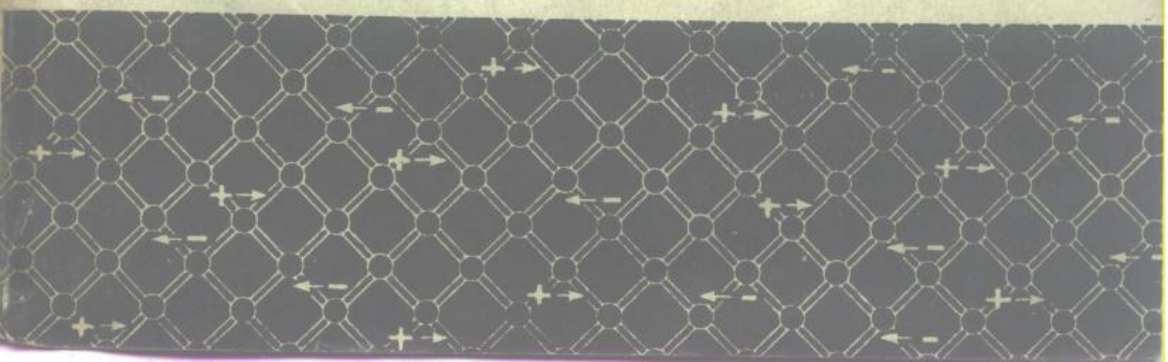


半导体统计学

〔美〕 J. S. 勃萊克莫尔 著



53632
376 9

[美] J. S. 勃萊克莫尔 著

半 导 体 統 計 学

黃启圣 陈仲甘 譯

湯 定 元 校

上海科学技术出版社

內 容 介 紹

本书主要論述半导体中平衡載流子和非平衡載流子的統計問題。全书分两編。第一編共三章, 介紹固体电子理論基础及載流子的热平衡統計分布。第二編共七章, 分別詳細介紹載流子的各种复合机理以及非平衡載流子的稳态及瞬态問題。就均匀半导体統計学的范围来看, 这是一本論述系統全面、內容新穎的专著。

本书可供高等学校半导体专业师生及有关科学技术研究工作者参考。

SEMICONDUCTOR STATISTICS

J. S. Blakemore

Pergamon Press, 1962

半 导 体 統 計 学

黃启圣 陈仲甘 譯 湯定元 校

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印張 10 18/32 排版字數 251,000

1965 年 9 月第 1 版 1965 年 9 月第 1 次印刷

印數 1—1,500

統一書号 13119·664 定价(科六) 1.60 元

序 言

在半导体材料上所观察到的許多效应，都部分地取决于各个能带和能級中的电子和空穴的濃度。当然，载流子濃度是无法直接測量的；能直接观测的量的大小，除掉依赖于载流子濃度外，常牵涉到载流子的其他属性（例如，电导率依赖于电子的濃度及其迁移率）。最近曾出版了一些书^[103, 259, 311]，比較詳尽地討論载流子濃度和輸运过程之間的关系，本书的主要内容就是这一課題的补充。

本书分为两部分。前三章为第 I 部分，先是固体电子論的引論，然后討論处于热平衡的半导体中的载流子統計学。当然，如有电流通过固体，这一固体就不会处于真正的热力学平衡；但是，当电流相当小、分布函数仅受到很小的扰动时，这一“准平衡”条件下的载流子分布就不会同热平衡的分布有显著的差別。因此，对于使用小电流密度測量所得的半导体性能而言，第 I 部分所得的結論不是不适用的。

第 II 部分的七章研討载流子濃度有显著过剩的半导体的非平衡統計学。这里逐一討論各种复合机理，討論这些机理所引起的稳定状态以及过剩情况。沒有特意去研討半导体的接触及結的問題，因为已經有几本近著^[244, 309]詳細地处理了这些問題。

作者特意把本书的内容限制在这样的範圍內，使这本书对积极参与半导体材料的基本性质研究的科学工作者能具有最大的价值。第 1 章的引論性的内容对于初进入半导体領域的工作者应当是有幫助的。如果懂得一些量子力学的基本原理将有助于对第 1 章的理解，但是为了应用第 1 章所敘述的結果，則并不要求量子力学的詳細知識。

Henisch 早在 1952 年就建議写这本书。从那时起作者就注意这一問題。目前有关复合过程的知識已經足以使我們能抱有这样的希望:这本书的适用性能維持一些時間。

