

第一章 半导体材料 (一)

第一章 半导体材料

内容：

- 半导体的基本特征、构造与类型
- 半导体的导电机构
- 半导体材料中的杂质和缺陷
- 经典半导体材料的应用和器件

要点：

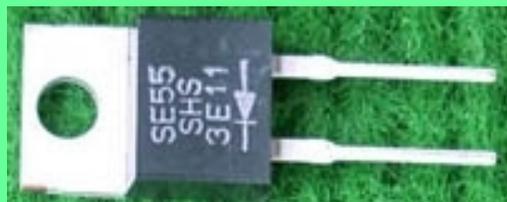
- 半导体的电子构造和能带
- 经典半导体的应用

引言

导电性划分 {
导体
半导体
绝缘体

半导体 {
无机半导体 {
非晶半导体
结晶半导体 {
元素半导体
化合物半导体
有机半导体

某些常见的半导体材料与器件：



半导体材料的分类

分类		主要半导体材料
无机半导体晶体材料	III-V族	Ge、Si、Se、Te、灰Sn
	II-VI族	GaAs、InSb、GaP、InP、AlP等及其固溶体
	IV-IV族	SiC、GeSi
	IV-VI族	PbS PbSe PbTe SnTe Pb _{1-x} Sr _x Te (x=0~0.3) Pb _{1-y} Sr _y Se (y=0~0.4)
	V-VI族	Bi ₂ Te ₃
	金属氧化物	Cu ₂ O ZnO Al ₂ O ₃
	过渡金属氧化物	SeO TiO ₃ V ₂ O ₅ Cr ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO CoO NiO
	尖晶石型化合物(磁性半导体)	CdCr ₂ S ₄ CdCr ₂ Se ₄ HgCr ₂ S ₄ HgCr ₂ Se ₄ CuCr ₂ S ₃ C
	稀土氧、硫、硒、碲化合物	EuO EEuS EuSe EuTe
	非晶态半导体	元素
化合物		GeTe As ₂ Te ₃ Se ₄ Te Se ₂ As ₃ As ₂ SeTe As ₂ Se ₂ Te
有机半导体	芳香族化合物	多环芳香族化合物
	电荷移动络合物	

元素半导体

具有实用价值的元素半导体材料只有硅、锗和硒。硒是最早使用的，而硅和锗是目前最主要的半导体材料，尤其是硅材料因为具有许多优良特征，绝大多数半导体器件都是用硅材料制作的。

族 \ 周期	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H						
2	Li	Be	B	C	N	O	F
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Ag	Cd	In	Su	Sb	Te	I
6	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		

二元化合物半导体

它们由两种元素构成，主要是有III-V族化合物半导体、II-VI族化合物半导体、IV-VI族化合物半导体、II-IV族化合物半导体，铅化合物及氧化物半导体等。

V族 \ III族	Al	Ga	In
P	AlP	GaP	InP
As	AlAs	GaAs	InAs
Sb	AlSb	GaSb	InSb

VI族 \ II族	Zn	Cd	Hg
S	ZnS	CdS	HgS
Se	ZnSe	CdSe	HgSe
Te	ZnTe	CdTe	HgTe

三元化合物半导体

- 以AlGaAs和GaAsP为代表的二元化合物半导体材料，已为人们广泛研究，可制作发光器件；
- AgSbTe₂是良好的温差电材料；
- CdCr₂Se、MgCr₂S₄是磁性半导体材料；
- SrTiO₃是超导电性半导体材料，在氧欠缺的条件下，它体现出超导电性。

固溶体半导体

- 元素半导体或化合物半导体相互溶解而成的半导体材料称为固溶体半导体。
- 它的一种主要特征是禁带宽度(E_g)随固溶度的成份变化, 所以能够利用固溶体得到有多种性质的半导体材料。
- 例: 能够利用 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 随 x 变化而作出能发不同波长的发光二极管。 $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ 是很好的温差电材料。

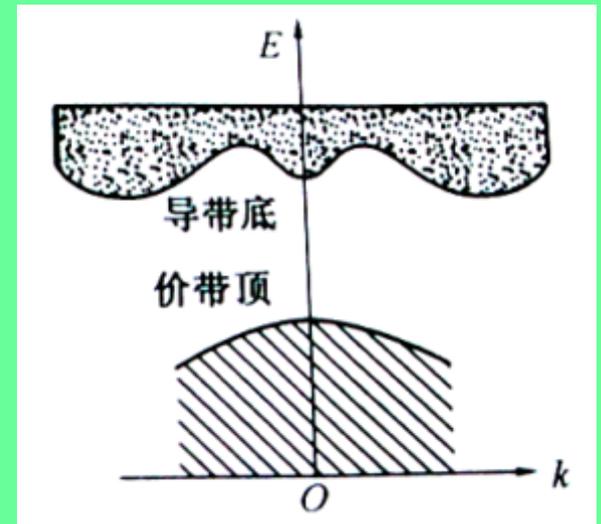
非晶态半导体

- 非晶态物质的特征是原子排列没有规律。从长程看杂乱无章，有时也叫无定形物质；
- 在非晶态材料中有某些在常态下是绝缘体或高阻体，但是在到达一定值的外界条件(如电场、光、温度等)时，就呈现出半导体电性能，称之为非晶态半导体材料，也叫玻璃态半导体；
- 非晶态半导体材料在开关元件、记忆元件、固体显示、热敏电阻和太阳能电池等的应用方面有着主要应用和良好前景。

