

Ch 3-1 半导体中的杂质和缺陷能级 (杂质工程)

主要参考资料:

1. 半导体物理导论, 刘诺, CH3
2. 半导体物理学, 电子科大, 刘恩科, Ch2
3. 半导体器件的材料物理基础, 科学出版社, 陈治明, Ch4

内容提要

- 杂质与掺杂的基本概念
- 元素半导体掺杂
- 化合物半导体掺杂
- 掺杂的补偿作用
- 深能级杂质
- 简并半导体

(一) 基本概念

实际半导体:

存在大量的缺陷和杂质 (非完整的周期结构)

人为有意的控制掺杂 (半导体应用的本质)

Si之所以成为目前最重要半导体, 在于能较容易实现其精确地可控掺杂。

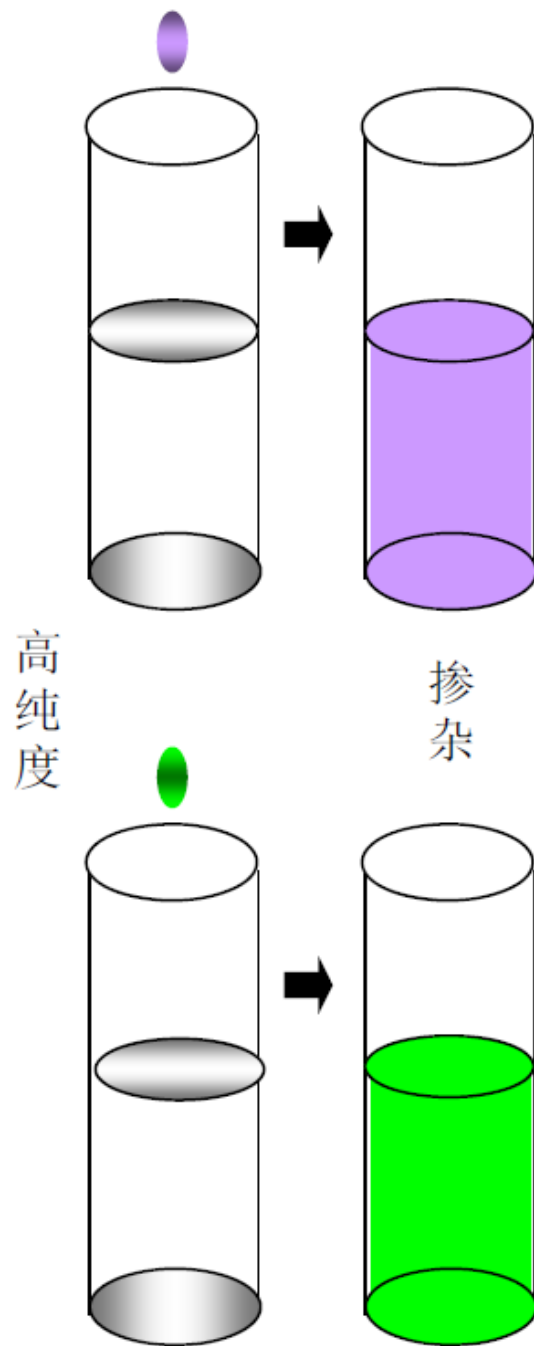
杂质也可看做为一种特殊的缺陷

硅的纯度 (N)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
硅的等级	冶金级/金属级					太阳能级			电子级				

99.999.....%

半导体的高纯度与掺杂

- 由于半导体的电阻值由杂质的浓度来调整，因此在未加入杂质之前半导体的纯度通常是非常重要的。
- 一般的半导体器件要求硅的纯度6个9以上。大规模集成电路的要求更高，硅的纯度必须达到9个9。目前，人们已经能制造出纯度为14个9的单晶硅。
- 在一般元件上其杂质掺入的数量与Si的原子数量比范围在 $1:10^8$ 至 $1:10^3$ 之间，而其电阻值的变化可从几十 Ω 至零点几个 Ω 。



基本概念：

基质原子：构成半导体晶体的原子；**杂质：**在半导体晶体引入的其它非基质原子的其它原子或离子。如：Si单晶中Si为基质原子，而其它一些原子就是杂质。**半导体中总是存在杂质的。区别只是量的多少，完全纯净的半导体是不存在的。**

缺陷：晶体中周期性排列受到破坏的情况，**半导体中也总是存在着缺陷的。**

点缺陷：局部晶体结构的一种不规则性（周期性的破坏）

线缺陷：周期性的破坏局域在线附近，一般是位错（**dislocation**）

面缺陷：周期性的破坏局域在面周围，一般为晶界（**grain boundary**）

作用：破坏完整晶体的周期性势场-->在半导体引入新的电子能级态
-->半导体的性能（导电类型、电导率、非平衡载流子的寿命等）。

掺杂:

- 为控制半导体的性质，人为掺入杂质的工艺过程
- 掺杂杂质一般为替位式杂质
- 扩散和注入是典型的掺杂工艺（现代半导体工艺原位生长掺杂）
- 杂质浓度是掺杂的重要因子：单位体积中杂质原子数