J. S. Blakemore

目 录

序 言

第 I 部分 处于热平衡的半导体

1. 固体电子理论的基本概念	2
1.1 金属电导的经典理论	2
1.2 量子统计学和自由电子理论	4
1.3 固体的能带理论	13
1.4 载流子的有效质量	30
1.5 几种具有代表性的半导体的能带形状	44
1.6 各种形态的杂质中心(缺陷)	58
2. 费密能级—电子密度的平衡	62
2.1 费密—狄喇克积分	65
2.2 自由电子密度和费密能级的相互关系	68
2.3 本征半导体	78
2.4 本征情况下和非本征情况下的乘积 $n_0 p_0$ 和 ϕ	88
2.5 载流子密度的空间涨落	94
3. 杂质能级起主要作用的半导体	98
3.1 杂质能级的分布函数	98
3.2 由单种单价施主控制的半导体	100
3.3 具有几种束缚能级的半导体	128
3.4 晶格缺陷的影响	135
3.5 杂带和杂质金属的行为	139

第 II 部分 含有过剩载流子的半导体

4. 影响载流子跃迁率的因素	150
4.1 跃迁概率的倒易性	150
4.2 连续性方程	159
4.3 能带间和能带到缺陷的跃迁	163

5. 輻射和无輻射复合	166
5.1 两个过程的物理学	166
5.2 輻射寿命的行为	173
6. 帶間的俄歇复合	182
6.1 电子-电子和空穴-空穴碰撞	183
6.2 $m_0 < m_v$ 时的俄歇寿命	188
7. 缺陷对自由載流子的俘获	202
7.1 缺陷的俘获机理	202
7.2 非本征寿命的行为	208
7.3 同两个能带的相互作用	211
8. 通过一組单价缺陷的复合	214
8.1 两个連續性方程	214
8.2 陷阱的判据	221
8.3 小缺陷密度时的寿命($S-R$ 模型)	225
8.4 任意缺陷密度的稳定态条件	236
8.5 任意缺陷密度时的瞬态衰退	241
9. 缺陷复合的更复杂的例子	260
9.1 多价缺陷	260
9.2 多于一种类型的缺陷	263
9.3 Haynes-Hornbeck 陷阱模型	264
9.4 在位錯上的复合和陷落	271
10. 过剩載流子的空間分布	273
10.1 同空間有关的问题的处理方法	273
10.2 包含有結和接触的情形	275
10.3 均匀样品中的过剩載流子的空間效应	276
10.4 絲状样品中的寿命	284
附 录	295
A. 費密-狄喇克分布律	295
B. 費密-狄喇克积分表	297
C. 費密-狄喇克积分的一些性质和应用	304
参考文献	315
索 引	324

第 I 部分

处于热平衡的半导体

固体电子理论的基本概念

1.1 金属电导的经典理论

对半导体(和金属)本质及行为的重要了解来自固体能带理论的研讨. 这一理论可以认为是由于孤立原子的分立量子能级的展宽, 而自然地发展起来的, 但从所谓集体电子的观点来观察能带理论的发展, 也是有好处的. 因此, 开始时我们先综述经典的和量子的自由电子的金属导电模型. 这样的讨论也使我们能按历史发展的顺序, 引入一些对能带模型的建立以及对金属、半导体和绝缘体之间的区别的解釋都很重要的概念.

1.1.1 Drude 模型

在电子的发现以后不久, 首先提出的看法是这样: 金属中每个原子的最外层电子同本原子核心的束缚可能并不很紧密, 而可能组成自由电子气, 作为组成晶体的全部原子所共有. 从欧姆定律的适用性的观点来看, 电子可在晶体內各处自由运动的假设似乎是合理的; 金属的很大的电导率和热导率, 则表明它们的密度可以同原子的密度相比拟. Drude^[2]研究了这样一个简单模型的结果: 其中, 全部自由电子以经典动量 $\bar{p} = (3m_0kT)^{1/2}$ 运动, 并受到正离子核心的散射, 其方向假定是无规则的. 这一模型并不具有任何可用来确定散射的绝对强度的特性, 因而只可能用相对的项来表示电导率. 但是, Drude 模型确实确定了热导率和电导率的比率:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T, \quad (1.1)$$