1.1 半导体材料的基本特征

一、半导体的电子构造

1. 半导体的能带构造



能带：用来表达电子多种行为。

能带构造：称能带、禁带宽度以及电子填充能带的情况。

能带和禁带宽度：取决于晶体的原子构造和晶体构造，而电子填充要遵从能量最小原理和泡利不相容原理。

画能带时只需画能量最高的价带和能量最低的导带，价带顶和导带底都称为带边，分别用 E_v 和 E_c 表达它们的能量。

带隙宽度 E_g ： $E_g = E_c - E_v$

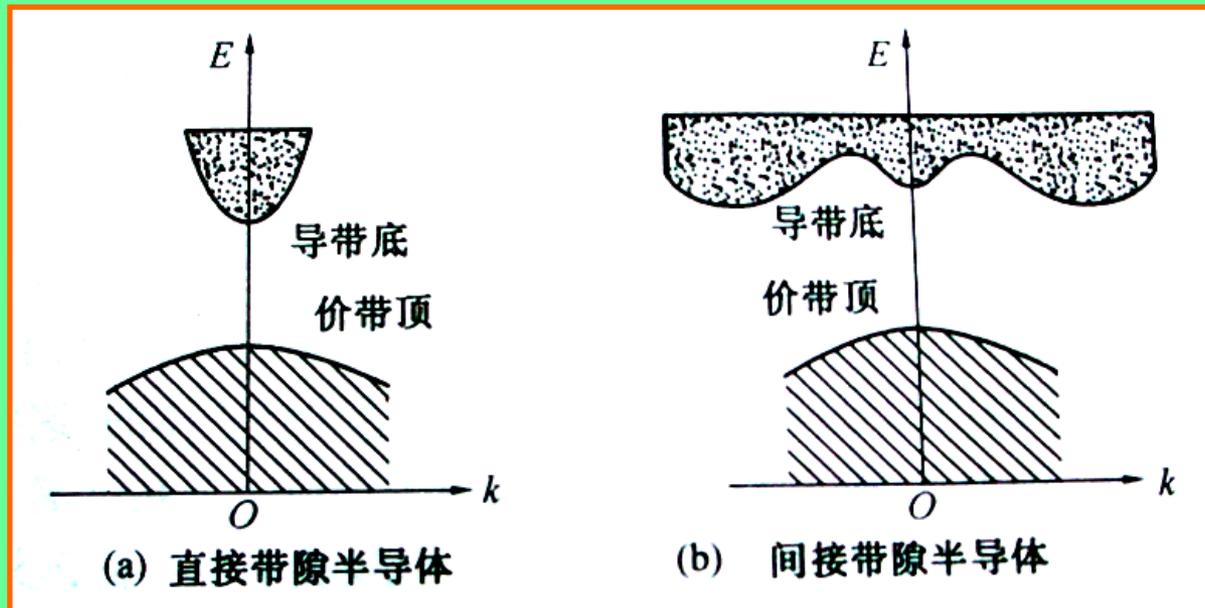
本征半导体的能带构造分两类：直接带隙和间接带隙。

1.半导体的能带构造

直接带隙：价带顶和导带底直接相应，位于 k 空间同一点。

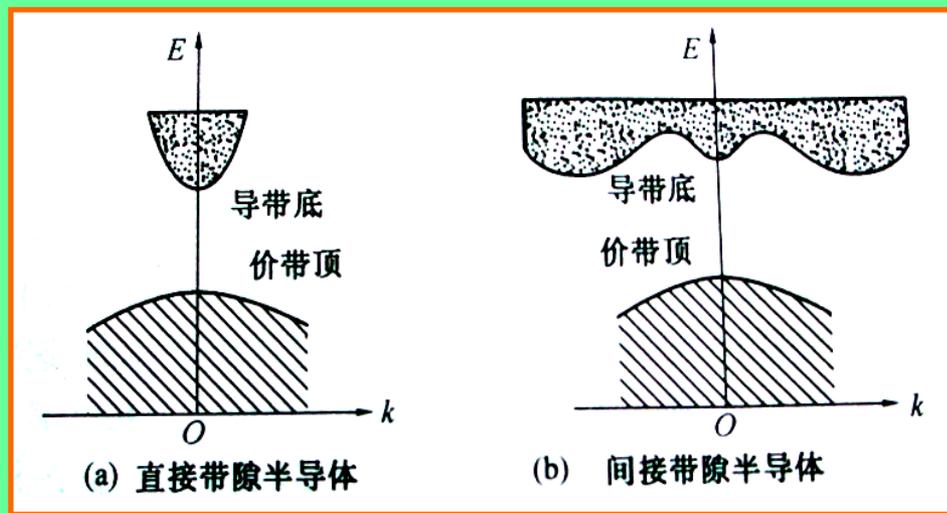
间接带隙：价带顶和导带底不直接相应，位于 k 空间不同点。

具有这两种能带构造的材料分别称为直接带隙半导体材料(如GaAs)和间接带隙半导体材料(如Ge、Si)。



1.半导体的能带构造

直接带隙半导体材料和间接带隙半导体材料在光吸收、发光、输运现象和过剩载流子复合等行为上有明显的区别。



发生光吸收或复合发光时，过程必须满足准动量守恒：

$$k_f = k_i + k_q$$

其中 k_i 为初始状态电子波矢， k_f 为末尾状态电子波矢， k_q 为光子波矢。

对于间接带隙半导体，发生导带与价带之间光学跃迁时，需要声子参加才干满足上式；

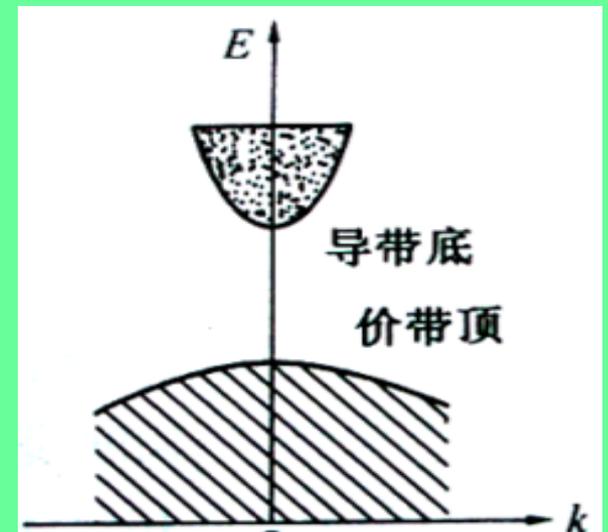
对于直接带隙半导体，不需要声子参加就能满足式上式，所以用直接跃迁型半导体制作发光和激光器件大有作为。