通常情况下，杂质是孤立的，形成的是杂质能级。根据杂质能级在禁带中的位置，将杂质分为：

- 浅能级杂质：能级接近导带底 E_c 或价带顶 E_v ；
- 深能级杂质：能级远离导带底 E_c 或价带顶 E_v 。

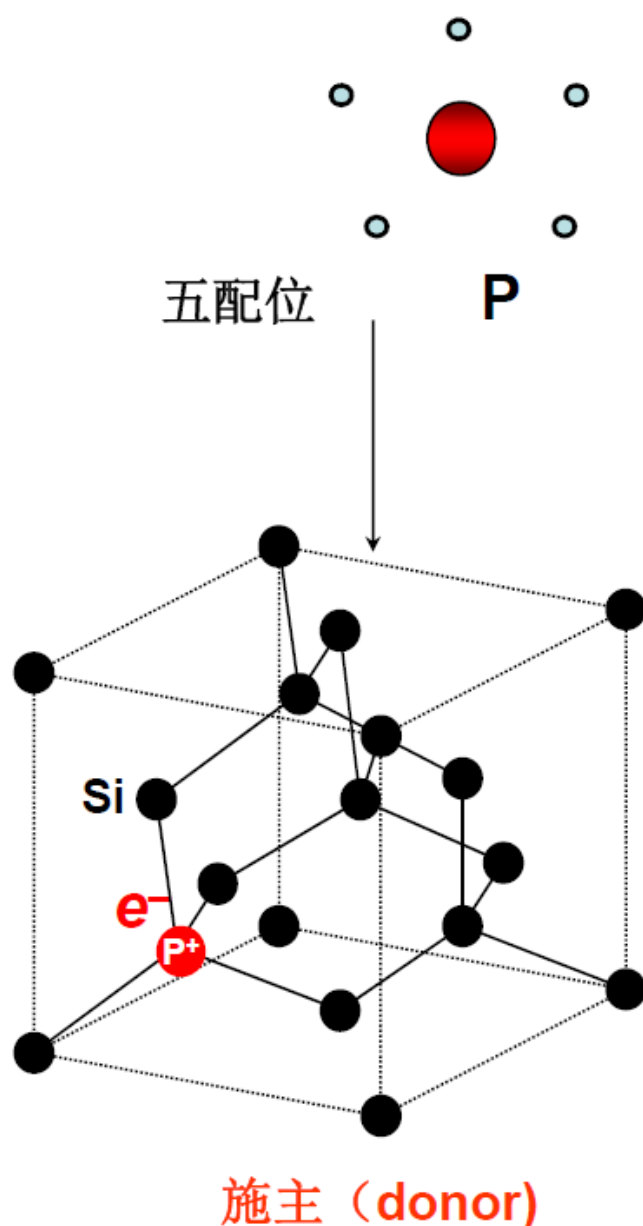
二、元素半导体的杂质和缺陷

1、VA族的替位杂质

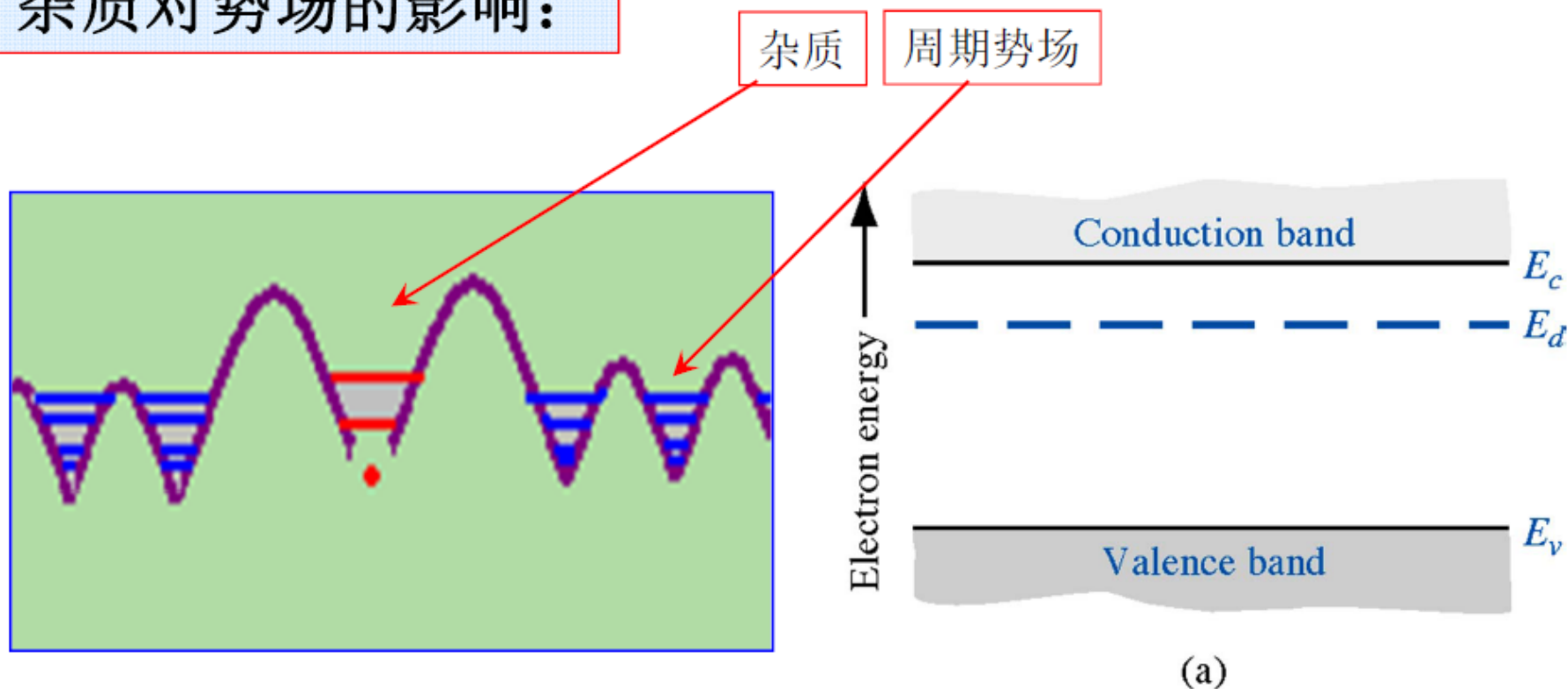
(1)、在Si中掺入P

五配位的P原子最外层具有5个电子，其中的4个与最近邻的4个Si形成共价键；多出的1个电子的运动半径远远大于其余四个电子，所受到的束缚最小，极易摆脱束缚(电离)成为自由电子。

能够向晶体提供电子同时自身成为带正电的离子的杂质，称为**施主杂质**。



杂质对势场的影响：



杂质出现在半导体中时，产生的附加势场使严格的周期性势场遭到破坏，从而在**禁带**中引入**杂质能级**。

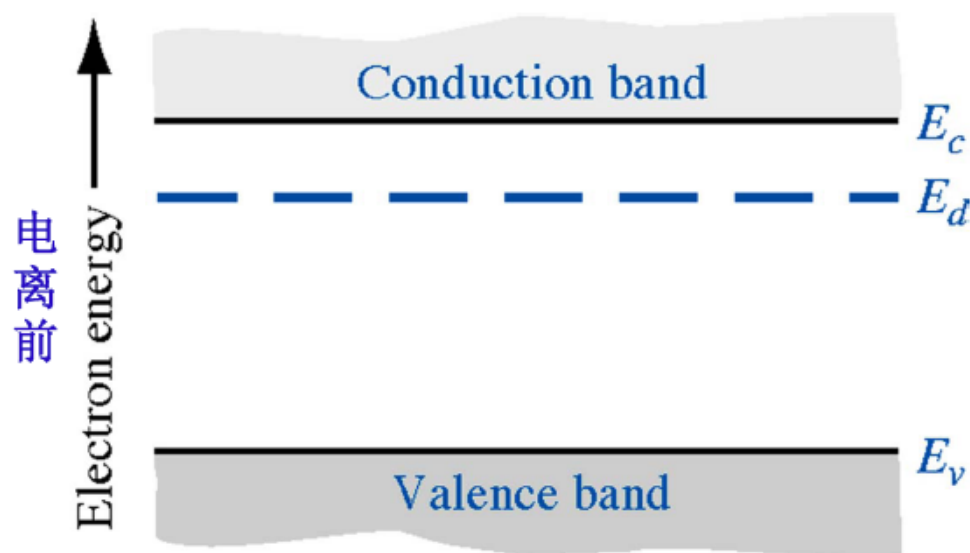
(2)、施主电离能

电子克服杂质原子束缚成为导电电子的过程称为**施主电离**；

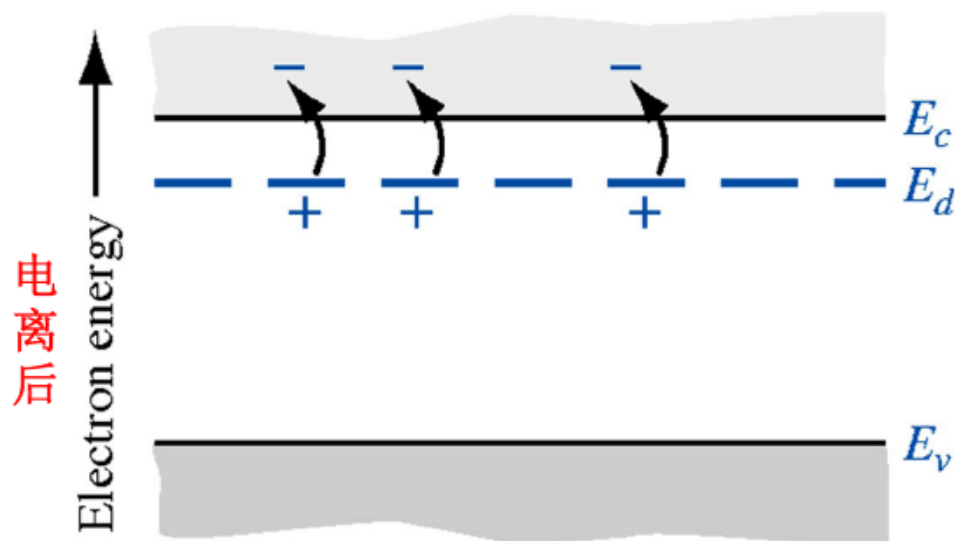
施主向导带释放电子所需的最小能量叫**施主电离能**，用 ΔE_D 表示。

电子被施主束缚时的能态比导带底 E_c 低，相应的能级称为**施主能级**，记为 E_D 。

施主杂质数量少，杂质间相互作用可以忽略，因此**施主能级**是一些具有相同能量的**孤立能级**。



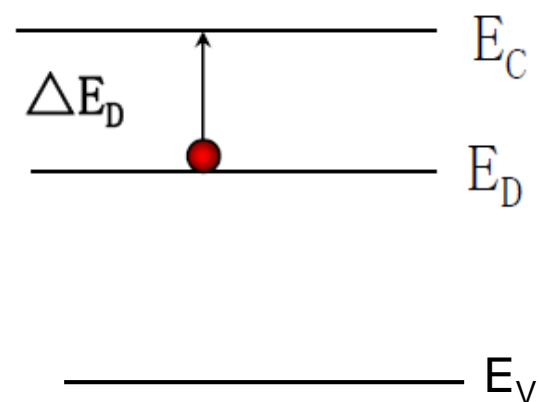
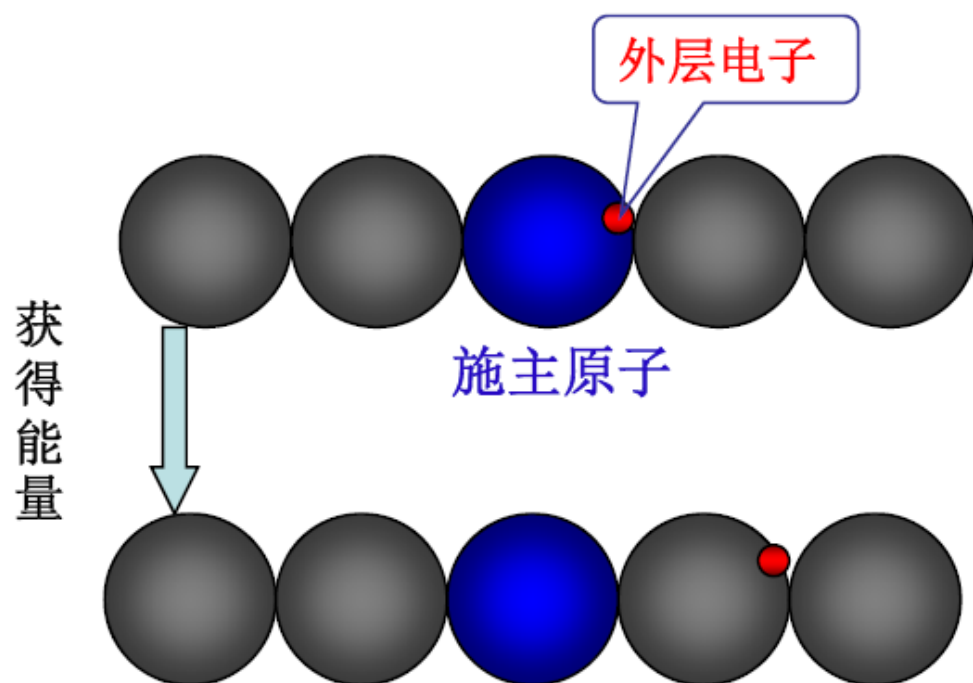
(a)



