

627915

5024

9715

半导体及薄膜物理

成都电讯工程学院 恽正中 刘履华

华中工学院 莫以豪 郭汉强

合编

国防工业出版社



半

半 导 体 及 薄 膜 物 理

成都电讯工程学院

恽正中 刘履华

华 中 工 学 院

莫以豪 郭汉强

合 编

国 防 工 业 出 版 社

半导体及薄膜物理

成都电讯工程学院 华中工学院

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第074号
解放军第七二二六工厂印刷 内部发行

787×1092¹/₁₆ 印张 17¹/₂ 418 千字

1981年8月第一版 1981年8月第一次印刷 印数1-2,000册

统一书号: N15034 (四教50) 定价1.80元

前 言

本书系高等学校工科电子类无线电元件与材料专业统编教材之一，是根据1977年12月无线电元件与材料参考性教学计划规定的学时编写的。由于各院校的专业侧重方向不同，可按照各自的教学大纲选用有关内容。

全书共三篇，第一篇为半导体，内容包括半导体的基本理论和氧化物半导体，第二篇为表面与界面，其中论述了表面、界面的原子与电子过程。第三篇为薄膜物理，内容包括薄膜的形成与结构、力学性质、电导、金属膜的电迁移，及介质膜等，

鉴于国内出版的半导体物理教材一般偏重于单晶材料（硅、锗）。而从事电子材料与元件方面工作的生产、科研人员，主要是从事多晶半导体材料与元件的生产和研制工作。因此，本书第一篇除简要地介绍了半导体的基础理论外，还对氧化物半导体的晶体结构，缺陷，能带结构及其电导理论作了较详细的叙述，以弥补国内这方面参考书籍比较缺乏的情况。

表面与界面的研究工作对固体的物化过程和性质有十分密切的关系，正愈来愈受到人们的重视。因此本书在固体物理导论和半导体物理的基础上，分别对表面和界面的原子和电子过程进行了讨论，并作为学习薄膜物理的基础。

薄膜物理是一门年青而正在发展的边缘学科与电子工业中的元器件生产有着重要的联系，根据目前国内薄膜电子材料与混合集成电路的发展情况，本书着重对薄膜的形成与结构，薄膜的力学性质、电导，金属膜中的电迁移，以及介质薄膜的电性质等方面进行了讨论。

作为专业基础课教材，本书是在学习了量子力学、统计物理、固体物理导论后使用。其中内容涉及面比较广，并叙述了一些较新的理论。由于篇幅限制，对某些理论只能作些概括性的介绍。读者如对其中一些理论需要作较深入的了解时，可参阅每章后所列出的文献资料。

本书由成都电讯工程学院和华中工学院两校合编。参加编写的同志有：成都电讯工程学院恽正中（第二篇及第三篇六、八、九章及七章§7-3），刘履华*（第三篇五章及七章§7-1，§7-2），华中工学院莫以豪（第一篇第二章），郭汉强（第一篇第一章）。

本书由西安交大、成都电讯工程学院合审。参加审稿的同志有：西安交大郑海涛，王力衡（第二、三篇），成都电讯工程学院恽正中（第一篇）。华中工学院陈志雄同志也参加了部分章节的审阅。主审人为郑海涛同志。

由于编者水平有限，加上本课程涉及面广，有些理论还不成熟，而本书篇幅有限，编审时间紧迫，因此难免存在有缺点和错误。希望读者提出批评指正，以便改进。

编 者

*刘履华同志现在中国科学院成都分院分析测试中心工作。

内 容 简 介

本书是高等学校工科无线电元件与材料专业统编教材之一。

全书分三篇，第一篇为半导体，内容包括半导体物理基础及氧化物半导体、第二篇为表面与界面，内容包括表面、界面的原子与电子过程，第三篇为薄膜物理，内容包括薄膜的形成和结构、力学性质、电导、金属膜的电迁移以及介质膜的电特性等。

本书可供无线电元件与材料专业学生和研究生作为教材使用，也可供从事厚、薄膜电路、半导体敏感元件及其它固体器件等方面的生产、科研人员参考。

目 录

第一篇 半 导 体

第一章 半导体物理基础	(2)
§ 1-1 本征半导体和杂质半导体.....	(2)
§ 1-2 平衡时电子和空穴的统计分布.....	(9)
§ 1-3 载流子的迁移现象和霍耳效应.....	(19)
§ 1-4 非平衡载流子.....	(33)
§ 1-5 P-N结.....	(45)
§ 1-6 热电子效应.....	(56)
第二章 氧化物半导体	(61)
§ 2-1 典型氧化物的结构.....	(61)
§ 2-2 氧化物半导体的化学计量比偏移和杂质缺陷.....	(65)
§ 2-3 氧化物半导体的点缺陷理论.....	(69)
§ 2-4 极化子理论.....	(86)
§ 2-5 某些氧化物的能带结构和电导.....	(90)

第二篇 固体的表面和界面

第三章 表面与界面的原子过程	(100)
§ 3-1 表面热力学.....	(100)
§ 3-2 表面与界面的原子结构.....	(103)
§ 3-3 表面吸附.....	(113)
§ 3-4 表面扩散和界面扩散.....	(117)
第四章 表面与界面的电子过程	(129)
§ 4-1 功函数与表面电子态.....	(129)
§ 4-2 表面与界面的电子发射.....	(132)
§ 4-3 界面接触效应.....	(135)

第三篇 薄膜物理

第五章 薄膜的形成和结构	(146)
§ 5-1 核的形成.....	(146)
§ 5-2 膜的生长.....	(152)
§ 5-3 关于薄膜结构的一些问题.....	(159)
第六章 薄膜的力学性质	(170)
§ 6-1 薄膜的附着力.....	(170)

§ 6-2	附着力的来源	(172)
§ 6-3	薄膜中的内应力	(177)
§ 6-4	淀积参数对薄膜内应力的影响	(184)
第七章	薄膜的电导	(191)
§ 7-1	金属膜的电导	(191)
§ 7-2	金属陶瓷薄膜的电导	(207)
§ 7-3	介质膜的电导	(215)
第八章	金属薄膜中的电迁移	(223)
§ 8-1	薄膜中的电迁移现象	(223)
§ 8-2	电迁移和薄膜电路失效的关系	(226)
§ 8-3	增强薄膜导电带抗电迁移能力的一些措施	(229)
第九章	介质膜的电气特性	(232)
§ 9-1	介质膜的结构特征	(232)
§ 9-2	介质膜的直流电导	(236)
§ 9-3	介质膜的介电系数	(240)
§ 9-4	介质膜的交流电导与损耗	(247)
§ 9-5	介质膜的击穿	(256)
§ 9-6	金属——介质夹层中的现象	(266)

第一篇 半 导 体

近几十年来，由于固体理论的研究，以及固体工艺的迅速发展，半导体元器件的制作取得了很大的进展，形成了若干重要的分支。理论与实践的紧密相联系，是半导体这门学科发展的一个重要特点。

本篇对半导体的物理基础作了扼要的叙述，其中讨论了半导体中载流子的运动状态和统计分布，非平衡载流子的产生和复合，以及 P-N 结等内容，本篇还着重对氧化物半导体作了较详细的叙述，介绍了氧化物的结构，半导化机理，点缺陷理论，极化子理论，以及几种典型的氧化物能带结构等。

第一章 半导体物理基础

§ 1-1 本征半导体和杂质半导体

1-1-1 半导体材料 本征半导体

物质按导电能力的大小可分为导体、半导体和绝缘体。半导体的主要特点不仅其电阻率在数值上与导体和绝缘体有区别,而且它的导电性质有两个显著的特点:

(1) 半导体的导电性与所含的微量杂质有着非常密切的关系,如果所含杂质的种类不同,半导体的导电类型也可能不同。

(2) 电阻率受外界条件(如热、光等)的影响很大。一些特殊的半导体在电场或磁场的作用下,电阻率也会改变。

半导体还有其它的特点,例如它们有比较高的温差电动势,和金属连在一起能起整流作用或非整流作用,在光照射下会产生电动势等。但是它与导体和绝缘体之间最简单而重要的区别就是上述电阻率的特点。因此,一般就用电阻率把它和别的固体物质区别开来。半导体的电阻率在 $10^{-5} \sim 10^{10}$ 欧姆·厘米之间。

半导体材料品种繁多,按其化学成分可分为元素半导体和化合物半导体。按某些特性来分,则有磁性、铁电、压敏、气敏等半导体材料。

仅由单一元素组成的半导体称为元素半导体。周期表中具有半导体性质的元素有: B, C, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Se, Te, 和 I 等。目前这种半导体中,如 Si, Ge 等在纯度,结构完整性和均匀性等方面的研究,都走在其它材料的前面,晶体的制备工艺和器件的制作也较为成熟。

锗是较早进入实用阶段的半导体材料。但它是稀散元素,资源不像硅那样丰富。因其禁带较窄,制成的器件不宜用于高温,也不宜用来制作大功率器件。此外,锗不像硅那样易于用二氧化硅进行掩蔽扩散,所以在许多器件制作中,已被硅所取代。

目前半导体材料中以硅单晶的研制较为成熟,用途也较广。高、中阻硅单晶主要用来制作功率器件;中阻 $\langle 111 \rangle$ P 型硅单晶主要用于双极型集成电路; $\langle 100 \rangle$ 单晶主要用于 MOS 集成电路。

具有半导体特性的化合物称为化合物半导体,其中包括晶态无机化合物及其固溶体,非晶态无机化合物(如玻璃半导体),有机化合物(如萘、蒽等半导体),和氧化物半导体等。通常所说的化合物半导体多指晶态无机化合物半导体。

化合物半导体中研究较多的是 III-V 族半导体。其中发展较快,应用较广的是 GaAs, GaP, 和 InSb。砷化镓主要用于微波器件,激光器和红外光源,以及作为其它外延材料的衬底;磷化镓主要用于发光二极管;磷化铟主要用作微波体效应二极管;锑化铟主要用作霍耳器件。

氧化物半导体是指具有半导体性质的氧化物，如 MnO 、 Cr_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Cu_2O 等。大多数氧化物半导体主要是用来制作热敏，压敏等敏感元件。

纯净的硅单晶材料室温时的电阻率为 2.14×10^5 欧姆·厘米，如果在这样的材料中，每百万个硅原子掺入一个杂质（如磷）原子，此时硅的纯度虽然仍高达 99.9999%，但其电阻率却下降到 0.2 欧姆·厘米。可见要制作非常纯净的半导体材料是很困难的。目前，硅材料技术比较成熟，纯度能达到九个“9”以上。影响硅材料性能的杂质除 III，V 族元素外，主要有重金属，碱金属杂质，以及氧，碳等杂质。

完全不含杂质又无晶格缺陷，导电机构仅由晶体本身结构所决定的半导体，称为本征半导体。因为实际的物质不能作到绝对的纯，故一般所说的本征半导体是指只含有极微量杂质，导电机构主要由本征激发所决定的纯净半导体。

1-1-2 半 导 体 能 带

物质是由元素的原子组成的，要深入研究半导体的各种特性，就必须从物质内部结构出发。

常用的半导体材料是一些晶体，它们是由大量的原子按一定的周期有规则地排列在空间，构成一定形式的晶格。图 1-1-1(a) 表示一块理想的简单晶体的一维图形。图中 A, B, C, ... 代表重复排列着的原子核，彼此相隔同等距离 a 。表示晶体的物理量 f ，每隔周期 a 即相等：

$$f(x+a) = f(x) \quad (1-1-1)$$

例如晶体中每个电子的势能 $V(x+a) = V(x)$ ，即每隔周期 a 电势相等，势能的这种周期性如图 1-1-1(b) 所示。

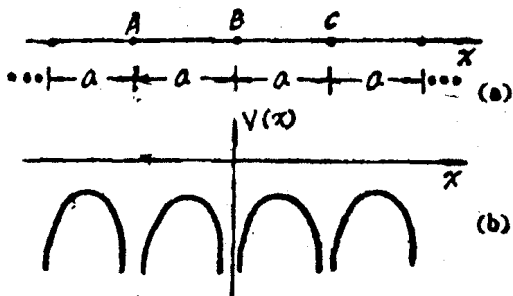


图 1-1-1 理想晶体的一维图形

晶体中原子与原子之间的距离很小，只有一个埃或几个埃，仅比原子本身的尺度略大。所以晶体中的电子不仅受到本身原子核的作用，而且还受到邻近原子的共同作用。这样，晶体中电子的运动状态将和孤立原子中的电子有所不同。原子组成晶体时，不同原子的内外各层电子轨道都有了不同程度的交迭，最外层电子的轨道重迭最多。这样，外层价电子的运动就从原来束缚于某一个原子的情况变为可以在整个晶体中运动，这些电子就不再属于某一个原子所专有，而为整个晶体所共有，这种现象称为电子的共有化。

与自由电子或孤立原子中的电子相比较，我们可以看出半导体晶体中电子的运动特征。从量子力学我们知道，动量为 $\vec{P}$ 的自由电子态可用如下的平面波函数来描叙：

$$\varphi(\vec{r}) = C \exp(i2\pi\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1-1-2)$$

式中 $\vec{r}$ 是自由电子的几何位置， C 是一恒量， $\vec{k}$ 为波矢，波矢和动量之间有如下的关系：

$$\vec{P} = h\vec{k} \quad (1-1-3)$$

式中 h 是普朗克常数。 $\vec{k}$ 的数值 $k = \frac{1}{\lambda}$ ， λ 是平面波的波长。从上所述，电子的运动状态可

用 $\vec{k}$ 来标志。

在晶体中具有 $\vec{k}$ 状态的共有化电子的波面数具有如下的形式：

$$\varphi(\vec{r}) = C \exp(i2\pi\vec{k}\cdot\vec{r}) \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1-1-4)$$

此式与自由电子的波面数相比较多了一个周期函数 $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ，它是以晶格周期为周期的。粗略地说，这个周期函数反映着电子在每个原子附近的运动，而指数因子则反映着电子的共有化运动。与自由电子的情况相似，不同的 $\vec{k}$ 值对应于不同的共有化运动状态。(1-1-4) 式可改写为：

$$\varphi(\vec{r}) \exp(-i2\pi\vec{k}\cdot\vec{r}) = C u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1-1-5)$$

就是说，这个周期函数在各周期单元中相应的点，具有相同的值。以图 1-1-1 所示的晶体的一维情况为例，(1-1-5) 式可简化为：

$$\varphi(x) \exp(-i2\pi\vec{k}\cdot\vec{r}) = C u_{\vec{k}}(x) \quad (1-1-6)$$

在一维情况，若把 x 和 $(x+na)$ 代入上式应有相同的值，即

$$\begin{aligned} \varphi(x) \exp(-i2\pi\vec{k}\cdot\vec{r}) &= \varphi(x+na) \exp[-i2\pi\vec{k}\cdot(x+na)] \\ \varphi(x+na) &= \exp(i2\pi\vec{k}\cdot na) \varphi(x) \end{aligned} \quad (1-1-7)$$

即 $\varphi(x+na)$ 与 $\varphi(x)$ 只相差一个位相因子 $\exp(i2\pi\vec{k}\cdot na)$ 。因此，晶体中共有化电子的波面数在晶体的各个周期单元 $n=1, 2, 3, \dots$ 中是完全相似的，相互间只差一个位相因子 $e^{i2\pi\vec{k}\cdot na}$ 。

共有化的电子在整个晶体中各处出现的几率并不相同，但从 (1-1-1) 式可知，晶体中的电子在每隔周期 a 的各点出现的几率则是相同的。晶体中的电子也是用不同的 k 值来表示不同的共有化状态，但 k 值不能像自由电子那样有任意的数值，而只能取有限多个分立的值。对于体积为 V 的晶体，标志其中共有化电子的运动状态的 $\vec{k}$ 值可以在 $\vec{k}$ 空间用一点来表示。统计力学证明，对于共有化电子，代表其允许状态的点子在 $\vec{k}$ 空间是均匀分布的，密度恰好是 V 。由 N 个原胞组成体积为 V 的半导体晶体，其中共有化电子可能存在的运动状态为 N 个，即在 $\vec{k}$ 空间内只有 N 个分立的值。

由上所述，共有化电子在晶体中由一个单元过渡到另一个单元时，它的波面数仅仅差一个位相因子。以一维晶体为例，这个位相因子是 $\exp(i2\pi ka)$ 。当 k 改变 $\frac{1}{a}$ 的任何整数倍时，有如下的关系：

$$\exp\left[i2\pi\left(k+m\frac{1}{a}\right)a\right] = \exp(i2\pi ka) \cdot \exp(i2\pi m) = \exp(i2\pi ka) \quad (m=1, 2, \dots)$$

可见 k 改变 $m\frac{1}{a}$ 时，不影响位相因子。所以为了描述共有化电子所有可能的状态，只要考虑在 $\frac{1}{a}$ 范围内的 k 值就行了，不需要考虑整个 $\vec{k}$ 空间。一维晶体的 $\vec{k}$ 空间可用一根直线表示，在 $\vec{k}$ 空间的 $\left(\frac{1}{2a} < k < \frac{1}{2a}\right)$ 范围内即足以描述一维晶体内电子的全部共有化状态，这段范

围叫做布里渊区。对于三维晶体,只需要在三维 $\vec{k}$ 空间的一个有限范围(三维布里渊区)就可描述所有的共有化状态。

由于晶体中电子共有化运动的形成,表征电子运动情况的能量状态也必然会要改变。我们先来看看具有速度为 $\vec{v}$ 和动量为 $\vec{P}$ 的自由电子的能量表示式:

$$E(\vec{k}) = \frac{P^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (1-1-8)$$

式中 m_0 的自由电子的质量,即自由电子的能量 E 可以表示为 $\vec{k}$ 的函数, $\vec{k}$ 的值: $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ 。波矢 $\vec{k}$ 和 $E(\vec{k})$ 的关系如图1-1-2上的点线所示。

对于晶体中的电子也可以用 $E(\vec{k})$ 来表示在 $\vec{k}$ 状态的共有化电子的能量。与自由电子不同的是, $E(\vec{k})$ 的具体形式不再如(1-1-8)式所示,而是由晶体中原子作用于电子的势场所决定。对于由图1-1-1所示的理想一维晶体的情况,其势场也是周期性变化的。如果势场

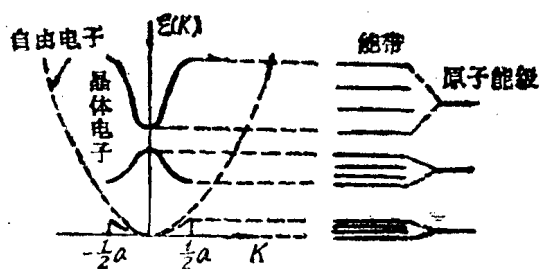


图 1-1-2 一维晶体中电子的能量

的起伏不大,理论证明 $E(\vec{k})$ 具有大致如图1-1-2中实线所示的形式。

图上实线表示共有化电子的能量只能处在一定的数值范围。

当 N 个原子结合成晶体时,这 N 个原子的相应能级(如 $3s$)就转化为 N 个共有化运动状态,由 N 个不同的 $\vec{k}$ 值来描述,即分裂为 N 个能级。这分裂为 N 个能级之间的差别是极小的,可以把它们看成是能量连续变化的一个区间,通常把这个能量范围称为能带。

任何系统总是以能量低的状态最为稳定。如果没有外界的作用,按照能量最小原理和泡里不相容原理,晶体中的电子只能由低而高地依次填满各个能级和能带。在能带图上,下面的一些能带都是填满电子的,在一般的外力作用下,下面能带中电子的状态不可能发生改变。这样的能带对我们研究半导体在外界作用下的各种特性是不起作用的,因此,通常我们可以不画下面这些完全填满电子的能带,而只画最外层价电子的能带。价电子的能带称为“价带”。

单个原子的价电子受激后,可以跃迁到价带以上的空能级中去,这些空能级叫做激发能级。对于晶体,相应地在价带之上也有一条空带,称为“导带”。

在上述两个能带之间的区域为“禁带”,在这个能量范围内不可能有电子。在价带顶和导带底之间的能量区间,称为“禁带宽度”,用符号 E_g 表示。导带底的能量用 E_c 表示,价带顶的能量用 E_v 表示。为了简便起见,在半导体的能带图上,常常只画出代表导带底和价带顶的两条横线,如图1-1-3所示。

上面我们讲的晶体能带和原子能级之间的对应关系并不如图1-1-3所示的那样简单。实际上外层能级引起的能带宽度可以宽到使不同的能带互相重叠起来。图1-1-4所示的金刚石的能带图就是一个例子。

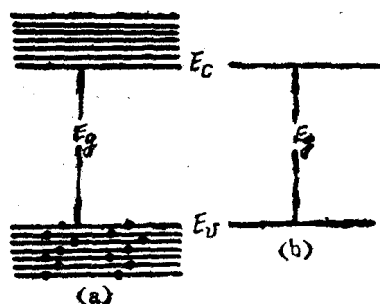


图 1-1-3 半导体处在绝对零度时的能带及其简图

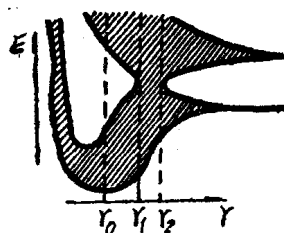


图 1-1-4 金刚石晶体的能带图

硅和锗单晶具有与金刚石完全类似的晶格结构，它们的能带型式也与金刚石的相似，只是硅、锗的禁带宽度比金刚石的小，硅、锗就成了典型的半导体。室温下，几种常见半导体的 E_g 值如下，硅：1.11 电子伏特，锗：0.72 电子伏特，砷化镓：1.40 电子伏特。

1-1-3 施主和受主 杂质能级

一块处于绝对零度，同时又不受光、电、磁等外界作用的本征半导体的能带图如图 1-1-5a 所示。此时半导体的价带填满了电子，导带全部空着，半导体不能导电。

对于处在温度为 T 的本征半导体来说，其晶格原子热运动能量的平均值约为 kT (k 是玻尔兹曼恒量，室温 $T=300K$ 时， $kT=0.026$ 电子伏特)，当晶体中的价电子与不断作热振动的晶格原子相互作用而吸收能量时，它们可以从价带激发到导带，这个过程称为本征激发。此时导带中出现一些电子，价带中出现相同数目的电子空位——称为空穴，如图 1-1-5(b) 所示。电子和空穴通常统称为载流子。

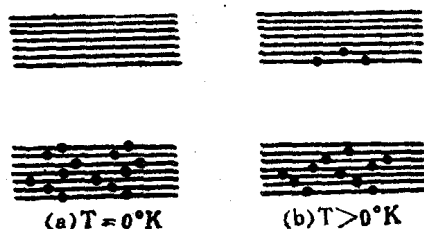


图 1-1-5 本征半导体的激发

用光照射到半导体上，也可以产生这种电子——空穴对，这种作用称为光激发。为了指出激发的原因，由热运动而产生的本征激发也称为热激发。

在本征半导体中，载流子是通过本征激发而成对产生的。如果导带中电子在运动过程中放出原来吸收的能量（交还给晶格原子或放出光子等），就可以跳回到价带中的空能级，这就是电子与空穴的复合。所以在本征半导体中电子和空穴又可以通过复合过程而成对地消失。因此，在任何时候本征半导体中的电子和空穴数目总是相等的。这是本征半导体导电机构的一个重要特点。

如果我们用 n 表示 1 立方厘米半导体晶体中的导带电子数（或称电子浓度），以 p 表示 1 立方厘米半导体晶体中的价带空穴数（或称空穴浓度），对于本征半导体有

$$n = p = n_i$$

式中 n_i 是半导体的本征载流子浓度。

通常在一恒定的温度下，半导体每秒内由热激发所产生的电子-空穴对的数目正好和每

次通过复合而消失的对数相等。这样半导体中维持了一定数量的电子和空穴。

由于室温时硅的禁带宽度是 1.11 电子伏特，因此要使电子能从价带激发到导带至少要吸收 1.11 电子伏特的能量。通常温度下热运动能量大于 1.11 电子伏特的晶格原子极少，即电子要从晶格热运动吸收能量激发到导带中去的也是极少。因此，依靠本征激发所产生的电子-空穴对是不能满足实际半导体器件的要求的。在制作半导体器件时，通常总是采用电阻率极高的纯净半导体材料，人为地掺入所要求的杂质，使其具有一定的导电类型和所要求的电阻率，这种半导体称为杂质半导体。

一般情况，进入半导体中有两类杂质：一类杂质它们的作用主要是改变半导体中载流子浓度，使得半导体的导电能力加强，这是我们在本节所要讨论的；另一类杂质称为复合中心杂质，主要是改变半导体中载流子寿命，后面在第 4 节我们将要论述。

掺入半导体（例如硅，锗）的杂质，从改变半导体的导电性质来分有两种类型：一种是周期表中的 V_A 族元素（P、As、Sb、Bi 等），这类杂质在半导体中有施放电子的功能，称为施主杂质。另一种是掺入 III_A 族元素（B、Al、Ga、In 等），这类杂质在半导体中有接受电子的作用，所以称为受主杂质。

在硅晶体中掺入 V_A 族杂质元素后， V_A 族原子在晶格中占据了一个原来硅原子的位置，形成所谓“替位式原子”，如图 1-1-6(a) 所示。 V_A 族原子外层有 5 个电子，它与周围的硅原子组成共价结合后还多余一个电子，丢掉这个价电子后，它在晶体中形成一个带正电的中心。多余的电子被正电中心束缚在杂质原子附近，好象氢原子有一个绕核运动的电子一样。但是，晶体中正负电荷之间库仑力要比在真空中的小 ϵ 倍（ ϵ 是晶体的相对介电系数），施主杂质的电离能也比氢原子的小得多。用氢原子的电离能公式，可以粗略地估算出施主杂质的电离能。

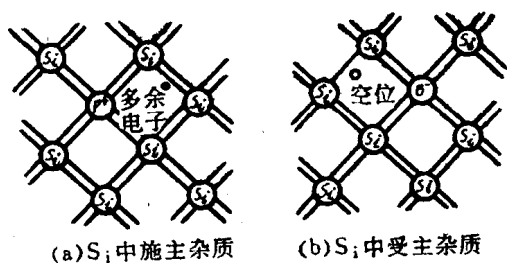


图 1-1-6 硅中掺磷和掺硼的情况

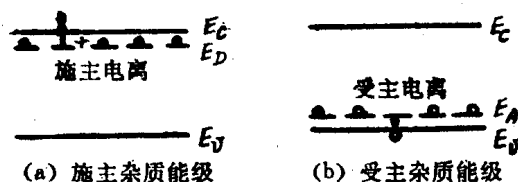


图 1-1-7 半导体的杂质能级

从能带的角度来看，能带中电子的共有化状态，可以看作是电子在不同的原子的相同能级间的转移引起的。但杂质原子的电子能级与晶体中基本原子的不同。在 V_A 族杂质原子中这个多余的电子由于能量的差异，其状态并不相当于半导体的价带能级，因此也就不可能处在价带里。而施主电子受到正电中心的束缚又不可能像导带电子那么自由，但束缚得不很牢固，只要获得较少的能量就可被激发到导带中去而成为自由电子。所以，施主杂质能级 E_D 是位于禁带中而略低于导带底之处，如图 1-1-7(a) 所示。

在没有热激发 ($T=0K$) 的情况下，每个杂质能级上有一个电子。由于施主能级靠近导带，电子从施主能级激发到导带要比价带电子激发到导带容易得多，在室温情况下，硅中施

主能级上的电子基本全部电离了，导带中的电子主要是由施主提供的。由施主能级电离到导带的电子在外电场的作用下，可以在半导体中运动形成电流。主要依靠导带中的电子起导电作用的半导体，称为N型半导体。掺Ⅴ_A族元素的N型半导体中电子占优势，因此电子称为多数载流子，少量的空穴称为少数载流子。

如果在纯净的硅单晶中掺入Ⅲ_A族杂质元素，形成如图1-1-6(b)所示的替位式原子。Ⅲ_A族原子的最外层只有三个电子，它与周围的硅原子组成共价结合时还缺少一个电子，要从附近硅原子价键中取得一个电子来补充。Ⅲ_A族原子多了一个电子就成了带负电的中心，同时在晶体中产生了一个电子的缺位（空穴）。这个受负电中心束缚的空穴是处在杂质原子的能级上如图1-1-7(b)所示。要把束缚的空穴释放出来，即要从价带中取出一个电子填充到束缚空穴中去，而在价带留下一个空穴。原来的束缚空穴消失了，或者说束缚的空穴电离到价带中去了。空穴挣脱束缚所需要的能量称为受主杂质的电离能。受主杂质的能级 E_A 也是处在禁带中接近价带顶之上，如图1-1-7(b)所示。

这种情况下，半导体价带中的空穴主要靠受主能级接受了价带中的电子而形成的。价带中的空穴在外电场作用下能参与导电，形成电流。主要靠空穴导电的半导体称为P型半导体。P型半导体中的空穴称为多数载流子，少量的电子称为少数载流子。

对于杂质半导体来说，其中本征激发仍然存在。杂质半导体的多数载流子是杂质能级上激发的载流子浓度与本征激发的载流子浓度之和，而少数载流子只是由本征激发所产生的。但由于室温下，所有杂质都已电离，如果掺入到半导体中的杂质浓度 N 远大于本征激发的载流子浓度，则在考虑多数载流子浓度的时候可以忽略本征激发的作用，多数载流子的浓度近似地等于杂质浓度。如果用 N_D 表示施主杂质浓度， N_A 表示受主杂质浓度，对于N型半导体： $n \approx N_D$ ；对于P型半导体： $p \approx N_A$ 。

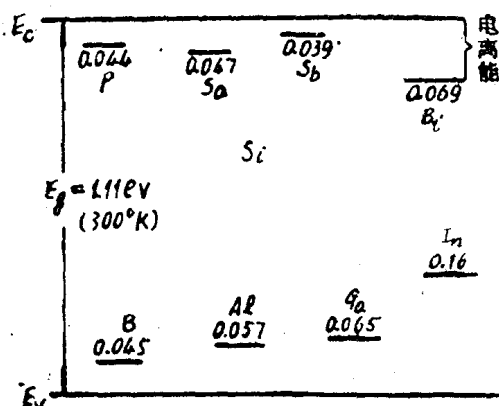


图 1-1-8 硅中Ⅲ_A、Ⅴ_A族杂质的电离能（单位：电子伏特）

图1-1-8示出了在硅中，Ⅲ_A和Ⅴ_A族元素的杂质能级和电离能。

1-1-4 杂质的补偿作用

以上讨论了分别掺有Ⅲ_A和Ⅴ_A族杂质的半导体情况。实际的半导体常常同时有上述两种杂质存在。例如，N型硅单晶中同时含有浓度为 N_D 的施主杂质和浓度为 N_A 的受主杂质，设 $N_D > N_A$ 。室温下，施主杂质和受主杂质能级上束缚的电子和空穴全部电离了。按能量最小原理，施主能级上的一部分电子将首先填充受主能级。此时留在施主能级上的电子浓度为 $N_D - N_A$ 。而受主能级上的电子激发到导带所需要的能量差不多与本征激发的相等，在室温下这种激发的几率是很小的。激发到导带的电子浓度基本上等于 $N_D - N_A$ ，价带中的空穴很少。这就表现出N型半导体的特性 ($n > p$)，其多数载流子浓度等于 $N_D - N_A$ 。

当受主杂质浓度大于施主杂质浓度时 ($N_A > N_D$)，就表现出P型半导体的特性，其多

数载流子浓度等于 $N_A - N_D$ 。

上述施主和受主杂质同时存在于半导体中使得导电作用相互抵消的情况称为杂质的补偿作用。具有杂质补偿的半导体称为补偿半导体。对于高度补偿的半导体 ($N_A \approx N_D$)，因为电子和空穴都不提供导电作用，虽然测得这种材料的电阻率很高，但并不代表是种很纯的材料。在这种情况下，必须辅以迁移率等其它参数的测量，才能鉴别其纯度。

杂质的补偿作用在制造半导体器件过程中也是常见的。例如对一块 N 型硅片，用硼、铝涂层扩散掺入足够数量的受主杂质。当掺入的硼、铝浓度超过原始硅片的施主浓度时，表面受扩散影响的一层就从 N 型变为 P 型，与硅片下面仍然保存 N 型特性的一层形成一个 P-N 结。这是制造半导体器件常用的一种工艺。

§ 1-2 平衡时电子和空穴的统计分布

在半导体中，载流子的产生过程和复合过程是互相联系着的，如果半导体的温度升高时，载流子的产生率高于复合率，载流子的浓度就要增加。但由于电子和空穴浓度的增大，它们相遇的机会愈多，复合过程也要增强，最后会达到这样的状态：每秒钟热激发产生的载流子数与每秒钟复合掉的一样多，使得载流子浓度达到一个稳定的数值，此时我们称半导体处在热平衡状态。

当半导体的温度下降时，产生率小于复合率，最后在较小的载流子浓度下达到新的平衡。

1-2-1 平衡载流子浓度

在热平衡状态下，半导体的载流子浓度有一恒定的数值，称为平衡载流子浓度，前面我们说的本征载流子浓度 n_i ，就是指本征半导体在热平衡状态时的载流子浓度，如 $T = 300\text{K}$ 时，硅的 $n_i = 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 。

在一定的温度下，一块半导体中的载流子浓度，对于半导体器件的设计和制作都是重要的依据。下面我们计算在热平衡情况下，半导体中电子和空穴的浓度。

当半导体的温度增高时，电子的平均能量增大，具有较高能量的电子也愈来愈多，跃迁到导带中去的电子数目也愈来愈多。按照能量最小原理，电子在导带中总是有倾向于处在低能级的特性，随着在导带中能级的升高，其中对应的电子数目会愈来愈少。就是说，电子在导带中有一个按能级分布的问题。可以想像，这个分布函数一定是与半导体所处的温度有关。此外，我们还须用电子的有效质量 m^* 来概括晶体本身对电子运动的影响。用 m^* 代替电子的实际质量 m_0 之后，晶体中电子共有化运动的规律就可如自由电子一样来处理。

在导带中运动的电子除了有动能外还有势能，它的总能量 $E = E_k + E_c$ ，式中 E_k 是电子的动能， E_c 是电子势能即导带底的能量。

在导带中不同能级处所对应的单位能量间隔内的量子态数也是不相同的，即单位能量间隔内的量子态数目与能量有一个函数关系，如果我们知道在单位体积的晶体内，在能量 E 处的单位能量间隔内的量子态数，或称状态密度 $g(E)$ ，则在能量 E 到 $E + dE$ 范围内的量子态数为 $g(E)dE$ ，再乘上电子占据这些量子态的几率 $f(E)$ ，则可得出 E 到 $E + dE$ 范

围内的电子数,

$$dn = g(E) \cdot f(E) dE \quad (1-2-1)$$

导带中的电子浓度即可在整个导带范围内积分而得出。积分的下限是导带底 E_c , 上限扩展到 ∞ 。

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g(E) \cdot f(E) dE \quad (1-2-2)$$

根据固体理论可以知道, 在能量 E 处的量子态密度是

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

对于价带的空穴来说, 情况与导带电子相似, 在单位体积晶体中, 能量 E 处的空穴的状态密度为,

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

式中 h 是普朗克常数, m_p^* 是空穴的有效质量, E_v 是价带顶的能量。

按统计力学的理论, 一个量子态被一个电子占据的几率是,

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] + 1} \quad (1-2-5)$$

上式称为费米分布函数, 式中 k 是玻尔兹曼恒量, 能量 E_F 是一个参量称为费米能级, 其数值随半导体的不同情况而异。从上式可以看出: 只要知道了 E_F 的数值, 在某一温度下, 半导体内电子按能量的分布情况就可以确定, 下面我们先讨论如何从费米分布函数来看出导带中电子的分布情况, 然后再来求导带中的电子浓度。

费米分布函数 (1-2-5) 式可用图 1-2-1 所示的曲线表示, 当 $T=0K$ 时: 若 $E > E_F$, 则有 $f(E) = 0$; 若 $E < E_F$, 则有 $f(E) = 1$; 若 $E = E_F$, 则有 $f(E) = \frac{1}{2}$ 。从这些式子所得的结果说明了, 在绝对零度时, 半导体中的电子全部排满了在 E_F 以下的能级, 在 E_F 以上的导带中不存在有电子, 此时导带中电子出现的几率为 0, 当量子态的能量等于 E_F 时, 电子占据的几率为 $\frac{1}{2}$ 。

当温度升高时, 由于价带中的电子受热激发到导带中去, 电子占据导带底附近有一小的几率存在, 而电子在价带顶的几率从 1 下降。

当晶体的温度高于绝对零度时, 若满足 $(E - E_F) \gg kT$, (1-2-5) 式可以化为,

$$f(E) = \exp[-(E - E_F)/kT] = \exp(E_F/kT) \cdot \exp(-E/kT) \quad (1-2-6)$$

这就是经典的玻尔兹曼分布, 现在情况下, 费米分布的结果基本上与经典统计所得的相同。这是因为两种统计的主要区别在于费米分布不容许两个电子占据同一量子态。但是当 $(E - E_F) \gg kT$ 的情况下, $f(E) \ll 1$, 能级被电子占据的几率很小, 所以, 即使设想两个或更多电

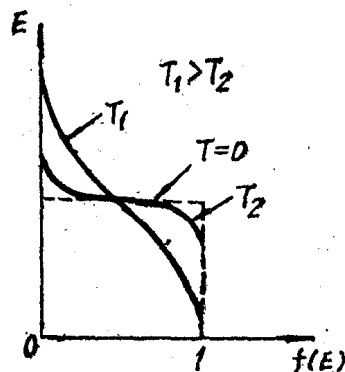


图 1-2-1 费米分布函数