1.半导体的能带构造

用晶体中电子的能量 E 与波矢 k 的函数关系来描述电子在能带中的填充，对半导体起作用的经常是接近于导带底或价带顶的电子，所以只需列出带边附近 E 和 k 的关系。根据固体理论，当半导体材料导带底和价带顶部位于 k 空间原点(Γ 点)，而且等能面为球面时，可推出：

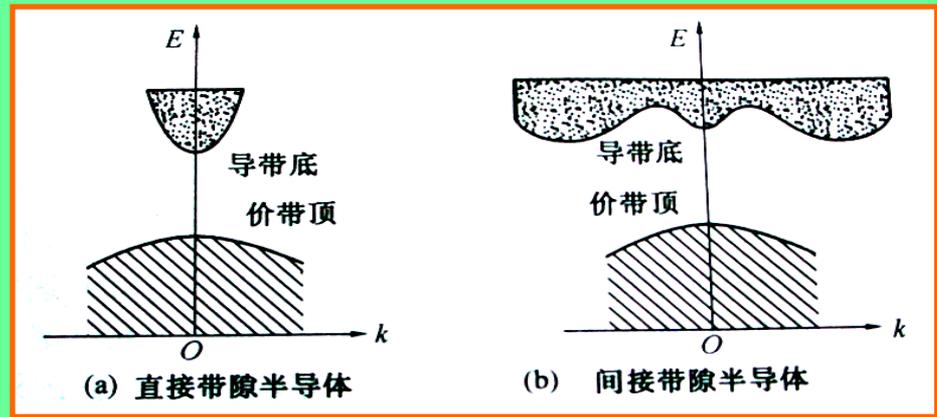
导带底附近
$$E_c(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

价带顶附近
$$E_v(k) = E_c - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}$$



其中 m_e^* 和 m_h^* 分别为导带底附近电子和价带顶附近空穴的有效质量。

例：半导体材料Ge、Si和GaAs导带构造



第一：

GaAs的导带底附近等能面形状为球面，所以GaAs的许多性质(如电阻率、磁阻效应等)呈各向同性；

Ge、Si的等能面为旋转椭球面。Ge、Si的许多性质呈各向异性。

第二：

Ge和Si是经典的多能谷半导体：导带极值不在 k 空间原点，按对称性的要求，必然存在若干个等价的能谷(称为多能谷半导体)；

GaAs为单能谷半导体：导带极值在 k 空间原点处，只有单个极值，称为单能谷半导体。

例：Ge、Si和GaAs导带构造

第三：

多能谷半导体可用来制作压阻器件。

如：Si的导带底处于 $\langle 100 \rangle$ 方向，距原点约 $5/6$ 处，所以它有6个对称的等价能谷，且每个等能面为旋转椭球面，电子的纵向有效质量 m_1 不小于横向有效质量 m_2 ，即 $m_1 > m_2$ ；因而沿椭球主轴方向的纵向迁移率 μ_1 不小于垂直于主轴方向的横向迁移率，当从x轴对N型硅施加压力时，导带构造发生变化，y轴相z轴上能谷的电子转移到x轴上的能谷，使x轴方向电导率降低，所以硅是制作压阻器件的一种材料。

例：Ge、Si和GaAs导带构造

第四：

存在多种能量极值的半导体材料，因为不同极值处导带的曲率($\partial E / \partial K$)不同，而且其曲率与该处电子的有效质量成反比，则发生转移电子效应。如GaAs的导带在位于 $\langle 100 \rangle$ 方向的极值(可称为子能谷)比位于k空间原点的极值(可称为主能谷)高约0.36eV，而且前者电子的有效质量较大，迁移率较低，所以在强电场作用下，电子从原点极值转移到 $\langle 100 \rangle$ 方向极值处时，产生负阻现象。

利用此特性GaAs能够制作转移电子器件。根据试验表明白InP是制作转移器件的更加好半导体材料。

2. n型和p型半导体

半导体掺杂——变化半导体的性质、载流子类型.....

人工掺杂——半导体材料设计——器件.....

掺杂工艺——扩散、离子注入.....

掺杂种类:

施主掺杂 (n型) ——高价元素掺杂, 杂质原子提供的价电子数目多于半导体原子, 多出的价电子很轻易进入导带而成为电子载流子, 半导体的电导率增长。

受主掺杂 (p型) ——低价元素掺杂, 杂质原子提供的价电子数目少于半导体原子, 很轻易在价带中形成空穴, 半导体的电导率一样增长。

Si的施主掺杂——V族P掺杂

特点—多出价电子与P⁺的弱库仑引力形成局域化的弱束缚态，很轻易电离；

电离出来的电子填充在导带底部，成为导电载流子；

束缚态能级—施主能级E_d位于导带底部，比价带至导带的本征跃迁轻易，可明显提升半导体的电导率！

中性施主—未电离的施主；

电离施主—电离后的施主；

利用类氢原子模型能够计算出施主能级，并将施主提供的多出电子近似看成是在相对介电常数为ε_r的介质中运动，且基态是稳定的，可得：

$$E_c - E_d = \frac{m_e^*}{m_e} \frac{E_0}{\epsilon_r}$$

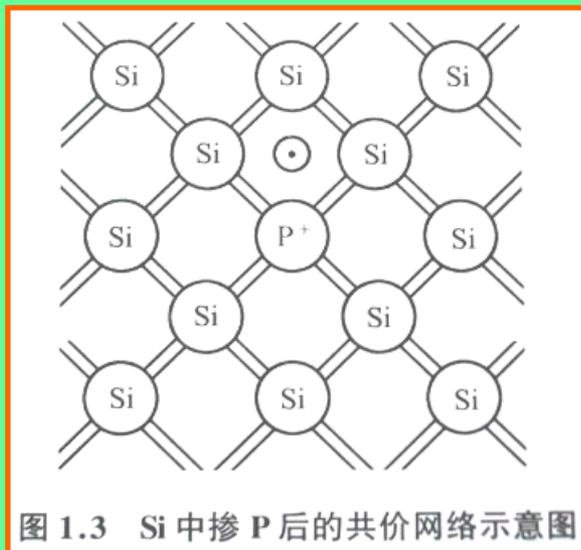


图 1.3 Si 中掺 P 后的共价网络示意图

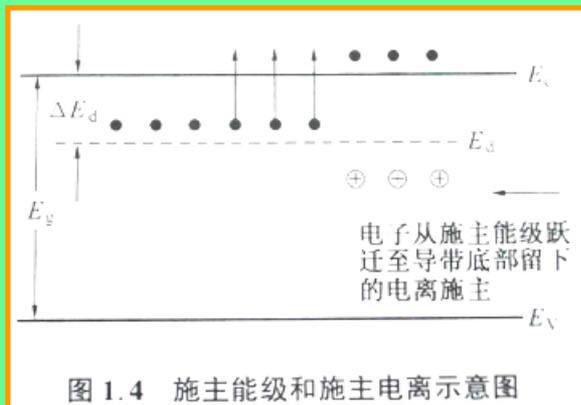
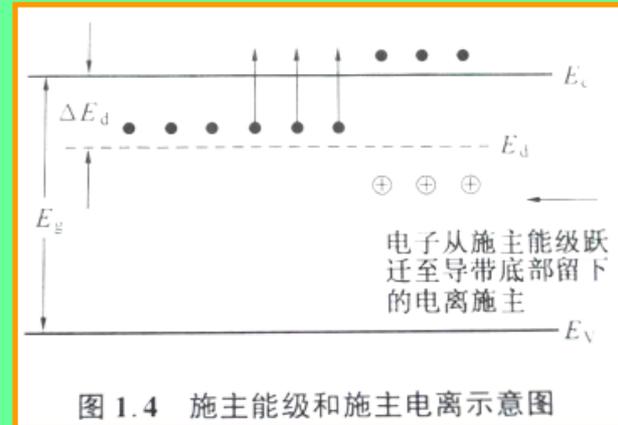


图 1.4 施主能级和施主电离示意图

Si的施主掺杂——V族P掺杂

$$E_c - E_d = \frac{m_e^*}{m_e} \frac{E_0}{\epsilon_r}$$



施主掺杂——弱束缚态，使得电子很轻易从施主能级 E_d 跃迁到导带，实现施主电离；

主要载流子是导带上的电子——多数载流子（多子）；

价带顶部的空穴——少数载流子（少子）；

——**n型半导体**

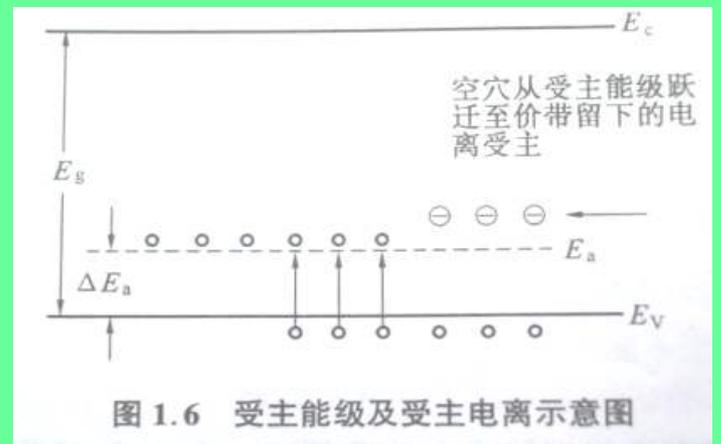
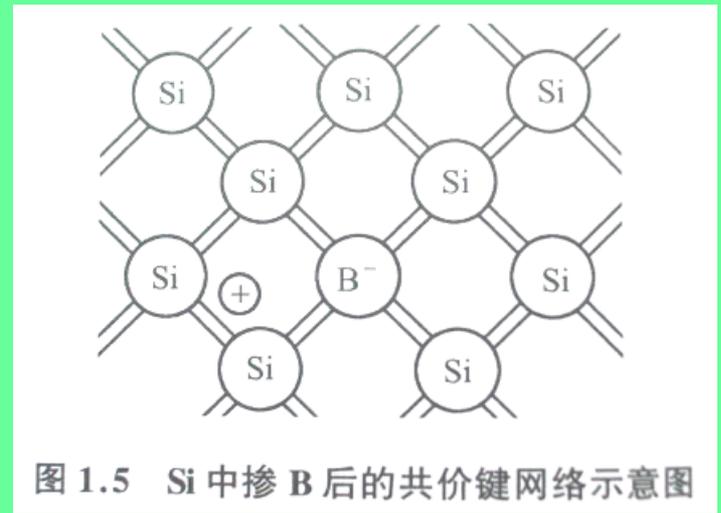
Si的受主掺杂——III族B掺杂