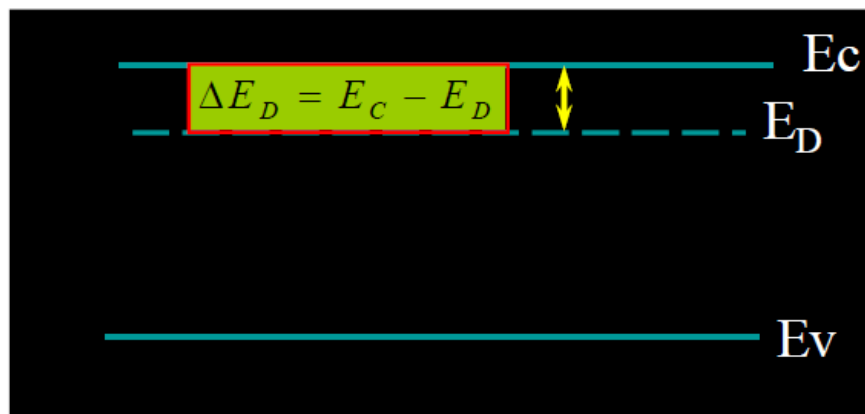
(b)

设施主杂质在禁带中引入的能级为 E_D

施主杂质的**电离能** $\Delta E_D = E_C - E_D$
= 杂质原子上弱束缚的电子（通常为外层的电子）摆脱原子核的库仑引力束缚，成为晶格中自由运动的电子（导带中的电子）所需要的最小能量。

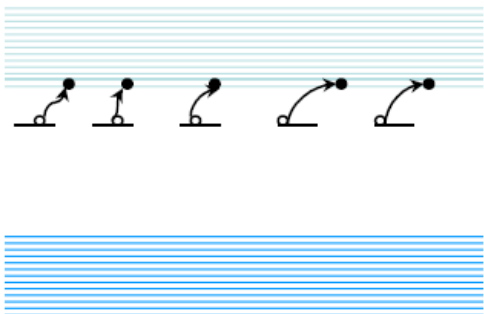


对于Si、Ge掺P、As、Sb



$$kT(T=300K) = 0.026 \text{ eV}$$

在Si中, $\Delta E_D=0.044\text{eV}$ (掺P)
 $\Delta E_D=0.049\text{eV}$ (掺As)
 $\Delta E_D=0.039\text{eV}$ (掺Sb)

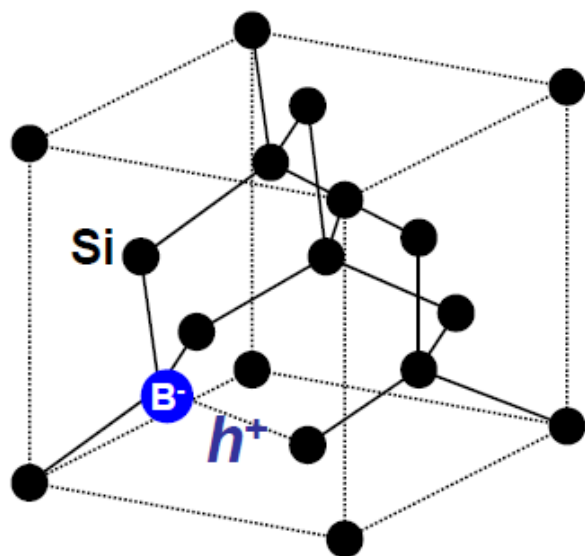


施主能级靠近导带底部施主杂质的电离能小, 在常温下基本上电离, 导致导带上产生大量的**导电电子**。

1. 束缚在杂质能级上的电子在获得一定的能量后被激发到导带成为导带电子, 该杂质电离后成为正电中心 (正离子), 这种杂质称为**施主杂质**。
2. 含有施主杂质的半导体, 其**导电载流子主要是电子**, 称为**n型半导体**, 或者**电子型半导体**。

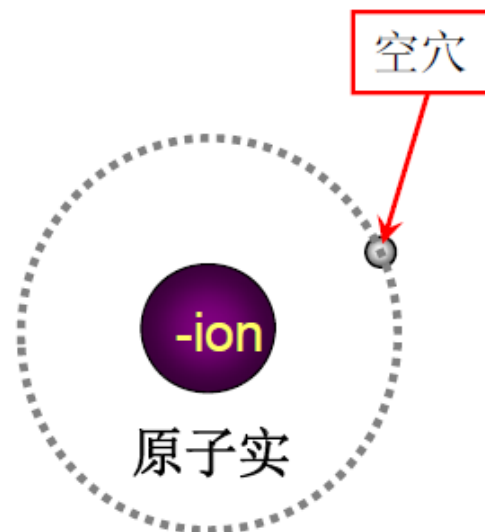
2、元素半导体中IIIA族替位杂质的能级

(1) 在Si中掺入B

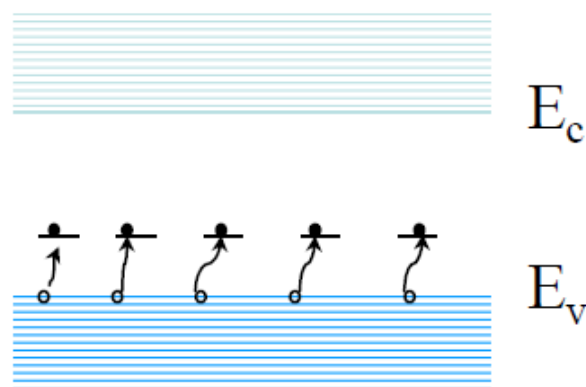


受主 (acceptor)

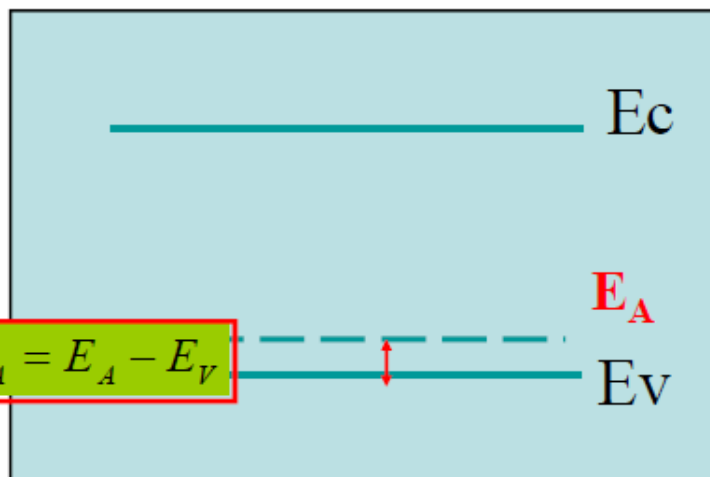
B获得一个电子变成负离子，成为负电中心，周围产生带正电的空穴。



能够接受电子并使自身带负电的杂质，称为受主杂质。受主杂质向价带提供空穴。



(2)、受主电离能和受主能级



受主能级 E_A ：受主能级靠近价带顶部，受主杂质的电离能小，在常温下基本上为价带激发的电子所占据（空穴由受主能级向价带激发）。

Si、Ge中Ⅲ族杂质的电离能 ΔE_A (eV)

