



第二章 半导体中的 杂质和缺陷

理想半导体:

- 1、原子严格周期性排列，具有完整的晶格结构。
 - 2、晶体中无杂质，无缺陷。
 - 3、电子在周期场中作共有化运动，形成允带和禁带——电子能量只能处在允带中的能级上，禁带中无能级。
- ⇒ **本征半导体**——晶体具有完整的（完美的）晶格结构，无任何杂质和缺陷。由本征激发提供载流子。

实际半导体:

- 1、总是有杂质、缺陷，使周期场破坏，在杂质或缺陷周围引起局部性的量子态——对应的能级常常处在禁带中，对半导体的性质起着决定性的影响。
- 2、杂质电离提供载流子。

⇒ 杂质半导体

主要内容

§ 2-1 元素半导体中的杂质能级

1. 浅能级杂质能级和杂质电离;
2. 浅能级杂质电离能的计算;
3. 杂质补偿作用
4. 深能级杂质的特点和作用

§ 2-2 化合物半导体中的杂质能级

- 1、等电子杂质;
- 2、IV族元素起两性杂质作用

§ 2-3 缺陷能级

点缺陷对半导体性能的影响

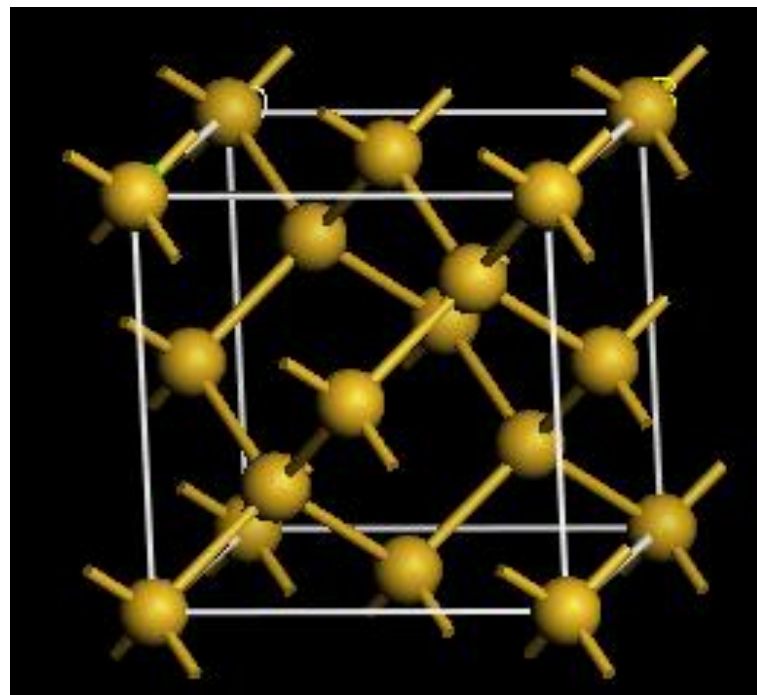
§ 2-1 元素半导体中的杂质能级

•杂质——与本体元素不同的其他元素

一、杂质存在的方式

□ 1、杂质存在方式

金刚石结构Si中，一个晶胞内的原子占晶体原胞的34%，空隙占66%。



(1) **间隙式** → 杂质位于间隙位置。

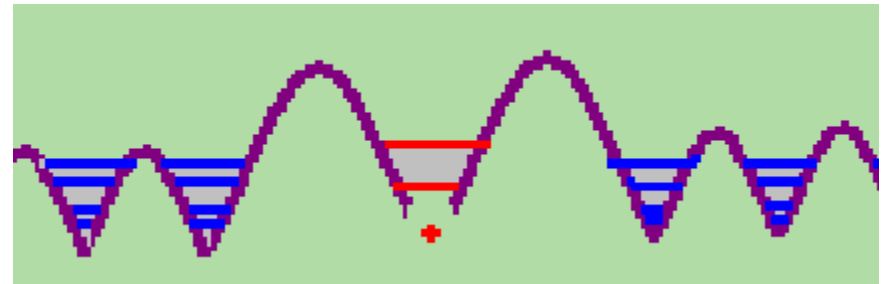
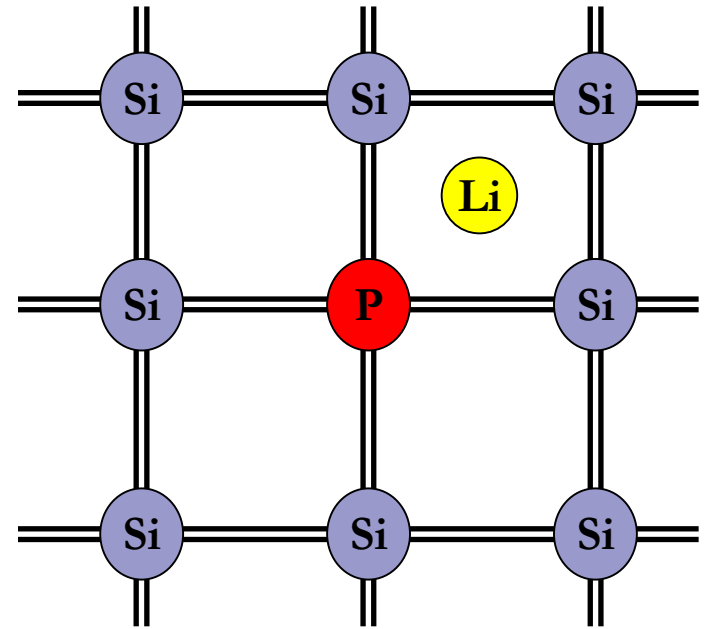
Li: 0.068nm

(2) **替位式** → 杂质占据格点位置。大小接近、电子壳层结构相近

Si: $r=0.117\text{nm}$

B: $r=0.089\text{nm}$

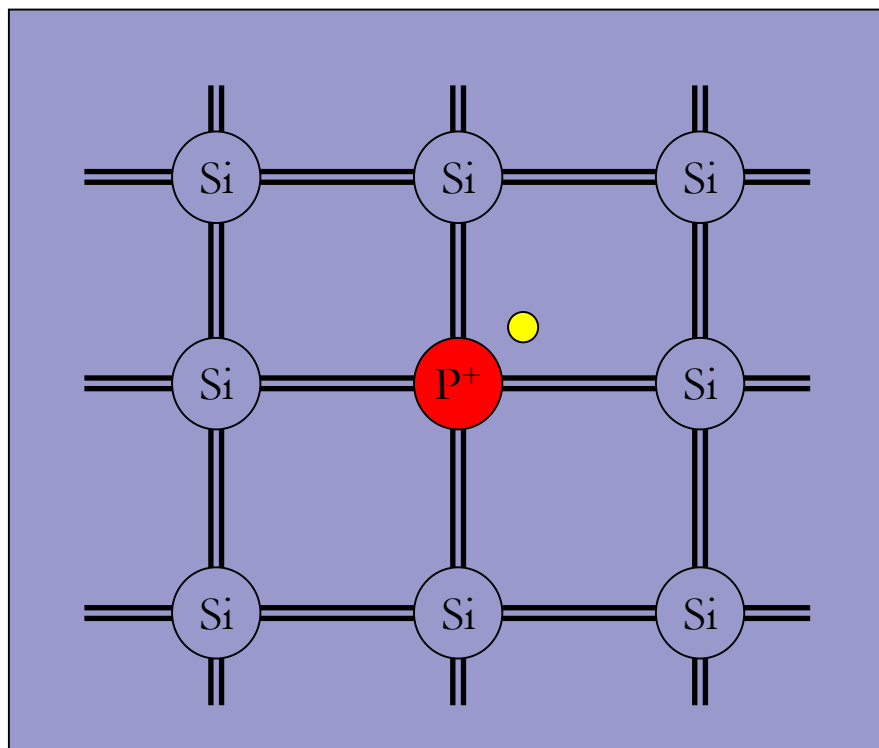
P: $r=0.11\text{nm}$



二、元素半导体的杂质

1. V_A 族的替位杂质——**施主杂质**

在硅Si中掺入P



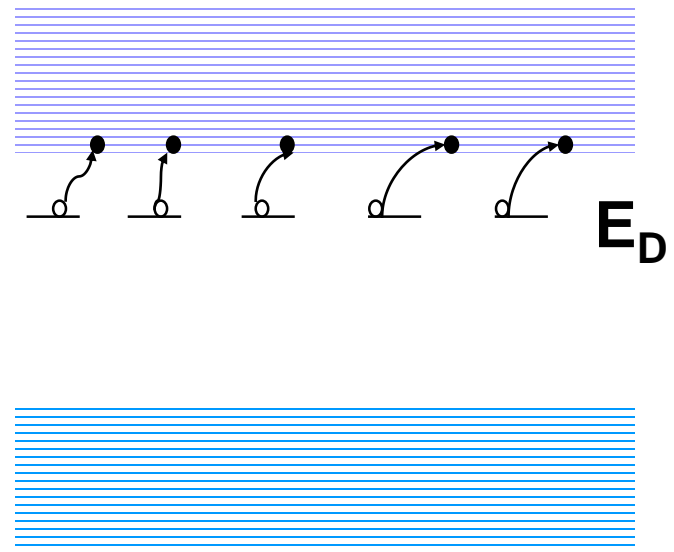
磷原子替代硅原子后，形成一个正电中心 P^+ 和一个多余的价电子

束缚态——未电离
离化态——电离后

施主杂质 施主能级

电离时，P原子能够提供导电电子并形成正电中心，——**施主杂质**。

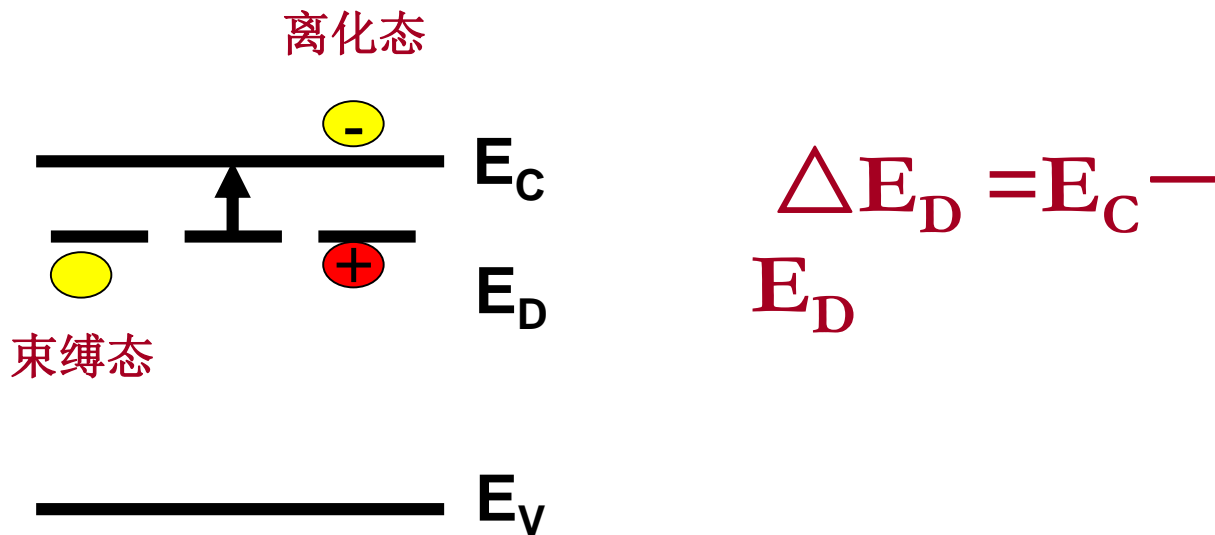
被施主杂质束缚的电子的能量比导带底 E_c 低，称为**施主能级**， E_D 。
施主杂质少，原子间相互作用可以忽略，施主能级是具有相同能量的孤立能级。



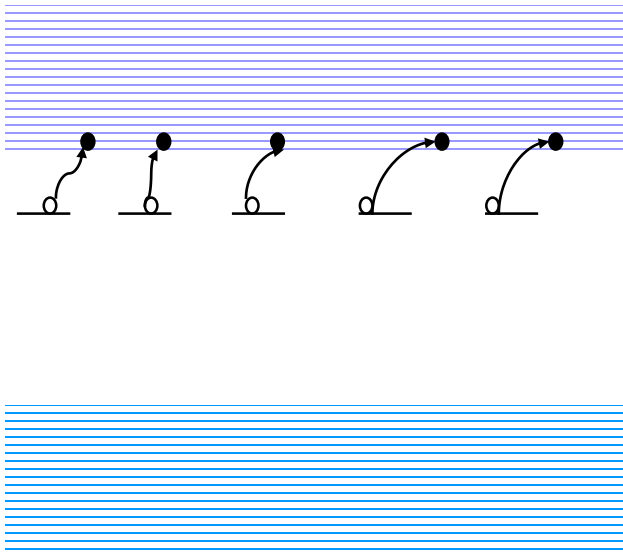
施主浓度： N_D

施主电离能

施主电离能 ΔE_D = 弱束缚的电子摆脱杂质原子束缚成为晶格中自由运动的电子（导带中的电子）所需要的能量



施主杂质的电离能小，
在常温下基本上电离。

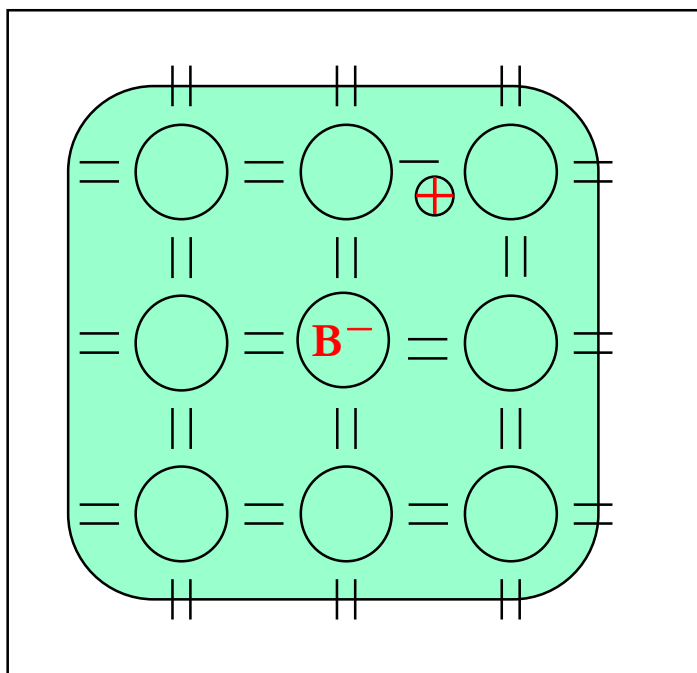


晶体	杂质		
	P	As	Sb
Si	0.044	0.049	0.039
Ge	0.012 6	0.012 7	0.009 6

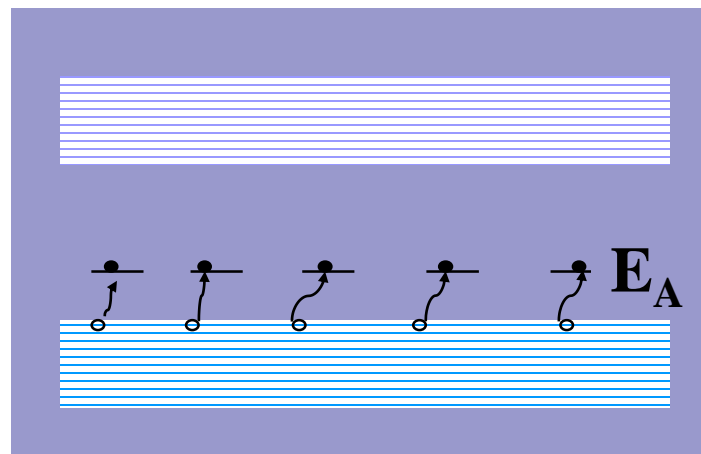
含有施主杂质的半导体，其导电的载流子主要是电子——**N型半导体**，或**电子型半导体**

2. III_A族替位杂质——受主杂质

在Si中掺入B



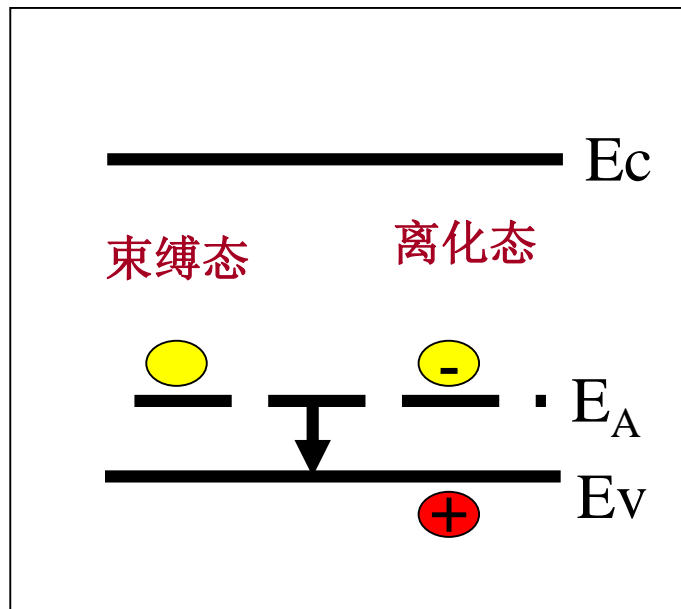
B获得一个电子变成负离子，成为负电中心，周围产生带正电的空穴。



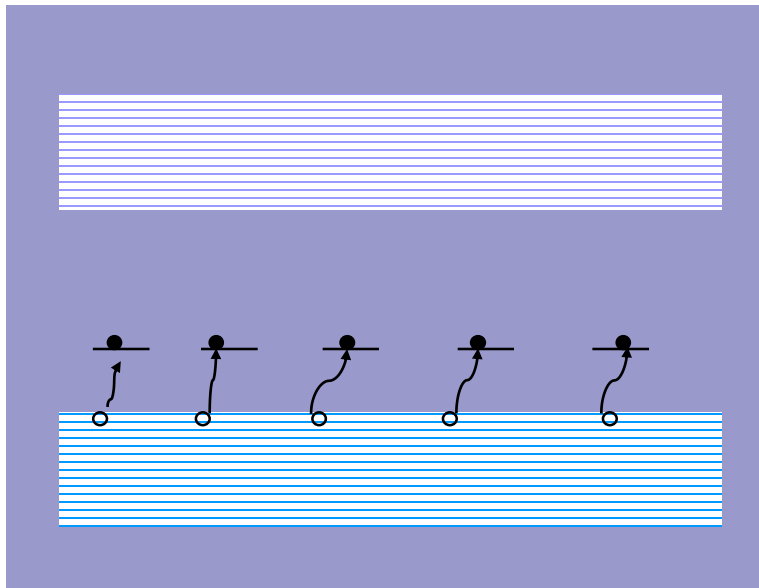
B具有得到电子的性质，这类杂质称为受主杂质。受主杂质向价带提供空穴。 受主浓度： N_A

(2) 受主电离能和受主能级

受主电离能 ΔE_A = 空穴摆脱受主杂质束缚成为导电空穴所需要的能量



$$\Delta E_A = E_A - E_V$$



受主杂质的电离能小，在常温下基本上为价带电离的电子所占据——空穴由受主能级向价带激发。

晶体	杂质		
	B	Al	Ga
Si	0.045	0.057	0.065
Ge	0.01	0.01	0.011

含有受主杂质的半导体，其导电的载流子主要是空穴——**P型半导体，或空穴型半导体。**

小结!

施主: Donor, 掺入半导体的杂质原子向半导体中提供导电的电子, 并成为带正电的离子。如Si中掺的P和As

受主: Acceptor, 掺入半导体的杂质原子向半导体提供导电的空穴, 并成为带负电的离子。如Si中掺的B

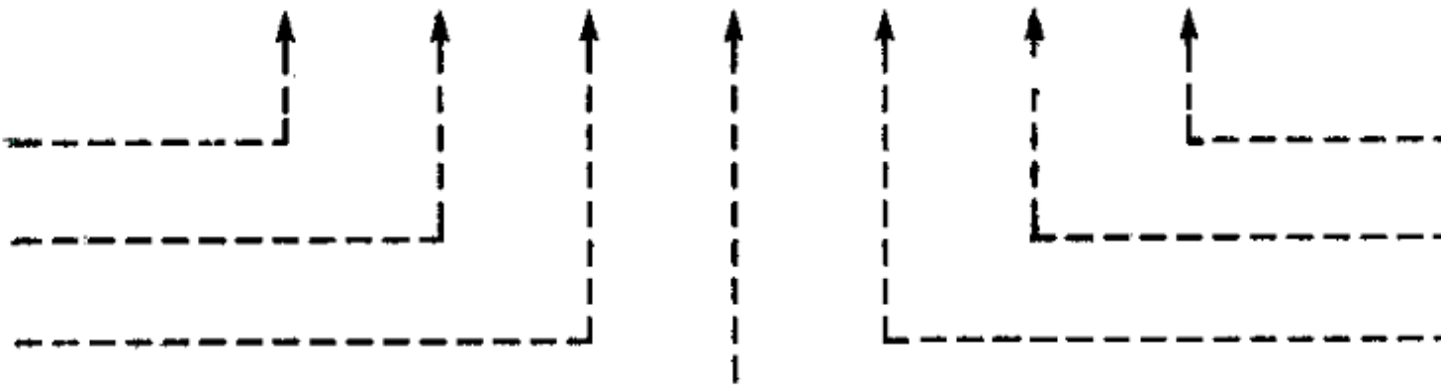
施主和受主浓度: N_D 、 N_A

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li ⁺	Be ⁺	B	C	N	O	F
Na ⁺	Mg ⁺	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ge	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

三重受主
 双重受主
 单一受主

三重施主
 双重施主
 单一施主

基体原子
 等电子杂质



N型半导体

特征:

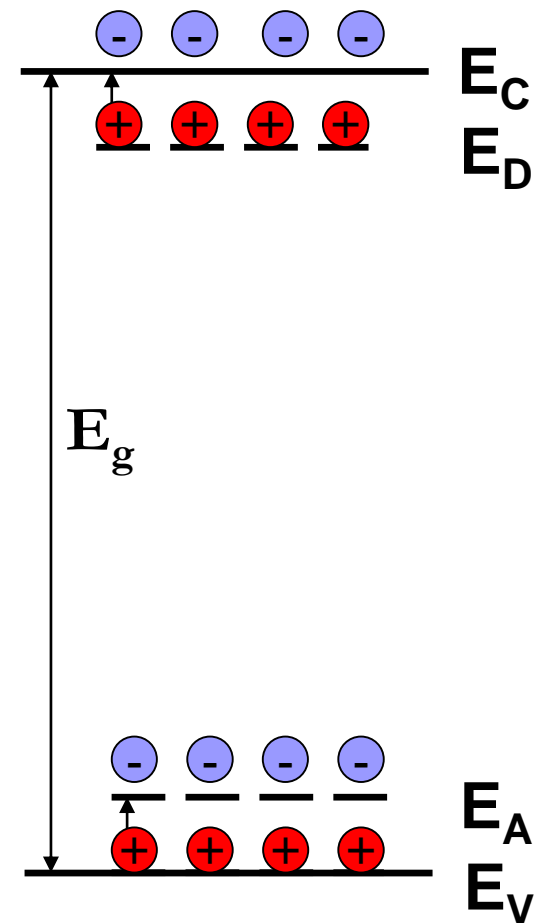
- a 施主杂质电离，导带中出现施主提供的导电电子
- b 电子浓度 $n \gg$ 空穴浓度 p

P型半导体

特征:

- a 受主杂质电离，价带中出现受主提供的导电空穴
- b 空穴浓度 $p \gg$ 电子浓度 n

N型和**P型**半导体都称为**极性半导体**



多子——多数载流子

少子——少数载流子

N型半导体导带电子数由施主决定，半导体导电的载流子主要是电子。电子为**多子**，空穴为**少子**。

P型半导体价带空穴数由受主决定，半导体导电的载流子主要是空穴。空穴为**多子**，电子为**少子**。

3. 杂质半导体

杂质激发

杂质向导带和价带提供电子和空穴的过程（电子从施主能级向导带的跃迁或空穴从受主能级向价带的跃迁）称为**杂质电离或杂质激发**。具有杂质激发的半导体称为**杂质半导体**

N型和P型半导体都是杂质半导体

本征激发

电子从价带直接向导带激发，成为导带的自由电子，这种激发称为**本征激发**。只有本征激发的半导体称为**本征半导体**。

杂质半导体中杂质载流子浓度远高于本征载流子浓度

例如：Si 在室温下，本征载流子浓度为 $10^{10}/\text{cm}^3$ ，

掺入P的浓度/Si原子的浓度= 10^{-6}

Si的原子浓度为 $10^{22}\sim 10^{23}/\text{cm}^3$

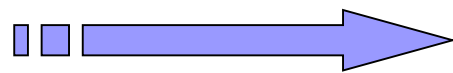
施主向导带提供的载流子
= $10^{16}\sim 10^{17}/\text{cm}^3$ \gg 本征载流子浓度

上述杂质的特点:

杂质能级在禁带中的位置

施主杂质: $\Delta E_D \ll E_g$

受主杂质: $\Delta E_A \ll E_g$

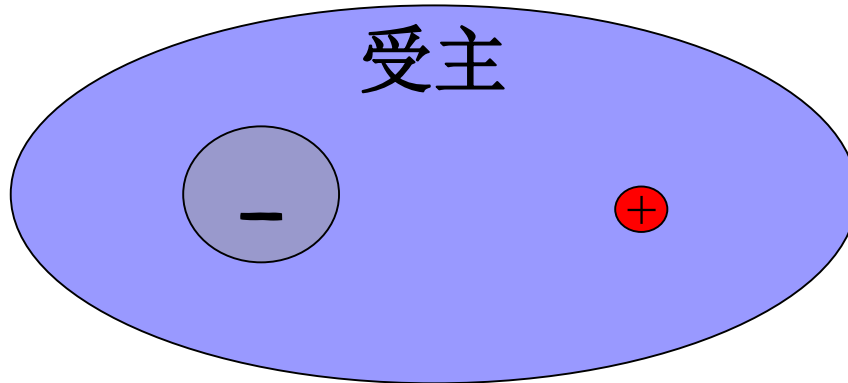
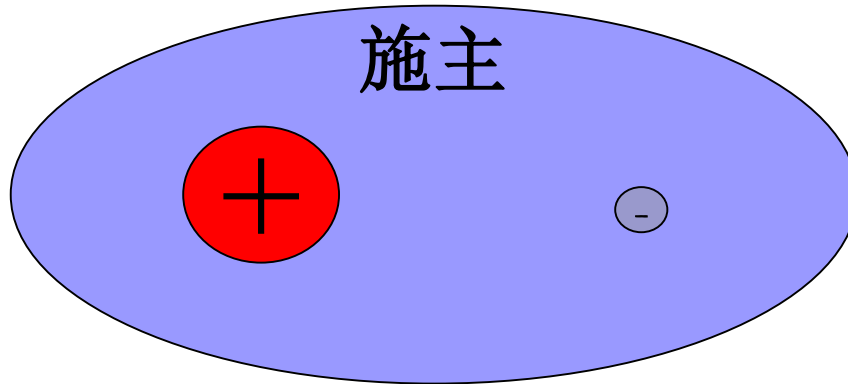


浅能级杂质

杂质的双重作用:

- ◆ 改变半导体的导电性
- ◆ 决定半导体的导电类型

4. 浅能级杂质电离能的简单计算



类氢模型

浅能级杂质=杂质离子+束缚电子（空穴）

玻尔原子模型

玻尔原子电子的运动轨道半径为：

$$r_H = \frac{\varepsilon_0 h^2}{m_0 \pi q^2} n^2$$

$n=1$ 为基态电子的运动轨迹

玻尔能级：

$$E_n = - \frac{m_0 q^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

氢原子中的电子的电离能为 $E_0=13.6\text{eV}$

类氢模型：计算束缚电子或空穴运动轨道半径及电离能

运动轨道半径：

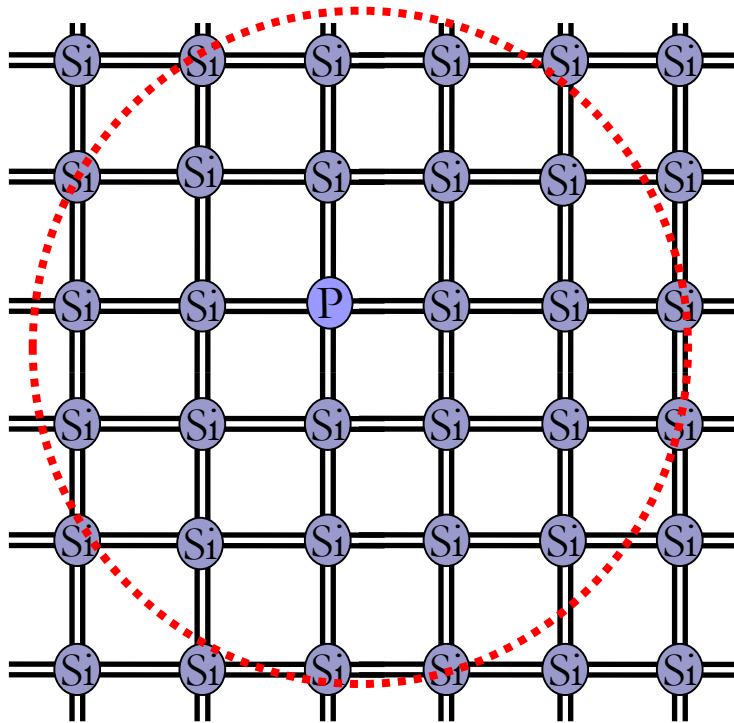
$$r = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 h^2}{m^* \pi q^2} n^2$$

电离能：

$$\Delta E = \frac{m^* q^4}{8 \epsilon_r^2 \epsilon_0^2 h^2} = \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{m_0 q^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} E_0$$

对于Si中的P原子，剩余电子的运动半径
 约为24.4 Å: $(\epsilon_r)_{Si} = 12$ $m_e^* = 0.26m_o$

$$r = \frac{12\epsilon_o h^2}{0.26m_o \pi q^2} \times 1 \approx 24.4 \text{ \AA}$$



Si: $r=1.17\text{\AA}$

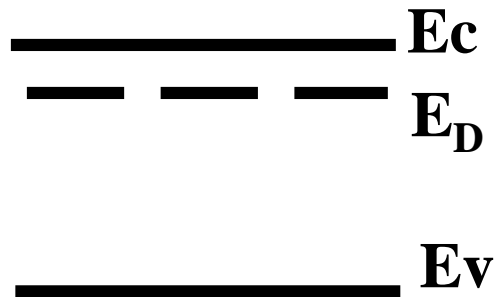
Si: $a=5.4\text{\AA}$

剩余电子本质上是在晶体中运动

对于Si、Ge掺P

$$m_{eSi}^* = 0.26m_0, m_{eGe}^* = 0.12m_0 \quad \epsilon_{rSi} = 12, \epsilon_{rGe} = 16, \epsilon_r^2 \geq 100$$

$$\Delta E_D = \frac{m_e^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} E_0$$



$$\Delta E_{D,Si} = 0.025eV$$

$$\Delta E_{D,Ge} = 0.064eV$$

施主能级靠近导带底部

估算结果与实测值
有相同的数量级

对于Si、Ge掺B

$$\Delta E_A = \frac{m_p^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \Delta E_0$$

————— E_c

$$(\Delta E_A)_{Si} = 0.04 \text{ eV}$$

— — — — — E_A

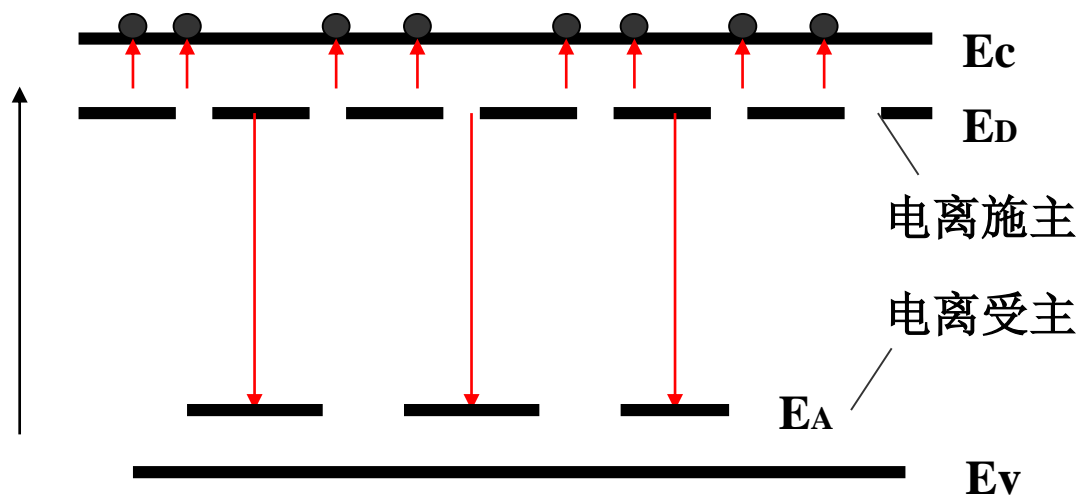
$$(\Delta E_A)_{Ge} = 0.01 \text{ eV}$$

————— E_v

5. 杂质的补偿作用

半导体中同时存在施主和受主杂质，施主和受主之间有互相抵消的作用

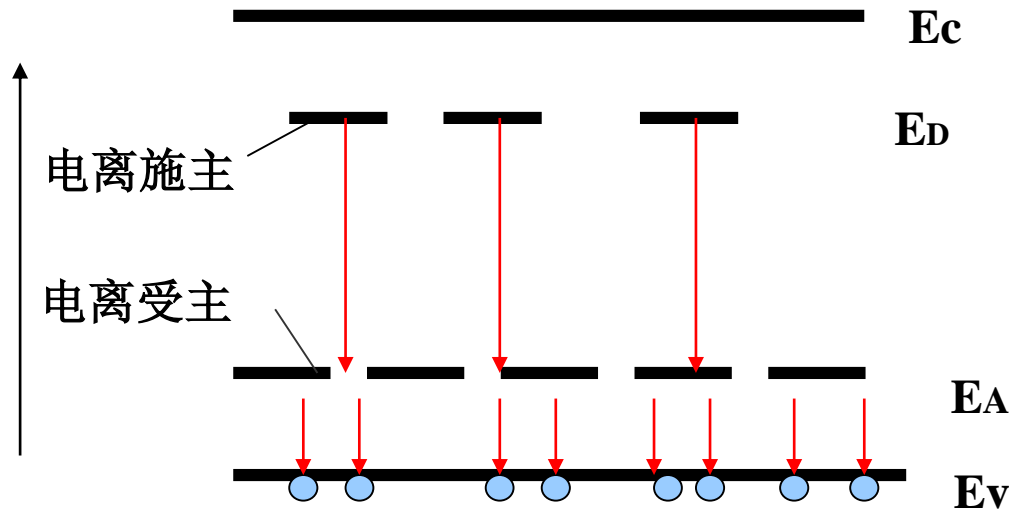
(1) $N_D > N_A$



有效施主浓度 $n = N_D - N_A$

此时半导体为n型半导体

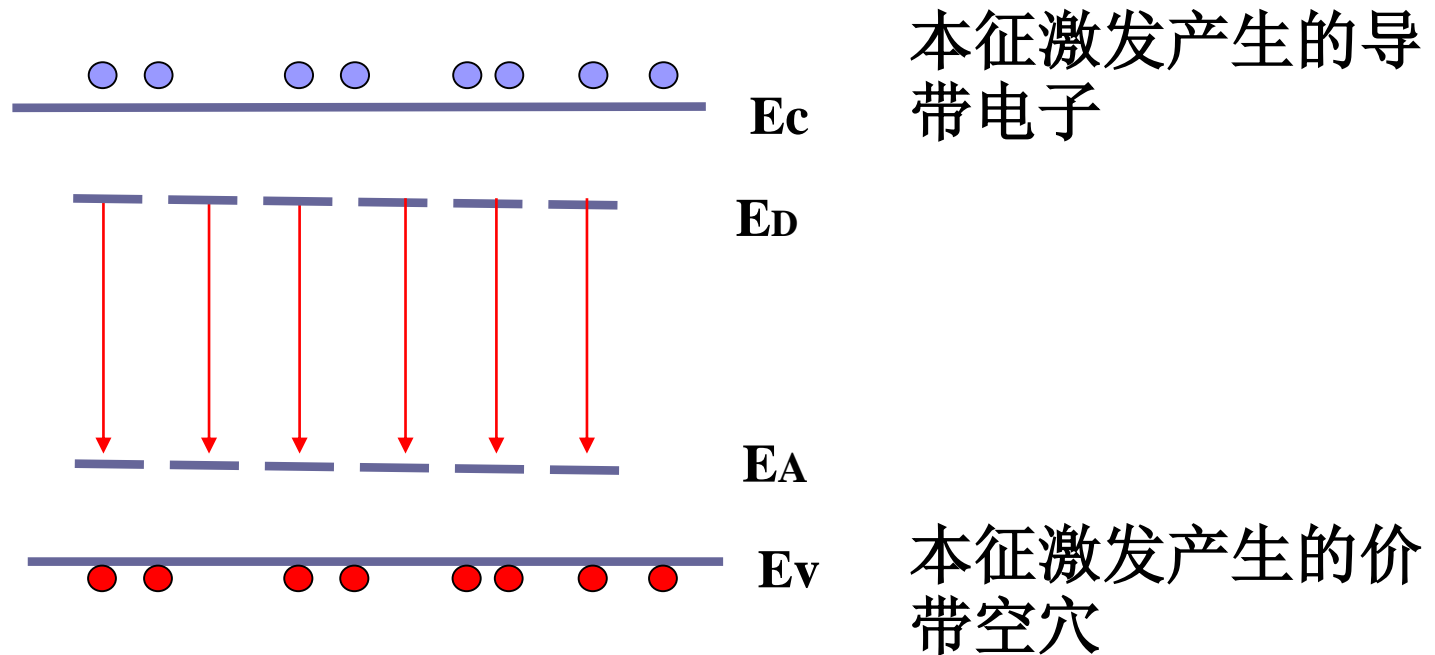
(2) $N_D < N_A$



有效受主浓度 $p = N_A - N_D$

此时半导体为p型半导体

$$(3) N_D \approx N_A$$



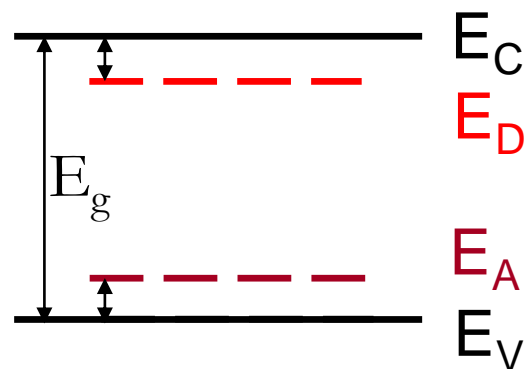
杂质的高度补偿

6. 深杂质能级

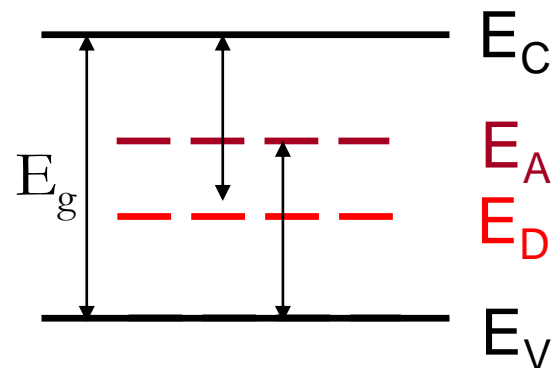
根据杂质能级在禁带中的位置，杂质分为：

浅能级杂质 → 能级接近导带底 E_C 或价带顶 E_V ，**电离能很小**

$$\Delta E_D \ll E_g \quad \Delta E_A \ll E_g$$



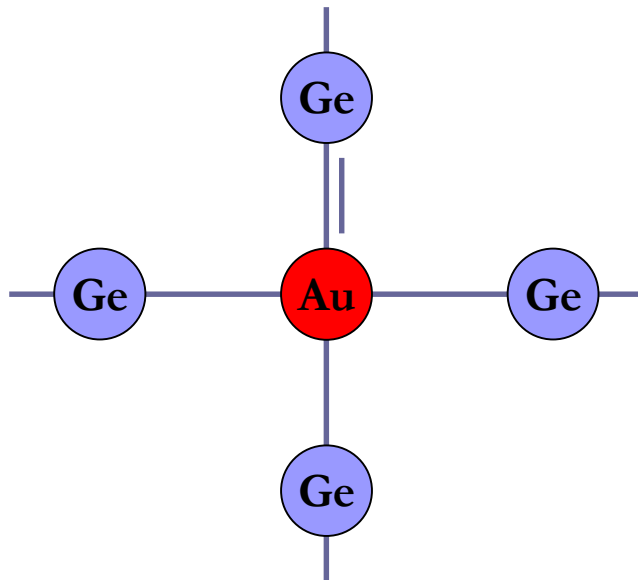
深能级杂质 → 能级远离导带底 E_C 或价带顶 E_V ，**电离能较大**



多次电离，每一次电离相应地有一个能级既能引入施主能级，又能引入受主能级

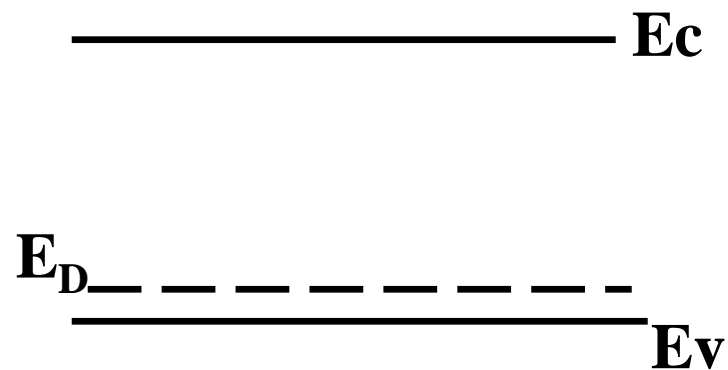
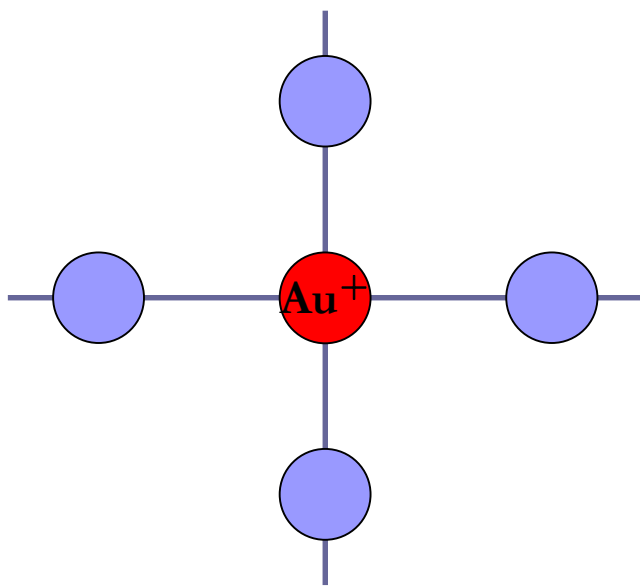
例： 在Ge中掺Au 可产生3个受主能级，1个施主能级

Au的电子组态是： $5s^25p^65d^{10}6s^1$



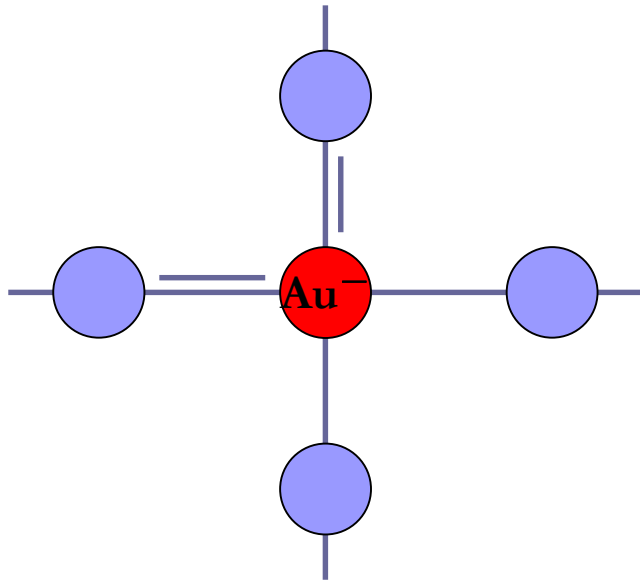
Au^+
 Au^0
 Au^-
 Au^{2-}
 Au^{3-}

1. Au失去一个电子—施主



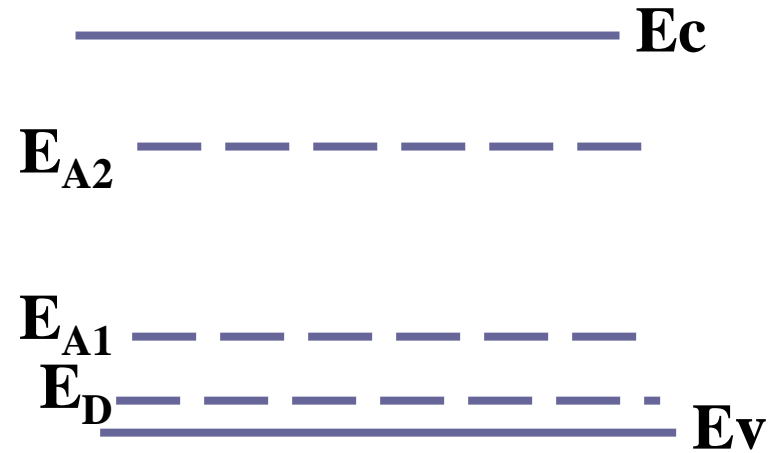
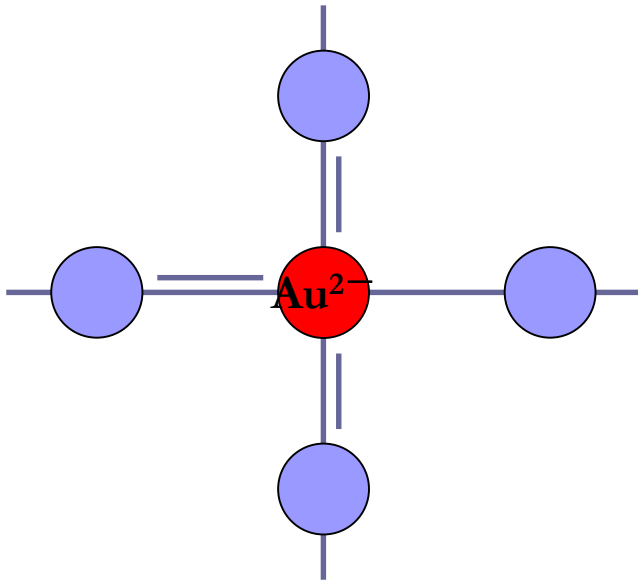
$$E_D = E_v + 0.04 \text{ eV}$$

2. Au获得一个电子—受主



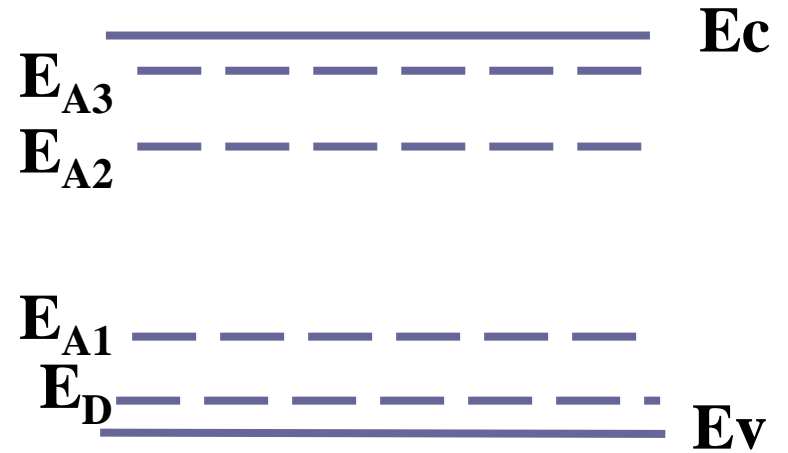
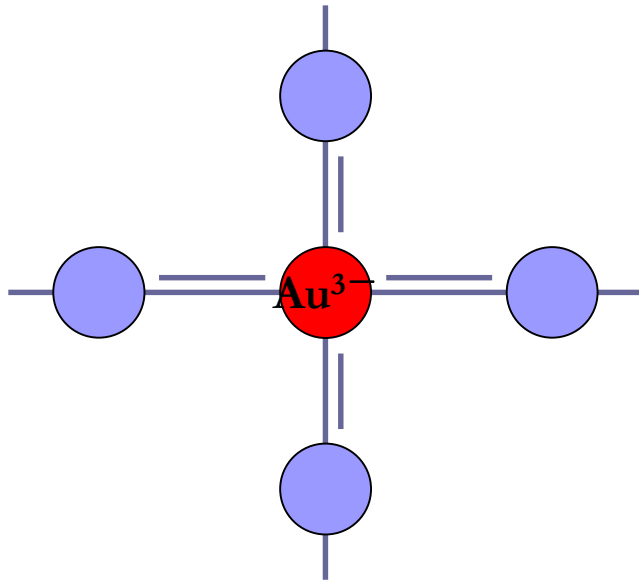
$$E_{A1} = E_v + 0.15\text{eV}$$

3. Au 获得第二个电子



$$E_{A2} = E_c - 0.2\text{eV}$$

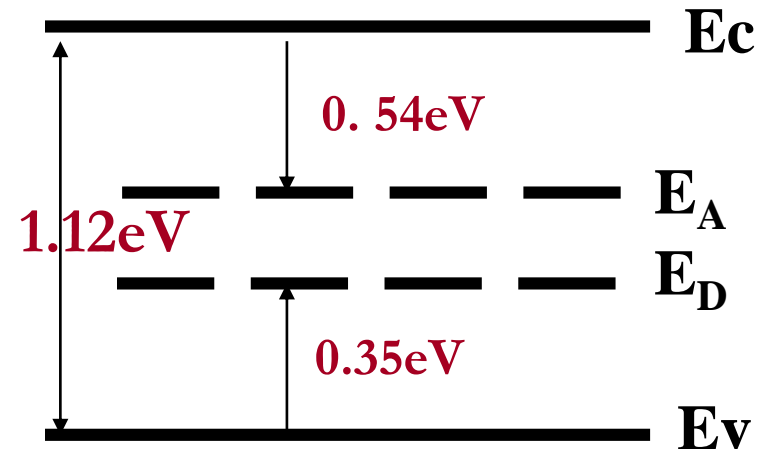
4. Au 获得第三个电子



$$E_{A3} = E_c - 0.04eV$$

深能级杂质特点：

- 不容易电离，对载流子浓度影响不大；
- 一般会产生多重能级，甚至既产生施主能级也产生受主能级。
- 能起到复合中心作用，使少数载流子寿命降低。



Au doped Silicon

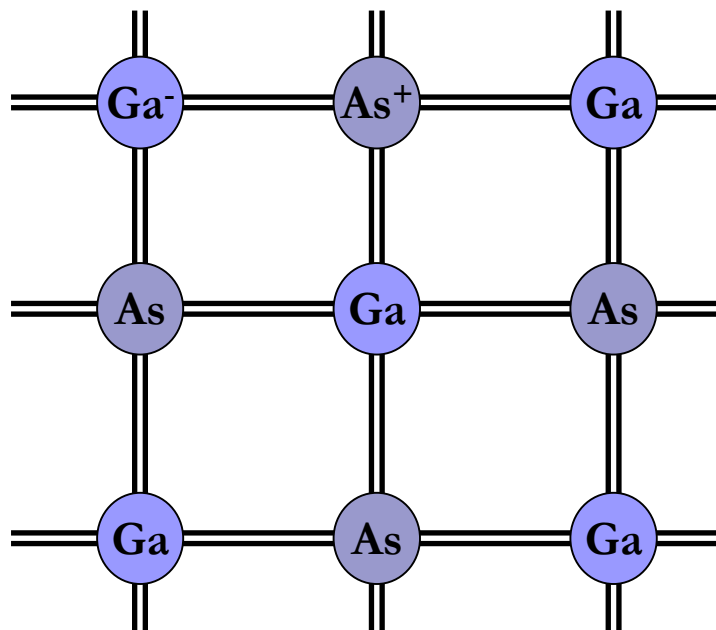
§ 2-2 化合物半导体中的杂质能级

III-V 族化合物半导体中的杂质

理想的GaAs晶格

价键结构:

含有离子键成分的
共价键结构



I	II	III	IV	V	VI	VII
Li*	Be*	B	C	N	O	F
Na*	Mg*	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ge	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

受主杂质
替代III族元素

两性杂质
III、V族元素

施主杂质
替代V族元素

等电子杂质——同族原子取代

● 等电子杂质

等电子杂质是与基质晶体原子具有同数量价电子的杂质原子。替代了同族原子后，基本仍是电中性的。但是由于共价半径和电负性不同，它们能俘获某种载流子而成为带电中心。带电中心称为等电子陷阱。

电子陷阱

空穴陷阱

例如，N取代GaP中的P而成为负电中心

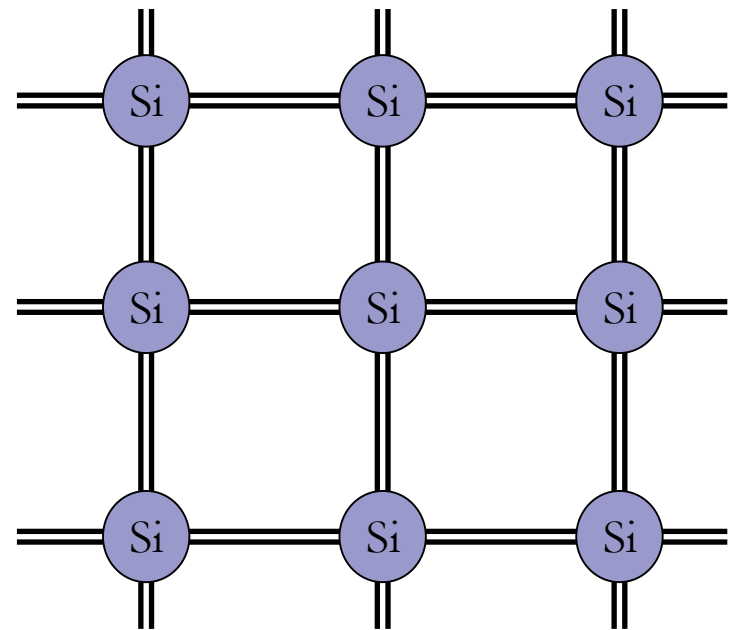
§ 2-3 缺陷能级

1、缺陷的类型

点缺陷：空位、间隙原子

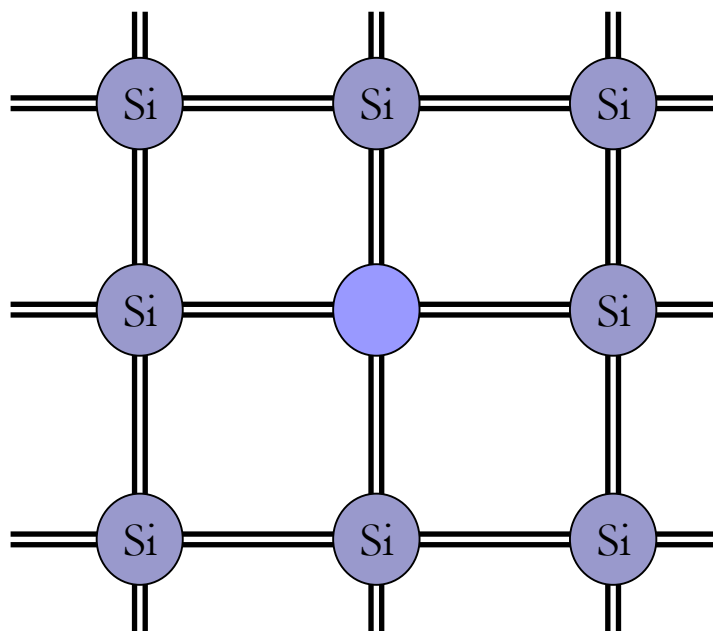
线缺陷：位错

面缺陷：层错、晶界



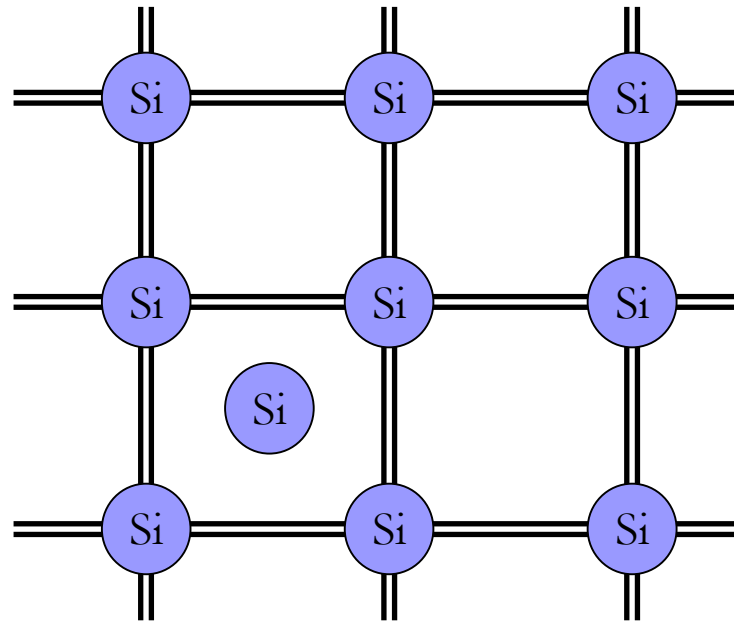
2.元素半导体中的缺陷

(1) 空位



原子的空位起**受主**作用。

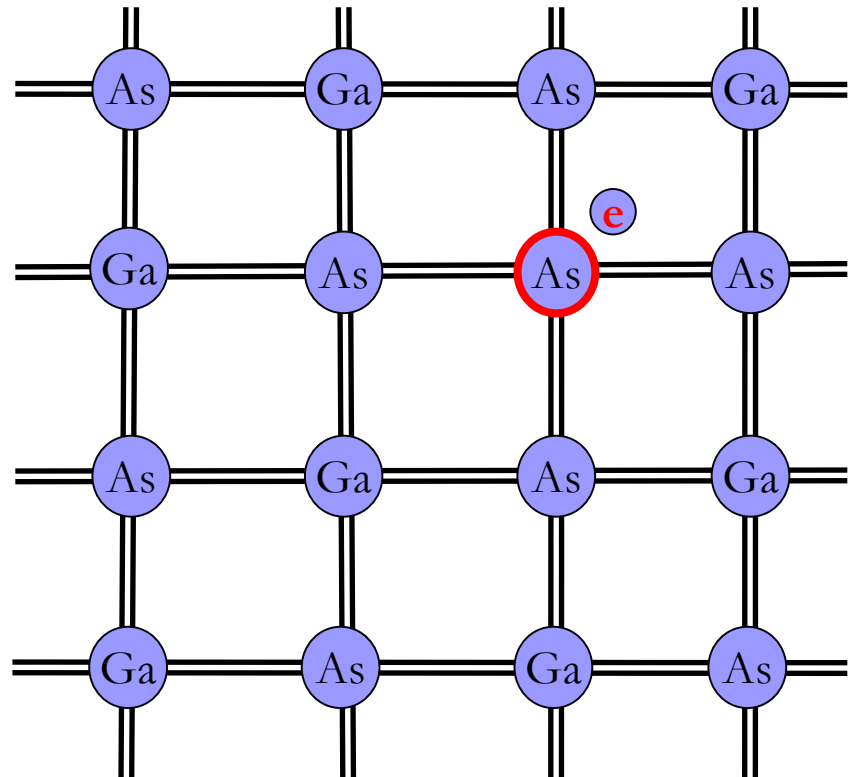
(2) 填隙



間隙原子缺陷起**施主**作用

3. GaAs晶体中的点缺陷

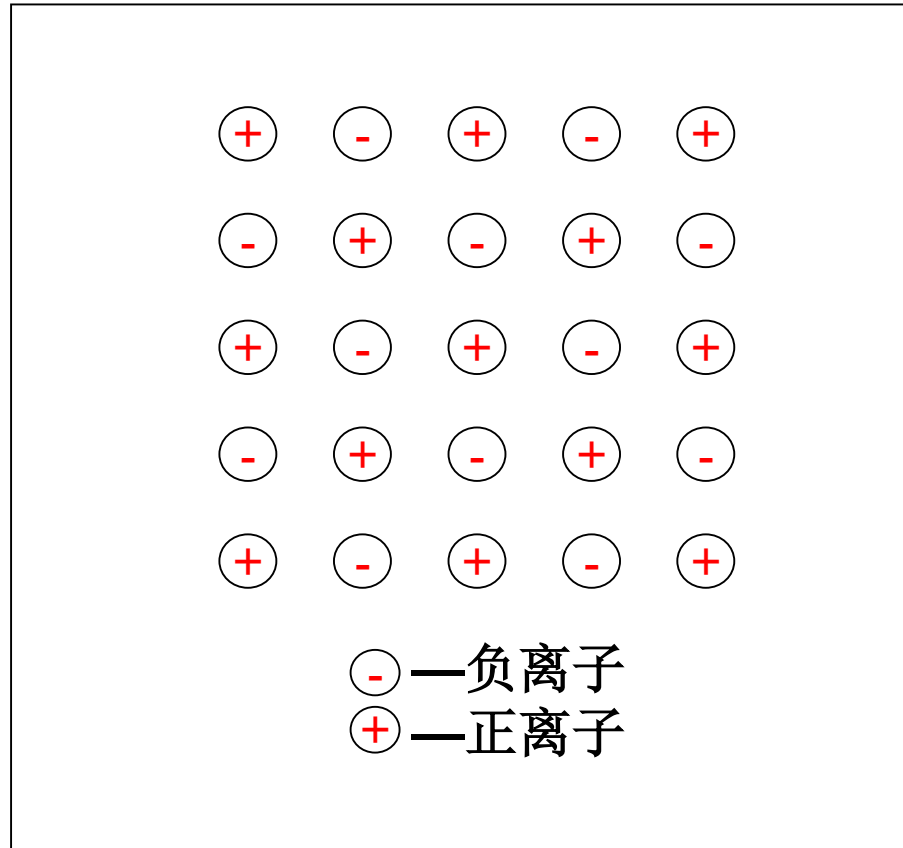
- 空位 V_{Ga} 、 V_{As}
 V_{Ga} 受主 V_{As} 施主
- 间隙原子 Ga_I 、 As_I
 Ga_I 施主 As_I 受主
- 反结构缺陷
 Ga_{As} 受主 As_{Ga} 施主



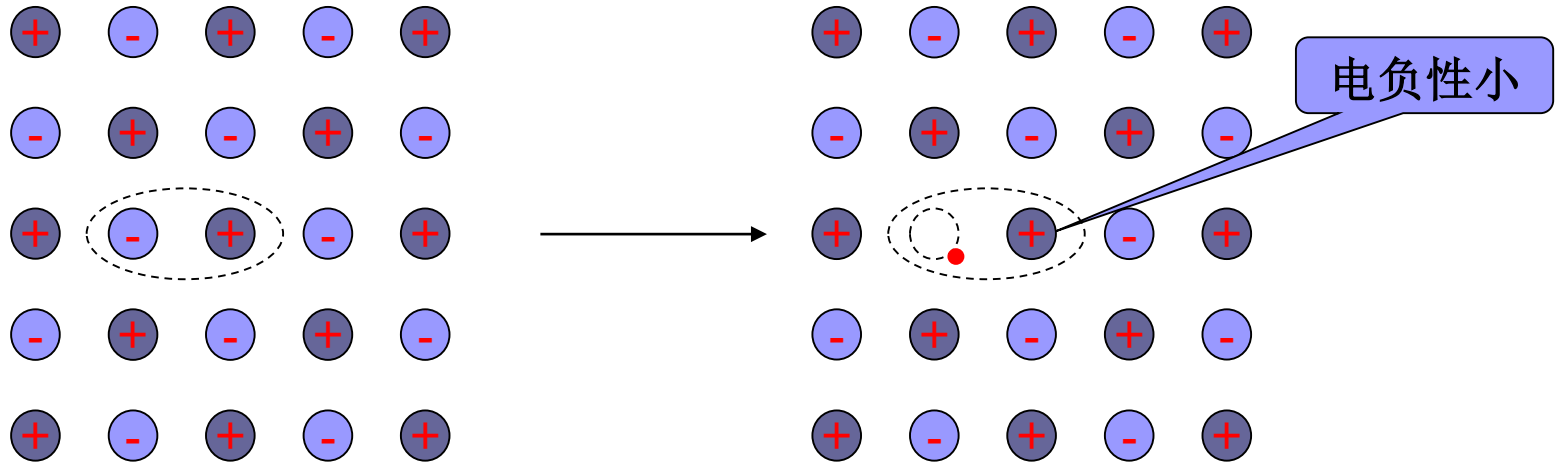
4. II—VI族化合物半导体的缺陷

II—VI族化合物半导体

离子键结构

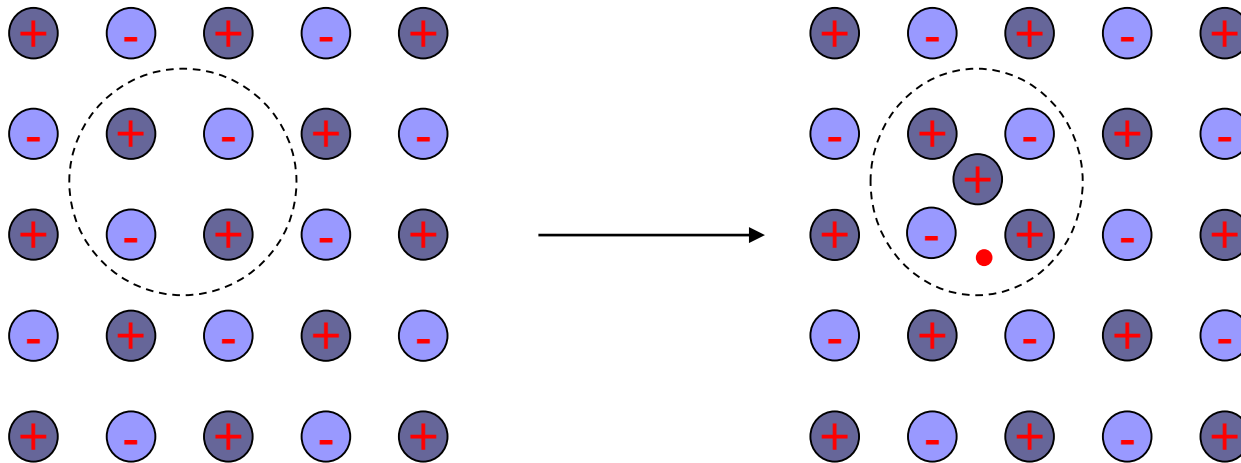


a. 负离子空位



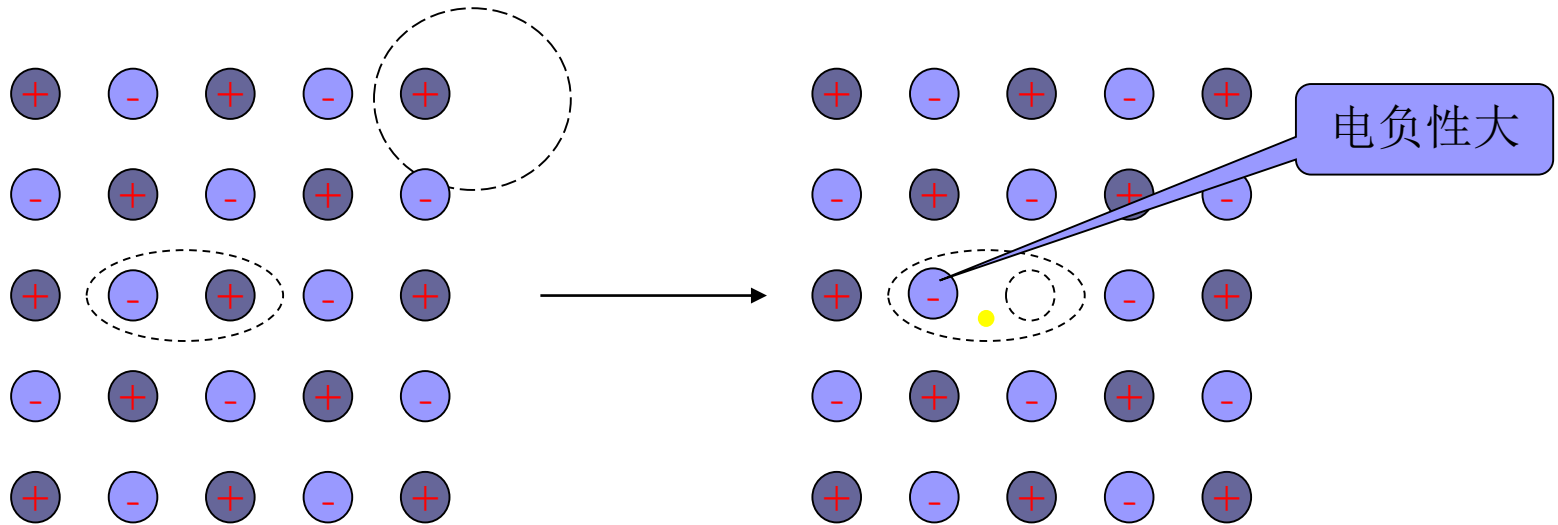
产生正电中心，起施主作用

b. 正离子填隙



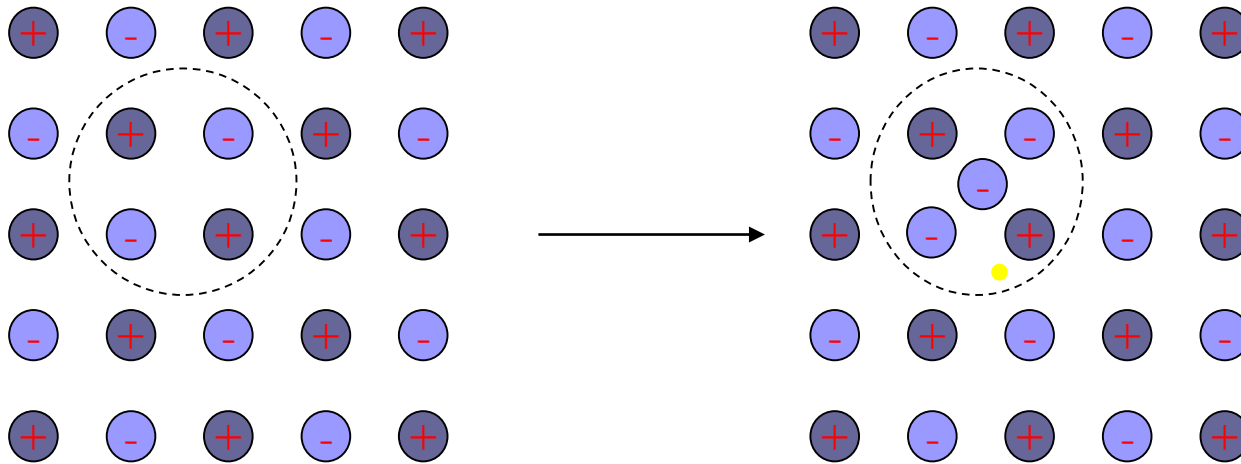
产生正电中心，起施主作用

c. 正离子空位



产生负电中心，起受主作用

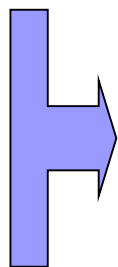
d. 负离子填隙



产生负电中心，起受主作用

负离子空位

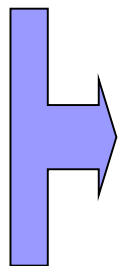
正离子填隙



产生正电中心，起施主作用

正离子空位

负离子填隙



产生负电中心，起受主作用



第二章 思考题与自测题:

- 说明杂质能级以及电离能的物理意义。为什么受主、施主能级分别位于价带之上或导带之下，而且电离能的数值较小？
- 纯锗、硅中掺入III族或V族元素后，为什么使半导体电性能有很大的改变？杂质半导体（p型或n型）应用很广，但我们很强调对半导体材料的提纯？
- 把不同种类的施主杂质掺入同一种半导体材料中，杂质的电离能和轨道半径是否不同？把同一种杂质掺入到不同的半导体材料中（例如锗和硅），杂质的电离能和轨道半径又是否都相同？
- 何谓深能级杂质？它们电离以后有何特点？
- 为什么金元素在锗或硅中电离后可以引入多个施主或受主能级？
- 说明掺杂对半导体导电性能的影响。
- 说明半导体中浅能级杂质和深能级杂质的作用有何不同？
- 什么叫杂质补偿？什么叫高度补偿的半导体？杂质补偿有何实际应用？

第二章 习题

1. P62 习题 2 4 7

2. 设计一个实验：首先将一块本征半导体变成N型半导体，然后再设法使它变成P型半导体。