这一比率同 Wiedemann 等^[1]的实验定律具有出人意外的符合。

1.1.2 洛倫茲模型

洛倫茲^[3]试图改进 Drude 模型, 他认为不是所有的自由电子都以相同的速度和动量运动。根据热力学的一般定律, 如果一个系统含有大量的粒子 (例如电子), 则粒子通常将趋向于采取最低能量的位置, 这是很明显的道理。同时, 在高于绝对零度的任何温度, 粒子连续地吸收和发射能量, 以反抗趋向于最小能量的过程。

洛倫茲假设, 电子的速度和动量的变化遵从经典的麦克斯韦-玻耳兹曼分配定律。对处于热平衡的 N 个自由电子的经典系统, 动量在无限小范围 dp 之间的电子数目为

$$dN = \frac{4\pi N p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \exp \left[\frac{-p^2}{2m_0 kT} \right] \cdot dp. \quad (1.2)$$

洛倫茲理论考虑了这一分布律在外场下的畸变以及受扰分布趋于正常分布的方式。具有讽刺意味的是: 这一过分细致的计算所得的结果, 在下列几个方面似乎都不及 Drude 的粗略模型合宜:

(1) Drude 得到热导率和电导率之比为 $3 (k/e)^2 T$, 同 Wiedemann 等的实验定律符合得很好。但洛倫茲的结果小 $1/3$ 。

(2) 如果散射是基于任何有心力定律 (不管是弹性的或是非弹性的), 则这一更细致的理论, 无法解释一般金属的电导率的温度依赖关系!

(3) 洛倫茲能够预测金属的其他性质的数值, 例如温差电、磁阻和霍耳系数。由霍耳系数表示式

$$R = -3\pi/8ne \quad (1.3)$$

证明, 自由电子数同金属中的原子数一样多——但这只能加深其奥秘: 即为什么自由电子气不使金属具有大的额外比热。

从上面所述可以看到，用經典理論很难說明金属中电子的行为——更不必說对半导体了，而且它們的存在在本世紀初还很少注意到。在1920年之前，在这个問題上沒有利用量子論的概念取得任何显著的进展。

1.2 量子統計学和自由电子理論

索末菲^[10]保留了 Drude 和洛倫茲的早期理論的一些重要概念。他同样假設自由电子在金属内部具有恒定势能—— W （而一个电子所具有的势能实际上必依賴于它同其他自由电子及正离子核心的周期排列的格子之間的关系）。同时为了得到电阻率的絕對数值，也不得不假設某些形式的散射，但是尚不能說出这种散射的原因。即使这样，基于量子統計学的索末菲模型，很容易解釋經典理論中的一些疑难問題。

1.2.1 $\mathbf{p}$ 空間和 $\mathbf{k}$ 空間。态密度

考虑一个以电子动量的 x, y 和 z 分量为坐标的空間(图1.1)。具有任一动量 $\mathbf{p}$ 的电子，可用 $\mathbf{p}$ 空間中从零到某点的矢量来表示。这一电子具有动能 $E = p^2/2m_0$ ，而以 $\mathbf{p}$ 空間原点为中心所构成的球面，显然为一等能面[†]。把 $\mathbf{p}$ 空間的概念应用于經典分布律的式(1.4)中就可看到，当滿足經典条件时，某一定能量的电子在 $\mathbf{p}$ 空間中的密度为

$$\begin{aligned} \frac{dN}{4\pi p^2 dp} &= \frac{N}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \exp \left[\frac{-p^2}{2m_0 kT} \right] \\ &= \frac{N}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \exp \left[\frac{-E}{kT} \right]. \end{aligned} \quad (1.4)$$

[†] 在討論自由电子模型时，任意选取电子动能的零值作为能量的原点。这样做对于現在的討論是方便的，因为我們只討論动能的差，并不討論热电子发射、接触电势等等(在这些問題中，表面势垒的高度 W 是重要的量)。在本书后面討論更复杂的能带模型时，最方便的能量原点的判据将会有不同，而将根据具体情况，采用合适的能量原点。

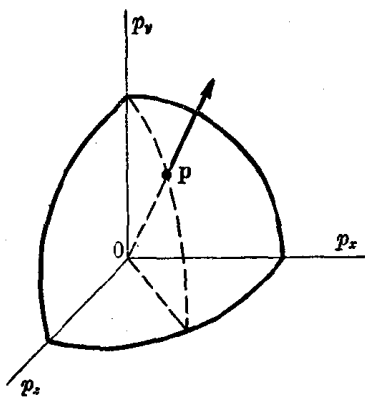


图 1.1 动量空间。矢量 $\mathbf{p}$ 代表一个粒子的动量 $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ 。因而以动量空间的原点为中心的任意球面为一等能面