晶体	杂质			
	B	Al	Ga	In
Si	0.045	0.057	0.065	0.16
Ge	0.01	0.01	0.011	0.011

空穴脱离受主束缚的过程称为**受主电离**；受主未电离时是中性的称为**束缚态**，电离后成为负电中心称为**离化态**。

使空穴挣脱束缚成为导电空穴所需的能量称为**受主电离能 ΔE_A** 。

受主杂质及p型半导体

1. 束缚在杂质能级上的空穴在获得一定的能量后被激发到价带成为价带空穴，该杂质电离后成为负电中心（负离子），这种杂质称为**受主杂质**。

2. 含有受主杂质的半导体，其导电的**载流子主要是空穴**称之为**p型半导体**，或者**空穴型半导体**。

上述杂质的特点：

施主电离能 $\Delta E_D \ll E_g$

受主电离能 $\Delta E_A \ll E_g$

（浅能级杂质）

杂质的双重作用：

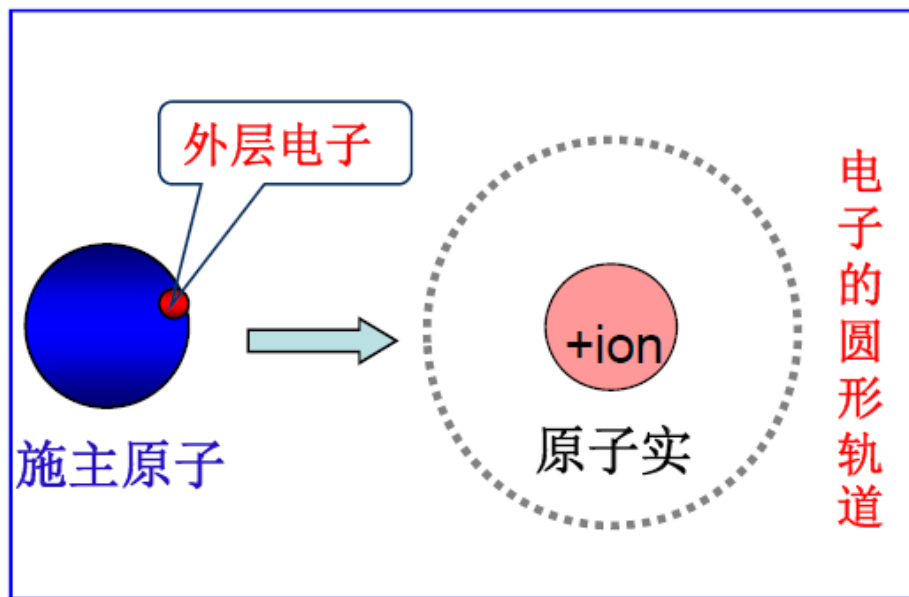
改变半导体的电阻率

决定半导体的导电类型

3、浅能级杂质电离能的简单计算

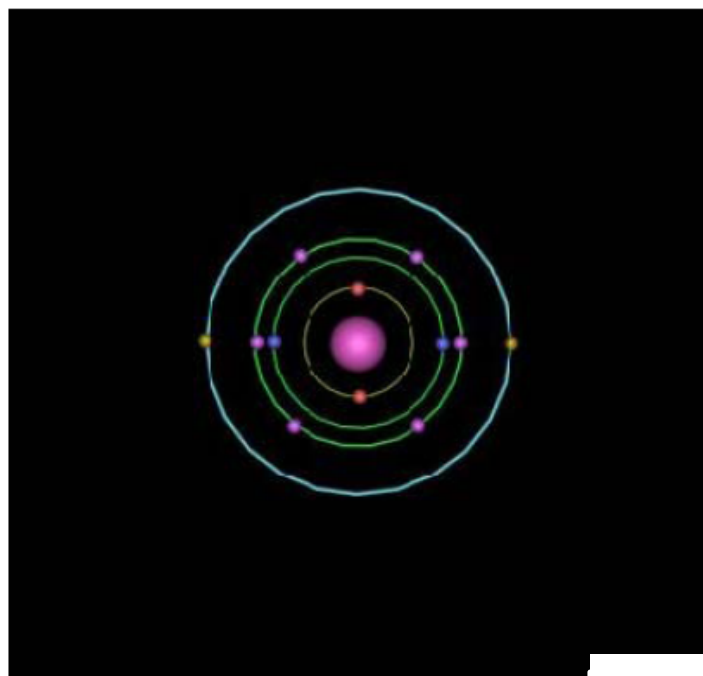
V族P施主的类氢原子模型

在杂质原子所在处，其效果就好像是在原来晶格中加入一个正的（施主）或是一个负的（受主）点电荷，这样被束缚的电子和空穴主要在离中心较远的范围中运动，束缚中心可看作一个点电荷，如果用各向同性模型来描述，那么束缚能级的问题就变成和电子被质子束缚的氢原子问题几乎一样了。——**类氢模型**



施主的类氢原子模型

Bohr Model-回顾



电子在轨道上运动

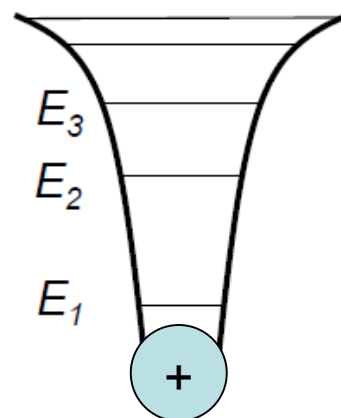
Binding (ionisation) energy :

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}; \quad r_n = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{m_e e^2} \Rightarrow r_1 \approx 0.53A$$

$$E_1 = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13.6 \text{ eV} \quad \text{氢原子电离态: } E_\infty = 0$$

电离能为: $E_0 = E_\infty - E_1 = 13.6 \text{ eV}$

氢原子



施主的类氢原子模型

- 1) 正、负中心电荷以及被束缚的电荷（电子或空穴）是处于晶体内部，因此**电荷间的相互作用要受到晶体介电作用的影响**，考虑晶体介电影响后（ $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ ）电子和空穴所受中心电荷的引力减弱了 ϵ_r 倍，束缚能量减弱了 ϵ_r^{-2} 倍。
- 2) 电子、空穴是在晶格周期性势场中运动，它们的质量不再是氢原子中的电子惯性质量 m_0 ，而是**有效质量** m^* 。

杂质中心束缚电荷：

典型半导体的

$m_e^* \sim 0.15 m_0$ 和 $\epsilon_r \sim 15$.

基态半径：

$$r_{BS} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \hbar^2}{\pi m^* e^2} = \left(\frac{m_0}{m^*} \right) \epsilon_r \cdot r_1$$

基态电离能：

$$\Delta E_D = \frac{e^4 m^*}{8(\epsilon_0 \epsilon_r)^2 \hbar^2} = \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \frac{E_1}{\epsilon_r^2}$$

Si、Ge中V族和III族杂质的电离能的实验值与类氢模型的计算结果比较：

(1) V族施主杂质

	P	As	Sb	类氢模型近似
Ge	0.0120	0.0127	0.0096	0.0092
Si	0.044	0.049	0.039	0.029

(2) III族受主杂质

	Al	Ga	In	类氢模型近似
Ge	0.01	0.01	0.011	0.0089
Si	0.045	0.057	0.065	0.034

作业： 2019-09-30

InSb的介电常数 $\epsilon_r=17$ ，电子有效质量 $m_n=0.014m_0$ 的材料，试计算：

- (1) 浅施主的电离能和基态轨道半径；
- (2) 相邻施主上的基态电子轨道开始交叠时的施主浓度。当超过这个浓度时，将出现什么效应（已知氢的基态电离能为13.6 eV，玻尔半径 $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ ）。

多子与少子

n型

掺**施主**的半导体的**导带电子数**主要由施主决定，半导体导电的载流子主要是**电子**（**电子数** \gg **空穴数**），对应的半导体称为**N型半导体**。称电子为多数载流子，简称多子；空穴为少数载流子，简称少子。



特征： a、施主杂质电离，导带中出现施主提供的电子；
b、电子浓度 $n >$ 空穴浓度 p 。

p型

掺**受主**的半导体的**价带空穴数**由受主决定，半导体导电的载流子主要是**空穴**（**空穴数** \gg **电子数**），对应的半导体称为**P型半导体**。空穴为多子，电子为少子。



特征： a、受主杂质电离，价带中出现受主提供的空穴；
b、空穴浓度 $p >$ 电子浓度 n 。

n型和p型半导体都称为极性半导体！

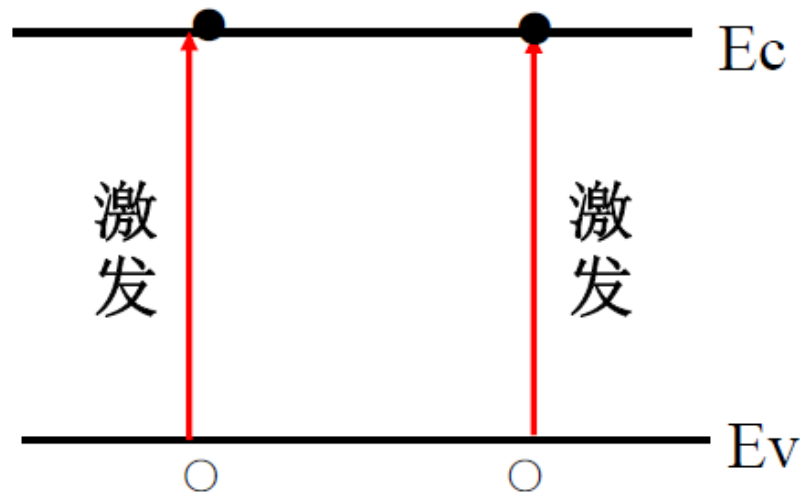
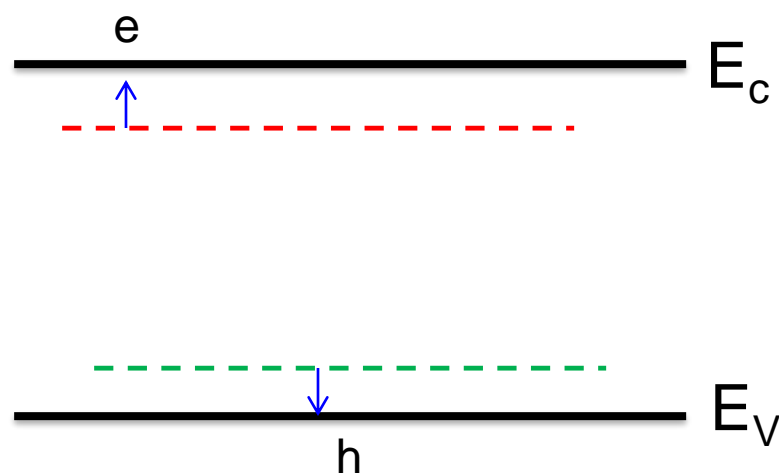
杂质半导体 & 本征半导体