特点—B等可与Si形成固溶体共价网络；
在三价B使得在四价Si的某个键上形成电子空位，相当于一种带正电荷的粒子—空位；

空位假如在Si中是非局域化的，将位于价带顶部，形成空穴；

空位与B的弱库仑引力形成局域化的弱束缚态—受主能级 E_a ，受主的中性束缚态即是空穴占据的能级 E_a ；

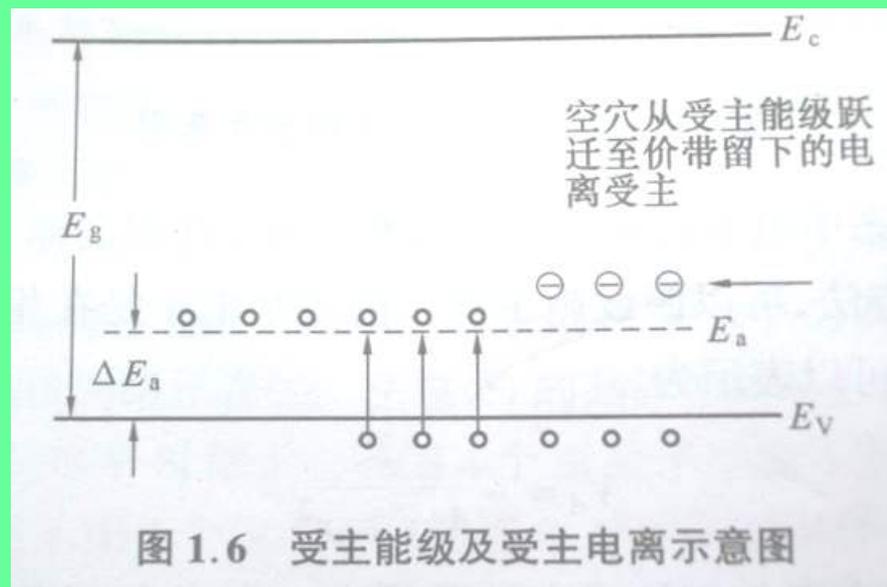
电离态——空穴从 E_a 跃迁到价带顶部，即电子从价带顶部跃迁到 E_a ，易于成为导电载流子，这种电子从价带顶部很轻易跃迁到受主能级，因而会有效提升半导体的电导率——受主能级 E_a ：



$$E_a - E_v = \frac{m_h^*}{m_e} \frac{E_0}{\epsilon_r}$$

Si的受主掺杂——III族B掺杂

$$E_a - E_v = \frac{m_h^*}{m_e} \frac{E_0}{\epsilon_r}$$



受主掺杂——弱束缚态，使得电子很轻易从价带顶跃迁到施主能级 E_a ；

主要载流子是价带顶附近的空穴——多数载流子（多子）；

导带底附近的电子——少数载流子（少子）；

——**p型半导体**

3. 半导体中的载流子分布

- 热平衡载流子分布
- 本征半导体的热平衡载流子分布
- 杂质半导体的热平衡载流子分布
- 非平衡载流子

3. 半导体中的载流子分布

(1) 热平衡载流子分布

- 由Fermi-Dirac分布函数

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

E_F 为Fermi能级
 k_B 为Boltzman Con.

- 得导带上的电子数

$$N(T) = \int_{E_c}^{E_t} f(E) g_c(E) dE$$

E_t 为导带顶的能量
 $g_c(E)$ 为导带上的态密度

- 最终得到: $g_c(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{h^2}\right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}$

$$n = \frac{2N_c}{\sqrt{\pi}} F(x_F)$$

n 为导带上的电子浓度
 $F(x_F)$ 为Fermi积分
 N_c 导带上的等效电子密度

半导体中的载流子分布

(1) 热平衡载流子分布

□ 各个中间参量计算出来之后，可得导带电子密度

$$n = N_c \exp \frac{-(E_c - E_F)}{k_B T}$$

N_c 导带上的等效电子密度

$$N_c = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

□ 注意到空穴的统计分布为 $1-f(E)$ ，一样计算可得价带空穴密度为

$$p = N_v \exp \frac{-(E_F - E_v)}{k_B T}$$

N_v 价带上的等效电子密度

$$N_v = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

半导体中的载流子分布

(1) 热平衡载流子分布

□ 由上两式可得—Mass Action Law

$$np = N_c N_v \exp \frac{-(E_c - E_v)}{k_B T} = N_c N_v \exp \frac{-E_g}{k_B T}$$

● 质量作用定律的意义：

对一种给定半导体而言，导带上电子浓度与价带上空穴浓度的乘积为常数，仅取决于半导体的禁带宽度。

E_g 为半导体的禁带宽度：

$$E_g = E_c - E_v$$

半导体中的载流子分布

(2) 本征半导体的热平衡载流子分布

对本征半导体而言，导带上的电子全部起源于价带上电子向导带的本征激发，因而，导带上的电子浓度与价带上的空穴浓度必然相等。

故：本征半导体的热平衡载流子浓度： $n_i = n = p$

$$\text{即： } n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp \frac{-E_g}{2k_B T}$$

相应能够得到费米能级： $E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h}{m_e} \right)$

$$T=0 \text{ K 时： } E_F = \frac{1}{2} (E_c + E_v)$$

绝对零度下，费米能级位于禁带中央，随温度升高，费米能级逐渐增长。

半导体中的载流子分布

(3) 杂质半导体的热平衡载流子分布

- ❖ 杂质半导体的载流子浓度起源：本征激发+杂质电离；
- ❖ 对于n型半导体，对导带上的电子载流子浓度是由本征激发和施主电离两者的贡献。由电中性方程：

n 为导带电子浓度， N_d^+ 为电离施主浓度， p 价带上空穴浓度

$$n = N_d^+ + p$$

N_d 为电离施主浓度

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 2 \exp \frac{E_F - E_d}{k_B T}}$$

- ❖ 把 n 、 p 代入电中性方程得：

$$N_c \exp \frac{-(E_c - E_F)}{k_B T} = \frac{N_d}{1 + 2 \exp \frac{E_F - E_d}{k_B T}} + N_v \exp \frac{-(E_F - E_v)}{k_B T}$$

从这里，即可求出多种给定温度下的费米能级 E_F 。从而求出导带上的电子载流子浓度。

半导体中的载流子分布

(3) 杂质半导体的热平衡载流子分布

$$N_c \exp \frac{-(E_c - E_F)}{k_B T} = \frac{N_d}{1 + 2 \exp \frac{E_F - E_d}{k_B T}} + N_v \exp \frac{-(E_F - E_v)}{k_B T}$$

该方程没有解析解，只能给出数值解。

有关Si的费米能级与温度和杂质的关系：

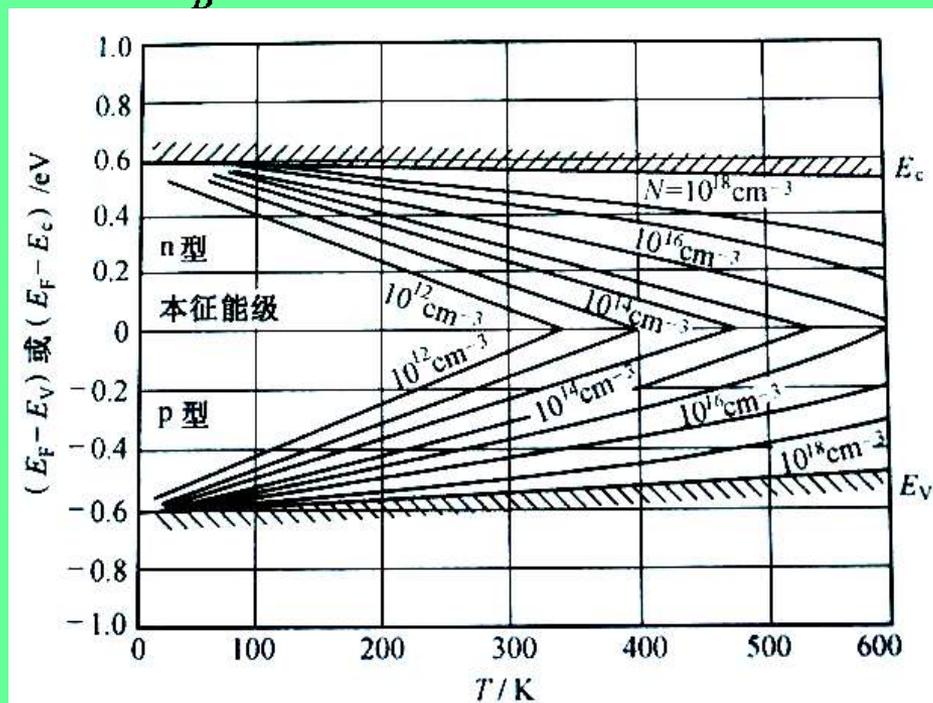


图 1.9 Si 中费密能级与温度和杂质浓度的关系

半导体中的载流子分布

(3) 杂质半导体的热平衡载流子分布

$$N_c \exp\frac{-(E_c - E_F)}{k_B T} = \frac{N_d}{1 + 2 \exp\frac{E_F - E_d}{k_B T}} + N_v \exp\frac{-(E_F - E_v)}{k_B T}$$

□ 当温度很低时，略去式中最终一项，可得：

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_d) + \frac{1}{2} k_B T \ln\left(\frac{N_d}{2N_c}\right)$$