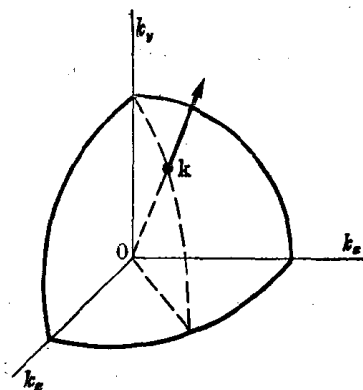


图 1.2 $\mathbf{k}$ 空间。矢量 $\mathbf{k}$ 代表具有 $k_x = (p_x/\hbar)$, $k_y = (p_y/\hbar)$, $k_z = (p_z/\hbar)$ 的电子波的周期性和方向。对于自由电子,以原点为中心,而半径为 k 的球面是一个等能面

在推导式(1.4)的结果中,已经假设电子可以有任意的动量和能量。当我们引入量子理论的附加假定时,这就不再是正确的。依照量子理论,当电子限制在一定的边界条件下运动时(例如电子在有限尺寸的晶体中运动),在能量及动量的任意特定范围内,仅存在有限数目的可能的电子状态(电子行为的可分辨的图象)。

为了确定在一定的动量范围内有多少个分立的量子态存在,最好回忆一下量子力学。动量为 $\mathbf{p}$ 的自由电子,可用波长为 $\lambda = h/p$ 或波矢为 $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ 的波来代表。因此同 $\mathbf{p}$ 空间相对应,我们可以建立一个 $\mathbf{k}$ 空间(图 1.2),其中的矢量 $\mathbf{k}$ 即代表动量分量为 $p_x = \hbar k_x$, $p_y = \hbar k_y$, $p_z = \hbar k_z$ 的一个电子波的方向和周期性。这一电子的动能可写为

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (1.5)$$

暂时我们不仅需要讨论电子的能量,还必须讨论电子的波函数 ψ 。依照波动力学原理^[213], $|\psi|^2 d\tau$ 为在体积元 $d\tau$ 中找到一个

电子的概率, 因而 ψ 可理解为概率函数. 容许的函数必须满足薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi = E\psi, \quad (1.6)$$

并适合适当的边界条件. 任何实际的晶体都远大于原子的尺寸, 因而体内电子的性质几乎不受表面的真实性质的影响. 因此, 各种边界条件将对态密度产生相同的结果, 这里就可任意选择一个边界条件, 使波函数具有合适的解析形式^[41]. 假定在正交坐标系中, ψ 在每一轴上都是以 L 为周期的周期函数. 于是, 对式(1.6)可采用具有平面波形式的解

$$\psi = C \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (1.7)$$

但须假设

$$k_x = (2\pi n_x/L), \quad k_y = (2\pi n_y/L), \quad k_z = (2\pi n_z/L); \quad (1.8)$$

式中, n_x, n_y 和 n_z 为任意整数 $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$. 这同海森堡测不准原理(薛定谔方程是建立在这原理的基础上的)是完全一致的:

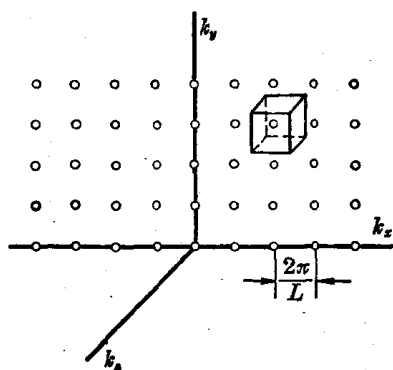


图 1.3 周期边界条件下 $\mathbf{k}$ 空间中的容许态, 圆圈表示在 $n_z=0$ 平面中的状态. 假设每一圆圈为一边长为 $(2\pi/L)$ 的立方体元所包围, 例如图中 $n_x=+2, n_y=+3, n_z=0$ 的原胞, 则 $\mathbf{k}$ 空间全部应被填满

的: 如果电子的坐标的确定值能准确到长度 L , 则对每一坐标的动量在 $\Delta p = h/L$ 范围内是不确定的, 或在波数 $\Delta k = 2\pi/L$ 的范围内是不确定的.