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**。所需要的能量称为杂质的**电离能**。

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**。

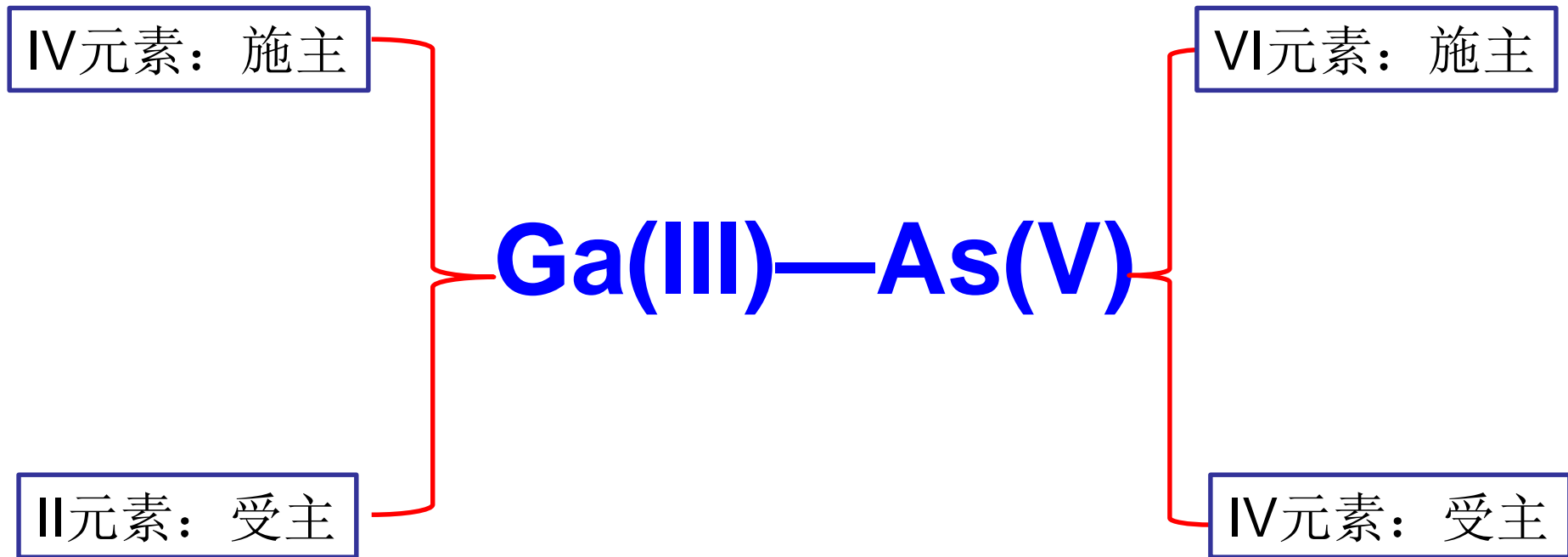
本征半导体的**特征**：**电荷中性的基本条件** (Charge neutrality) :

$$\text{电子浓度 } n = \text{空穴浓度 } p$$



三、化合物半导体的掺杂

1. III—V 族化合物半导体中的杂质和缺陷 以GaAs为例



施主杂质

Ga(III)—As(V)

周期表中的VI族元素(Se、S、Te)在GaAs中通常都替代V族元素As原子的晶格位置，由于VI族原子比V族原子多一个价电子。

因此，VI族杂质在GaAs中一般起施主作用，为浅施主杂质。

受主杂质

II族元素(Zn、Be、Mg、Cd、Hg)在GaAs中通常都取代III族元素Ga原子的晶格位置，由于II族原子比III族原子少一个价电子。

因此，II族元素杂质在GaAs中通常起受主作用，均为浅受主。

● 两性杂质

两性杂质是指在半导体中既可作施主又可作受主的杂质。

IV族元素杂质（Si、Ge、Sn、Pb）在GaAs中的作用比较复杂，可以取代III族的Ga，也可以取代V族的As，甚至可以同时取代两者，因此IV族杂质不仅可以起施主作用和受主作用，还可以起中性杂质作用。

例如：

在掺Si浓度小于 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时，Si全部取代Ga位而起施主作用，这时掺Si浓度和电子浓度一致；而在掺Si浓度大于 10^{18} cm^{-3} 时，部分Si原子开始取代As位，出现补偿作用，使电子浓度逐渐降低。

● 中性杂质 （等电子杂质）

III族元素（B、Al、In）和V族元素（P、Sb）在GaAs中通常分别替代Ga和As，由于杂质在晶格位置上并不改变原有的价电子数。

因此，既不给出电子也不俘获电子而呈电中性，对GaAs的电学性质没有明显影响。^(x)

在一定条件下，可以收容一个电子或一个空穴，成为**电子陷阱或空穴陷阱**；对半导体的发光效率有重要的影响作用。

^(x)

同价元素更重要的作用是？

例子：氮化镓（GaN）

The Nobel Prize in Physics 2014

The Royal Swedish Academy of Sciences has decided to award the Nobel Prize in Physics for 2014 to

Isamu Akasaki

Meijo University, Nagoya, Japan
and Nagoya University, Japan

Hiroshi Amano

Nagoya University, Japan

Shuji Nakamura

University of California,
Santa Barbara, CA, USA

“for the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources”



2014

Isamu Akasaki

(*1929)



2014

Hiroshi Amano

(*1960)

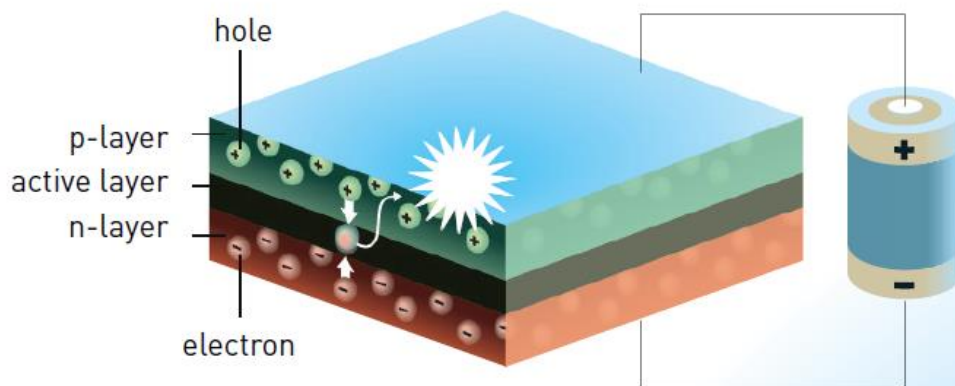
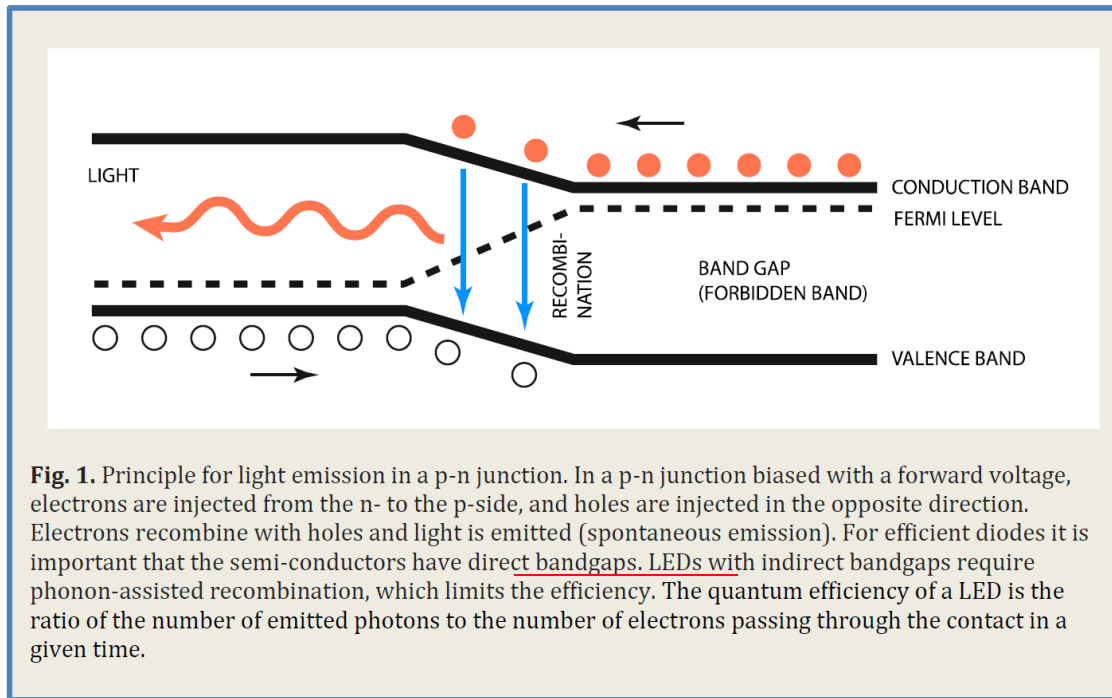


