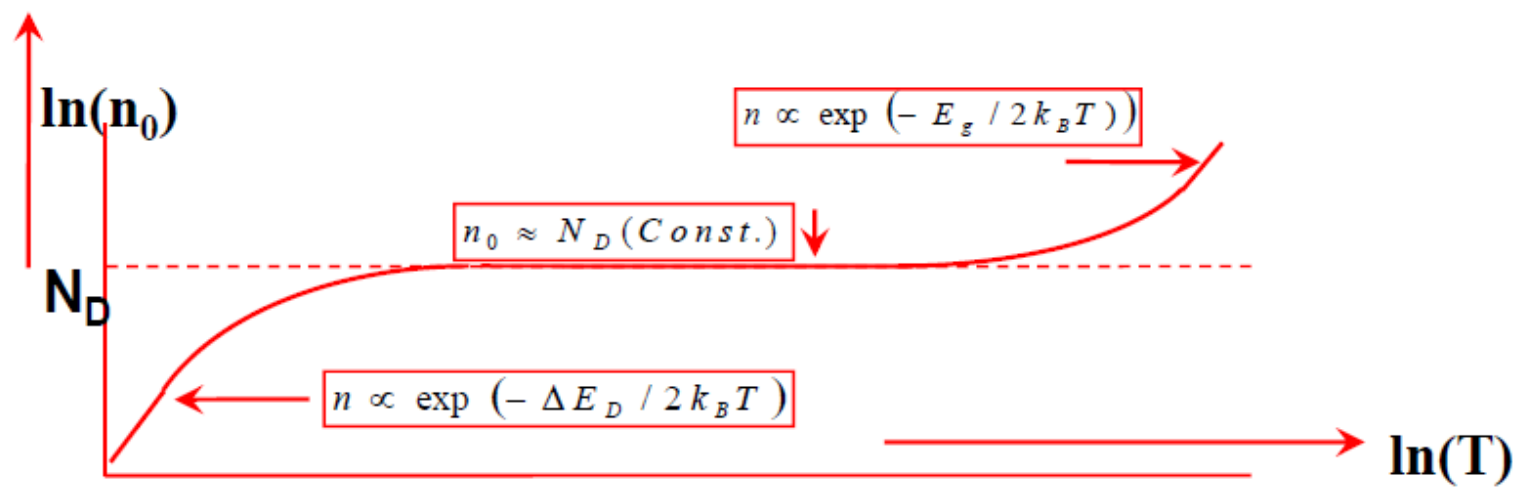




**Fig. 7.12.** Fermi level in silicon as a function of temperature for various doping levels (n-type and p-type) of  $10^{12}, 10^{13}, \dots, 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . The intrinsic Fermi level is chosen as zero energy for all temperatures. The (temperature-dependent) conduction and valence band edges are shown as *dashed lines*

$$E_F = E_C + k_B T \ln \left[ \frac{N_D}{N_C} \right] \quad (N_D < N_C)$$

- ❖ 温度太低，载流子浓度随温度变化很大，或浓度太低，无法形成明确的PN结，不足以使器件正常或稳定工作。
- ❖ 温度太高，本征激发掩盖了杂质电离，使得半导体的载流子浓度不稳定，而且导电类型不明确，所以温度太高时得PN结作用消失，器件无法实现原来设计的功能。
- ❖ 因此要使器件正常工作，一般要使器件工作在饱和电离区。



## N型半导体饱和电离区的范围

- 在饱和电离区及本征激发区的交界处，杂质已经全部电离，假定本征激发可以忽略的条件为

$$n_i \leq \frac{N_D}{10}$$

- 则由下式可以决定饱和电离区温度的上限

$$\frac{N_D}{10} = (N_c N_v)^{1/2} \exp(-E_g / 2k_B T) = 2.5 \times 10^{19} \left[ \frac{m_n^* m_p^*}{m_o^2} \right] \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

# Si、Ge最高工作温度与掺杂浓度的关系

- 可见交界处的温度与禁带宽度、有效质量及掺杂浓度等有关。一般禁带宽度及有效质量由材料本身性质决定，所以交界处温度主要由掺杂浓度决定

Doping	Si	Ge
$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	140C	10C
$10^{15} \text{ cm}^{-3}$	180C	55C
$10^{16} \text{ cm}^{-3}$	260C	120C
$10^{17} \text{ cm}^{-3}$	350C	190C
$10^{18} \text{ cm}^{-3}$	500C	310C

$$\frac{N_D}{10} = (N_c N_V)^{1/2} \exp(-E_g / 2k_B T) = 2.5 \times 10^{19} \left[ \frac{m_n^* m_p^*}{m_o^2} \right] \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

增加      升高

## 高温电子材料

- 不难看出，材料的禁带宽度越大，相应器件的工作温度越高。这也是硅比锗优越的地方之一。当然硅比锗还有其他优点，例如二氧化硅有钝化及保护器件工作区作用、硅中氧沉淀可以用来进行内吸杂等。因此目前大多数器件都用硅制备。
- 可以想象，禁带宽度比硅更大的化合物半导体的工作温度更高。所以高温电子材料需要宽禁带半导体材料，如 GaN、ZnO、SiC、金刚石等。

$$\frac{N_D}{10} = (N_c N_V)^{1/2} \exp(-E_g / 2k_B T) = 2.5 \times 10^{19} \left[ \frac{m_n^* m_p^*}{m_o^2} \right] \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

# 作业

1. 掺杂磷的Si是n型半导体，磷的电离能是44meV，室温（ $T=300\text{K}$ ）时，磷施主可电离50%，求此时费米能级相对于导带底的位置和磷施主的浓度。
2. 施主浓度为 $10^{13}/\text{cm}^3$ 的n型Si，计算400K时，本征载流子浓度、多子浓度和费米能级的位置。

答案:

掺杂磷的Si是n型半导体，磷的电离能是44meV，室温（T=300K）时，磷施主可电离50%），求此时费米能级的为止和磷施主的浓度。

**解答：** 依题意已知： n型Si，  $\Delta E_D = 0.044\text{eV}$ ，  $T = 300\text{K}$  ( $k_B T = 0.026\text{eV}$ )

杂质 一半 电离时：导带电子浓度  $n_0 =$  电离施主杂质浓度  $n_D^+ = 0.5N_D$



$$n_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2 \exp(-\frac{E_D - E_F}{k_B T})} = 0.5N_D$$

$$1 + 2 \exp(-\frac{E_D - E_F}{k_B T}) = 2 \quad \Rightarrow \quad \exp(-\frac{E_D - E_F}{k_B T}) = \frac{1}{2}$$

$$\therefore E_D - E_F = -k_B T \ln \frac{1}{2} = k_B T \ln 2 \Rightarrow E_D - E_C + E_C - E_F = k_B T \ln 2$$

$$\therefore \Delta E_D = E_C - E_D = 0.044\text{eV}$$



$E_F$ 在导带顶 $E_C$   
下0.062eV处

$$\therefore E_F = E_C - k_B T \ln 2 - 0.044 \Rightarrow$$

$$E_F - E_C = -k_B T \ln 2 - 0.044 = 0.062 eV$$

$$\because n_0 = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \quad \Leftarrow n_0 = 0.5 N_D$$

$$\therefore N_D = 2 N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) = 2 \times 2.8 \times 10^{19} \exp\left(-\frac{0.062}{0.026}\right)$$

$$\approx 5.16 \times 10^{18} (cm^{-3})$$