□ 当T=0K时，Fermi能级位于导带底和施主能级的中央，温度升高时，逐渐升高。

半导体中的载流子分布

(3) 杂质半导体的热平衡载流子分布

- ❖ 对于P型半导体，价带上的空穴载流子浓度是由**本征跃迁**和**受主电离**两者的贡献。
- ❖ 由电中性方程可写为：

$$p = N_a^- + n$$

p为价带上空穴载流子浓度
 N_a^- 为电离受主浓度
n为导带中电子载流子浓度

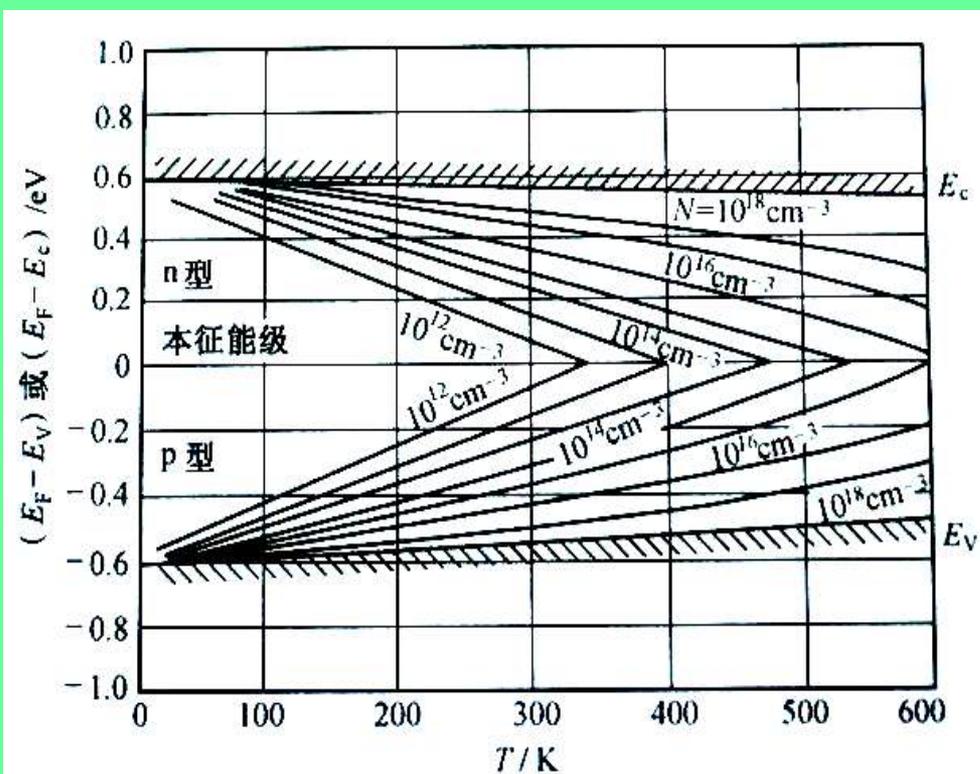


图 1.9 Si 中费密能级与温度和杂质浓度的关系

半导体中的载流子分布

(4) 非平衡载流子

非平衡载流子的概念——当半导体受到外界作用时，除了热平衡载流子以外，还将受到光照、电场等的作用，这些外界条件也将激发载流子，称为非平衡载流子。

P-n结的工作就是与非平衡载流子的注入和抽取有关。

例：光辐照半导体产生的非平衡载流子与复合过程：

半导体中的载流子分布

(4) 非平衡载流子

- 当用光子能量不小于禁带宽度的光辐照半导体时，价带电子就能够跃迁到导带，形成非平衡载流子。
- 相应的导带电子和价带空穴浓度为：

$$n = n_0 + \Delta n$$

$$p = p_0 + \Delta p$$

n_0 和 p_0 分别为热平衡时电子和空穴的浓度

且： $\Delta n = \Delta p$

结论：

当光停止照射后，出现复合过程！
需要一定时间—非平衡载流子的寿命！

- 非平衡载流子使得导电载流子浓度增长，半导体的导电率增长！
- 由光激发所增长的部分电导率称为**光电导**！
- 光敏元件的原理！

二. 半导体中的电学性质

1、载流子的漂移运动及电导率

在外电场作用下，半导体中的载流子要受到电场力的作用，从而取得一定的漂移速率，在半导体中形成电流。

$$\overline{v}_e = -\mu_e \overline{E}$$

$$\overline{v}_h = \mu_h \overline{E}$$

$\overline{v}_e, \overline{v}_h$ 分别为电子的平均定向漂移速度
 μ_e, μ_h 分别为电子和空穴的迁移率

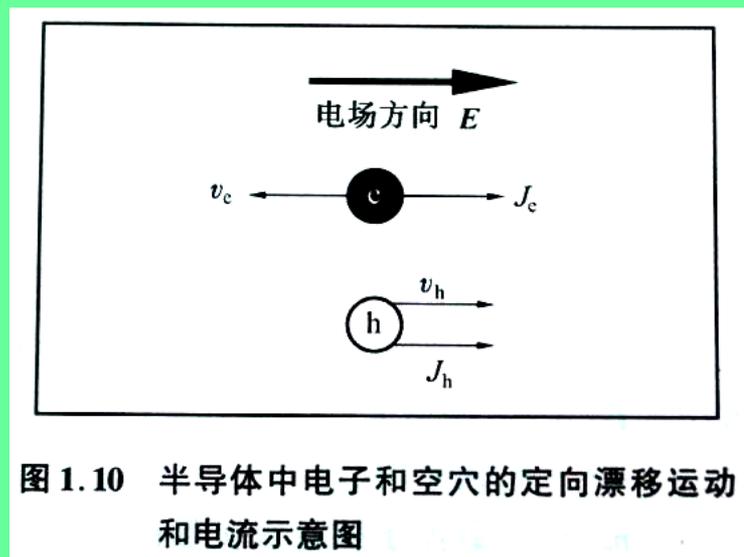


图 1.10 半导体中电子和空穴的定向漂移运动和电流示意图

- ❶ 电子和空穴漂移方向相反；
- ❷ 电子和空穴漂移速率一般不同：电子不小于空穴；
- ❸ 半导体的电导率为电子和空穴电导率之和。

二. 半导体中的电学性质

$$\vec{v}_e = -\mu_e \vec{E}$$

1、载流子的漂移运动及电导率

$$\vec{v}_h = \mu_h \vec{E}$$

假如载流子的电荷为 e ，浓度为 ρ ，则电流密度为：

$$\vec{J} = \rho e \vec{v}$$

$$\vec{J} = \vec{J}_c + \vec{J}_h = (ne\mu_e + pe\mu_h)\vec{E}$$

由欧姆定律

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$

得：

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$$

- 对n型：主要以电子电导率为主；
- 对p型：主要以空穴电导率为主；
- 对本征半导体， $n=p=n_i$ ，则： $\sigma_i = n_i e (\mu_e + \mu_h)$