2014

Shuji Nakamura

(*1954)

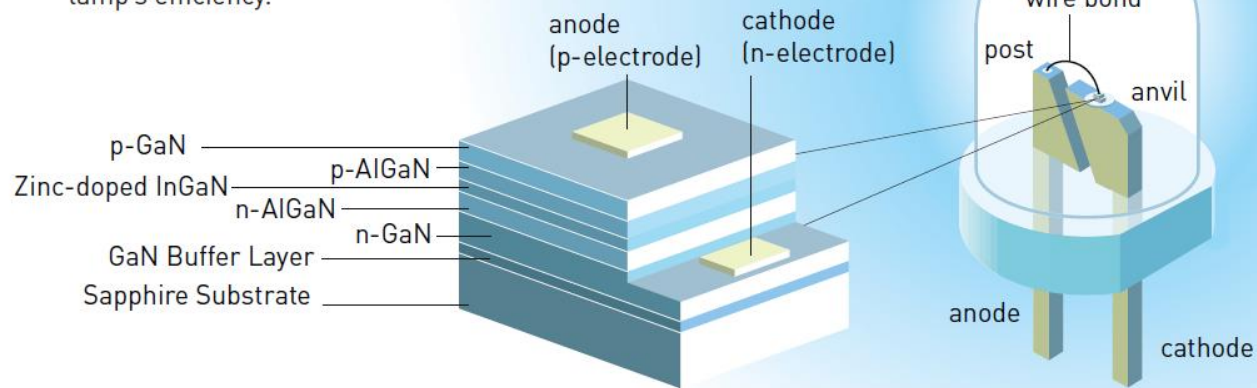
What is LED?



◀ The heart of the LED. A light-emitting diode consists of several layers of semiconducting materials. Electrical voltage drives electrons from the n-layer and holes from the p-layer to the active layer, where they recombine and light is emitted. The light's wavelength depends entirely on the semiconducting material used. The LED is no larger than a grain of sand.

蓝光+荧光粉

Blue LED lamp. The light-emitting diode in this lamp consists of several different layers of gallium nitride (GaN). By mixing in indium (In) and aluminium (Al), the Laureates succeeded in increasing the lamp's efficiency.



三基色混光



Materials Selection for blue LED

Early work on blue LEDs

The step to the emission of blue light proved to be considerably more difficult. Early attempts with ZnSe and SiC, with high indirect bandgaps, did not lead to efficient light emission. The material that enabled the development of blue LEDs was GaN (Gallium Nitride).

Gallium Nitride

GaN is a semiconductor of the III-V class, with Wurtzite crystal structure. It can be grown on a substrate of sapphire (Al_2O_3) or SiC, despite the difference in lattice constants. GaN can be doped, *e.g.* with silicon to n-type and with magnesium to p-type. Unfortunately, doping interferes with the growth process so that the GaN becomes fragile. In general, defects in GaN crystals lead to good electron conductivity, *i.e.* the material is naturally of n-type. GaN has a direct bandgap of 3.4 eV, corresponding to a wavelength in the ultraviolet.

Brief Story of GaN Doping

- GaN crystals were more efficiently produced at the end of the 1960s by growing GaN on a substrate using the **HVPE** technique (Hydride Vapour Phase Epitaxy) .
- A number of laboratories in the United States, in Japan and in Europe studied the growth techniques and **doping of GaN** with the goal of developing **blue LEDs**, but material problems still seemed insurmountable.
- The **surface roughness** was not controlled, the HVPE-grown material was contaminated with **transition metal impurities** and p-doping was **passivated due to the presence of hydrogen, forming complexes with acceptor dopants**.

➤ In the 1970s, new crystal growth techniques, **MBE** (Molecular Beam Epitaxy) and **MOVPE** (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy) were developed.

□ High-quality GaN by MOCVD

Isamu Akasaki: A thin layer (30 nm) of polycrystalline **AlN** was first nucleated on a substrate of sapphire at low temperature (500 °C) and then heated up to the growth temperature of GaN (1000 °C) .

Nakamura developed a similar method where AlN was replaced with a thin layer of **GaN** grown at low temperature

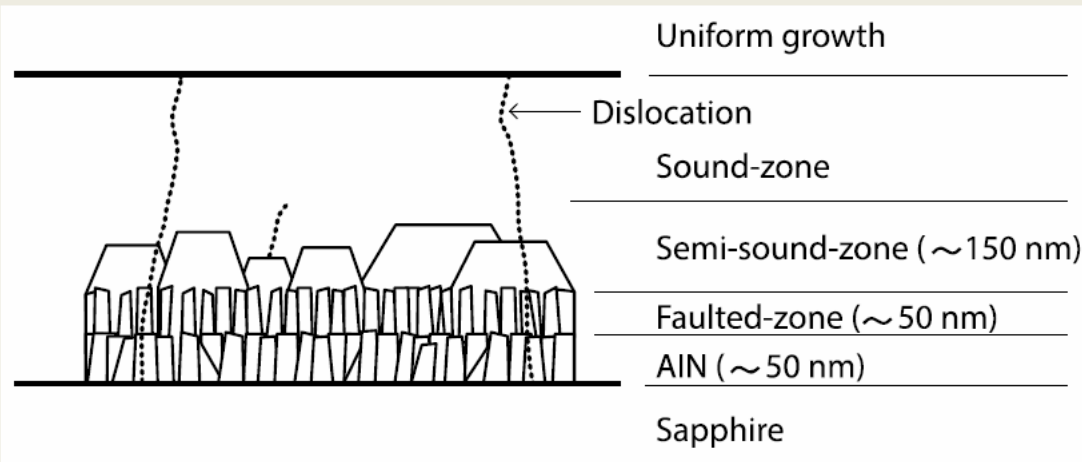
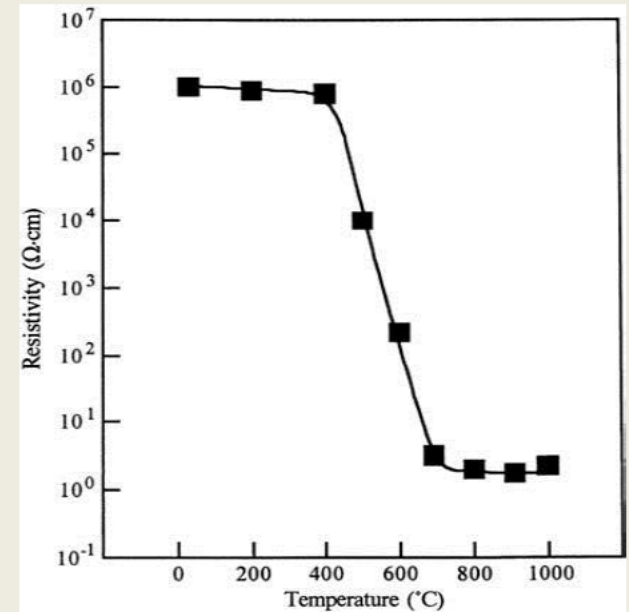


Fig. 2.

a) Growth of GaN on sapphire using an AlN layer [27].



b) Resistivity of Mg doped GaN as a function of annealing temperature [32].