因此, 在 $\mathbf{k}$ 空间中仅有某些位置相应于容许的波函数, 如果每一个这样的位置均被容积为 $(2\pi/L)^3$ 的立方原胞所包围, 则 $\mathbf{k}$ 空间将全被原胞填满(图 1.3). 对于具有宏观尺寸的实际金属, 这些原胞是极小的, 因而在计算

原胞数时, 可把半径 k 和 $k+dk$ 的两球面之间的原胞数写为 $(k^2 L^3 / 2\pi^2) dk$, 即在单位体积的材料中, 在矢量 $k-k+dk$ 之间可以包括 $(k^2 / 2\pi^2) dk$ 个原胞.

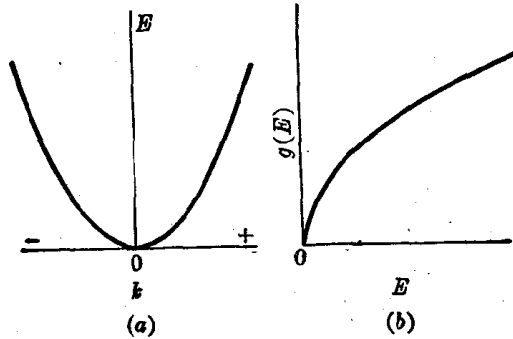


图 1.4

- (a) 波矢(一维空间中)和动能之间的抛物线关系 $(E) = (\hbar^2 k^2 / 2m_0)$;
 (b) 金属中自由电子的态密度作为动能的函数

有效的电子态的可得密度实际上为原胞密度的两倍, 因为对任何容许的波矢和能量, 自旋为 $s = \pm 1/2$ 的波函数代表两个不同的容许态. 因此在能量或波矢的无限小范围内, 每单位体积中的状态数目为

$$g(E) \cdot dE = g(k) dk = (k/\pi)^2 dk. \quad (1.9)$$

因为电子状态的能量和波矢适合式(1.5)的关系. 微分式(1.5)并结合式(1.9)以消去 k , 得到在能量 E 处的电子状态的密度为 -

$$g(E) = 4\pi (2m_0/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2}. \quad (1.10)$$

在讨论了量子理论所允许的电子状态后, 现在需要进一步考虑电子如何在不同状态之间分布.

1.2.2 泡利不相容原理和费密-狄喇克统计法

考虑一定数量的粒子, 并设 $\psi_a^{(1)}$ 为第一个粒子的波函数(包括自旋), $\psi_b^{(2)}$ 为第二个的, $\psi_c^{(3)}$ 为第三个的, 等等. 整个系统的波函数 Ψ 取决于这些单粒子函数. 假设这些粒子互相之间是不可分

辨的, 則波函数 Ψ 必定是这样的組合: 任何一对粒子的交换对 $|\Psi|^2$ 没有影响. 这有两种可能:

(1) 对称組合

$$\Psi_s = \sum_P \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} \psi_c^{(3)} \dots, \quad (1.11)$$

对宗量的所有排列 P 进行累加. 对于这种組合方法, Ψ 本身不受任何交换的影响.

(2) 反对称組合

$$\Psi_a = \sum_P (-1)^r \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} \psi_c^{(3)} \dots; \quad (1.12)$$

式中, r 为从标准形式得到某一个排列形式时, 所必需进行的电子对交换数. 写成行列式形式,

$$\Psi_a = \begin{vmatrix} \psi_a^{(1)} & \psi_a^{(2)} & \psi_a^{(3)} & \dots \\ \psi_b^{(1)} & \psi_b^{(2)} & \psi_b^{(3)} & \dots \\ \psi_c^{(1)} & \psi_c^{(2)} & \psi_c^{(3)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{vmatrix}. \quad (1.13)$$

排列改变时 Ψ_a 会变号, 但 $|\Psi_a|^2$ 不变.

应注意到反对称組合的一个有意义的特性, 即当两个粒子的函数相同时, ψ_a 为零 (因为此时行列式中有两列是相同的). 依照泡利原理的观点, 在一个原子中不能有两个电子处于相同的量子态, 这表明电子波函数是以反对称的方式組合的.

泡利原理是用来解释某些实验事实 (特别是在正氮中不存在基态的事实) 的一种假定. 利用这一假定所得的结果有如元素周期系统的壳层构造, 以及费密-狄喇克统计在计算大量电子系统的行为所取得的成就等, 都进一步证明了这一假设的正确性. 当泡利应用他的原理研究原子中的电子时, 费密和狄喇克也把同一概念应用到电子系綜上去, 即不可能有两个电子具有相同的量子数组.