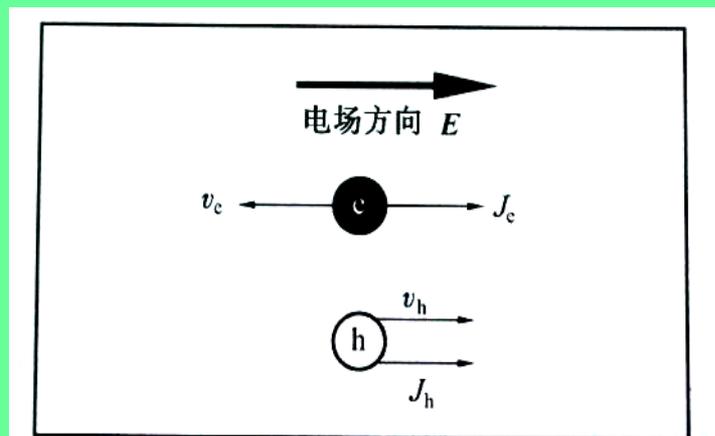


图 1.10 半导体中电子和空穴的定向漂移运动和电流示意图

二. 半导体中的电学性质

2、电导率的主要影响原因

(1) 载流子的浓度

- 载流子的浓度受温度影响——**热激发**：
- 本征半导体：载流子的浓度因本征激发而增长；
- 杂质半导体：由杂质浓度和温度共同决定；

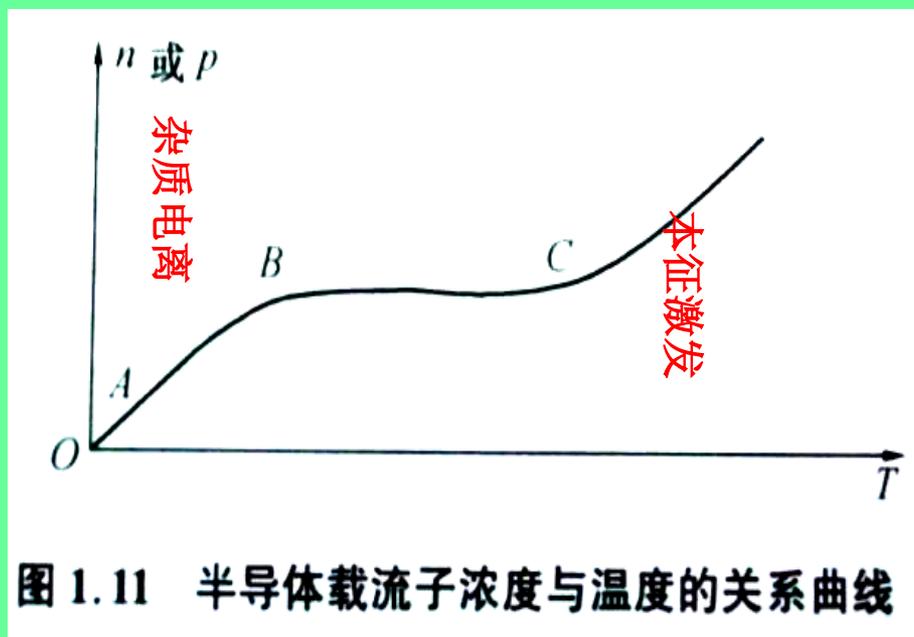


图 1.11 半导体载流子浓度与温度的关系曲线

二. 半导体中的电学性质

2、电导率的主要影响原因

(2) 载流子的散射

受到多种散射作用的弛豫时间：

$$e|\vec{E}|\tau = m^*\bar{v}$$

\vec{E} 为电场强度

e 为载流子电荷 m^* 为载流子的有效质量

\bar{v} 为载流子的平均定向漂移速度

结合漂移速度的定义式得 $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$

二. 半导体中的电学性质

(2) 载流子的散射

有效质量一定时，影响迁移率的主要原因是弛豫时间

$$\tau = 1/P$$

P 为散射几率

$$P = \sum_i P_i$$

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad \text{得出}$$

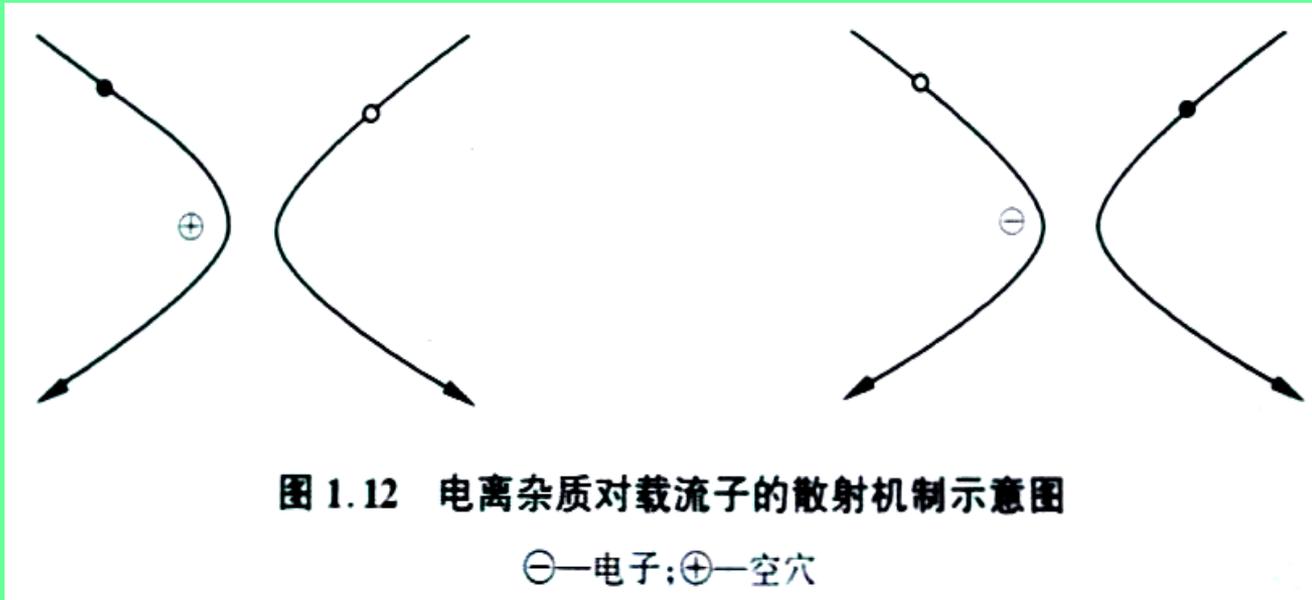
$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i}$$

左式对于电子载流子和空穴载流子都是合用的

二. 半导体中的电学性质

(2) 载流子的散射

电离杂质对载流子的散射机制—类Rutherford 散射:



晶格振动对载流子的散射机制—声子散射

二. 半导体中的电学性质

(2) 电阻率与温度的关系

本征半导体——

电阻率随温度上升而下降，负温度系数特征；

杂质半导体——

不同温度段具有不同的温度系数特征。

半导体中的载流子分布

(2) 本征半导体的热平衡载流子分布

对本征半导体而言，导带上的电子全部起源于价带上电子向导带的本征激发，因而，导带上的电子浓度与价带上的空穴浓度必然相等。

故：本征半导体的热平衡载流子浓度： $n_i = n = p$

$$\text{即： } n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp \frac{-E_g}{2k_B T}$$

相应能够得到费米能级： $E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h}{m_e} \right)$

$T=0 \text{ K}$ 时： $E_F = \frac{1}{2} (E_c + E_v)$

绝对零度下，费米能级位于禁带中央，随温度升高，费米能级逐渐增长。

半导体中的载流子分布—杂质情况

(3) 杂质半导体的热平衡载流子分布

- ❖ 杂质半导体的载流子浓度起源：本征激发+杂质电离；
- ❖ 对于n型半导体，对导带上的电子载流子浓度是由本征激发和施主电离两者的贡献。由电中性方程：

n 为导带电子浓度， N_d^+ 为电离施主浓度， p 价带上空穴浓度

$$n = N_d^+ + p$$

N_d 为电离施主浓度

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 2 \exp \frac{E_F - E_d}{k_B T}}$$

- ❖ 把 n 、 p 代入电中性方程得：

$$N_c \exp \frac{-(E_c - E_F)}{k_B T} = \frac{N_d}{1 + 2 \exp \frac{E_F - E_d}{k_B T}} + N_v \exp \frac{-(E_F - E_v)}{k_B T}$$

从这里，即可求出多种给定温度下的费米能级 E_F 。从而求出导带上的电子载流子浓度。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/348007002141006132>