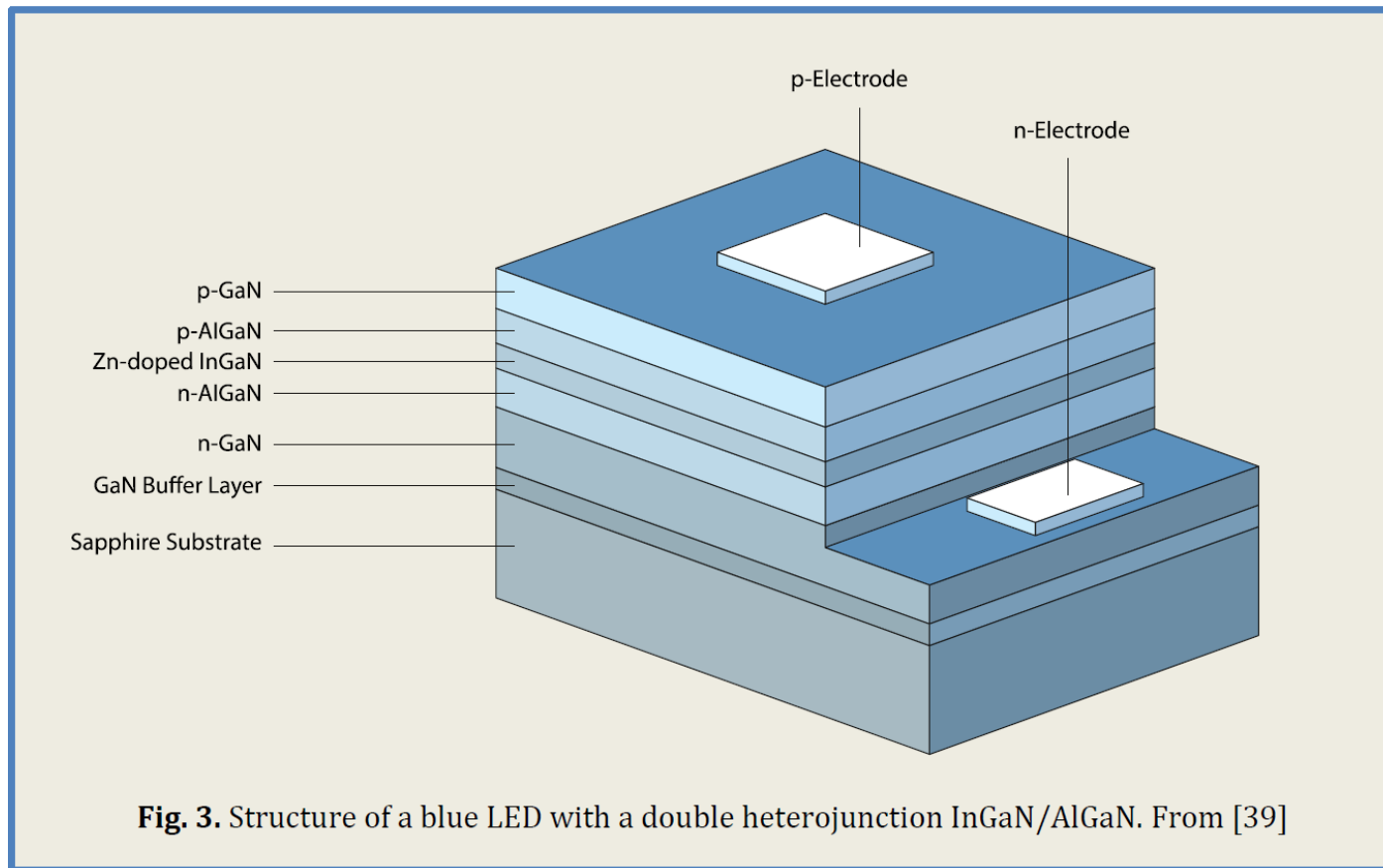
□ Breakthrough of GaN Doping

A major problem for manufacturing p-n junctions was the difficulty to p-dope GaN in a controlled manner. At the end of the 1980s, Amano, Akasaki and co-workers made an important observation; they noted that when Zn-doped GaN was studied with a scanning electron microscope, it emitted more light [29], thus indicating better p-doping. In a similar way, when Mg-doped GaN was irradiated with low energy electrons, it resulted in better p-doping properties [30]. This was an important breakthrough and opened the way to p-n junctions in GaN.

The effect of electron irradiation was explained a few years later, in an article by Nakamura and co-workers [31]. Acceptors such as Mg or Zn form complexes with hydrogen and thus become passive. Electron beams dissociate these complexes and activate the acceptors. Nakamura showed that even a simple thermal treatment (annealing) leads to efficient activation of Mg acceptors.

□ Semiconductor Alloy: AlGaN / InGaN

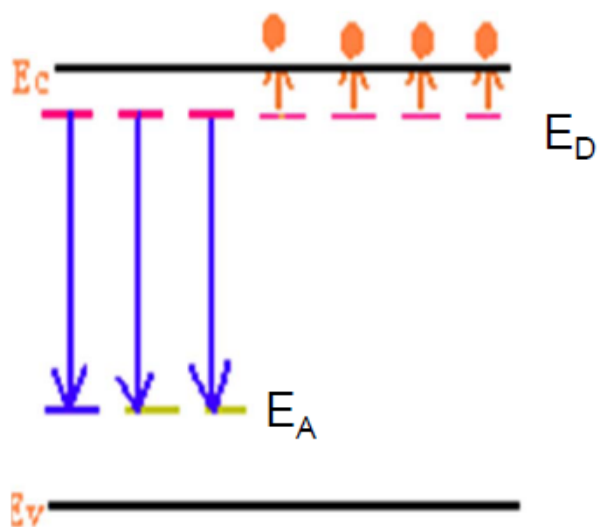
A crucial step in developing efficient blue LEDs was the growth and p-doping of alloys (AlGaN, InGaN), which are necessary in order to produce heterojunctions. Such heterojunctions were realized in the early 90s in both Akasaki's and Nakamura's research groups [34, 35].



（四）杂质的补偿作用

半导体中同时存在施主和受主杂质，施主和受主之间互相抵消，剩余的杂质最后电离，这就是**杂质补偿作用**。

(1) （电离）施主浓度 $N_D >$ （电离）受主浓度 N_A



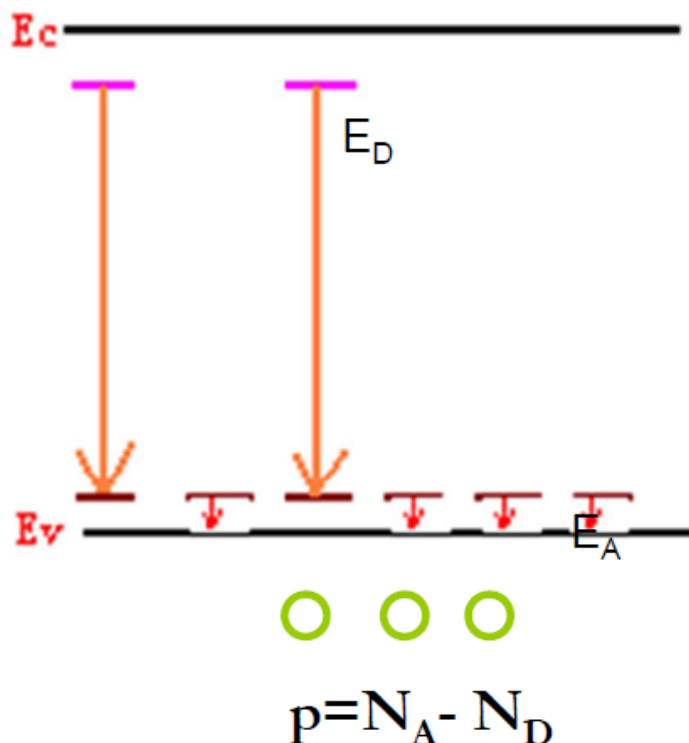
$$n = N_D - N_A$$

因 E_A 在 E_D 之下， E_D 上的束缚电子首先填充 E_A 上的空位，即**施主与受主先相互“抵消”**， E_D 上剩余的束缚电子再电离到导带上。

- 能带图像
- 位型图像（价键）

此时半导体为n型半导体

(2) $N_D < N_A$



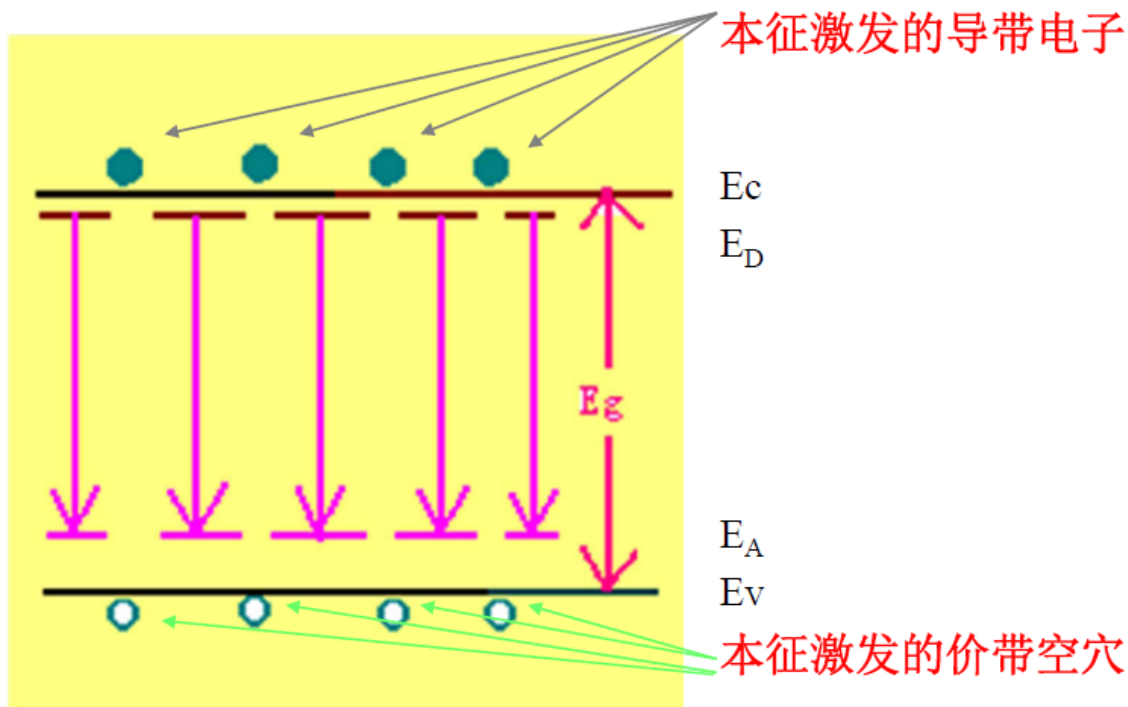
因 E_A 在 E_D 之下， E_D 上的束缚电子首先填充 E_A 上的空位，即施主与受主先相互“抵消”， E_A 上剩余的束缚空穴再电离到价带上。

此时半导体为p型半导体

经过补偿后，半导体中的净杂质浓度称为**有效杂质浓度**。
当 $N_D > N_A$ ，则 $N_D - N_A$ 为有效施主浓度。

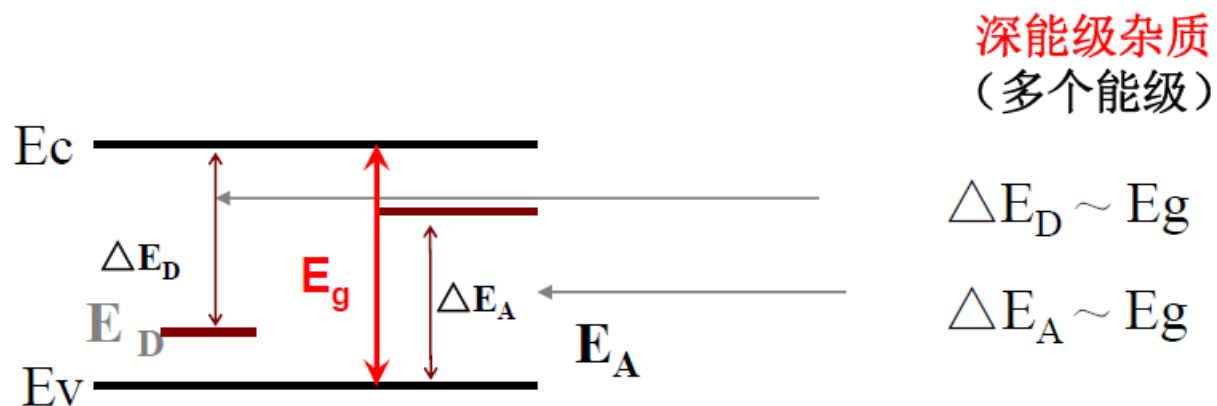
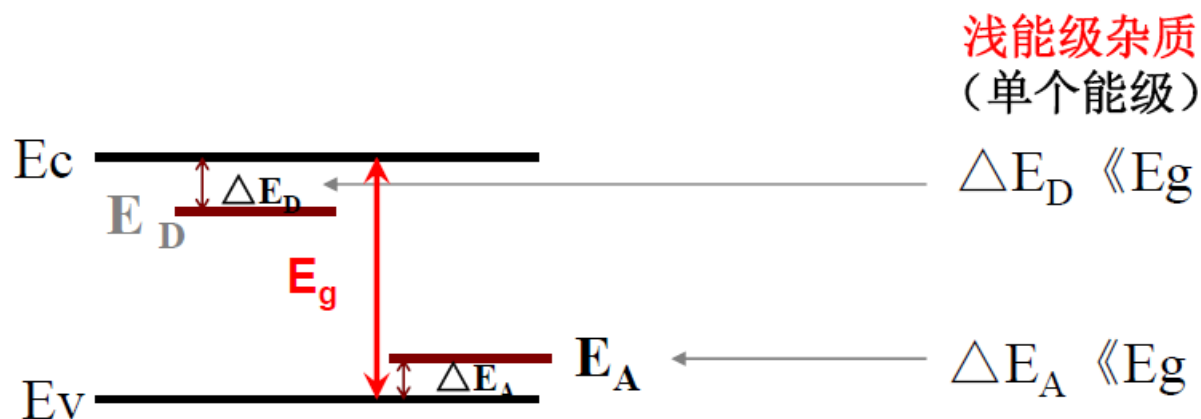
$$(3) N_D \approx N_A$$

杂质的高度补偿，有效载流子浓度等同于本征半导体。

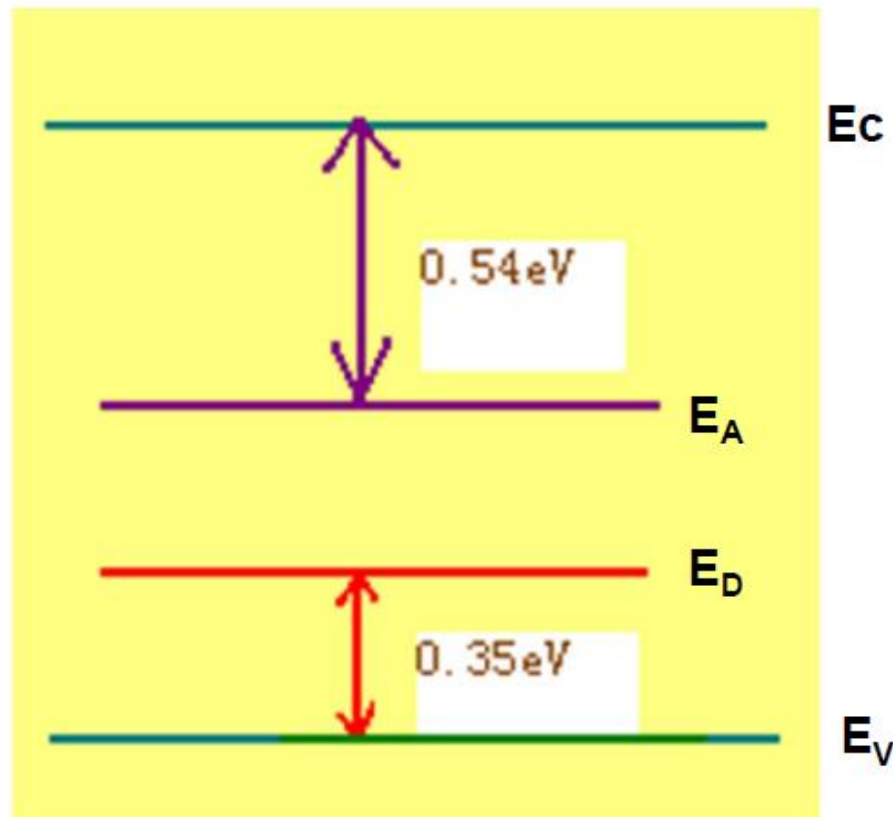


- 杂质补偿对半导体掺杂生长的影响？
- 如何避免？

(五) 半导体中的深能级杂质



Si中的Au



$E_g \sim 1.12\text{ eV}$

（六）重掺杂半导体（简并半导体）

1. 杂质能带

随着杂质浓度的提高，相邻杂质上的基态电子轨道会发生交叠，这时杂质能级将逐渐扩展为一个**杂质能带**。随着杂质的浓度进一步提高，杂质能带宽度也逐渐变宽。

此时，束缚于杂质上的电子将可以在不同杂质之间转移，杂质带会表现出一定的导电性。但与晶体能带中的电子相比，杂质带中电子运动要困难很多。只有在低温下，主带中载流子对电导贡献很小时，杂质带的导电性才能够表现出来。

2. 电离能降低

杂质电子轨道发生交叠意味着当一个电子在某一杂质中心附近运动时，在其轨道范围内还可以出现围绕其他杂质中心运动的电子，这些电子会对该杂质中心的势场产生**屏蔽作用**，使杂质中心对电子的束缚作用减弱，其结果是电离能随杂质浓度的升高而下降。这种现象在杂质浓度超过一定值后才会比较显著。载流子有效质量越小，电离能开始下降的载流子浓度越低。

杂质浓度的进一步提高，杂质中心将不再能够约束电子（或空穴），电离能将过渡为零。一般，我们将电离能开始下降到下降为零这段杂质浓度范围称为**中等掺杂情形**。