把这一原理用到前节所讨论的电子状态则得到：在任一指定的状态中，不可能有一个以上的电子。对于自由电子在 k 空间的状态中的分布（图 1.3），很容易看到，当电子处于一个系统中时，将有尽可能多的电子占据 k 值小（即能量低）的状态，但不论温度怎样低，必定还有很多电子占据较高的能量状态。这就很不同于经典理论。按照经典理论，温度为绝对零度时，所有电子应该全都处于静止状态。

导致费密-狄喇克统计的分布函数的理由比较细致；为了免去在这里作过多的论证，我们把它移在书末的附录中。最终的和重要的结果是：对于一个依照泡利原理占据量子态的不可分辨的粒子所组成的系统，在热平衡时，能量为 E 的状态被占据的概率为

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \phi}{kT}\right)}. \quad (1.14)$$

对能量远较 ϕ 大的极限情形，上式同式(1.2)和(1.4)的经典分布一致，但对能量接近于或小于 ϕ 的状态，式(1.14)代表的分布同经典情形很不相同。图 1.5 中画出在绝对零度及有限温度 T ，占据概率函数 $f(E)$ 作为能量的函数关系。对等于 ϕ 的能量， $f(E) = 0.5$ ；而对能量比 ϕ 大一个 kT 或小一个 kT 时，各为 $f(E) =$

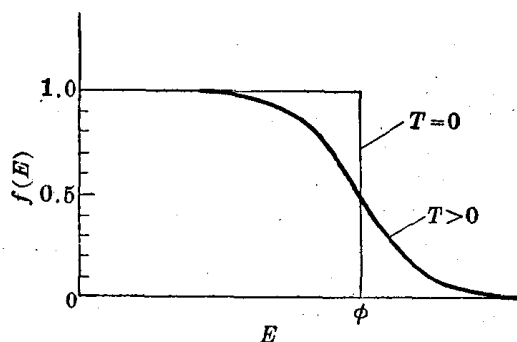


图 1.5 在有限温度及绝对零度，作为能量函数的费密-狄喇克概率函数 $f(E)$

$(1+e)^{-1}=0.27$ 或 $f(E)=(1+1/e)^{-1}=0.73$. 仅在能量同 ϕ 相差几个 kT 的范围内, 占据概率才同零或 1 显著地不同.

参量 ϕ 具有不同的名称, 如费密能级、费密表面和电化学势. 费密能级是一个以单位体积的电子数 n_0 及态密度函数来决定的归一化参量. 因为 ϕ 由下述条件决定: 在整个能量范围内状态被占据的数目必定等于存在的电子总数:

$$n_0 = \int_{-\infty}^{\infty} n(E) \cdot dE = \int_{-\infty}^{\infty} f(E) \cdot g(E) \cdot dE. \quad (1.15)$$

对于简单金属中自由电子的态密度函数的式 (1.10), 或对于半导体和多价金属所需要更复杂的 $g(E)$, 上式都是正确的. 依照历史的发展过程, 我们将首先介绍索末菲如何结合式 (1.10) 和 (1.14) 以解释单价金属的一些性质. 在随后几章中常常要碰到复杂形式的 $g(E)$, 那时就有必要应用式 (1.15).

1.2.3 电子分布的简并化. 索末菲模型

经典理论预料到每一电子应有比热 $3k/2$. 因而在德拜温度以上, 每个原子贡献一个自由电子的金属具有 9 卡/克分子的比热, 而不是非金属的 6 卡/克分子. 但是, 实验所得到金属中电子气的附加比热是非常小的, 并同绝对温度成正比例. 这可以用索末菲的量子化模型根据以下的论证得到解释.

如果金属中的势能是恒定的, 则由式 (1.10) 得出容许态的密度. 费密能级必具有确定的能量, 以满足式 (1.15) 的要求;

$$n_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f(E) g(E) dE = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi(2m_0/h^2)^{3/2} E^{1/2} dE}{1 + \exp\left[\frac{E - \phi}{kT}\right]}. \quad (1.16)$$

图 1.6 说明在 0°K 及一有限温度, $n(E)$ 在所假设的零值动能的原点以上随能量变化的情况.

在 $T=0^\circ\text{K}$ 时, 式 (1.16) 的积分非常简单, 此时费密能级 ϕ 及以下的所有能态都是填满的, 而高于 ϕ 的所有能态都是空的: