

Salute to 张德安

整个信息产业的基础；没有它就没有“这样的”今天，即：会有今天，但不会是这样的；美国最领先。

目录

第一章 半导体的电子状态.....	7
1.1. 半导体定义及其分类	7
一. 什么是半导体.....	7
二. 半导体的分类.....	11
1.2. 能层、能级、电子云、原子轨道、核外电子排布	12
一. 能层与能级	12
二. 电子云与电子轨道	13
三. 核外电子排布规则	14
1.3. 固体结合形式及化学键	14
一. 化学键的定义	15
二. 四种结合方式.....	15
1.4. 典型半导体的晶体结构	16
1.5. 倒格子 布里渊区	16
一. 倒格子.....	16
二. 布里渊区	18
1.6. 半导体电子状态及能带形成	19
1.6.1. 电子共有化运动及晶体能带	19

一. 电子共有化运动	19
二. 能带的形成	19
1.6.2 半导体电子状态	20
一. 自由电子 $E \sim k$ (一维)	20
二. 晶体中电子的状态	20
1.7. 半导体中电子的运动和有效质量	23
1.7.1. 晶体中电子的准经典运动方程	23
一. 运动方程	23
二. 电子的有效质量	24
三. 能带底能带顶电子的 $E(k) \sim k$ 关系	27
四. 能量 E , 速度 v , m^* 关于 k 的图像	28
1.8. 本征半导体导电原理	28
一. 满带电子不导电	28
二. 未满带电子导电	29
三. 空穴导电(近满带)	29
1.9. 回旋共振	31
一. k 空间等能面	31
二. 回旋共振	34
1.10. 杂质和缺陷能级	35
1.10.1. Si 和 Ge 的杂质能级	35
一. 杂质形态/分类	35
二. 施主杂质 施主能级(n 型; V 族)	35

三. 受主杂质 受主能级(p 型; III 族).....	37
四. 浅能级杂质电离能的简单计算.....	40
五. 杂质的补偿作用	41
六. 深能级杂质	42
1.10.2. 缺陷能级	42
一. 正电中心	43
二. 负电中心	44

第二章 半导体中载流子的统计分布..... 44

2.1. 状态密度	44
一. 定义	44
二. k 空间的状态密度	44
三. 能带底或顶附近电子状态密度	45
2.2. 费米能级和载流子的统计分布	47
一. (电子的) 费米分布	47
二. (电子的) 玻尔兹曼分布	48
三. 空穴的费米分布	49
四. 空穴的玻尔兹曼分布	50
五. 热平衡时, 半导体能带中的态密度及量子态、粒子数分布.....	50
六. 导带中电子浓度和价带空穴浓度.....	51
2.3. 本征半导体费米能级、载流子浓度	53
一. 本征费米能级.....	53
二. 本征载流子浓度	55

2.4. 杂质半导体的载流子浓度	55
一. 施主能级上电子分布函数的推导	57
二. 空穴占据受主能级量子态的分布函数	60
三. 杂质能级上的电子和空穴浓度	60
四. n 型半导体载流子浓度 和 费米能级	62
五. p 型半导体载流子浓度	69
2.5. 一般情况下载流子的统计分布	73
一. 含少量受主杂质 n 型半导体($N_A \ll N_D$)	74
2.6. 简并半导体	79
一. 载流子的简并化	79
二. 简并载流子分布	79
三. 简并化条件	80
四. 载流子冻析效应	81
五. 禁带变窄效应	82
第三章 半导体的导电性	82
3.1. 载流子的漂移运动和迁移率	82
一. 欧姆定律	82
二. 漂移速度和迁移率	83
三. 半导体的电导率和迁移率	83
3.2. 载流子散射	84
一. 散射概念及其成因	84
二. 散射类型	85

三. 晶格振动散射	86
3.3. 迁移率与杂质浓度和温度的关系	88
一. 平均自由时间和散射概率的关系	88
二. 电导率、迁移率与平均自由时间	88
三. 迁移率与杂质和温度的关系	89
3.4. 玻尔兹曼方程 电导率统计理论	91
一. 玻尔兹曼方程	91
二. 玻尔兹曼方程求解	92
3.5 强电场下的效应	93
一. 欧姆定律的偏离	93
二. 平均漂移速度与电场强度	94
第四章 非平衡载流子	94
4.1. 非平衡载流子的注入与复合	94
一. 非平衡载流子注入	94
二. 非平衡载流子的复合	95
4.2. 非平衡载流子的寿命	95
4.3. 准费米能级	96
一. 引入准费米能级	97
二. 用准费米能级解释载流子浓度	97
4.4. 复合理论	98
一. 直接复合	98

二. 非平衡载流子的寿命	99
三. 间接复合	99
四. 表面复合	102
五. 俄/欧歇复合	102
4.5. 陷阱效应	102
一. 概念	102
二. 物理模型	103
4.6. 载流子扩散运动	104
一. 稳态扩散方程 (一维)	104
二. 讨论	105
4.7. 载流子漂移扩散 爱因斯坦关系式	106
一. 载流子电流密度 (一维)	106
二. 爱因斯坦关系式 (平衡非简并)	107
4.8. 连续性方程	108
一. 连续性方程 少数载流子的运动方程 (一维)	108

第五章 PN 结 109

5.1. pn 结及其能带图	109
一. pn 结形成工艺及杂质分布特点	109
二. 空间电荷区	110
三. pn 结能带图	110
四. pn 结接触电势差	111
五. pn 结载流子分布	112

5.2.pn 结电流电压特性	112
一.非平衡状态下的 pn 结正偏	112
二.理想 pn 结模型及其电流电压方程.....	113
三.影响 pn 结(的因素).....	115
5.3.pn 结电容.....	115
一.pn 结电容来源.....	115
二.突变结的势垒电容	116
三.线性缓变结的势垒电容.....	117
6.4.Pn 结击穿.....	117
一.定义.....	117
二.分类.....	118

第一章 半导体的电子状态

1.1. 半导体定义及其分类

一.什么是半导体:

字典上的解释为“导电性介于金属和绝缘体之间的材料”——这是一句正确的废话，因为从中得不到什么有用的信息，但似乎也只能这么定义，以成为文学家和数学家他们施加定义强迫症的对象。

1.从电阻率上区分： $R = \rho \frac{L}{S}$ ，于是 $\rho = R \frac{S}{L}$ ，得到电阻率的单位为 $\Omega \cdot m$ 。

金属的 $\rho \in [10^{-8}, 10^{-7}) \Omega \cdot m$; 绝缘体的 $\rho \in [10^{10}, 10^{14}) \Omega \cdot m$, 躲在这两个区间之外的, 一般就是半导体, 但这个范围仍然很宽泛, 比如 Si 的 $\rho \in [10^{-6}, 10^2) \Omega \cdot m$ 、GaAs 的 $\rho \approx 10^7 \Omega \cdot m$, 可见 $10^{-6} \sim 10^7$ 差了 13 个数量级。

2. 从能隙 E_g 上区分: 运用能带理论(是半经典理论)【半经典=半量子半经典】

(1). 能带: 固体物理中多提到的是色散关系, 而且多是声子、格波、原子链的色散关系, 之后在第七章才提到晶体中的电子的色散关系 $\omega - k$ or 能谱 $E - k$ (相比而言对于电子, 说能谱的更常见, 虽然这也等价于其色散关系($\because E - k = \hbar\omega - k$); 可能是因为它更粒子性, 不太那么格波那么波动, 也不像声子是个看不见摸不着的玻色子, 所以 ω 没有太多的现实意义, together with $\omega - k$); 而半导体物理中直接就开始谈晶体中的电子相关事宜, 我觉得不仅是固体物理还是半导体物理, 都很有必要探讨并区分一下电子、声子色散关系, 以及电子色散关系和电子能带的概念的交集之处:

①. 单电子的色散关系在近自由电子近似中采用了量子力学微扰法后, 电子的 $E - k$ 抛物线型能谱/色散关系发生上下劈裂, 出现了禁带, 禁带将原来的连贯允许区域分割为了一条条允带, 允带在不考虑电子填充情况, 即停留在量子力学而不考虑热统计时, 即不需要细分为价带和导带时, 允带即能带; 这种粗略地以“允许的 ΔE 区间”的形式能带说法, 是最粗糙的。

②. 由于“近自由电子”已经暗示了周期性势场的存在, 这意味着电子的色散关系、电子的波函数形式, 电子的能级, 都会相异于自由电子的相应属性; 这就像两个 H 原子成键后形成 H 分子时, 原先被单个 H 原子独(自占)有的电子, 现在变得共有/公有了——这对应着 H 原子的单电子的基态能级, 从原来的一条分裂为了两条一高一低的(对应自旋相同&相反)的能级, 但这两条能级是整个 H 分子体系的, 对应两个电子成键后共同所可能处的状态(反键态、成键态), 所以总数目也没有发生增减; 类似地, 考察 1 个放在 N 个原子组成的晶体的周期性势场中的近自由电子, 正如将一个 H 原子分别先后与 N-1 个原子在实空间上相互靠近并成键, 这样大致也会以 2^{N-1} 形式进行 N-1 次能级分裂。

③. 前两点相结合, 就可看出稍微细致一点的, 晶体中的电子能级结构了: 各个允带中还包括; 或者说这些 2^{N-1} 条细能级受到允带 or 导带的“调制”, 二者相乘的关系, 只不过导带-允带(的一个)周期更长, 以至于分裂后处于禁带中的各条能级消失了, 但处于允带中的密密麻麻的能级能显现。不过这样允许存在的精细能级的数目会减少; 所以也可能是子能级们数目不变地, 比如原处于禁带的子能级通过能级高度的位移移到了允带中, 但保持能级高度的相对排序不变。

③'. 在这个尺度上有更准确的解释, 且它同时可给出比这个尺度更小更精细的物理图像: 周期性边界条件也决定了电子状态的波矢 \mathbf{k} , 在倒空间中的点阵分布上, 与声子/格波波矢 q_l 无异, 于是(一维)晶体中的电子的能谱/色散关系曲线图中, 也有与格波/一维单原子链般的色散关系曲线上的 mnN 个状态点(q_l, ω_l); 并且因此则还有一个特点与之类似: 在第一布里渊区中(电子不像格波那里, 习惯叫的是“重复区形式”), 同一能级高度只对应两个状态($\pm k_l, E_l$), 这非常符合电子因其自旋属性引入的简并度, 即 $g=2s+1=2$ 。

电子的每条色散/能谱曲线有 N 个状态点(k_l, E_l), 而其中每一对/两个等高(E)的状态点($k_{\pm l}, E_l$)= $(\pm k_l, E_l)$, 构成一个子能级(相当于一精细结构谱线), 每个允带中有 $\frac{N}{2}$ 条子能级, 子能级是无限细的; 子能级之间也有“窄窄的禁带们” = =, 这些小禁带们是有限细/宽的。

我们这就相当于一步步显现/还原了一维原子排列的晶体中, 电子“能带”的精细结构: 能带不仅是个大区间, 区间里也有分立的(子)能级, 每条(子)能级相当于一条羊肉串, 串上两颗糖葫芦($\pm k_l, E_l$); 而且虽然每个能级都是“小允带”, 但其上也并非每个横坐标 k 都是允许电子驻留 or 填充的, 只有满足电子色散关系的两个点($\pm k_l, E_l$)才允许某(我们最好不要用某, 因为电子是全能粒子不可区分)两个电子的状态处于其中(a. 这与只允许某(某种声子可以用某, 因为不是全能; 但两个声子只有在非同种时才非全能, 此时才可称某)一种声子处在格波的色散关系点上不同: 1°. 考虑某一状态上的粒子个数 or 种数时, 对电子称“个”数 and “种”数都行, 值都为 2; 而对声子称“种”数时值为 1, 称“个”数时, 数量不确定, 只有当热平衡时, 同一状态上的声子数才 =1, 此时同一种声子=同一个声子。2°. 同一能级上, 若不考虑自旋, 则电子与声子的状态数相同; 但若考虑自旋, 则电子的状态数比声子多 1 倍, 具体是 4:2; 若考虑个数, 则在热平衡时电子数:声子数=4:2, 在非热平衡时, 电子数: 声子数=4:(2·?)。b. 色散关系的相同点: 同一能级高度速度相反的两个电子并不是因为自旋而出现的简并度 2, 这与声子一样, 否则声子同一能级上的状态数就只有 1 了...), 所以“无限细”的“小允带”中, 在横向上也有“无限窄”的“小小允带/位/点”, 它们之间也有“小小禁带/区/段”, 这样一个电子状态(k_l, E_l), 我们接下来有时候称之为(倒空间中的)“小方格”。

(2). 导电现象=存在一部分电子受电场力的作用而做定向运动; 因此要想导电, 必须允许一部分电子的速度、动量和能量发生改变; 由于电子是费米子, 不能全都填充在带中的某个能级上(每个能级有填充上限且上限随能级的高低而不同, 对孤立原子而言, 即 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s$ 等的简并度 2, 2, 6, 2, 6, 10, 2, 6, 2 不同; 对非孤立原子的集合体系, 其各带中也有类似的能级们), 因此当电子分批次将该带的一层层能级全占满

了后，每个电子的运动状态(主要是指能量)便无法改变，它没法与任何其他能级的电子交换能量动量(有点像程序员的 $x=b; b=a; a=x$ ，要实现这样的 swap，要么弹性碰撞(俩电子质量接近也不行)，要么一个电子 b 先退出满带，然后另一个电子 a 跑到该电子 b 原来所在的状态格子里，然后那个 b 电子再回到 a 电子原来所在的倒格子里/能级上；这种交换也很有点“涨落”的意思)，且即使交换了，也在宏观上不会产生净电流。

因此，零温时全满的带，是价带(价带在 0 温以上不一定要全满)；零温时非全满的带，是导带(即使在 0 温以上全满了，只要非零温时非全满，就是导带)；由于内层电子对电流没有贡献，因此内层电子认为都在价带中(但是内层电子所处的价带与价电子所处的价带，一般不是同一个价带：即不论是价带还是导带，以主量子数 n 即 E_n 的相异而分为不同的允带(其实 E_n 也只是个范围，即允带的宽度)；而价电子所在的 n 一般与最近邻的内层电子的 n 差 1，比如 $2s2p3s$ ，所以半导体的价电子所处的价带，其下还有价带们)。半导体的所有价电子在零温时也在价带中，光激发或热激发之后，才越过 E_g 跑到刚开始全空的导带上去，这时会导致价带和导带都非全满，所以价带也可导电；不过价带的非全满与导带的非全满不同，价带是电子多、导带是空能级上的空位多，以至于导带的电子在能级间跳跃时，由于是上方的大面积的空能级上空白的空穴作为背景，因而表现出来是电子的移动；而价带的电子在能级间跳跃时，由于是下方的大面积的满能级上的装有电子的小方格作为背景，因而电子移动到上面的稀少的空能级上的空位上时，本身自己所在的大面积黑(点)背景里也就空出来了白色空方格，这就相当于体现为空穴的逆向移动，反正二者是同时发生的，用谁来代表这个过程都可以；而且正因二者是同时发生的，则只能用其中一个来代表该过程。【但是如果按 n 来分层的话，怕是有点问题：比如 $3s3p4s$ ，按理说 3 号能带还包括 $3d$ ，但 $3d$ 是空的，因此出现了 $n=3$ 的价带在 0 温时非全满的情况，这咋还能称为价带呢。——因此，只可能以对能量更细的分类方式来分允带们，因此应该以 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s$ 的方式来分允带，这样才能使得该理论的各个定义能够自治；不过既然不是单原子体系中的电子，而是多原子/晶体中的电子，因此实际情况比这更复杂】

根据量子力学，可以画出一个空房子的楼阁分布：价带 $\xrightarrow{E_g}$ 导带，导带和价带都是允带，其间是禁带(E_g 所在的范围)；导带能量高于价带，价带顶部/极大值 E_v 的电子需提高 E_g 的能量，其状态 (q, ω) 才能到达导带底部/极小值 E_c ；再根据热统，往房子里装小人(电子)时，在 0K 时，能量低于费米能级 ε_F (零温化学势)的所有价带是全满的。一般来说，对于绝缘体而言，费米能级处于禁带中，对于导体而言，费米能级 ε_F 处于导带中的某个中间高度(非底部也非顶部)。

因此：价带(内层电子都在这里，可能会有部分外层电子在这里，这个带一般是满的；半导体在 0K 时所有电子都在这里) $\xrightarrow{E_g}$ 导带(空或未满，对绝缘体或零温半导体而言是前者，对金属而言是后者，即导带中有许多自由电子)。【 E_g 是不是就是固体物理里的 $2|V_n|$?】

经验上，半导体的 $E_g \in 0.3 \sim 2$ eV；导体的 $E_g \in 3.5 \sim 6$ eV；但有个特殊得比较出名，即 GaN 的 $E_g = 3.43$ eV，不在两个范围内，但它属于半导体；绝缘体的 $E_g > 5.0$ eV。

3. 以电阻率与温度的关系区分：

①. 金属的 ρ 随着 T 的 \nearrow 而 \nearrow ，导电能力下降 \searrow ；

——这是因为，温度 $T \nearrow$ ，自由电子之间，以及自由电子与声子 or 晶格，会相互碰撞，导致 $R \nearrow$ 、 $\rho \nearrow$ 。

②. 半导体温度 $T \nearrow$ 时，导带中的电子数目 \nearrow ，价带中的空穴数目也 \nearrow ，在一定范围内，该效应 $>$ 电子与电子、电子与晶格间的碰撞，所以随着 T 的 \nearrow ， ρ 在 \searrow 。

——本征半导体的载流子浓度/体密度的经验公式： $n_0 = p_0 = \sqrt{N_c N_v} e^{\frac{E_g}{2kT}}$ ，其中 $n_0 = p_0$ 即零温时导带上全空，激发多少电子到导上来，价带上的空穴就产生多少，于是电子和空穴成对产生，导带中的电子浓度 n_0 = 价带中的空穴浓度 p_0 ；此即本征激发。

二. 半导体的分类：

1. 元素半导体：只含 1 种元素，如 Si、Ge。(第一代)

2. 化合物半导体：由 2 种及以上元素构成的半导体。

①. SiC、SiGe，用于高温半导体器件。

②. GaAs(常用)、AlP、GaP，用于高速器件集成电路。(第二代)

③. 宽禁带 GaN，如用于蓝光发光二极管(三原色，很重要！也环保节能。想象一下只有红光和绿光霓虹灯的旧时代，能合成白光是多么令人羡慕的事情。这家伙先开发的是紫外 \rightarrow 蓝光；似乎全世界就他的公司能生产蓝光的半导体；而他开公司的一大原因就是，他极度讨厌支配他的那个公司)。(第三代)

中村修二，这个不擅长考试但做实验和动手能力极强的人，因留赴美学习如何生长出了 GaN 晶体而获得了诺奖，这家伙在教育方面的理念几乎与我一致，他认为在教育制度的问题的严重程度上，中国 $>$ 韩国 $>$ 日本，这正比于人口密度，也是情理之中

的。虽然我是最符合这个教育制度的高度有序的产物，但我的内核是极其反对的，因为这种教育制度本身是不会给任何人带来任何有用的知识或技能的，如果你不想和它的目的作对的话，顺从意味着你得不到任何属于自己的东西，都是他给你的，他给你的分数，他给你的知识，不是你自己的，是被赋予的；其他人都被这个教育制度给扼杀了，失去了创造力甚至学一门学科即失去对一门学科的兴趣，扩展其他的爱好又似乎只是业余且不受其他人看好，这样一来，对任何方向产生不了兴趣，产生了兴趣也无法维持；于是就浑浑终日，为了考试而考试，其他时间就拿去消磨了；想象一下这样培养出来的低质量青年，在接下来的几年里还有部分会读博士，我就感到这些根本没有相应的兴趣也没有在该方面突出的能力的人，上了相应的博士会搞出什么东西。要是我周围都是这样的青年，我还读什么博士，去了那个能级，周围的由人组成的社会生态环境有多少改观？

等你得了诺奖或者有所成就，荣誉博士自然就少不了你了，你也自然少不了众多的荣誉博士，还关心什么博士学位。正如 DFT 密度泛函本来不是但是现在是，开发出来给人吃饭用的一样，工人阶级太多了，我怕我一头栽进去就成为圈子里的茫茫一员。

同样还有一个人，田中耕一，经历也很相仿，一个 2002 化学一个 2014 物理诺贝尔奖；不过这人没那么讨厌日本的教育制度，他也是“东北大学”的学生，只不过是日本的东北大学(emm 美国也有个东北大学，好像都比中国的东北大学厉害？...)；入学检查户口本的时候才发现自己不是父母亲生的，感觉到目前为止的人生都在给木匠父亲帮忙，自己的价值就是个帮工= =，不过这也练就了他喜欢从事机械重复的工作的毅力和兴趣。——谁都想在自己喜欢的领域做即使看上去机械的工作，乐此不疲：比如我这个小小速记员。

赤崎勇和天野浩这对师生相对于中村修二就是擅长考试的学霸了。他们三都在蓝光半导体方面获得了 2014 年诺贝尔物理学奖。

1.2.能层、能级、电子云、原子轨道、核外电子排布

一.能层与能级：

这种思想相较于原子物理里的壳层、支壳层等比较细化的观念，只考虑能量，且比较方块化，像大房子里的小房间一样，虽然看上去不那么专业，似乎还是有点用的，就当是从另一个角度认识：实用。

1.能层/主壳层：即 E_n ，由主量子数 n 支配的，有一定厚度/宽度的，相互之间有一定间隔/带隙/禁带的，能量区域/区间；用K,L,M,N,O,P,Q表示。

——在多电子的孤立原子体系中才有所体现，电子们分别在这些能层里；但即使没有电子，按理说这些能级也应该是“在那里空空荡荡地存在着”，因为如果要填充电子必须按照这样的规则填充，因此客观上这样的分区也是无形地存在于那里。

2.能级(电子亚层)/支壳层：即 $E_{n,l}$ ，由主量子数 n 与角量子数 l 共同支配，即同一能层(主壳层)中，也分立地存在着不同的能级，他们宽度更窄(各电子/各电子轨道(的能量)在其中几乎完全简并?)，且相互之间也有间隔/能量禁区；用s,p,d,f,g,h表示。

3.各能层能级可容纳的电子数及其分布：

能层(n)	1	2	3	4	5	6	7
符号	K	L	M	N	O	P	Q
能级(l)	1s	2s2p	3s3p3d	4s4p4d4f	5s5p5d5f5g	6s6p6d6f6g6h	7s
可容纳电子数	2	2,6	2,6,10	2,6,10,14	...,2(2l-1),...	$2n^2$	

二.电子云与电子轨道

1.电子云：电子在核外空间的概率(密度随坐标的)分布，描述电子在核外运动特征的图像(只能提取出特征(点)，没法具体)。

2.电子轨道：电子云的轮廓图， $\iiint_{V_0} \rho(r) \cdot dV = 90\%$ 的同时(仅此一点的话，会有太多形状和体积的 S_0 能满足之，还需进一步限制)，保证 V_0 所对应的 S_0 具有与相应电子云的对称性相符合的对称性，能描述电子云的轮廓特征(这相当于对称的地方下降的厚度是一样的，相当于在整体上缩小/下沉/剥皮了，有点等温面、等高面的意思)。此时的二维曲面 S_0 即电子轨道。【张老师说原子轨道，多电子原子轨道就不止一条了，所以最好说成电子轨道】

①.s能级电子轨道：ns均只有1个轨道，球对称，且轨道面积随 $n \nearrow$ 逐渐变大；

②.p能级电子轨道：np均有3条轨道，哑铃/纺锤(生物纺锤体)形，三个轨道能量相等，两两垂直；

③.d能级电子轨道：nd均有5个轨道，难画，但也对称。

三. 核外电子排布规则

1. **能量最低原理**：为使整个原子能量最低，依 $1s2s2p3s3p4s3d4p5s$ 来排，张老师说这是实验测得的，不过看上去除了 $n+0.7l$ 之外，仍挺有规律的= =。

2. **泡利不相容原理**：一个电子轨道最多容纳 2 个电子。

泡利数学太好，高中毕业就能看懂广义相对论，但正因如此，也打压了不少人，说这也不行那也不行，比如他说杨振宁规范场论中的质量哪去了...；他晚年比较后悔，58 岁就去世了。

3. **洪特规则**：①. 电子排布在同一能级时，总是先分别单独霸占单个轨道，且各个轨道中的单电子自旋方向(尽可能)相同。【这是量子力学的结论/可由量子力学证明，这可使体系能量最低，所以可包含在能量最低原理里；即 1. 是对能级能量的排序，3. 的这第一点是对能级内部，不同电子分布，所对应的能量，的排序】

①'. **特例**：任何一个电子轨道，在全充满 s^2, p^6, d^{10}, f^{14} 、全空 s^0, p^0, d^0, f^0 、半满 s^1, p^3, d^5, f^7 时，能量也较低；但在元素周期表中靠下的元素，特别是镧系和锕系元素，没有几个符合洪特规则之①'. **特例**的。【这在 1. 中没有体现出来】

②. **更详细地、能级“内部的内部”的排序**：对于多个价电子，其电子组态所 LS 耦合出的原子态(只考虑未充满壳层的电子们，且从能量低到能量高地，两个两个地耦合： $abcd=Bcd=Cd=D$)仍不止 1 个，而这些原子态又不是简并的(而且一般而言，两两间没有一对是简并的：除了氢原子?)，因此对应地还会从同一个电子组态/同一能级上，继续分裂出多个子能级，因此它们(间)的能量排序规则，也称为洪特规则：**S** 大的能量低 > **L** 大的能量低 > **J** 大的能量低(反序 | > 半满) or **J** 小的能量低(正序 | ≤ 半满)。

1.3. 固体结合形式及化学键

《化学键的本质》——Linus Carl Pauling 莱纳斯·鲍林，乍一看这人的名很像 Linux，这人的姓又很像 Wolfgang E. Pauli 泡利(我高中时能看懂狭义相对论，这家伙高中时连广义相对论都能看懂...要是中式体制能给我更大的自由，那谁也拦不了年轻的我了= =)；两个神明的结合体，还真获了 2 个诺贝尔奖：和平奖和化学奖。

这人本来是搞化学的，不过原子物理、量子力学功底比较深厚，就把量子力学拿去解释化学键了，比如 CH_4 的 sp^3 杂化轨道。

世人对他有两点争论：一是他提出的共振论(这个最开始还比较受欢迎，但自从斯大林和他那个伪生物学家开始捣乱...); 二是他主张大剂量服用维生素 C(不过他确实活了 93 岁; 虽然不知道是不是“因此”活到 93 岁的)。

一. 化学键的定义

原子通过相互作用结合成具有稳定结构的固体时，能量取极小值(二者互为充要条件)。这种相互作用叫化学键。【比如 DFT 理论本身是一帮(固体)物理学家搞出来的，结果其理论+软件，倒是帮许多化学家解决了饭碗的问题，于是给的是化学诺贝尔奖】

二. 四种结合方式

固体物理中是 5 种，这里差了 1 个氢键。

1. **离子键**：一种原子上的价电子，转移到另一种原子轨道上，形成正负离子；这种正负离子通过静电作用，形成的化学键。

①. 特点：无饱和性、无方向性。

②. 所有离子键都有共价成分。

③. 离子性由电负性差决定。

2. **共价键**：由于原子相互接近时，原子轨道相互重叠，原子间通过共用自旋相反的电子对，形成的化学键。

①. 特点：方向性，饱和性。

3. **金属键**：金属中的自由电子把金属离子吸引并约束在一起，本质是静电作用。

①. 无饱和性，无方向性

②. 无固定的键能

4. **范德瓦尔斯键**：依靠偶极矩相互作用成键。【比化学键弱 1~2 个数量级】

1.4. 典型半导体的晶体结构

1. 金刚石型(元素半导体)

正四面体四个顶点与体心成键；或描述为：两个面心立方，沿着对角线平移四分之一，嵌套而成。

2. 闪锌矿(化合物半导体)

III-V: GaAs、InP、AlAs;

II-VI。

3. 纤锌矿(化合物半导体)

III-V: GaN。

1.5. 倒格子 布里渊区

一. 倒格子

本身是研究晶体结构的人，为了方便而引入的倒格子。且坐标空间通过傅里叶变换转换为倒格子、状态空间(k 空间)。

1. 周期性势场的傅里叶展开

根据《数物》中复数形式的傅里叶级数，有：对于最小正周期为 $2l$ 的 $f(x)=f(x+2l)$ ，满足 $f(x)=\sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k e^{i\frac{k\pi x}{l}}$ ， $c_k=\frac{1}{2l} \int_{-l}^l f(x) \cdot e^{-i\frac{k\pi x}{l}} \cdot dx$ 。【《信息光学》中，comb 函数的傅里叶级数也用到了它】

则根据 $V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r}+\mathbf{R}_l)$ ，可知势函数的最小正周期为 $2l=|\mathbf{R}_{l+1}-\mathbf{R}_l|=|step(x-x_0)\mathbf{a}_1 + step(y-y_0)\mathbf{a}_2 + step(z-z_0)\mathbf{a}_3|$ 。7 个方向上分别有不同的最小值？甚至无穷个方向上都有最小的值？——不不不，应该是在 3 个正格矢方向上分别有 $2l_1=a_1$ 、 $2l_2=a_2$ 、 $2l_3=a_3$ 。

1.5.倒格子 布里渊区 | 一.倒格子

于是，根据《数物》中多重傅里叶积分所对应的多重傅里叶级数，有级数形式的（不能称作“离散的”，那是与采样有关的新的名词和新的含义了，即 DFT 离散傅里叶变换，其缩写与密度泛函 theory 一模一样=） $V(\mathbf{r})$ 的傅里叶级数展开：

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n_x, n_y, n_z = -\infty}^{\infty} c_{n_x, n_y, n_z} e^{i\left(\frac{n_x \pi x}{l_x} + \frac{n_y \pi y}{l_y} + \frac{n_z \pi z}{l_z}\right)} = \sum_{n_x, n_y, n_z = -\infty}^{\infty} c(n_x, n_y, n_z) e^{i \frac{\pi}{l} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}$$

$= \sum_{n_x, n_y, n_z = -\infty}^{\infty} c(\mathbf{n}) e^{i \frac{\pi}{l} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}$ ，然后再代入 l ？——不不不，既然 l 已经被分为了 l_1 、 l_2 、 l_3 ，则也就提不出来公因子了。【复数形式的傅里叶级数与傅里叶积分一样，其 e 指数为正】

所以最好刚开始就代入 l ，即有 $\sum_{n_x, n_y, n_z = -\infty}^{\infty} c_{n_x, n_y, n_z} e^{i\left(\frac{n_x \pi x}{l_x} + \frac{n_y \pi y}{l_y} + \frac{n_z \pi z}{l_z}\right)} = \sum_{n_x, n_y, n_z = -\infty}^{\infty} c(n_x, n_y, n_z) e^{i\left(\frac{2n_x \pi}{a_1} x + \frac{2n_y \pi}{a_2} y + \frac{2n_z \pi}{a_3} z\right)}$ ，而根据《固体物理》中简立方晶胞的正空间点阵→倒空间点阵三基矢的推导的启发，有 $(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) = (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$ ，对应的倒格子基矢为 $(\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) = \frac{2\pi}{abc} (bc\mathbf{j} \times \mathbf{k} \ \mathbf{c}\mathbf{k} \times \mathbf{i} \ \mathbf{a}\mathbf{i} \times \mathbf{j}) = \left(\frac{2\pi}{a} \mathbf{i} \ \frac{2\pi}{b} \mathbf{j} \ \frac{2\pi}{c} \mathbf{k}\right)$

于是继续有 $\sum_{n_x, n_y, n_z} V(n_x b_1, n_y b_2, n_z b_3) e^{i[(n_x b_1)x + (n_y b_2)y + (n_z b_3)z]}$
 $= \sum_{K_x, K_y, K_z} V(G_x, G_y, G_z) e^{i[G_x x + G_y y + G_z z]} = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$ （其中 \mathbf{G} 是倒格矢，其起点和终点都落在倒空间格点上；这里的 $\mathbf{G} = \mathbf{G}_n$ 、以及接下来的 $\mathbf{R} = \mathbf{R}_l$ ，均沿用了《固体物理》中的写法，这里之所以没有用 K_x, K_y, K_z ，是因为这里是倒原胞的三基矢系数，而不是倒晶胞的三基矢系数，所以倒格矢也没用 \mathbf{K}_h ）。其中 $V(\mathbf{G}) = \frac{1}{(2l_x)(2l_y)(2l_z)} \int_{-l_x}^{l_x} \int_{-l_y}^{l_y} \int_{-l_z}^{l_z} V(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\left(\frac{n_x \pi x}{l_x} + \frac{n_y \pi y}{l_y} + \frac{n_z \pi z}{l_z}\right)} \cdot dx dy dz = \frac{1}{\Omega} \int_{-\frac{a_1}{2}}^{\frac{a_1}{2}} \int_{-\frac{a_2}{2}}^{\frac{a_2}{2}} \int_{-\frac{a_3}{2}}^{\frac{a_3}{2}} V(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \cdot d^3 \mathbf{r}$ ，从这里/数物自带的积分上下限，也预示了布里渊区们得以倒格子格点为中心和原点，且具有关于该点的中心对称性。

再根据 $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$ ，有 $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = \sum V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)} = \sum V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l} = \sum V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = V(\mathbf{r})$ ，于是 $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l} = 1$ ，得到 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l = 2\pi$ ，而由于 \mathbf{R}_l 为正格矢，那么能与正格矢有如此关系的，必然是倒格矢，所以 $\mathbf{G} = \mathbf{G}_n$ （ \mathbf{G}_n 是原胞的倒格矢， \mathbf{K}_h 是晶胞的倒格矢），于是 $V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_n} V(\mathbf{G}_n) e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} = \sum_n V_n e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}}$ 。

设晶面法向量方向的最短倒格矢长度 $OP = \rho = |\mathbf{K}_h|$ ，则它与晶面间距 d 有如下关系 $\rho d = 2\pi$ ，于是 $|\mathbf{K}_h| = \frac{2\pi}{d}$ ， $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{K}_h}{|\mathbf{K}_h|}$ 。【固体物理里有详细推导以及其真实、确切含义】

2.正格子与倒格子的关系

设原胞基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 。 $\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ 。 \mathbf{R}_l 即 \mathbf{R} 为坐标空间正格矢。

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega}; \quad \Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3). \quad \Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}.$$

$\mathbf{G}_n = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$ 。 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ 、 $\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{G}_n = 2\pi(l_1 n_1 + l_2 n_2 + l_3 n_3) = 2\pi \sigma_{ln}$ ， \mathbf{G}_n 即 \mathbf{G} 为状态空间倒格矢，这实际上就是固体物理中的 $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi S_j$ 。【 σ_{ln} 为与 l 和 n 有关的整数，即固体物理中的 S_j ，不过要比 S_j 更好，因为 S_j 只与 \mathbf{R}_j 有关；还有一点区别，就是这里是原胞的，那里却是晶胞的，因此这里的 $\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{G}_n$ 对应那里的 $\mathbf{R}_j \cdot \mathbf{K}_h$ ；张老师在这里用的是 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ 作为系数，而不是 n_1, n_2, n_3 。诶，符号不统一是真的要让后来人遭罪受的】

固体物理中， $()$ 为晶向指数， $[]$ 为晶面指数， \angle 为两个矢量的夹角， $\{\}$ 为点阵/点集。

二.布里渊区

1. **定义**：在倒易点阵中，以某一格点为坐标原点，作所有倒格子的垂直平分面，倒易空间被这些平面分成许多包围原点的区域，这些被分隔开的区域就是布里渊区。

2. 几种典型的布里渊区

①. 一维格子： $\mathbf{b} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{i}$ ， $q \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ 。

②. 二维格子： $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a_1} \mathbf{i}$ ， $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a_2} \mathbf{j}$ 。（正空间原胞为正方形 $a_1 = a_2 = a$ 或长方形）

证明：令长方体格子 $c=1$ ，并将晶胞替换为原胞来描述：

$$(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) = (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*) = \frac{2\pi}{ab} (b\mathbf{j} \times \mathbf{k} \quad a\mathbf{k} \times \mathbf{i} \quad ab\mathbf{i} \times \mathbf{j})$$

$$= \left(\frac{2\pi}{a} \mathbf{i} \quad \frac{2\pi}{b} \mathbf{j} \quad 2\pi \mathbf{k} \right).$$

1.6.半导体电子状态及能带形成

1.6.1.电子共有化运动及晶体能带

一.电子共有化运动

同一种原子并排，靠近时能量相近的轨道重叠，重叠部分电子共有。共有化运动主要说的是外层电子。

二.能带的形成

1.孤立原子能级 (以 1s 2s 2p 为例)

2.4 个原子的能级分裂 (1s 2s 2p)

孤立原子能级，4 个原子的能级，单独来说本身都是简并的，且相同的；在一定的距离 r 之内，4 个原子对于某能级成为一个体系，且该能级分别分裂成 4 个子能级；随着原子间距离的减小，剩下的一些能级依次分别分裂成 4 个子能级，同时这 4 个原子对于这些能级也成为一个多电子体系。【数学/量子力学上，某个能级的波函数分裂成 4 个子波函数线性组合】

①.对于同一个母能级，4 个子能级随着 r 的减小，分裂程度越高；

②.越高的能级，随着 r 的减小，分裂得越早；

③.越高的能级，分裂的子能级之间越宽；

3.原子能级分裂成能带 (1s 2s 2p)

④.同一能级的 4 个子能级之间，是允带；母能级之间，是禁带。

【虽然量子力学在数学上不完备，但是对现实生活贡献巨大，人们不得不承认。

黎曼几何若没有参与广义相对论的构建，人们也不会搭理这样的纯粹的数学工作，算行星和炮弹轨道，牛顿力学+欧几里得几何就够了。

所以数学、物理，都需要为人类进步贡献，才能被历史铭记。】

例：金刚石能带示意图

1°.孤立的某个 C 原子：2p: 6N 状态, 2N 个电子; 2s: 2N 个状态, 2N 个电子。

2°.两个 C 原子成键后：sp 轨道杂化, 两个能带间有交叠、有通道。

3°.两个能带分别有 4N 个状态, 一共装 4N 个电子。

4°.但 4N 个电子都在下面的能带中, 上面的允带中, 虽也有 4N 个状态, 但没有电子。是典型的半导体。

1.6.2 半导体电子状态

一.自由电子 $E \sim K$ (一维)

1.自由电子的波函数

$$\psi(x) = A \cdot e^{ikx}, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x), \quad p = \hbar k, \quad v = \frac{\hbar k}{m}, \quad E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad E \sim k.$$

二.晶体中电子的状态

1.周期性势场

①.独立原子(核)势函数, $V(r) \propto \frac{1}{r}$, $V_{\max}(r) = 0$, $V(r)$ 取值分立; 局域化运动。

②.近距离原子交叠势函数; 共有化运动。

③.一维晶体势函数; 共有化运动。 $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = V(\mathbf{r})$ 。

2.(晶体中)电子的能带关系 $E \sim k$

(1).布洛赫函数

由于 $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = V(\mathbf{r})$, 则(波函数/解所满足的周期性)边界条件为 $\psi_k(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} U_k(\mathbf{r})$
以及 $U_k(\mathbf{r}) = U_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$;

这是通过解薛定谔方程 $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi_k(\mathbf{r}) = E_n\psi_k(\mathbf{r})$ ，并代其通解入边界条件，得到的布洛赫函数(固体物理中有详细的推导)。

(2).布洛赫函数特性

①.共有化运动 $|\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)|^2 = |\psi_k(\mathbf{r})|^2$ ， $\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = e^{ik \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)} U_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = e^{ik \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)} U_k(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{R}_l} \psi_k(\mathbf{r})$ ，得证。

②.同一个能带中， $E_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) = E_n(\mathbf{k})$ 。

证明： $\psi_k(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} U_k(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) \cdot \mathbf{r}} [U_k(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}}] = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) \cdot \mathbf{r}} U_{\mathbf{k} + \mathbf{K}_h}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k} + \mathbf{K}_h}(\mathbf{r})$ 。

不太数学的物理证明；比如狄拉克“物理地”创造了delta函数，之后才被格罗腾迪克证明和规范化、拓展了。

③. $E_n(-\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$ ，起源于色散关系 $\omega - q$ 是个偶函数，左边乘以 \hbar 即可(注意不是两边乘以 \hbar ，因为 q 就是 k ；再乘的话就变为动量 p 了)。【 E 与 t 因 $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ 而联系起来，所以 E 关于 k 的对称，即时间反演对称？】

若 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ 为实的，(算符是力学量，所以也能称虚实)，则
 $\hat{H}\psi_{nk} = E_{nk}\psi_{nk}$ 、 $\hat{H}\psi_{nk}^* = E_{nk}\psi_{nk}^*$ ，由于 $U_{nk}(\mathbf{r}) = U_{n,-k}(\mathbf{r})$ ，所以
 $\psi_{nk}^*(\mathbf{r}) = e^{-ik \cdot \mathbf{r}} U_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i(-k) \cdot \mathbf{r}} U_{n,-k}(\mathbf{r}) = \psi_{n,-k}(\mathbf{r})$ ，于是 $\hat{H}\psi_{n,-k} = E_{nk}\psi_{n,-k}$ ，因此 $\psi_{n,-k}$ 与 ψ_{nk} 这两个本征函数共享同一个本征值 E_{nk} ；又因 $\hat{H}\psi_{n,-k} = E_{n,-k}\psi_{n,-k}$ ，对比可得
 $E_{n,-k} = E_{nk}$ ，即 $E_n(-\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$ 。

1°.布洛赫函数中， k 只能取实数，否则会出现衰减因子。

2°.平面波因子(相因子) $e^{-ik \cdot \mathbf{r}}$ 描述电子在各原胞之间的运动(相位变化)。

3°. $U_k(\mathbf{r})$ 描述的是电子在原胞中的运动，是局域性的，局域化运动。

3.周期性边界条件(波恩-卡曼/冯·卡门)

①.边界条件决定 k 只能分立取值。

设晶体平行六面体 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 方向上分别有 N_1, N_2, N_3 个原胞，则总原胞数为 $N = N_1 N_2 N_3$ 。

$\psi_{nk}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = \psi_{nk}(\mathbf{r})$, $j=1,2,3$, 这就是 B-K 条件, 《固体物理》中一维单原子链部分的它是这里的它的子集, 即不一定要是边上的, 就连中间任何一个位置, 加上某方向上的一个空间周期, 也回到原值。

将三维的布洛赫函数代入三维的 B-K 条件, 就会得到三维的 \mathbf{q}_l 的分立取值 $e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j)} U_k(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} U_k(\mathbf{r})$, $e^{i\mathbf{k} \cdot N_j \mathbf{a}_j} = 1$, $\mathbf{k} \cdot N_j \mathbf{a}_j = 2\pi l_j$ 。【注意: 大写的 L 才是该方向上的原子链长度, 即 $L_j = N_j a_j$; 小写的 l_j 不论是在《固体物理》中, 还是在《半导体物理》中, 都是像 S_j 一样指的是整数; 不过后面我们的扩散长度好像就用的是小写的 $l_p \dots$ 】

设 $\mathbf{k} = \mathbf{q} = \mathbf{q}_l = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$ (注: 这与 \mathbf{G}_n 不同, \mathbf{G}_n 中的 n_1, n_2, n_3 取的是整数; 这下 \mathbf{R}_l 、 \mathbf{q}_l 、 \mathbf{G}_n 就用完了 lmn 这个组合了 = =; 不过之后在改变基矢(长度)后, \mathbf{q}_l 的基矢系数仍是用 l_1, l_2, l_3 表示的, 这就与 \mathbf{R}_l 冲突了 = =, 所以要保留 \mathbf{q}_l 的话, 则 \mathbf{R} 就不能用 \mathbf{R}_l 了, 看样子我们幸好没有在固体物理中因 \mathbf{R}_l 的出现而丢掉 $\mathbf{R}_j = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ 这个表达式; \mathbf{q}_l 相对于《固体物理》第二页中的各个 $\mathbf{R}_l, \mathbf{G}_n$ 等, 是第一个倒原胞以内的、且分立式的倒格矢。像 $\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_a$, 都是正原胞内的连续变化的格矢。或许没有 B-K 条件限制的 \mathbf{q} , 才可能是倒原胞内连续变化的倒格矢, 否则一般不谈倒格矢内的连续变化的倒格矢), 则由于 $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$, 则 $\mathbf{k} \cdot N_j \mathbf{a}_j = m_j N_j 2\pi$ 。

二式相结合, 有 $m_j N_j = l_j$, 于是 $m_j = \frac{l_j}{N_j}$ 只能取分立的值。

则 $\mathbf{q}_l = \frac{l_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \mathbf{b}_3$, 也只能取分立的值, $E(\mathbf{k})$ 即 $\hbar \omega(\mathbf{q}_l)$ 也只能取分立的值。——这相当于就解释了三维的色散关系 $\omega - \mathbf{q}$ 中只能取离散点, 以及二者 \mathbf{q}_l 、 ω_l 随 l 的分立取值。

②. 重新写为 $\mathbf{q}_l = l_1 \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} + l_2 \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} + l_3 \frac{\mathbf{b}_3}{N_3}$, 可见倒空间的倒原胞基矢 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, 在倒原胞中变为了 $\frac{\mathbf{b}_1}{N_1}, \frac{\mathbf{b}_2}{N_2}, \frac{\mathbf{b}_3}{N_3}$; 前者 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 是整个倒空间的基矢, 即倒格子 $\mathbf{r}_j^* = \mathbf{r}_0^* + \mathbf{G}_n$ 的基矢, 而后者 $\frac{\mathbf{b}_1}{N_1}, \frac{\mathbf{b}_2}{N_2}, \frac{\mathbf{b}_3}{N_3}$ 是一个倒原胞内部的 \mathbf{q}_l 点阵的基矢。

于是在倒原胞中, \mathbf{q}_l 的分量 $q_{lx} = q_{lx}, q_{ly} = q_{ly}, q_{lz} = q_{lz}$ 的可取值数(之所以这么写, 参考《固体物理》p41), 分别等于 $\frac{b_1}{(\frac{b_1}{N_1})}, \frac{b_2}{(\frac{b_2}{N_2})}, \frac{b_3}{(\frac{b_3}{N_3})}$ 即 N_1, N_2, N_3 ; 则 \mathbf{k}/\mathbf{q}_l 的代表点数(每个 \mathbf{q}_l 既代表了一个 \mathbf{q}_l 格子, 也即代表了一种 \mathbf{q}_l 状态), 即 l 的可取值数 = 晶体中的总原胞数 N 。

则一个 \mathbf{k} 或 \mathbf{q}_l 在倒空间中所占体积 $\omega = \frac{b_1}{N_1} (\frac{b_2}{N_2} \times \frac{b_3}{N_3}) = \frac{\Omega^*}{N} = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V}$, 这相当于是倒原胞中, \mathbf{q}_l 点阵中的一个 “ \mathbf{q}_l 原胞” 体积; 每个倒原胞状态数(\mathbf{k} 代表点数) $N = \frac{\Omega^*}{\omega}$ 。

4.(晶体中的电子)能带图 $E_n(\mathbf{k}) - \mathbf{k}$

①.克龙尼克-潘纳模型(Kronig-Penny): $P \frac{\sin(a\alpha)}{a\alpha} + \cos(a\alpha) = \cos(ka)$, $\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 。

②.微扰法(紧束缚近似): $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_n' \frac{2m|V_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2(k - \frac{2\pi n}{a})}$ 。 【半导体和金属都是晶体? 不过半导体物理经常讨论的是半导体, 固体物理里经常说的是金属, 但能带理论是通用的, 因为半导体和金属都是晶体...】

先画自由电子的抛物线, 再在第一第二第三布里渊区的边界处上下分裂, 上下分别分裂为 $n=3$ 、 $n=2$ 、 $n=1$ 这 3 条允带, 每条允带都有自己的几条分立的能级(简约区形式), 再用同一能带下的 $E_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) = E_n(\mathbf{k})$ 定律(在晶胞中是它, 在原胞中是 $E_n(\mathbf{q}_l + \mathbf{G}_n) = E_n(\mathbf{q}_l)$; 按理说应该只有后者即原胞的情况, 因为晶胞的 N 和 $N_1 N_2 N_3$ 有问题)进行平移复制, 同一横向的各个纵向 q 处, 局部看上去像是一条条关于布里渊区边界线对称的“偶函数”(扩展区形式)。

若只看第一布里渊区, 则即: 重复区形式。

5.导体、半导体、绝缘体的能带

绝缘体: 价带(非 0 K, 该带上各个能级也几乎全满) $\xrightarrow{E_g \text{较大}}$ 导带(非 0K 也几乎全空); 半导体: 价带(0K, 该带上各个能级都有电子, 全满) $\xrightarrow{E_g \text{较小}}$ 导带(非 0K 有电子); 导体: 价带(非 0 K, 该带上各个能级也几乎全满) $\xrightarrow{E_g \text{居中}}$ 导带(0K 也有较多电子)。

1.7.半导体中电子的运动和有效质量

1.7.1.晶体中电子的准经典运动方程

一.运动方程

一维电子的群速度/平均速度 $v(\mathbf{k}) = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$, 三维电子的群速度 $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$;
其二, $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$ 。

1. 证明 1: $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} = E_x(k_x) + E_y(k_y) + E_z(k_z)$, 于是
 $dE_x(k_x) = \frac{\hbar^2 k_x}{m} dk_x$, $\mathbf{v}_x(k_x) = \frac{\hbar k_x}{m} \mathbf{e}_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_x}{\partial k_x} \mathbf{e}_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \mathbf{e}_x$, 同理 v_y, v_z 。于是
 $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \mathbf{v}_x + \mathbf{v}_y + \mathbf{v}_z = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial}{\partial k_x} E_x + \frac{\partial}{\partial k_y} E_y + \frac{\partial}{\partial k_z} E_z \right) E(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ 。——这相当于是利用
 $v_x = \frac{\hbar k_x}{m}$ 来推证的 $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ 以及 $v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{d\omega}{dk}$ 。之后我们可以反过来用
 $v(k) = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$ 推导 $v_x = \frac{\hbar k_x}{m}$ 。

2. 证明 2: 设力 \mathbf{F} 在 dt 内对电子做功对应其 \mathbf{k} 空间能量球外表面增加了一段厚度的能层, $dE(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} dt$, 把 $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ 代入左侧, 得 $\hbar \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) dt$, 两边除以 $\mathbf{v}(\mathbf{k})$, 得 $\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$, 这被称为“量子牛顿方程”..., 呵呵, 这些人发现个这个有啥不得了的, 还非得命个名....

二. 电子的有效质量

$\mathbf{a}(\mathbf{k}) = \frac{d\mathbf{v}(\mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \frac{dE(\mathbf{k})}{dt}$ (注: 即使 $\mathbf{a}(\mathbf{k}), \mathbf{v}(\mathbf{k})$ 没显含 t , 也认为它们是 \mathbf{k} 的函数的同时, 也是 t 的函数), $\frac{dE(\mathbf{k})}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{F}$ (对时间与对空间的偏导可交换, 因为时空变量相互独立、线性无关)。 $\mathbf{a}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} [\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{F}]$, 利用矢量分析公式
 $\nabla[\mathbf{f} \cdot \mathbf{g}] = \mathbf{f} \times [\nabla \times \mathbf{g}] + [\mathbf{f} \cdot \nabla] \mathbf{g} + \mathbf{g} \times [\nabla \times \mathbf{f}] + [\mathbf{g} \cdot \nabla] \mathbf{f}$, 有 $\nabla_{\mathbf{k}} [\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{F}] = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \times [\nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{F}] + [\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}] \mathbf{F} + \mathbf{F} \times [\nabla_{\mathbf{k}} \times \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})] + [\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}] \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$, 其中, 由于 \mathbf{F} 不是 \mathbf{k} 的函数, 故与 \mathbf{k} 无关, 则第一项中 $\nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{F} = \mathbf{0}$ (注意, $\nabla \times \mathbf{F} = \mathbf{0}$ 才能说明 \mathbf{F} 是保守力), 且第二项 = 0; 由于标量场的梯度必为无旋场: $\nabla \times \nabla \phi \equiv \mathbf{0}$, 所以第三项 $\nabla_{\mathbf{k}} \times \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \mathbf{0}$ 。

于是只剩下第四项 $[\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}] \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$, 根据张量的性质 $\vec{\mathbf{f}} \cdot \vec{\mathbf{T}} = \vec{\mathbf{f}} \cdot (\vec{\mathbf{A}} \vec{\mathbf{B}}) = (\vec{\mathbf{f}} \cdot \vec{\mathbf{A}}) \vec{\mathbf{B}}$, 我们可将其写作张量的形式 $\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$, 其中 $\nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \vec{\mathbf{A}} \vec{\mathbf{B}} = \vec{\mathbf{T}}$ 是个张量, $\vec{\mathbf{A}} = \nabla_{\mathbf{k}}$, $\vec{\mathbf{B}} = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$; ——并且要注意, $\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ 不能写作 $\nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{F}$, 因为 $\vec{\mathbf{f}} \cdot \vec{\mathbf{T}} = \sum_{ij} f_i T_{ij} \vec{\mathbf{e}}_j \neq \sum_{ij} T_{ij} f_j \vec{\mathbf{e}}_i = \vec{\mathbf{T}} \cdot \vec{\mathbf{f}}$ 。当然这只是一般而言; 在 $\vec{\mathbf{T}} = \vec{\mathbf{I}}$, 一起其他一些情况, 二者确实可以等价。

不过我萌生了一个解决办法: 还记得 $\frac{dE(\mathbf{k})}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{F}$, 中最后一步等号我们交换了 $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$ 位置为 $\mathbf{v} \cdot \mathbf{F}$ 了么, 如果不交换, 则 $\frac{dE(\mathbf{k})}{dt} = \mathbf{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$, 代入 $\mathbf{a}(\mathbf{k})$ 中即有
 $\mathbf{a}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} [\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})]$, 然后再展开为 $\mathbf{F} \times [\nabla_{\mathbf{k}} \times \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})] + [\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}] \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) + \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \times [\nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{F}] + [\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}] \mathbf{F}$, 丢去一、三、四项, 剩下的第二项确实仍是 $[\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}] \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ 丝毫没有改变; 可见即使交换了 $\mathbf{f} \cdot \mathbf{g}$ 的位置, 展开结果也只是一、三项互换, 二、四项互换了, $\nabla_{\mathbf{k}} [\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})]$ 在张量形式上, 仍然只能写作 $\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ 。

或者由于 $E(\mathbf{k})$ 为标量即0阶张量, 因此将 $\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}$ 认为是张量也行, 即有
 $\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}=\vec{\mathbf{A}}\vec{\mathbf{B}}=\vec{\mathbf{T}}$, 此时 $\vec{\mathbf{B}}=\nabla_{\mathbf{k}}$, $\vec{\mathbf{T}}E(\mathbf{k})$ 仍然是个三维二阶张量(没有降阶), 与之前的
 $\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})=\vec{\mathbf{A}}\vec{\mathbf{B}}=\vec{\mathbf{T}}$ 等价, 且满足 $\vec{\mathbf{A}}\vec{\mathbf{B}}=\vec{\mathbf{B}}\vec{\mathbf{A}}$ 了, 这是这种认识比之前有进步的地方。

$$\text{综上, } \mathbf{a}(\mathbf{k})=\frac{1}{\hbar^2}\mathbf{F}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}), \text{ 而 } \nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}=\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial k_x}e_x \\ \frac{\partial}{\partial k_y}e_y \\ \frac{\partial}{\partial k_z}e_z \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial k_x}e_x & \frac{\partial}{\partial k_y}e_y & \frac{\partial}{\partial k_z}e_z \end{pmatrix}=$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial k_x}\frac{\partial}{\partial k_x}e_xe_x & \frac{\partial}{\partial k_x}\frac{\partial}{\partial k_y}e_xe_y & \frac{\partial}{\partial k_x}\frac{\partial}{\partial k_z}e_xe_z \\ \frac{\partial}{\partial k_y}\frac{\partial}{\partial k_x}e_ye_x & \frac{\partial}{\partial k_y}\frac{\partial}{\partial k_y}e_ye_y & \frac{\partial}{\partial k_y}\frac{\partial}{\partial k_z}e_ye_z \\ \frac{\partial}{\partial k_z}\frac{\partial}{\partial k_x}e_z e_x & \frac{\partial}{\partial k_z}\frac{\partial}{\partial k_y}e_z e_y & \frac{\partial}{\partial k_z}\frac{\partial}{\partial k_z}e_z e_z \end{pmatrix}; \text{ 由于 } \vec{\mathbf{A}}\vec{\mathbf{B}}=\vec{\mathbf{B}}\vec{\mathbf{A}}, \text{ 所以并排的矩阵元中, 单}$$

位并矢外的系数具有交换律(这里没有用到二阶混偏相等! 即没有用到这个矩阵的转置等于它本身, 况且只是关于主对角线对称的矩阵元的系数等, 矩阵元并不等, 因为 $e_ye_x\neq e_xe_y$), 而乘法也具有交换律, 所以可将其看做是相乘, 于是具有物理/数学意

$$\text{义: 二阶纯偏和混偏, 于是 } \nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}} \text{ 可写为 } \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial k_x^2}e_xe_x & \frac{\partial^2}{\partial k_x\partial k_y}e_xe_y & \frac{\partial^2}{\partial k_x\partial k_z}e_xe_z \\ \frac{\partial^2}{\partial k_y\partial k_x}e_ye_x & \frac{\partial^2}{\partial k_y^2}e_ye_y & \frac{\partial^2}{\partial k_y\partial k_z}e_ye_z \\ \frac{\partial^2}{\partial k_z\partial k_x}e_z e_x & \frac{\partial^2}{\partial k_z\partial k_y}e_z e_y & \frac{\partial^2}{\partial k_z^2}e_z e_z \end{pmatrix}.$$

于是 $\mathbf{a}(\mathbf{k})=\frac{1}{\hbar^2}\mathbf{F}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})$ 对应的标准写法为 $\mathbf{a}(\mathbf{k})=$

$$\begin{pmatrix} a_x(\mathbf{k}) & a_y(\mathbf{k}) & a_z(\mathbf{k}) \end{pmatrix}=\frac{1}{\hbar^2}\begin{pmatrix} F_x & F_y & F_z \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial k_x^2}e_xe_x & \frac{\partial^2}{\partial k_x\partial k_y}e_xe_y & \frac{\partial^2}{\partial k_x\partial k_z}e_xe_z \\ \frac{\partial^2}{\partial k_y\partial k_x}e_ye_x & \frac{\partial^2}{\partial k_y^2}e_ye_y & \frac{\partial^2}{\partial k_y\partial k_z}e_ye_z \\ \frac{\partial^2}{\partial k_z\partial k_x}e_z e_x & \frac{\partial^2}{\partial k_z\partial k_y}e_z e_y & \frac{\partial^2}{\partial k_z^2}e_z e_z \end{pmatrix}E$$

我们之前说过, 最好不要其写为 $\frac{1}{\hbar^2}\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})\cdot\mathbf{F}$ 所对应的

$$\begin{pmatrix} a_x(\mathbf{k}) \\ a_y(\mathbf{k}) \\ a_z(\mathbf{k}) \end{pmatrix}=\frac{1}{\hbar^2}\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}e_xe_x & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x\partial k_y}e_xe_y & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x\partial k_z}e_xe_z \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y\partial k_x}e_ye_x & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}e_ye_y & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y\partial k_z}e_ye_z \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z\partial k_x}e_z e_x & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z\partial k_y}e_z e_y & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}e_z e_z \end{pmatrix}\begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \text{ 形式, 因为可能它 } \neq$$

$\mathbf{a}(\mathbf{k})$ 。

但事实上, 由于二阶混偏的相等(这里才用到了它), $a_x(\mathbf{k})=\frac{1}{\hbar^2}e_x(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}e_x\cdot F_x + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x\partial k_y}e_y\cdot F_y + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x\partial k_z}e_z\cdot F_z)=\frac{1}{\hbar^2}(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}F_x\cdot e_x + \frac{\partial^2 E}{\partial k_y\partial k_x}F_y\cdot e_y + \frac{\partial^2 E}{\partial k_z\partial k_x}F_z\cdot e_z)e_x$, 同理两个表达式的 $a_y(\mathbf{k})$ 、 $a_z(\mathbf{k})$ 也均相同。因此, 可以采用张老师写的这后一个表示形式, 即 $\mathbf{a}(\mathbf{k})=\frac{1}{\hbar^2}\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})\cdot\mathbf{F}$ 也是正确的, 且有 $\mathbf{F}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})=\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})\cdot\mathbf{F}$ 。【我估摸

着应该有一个定理, 判断 $\vec{f} \cdot \vec{T} = \vec{T} \cdot \vec{f}$ 是否成立, 即该等式成立的充分必要条件; 或者充分条件即可(只需要知道长得什么样的 \vec{T} 能够让该式成立; 从这里的经验来看, 等式成立与否与 \vec{f} 的具体形式无关), 我觉得其中一个充分条件为: **a.** \vec{T} 能够写成并矢的形式(这样就保证了它是个 $n \times n$ 的方形矩阵而不是长方形), **b.** 而且两个并矢的三基矢在大小、方向和排列顺序上相同, 比如一个是从上到下排列的 $\begin{pmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{pmatrix}$, 另一个是从左到右排列的 $(e_x \ e_y \ e_z)$ (这样就保证了它关于主对角线对称的两个矩阵元的两个并矢, 调换并列顺序后能够一样, 即比如 $e_y e_x \rightarrow e_x e_y$), **c.** \vec{T} 中关于主对角线对称的两个矩阵元的系数相等, 在这里体现为二阶混偏与求导的先后次序无关(地相等)】

于是有效质量张量为 $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k \nabla_k E(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_{xx}^*} e_x e_x & \frac{1}{m_{xy}^*} e_x e_y & \frac{1}{m_{xz}^*} e_x e_z \\ \frac{1}{m_{yx}^*} e_y e_x & \frac{1}{m_{yy}^*} e_y e_y & \frac{1}{m_{yz}^*} e_y e_z \\ \frac{1}{m_{zx}^*} e_z e_x & \frac{1}{m_{zy}^*} e_z e_y & \frac{1}{m_{zz}^*} e_z e_z \end{pmatrix}$, 其矩阵元为 $\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} e_i e_j (i, j = x, y, z)$ (你记作 $(\frac{1}{m^*})_{ij}$ 、 $(\frac{1}{m^*})_{ji}$ 也不足为奇, 甚至从某种角度上这更好), 其矩阵元系数为 $\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} (i, j = x, y, z)$; 这样一来 $\mathbf{a}(\mathbf{k})$ 便可简写作

$$\begin{pmatrix} a_x(\mathbf{k}) \\ a_y(\mathbf{k}) \\ a_z(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_{xx}^*} e_x e_x & \frac{1}{m_{xy}^*} e_x e_y & \frac{1}{m_{xz}^*} e_x e_z \\ \frac{1}{m_{yx}^*} e_y e_x & \frac{1}{m_{yy}^*} e_y e_y & \frac{1}{m_{yz}^*} e_y e_z \\ \frac{1}{m_{zx}^*} e_z e_x & \frac{1}{m_{zy}^*} e_z e_y & \frac{1}{m_{zz}^*} e_z e_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = \frac{1}{m^*} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}, \text{ 或进一步简写为 } \mathbf{a} = \frac{1}{m^*} \cdot$$

$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{F}}{m^*}$ (这最后一个等号并不符合逻辑, 除非这是一维; 二维及以上均不能这么表示),
——这便是有效质量的真实含义: 它(m^*)的倒数是个三维二阶张量。

可以选择合适的坐标轴, 使得有效质量张量对角化, 此时

$$\frac{1}{m^*} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_{xx}^*} e_x e_x & & \\ & \frac{1}{m_{yy}^*} e_y e_y & \\ & & \frac{1}{m_{zz}^*} e_z e_z \end{pmatrix}.$$

若考虑一维的, 则一维($r=1$)二阶张量($m=2$)只有一($r^m=1^2$)个矩阵元, 于是

$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}$, 它可以是正或者负, 因此 m^* 可正可负; 并且在一维的时候, 可以大胆地写 $\mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m^*}$, 但此时两个矢量的方向只有两种可能。

三.能带底能带顶电子的 $E(k) \sim k$ 关系

只需考虑能带(导带)底或能带(价带)顶的电子, 他们可以看做准/近自由电子, 于是能量-动量关系好写, 且正因相对更“自由”而对导电贡献最大, 且由于是极值点而可以用数学求导的方式求得:

1.能带底电子 $E(k) \sim k$ (一维)

①.将 $E_i(k)$ 在带底 $k=k_-$ 处达到极小值 E_{imin} , 将其在 $k=k_-$ 附近泰勒展开, 得 $E_i(k) = E_i(k_-) + \frac{dE}{dk} \big|_{k=k_-} (k - k_-) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dk^2} \big|_{k=k_-} (k - k_-)^2$, $k=k_-$ 时, $\frac{dE}{dk} \big|_{k=k_-} = 0$, 得 $E_i(k) - E_i(k_-) = \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dk^2} \big|_{k=k_-} (k - k_-)^2$.

根据 $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2}$, 有 $\frac{d^2E}{dk^2} \big|_{k=k_-} = \frac{\hbar^2}{m_{k_-}^*}$, 于是 $E_i(k) - E_i(k_-) = \frac{\hbar^2 (k - k_-)^2}{2m_{k_-}^*}$, 由于 $E_i(k) - E_i(k_-) > 0$, 所以能带底处的 $m_{k_-}^* > 0$.

②.将 $E_i(k) - E_i(k_-) = \frac{\hbar^2 (k - k_-)^2}{2m_{k_-}^*}$ 两边对 k 求导的话, 有 $\frac{dE_i(k)}{dk} = \frac{\hbar^2 (k - k_-)}{m_{k_-}^*}$, 代入 $v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$, 得到 $v(k) = \frac{\hbar (k - k_-)}{m_{k_-}^*}$, 但它只适用于极小值点附近。——这只有在极值点附近才有的结论, 否则 $E_i(k) - E_i(k_{\pm})$ 将不是 $\frac{\hbar^2 (k - k_{\pm})^2}{2m_{k_{\pm}}^*}$ 的模样, 不再 $\propto (k - k_{\pm})^2$.

当 $k > k_-$ 时, 无论是在带底还是带顶, $v(k)$ 恒与 $m_{k_-}^*$ 同号, 带底的 $v(k) > 0$; 当 $k < k_-$ 时, $v(k)$ 恒与 $m_{k_-}^*$ 异号, 带底的 $v(k) < 0$.

2.能带顶电子 $E(k) \sim k$ (不常用; 值得讨论的/参与导电的电子一般都在导带底)

①.同理, 价带顶附近 $E_i(k) - E_i(k_+) = \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dk^2} \big|_{k=k_+} (k - k_+)^2 = \frac{\hbar^2 (k - k_+)^2}{2m_{k_+}^*} < 0$, 于是能带顶部的电子有效质量 $m_{k_+}^* < 0$ 。【当然得 < 0 了, 不然又是凹上的, 要的是凸上, 不然怎么是极大值...】

②.同样, 在极大值点附近, 有 $v(k) = \frac{\hbar (k - k_+)}{m_{k_+}^*}$ 。当 $k > k_+$ 时, 带顶的 $v(k) < 0$, 也同号于 $m_{k_+}^*$; 当 $k < k_+$ 时, 带顶的 $v(k) > 0$ 。

电子速度若全用空穴的物理量来表示, 则 $v(k) = v(k_p) = \frac{\hbar(-k_p)}{-m_p^*} = \frac{\hbar k_p}{m_p^*} = v_p(k_p)$, 这就证明了 $v_n(k_n) = v_p(k_p)$, 固体物理中写作 $v_e(k_e) = v_e(k_e)$; 其中我们默认了 $k_n = -k_p$, 且认为类似电子的 $v(k) = \frac{\hbar k}{m_n^*}$, 空穴的速度在形式上也定义为 $v_p(k_p) := \frac{\hbar k_p}{m_p^*}$ 。——当然, 最可能是先就有 $v_n = v_p$ (从能带/色散关系图底部的电子-空穴运动看得出来), 然后才推知 $k_n = -k_p$ 。

2'.能带顶电子 $E(k) \sim k$, 其中仅 $E(k)$ 中的 m_{k+}^* 换为空穴的 m_{pk+}^* (常用; 空穴一般都在价带顶; 但这里仅仅有效质量用的空穴的, 其他物理量为了方便描述仍用的是常用的电子的属性, 有点牛头马嘴、鸡毛凤尾、凤毛麟角(好像后两个不恰当)的感觉)

①.同理, 价带顶附近 $E_i(k) - E_i(k_+) = \frac{\hbar^2(k-k_+)^2}{2m_{k+}^*} = -\frac{\hbar^2(k-k_+)^2}{2m_{pk+}^*} < 0$, 这等于 $E_i(k_+) - E_i(k) = \frac{\hbar^2(k-k_+)^2}{2m_{pk+}^*} > 0$, 这用到了之后才能证明的 $m_{pk+}^* = -m_{k+}^*$, 且与之后我们给出的能带顶部的空穴有效质量 $m_{pk+}^* > 0$ 不矛盾。【要注意, 其中除了有效质量稍作修改之外, k 、 $E(k)$ 都是指电子的。】

注: 这与能带顶空穴的 $E_p(k_p) \sim k_p$ 不是一回事: $E_{pi}(k_p) - E_{pi}(k_{p+}) = \frac{1}{2} \frac{d^2 E_p}{dk_p^2} |_{k_p=k_{p+}} (k_p - k_{p+})^2 = \frac{\hbar^2(k_p - k_{p+})^2}{2m_{pk+}^*} < 0$ 不同, 不仅 k_p 、 $E_p(k_p)$ 都是空穴的, 而且它应该叫做空穴的能带顶, 这对应着电子的能带底, 空穴的峰对应着电子的谷!!! 我们可以来证明一下: 将方程两边同时经过代入之后的结论 $E_p(k_p) = -E(k)$ 、 $k_p = -k$ 、 $k_{p+} = -k_-$, 即对于 $E_{pi}(k_p) - E_{pi}(k_{p+}) = \frac{\hbar^2(k_p - k_{p+})^2}{2m_{pk+}^*} < 0$ 有 $E_i(k_-) - E_i(k) = -\frac{\hbar^2(k_- - k)^2}{2m_{k-}^*} < 0$, 两边乘以 -1 , 得到 $E_i(k) - E_i(k_-) = \frac{\hbar^2(k - k_-)^2}{2m_{k-}^*} > 0$, 这就是 1. 的结论。

四.能量 E, 速度 v, m^* 关于 k 的图像

利用一维紧束缚近似算出来的 $E_i(k) = \varepsilon_i - J_0 - 2J \cos(ka)$, 进行如下绘图:

1. $E(k) \sim k$: 类似抛物线。

2. $v(k) \sim k$: 有点像正弦, $v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{2Ja}{\hbar} \sin(ka)$ 。

3. $m^*(k) \sim k$: $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{2Ja^2}{\hbar^2} \cos(ka)$, 于是 $m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2} \frac{1}{\cos(ka)}$ 。

他读书时不作笔记, 都写在书上, 现在标的号都乱糟糟的 = =。

1.8.本征半导体导电原理

一.满带电子不导电

1.无外力

之前推导过, $E_n(-\mathbf{k})=E_n(\mathbf{k})$, $\nabla_{\mathbf{k}}E(-\mathbf{k})=-\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})$, 于是 $\mathbf{v}(-\mathbf{k})=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}E(-\mathbf{k})=-\frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})=-\mathbf{v}(\mathbf{k})$; 在一维的时候, $v(-k)=\frac{1}{\hbar}\frac{dE(-k)}{dk}=-\frac{1}{\hbar}\frac{dE(k)}{dk}=-v(k)$ 。即 $-k$ 、 k 对电流的贡献抵消, 电流之和为零。

2.有外力, 电场 ε

$F=q\varepsilon=-e\varepsilon$, $F=\frac{d(\hbar k)}{dt}$, 二者联立得运动方程 $\frac{dk}{dt}=-\frac{1}{\hbar}e\varepsilon=\text{常数}$, $k=-\frac{1}{\hbar}e\varepsilon t$, 随着时间的增加, 每个 k 先增加再达到稳定值(电子与晶格、电子自身的碰撞、电子们争夺同一个状态格子(能量低的恰好获得了较多能量, 能量高的获得的能量较低, 相加之后二者的能量接近, 因费米子遵循的泡利不相容原理而争抢状态格子? 这是我猜的...)), 所有 k 的电子 Δk 看做相同; 所有从第一布里渊区左边 $-\frac{\pi}{a}$ 出去的电子, 均会从右边 $\frac{\pi}{a}$ 回来(这两个 k 处的状态/波函数相等), 而对满带而言, 第一布里渊区的状态格子已经占满了, 所以刚开始总体往左平移时已经有电子从左出去而从右边回来了, 从一开始就进入了循环, 因此电子的填充方式、分布情况没有改变; 外加电场不改变电子对能带的占据状态, 所以总电流恒为 0。

二.未满带电子导电

未受激发的电子, 在第一布里渊区中, 优先占据靠近原点附近的态 q_l (·根据色散关系 ω_l-q_l , 离原点越近的 q_l 对应的 ω_l 越低, 能量越低); 由于带中电子状态未被电子填充满, 则外场可改变电子的 k 在 k 轴上的对称分布(k 轴上的电子状态集合, 整体在 k 轴上平移一段距离 Δk 后, 电子的 k 分布从对称变得不对称了, 就有宏观上的集体运动了: 比如电场往左, 则电子们的 k 均往右平移一段 Δk , 则速度朝左的电子变少了, 速度朝右的电子变多了, 净电流朝左了), 于是可导电。

三.空穴导电(近满带)

1.空穴引进

设满带只有 1 个 k 是空的, 设整个近满带电流 $I(k)$, 加入一个电子 e , 相应电流 $i(k)=-ev(k)$, $I(k)+i(k)=I(k)+[-ev(k)]=0$, 于是 $I(k)=ev(k)$, 这就等效为一个正电子、空穴的电流。——台湾人将 hole 说为“电洞”, 我们翻译为“空穴”。

2.空穴的特性

(1).在能级图中, 电子所处能级越高, 空穴越低:

电子从底部移到顶部，即从低能级移到高能级，需要吸收能量；而电子上去填充了一个空穴后，底部多出一个空穴，相当于空穴从顶部移到底部，从电子的高能级移到电子的低能级，同样吸收相等的能量，因此电子的高能级是空穴的低能级，即当电子能级由低到高是从下往上排布时，空穴能级是从上往下排布的。——于是，设若电子能量为 $E_n(\mathbf{k})=E(\mathbf{k})$ (这里角标 n 不是指能级序数，而是指电子)，则空穴能量 $E_p(\mathbf{k})=-E_n(\mathbf{k})=-E(\mathbf{k})$ ，其中 \mathbf{k} 均是指电子的波矢，即使它也在 E_p 里。

①.在之前，有效质量张量 $\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2}\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})$ 是特指电子的有效质量张量 $\frac{1}{m_n^*}$ ，其矩阵元系数 $\frac{1}{m_{ij}^*}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_i\partial k_j}(i,j=x,y,z)$ 中的 m_{ij}^* ，也是特指电子的有效质量 m_{nij}^* ；那里的 $\mathbf{a}(\mathbf{k})$ 、 $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ 、 $E(\mathbf{k})$ 、 \mathbf{k} 、 \mathbf{F} ，也都指的是电子的属性或电子受到的力。【从这里开始，未特殊说明，没有加角标的都是指电子的相关物理量；也就是说，电子享有不需要加角标 n 的特权；而要想表示与空穴相关的物理量，则必须加角标 p (positive)或 h (hole)】

那么用同样的方法，设 $\mathbf{a}_p(\mathbf{k}_p)$ 、 $\mathbf{v}_p(\mathbf{k}_p)$ 、 $E_p(\mathbf{k}_p)$ 、 \mathbf{k}_p 、 \mathbf{F}_p 为空穴的属性或空穴受到的力，则同样也可得到 $\frac{1}{m_p^*}=\frac{1}{\hbar^2}\nabla_{\mathbf{k}_p}\nabla_{\mathbf{k}_p}E_p(\mathbf{k}_p)$ 、 $\frac{1}{m_{pij}^*}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_p}{\partial k_{pi}\partial k_{pj}}\mathbf{e}_i\mathbf{e}_j(i,j=x,y,z)$ 、 $\frac{1}{m_{pij}^*}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_p}{\partial k_{pi}\partial k_{pj}}(i,j=x,y,z)$ 、 $\frac{1}{m_p^*}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2 E_p}{dk_p^2}$ 、 $\mathbf{a}_p=\frac{1}{m_p^*}\cdot\mathbf{F}_p$ 、 $\mathbf{a}_p=\frac{\mathbf{F}_p}{m_p^*}$ 。只不过这里的各个物理量都是空穴的了。

②.之前通过电子色散关系是个偶函数，推导出对于电子的第 i 条能带($E-k$ 关系)，有 $E_i(-\mathbf{k})=E_i(\mathbf{k})$ ，根据 $E_p(\mathbf{k})=-E(\mathbf{k})$ ，有 $E_{pi}(-\mathbf{k})=E_{pi}(\mathbf{k})$ ，那么不论空穴的 \mathbf{k}_p 是 $+\mathbf{k}$ 还是 $-\mathbf{k}$ ，带进去均有 $E_{pi}(-\mathbf{k}_p)=E_{pi}(\mathbf{k}_p)$ ，所以空穴的色散关系也是个偶函数。

根据 $E_p(\mathbf{k})=-E(\mathbf{k})$ ，若 $\mathbf{k}_p=\mathbf{k}$ ，则有 $E_p(\mathbf{k}_p)=-E(\mathbf{k})$ ；若 $\mathbf{k}_p=-\mathbf{k}$ ，则有 $E_p(-\mathbf{k}_p)=-E(\mathbf{k})$ ，根据 $E_{pi}(-\mathbf{k}_p)=E_{pi}(\mathbf{k}_p)$ ，以至于也将有 $E_p(\mathbf{k}_p)=-E(\mathbf{k})$ 。对于一维的情形，有 $E_p(k_p)=-E(k)$ 。

③.将 $E_p(k_p)=-E(k)$ 两边同时对 k_p 求二阶微分 $\frac{d^2}{dk_p^2}$ ，得到 $\frac{d^2 E_p}{dk_p^2}=-\frac{d^2 E(k)}{dk^2}=-\frac{d}{dk}\left[\frac{dE(k)}{dk}\frac{dk}{dk_p}\right]\frac{dk}{dk_p}=-\left[\frac{d^2 E(k)}{dk^2}\frac{dk}{dk_p}+\frac{dE(k)}{dk}\frac{d}{dk_p}\right]\frac{dk}{dk_p}=-\left[\frac{d^2 E(k)}{dk^2}\left(\frac{dk}{dk_p}\right)^2+\frac{dE(k)}{dk}\frac{d^2 k}{dk_p^2}\right]$ ，代入 $k_p=-k$ 或 $k_p=k$ ，均会得到 $\left(\frac{dk}{dk_p}\right)^2=1$ 、 $\frac{d^2 k}{dk_p^2}=0$ ，以至于有 $\frac{d^2 E_p}{dk_p^2}=-\frac{d^2 E(k)}{dk^2}$ ，嘿嘿，可见我这么处理还是比较谨慎的，二阶求导在替换变量时，果然会多出一项，虽然思想实验证实了这对二阶没有影响，与那些直接认为结果就是 $-\frac{d^2 E(k)}{dk^2}\left(\frac{dk}{dk_p}\right)^2$ 的人，直觉所至的结果无异；再根据一维有效质量的定义，有 $\frac{1}{m_p^*}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2 E_p}{dk_p^2}=-\frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2 E(k)}{dk^2}=-\frac{1}{m_n^*}$ ，得到 $m_p^*=-m_n^*$ 。

因此我们证明了，一维的情形下，不论 k_p 与 k 对应关系是什么，均有 $m_p^* = -m_n^*$ ；
 同样的道理，可以用 $\frac{1}{m_{pij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_p}{\partial k_{pi} \partial k_{pj}} (i, j = x, y, z)$ 证明 $m_{pij}^* = -m_{nij}^*$ ：当 $\mathbf{k}_p = \pm \mathbf{k}$ 时，同时有
 $k_{pi} = \pm k_{ni} = \pm k_i (i = x, y, z)$ ，再对 $E_p(\mathbf{k}_p) = -E(\mathbf{k})$ 两边求二阶偏导 $\frac{\partial^2 E_p}{\partial k_{pi} \partial k_{pj}} = -\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_{pi} \partial k_{pj}} =$
 $-\frac{\partial}{\partial k_i} \left[\frac{\partial E(k)}{\partial k_j} \frac{dk_j}{dk_{pj}} \right] \frac{dk_i}{dk_{pi}} = -\left[\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \frac{dk_j}{dk_{pj}} + \frac{\partial E(k)}{\partial k_j} \frac{d}{dk_{pj}} \right] \frac{dk_i}{dk_{pi}} = -\left[\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \left(\frac{dk_i}{dk_{pi}} \right)^2 + \frac{\partial E(k)}{\partial k_j} \frac{d^2 k_i}{dk_{pi}^2} \right] =$
 $-\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \left(\frac{dk_i}{dk_{pi}} \right)^2 = -\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j}$ ，就可得证之；于是三维情况下的张量中 9 个矩阵元系数均满
 足，于是 $\frac{1}{m_p^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}_p} \nabla_{\mathbf{k}_p} E_p(\mathbf{k}_p) = -\frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = -\frac{1}{m_n^*} = -\frac{1}{m_n^*}$ 。

(2).空穴的有效质量 $m_h^* = m_p^*$ 为正：空穴一般只存在于价带顶，而能带顶部 $m_n^* < 0$ ，所以能带顶部 $m_p^* > 0$ ，因而一般 m_p^* 总是 > 0 的。

有个特殊情况是纯施主杂质 or 施主杂质占主(要)的，浅能级杂质半导体，此时会有施主能级的电子跑上来与导带底部上的空穴符合，这样就相当于导带底的空穴跑下面到施主能级去了，可见空穴除了存在于能带顶部，还可能少量地存在于禁带顶的浅能级上，这就很接近导带底了 = ...。当然，施主能级上的空穴还可能来自受主能级，准确地说，头几个空穴都来自受主能级，把受主能级的全接待完且还剩下电子，剩下的空穴才可能来自导带底部。

$\frac{dI(k)}{ds} = e \frac{dv(k)}{dt} = e \frac{F}{m_n^*} = e \frac{-e\epsilon}{m_n^*} = \frac{e^2 \epsilon}{-m_n^*} = \frac{e^2 \epsilon}{m_p^*}$ ，其中 $I(k) = ev(k)$ 为空穴产生的电流；而 $\frac{F}{m_n^*}$ 中的分子的 F 与分母的 m_n^* 对应，受力物体为电子，于是 $F = -e\epsilon$ ；也可写为 $\frac{F}{m_p^*}$ ，只不过此时 $F = e\epsilon$ ，二者最后的效果一样。

(3).空穴的准动量 $p_p = -\hbar k = -p$ ，因为 $p_p = m_p^* v_p = -m_n^* v_n = -\hbar k_n = -p_n$ 。其中的 $k = k_n$ 是电子的波矢。若假设 $p_p = \hbar k_p$ ，则 $k_p = -k$ 。

1.9.回旋共振

一.k 空间等能面

1.一维

导带底： $E_c(k) - E_c(k_-) = \frac{\hbar^2 (k - k_-)^2}{2m_{nk}^*} = \frac{\hbar^2 (k - k_-)^2}{2m_n^*}$ 。【一般认为电子就在带底了，不太可能在带顶附近，因此 m_n^* 不用详细写成 m_{nk}^* 也是之； $n = \text{negative}$, $c = \text{conductive}$ 】

1.9. 回旋共振 | 一. k 空间等能面

价带顶: $E_v(k) - E_v(k_+) = \frac{\hbar^2(k-k_+)^2}{2m_{nk_+}^*} = -\frac{\hbar^2(k-k_+)^2}{2m_{pk_+}^*} = -\frac{\hbar^2(k-k_+)^2}{2m_p^*}$; 或写为 $E_v(k_+) - E_v(k) = \frac{\hbar^2(k-k_+)^2}{2m_p^*}$ 【空穴一般在带顶, 不太可能在带底附近, 因此 m_p^* 默认是 $m_{pk_+}^*$; p=positive, v=valence(化合价)】

其中 $E_c(k_-) - E_v(k_+) = E_g$ 。

2. 三维各向同性晶体 (x,y,z 方向的有效质量相同)

导带底: $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-)^2 = (k_x - k_{x-})^2 + (k_y - k_{y-})^2 + (k_z - k_{z-})^2 = \frac{2m_n^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_-)]$, 等能面为球面。——它来源于 $m_n^* = m_{nx}^* = m_{ny}^* = m_{nz}^*$ 的“长短轴主轴都在 x,y,z 轴上后的三维各向异性晶体的椭圆面等能面”。

价带顶: $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_+)^2 = \frac{2m_n^*}{\hbar^2} [E_v(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}_+)] = -\frac{2m_p^*}{\hbar^2} [E_v(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}_+)] = \frac{2m_p^*}{\hbar^2} [E_v(\mathbf{k}_+) - E_v(\mathbf{k})]$ 。——它来源于 $m_p^* = m_{px}^* = m_{py}^* = m_{pz}^*$ 的 $\frac{(k_x - k_{x+})^2}{\frac{2m_{px}^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}_+) - E_c(\mathbf{k})]} + \frac{(k_y - k_{y+})^2}{\frac{2m_{py}^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}_+) - E_c(\mathbf{k})]} + \frac{(k_z - k_{z+})^2}{\frac{2m_{pz}^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}_+) - E_c(\mathbf{k})]} = 1$ 。

3. 三维各向异性晶体 (x,y,z 方向的有效质量不同)

根据三元函数的泰勒展开, 有 $f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}_0) + [(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \cdot \nabla] f(\mathbf{x}_0) + \frac{1}{2!} [(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \cdot \nabla]^2 f(\mathbf{x}_0) + \dots$ 。于是:

①. 1°. 导带底(这里 m_{ij}^* 的下角标就不加 n 了, 但要知道必须是电子的, 因为这里所有物理量都是 for 电子的; 电子不一定在导带底, 这里导带底只是提示极值点用的是 \mathbf{k}_-):

$$E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_-) = \frac{1}{2} [(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_k]^2 E_c(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-} = \frac{1}{2} [(k_x - k_{x-}) \frac{\partial}{\partial k_x} + (k_y - k_{y-}) \frac{\partial}{\partial k_y} + (k_z - k_{z-}) \frac{\partial}{\partial k_z}]^2 E_c(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-} = \frac{1}{2} [(k_x - k_{x-})^2 \frac{\partial^2}{\partial k_x^2} + (k_y - k_{y-})^2 \frac{\partial^2}{\partial k_y^2} + (k_z - k_{z-})^2 \frac{\partial^2}{\partial k_z^2} + 2(k_x - k_{x-})(k_y - k_{y-}) \frac{\partial^2}{\partial k_x \partial k_y} + 2(k_y - k_{y-})(k_z - k_{z-}) \frac{\partial^2}{\partial k_y \partial k_z} + 2(k_z - k_{z-})(k_x - k_{x-}) \frac{\partial^2}{\partial k_z \partial k_x}] E_c(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-}$$

2°. =

$$(1 \ 1 \ 1) \begin{pmatrix} (k_x - k_{x-})^2 \frac{\partial^2}{\partial k_x^2} & (k_x - k_{x-})(k_y - k_{y-}) \frac{\partial^2}{\partial k_x \partial k_y} & (k_z - k_{z-})(k_x - k_{x-}) \frac{\partial^2}{\partial k_x \partial k_z} \\ (k_x - k_{x-})(k_y - k_{y-}) \frac{\partial^2}{\partial k_y \partial k_x} & (k_y - k_{y-})^2 \frac{\partial^2}{\partial k_y^2} & (k_y - k_{y-})(k_z - k_{z-}) \frac{\partial^2}{\partial k_y \partial k_z} \\ (k_z - k_{z-})(k_x - k_{x-}) \frac{\partial^2}{\partial k_z \partial k_x} & (k_y - k_{y-})(k_z - k_{z-}) \frac{\partial^2}{\partial k_z \partial k_y} & (k_z - k_{z-})^2 \frac{\partial^2}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} E \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

1.9.回旋共振 | 一.k 空间等能面

$$\begin{aligned}
&= (k_x - k_{x-} \quad k_y - k_{y-} \quad k_z - k_{z-}) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} E_c(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-} \begin{pmatrix} k_x - k_{x-} \\ k_y - k_{y-} \\ k_z - k_{z-} \end{pmatrix} \\
&= \\
&= ((k_x - k_{x-})\mathbf{e}_x \quad (k_y - k_{y-})\mathbf{e}_y \quad (k_z - k_{z-})\mathbf{e}_z) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial k_x^2} \mathbf{e}_x \mathbf{e}_x & \frac{\partial^2}{\partial k_x \partial k_y} \mathbf{e}_x \mathbf{e}_y & \frac{\partial^2}{\partial k_x \partial k_z} \mathbf{e}_x \mathbf{e}_z \\ \frac{\partial^2}{\partial k_y \partial k_x} \mathbf{e}_y \mathbf{e}_x & \frac{\partial^2}{\partial k_y^2} \mathbf{e}_y \mathbf{e}_y & \frac{\partial^2}{\partial k_y \partial k_z} \mathbf{e}_y \mathbf{e}_z \\ \frac{\partial^2}{\partial k_z \partial k_x} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_x & \frac{\partial^2}{\partial k_z \partial k_y} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_y & \frac{\partial^2}{\partial k_z^2} \mathbf{e}_z \mathbf{e}_z \end{pmatrix} E \begin{pmatrix} (k_x - k_{x-})\mathbf{e}_x \\ (k_y - k_{y-})\mathbf{e}_y \\ (k_z - k_{z-})\mathbf{e}_z \end{pmatrix} \\
&= (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-), \text{ 这他妈可真神奇啊! 【注: 中间两个 } E \text{ 是因为} \\
&\text{空间有限没地方写了, 本质上它们都是 } E_c(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-} \text{】}
\end{aligned}$$

我最开始只是因看着这求和项太多, 看上去像是某个行列式的各个元素之和 or 矩阵的各个矩阵元之和, 打算造出这样一个矩阵来, 并尝试着给出一个符合数学规则的手段, 将其各个矩阵元加起来。——没想到还能写成并矢与左右两个矢量的点积, 这样一个极其简单的形式! 这也符合张量运算法则: 将三维二阶张量, 分别点乘两个三维一阶张量, 就降一阶后再降一阶, 总共降两阶, 变成了三维零阶张量, 即一个标量。

3°. 我们来看看它的性质: $[(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}]^2 E = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) =$

$$((k_x - k_{x-})\mathbf{e}_x \quad (k_y - k_{y-})\mathbf{e}_y \quad (k_z - k_{z-})\mathbf{e}_z) \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial k_x} \mathbf{e}_x \\ \frac{\partial}{\partial k_y} \mathbf{e}_y \\ \frac{\partial}{\partial k_z} \mathbf{e}_z \end{pmatrix} \left(\frac{\partial}{\partial k_x} \mathbf{e}_x \quad \frac{\partial}{\partial k_y} \mathbf{e}_y \quad \frac{\partial}{\partial k_z} \mathbf{e}_z \right) \begin{pmatrix} (k_x - k_{x-})\mathbf{e}_x \\ (k_y - k_{y-})\mathbf{e}_y \\ (k_z - k_{z-})\mathbf{e}_z \end{pmatrix}$$

, 可能这是因为 $[(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}]^2 = [(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}][(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}] = [(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}][\nabla_{\mathbf{k}} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-)] = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-)$, 即写着写着就把两个矢量给并在一起而变成了并矢? ——从数学上这好像行得通, 或者甚至, 并矢的概念就是这么引入的? 毕竟 $\nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}}$ 生成一个张量的乘法规则确实挺奇怪。就当我们发现了张量的一个新的性质。

②.1°. 由于 $\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$ (i,j=x,y,z), 于是 $E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_-) = \frac{\hbar^2}{2} [(k_x - k_{x-})^2 \frac{1}{m_{xx}^*(\mathbf{k}_-)} + (k_y - k_{y-})^2 \frac{1}{m_{yy}^*(\mathbf{k}_-)} + (k_z - k_{z-})^2 \frac{1}{m_{zz}^*(\mathbf{k}_-)} + 2(k_x - k_{x-})(k_y - k_{y-}) \frac{1}{m_{xy}^*(\mathbf{k}_-)} + 2(k_y - k_{y-})(k_z - k_{z-}) \frac{1}{m_{yz}^*(\mathbf{k}_-)} + 2(k_z - k_{z-})(k_x - k_{x-}) \frac{1}{m_{zx}^*(\mathbf{k}_-)}]^2$ 。【当然, 其中的比如 $m_{xy}^* = m_{xy}^*(\mathbf{k}_-)$ 也可写作 $m_{n\mathbf{k}_+, xy}^*$ 】

2°. 或者从另一个角度, 根据 $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$, 得到 $\frac{1}{m^*(\mathbf{k}_-)} = \frac{1}{m^*} |_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-}$, 于是 $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \hbar^2 \frac{1}{m^*(\mathbf{k}_-)} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-)$ 。

1.9.回旋共振 | 二.回旋共振

$(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-)$, 则也有以上结果, 即 $E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_-) = \frac{1}{2} [(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}]^2 E_c(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-} = \frac{1}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) = \frac{\hbar^2}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \frac{1}{m^*(\mathbf{k}_-)} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_-)$ 。

③.选择合适的坐标系, 使得 $\frac{1}{m^*(\mathbf{k}_-)}$ 对角化, 此时 $E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_-) = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(k_x - k_{x-})^2}{m_x^*(\mathbf{k}_-)} + \frac{(k_y - k_{y-})^2}{m_y^*(\mathbf{k}_-)} + \frac{(k_z - k_{z-})^2}{m_z^*(\mathbf{k}_-)} \right]$, 即 $\frac{(k_x - k_{x-})^2}{\frac{2m_x^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_-)]} + \frac{(k_y - k_{y-})^2}{\frac{2m_y^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_-)]} + \frac{(k_z - k_{z-})^2}{\frac{2m_z^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_-)]} = 1$, 其中, $m_x^*, m_y^*, m_z^* = m_{nx}^*, m_{ny}^*, m_{nz}^* = m_{nk-x}^*, m_{nk-y}^*, m_{nk-z}^*$ 。这就是个长短轴主轴都在 x, y, z 轴上的椭球面方程了; 虽然之前含交叉项的也是标准的椭球面方程, 不过没这个看起来直观。

价带顶: $\frac{(k_x - k_{x+})^2}{\frac{2m_{px}^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_+)]} + \frac{(k_y - k_{y+})^2}{\frac{2m_{py}^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_+)]} + \frac{(k_z - k_{z+})^2}{\frac{2m_{pz}^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_+)]} = -1$, 或写为 $\frac{(k_x - k_{x+})^2}{\frac{2m_{px}^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}_+) - E_c(\mathbf{k})]} + \frac{(k_y - k_{y+})^2}{\frac{2m_{py}^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}_+) - E_c(\mathbf{k})]} + \frac{(k_z - k_{z+})^2}{\frac{2m_{pz}^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}_+) - E_c(\mathbf{k})]} = 1$, 其中 $m_{px}^*, m_{py}^*, m_{pz}^* = m_{pk+x}^*, m_{pk+y}^*, m_{pk+z}^*$ 。

一维自由电子在晶格中的二维抛物线形色散关系劈裂, 但是在允带顶和底仍是可以做抛物线近似的; 二维自由电子在周期性势场中三维抛物面形色散关系也劈裂, 而在允带底和顶也可以做抛物面近似; 三维自由电子在周期势场中的色散关系是四维的, 在允带底和顶也可以做超抛物面近似, 当选定某一能量后, 该四维空间中的三维平面与超抛物面的交面, 为降了 1 维的 3 维等能椭球面。

二.回旋共振

1.各向同性晶体 (等能面为球面)

设 $\langle \mathbf{v}, \mathbf{B} \rangle = \theta$, $\mathbf{F} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ 。 $|\mathbf{F}| = evB\sin\theta = ev_{\perp}B$, 于是根据 $\mathbf{a} = \frac{1}{m^*} \cdot \mathbf{F} = \frac{\mathbf{F}}{m^*}$, 有 $\mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m^*} = \frac{ev_{\perp}B}{m^*}$, 使得电子螺旋运动。

另一方面 $\mathbf{a} = \omega_c^2 \mathbf{r} = \omega_c \mathbf{v}_{\perp}$, 联立二式有 $\omega_c \mathbf{v}_{\perp} = \frac{ev_{\perp}B}{m^*}$, 得到 $\omega_c = \frac{eB}{m_n^*}$ 。

2.各向异性晶体 (等能面为椭球面)

设 \mathbf{B} 沿 k_x, k_y, k_z 的方向余弦为 α, β, γ , $B_x = B\alpha, B_y = B\beta, B_z = B\gamma$; 根据 $\mathbf{F} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ 。有

$$(\mathbf{F}_x \quad \mathbf{F}_y \quad \mathbf{F}_z) = -e \begin{pmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ v_x & v_y & v_z \\ B\alpha & B\beta & B\gamma \end{pmatrix}, \text{ 于是运动方程为 } \begin{cases} m_x^* \frac{dv_x}{dt} + eB(v_y\gamma - v_z\beta) = 0 \\ m_y^* \frac{dv_y}{dt} + eB(v_z\alpha - v_x\gamma) = 0. \text{ 设} \\ m_z^* \frac{dv_z}{dt} + eB(v_x\beta - v_y\alpha) = 0 \end{cases}$$

$$\text{试探解为} \begin{cases} v_x = v_{x0} e^{i\omega_c t} \\ v_y = v_{y0} e^{i\omega_c t} (\text{并不关心其值}), \text{代入得} \\ v_z = v_{z0} e^{i\omega_c t} \end{cases} \begin{cases} i\omega_c \cdot m_x^* v_x + eB(\gamma v_y - \beta v_z) = 0 \\ i\omega_c \cdot m_y^* v_y + eB(\alpha v_z - \gamma v_x) = 0, \\ i\omega_c \cdot m_z^* v_z + eB(\beta v_x - \alpha v_y) = 0 \end{cases}$$

$$\text{即} \begin{cases} i\omega_c \cdot v_x + \frac{eB}{m_x^*} \gamma \cdot v_y - \frac{eB}{m_x^*} \beta \cdot v_z = 0 \\ -\frac{eB}{m_y^*} \gamma \cdot v_x + i\omega_c \cdot v_y + \frac{eB}{m_y^*} \alpha \cdot v_z = 0, \text{要想有非零解, 则系数行列式} \\ \frac{eB}{m_z^*} \beta \cdot v_x - \frac{eB}{m_z^*} \alpha \cdot v_y + i\omega_c \cdot v_z = 0 \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} i\omega_c & \frac{eB}{m_x^*} \gamma & -\frac{eB}{m_x^*} \beta \\ -\frac{eB}{m_y^*} \gamma & i\omega_c & \frac{eB}{m_y^*} \alpha \\ \frac{eB}{m_z^*} \beta & -\frac{eB}{m_z^*} \alpha & i\omega_c \end{vmatrix} = 0, \text{解得} \omega_c = \frac{eB}{m_n^*}, \text{其中} m_n^* = \sqrt{\frac{m_x^* \alpha^2 + m_y^* \beta^2 + m_z^* \gamma^2}{m_x^* m_y^* m_z^*}}.$$

1.10.杂质和缺陷能级

多数服从少数。

1.10.1.Si 和 Ge 的杂质能级

一.杂质形态/分类

∈正空间。

1. **间歇式杂质**: 杂质元素位于原胞与原胞之间, 颗粒不能太大
2. **替位式杂质**: 杂质元素位于原胞内, 原子大小需与被替换者尺寸相近。

二.施主杂质 施主能级(n 型; V 族)

∈也属于杂质分类: 能量空间。

施主: 它向外部输出电子。本身拥有 dominate(额外的)电子, 所以是电子的提供 give 方、给与者。

1. **施主杂质形成**: P 替换一个 Si, 与周围 4 个 Si 形成共价键, 多出/剩下一个电子, P 对它束缚小; 施加了能量后, 电子会电离, 实空间中离开正电中心 P^+ , 倒空间中跑到导带上去。剩下的正空间的 P 处是个正电中心 P^+ , 它不能移动。

2. 施主能级 施主能级:

掺施主杂质, 会向禁带 $E_v \sim E_c$ 中引入施主能级 E_D (Dominated), E_D 相对更靠近导带 E_c 底部 $E_c(k_-)$ (实验测得)。【之所以施主能级在禁带中, 是因为当电子从被施主杂质束缚住, 到脱离束缚电离成为周期势场中的近自由电子, 需要吸收能量(这个能量就是施主杂质中心原子的电离能, 即在施主原子单独势场中, 电子从束缚态到势能=0 的散射态的过程所需吸收的能量); 而近自由电子就是导带中的那些电子——则 $E_D < E_c(k_-)$, 即施主能级低于导带底, 且 $\Delta E_D = E_c(k_-) - E_D > 0$ 就是相应过程的电离能。又因施主杂质的电离能不大, 所以 E_D 距离导带底不远, $\Delta E_D < E_g$, 则 E_D 在禁带中】

【对于 6 族元素, 相对于基底元素 Si 或 Ge, 成键后多了两个电子, 所以一般会引入 2 个施主能级 E_{D1} 、 E_{D2} , 但由于施主杂质的中性原子第一电离能和第二电离能不同, 所以在禁带中的 E_{D1} 与 E_{D2} , 一个高一个低】

杂质离子们在实空间中隔得远, 之间被 Si 们隔离了, 因此杂质离子间的相互作用弱, 每个杂质离子的束缚态的波函数是独立的、量子态及相应能量/级都互不影响, 所以引入的能级 E_D 需要画成虚线的形式, 即段与段之间有横向隔离带/区间(横坐标是 k , 以至这些 k 区间中没有电子可 stay? ——不不不, 能级图是色散关系点阵的纵坐标而已, 其没有横轴, 根本不含 k , 那这些“段”又是被什么所分割的呢?)

【详细地说明这个“段”的含义: a. 每个杂质原子在成键后, 多出来的电子/空穴未电离之前(电子未来到杂质原子参与的共价键中时), 其在杂质原子所主导的势阱中, 波函数是杂质原子的束缚态, 则电子的波包的群速度=0, 因此 $k=0$, 所以硬是要说的话, 它(的量子态/状态)处在倒空间原点、在色散关系的 E 轴上。b. 如果是只有一个杂质能级的浅能级杂质, 则这些杂质原子的电子, 在各自的杂质原子势阱中, 波函数都是一样的, 因此它们的量子态、及其在 k 空间的位置也是一样的, 而且量子态的能量也都是简并的。——所以在色散关系图中, 这些量子态都在同一个状态点上重叠着, 该杂质能级上的量子态的简并度为杂质原子个数, 不管其中的电子有没有电离, 也不管杂质是否是深能级杂质而引入了多个杂质能级: 即使这样, 虽然实空间中一个原子携带了多个价电子或者多个待填满的空穴, 但同样一个原子的多个价电子 or 空穴, 在倒空间中分属于不同(高度)的杂质能级, 所以不用担心一个量子态上有两个电子, 而且同一种杂质原子所引入的每个杂质能级上的量子态数目相同, 且上下一对

一对地——对应每个杂质原子。c.所以,“段”是指的“量子态”,一个杂质能级上的段数,即能量等于(即简并于)该杂质能级的量子态数目=该杂质能级对应的杂质原子数 N_A 或 N_D ;可见这在数量上与实空间——对应,且却又在倒(k)空间、能量(E)空间、色散关系(k-E)中完全简并,所以要以“段”来区分一个个量子态在能级图中的位置】

【d.杂质原子所引入/提供的量子态,在分布(如其色散关系曲线上的分布,或在能级上的分布)上与电子的量子态的分布很有几点不同之处: 1°.在能级图上:在第一布里渊区中,同一能级上最多只能有两个量子态,即非带底的能级上的量子态简并度 $g=2$,再加上自旋简并度的话,一个能级上最多放4个电子;然而杂质能级上的量子态个数,即其简并度 g 可达巨大的宏观量 N_A 或 N_D ,即使其每个量子态上只能放一个电子,能放的电子总数仍然不少——所以,若只考虑电子的色散关系中的第一布里渊区部分,则在能级图中,允带中的每一条能级都只能有两个量子态、四个电子;但在禁带中,每一条杂质能级上都能有杂质原子数目个量子态和同样数目的电子;——有意思的是,允带中的能级中,横向上的量子态数目很少,但纵向上能级是密密麻麻的,他们的乘积/面积/总个数仍然不小,乘以费米分布并积分后,以对应实空间中大量数目的近自由电子或价带电子;禁带中的能级上的量子态数目在横向上很多,但在纵向上很少,他们的乘积/面积/总个数也不小,且不乘以(不仅不需,而且不能)费米分布,就已经对应所有杂质原子的束缚态个数。2°.在色散关系上:杂质原子的量子态没有色散关系!!虽然他们在能级图上是平着摆的,但能级图的横坐标不是 k 。这么摆只是为了显示简并度和每个与实空间的某个杂质原子的某个能级相对应的量子态;其同一杂质能级的量子态在色散关系中共享同一个振动状态,即其色散关系只是杂质能级数目个点,并且每个杂质能级在倒空间和色散关系中的 k 都=0,在色散关系中只在高度上有区别,因为这些量子态都是束缚态。】

未施加能量前,这些正电中心附近多出来的电子们(实空间),占满了 E_D 能级(倒空间);施加能量后, E_D 中少部分段上的电子从 E_D 跃迁到 E_c 上去, E_D 上原电子所在的位置,剩下一个带正电的空穴(倒空间)。——实空间中对应着形成了少部分裸露/未被单电子云包围的,正电中心。

三.受主杂质 受主能级(p 型; III 族)

受主: 它从外部得到电子。本身缺少电子,是电子的接受 accept 者、庇护所。

1.受主杂质形成:

B 替换一个 Si, 与周围 4 个 Si 形成共价键, 从外界另一处的所成的某共价键中 (一般是从临近该杂质原子 B 处, 但又不是 B 直接参与的共价键中, 即可能从次近邻的共价键中; 因为这样才类似施主杂质原子在成键后, 多出的电子仍被正电中心捕获而在其周围, 这里受主原子成键后多出的空穴仍在负电中心周围, 邻近的共价键中的电子来填它, 它就朝相反方向运动, 但仍然在共价键中运动, 一点一点地一次一个共价键地向远处运动), 捕获一个电子, 该共价键的该电子处形成一个空穴, 同时 B 变为负电中心 B^- 。

2.受主能级 受主能级:

掺受主杂质, 会向禁带 $E_v \sim E_c$ 中引入受主能级 E_A (Accepted; =), E_A 相对更靠近价带 E_v 顶部 $E_v(k_+)$ 。【电子从被价带在实空间中所对应的 4 价原子与 4 价原子间的共价键束缚住, 到脱离束缚电离成为周期势场中的近自由电子, 再到被受主杂质束缚住, 需要吸收能量(这个能量应该是由两部分组成, 即从价带电离所需的电离能, 减去近自由电子被受主杂质束缚, 所释放的亲和能); 对应于能级上的过程, 可能就是电子先从价带跑到导带, 再从导带下到受主能级上来。——则 $E_A > E_v(k_+)$, 即受主能级高于价带顶, 且 $\Delta E_A = E_A - E_v(k_+) = W_i^p - W_a^A > 0$ 就是相应过程的所需补充的能量。不过一般 $\Delta E_A < E_g$, 所以 E_A 距离 $E_v(k_+)$ 不远, 则 E_A 在禁带中】

【对于 1 族元素, 如 Au, 它价电子比 Ge 少 3 个, 它便可以从 Ge 的价带接受三个电子, 以与周围的四个 Ge 原子成共价键, 相应地需依次接受 3 个电子, 第一个接收的电子需消耗/吸收的能量为 $\Delta E_{A1} = E_{A1} - E_v(k_+) = W_i^p - W_{a1}^A$, 其中 $0 < W_{a1}^A < W_i^p$; 第二个被接纳的电子对应的能量吸收量为 $\Delta E_{A2} = E_{A2} - E_v(k_+) = W_i^p - W_{a2}^A$, 其中 $W_{a2}^A < 0$; 接收第三个电子时, 也有 $W_{a3}^A < 0$, 因为第二亲和能及其之后的多级亲和能, 其所对应的电子均受到了负电中心的排斥, 该排斥能大于补满壳层使原子稳定所释放的能量, 所以是负的。由于 $W_{a3}^A < W_{a2}^A < W_{a1}^A$, 所以 $\Delta E_{A3} > \Delta E_{A2} > \Delta E_{A1}$, 这意味着 $E_{A3} > E_{A2} > E_{A1}$, 很幸运地是, 即使 E_{A3}, E_{A2} 非常靠上以至于 > 禁带中部的本征费米能级 E_i , 它俩也在 $E_c(k_-)$ 下面, 就是看上去没有 E_{A1} 那么正常、那么浅能级, 反而在位置上因靠近导带底部而很像施主杂质引入的浅能级。】

【不止如此, Au 还可以失去一个价电子(但我不知道它失去价电子后, 又是满壳层, 成键是不可能与周围的成键了; 可能相当于一个抠掉了原子的缺陷, 外加引入一个正离子? 二步都分别引进了两种不同的缺陷能级?), 然后电子跑到导带上去。因此掺入 Au 后原禁带中还将多出一个施主能级。——但是这个施主能级非常靠近价带顶, 而不像通常意义上的施主能级那么靠近导带底, 原因在于金的这个价电子在掺杂后且未电离前本身已经成共价键了... =, 导致虽然 $\Delta E_D < E_g$, 但 $\Delta E_D \approx E_g$ 。】

【这就导致金 Au 引入了 4 个杂质能级，三个受主能级，一个施主能级，而且施主能级比最低的受主能级 E_{A1} 还要低，而 E_{A3} 还跑到禁带顶上去了 = =；这种产生距离导带底较远的施主能级 or 产生距离价带顶较远的受主能级的杂质，叫深能级杂质，相应能级为对应 $E_c(k_-)$ or $E_v(k_+)$ 的深能级。引入这种能级的杂质，一般同时也会引入多个杂质能级，甚至多种(2 种)杂质能级，而且引入的有些深能级会“深入虎穴”到导带 or 价带里面去了，以至于在禁带中看不到(比如 Au 掺杂入 Si 中，其的受主能级从 3 个变为了 2 个，可能就是因为 E_{A3} 跑到导带里面去了)。】

【注意 $E_{A1}, E_{A2}, E_{A3}, E_D$ 在能级图/数值上——对应高度为 $E_v(k_+) + \Delta E_{A1}$ 、 $E_v(k_+) + \Delta E_{A2}$ 、 $E_v(k_+) + \Delta E_{A3}$ 、 $E_c(k_-) - \Delta E_D$ ，即 $E_v(k_+) + W_i^p - W_{a1}^A$ 、 $E_v(k_+) + W_i^p - W_{a2}^A$ 、 $E_v(k_+) + W_i^p - W_{a3}^A$ 、 $E_c(k_-) - \Delta E_D$ ，且在实空间中，分别对应的杂质原子演化终态/落脚点： $A_u^-, A_u^{2-}, A_u^{3-}, A_u^+$ ；但在能级图和实空间中并不一定对应电子演化终态：电子从 $E_v(k_+); E_D$ 分别跃迁到终能级 $E_{A1}, E_{A2}, E_{A3}; E_c(k_-)$ 上，对于受主能级确实是电子的演化终态，但对于施主能级，电子演化过程是反其道而行之的，电离后电子没跑到施主能级上，而是从之离开，所以前三者是落脚点，后一个是垫脚石；——当电子在 $E_{A1}, E_{A2}, E_{A3}, E_c(k_-)$ 能级上时，在实空间中，分别对应的杂质原子演化终态/落脚点： $A_u^-, A_u^{2-}, A_u^{3-}, A_u^+$ ；当电子在 $E_v(k_+)$ 或 E_D 能级上时，杂质原子没有电离，保持 A_u 不变；所以， $E_{A1}, E_{A2}, E_{A3}, E_D$ 对应的是 $A_u^-, A_u^{2-}, A_u^{3-}, A_u$ ，而不是 $A_u^-, A_u^{2-}, A_u^{3-}, A_u^+$ ；反而只有 $E_c(k_-)$ 对应 A_u^+ 。——而且，这些“终态”仍然只是中间态，即引入的杂质能级是掺杂后必然会发生的事情，是刻度线们，是造好的房子们，是静态的，不论是否加能量和温度让电子在能级间跃迁，它们都客观存在。电子在其中的分布和跃迁只是一种观测能级存在的手段 = =；对于施主能级来说，刚掺杂好电子就已经呆在 E_D 里面了(但好像仍然需要使它电离才能推测出 E_D 的存在)；但对于受主能级来说，要电离才能让电子进入受主能级 E_{Ai} 上的一个个小房子中，房子里住了人才看得见房子的存在，正如肿瘤荧光标记物才能看见肿瘤一样 = =(但其实本身是电离过程的能量变化才能证明 E_{Ai} 们的存在)】

【但是，金本身不是一个好的例子，因为 I 族元素中，Cu、Ag 在 Ge 中只产生三个受主能级，不产生那一个施主能级，这才是正常的；Au 多产生了一个施主能级，怪不得我们没法解释它。——更不好解释的还有其它奇奇怪怪的：比如同样的杂质原子如 Cu、Ag、Au，掺杂于不同的基底如 Si 中，只有 Cu 保持不变，而 Ag 受主能级从 3 个变为了 1 个，外加像 Au 一样引入了一个施主能级；而 Au 的 3 个受主能级也减少为了 2 个，这两个元素的受主能级的减少仍然是可以理解的，可能跑到导带中去了；但它俩多出来的施主能级怎么解释？

除了受主杂质的受主能级减少(可解释:跑导带里去了),以及受主杂质居然引入一个甚至多个施主能级(不好解释:电离成满壳层)以外,更有甚者,还有可能发生受主杂质的受主能级增多(不好解释:亲和成满壳层(不太可能)or 缺陷或错位导致局部配位数增多,以至需要成更多共价键?);同理,也有施主杂质的施主能级减少(可解释:跑价带里去了),以及施主杂质居然引入一个甚至多个受主能级(不好解释:亲和成满壳层)以外,更有甚者,还有可能发生施主杂质的施主能级增多(不好解释:电离成满壳层(不太可能)or 缺陷或错位导致局部配位数减少,以至需要成更少共价键?)

其中我们之后会比较关心施主杂质的施主能级偏多和受主杂质的受主能级偏多这件事,因为这会导致 $g_{Al}, g_{Dl} > 1$, 即会允许一个电子在同一个原子的多个能级间跳跃,即除了电子所在的段,这同一列的多个段中的其他段是空的,也即允许一部分(第 l 个杂质能级)单电子多次电离;而施主杂质的施主能级偏少和受主杂质的受主能级偏少对应着 $g_{Al}, g_{Dl} < 1$, 这意味着平均每一列上的段数 < 1 , 则同一行/同一杂质能级上的段数平均会少于 N_A, N_D , 这意味着有些电子/空穴已经电离? 即“杂质能级的量子态数目=杂质原子数 N_A 或 N_D ”不成立? 哦, 其实这就是某些受主能级跑允带里面去了, 而应该保持剩下的受主能级的小段数的完整性。——我只是想用前者来解释为什么之后的 $g_{Al}=2, g_{Dl}=4$, 但这也太大了, 根本没法用前者来解释这么大的值;

书上说, 杂质能级是与杂质原子的电子壳层结构、杂质原子的大小、杂质在半导体晶格中的位置等因素有关, 目前没有完善的理论加以说明, 对许多元素的一些杂质能级的成因存有疑问。所以, 深能级杂质能级这块理论不是很成熟, 以至于之前的认识中, 每个原子的能级数=引入的杂质能级数, 在“施主杂质的施主能级增多/减少和受主杂质的受主能级增多/减少”时, 不成立】

未施加能量前, 各个含有空穴的共价键上的空穴(实空间), 占满了 E_A 能级(倒空间); 施加能量后, E_v 上的少部分电子从 E_v 跃迁到 E_A 中的段上去(倒空间), 原电子所在的 E_v 上的位置, 剩下一个带正电的空穴(倒空间), 等效于对应段上的空穴从 E_A 跃迁到 E_v 上去, 与某电子位置交换, 相应段上剩下一个带负电的电子。——实空间中对应着少部分含有空穴的共价键上的空穴被来自 E_v 的电子占据。

四.浅能级杂质电离能的简单计算

掺杂后引入的杂质能级非常靠近价带顶 or 导带底, 这样的能级叫浅能级。

氢原子的能级: $E_n = -\frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$, $n=1, 2, \dots$ 。基态电离能 $E_0 = E_\infty - E_1 = -E_1 = 13.6\text{eV}$ 。

浅能级杂质半导体的施主能级: $\varepsilon_0 \varepsilon_r \rightarrow \varepsilon_0$, $m_n^* \rightarrow m_0$, $E_n^{shallow D} = -\frac{m_n^* e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2 \hbar^2 n^2} = \frac{m_n^*}{m_0 \varepsilon_r^2} E_n$; 受主能级 $E_n^{shallow A} = -\frac{m_p^* e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2 \hbar^2 n^2} = \frac{m_p^*}{m_0 \varepsilon_r^2} E_n$ 。

施主能级的(基态)电离能 $\Delta E_D^{shallow} = E_0^{shallow D} = -E_1^{shallow D} = \frac{m_n^*}{m_0 \varepsilon_r^2} E_0 = \frac{m_n^*}{m_0 \varepsilon_r^2} 13.6 eV$ 【**可以说基态，因为施主 or 受主能级本身就处于自身的最低能级**】——得到 ΔE_D 后，便可以用 $E_D = E_c(k_-) - \Delta E_D$ 来察看施主能级的位置。

【对于深能级杂质，其第一电离能和第二电离能等，可以用类氢模型计算，因为深能级杂质在成键后，多出来的剩余价电子数=总价电子数减 $4 \geq 2$ ，或者 4 减其总价电子数=可捕获电子成键空穴数 ≥ 2 ，这与氢原子比较类似】

受主能级的(基态)电离能 $\Delta E_A^{shallow} = E_0^{shallow A} = -E_1^{shallow A} = \frac{m_p^*}{m_0 \varepsilon_r^2} E_0 = \frac{m_p^*}{m_0 \varepsilon_r^2} 13.6 eV$ 。——但即使得到了第一电离能 ΔE_A ，首先没法得到第一亲和能 W_a^A (它并非 $= \Delta E_A$ ，正如你从 A_u^- 连续电离两次到 A_u^+ ，你觉得这两次的电离能一样嘛?)，其次，要想得到受主能级的准确位置 $E_A = E_v(k_+) + W_i^v - W_a^A$ ，还需已知 or 测得 W_i^v ，这个相对比较好办；但问题就在于 W_a^A 怎么算。

五. 杂质的补偿作用

掺杂不一定纯地只加入了一种施主杂质 or 受主杂质，一般会有很多杂质；以下讨论的就是受主与施主杂质并存的情况；施主杂质在与周围的原子成键以后，多余的电子会跑到受主能级上，与受主成键(与受主杂质抢夺共价键中的电子所产生的空穴复合)，这部分电子、空穴相互抵消，起不到导电的作用。

1. **施主杂质占主时** $N_D \gg N_A$: n 型半导体, $N_n = N_D - N_A \approx N_D$ 。【**这里用杂质原子数目 N 比用浓度 n 更合适； N_n 表示所有杂质能级中对导电的有贡献的，有效电子数目，在这里也是有效载流子数目，因为那受主能级上的少数空穴都被占满了**】

施主杂质原子数目比受主杂质原子数多，则 E_D 上的段比 E_A 上的段(量子态)更多， E_D 上的少部分电子会优先跑到 E_A 下去与空穴复合并成键，将 E_A 上的空穴全复合完、每个段都占满，剩余的电子才可能跑上 E_c 去参与导电。【 $E_c(k_-) > E_D > E_A > E_v(k_+)$ 】

之前受主杂质抓的是相邻共价键内的电子(实空间)以变成负电中心的，而这里施主杂质与周围原子成键后，本身就多出来个近自由电子，虽然它也受到正电中心的吸引，但它受到的束缚没有共价键中的电子受到的束缚强，于是施主杂质成键后产生的

电子，相对于共价键中的电子而言，更受到受主杂质的青睐，因此受主杂质更倾向于抓施主杂质所多余出来的电子，以形成负电中心。

2.受主杂质占主时 $N_D \ll N_A$ ：p型半导体， $N_p = N_A - N_D \approx N_A$ 。【 N_p 即所有杂质能级中的有效(可参与导电/可去价带顶的)空穴数目】

受主杂质原子数目比施主杂质原子数多，则 E_A 上的段比 E_D 上的段更多， E_D 上全部电子跑到 E_A 下去与空穴复合并成键(同样是因为施主能级的电离能(倒空间；对应正空间中施主杂质成键多出电子后从正电中心离到无穷远处的能量)<共价键内电子的电离能；以至于 E_D 上有的电子尽可能多地都被 E_A 上的空穴吃了，直到一方用尽 or 一方填满)， E_A 上的少部分空穴被复合，剩余的空穴才可能被 E_c 激发上来的电子复合。

六.深能级杂质

因掺杂而出现的，远离导带底的施主能级 or 远离价带顶的受主能级。其特点：

1.引入的能级远离导带底或价带顶(这个说法并不好，因为比如如果说“远离价带顶的施主能级”，那这tm就是在说废话，因为浅能级 or 正常的杂质能级都这样)

2.能多次电离(这里既指像单电子无限深势阱一样的，多个能级，比如 $g_{Al}, g_{Dt} > 1$ 的情形；也指每个原子均有多个价电子待电离，而同一个杂质原子的多个剩余价电子分别处于杂质原子的不同能级(如3s、3p)上：每个杂质原子成键后多出来的那些电子 or 空穴，生成与之数量相同，但彼此不同高度的杂质能级(上的一对量子态)。——杂质能级的高度不同，正是因为这些多出来的电子在原子中的电离能 or 亲和能不同的缘故，原因和关系式见上一页。)

1.10.2.缺陷能级

以离子晶体为例；模型为近邻、次近邻交替排列的正负离子。

缺陷能级与杂质能级的最主要区别在于，不是在原有结构上进行原子的替换(N不变)，而是抠掉原有结构中的某个离子(N减小)，或在原有结构中某间隙 or 角落处引入新离子(N增多)。

一.正电中心

n型施主。

1.纯晶格失去某个负离子【失去某个负离子=失去一个负离子后，再在失去的地方补上一对同种正负离子对=不失去此处的负离子，直接在此处引入一个正离子；所以这也属于引进了一个正电中心的情形】

2.某个正离子插入了纯晶格(规则排列的离子们)之间

实空间中其周围所产生的效应：束缚电子，提供电子。【这里感觉有点矛盾，从外面束缚到手了又怎么舍得向外提供呢？；不过可能正如施主杂质成键后多出一些电子围绕在正电中心周围一样，既“吸引”电子，又“能提供”电子；但杂质能级那块，正电中心的电子是施主杂质“已经有”、“自带”的，而不是从别人那抢过来的，何况缺陷能级这块，正电中心本身就“没有”、“不自带”电子，从这方面二者又不相似；能吸引，但作用没有共价键强，所以非简并，所以就多出来了能级，这与杂质能级产生机理也相仿】

【它提供了如施主能级类似的功能，或许它在位置和影响其能级高低的因素上也与施主能级差不多，但与施主能级不同的是，初态时(没有外界能量提供给它捕获电子时)其上面没有电子...——不过正如第一亲和能一般为正一样，这里甚至阳离子与带负电的电子结合甚至 \in 第零亲和能，更为正了，也就是说它捕获电子不需要能量，反而会释放能量，所以它应该很容易就捕获一个导带上的电子，成为一个类似施主杂质原子一样的原子，而不是正电中心；但导带上的电子下来需要释放能量，电子与正电中心结合后又要释放能量，(emm..., 可能这就像流浪彗星被地球引力场捕获了一样，动能没减少反而还因势能转换为动能而加快了，只不过它开始绕圈圈了，所以你觉得它没怎么动似的)，所以该过程可使得体系更稳定，而更易进行，以至于一旦有个正电中心生成，就会有电子来依附他，并且正电中心立马就变成了一个施主杂质原子...不过相应地，晶体的导带上会丢一个电子。不过这本身就是符合逻辑的：因为纯晶格不可能单独失去某个负离子，为了保持电中性它还必须同时失去一个正电荷，也即引入一个负电荷，这个多来的电子就放到正电中心去呗！；同理不该单独插入一个正离子，而是与一个电子同时插入，所以这个多出来的电子跑到正离子中去正好，导带上的电子便不多不少数目没有变。】

二.负电中心

p型受主。

- 1.纯晶格失去某个正离子
- 2.某个负离子插入纯晶格的间隙中

实空间中其周围所产生的效应：排斥电子，束缚空穴，提供空穴。【束缚能很低，空穴也很容易跑走，或者说电子很容易跑上来和空穴复合】

第二章 半导体中载流子的统计分布

第一章更固体物理或量子力学，第二章更统计物理。

2.1.状态密度

一.定义

设 $E \sim E + dE$ ，中有 dZ 个状态($nlm m_s$)，则 $D(E) = \frac{dZ}{dE}$ 。

二.k 空间的状态密度

设立方晶体长为 L ， $k_i = \frac{2\pi}{L} n_i$ ，则 1 个 \mathbf{k} (相当于 1 个 nlm)所占的体积为 $\frac{(2\pi)^3}{V}$ ，状态密度 $\frac{V}{(2\pi)^3}$ ，考虑自旋(m_s)则 $= g \frac{V}{(2\pi)^3} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3}$ 。

三. 能带底或顶附近电子状态密度

在热统中, D 为包含自旋的态密度, g 为因自旋所引入的那部分简并度; 而固体物理和半导体物理中又喜欢用 g 来表示热统中的态密度 D , 我是真的服; D 本身是 DOS=Density of States 的意思, 它才是真身。

1. 导带底($m_n^* = m_{nk_-}^* > 0$):

考虑一维情形时 $E_c(k) = E_c(k_-) + \frac{\hbar^2(k-k_-)^2}{2m_{k_-}^*}$; 考虑三维情形时, $E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_-) = \frac{1}{2}[(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}]^2 E_c(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_-}$, 这稍微有点复杂; 假设 E_c 只是 $\mathbf{k} - \mathbf{k}_-$ 的模 $|\mathbf{k} - \mathbf{k}_-|$ (大小) 的函数, 则仍可沿用类似的 $E_c(\mathbf{k}) = E_c(\mathbf{k}_-) + \frac{\hbar^2|\mathbf{k} - \mathbf{k}_-|^2}{2m_{k_-}^*}$; 当然, 其实这就是 **三维各向同性晶体的 \mathbf{k} 空间等能面** (其中 m_n^* 即 $m_{nk_-}^*$, 与 \mathbf{k} 无关, 它是由在 \mathbf{k}_- 的泰勒展开所决定的): $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-)^2 = \frac{2m_n^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}_-)]$. 为方便起见, \mathbf{k}_- 终点设为 \mathbf{k} -space 原点, 即 $\mathbf{k}_- = \mathbf{0}$, 于是 $(\mathbf{k})^2 = \frac{2m_n^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{0})]$, 这便又回到了类似一维的情形 (类似是类似, 但不建议将右边的矢量也变成其模 or 大小): $k^2 = \frac{2m_n^*}{\hbar^2} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{0})]$.

两边微分, 得 $kdk = \frac{m_n^*}{\hbar^2} dE$, 于是 $\frac{dk}{dE} = \frac{m_n^*}{\hbar^2 k}$; 又因 $E \sim E + dE$ 间的量子态数 $dZ = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$, 得 $D_c(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{dZ}{dk} \frac{dk}{dE} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \cdot \frac{m_n^*}{\hbar^2 k} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k \cdot \frac{m_n^*}{\hbar^2}$, 再代入 $k = \frac{\sqrt{2m_n^*[E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{0})]}}{\hbar}$, 得到 $D_c(E) = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \left(\frac{\sqrt{2m_n^*}}{\hbar}\right)^3 [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{0})]^{1/2} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_n^*}}{\hbar}\right)^3 [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{0})]^{1/2}$ 或 $= 4\pi V \left(\frac{\sqrt{2m_n^*}}{2\pi\hbar}\right)^3 [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{0})]^{1/2}$.

2. 价带顶($m_p^* = m_{pk_+}^* > 0$):

$(\mathbf{k} - \mathbf{k}_+)^2 = \frac{2m_p^*}{\hbar^2} [E_v(\mathbf{k}_+) - E_v(\mathbf{k})]$, 令 $\mathbf{k}_+ = \mathbf{0}$, 于是 $k^2 = \frac{2m_p^*}{\hbar^2} [E_v(\mathbf{0}) - E_v(\mathbf{k})]$.

同理 $D_v(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_p^*}}{\hbar}\right)^3 [E_v(\mathbf{0}) - E_v(\mathbf{k})]^{1/2}$.

a. 虽然在推导的时候, 会遇到, $kdk = -\frac{m_p^*}{\hbar^2} dE_v(\mathbf{k})$, 以至于 $\frac{dk}{dE} = -\frac{m_p^*}{\hbar^2 k}$, 其中 $E = E_v(\mathbf{k})$ 、 \mathbf{k} 都是电子的各项属性 (如价带顶实际上也是能带顶, 广泛地说是允带顶; 而允带中的 E - \mathbf{k} 关系默认是电子的色散关系), 而不是空穴的, 只是借用之来表征空穴 (不过 m_p^* 中倒是各项属性都是空穴的 = , 但即使这里用上了 m_p^* , 也与它无关)。因此不能用 $kdk = -\frac{m_p^*}{\hbar^2} dE_v(\mathbf{k}) = \frac{m_p^*}{\hbar^2} [-dE_v(\mathbf{k})] = \frac{m_p^*}{\hbar^2} dE_c(\mathbf{k})$, 和 $D_v(E) = \frac{dZ}{dE_c(\mathbf{k})} = \frac{dZ}{dk} \cdot \frac{dk}{dE_c(\mathbf{k})} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k \cdot \frac{m_p^*}{\hbar^2}$, 再代入 $k = \frac{\sqrt{2m_p^*[E_v(\mathbf{0}) - E_v(\mathbf{k})]}}{\hbar}$, 来补救它。

2.1. 状态密度 | 三. 能带底或顶附近电子状态密度

b. 翟想到了纯粹地从数学上补救它：带顶本身向下凹的，能量随着 k 的增加而减少， $\frac{dE}{dk} = -\frac{m_p^*}{\hbar^2 k}$ 就是负的，但我们要的态密度是单位能量区间的量子态个数，最终是正值，而 $\frac{dZ}{dk}$ 已经是正值了，所以还需要将定义中的第二项因子 $\frac{dk}{dE_v(k)}$ 改为正值 $|\frac{dk}{dE_v(k)}|$ ，这样才得到的是单位波矢区间内的能量的大小，而无需关心该段能量的正负，即不需关心电子的色散关系是随着 k 的增加在减少还是增加。

c. 于是 $D_c(E) = |\frac{dZ}{dE_v(k)}| = \frac{dZ}{dk} \cdot |\frac{dk}{dE_v(k)}| = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k \cdot \frac{m_p^*}{\hbar^2}$ ，再代入 $k = \sqrt{\frac{2m_p^*[E_v(0) - E_v(k)]}{\hbar^2}}$ 即得该式。翟心哲在推导过程中想到的这个问题。我当时觉得就是，不管是空穴还是电子，在价带顶的能量都是往下走的，而空穴的能量是负值，所以它相当于仍是往上走的， $\frac{dZ}{dk}$ 是没有问题的，问题出在 $\frac{dk}{dE}$ 这里。刚开始我物理地解释了一波，仍然不尽人意，因为 $D_v(E) = \frac{dZ}{dE_v(k)}$ 是没有问题的，无需修改为 $\frac{dZ}{dE_c(k)}$ ，因为 $E_v(k)$ 本身也是电子的能带；他又数学地解释了一波，虽然我之前也想到了，但觉得这谁都能想到...我就没说。

d. 嘿嘿，我又想到了一个方法，可能是有物理含义的最终版本：不是要将空穴的 $E_v(k)$ 转化为电子的 $E_c(k)$ ，恰恰相反，要将电子的 $E_v(k)$ 转化为空穴的 $E_{vp}(k)$ ，正如我们对待 m_p^* 时一样： $D_v(E) = \frac{dZ_p}{dE_{vp}(k_p)} = \frac{dZ_p}{dk_p} \cdot \frac{dk_p}{dE_{vp}(k_p)}$ ，根据 $\frac{dE_p}{dk_p} = -\frac{dE(k)}{dk_p} = -\frac{dE(k)}{dk} \frac{dk}{dk_p} = \frac{dE(k)}{dk}$ ，有 $D_v(E) = \frac{dZ_p}{dk_p} \cdot \frac{dk}{dE_v(k)}$ ，而空穴的 $dZ_p = dZ = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = -2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k_p^2 dk_p$ ，这样 $\frac{dZ_p}{dk_p} = -\frac{dZ}{dk}$ ，这样就能 fix this problem 了： $D_v(E) = (-\frac{dZ}{dk})(-\frac{m_p^*}{\hbar^2 k}) = \frac{dZ}{dk} \cdot \frac{m_p^*}{\hbar^2 k} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k \cdot \frac{m_p^*}{\hbar^2}$ ，就万事大吉了。——其中由于 $Z_p = Z$ ，则中 $D_v(E)$ 的分子可以是电子的量子态数，但它的分母却是货真价实的空穴的能量，所以最好认为其实纯粹的空穴的物理量，但是表征它的物理量却在 k, E 上是电子的。

3. 将二者联系在同一张图中：

根据的 $D_c(E)$ 、 $D_v(E)$ 表达式，可见态密度是 E 的函数，而 E 又是 k 的函数：随着 k 的远离原点 0 ， $E_c(k)$ 、 $E_v(k)$ 会远离 $E_c(0)$ 、 $E_v(0)$ ，对应着 $D_c(E)$ 、 $D_v(E)$ 会增大。——这也可通过某个中间步骤直接看出： $D_c(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k \cdot \frac{m_n^*}{\hbar^2}$ 、 $D_v(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k \cdot \frac{m_p^*}{\hbar^2}$ ，即态密度正比于 k 即 $|k - k_{\pm}|$ 。

现在只考虑中间变量 E (底层变量是 k ；这里的 E 准确地说应分别指 $E_c(k)$ 、 $E_v(k)$) 与态密度 $D(D_c(E_c(k))$ 、 $D_v(E_v(k))$) 的关系，并将 E 轴像 y 轴那样竖着放，以便我们用原来的能级的两条横线，来横着标识导带底和价带顶的两个能级： $E_c(k_-) > E_v(k_+)$ 。对态密度 D 而言， E 是直接自变量，因此 D 横着画，以 x 轴正向为正；但暂时我们还

是以E为横x轴的正常视角来看,之后再沿着 $y=x$ 翻转 45° 即可,这样脑力工作量小点。

现在我们来表述整个动态过程:当 $\mathbf{k}=\mathbf{k}_+=\mathbf{k}_-=\mathbf{0}$ 时, $E_c(\mathbf{k})$ 、 $E_v(\mathbf{k})$ 均分别 $=E_c(\mathbf{0})$ 、 $E_v(\mathbf{0})$, 此时 $D_c(E_c(\mathbf{0}))$ 、 $D_v(E_v(\mathbf{0}))$ 均分别 $=0$, 但要注意此时 $E_c(\mathbf{0})=E_c(\mathbf{k}_-)>E_v(\mathbf{k}_+)=E_v(\mathbf{0})$, 因此 $D_c(E_c(\mathbf{k})) - E_c(\mathbf{k})$ 的零点, 在D-E图中的位置, $D_v(E_v(\mathbf{k})) - E_v(\mathbf{k})$ 的零点不同。

准确地说, $(E_c(\mathbf{0}), D_c(E_c(\mathbf{0})))$ 在 $(E_v(\mathbf{0}), D_v(E_v(\mathbf{0})))$ 的右边; 现在随着 $|\mathbf{k} - \mathbf{k}_\pm| = |\mathbf{k}|$ 的增大, $E_c(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} + E_c(\mathbf{0})$ 增大, 往右移; 而 $E_v(\mathbf{k}) = E_v(\mathbf{0}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}$ 减小相同程度, 往左移相同距离, 同时 $(E_c(\mathbf{k}), D_c(E_c(\mathbf{k})))$ 与 $(E_v(\mathbf{k}), D_v(E_v(\mathbf{k})))$ 分别以 $\propto [E_c(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{0})]^{1/2}$ 、 $\propto [E_v(\mathbf{0}) - E_v(\mathbf{k})]^{1/2}$ 的弧形, 斜率减小以至趋近于0地, 朝右上、朝左上凸升相同高度。——将这种景象沿着 $y=x$ 翻折, 便可得到随着 $|\mathbf{k} - \mathbf{k}_\pm|$ 的增大, $(D_c(E_c(\mathbf{k})), E_c(\mathbf{k}))$ 与 $(D_v(E_v(\mathbf{k})), E_v(\mathbf{k}))$ 分别朝右上凹升、朝右下凸降, 的物理图像。

2.2. 费米能级和载流子的统计分布

在热统中, 用 f_s 表示平均每个量子态/状态上的粒子数, 即在量子态上的“分布”; a_i 叫做粒子数在能级上的“分布”; 下面的 f 即 f_s 。

一.(电子的)费米分布

fermi 是杨振宁的老师; 理论实验都非常强; 58岁寿命不长; 意大利人; 心算能力强, 原子弹爆炸冲击波纸片计算当量; 他喜欢犹太人; 人特别好。

1. 分布函数:

$$f(E) = f_F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}}, \quad E_F = \mu(0) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_T$$
对电子而言 $E = E_c(\mathbf{k})$, E_F 为电子的费米能级(按理说分布函数中的那个 E_F 得是电子的化学势 $\mu(T)$, 是随温度变化的(即使 E_F 本身也随温度变化), 只不过电子化学势在各个温度下基本都等于零温化学势, 所以才写成 E_F 的; 这在杂质能级上的电子数分布推导中可见一斑)。【由此可见, 在半导体物理中, 任何不加角标的物理量, 准确地说任何即使有角标, 但其角标中没有n的物理量, 都可认为是与电子相关的 $=$, 因而默认含有n, 即 $f_F(E) = f_{nF}(E)$; 或者反过来讲, 电子本身是费米子, 所以 $f_n(E) = f_F(E) = f_{nF}(E)$, 其实该不该写F直接就由粒子种类n决定了 $=$ 】

a. 既然 $f(E)$ 即 f_s , 为每个量子态上的平均粒子数; 而 $D(E)$ 为量子态密度, 即 dE 区间内的 k 空间状态数目 * 自旋引入的简并度 = dE 区间内的量子态数目, 那末 $f(E) \cdot D(E)$ 即 “粒子数/单个量子态” \times “量子态数/ dE ” = dE 区间内的粒子数。——对于电子而言, 详细地写有: dE 区间内的电子数 = $f_n(E) \cdot D_c(E)$ 。【“ dE 区间内的”最好说为“ $E \sim E + dE$ 间的”】

2. 分布函数特性:

(1). $T=0K$: $f(E) = \text{step}[-(E - E_F)] = \text{step}(E_F - E)$, $f(E_F) = \frac{1}{2}$ 。——在 $f(E)-E$ 图上, 是一个沿着 $E=E_F$ 轴对称操作后的阶跃函数, 像个 Z。

(2). $T>0K$: $f(E > E_F) < \frac{1}{2}$ 。

b. 将 Z 形的类似左右翻折了的阶跃函数 $\text{step}[-(E - E_F)]$ 的 $(E, f_n(E))$ 沿着 $y=x$ 翻折以后, 就得到了 $(f_n(E), E)$ 点阵/曲线/图, 像个 。其腰部/特征处为费米能级 $E=E_F$ 。

二.(电子的)玻尔兹曼分布

自杀的, 死前很狂躁, 头脑中真正意义上的熵极大; 生前的成就: 数学上推导出了 $S = k \ln w$; 斯特潘是他老师; 天才就是天生为了某区域而生的。

1. 分布函数: 【这里 B 指的是 MB 分布, 而不是 BE 分布, 热统中之所以用两个字母, 一方面为了纪念这些人, 另一方面就是单用 B 会有冲突; 我估计 MB 中之所以有 M, 是因为那个年代推导 Maxwell 速度分布的时候, 用的是玻尔兹曼分布...】

$f_B(E) = e^{-\frac{E-E_F}{kT}}$ 。设 $E - E_F \gg kT$, 则 $f_F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}} \approx e^{-\frac{E-E_F}{kT}} = f_B(E)$ 。【一般确实有 $E_c(k_-) - E_F \gg kT$, 且 E 越大 e 指数上负得更厉害, 导致能级越往上, $f_{pB}(E)$ 越小】

低温时(常温就算低温了; 但可能 $E_c(k)$ 也与 T 有关? 这就得看 k 和 m_n^* 是否与 T 有关了; 反正电子的零温化学势 E_F 是与温度无关的), 或者说不考虑动态过程的话, 若导带底 above E_F 之上很多个 kT (一般电子的 E_F 处于禁带内, 且比较“居中”, 即与导带底或价带顶的距离 $\gg kT$), 此时费米分布就可过渡到玻尔兹曼分布。

由于电子的导带 $E_c(k) \gg E_F + kT$, 所以一般直接用玻尔兹曼分布讨论某一量子态/振动状态上的电子数; 随着 E 的增高, $f_B(E)$ 减小, 所以导带底部 $E_c(k_-)$ 的每个量子态上分布的电子数更多(但是否有导带底部的电子数最多, 还得看导带底部的量子态数目 $D_c(E_c(k_-))$ 是否最多, 显然都不是), 或者说导带底的量子态被电子占据的几率更大。

三.空穴的费米分布

1.分布函数:

$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{e^{\frac{E-E_F}{kT}}}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_F-E}{kT}}} = \frac{1}{1 + f_B(E)} \quad \text{【} f_p(E) \text{的角标不加 F or B 则默认是 F,}$$

这是因为空穴也是费米子, 正如之前的 $f_n(E)$ 默认是 $f_{nF}(E)$ 或者说 $f_F(E)$ 一样: 均由粒子本身所属的分类所决定了; 这也体现了半导体物理不仅倾向于关心电子, 还倾向于关心费米子 = ... , 即有这么一种倾向, 即所有分布中, 角标中没有 F(FD)、B(MB)、BE 的, 都默认含有 F(FD)】

它的得来原因: 将每个量子态上的平均电子数 $f_n(E)$ 理解为量子态被电子占据的几率(这里的几率不一定恒 < 1 , 因为某能级的某量子态上可能有两个电子 = , 所以几率也可逼近 2), 则 $1 - f_n(E)$ 即量子态不被电子占据的几率, 即量子态被空穴占据的几率, 即每个量子态上的平均空穴数。

其中 E 是单个空穴所处的量子态, 所对应的(假想一个与空穴处于同一量子态的)电子的能量/能级 $E = E_v(k)$ (注意即使是价带 E_v , 也是电子的价带!! 即 E_c 与 E_v 均属于电子的能带 E_i ; 我编辑了一段绕口令: 价带上的空穴, 空穴的价带 = 。前者是电子的价带, 后者的价带上也可能有电子分布...), 而不是空穴的 $E_{pc}(k_p)$ (注: 在 p18 专门介绍了 $E(k) \sim k$ 与 $E_p(k_p) \sim k_p$ 的区别); E_F 仍是电子的费米能级, 而不是空穴的费米能级; $f_B(E)$ 仍是电子的玻尔兹曼分布。【你从表达式中的 $f_n(E)$ 就可看出来, 也可从其得来原因看出来】

a. dE 区间内的空穴数 $= f_p(E) \cdot D_v(E)$ 。

2.分布函数特性:

(1). $T=0K$: $f_p(E) = 1 - \text{step}(E_F - E) = \text{step}(E - E_F)$, $f_p(E_F) = \frac{1}{2}$ 。——在 $f(E)-E$ 图上, 是一个阶跃函数, 像个 Z 的镜像(不管 Z 是上下翻折还是左右翻折)。

(2). $T>0K$: $f(E > E_F) > \frac{1}{2}$ 。

b. 将倒 Z 形的 $(E, f_p(E))$ 沿着 $y=x$ 翻折后, 得到的 $(f_p(E), E)$ 像个 N。其腰部为费米能级 $E = E_F$ 。

四. 空穴的玻尔兹曼分布

1. 分布函数:


设 $E_F - E \gg kT$, $f_B(E) \rightarrow \infty$, $\frac{1}{1+f_B(E)} \rightarrow \frac{1}{f_B(E)}$, 得到 $f_{pB}(E) = \frac{1}{f_B(E)} = e^{-\frac{E_F - E}{kT}}$ 。【一般确实有 $E_F - E_v(k_+) \gg kT$, 这样看来它的指数部分还是“挺负的”, 像 $f_B(E) = e^{-\frac{E - E_F}{kT}}$ 一样, 且 E 越小即能级越往下 $f_{pB}(E)$ 越小; 因此 $f_{pB}(E)$ 最好被写为 $e^{-\frac{E_F - E}{kT}}$ 而不是 $e^{-\frac{E - E_F}{kT}}$, 后者要想半天才能看出其指数为负】

由于电子的价带 $E_v(k) \ll E_F - kT$, 所以一般直接用玻尔兹曼分布讨论某一量子态/振动状态上的空穴数。随着 E 的降低, $f_{pB}(E)$ 减小, 所以空穴——一般分布/群聚在价带顶部 $E_v(k_+)$ 的一个个量子态中(但也只能说价带顶部的单位量子态上的空穴数最多, 顶部能级的空穴总数并不是最多的, 因其量子态数 $D_v(E_v(k_+))$ 不是最多的)。

五. 热平衡时, 半导体能带中的态密度及量子态、粒子数分布

费米分布, 即每个量子态中的粒子分布, 当然需要热平衡条件; 但量子态分布的成立是否需要热平衡条件, 即系统温度 T 固定? 可能也得需要, 至少之后会看到导带底和价带顶的高度, 与温度是有关的, 以至于量子态分布会随着带底/顶自变量 $E_c(0)$ 、 $E_v(0)$ 的增减而整体上下移动, 且禁带宽度是与温度有关的。——综合二者, 所以系统总的粒子数(在能量轴上的)分布也与温度有关, 以下公式的成立也需要热平衡条件。

1. 电子能级越往上越高, 假设费米能级处在禁带之中, 即 $E_c(k_-) > E_F > E_v(k_+)$; 将倒置的 $f(E)-E$ 与其 E 轴贴合, 且 E_F 重合, 横坐标 $f(E)$ 与 $D(E)$ 同方向, 二者相乘的 $\frac{dN_n}{dE} = f(E) \cdot D(E)$ 轴也与它俩同方向, 这样便可一次性画出三个物理量的函数图像, 看上去很直观。

2. 虽然对于电子而言, $D(E)$ 是往右上 ↗ 凹升的, E 越高量子态越多; 但由于其 $f(E)$ 是  形, E 越高每个量子态中的平均粒子数越少, 因此单位能量内的电子数 $\frac{dN_n}{dE} = f(E) \cdot D(E) = f_n(E) \cdot D_c(E)$ 会在某一 $E_c(k_0) > E_c(k_-)$ 处达到极大值, 再往上就开始下降了。

同理对于空穴而言, $D(E)$ 是往右下 \searrow 凸降的, E 越低量子态越多; 但由于其 $f(E)$ 是 N 形, E 越低每个量子态中的平均粒子数越少, 因此单位能量内的空穴数 $\frac{dN_p}{dE} = f_p(E) \cdot D_v(E)$ 会在某一 $E_v(k_0) < E_v(k_+)$ 处达到极大值, 再往下就开始下降了。

在 n 型半导体中, 总电子数 $N_{n0} = N_n(E_c(k_+)) > N_p(E_v(k_+)) =$ 总空穴数 N_{p0} , 即 $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dN_n}{dE} dE > \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dN_p}{dE} dE$, 对应着 $E - f_p(E) \cdot D_v(E)$ 的面积比 $E - f_n(E) \cdot D_c(E)$ 的面积更小, 且其极大值更小。

六. 导带中电子浓度和价带空穴浓度

1. 导带中电子浓度 (高能不准; 简并不准 $f_n(E) \rightarrow f_{nB}(E)$; 只适用于导带底和 $E_c(k) \gg E_F + kT$)

$dN_n = f_n(E) \cdot D_c(E) \cdot dE \approx f_{nB}(E) \cdot \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_n^*}}{\hbar}\right)^3 [E_c(k) - E_c(0)]^{1/2} \cdot dE$, 于是导带中的总电子数 $N_{n0} = N_n(E_c(k_+)) = \int_{E_c(0)}^{E_c(k_+)} dN_n$; 从导带底到某一导带高度的电子浓度 $n = n(E_c(k)) = \frac{N_n(E_c(k))}{V} = \frac{N_n}{V}$, $dn = \frac{dN_n}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_n^*}}{\hbar}\right)^3 e^{-\frac{E_c(k) - E_F}{kT}} [E_c(k) - E_c(0)]^{1/2} dE_c(k)$ 。

导带中的总电子浓度 $n_0 (= \frac{N_{n0}}{V}) = \int_{E_c(0)}^{E_c(k_+)} dn = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_n^*}}{\hbar}\right)^3 \int_{E_c(0)}^{E_c(k_+)} e^{-\frac{E_c(k) - E_F}{kT}} [E_c(k) - E_c(0)]^{1/2} dE_c(k) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_n^*}}{\hbar}\right)^3 e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} \int_{E_c(0)}^{E_c(k_+)} [E_c(k) - E_c(0)]^{1/2} e^{-\frac{E_c(k) - E_c(0)}{kT}} dE_c(k) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_n^*}}{\hbar}\right)^3 e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} (kT)^{3/2} \int_0^{x_+} x^{1/2} e^{-x} dx$, 其中 $x = \frac{E_c(k) - E_c(0)}{kT}$, $x_- = \frac{E_c(k_-) - E_c(0)}{kT} = 0$, $x_+ = \frac{E_c(k_+) - E_c(0)}{kT}$, 且 x_+ 中分子即导带宽度 $E_c(k_+) - E_c(0) \approx 1 \sim 2 \text{ eV}$ 。【积分的时候 m_n^* 会变嘛? 它真的能够从积分里提出来? 或者它也是个常数? ——究其来源, 应回到 $D_c(E)$ 中对 $E_c(k)$ 的泰勒展开, 在那里 m_n^* 就是 $m_{nk_-}^*$, 因而可以从积分里提出来; 但是同样由于泰勒展开, 只保留了前两项, 所以积分上限不能取到 $E_c(k_+)$, 所以连积分都是错的, 谈何能将其从积分里提出来? ...请看下面的分析】

【这个问题有点严重: 在 $\frac{dN_n}{dE} = f_n(E) \cdot D_c(E)$ 中, 我们所用到的 $D_c(E)$ 只适用于能带底, 因为其中的三维各向同性晶体的 k 空间等能面对 $E_c(k)$ 泰勒展开只取到了前有限项, 它只适用于能带底, 所以当 $D_c(E)$ 在 k 离 k_- 比较远、 $E_c(k)$ 高于 $E_c(k_-)$ 太多时, 不能准确预言 k 和 $E_c(k)$ 对应的态密度; 所以即使 $f_n(E)$ 是普适的, $f_n(E) \cdot D_c(E)$ 也只能适用于二者适用区间的交集: 能带底。——所以之前的三条曲线中, $\frac{dN_n}{dE}$ 与 $D_c(E)$ 均不能画出偏离导带底多高或偏离价带顶多低的部分, 因为按照这样的函数关系是不准确的, 画出来也只能预测趋势罢了; 三种函数关系中只有 $f_n(E)$ 是准确的。——当然, 算是可以算的, 积是可以积的, 只是不准确罢了...但即使积出来不准, 我们也继续积一积】

在热统中计算 BEC 的相变临界温度时，用到了 $\int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} dx = \Gamma(\frac{3}{2}) \zeta(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 2.612$ ，在这里我们将会遇到 $\int_0^{+\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ 比它在数学上更简单；事实上如果我们保留费米分布不化简为玻尔兹曼分布，是不是会出现 $\int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{x+1}} dx = \Gamma(\frac{3}{2}) f_{\frac{3}{2}}(1) = \Gamma(\frac{3}{2}) [1 - \frac{1}{2^{\frac{3}{2}-1}}] \zeta(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot [1 - \frac{1}{\sqrt{2}}] \cdot 2.612$ (热统索末菲积分那里的 $\int_0^{+\infty} \frac{x^{v-1}}{e^{x+1}} dx = \Gamma(v) f_v(1) = \Gamma(v) [1 - \frac{1}{2^{v-1}}] \zeta(v)$)? 它出现的难度应该在于无法提出一个 $e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}}$ 因子，以使得 e 指数上的 $E_c(\mathbf{k}) - E_F$ 变成 $E_c(\mathbf{k}) - E_c(0)$ 。

设 $f(x) = x^{1/2} e^{-x}$ ，其极值点在 0.5 附近， $f(0.5) = 0.43$ ；之后剧烈下降，比如 $f(5) = 0.015$ ，而 $f(23) = 4.8 \times 10^{-10}$ 。

CPU 不吹风扇带走热量，但也不刻意聚集的话，最终会稳定保持在 200~300 摄氏度，也就是说约 500K，此时 $kT = 0.043\text{eV}$ ，此时 $x_+ \approx \frac{1}{0.043} = 23$ ， $f(23)$ 已经接近 $4.8 \times 10^{-10} \rightarrow 0 = f(+\infty)$ ，因此 $\int_0^{x_+} x^{1/2} e^{-x} dx \approx \int_0^{+\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ ，得到 $n_0 = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\frac{\sqrt{2m_n^*}}{\hbar})^3 e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}} (kT)^{3/2} = \frac{1}{4} (\frac{1}{\hbar})^3 (\frac{2m_n^* kT}{\pi})^{3/2} e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}} = \frac{\sqrt{2}}{2} (\frac{m_n^* kT}{\pi \hbar^2})^{3/2} e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}} = N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}}$ ，其中 $N_c = 2 (\frac{m_n^* kT}{2\pi \hbar^2})^{3/2} = 2 (\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2})^{3/2} \propto (T)^{\frac{3}{2}}$ 叫做有效状态密度(这很像热统中三大分布里的简并度 D_i 你不觉得么 = =，抛开 e 指数项分之一不看的话)——说它是态密度有那么点道理，因为后面的 e 指数相当于 $f_n(E)$ ，如果而要想得到 dN or N 的单位，则 N_c 的单位应该与 $D_v(E) \cdot dE$ 的单位一致；而要想得到 n_0 ，则 N_c 的单位应该与 $\frac{D_v(E) \cdot dE}{V}$ 的单位一致，所以这里的“有效状态密度”，不是指态密度，而是指态密度*能量区间后再除以体积，即总状态数的体密度...有意思，也不是指能量空间和实空间中的双重密度，而单单是实空间中的密度；其随温度的升高而增加，在逻辑上说得通，因为价带的电子吸收能量后往上跑到导带底来了。【命名可以随便命名，但必须赋予它物理含义，所以也不会“那么地随便”。】

2. 价带中空穴浓度 (低能不准；简并不准 $f_p(E) \rightarrow f_{pB}(E)$ ；只适用于价带顶和 $E_v(\mathbf{k}) < E_F - kT$)

$$\begin{aligned} dN_p &= f_p(E) \cdot D_v(E) \cdot dE = f_{pB}(E) \cdot \frac{V}{2\pi^2} (\frac{\sqrt{2m_p^*}}{\hbar})^3 [E_v(0) - E_v(\mathbf{k})]^{1/2} \cdot dE_v(\mathbf{k}), \\ p_0 &= \int_{E_v(k_-)}^{E_v(0)} dp = \frac{1}{2\pi^2} (\frac{\sqrt{2m_p^*}}{\hbar})^3 \int_{E_v(k_-)}^{E_v(0)} e^{-\frac{E_F - E_v(\mathbf{k})}{kT}} [E_v(0) - E_v(\mathbf{k})]^{1/2} dE_v(\mathbf{k}) = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} (\frac{\sqrt{2m_p^*}}{\hbar})^3 e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}} \int_{E_v(k_-)}^{E_v(0)} [E_v(0) - E_v(\mathbf{k})]^{1/2} e^{-\frac{E_v(0) - E_v(\mathbf{k})}{kT}} dE_v(\mathbf{k}) = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} (\frac{\sqrt{2m_p^*}}{\hbar})^3 e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}} \int_{E_v(0)}^{E_v(k_-)} [E_v(0) - E_v(\mathbf{k})]^{1/2} e^{-\frac{E_v(0) - E_v(\mathbf{k})}{kT}} d[E_v(0) - E_v(\mathbf{k})] \end{aligned}$$

2.3.本征半导体费米能级、载流子浓度 | 一.本征费米能级

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_p^*}}{\hbar} \right)^3 e^{-\frac{E_F - E_V(0)}{kT}} (kT)^{3/2} \int_0^{x_-} x^{1/2} e^{-x} dx, \text{ 其中 } x = \frac{E_V(0) - E_V(k)}{kT}, \quad x_+ = \frac{E_V(0) - E_V(k_+)}{kT} = 0, \\ x_- = \frac{E_V(0) - E_V(k_-)}{kT}.$$

同理价带宽度相比 kT 很大, 以至于 $\int_0^{x_-} x^{1/2} e^{-x} dx \approx \int_0^{+\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, 于是

$$p_0 = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\sqrt{2m_p^*}}{\hbar} \right)^3 e^{-\frac{E_F - E_V(0)}{kT}} (kT)^{3/2}, \text{ 相比较而言直接替换得到 } \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{m_p^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_F - E_V(0)}{kT}} = \\ N_v e^{-\frac{E_F - E_V(0)}{kT}}, \text{ 其中 } N_v = 2 \left(\frac{m_p^* kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2}. \text{ 【这里也最好不要用 } p_0 = \\ N_v e^{\frac{E_V(0) - E_F}{kT}} \text{】}$$

3.载流子浓度乘积

$$n_0 p_0 = N_c e^{-\frac{E_C(0) - E_F}{kT}} N_v e^{-\frac{E_F - E_V(0)}{kT}} = N_c N_v e^{-\frac{E_C(0) - E_V(0)}{kT}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} = 2 \left(\frac{m_n^* kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \\ 2 \left(\frac{m_p^* kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}} = 4 \left(\frac{k}{2\pi \hbar^2} \right)^3 \cdot m_0^3 \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right)^{3/2} \cdot T^3 \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}} = 2.33 \times 10^{31} \cdot \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right)^{3/2} T^3 e^{-\frac{E_g}{kT}}.$$

这么写是因为 m_n^* 、 m_p^* 可表达成电子的惯性质量 m_0 (的多少倍), 且习惯上人们对 m_0 更有感觉。

一个重要的特点就是, 它与 E_F 无关, 且适用于任何类型的半导体中; 之后会知道 E_F 与杂质种类和数目有关, 因此载流子浓度积与杂质无关, 即使在杂质半导体中, 它也只是温度的单值函数。

2.3.本征半导体费米能级、载流子浓度

没有杂质和缺陷: 之前讲了这两种打破体系对称性, 所引入的对应的能级; 导带上有多少电子, 价带上就有多少空穴, 即导带底的电子均来源于价带顶; 导致导带电子浓度等于价带空穴浓度 $n_0 = p_0$ 。

一.本征费米能级

电中性, $n_0 = p_0$, $N_c e^{-\frac{E_C(0) - E_F}{kT}} = N_v e^{-\frac{E_F - E_V(0)}{kT}}$, $e^{-\frac{E_C(0) - E_F}{kT}} e^{-\frac{E_V(0) - E_F}{kT}} = e^{\frac{2E_F - [E_C(0) + E_V(0)]}{kT}} = \frac{N_v}{N_c}$, 两边取对数, 得到 $2E_F - [E_C(0) + E_V(0)] = kT \ln(\frac{N_v}{N_c})$, 则 $n_0 = p_0$ 所对应的 E_F 即本征费米能级 $E_i = \frac{E_C(0) + E_V(0)}{2} + \frac{kT}{2} \ln(\frac{N_v}{N_c}) = \frac{E_C(0) + E_V(0)}{2} + \frac{3}{4} kT \cdot \ln(\frac{m_p^*}{m_n^*})$, 其中 $\frac{N_v}{N_c} = \frac{2 \left(\frac{m_p^* kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}}{2 \left(\frac{m_n^* kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}} = \left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right)^{3/2}$, 于是 $\ln(\frac{N_v}{N_c}) = \frac{3}{2} \ln(\frac{m_p^*}{m_n^*})$ 。【在之后引入了杂质能级后, 我们叫 $N_c e^{-\frac{E_C(0) - E_F}{kT}} =$

2.3. 本征半导体费米能级、载流子浓度 | 一. 本征费米能级

$n_{0v}=p_{0v}=N_v e^{-\frac{E_F-E_v(0)}{kT}}$ 所对应的 E_F 为本征费米能级 E_i ; 可见 $n_{0v}=N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_i}{kT}}$ 和 $p_{0v}=N_v e^{-\frac{E_i-E_v(0)}{kT}}$, 连同 $n_0=N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}}$ 和 $p_{0v}=N_v e^{-\frac{E_F-E_v(0)}{kT}}$, 均是普适的。但当 $E_F \neq E_i$ 时, $n_0 \neq n_{0v}$ 、 $p_0 \neq p_{0v}$; 只有在这样的定义下, E_i 的物理含义和数学表达式才是清晰的, 连同 $n_i=n_{0v}=p_{0v}=\sqrt{n_{0v}p_{0v}}$ 一起, 都是实际的; ——如果用 $n_i^2=\sqrt{n_0p_0}$ 这个来定义, 则 n_i 是定义清楚了, 但相应的 E_i 怎么办? 实际的 n_0 是不可能 $=p_0$ 的, 那怎么谈 E_i ? 】

【对于这个问题, 他们把两个物理量分开定义了, 二者都架空于实际, 即一方面定义 $n_i^2 := \sqrt{n_0p_0}$ (在本征半导体中, 相等是有物理含义的; 但在杂质半导体中, 这种相等没有明确的物理含义。——只有另一种同样普适的(不管是否掺杂, 甚至不管掺杂几种)定义 “ $n_i^2=n_{0v}p_{0v}$ 或 $=n_{0c}p_{0c}$; 而 $n_i^2=n_{0v}p_{0v} \approx (N_D+n_{0v})p_{0v}=n_0p_0$ 需要在 $N_D < n_{0v}$ 时才成立” 才有物理含义。但可惜它不正确, 从数学上可以得出, 因 $E_F \neq E_i$ 而在那里 p_{0v} 并不是少子浓度 p_0 , 即 n 型半导体的价带上的空穴浓度; 所以 n_{0v}, p_{0v} 不是以上实际含义, 二者也是虚构的。不过正因如此, $n_i^2=n_{0v}p_{0v}=n_0p_0$ 便放之四海皆准了, 因为 n_i^2 、 $n_{0v}p_{0v}$ 都是虚构的, 只有 n_0p_0 是真实的)(也就是说 $n_i^2=\sqrt{n_0p_0}$ 这个式子中右边是实际的, 但左边是虚构的; 而 $n_i=n_{0v}=p_{0v}$ 这个式子在第二种定义下, 左右两边都是实际的, 但其右边两者在数学上不是实际的, 因此虽然且正因该式仍成立, 则 n_i 也是虚构的), 但 E_i 来源于 $N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_i}{kT}}=n_{0v}=p_{0v}=N_v e^{-\frac{E_i-E_v(0)}{kT}}$, 且其中 n_{0v} 或 p_{0v} 在含义上不是第二种定义下的实际的含义, 而是虚拟/数学含义下的 n_{0v} 或 p_{0v} , 且 $n_i \neq$ 实际含义的它俩, 而是虚拟含义的 n_{0v} 或 p_{0v} 。——也就是说, 虽然 E_i 与 n_i 都架空于实际, 它俩在杂质半导体中也不是不相关的, 反而因都是做空了的, 而可以捏造得相关了: 当 T 确定下来后, E_i 就确定下来了, 于是 $n_i=N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_i}{kT}}=N_v e^{-\frac{E_i-E_v(0)}{kT}}$ 也就确定下来了, 于是载流子浓度积就确定下来了; 如果材料进一步是本征的, 则其两种载流子浓度也全确定下来了。】

【虽然归根结底 $n_i^2 := \sqrt{n_0p_0}$ 也适用于杂质半导体是个想象, 但其彰显了两种载流子的平权, 且适用于本征情况; 所以至少是延拓到其他情况的候选者? ——emm, 我想我知道为什么了...这帮人就是在演我...真正有用的其实不是 E_i , 也不是 n_i , 而是载流子浓度积 n_0p_0 !!! 之前我们已经推导过, n_0p_0 只与 T 有关, 这就是所有约束背后的面目! 在用于杂质半导体时, 可以通过 $T \rightarrow E_i \rightarrow n_i \rightarrow n_0p_0$, 最终还不是为了确定载流子浓度积...。只不过为了表现得好看一点, 虚拟地引入了 E_i 、 n_{0v}/p_{0v} 、 n_i 们...】

对于 $\frac{m_p^*}{m_n^*}=0.5$, $\ln(0.5)=-0.7$, 于是 $E_i=\frac{E_c(0)+E_v(0)}{2}-0.5 \cdot kT$ (Si; Ge); 而即使 $\frac{m_p^*}{m_n^*}=7$, $\ln 7$ 也不过 2, 于是 $E_i=\frac{E_c(0)+E_v(0)}{2}+\frac{3}{2}kT$ (GaAs)。即可见本征费米能级一般在禁带中线的上下 kT 范围以内, 室温(300K)的 $kT \approx 0.026\text{eV}$; 而 Si、Ge、GaAs 三者的禁

带宽度 $E_c(0) - E_v(0) \approx 1\text{eV}$, 因此 0.05eV 相比于 1eV 很小(1:20), 以至于各种本征半导体的 E_i 基本都在禁带中线附近(锑化铟除外, 这家伙禁带宽度很窄 0.17eV , $\frac{m_p^*}{m_n^*}=32$ 却又很大, 其 E_i 高于 $\frac{E_c(0)+E_v(0)}{2}$ 太多, 不过仍在禁带范围内: $\frac{3}{4} \cdot \ln(32) \times 0.026 = 2.6 \times 0.026 = 0.07 < 0.085 = 0.17/2$, 但它不掺杂时已经快接近导带底了)。

二. 本征载流子浓度

本征载流子浓度 $n_i = n_0 = p_0 = \sqrt{n_0 p_0} = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2kT}} = 2 \left(\frac{km_0}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right)^{3/4} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} = 4.82 \times 10^{15} \cdot \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right)^{3/4} T^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$ 。禁带 $E_g = E_c(0) - E_v(0)$ 随温度的变化关系在实验上为(可能 $E_c(0)$ 、 $E_v(0)$ 二者的高度分别是温度 T 的函数) $E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$, $E_g(0)$ 为外推到零温时的禁带宽度, 因此 $n_i = 4.82 \times 10^{15} \cdot \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right)^{3/4} T^{3/2} e^{-\frac{E_g(0)}{2kT}} e^{\frac{\alpha T}{2k(T + \beta)}}$ 。这样 $\ln(n_i T^{-3/2})$ 大致 $\propto \frac{1}{T}$, 便于测量, 实验结果 $\ln(n_i T^{-3/2}) - \frac{1}{T}$ 关系也大致是条直线。

2.4. 杂质半导体的载流子浓度

a. 不掺杂没有用; b. 而若 cpu 温度高了, 本征激发的电子-空穴对变多, 杂质半导体近似会变为本征半导体, 也没用了。所以还得保持在一定温度范围内。

半导体中, 能带中的同一振动状态/ k 空间状态, 能容纳两个(自旋方向相反的)电子; 而禁带中的每个杂质能级上的一个个小段们(小段即额外允许的量子态/振动状态, 其高度和横向位置均与实空间的相应掺杂原子的相应能级(相当于一个个栽了小花的小花盆)——对应, 而能带中的振动状态就不一定需要与实空间的电子位置——对应, 甚至有些量子态上没有电子)只能容纳一个电子。【实空间中, 当一个电子被杂质或缺陷俘获后, 从散射态成为束缚态, 倒空间中对应该杂质原子和原子能级的小段就被填满而“消失”(变得与其他如价带上被填满的位置无异了)了——即对于其他电子看来, 这些实空间不再可进入, 对应的倒空间杂质能级上的小段也不存在了, 所以不可能接着再俘获第二个电子】

这帮人说这个原因决定了电子占据单个施主能级(的某小段)的概率/每个施主能级(的某小段)上的平均电子数, 不服从费米分布; ——简直是鬼扯, 咱们往下推一推就知道, 根本没有提到自旋的事情, 也就没有提到“允带中每个能级上的每个量子态中允许两个电子、禁带中每个杂质能级的量子态上最多只能有一个电子”的事情, 在推导过程中完全没有体现, 还算什么决定性因素?

真正的决定性因素，是他们为了解释实验现象而引入的、他们自己都没解释清楚的 g_D 和 g_A 这两个东西。虽然这个模型在数学上是成立的，但这帮人根本没有好好地赋予它物理含义，还美名其曰“杂质能级的基态简并度”，来来来，既然你说 $g_D=2$ 、 $g_A=4$ ，那么请问这是否与“禁带中每个杂质能级的量子态上最多只能有一个电子”相互印证？印证不了？那就相互矛盾咯？——牛头不对马嘴，两个完全无关的东西非要绑在一起：单纯数学上是对的，单纯物理上解释也可以，但你把他俩揉在一起又不给过多解释是什么意思？

当然，书上并没有将它俩揉在一起，书上啥也没提，这是这，那是那，先物理地解释了一波，然后引入了数学上的 $g_D=2$ 、 $g_A=4$ ，二者并没有因果关系，他反正就这么干了，怎么理解靠自己，我怎么理解？我当然得把它俩联系起来，因为这是在数学上和物理上和费米分布唯一的两个不同点；但联系起来又解释不通！！！你说作为一个学生，我气不气？想了解个简单的真相都难上加难，我是不是只能转而去应付考试去了？

首先， $g_D=2$ 、 $g_A=4$ 与“禁带中每个杂质能级的量子态上最多只能有一个电子”毫无关系，它们既不相互矛盾也不一一对应，前者指的是同一个量子态可以分裂出一些分身(完全重合的分身，不仅在能量上简并，也属于同一个杂质原子(即这些“段”在同一横排，也在同一列)，简直就是子虚乌有地捏造出来的)，而后一个在讨论单个量子态上的电子数上限。——他们的意思是，一个电子可以在杂质能级的每个段所进一步分裂出来的这些段上，来回跳跃，比如 $g_D=2$ 表示单电子可以自由选择进驻两个简并于一个段的两个段中的一个中去，相应地，体系也分别处于两种不同的状态。这也确实没有违背“禁带中每个杂质能级的量子态上最多只能有一个电子”(这个规则应该升华为：“禁带中每个杂质能级的及其同一列的额外量子态共 g_{Dl} 个量子态中，最多只能有一个电子”)，但也没有用到它。

我对这个物理模型也进行了自己的解释，用到的是深能级杂质那块的“施主杂质的施主能级偏多和受主杂质的受主能级偏多”这个东西，因为它就会导致 $g_{Al}, g_{Dl} > 1$ ，即会允许一个电子在同一个原子的多个能级间跳跃，即除了电子所在的段，这同一列的多个段中的其他段是空的，也即允许一部分(第 i 个杂质能级)单电子多次电离。——这才能在物理层面上解释引入的数学因子 g_D^{ad} ，而不是“ $g_D - 1$ 个与某1个原量子态完全重合的空量子态们”这种解释。

但它也面临无法解释 $g_D=2$ 、 $g_A=4$ 为何在实验上这么大，而且我看网上(<https://max.book118.com/html/2016/0718/48471448.shtm>)说即使不是深能级杂质，只要是 Ge、Si、GaAs 等基底材料，一般都有 $g_D=2$ 、 $g_A=4$ ；但《北大半导体物理讲义》(<http://ishare.iask.sina.com.cn/f/63530288.html>)中又说，类氢施主和类氢受

主, 才有 $g_D=2$ 、 $g_A=2$, 是杂质的事情, 不是基底材料的事情。对于各执一词的情景, 我是真的服; 不过相对而言我更比较信北大的那个说法, 因为这更多地是与杂质有关而不是基底材料; 另一个原因是, 北大给出的 $g_A=2 < 4$ 更小, 这更符合我的那个不太可能成立的理论 = =。

一. 施主能级上电子分布函数的推导

在之前, 因 $dN_n(E) = f_n(E) \cdot D_c(E) \cdot dE$ 的缘故, $N_n = N_n(E_c(\mathbf{k})) = \int_{E_c(0)}^{E_c(\mathbf{k})} dN_n$ 代表, 从导带底到导带中间某一高度, 这一个能量带宽内的总电子数; $N_{n0} = \int_{E_c(0)}^{E_c(\mathbf{k}_+)} dN_n$ 代表整个导带上的电子数。而接下来我们讨论的浅能级/单个杂质能级的情况下, $N_D = N_{Dl}$ (由于一条条能带已经用 E_i 表示了; 所以能级用 E_l 表示; 同时接下来的 a_l 也与热统契合; 这里也用 N_{Dl} 而不是 N_{Di}) 是禁带中某能级上的量子态数, 二者符号长得差不多, 但含义差别巨大, 也不知道这帮人为什么习惯于整这么别扭的符号, 不过可以稍微他们的符号用法背后的想法做一解释 (他们不去自圆其说, 我就帮他们擦屁股! 用别人的错误惩罚自己...):

之前提及过, 一个杂质能级上的段数 = 所有杂质原子的所有原子能级中, 能量等于 (即简并于) 该杂质能级的量子态数目 = 该 “杂质能级对应的杂质原子” 数 N_D 。——则设引入的杂质原子数为 N_D , 则它所引入的每一条杂质能级上的量子态数目/段数, 都为 N_D (它在属性上与 N_n, N_p 不同, 即使它俩都是 Number: N_D 是量子态数目, 而 N_n, N_p 是粒子数目, 它俩的微分之间差一个分布函数 $f_g(E)$; 虽然 N_D 也等于 “杂质原子数目” 而也属于 “粒子数目” ... 这一点上, 各位一定要整明白! ——实际上根据 $D(E) = \frac{dZ}{dE}$, 也可将 N_D 写作 Z_D (或 g_D ; 但之后那帮人又用 g_D 这个字符来表示 “杂质能级基态简并度” 了), 二者在值上相等, 但提到前者即表示引入的某种杂质原子数目, 而后者表示相应杂质原子种类的, 每个杂质能级上的量子态数目), 其的微分 dN_D 即

$dN_D = D_g(E) \cdot dE = N_D \cdot \delta(E - E_D) \cdot dE$, 其中 $D_g(E) = N_D \cdot \delta(E - E_D)$ 有点像 $D(\varepsilon) = \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ 但又不是它, 原因在于前者是后者在某固定 $\varepsilon = E_D$ 下对各 $\varepsilon_k = E_D$ 已经求和后的结果了。

更准确地说, 对于禁带中只有单个杂质能级的情形, 有 $N_D = \int_{E_g(k_-)}^{E_g(k_+)} dN_D = \int_{E_g(k_-)}^{E_g(k_+)} D_g(E) \cdot dE = \int_{E_g(k_-)}^{E_g(k_+)} N_D \cdot \delta(E - E_D) \cdot dE = \int_{E_D^-}^{E_D^+} N_D \cdot \delta(E - E_D) \cdot dE = N_D$; 对于禁带中同一杂质原子引入多个杂质能级的情形, 有 $N_{Dl} = \int_{E_{gl}(k_-)}^{E_{gl}(k_+)} dN_{Dl} = \int_{E_{gl}(k_-)}^{E_{gl}(k_+)} D_{gl}(E) \cdot dE = \int_{E_{Dl}^-}^{E_{Dl}^+} N_{Dl} \cdot \delta(E - E_{Dl}) \cdot dE = N_{Dl}$ 。而 $N_D = \sum_l N_{Dl}$, $D_g(E) = \sum_l D_{gl}(E) = \sum_l N_{Dl} \cdot \delta(E - E_{Dl})$

(这就有点 $D(\varepsilon)=\sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ 的意味了)。【其中 $E_g(\mathbf{k}_+)=E_c(\mathbf{k}_-)=E_c(0)$,
 $E_g(\mathbf{k}_-)=E_v(\mathbf{k}_+)=E_v(0)$ 】

由于 $N_{Dl}=\int_{E_g(\mathbf{k}_-)}^{E_g(\mathbf{k}_+)} D_{gl}(E) \cdot dE = \int_{E_g(\mathbf{k}_-)}^{E_D^+} N_{Dl} \cdot \delta(E - E_{Dl}) \cdot dE$, 可见你既可以说此时
 $N_{Dl}=N_{Dl}(E_{Dl}^+)$, 像 $N_n=N_n(E_c(\mathbf{k}))$ 一样; 又可以说 $N_{Dl}=N_{Dl}(E_g(\mathbf{k}_+))=N_{Dl0}$, 像
 $N_{n0}=N_n(E_c(\mathbf{k}_+))$ 一样。——所以, 在禁带中只有单个杂质能级的情况下, $N_D=N_{Dl}$,
 以至于既有 $N_D=N_D(E_D^+)$, 又可认为 $N_D=N_D(E_g(\mathbf{k}_+))=N_{D0}$ 。

所以, 接下来我们在讨论禁带中只含有单个杂质能级的情况下的, 施主杂质上的
 电子分布函数时, 施主杂质上的量子态数目用 N_D 表示(而不是 Z_D 或 g_D ; 也懒的搞用 N_{Dl}
 或 N_{Dl0} 或 N_{D0}); 用 g_D 来表示深能级杂质那块的“施主杂质的施主能级偏多和受主杂质
 的受主能级偏多”所引入的额外的 $g_D - 1$ 个空(无电子)杂质能级; 用 a_D 表示形成了一
 定的分布之后, 原来在 E_D 上存在的 N_D 个电子中, 跃迁到导带后剩下的, 现存于禁带里
 的 $g_D \times N_D$ 个量子态上存在的电子总数, 这相当于 a_l 中的 a_0 。【书上用的是 n_D , 这很容
 易让人联想为单位体积内的 $N_D(E_D^+)$, 即 $\frac{N_D}{V}$, 然而这里我们要的是个数而不是体密度,
 所以我放弃了这种表示方法; 由于之后只用到 $f_D(E)=\frac{a_D}{N_D}$, 所以这并不会导致结论的数
 学表达式会掺入其他字符】

我不太清楚对于深能级杂质, 这些 $g_{Dl} - 1$ 个空能级是不是被每个 E_{Dl} 能级公用的。
 如果是, 则得考虑所有的杂质能级+上面的导带能级, 而不是像下面一样, 单独只考虑
 某一个杂质能级加上上面的导带能级, 且有 $g_{Dl} - 1 = g_D - l_{max}$ (其中 g_D 表示深能级杂质
 引入的所有实际能级的总数, l_{max} 表示深能级杂质理论应引入的能级数); 如果不是的
 话, 就像下面那样各自独立, 这样或许还更简单了一点, 且有 $\sum_l (g_{Dl} - 1) = g_D -$
 l_{max} 。

1. a_D 个电子在施主能级上的 N_D 个量子态/状态上的分配方式/微观状态数:

全同量子态(任意两个量子态交换位置不会形成一个新的分布 or 微观状态, 不会
 使得微观状态数+1)导致 $N_D \cdot (N_D - 1) \cdot (N_D - 2) \cdots (N_D - a_D + 1) = \frac{N_D!}{(N_D - a_D)!}$; 再因全同粒
 子而有 $\frac{N_D!}{(N_D - a_D)! a_D!}$; 再由于每个 E_D 上的量子态都有 $g_D - 1$ 个与之同一列的额外的空量子
 态(书上直接说“假设有 g_D 种占据方式”——这tm是什么东西?), 于是
 $\Omega_1 = \frac{N_D!}{(N_D - a_D)! a_D!} g_D^{a_D}$ 。

2. 导带中就还剩 $N_D - a_D = \sum_l a_l$ 个电子, 它们在导带上的分配方式数:

2.4. 杂质半导体的载流子浓度 | 一. 施主能级上电子分布函数的推导

a_l 个电子在导带第 l 层能级上的 g_l 个量子态中的分配方式 ($a_l < g_l$): $\frac{g_l!}{(g_l - a_l)! a_l!}$ (这就是热统中的费米子在某一能级上的状态数; 将其与 $\frac{N_D!}{(N_D - a_D)! a_D!}$ 对比, 就可直接看出 N_D 实际上就是 g_D ; 而真正的 g_D 更像是自旋引入的 g_{Ds} , 但并不是。).

$N_D - a_D$ 个电子, 在导带中的多个能级上 or 在 $g_1 + g_2 + \dots$ 个量子态上的分配方式数: $\Omega_2 = \prod_l \frac{g_l!}{(g_l - a_l)! a_l!}$.

其中无论 $g_l = g_l \cdot g_{ls} = 2g_l$ 还是 $g_l = g_l$, 最终求得的 $f_s = \frac{a_l}{g_l} = \frac{a_l}{g_l}$ 、 $f_s = \frac{a_l}{g_l} = \frac{a_l}{g_l \cdot g_{ls}}$ 是一样的, 均为 $\frac{1}{1 + e^{\frac{E_l - E_F}{kT}}}$; 而从推导过程末尾的“对于任意 δa_D 和 δa_l 都成立”的两个式子中, 可见无论 g_l 中是否含有自旋, 它以及 f_s 的表达式, 二者均分别与 f_D 的表达式无关——因为 $f_D(E) = \frac{a_D}{N_D}$, 其中 N_D 虽也是量子态数但不是 g_l 。——所以我们进一步证明了, 这本书在瞎扯淡, 即“禁带中每个杂质能级的量子态上最多只能有一个电子”与 f_D 的表达式毫无关系。

3. N_D 个电子在施主能级和导带中的总的分配方式:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 = \frac{N_D!}{(N_D - a_D)! a_D!} g_D^{a_D} \prod_l \frac{g_l!}{(g_l - a_l)! a_l!}$$

4. 分布函数:

约束方程: $S = k \ln \Omega$, $N_D = a_D + \sum_l a_l$, N_D 个电子总能量 $E = a_D E_D + \sum_l a_l E_l$ 。

极值条件: 热平衡时, $\delta S = 0$ 即 $\delta \ln \Omega = 0$, $\delta N_D = 0$, $\delta E = 0$ 。

String 公式: $\lim_{x \rightarrow \infty} \ln(x!) = x \ln x - x$ 。

$\delta \ln \Omega = \delta \ln \left(\frac{N_D!}{(N_D - a_D)! a_D!} g_D^{a_D} \prod_l \frac{g_l!}{(g_l - a_l)! a_l!} \right)$, 其中 $\ln \frac{N_D!}{(N_D - a_D)! a_D!} = N_D \ln N_D - N_D - [(N_D - a_D) \ln(N_D - a_D) - (N_D - a_D)] - (a_D \ln a_D - a_D)$, 由于 N_D 固定, 所以 $\delta \ln \frac{N_D!}{(N_D - a_D)! a_D!} = -\delta \{ [(N_D - a_D) \ln(N_D - a_D) - (N_D - a_D)] + (a_D \ln a_D - a_D) \}$, 其中 $\delta(a_D \ln a_D) = \ln a_D \cdot \delta a_D + a_D \cdot \delta \ln a_D = \ln a_D \cdot \delta a_D + \delta a_D$, 于是 $\delta(a_D \ln a_D - a_D) = \ln a_D \cdot \delta a_D$ 。同理 $\delta[(N_D - a_D) \ln(N_D - a_D) - (N_D - a_D)] = \ln(N_D - a_D) \cdot \delta(N_D - a_D) = -\ln(N_D - a_D) \cdot \delta a_D$, 于是 $\delta \ln \frac{N_D!}{(N_D - a_D)! a_D!} = \ln(N_D - a_D) \cdot \delta a_D - \ln a_D \cdot \delta a_D = \ln \left(\frac{N_D}{a_D} - 1 \right) \cdot \delta a_D$ 。

同理由 g_l 固定, $\ln \frac{g_l!}{(g_l - a_l)! a_l!} = \ln \left(\frac{g_l}{a_l} - 1 \right) \cdot \delta a_l$, 因此 $\delta \ln \Omega = [\ln \left(\frac{N_D}{a_D} - 1 \right) + \ln g_D] \cdot \delta a_D + \sum_l [\ln \left(\frac{g_l}{a_l} - 1 \right)] \cdot \delta a_l$ 。在两个约束 $\delta N_D = \delta a_D + \sum_l \delta a_l = 0$, $\delta E = E_D \delta a_D + \sum_l E_l \delta a_l = 0$ 下, $\delta \ln \Omega = 0$ 的解, 等效于无约束下的 $\delta \ln \Omega - \alpha \delta N_D - \beta \delta E = 0$ (应用拉格朗日乘子法) 的解。【张老师: 两个约束方程三个未知数: 再构造一个方程, 则有解了?】

2.4. 杂质半导体的载流子浓度 | 二. 空穴占据受主能级量子态的分布函数

于是 $[\ln(\frac{N_D}{a_D} - 1) + \ln g_D - \alpha - \beta E_D] \cdot \delta a_D + \sum_l [\ln(\frac{g_l}{a_l} - 1) - \alpha - \beta E_l] \cdot \delta a_l = 0$ 对于任意 δa_D 和 δa_l 都成立, 得到 $(\frac{N_D}{a_D} - 1)g_D = e^{\alpha + \beta E_D}$ 、 $\frac{g_l}{a_l} - 1 = e^{\alpha + \beta E_l}$, 即有 $\frac{a_D}{N_D} = \frac{1}{1 + \frac{1}{g_D} e^{\alpha + \beta E_D}}$ 、 $\frac{a_l}{g_l} = \frac{1}{1 + e^{\alpha + \beta E_l}}$ 。其中, $\alpha = -\frac{\mu(T)}{kT} \approx -\frac{\mu(0)}{kT} = -\frac{E_F}{kT}$ 、 $\beta = \frac{1}{kT}$ 。【张老师口中的体力活=脑力活+_+】

施主能级量子态上的电子分布: $f_D(E) = \frac{a_D}{N_D} = \frac{1}{N_D} \frac{1}{1 + \frac{1}{g_D} e^{\frac{E_D - E_F}{kT}}}$; 导带量子态上的电子分布 (这些电子完全来自于杂质原子引入的 N_D 个杂质电子, 参考 $N_D = a_D + \sum_l a_l$; 没有包含来自价带的电子和原先导带上可能存在的那些电子): $f_s(E) = \frac{a_l}{g_l} = \frac{1}{g_l} \frac{1}{1 + e^{\frac{E_l - E_F}{kT}}}$, 二者之间, 数学形式上只差了一个 e 指数前面的系数 $\frac{1}{g_D}$ 。【张老师: 要搞凝聚态或量子力学, 顶尖的, 需要把群论学好(然而楠哥说诺大的东大找不到一个(第二个)会群论的, 可能那帮数学系的同学 or 老师有的会, 但我估计同学也不会, 老师也没有专门研究这个的, 只是曾经学过); 在牛顿之前就已经分别有微分和积分了, 牛顿只是发现了微分与积分之间的联系。】

二. 空穴占据受主能级量子态的分布函数

$$\text{受主能级量子态上的空穴分布: } f_A(E) = \frac{a_A}{N_A} = \frac{1}{N_A} \frac{1}{1 + \frac{1}{g_A} e^{\frac{E_F - E_A}{kT}}}.$$

三. 杂质能级上的电子和空穴浓度

1. 施主能级上的电子分布 (先掺杂一种杂质原子, 这意味着杂质电子也只有一种来源: 一种杂质原子引入的那么多杂质电子 N_D , 即使去路有多种, 来源都是它, 即都是在瓜分它; 最好不要说浓度, 浓度是指体密度; 你说分布、个数或百分比都行)

$$a_D = N_D f_D(E) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{g_D} e^{\frac{E_D - E_F}{kT}}}. \text{ 性质:}$$

a. $E_D \gg E_F$, $f_D(E) = \frac{a_D}{N_D} \rightarrow 0$, 杂质电子全部电离, 离开原有量子态。

b. $E_D = E_F$, $g_D = 2$, 则 $\frac{a_D}{N_D} = \frac{2}{3}$, 有 $\frac{2}{3}$ 的杂质电子电离了。

c. $E_D \ll E_F$, $\frac{a_D}{N_D} \approx 1$, 杂质电子都没有电离, 都在原有量子态上。

2. 受主能级上的空穴分布 (掺杂一种)

2.4. 杂质半导体的载流子浓度 | 三. 杂质能级上的电子和空穴浓度

$$a_A = N_A f_A(E) = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{g_A} e^{\frac{E_F - E_A}{kT}}}. \text{ 性质:}$$

a. $E_F \gg E_A$, $\frac{a_A}{N_A} \rightarrow 0$, 杂质空穴全部电离, 离开原有量子态。

b. $E_F = E_A$, $g_D = 4$, 则 $\frac{a_A}{N_A} = \frac{4}{5}$, 有 $\frac{4}{5}$ 的杂质空穴电离了。

c. $E_F \ll E_A$, $\frac{a_A}{N_A} \approx 1$, 杂质空穴都没有电离, 都在原有量子态上。

不过我好像发现, a_D 和 a_A 有一点歧义, 那就是 a_D 也可能表示施主能级上的空穴, 而不一定是电子; 同样 a_A 可能表示受主能级上的电子而不是空穴; 因此为了加强区分度, 还是将它们分别修正为 n_D 和 p_A , 但仍表示个数而不是浓度(体密度)(它俩的上限分别写作 N_D 和 N_A 而不是 N_D 和 p_A), 即分别表示 N_D 个杂质电子跃迁到导带后剩下的杂质电子数、 N_A 个杂质空穴跃迁到价带后剩下的杂质空穴数。同理, a_i 也需要分裂为 n_i 以及 p_i 。

3. 施主能级上的电离施主分布 n_D^+ (电离了电子后对应量子态在实空间中是正电中心, 带的是正电荷; 这里的 n_D^+ 指的是固定的正电中心数目, 虽然在数目上可以等于 $\sum_i n_i$, 但主体对象大家还是得认为是对应实空间中固定的离子实而不是电离后游走于导带的电子...哎, 都行都行...从电离这个词来说, 指的是电子, 但从右上标的正号来说, 指的是不动的正电中心)

$$n_D^+ = N_D - n_D = N_D [1 - f_D(E)] = \frac{N_D}{1 + g_D e^{\frac{E_D - E_F}{kT}}} (= \frac{N_D}{1 + g_D e^{\frac{E_F - E_D}{kT}}}). \text{ 【后一种写法是念在接}$$

下来将要提到的, 在中间电离区末端、强电离区以前, E_F 是高于 E_D 的; 前一种写法既可以说是继承了 n_D 的表达方式(而它又来源于 f_D ; f_D 中这样的写法 $e^{\frac{E - E_F}{kT}}$ 来源于热统的习惯), 又可以说是在强电离区以后, E_F 是低于 E_D 的】

再根据 $N_D = n_D + \sum_i n_i$, 可看出 $n_D^+ = \sum_i n_i$, 也就是说电离后的施主杂质数目, 无法移动的正电中心数目, 等于跃迁到导带上的电子数目。虽然这个关系式没有什么用...? 不不不, I have an idea, $\sum_i n_i$ 写成积分形式, 是不是就 $\sum_i n_i = \int_{E_c(0)}^{E_c(k_+)} dN_n = N_n(E_c(k_+)) = N_{n0} = n_0 V = N_c V e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$ 。【之前我不将 a_D 写成 n_D , 就是怕大家将 n_D 的属性与 n_0 的属性等同 or 类比起来了; N_D 与 N_{n0} 属性相同是没有问题的, 但 when it comes to n 就有问题了】

虽然表达式 $N_c V e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$ 在描述整个导带上的电子数 N_{n0} 上不是很准, 但我们确实也不需要用到整条导带上的! 因为一般从施主能级跃迁上去的电子, 都从下面开始分布, 分布在导带底, 不用积分到带顶, 即 $\sum_i n_i = \int_{E_c(0)}^{E_c(0^+)} dN_n$, 不过这样就没有确切表达式了...或者说需要重新计算表达式, 或表达式长得不是那么好看。

2.4. 杂质半导体的载流子浓度 | 四.n 型半导体载流子浓度 和 费米能级

这样根据 $n_D^+ = \sum_l n_l$, 我们是不是就有等式 $\frac{N_D}{1 + g_D e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}}} = N_c V e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$, 其中 $N_c = 2 \left(\frac{m_n^* kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$? ? ! ! 啊哈哈, 有意思。

4. 受主能级上的电离受主分布 p_A^- (空穴从杂质原子处电离后, 在实空间中剩下等量的无法移动的负电中心, 带的是负电荷; 也可认为是从受主能级上电离的空穴数)

$$p_A^- = N_A - p_A = N_A [1 - f_A(E)] = \frac{N_A}{1 + g_A e^{-\frac{E_F - E_A}{kT}}} \left(= \frac{N_A}{1 + g_A e^{\frac{E_A - E_F}{kT}}} \right). \quad \text{【后一种写法是念在接下来将要提到的, 在中间电离区末端、强电离区以前, } E_F \text{ 是低于 } E_A \text{ 的; 不过在此之后我们统一用前者, 因为 } n_D^+、p_A^- \text{ 的前者均继承了 } f_D、f_A; \text{ 而 } f_D、f_A \text{ 又继承了 } f_n、f_p, \text{ 所以为了统一起见, 以及一眼看出指数是负还是正, 我们采用这一套写法: 即对于空穴来说, } e \text{ 指数上都是 } E_F \text{ 在前面, 若不在前面在指数部分提一个负号出来; 对于电子而言, 都是 } E \text{ 在前面。】}$$

四.n 型半导体载流子浓度 和 费米能级

只讨论含一种施主杂质的。

现在, 将 N_D 、 N_A 都从施主、受主杂质原子个数, 转而认为是原子浓度, 即将其 $\div V$; 那么相应地, n_D 、 p_A 、 n_D^+ 、 p_A^- 、 $\sum_l n_l$ 、 $\sum_l p_l$ 也都从个数变为了体密度。——这是为了解决 n_0 和 p_0 的属性将与 n_D^+ 不平起平坐: 前两个表示浓度, 而后一个表示个数。如果在这样的情况下, 我们就得写作 $n_0 V = n_D^+ + p_0 V$, 如果忽略价带电子跃迁到导带的贡献, 则 $n_0 V = n_D^+$ 就是我们之前在上一节所说的 $n_D^+ = \sum_l n_l$, 因为 $\sum_l n_l = N_{n0} = n_0 V$ 。

1. n 型半导体 载流子浓度 和 费米能级 (先只掺杂一种浅能级施主杂质)

在这样的前提下: 导带上的电子数仅由施主杂质原子中电子的电离和价带顶的电子激发到导带贡献, 则导带上电子浓度 $n_0 = n_D^+ + p_0$ (之前是 $n_0 = p_0$), 这既相当于电荷守恒定律/电中性条件 (若你将 n_D^+ 理解为正电中心, 将 p_0 理解为价带空穴浓度), 又相当于粒子数守恒定律 (若你将 n_D^+ 理解为施主能级上电离了的电子浓度, 将 p_0 理解为价带跃迁到导带的电子浓度), 设 $g_D = 2$, 则 $N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} = \frac{N_D}{1 + 2e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}}} + N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}}$ 。

以温度 T 为自变量进行讨论费米能级, 后给出所有温度区间的载流子浓度 n_0 、 p_0 :

(1). 低温弱电离:

2.4. 杂质半导体的载流子浓度 | 四. n 型半导体载流子浓度 和 费米能级

①. 没有本征激发 $p_0=0$ ，即导带上的电子完全来自于杂质能级 $n_0=n_D^+$ ，而没有任何一个电子来源于价带。

②. 弱电离，即少数施主杂质发生电离，对应 $\frac{n_D^+}{N_D} = \frac{1}{1+2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}} \ll 1$ ，推出 $e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}} > 1$ 、 $E_F - E_D > kT$ 。

于是 $N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}} = \frac{N_D}{1+2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}} \approx \frac{N_D}{2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}}$ ，得 $e^{-\frac{E_c(0)+E_D-2E_F}{kT}} = \frac{N_D}{2N_c}$ ，两边取对数，得到 $2E_F - [E_c(0) + E_D] = kT \ln(\frac{N_D}{2N_c})$ ， $E_F = \frac{E_c(0)+E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln(\frac{N_D}{2N_c})$ ，而 $N_c \propto T^{3/2}$ ，于是当 $T \rightarrow 0K$ 时， $T \ln(\frac{1}{T^{3/2}}) = -\frac{3}{2} T \ln T \xrightarrow{\text{洛必达法则}} -\frac{3}{2} \frac{(\ln T)'}{(1/T)'} = \frac{3}{2} \frac{1/T}{1/T^2} = \frac{3}{2} T \rightarrow 0$ ，此时 $E_F \rightarrow \frac{E_c(0)+E_D}{2}$ ，在 $E_c(0)$ 与 E_D 的中线附近。

来看看的 $E_F(T)$ 的图像走势：

将 $E_c(0)$ 、 E_D 看做常数， $\frac{dE_F}{dT} = \frac{d}{dT} [\frac{kT}{2} \ln(\frac{N_D}{2N_c})] = \frac{k}{2} \frac{d}{dT} [T \ln(\frac{N_D}{2K \cdot T^{3/2}})] = \frac{k}{2} \frac{d}{dT} \{T [\ln(\frac{1}{T^{3/2}}) + \ln(\frac{N_D}{2K})]\} = \frac{k}{2} \frac{d}{dT} (-\frac{3}{2} T \ln T + \ln(\frac{N_D}{2K})) = \frac{k}{2} [-\frac{3}{2} \ln T - \frac{3}{2} + \ln(\frac{N_D}{2K})] = \frac{k}{2} [\ln(\frac{N_D}{2K \cdot T^{3/2}}) - \frac{3}{2}] = \frac{k}{2} [\ln(\frac{N_D}{2N_c}) - \frac{3}{2}] = 0$ ，导出极大值点 $\ln(\frac{N_D}{2N_c}) = \frac{3}{2}$ ， $\frac{N_D}{2N_c} = e^{3/2}$ ， $N_c = \frac{N_D}{2} e^{-3/2} = \frac{e^{-3/2}}{2} N_D = 0.11N_D$ 。

a. $N_c < 0.11N_D (T < T_+)$ 时， $\frac{dE_F}{dT} > 0$ ，则 E_F 随着温度的升高而升高。

b. $N_c = 0.11N_D (T = T_+)$ 时， $\frac{dE_F}{dT} = 0$ ， E_F 达到最大值。

c. $N_c > 0.11N_D (T > T_+)$ 时， $\frac{dE_F}{dT} < 0$ ， E_F 随着温度的升高而下降。

N_c 一直随着 T 的升高而增加，所以横坐标也可以一直都是 T 而非 N_c ；随着 T 或 N_c 从零开始的增加， E_F 从接近 $\frac{E_c(0)+E_D}{2}$ 处升高到接近 $E_c(0)$ (若进入导带岂不是变得低温超导了？但超导可是在一定温度以下都是超导，而这家伙在 0 度时 E_F 并没有在导带中... 而是一定区间内才是超导...呵呵，看来这理论有问题)，然后下降到 $\frac{E_c(0)+E_D}{2}$ 甚至其以下 (开始步入中间电离区)，甚至 E_D 以下 (开始离开中间电离区，进入强电离区)。

既然 $n_0 = n_D^+$ ，则 $n_0 = \frac{n_0 + (x-1)n_D^+}{x}$ ，或者有 $n_0 = \sqrt[x+y]{n_0^x (n_D^+)^y}$ ，不过我们选取一个最合适的： $n_0 = \sqrt{n_0 n_D^+} = \sqrt{N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}} \cdot \frac{N_D}{2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}}} = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} e^{-\frac{E_c(0)-E_D}{2kT}} = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} e^{-\frac{\Delta E_D}{2kT}}$ ，而 $N_c \propto T^{3/2}$ ，所以 $n_0 \propto T^{3/4} e^{-\frac{\Delta E_D}{2kT}}$ 。测量时常用对数 $\ln(n_0) = \frac{1}{2} \ln \frac{N_c N_D}{2} - \frac{\Delta E_D}{2kT}$ ，甚至使用 $\ln(n_0 / \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}}) = -\frac{\Delta E_D}{2kT}$ ，即绘制 $\ln(n_0 T^{-3/4}) \sim \frac{1}{T}$ 的关系曲线。

(2). 中间电离区：

①. 仍无本征激发, $p_0=0$, $n_0=n_D^+$ 。

②. 中电离, 也认为 $\frac{n_D^+}{N_D} = \frac{1}{1+2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}} < 1$, 对应 $e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}} > 1$ 。以沿用弱电离的结论 $E_F = \frac{E_c(0)+E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$ 。

T 升高, 以致 $2N_c > N_D$, 此时 $\ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right) < 0$, $E_F < \frac{E_c(0)+E_D}{2}$, 进度条略过中间电离区始端。这相当于是条非对称的抛物线第二次回到 x 轴的时候——你的想象力应赋予你这样的图像: E_F 从 $\frac{E_c(0)+E_D}{2}$ 出发, 往上到达顶点, 然后下降并回到 $\frac{E_c(0)+E_D}{2}$, 再往下走, 但不走太远, 则此即步行于中间电离区。

这个“不太远”是哪呢——是温度升高至 E_F 从 $\frac{E_c(0)+E_D}{2}$ 继续下降至 E_D , 此时 $e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}} = 1$, $\frac{n_D^+}{N_D} = \frac{1}{3} < 1$, 恰还能暂时用一用弱电离的结论, 不至于出现过大的差错 ($\frac{n_D^+}{N_D} = \frac{1}{2}$ 和的真实值 $\frac{1}{3}$ 区别)。

弱电离和中间电离区的费米能级表达式相同, 都与掺入杂质种类 E_D 、温度 T, N_c 、杂质浓度 N_D , 三个因素均有关。——而且, 随着 N_D 的升高, 极大值点会向 \nearrow 移动, 即 $E_F - T$ 图像会整体往上移的同时, 最高点 $E_{F_{max}}$ 往上移且往右移, 因为 $N_c = 0.11N_D$ ($T = T_+$) 中 N_D 增加了, 则 T_+ 也增加了; 这有点像将维恩位移定律+斯特潘定律应用于以频率为横坐标的黑体辐射谱中去。

(3). 强电离区:

①. 仍无本征激发, 价带上的电子没有跑到导带上去, $p_0=0$, $n_0=n_D^+$ 。

②. 但大部分施主杂质电离, 此时 $n_D^+ < \approx N_D$, $\frac{n_D^+}{N_D} = \frac{1}{1+2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}} < \approx 1$, $e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}} > \approx 0$, $E_D - E_F \gg kT$ 。

将 $e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}} > \approx 0$ 代入 $N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}} = \frac{N_D}{1+2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}}$, 得到 $N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}} = N_D$ (不如直接代 $n_D^+ < \approx N_D \wedge n_0 = n_D^+$), 于是 $E_F = E_c(0) + kT \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right)$ 。可见其与中弱电离区不同的是, 强电离区的 E_F 与杂质种类 E_D 无关, 仅仅与温度 T, N_c 、杂质浓度 N_D , 这两个因素有关。

一般的掺杂浓度 N_D 很小, 再加上温度够高, N_c 已经足够大 (主要是后者, 因为中电离区就已经因温度的升高而使得分母变大以至于 $\frac{N_D}{N_c} < 2$ 了, 现在其 < 1 应该没有什么问题), 以至于此时 $N_c > N_D$, 因此 $\frac{N_D}{N_c} < 1$, 第二项是负的, E_F 低于 $E_c(0)$ (这是理所应当的, 因为之前中电离区末端都快有 $E_F < E_D < E_c(0)$ 了)。【但我仍有点担心它是否 $< E_D$, 即能否和中间电离区末端衔接起来; 因为我总觉得在相同的温度下, 如果同样为负的第二项的绝对值 $|kT \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right)| < |\frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)|$, 以至于 $kT \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) > \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$, 而又有 $E_c(0) >$

$\frac{E_c(0)+E_D}{2}$, 这样我就实在想不出什么其他办法来拯救这套无法自圆其说的理论了。不过我们 take a closer look at it: 若 $kT \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) > \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$, 则 $\ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) > \frac{1}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$, 即 $\ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) > \frac{1}{2} \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{2}\right)$, $\frac{1}{2} \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) > \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{2}\right)$, $\frac{N_D}{N_c} > \frac{1}{2}$, 它是有可能实现的, 因为我们只规定了 $\frac{N_D}{N_c} < 1 < 2$; 但同样 $\frac{N_D}{N_c} < \frac{1}{2}$ 也是有可能的, 而且要想让这套理论成立, 必须/至少得先有这个成立】

【更准确地说, 要想在相同 T 下有 $E_c(0) + kT \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) < \frac{E_c(0)+E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$, 需有 $\frac{\Delta E_D}{2} < \frac{kT}{2} [\ln\left(\frac{1}{2}\right) - \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right)]$, 即 $\frac{\Delta E_D}{kT} < \ln\left(\frac{N_c}{2N_D}\right)$, 得到 $\frac{N_c}{N_D} > 2e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$, 即温度必须够高、杂质浓度必须够低, 以至于 $\frac{N_c}{N_D}$ 不仅要 > 2 , 而且要 $> 2e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$; 强电离区的始端才可能 $<$ 中间电离区的终端。不过我们没必要搞得这么严格, 即使强电离区的始端高于中间电离区的终端 E_D or 其附近的 $\frac{E_c(0)+E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$, 也不能说它俩就没有拼接在一起, 因为中间电离区的末端是不准确的, 因其 $\frac{n_D^+}{N_D} = \frac{1}{2}$ 与真实值 $\frac{1}{3}$ 有差别。】

【对此, 既然强电离区没有给出明确的起始端(只是说 $e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}} > \approx 0$), 而中间电离区又给出了明确的终止端 E_D , 我们可以将它们人工衔接起来: 一种手术标准是 $E_c(0) + kT \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) < E_D$, 以至于 $\Delta E_D < kT \ln\left(\frac{N_c}{N_D}\right)$, $\frac{N_c}{N_D} > e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$; 另一种手术标准就是 $E_c(0) + kT \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) < \frac{E_c(0)+E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$ 所导致的 $\frac{N_c}{N_D} > 2e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$ 。可见二者还是很接近的, 并且二者都符合强电离区的各种条件, 诸如“大部分施主杂质电离” $\frac{E_D-E_F}{kT} \gg 1$ 、以及 $\frac{N_D}{N_c} < 1$ 以使得 $E_F = E_c(0) + kT \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right)$ 符合逻辑等】

类比 $\frac{d}{dT} [T \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)] = \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right) - \frac{3}{2}$, 有 $\frac{d}{dT} [T \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right)] = \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) - \frac{3}{2}$, 于是 $\frac{dE_F}{dT} = \frac{d}{dT} [kT \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right)] = k [\ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) - \frac{3}{2}] = 0$, 导出极大值点 $\ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) = \frac{3}{2}$, $\frac{N_D}{N_c} = e^{\frac{3}{2}}$, $N_c = e^{-3/2} N_D = 0.22 N_D$ 。

现在由于温度已经高到一定程度以使得 $N_c > N_D > 0.22 N_D$ 了, 所以早就越过了 E_F 的上升区间了, 此后会一直下降。具体来说: N_D 一定时, T 越大, $n_0 = n_D^+ + p_0$ 中 n_D^+ 增长到极限 N_D , p_0 开始出现并占比越来越重, 以至于会越来越接近 $n_0 = p_0$, 则 E_F 从 E_D 一直往下远离导带, 且最终会越来越靠近本征费米能级 $E_i = \frac{E_c(0)+E_v(0)}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) < E_D$ (之前我们用 $n_0 = p_0$ 推导过它)。【浅能级的 $E_D > E_i$, 即高于禁带中线】

(4). 饱和区(杂质全部电离, 全跑到导带上去, $n_0 = N_D$, 与温度无关): 当然, 从 n_D^+ 增长到 N_D , 到 p_0 开始出现(之前), 这中间会有一段温度使得 $n_0 = n_D^+ = N_D$ 保持不变, 因为此时光激发或热激发虽然能使得施主能级上的电子完全电离, 但其所提供的能量不足以使得价带上的电子跃迁到导带上去: 此时 $n_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}} = N_D$ (注, 这里其实也是 $<$

2.4. 杂质半导体的载流子浓度 | 四. n 型半导体载流子浓度 和 费米能级

$\approx N_D$, 否则我们不能谈 n_D , 因为它都=0了), $e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}=0$ (最好说 $e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}} \rightarrow \infty$, 但仍然是有限值, 只不过很大), 则我们转而关注 $n_D = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2}e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}} = \frac{N_D}{\frac{1}{2}e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}} = 2 \frac{N_D}{e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}}$ 。

将 c. 强电离区中的 $E_F = E_c(0) + kT \ln(\frac{N_D}{N_c})$ 代入其中(经过推导, 我们暂时相信它是符合现实且能使得整个理论自洽/能无缝衔接起来的公式), 得到 $n_D = 2 \frac{N_D}{e^{\frac{E_D-E_c(0)}{kT} - \ln(\frac{N_D}{N_c})}} =$

$2 \frac{N_D}{e^{\frac{E_D-E_c(0)}{kT} - \ln(\frac{N_D}{N_c})}} = 2 \frac{N_D^2}{N_c} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$, 于是剩余未电离施主浓度占施主杂质原子浓度百分比

$D_- = \frac{n_D}{N_D} = 2 \frac{N_D}{N_c} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$ 。【我看到这个下角标是个负我就笑了, 呵呵, 这帮人脑子里图像很清晰, 但是逻辑稍微有点不严谨: 电离后的正电中心已经使用了上角标为正的 n_D^+ 了, 那么在未电离之前它该是中性的, 而不是负; 他们将其理解为负是可以理解的: 即未电离之前, 电子停留在量子态上, 给人的“感觉”是负, 呵呵呵呵, 这帮人啊...】

可见 D_- 不仅与杂质种类 E_D 和温度 T, N_c 有关, 还居然与杂质数量 N_D 有关...——这有多奇怪你知道么...未电离杂质百分比本身, 居然与杂质数量有关, 这就是正反馈、私有制、穷者越穷啊...。哦不, ..., 这好像挺符合现实的, 因为如果温度不是百分比电离杂质电子, 而是固定数量电离 n_D^+ , 则引入杂质数量 N_D 越多, 则 $\frac{N_D - n_D^+}{N_D}$ 会提高。

饱和区与强电离区也一起共享 $E_F = E_c(0) + kT \ln(\frac{N_D}{N_c})$ 。饱和区这块没怎么提 E_F 随温度变化的事情, 即使“其 n_0 与温度无关”与此无关。

若 T 一定时, N_D 越大(越接近 N_c), $\ln(\frac{N_D}{N_c}) \rightarrow 0$, 则 E_F 从导带之下往上越靠近导带; 若 N_D 超过 N_c , 则 E_F 跑到导带底上面去了, 整个半导体就变成导体了...! 这个以 N_D 非以 T 为自变量的结论, 不仅适用于饱和区和强电离区, 在趋势上也适用于之前的弱电离和中间电离区, 只不过那时候 N_D 只要稍微大一点, 可能就超出了 $2N_c$ 了, 不过这也只使得 E_F 只超过了 $\frac{E_c(0)+E_D}{2}$ 一点点而已, 毕竟前面的 T 和洛必达法则限制了往上越过 $E_c(0)$, 但 $N_c = 0.11N_D$ 时可能事情就不好说了, N_D 的继续增大很有可能使得 $E_F - T$ 小山包在往 \nearrow 右上角扩张的过程中, 越过 $E_c(0)$ 这条顶红线, 致使半导体在中低温的时很容易就变成了导体。

(5). 过渡区(有本征激发, 但未达完全本征激发):

饱和区与完全本征激发(电子浓度远远大于杂质浓度, 杂质贡献的电子可以忽略掉)之间。

电中性条件: $n_0 = n_D^+ + p_0 = N_D + p_0$ (此时杂质原子已经完全电离, 且价带上也有电子上去了; 虽然 $n_0 = n_D^+ + p_0$ 是普适的, 但好像我们就从来没遇/用到过它, 只具有指导意义, 因为在 n_D^+ 未达到 N_D 之前, 恒有 $p_0 = 0$; 而在此之后 n_D^+ 业已成为了 N_D).

我们尝试着用 $n_i = n_{0v} = p_{0v}$ (注, 这里不是“价带上跑上去的电子浓度”, 而是服务于 E_i 的、是 imaginary 的; 即并没有这样的 p_{0v} 意义下的 $p_0 = p_{0v}$, 也没有 $n_0 = n_D^+ + p_0 = N_D + p_{0v} = N_D + n_{0v}$; 因为 $E_F \neq E_i$, 导致 $p_0 = N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}} \neq N_v e^{-\frac{E_i - E_v(0)}{kT}} = p_{0v}$, 因此这里 p_{0v} 的下角标或许只是一种“美好的希望”; 但正因如此, 本征激发的电子浓度就有可能等于 n_{0v}, p_{0v} 了, 而且也确实等于 (因为 n_i 也是 imaginary 的), 否则 $p_{0v} = p_0$ 还不可能 $= n_i$, 因为会有 $n_i = \sqrt{p_0 n_0} \geq p_0 = p_{0v}$) 来替换掉 N_c, N_v , 以简化之后的运算和表示:

$N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_i}{kT}} = n_{0v} = n_i = p_{0v} = N_v e^{-\frac{E_i - E_v(0)}{kT}}$, 有 $N_c = n_i e^{\frac{E_c(0) - E_i}{kT}}$ 以及 $N_v = n_i e^{\frac{E_i - E_v(0)}{kT}}$. 将二者分别代入 $n_0 = N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$ 、 $p_0 = N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}}$, 得到 $n_0 = n_i e^{\frac{E_F - E_i}{kT}}$ 、 $p_0 = n_i e^{\frac{E_i - E_F}{kT}}$. 【其中对于单独掺入的浅能级施主杂质, 其 E_F 降到 E_D 以下后, 仍在 $E_i = \frac{E_c(0) + E_v(0)}{2} + \frac{kT}{2} \ln(\frac{N_v}{N_c})$ 以上, 因此对 n_0 仍习惯于使用 $\pm \frac{E_F - E_i}{kT}$ 而不是 $\pm \frac{E_i - E_F}{kT}$; 而对于单独掺入的浅能级受主杂质, 其 E_F 升到 E_A 以上后, 仍在 E_i 以下, 因此对 p_0 习惯于使用 $\pm \frac{E_i - E_F}{kT}$, 这样不仅指数为正, 而且很容易看出与 n_i 的大小; 但是如果出于恪守习惯, 则最好还是写作 $n_0 = n_i e^{\frac{E_i - E_F}{kT}}$ 、 $p_0 = n_i e^{\frac{E_F - E_i}{kT}}$ (这个有点意思, 本征物理量用来表示 n_0 时, 从 E_i 在指数上的位置来看, 它被当做能级能量了; 而本征物理量用来表示 n_0 时, E_i 被认为是费米能级; 而本征物理量用来表示 N_c, N_v 时, 不需要遵循这些规则, 指数取负即可)】

将二者代入 $n_0 = N_D + p_0$, 得到 $n_i e^{\frac{E_F - E_i}{kT}} = N_D + n_i e^{\frac{E_i - E_F}{kT}}$, 于是 $N_D = n_i (e^{\frac{E_F - E_i}{kT}} - e^{-\frac{E_F - E_i}{kT}}) = 2n_i \cdot \text{sh}(\frac{E_F - E_i}{kT})$, 那末 $E_F = E_i + kT \text{sh}^{-1}(\frac{N_D}{2n_i})$. 当本征激发不多时, n_i 较小, $\frac{N_D}{2n_i}$ 较大, E_F 较接近饱和区 (的 E_F), $E_F - T$ 需考虑 $E_i - T$ 与 $n_i - T$ 两个关系式; 当本征激发比较严重 (n_i 较大) 时, $\frac{N_D}{2n_i}$ 比较小, $\text{sh}^{-1}(\frac{N_D}{2n_i}) \approx 0$, 此时 $E_F \approx E_i$, 此时 $E_F - T$ 关系式近似于 $E_i - T$ 关系式。

为求载流子中的导带上的电子浓度 n_0 , 只需联立 $p_0 = n_0 - N_D$, 以及 $p_0 n_0 = n_i^2$, 得到 $n_i^2 = n_0^2 - N_D n_0$, 得到关于 n_0 的一元二次方程 $n_0^2 - N_D n_0 - n_i^2 = 0$, 解得 $n_0 = \frac{N_D \pm \sqrt{N_D^2 + 4n_i^2}}{2}$, 舍去 < 0 的无物理意义的解, 得到 $n_0 = \frac{N_D + N_D \sqrt{1 + 4(\frac{n_i}{N_D})^2}}{2} = \frac{N_D}{2} [1 + \sqrt{1 + 4(\frac{n_i}{N_D})^2}]$. 【解 n_0 居然没有用到 E_F 的表达式! 这是因为只有这一阶段及其之后, 方程中才出现了 p_0 , 也就是从这里开始, p_0, n_0 才都出现了, 这样便可与另一个同时含有 p_0, n_0 的、现成的式子 $p_0 n_0 = n_i^2$ 一起, 联立求解了; 之前要是早一些出现了, 我们早就用这种方法做了; 但是, 要知道其中的 n_i 也是需要计算的】

再将其代入 $p_0 = n_0 - N_D$ 或 $p_0 n_0 = n_i^2$, 得到 $p_0 = \frac{N_D}{2} [\sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2} - 1]$, 或

$$p_0 = \frac{n_i^2}{\frac{N_D}{2} [1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2}]} = \frac{2n_i^2}{N_D} [1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2}]^{-1}.$$

接近饱和区时, $\frac{n_i}{N_D}$ 较小, $n_0 = \frac{N_D}{2} [1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2}] \approx N_D \frac{2 + 2 \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2}{2} = N_D [1 + \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2] = N_D + \frac{n_i^2}{N_D}$, $p_0 = \frac{N_D}{2} [\sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2} - 1] \approx N_D \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2 = \frac{n_i^2}{N_D}$.

接近本征激发时, $\frac{n_i}{N_D}$ 较大, 所以 $n_0 = \frac{N_D}{2} [1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2}] \approx \frac{N_D}{2} [1 + 2 \frac{n_i}{N_D}] = n_i + \frac{N_D}{2}$; $p_0 = \frac{N_D}{2} [\sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2} - 1] \approx n_i - \frac{N_D}{2}$.

事实上, 要想求任何区间中的 n_0, p_0 , 直接将必要的的数据代入普适的两对:

$n_0 = N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$ 、 $p_0 = N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}}$, 或者 $n_0 = n_i e^{\frac{E_F - E_i}{kT}}$ 、 $p_0 = n_i e^{\frac{E_i - E_F}{kT}}$ 中即可。【虽然其实这四个普适的式子, 也不是那么准确, 因为推到他们时, 用到的是导带底 or 价带顶的态密度, 而不是整条能带上的】

(6). 高温区(本征激发区; 完全本征激发):

由于 $p_0 \gg N_D$, 所以电中性条件从 $n_0 = N_D + p_0$, 变为了 $n_0 \approx p_0 (> N_D)$, 即 $n_0 = p_0$, 而我们以前已经处理过这个问题了, 与未掺杂的本征半导体情形一样。费米能级 $E_F \approx E_i = \frac{E_c(0) + E_v(0)}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right)$ 接近禁带中线 $\frac{E_c(0) + E_v(0)}{2}$ 。

当然, 杂质浓度 N_D 越高, 达到本征激发起主要作用的情形, 对应的温度, 也越高, 这可以从 $E_F - T$ 凸线顶点朝着右上移动以看出——整条曲线与 E_D 或 E_i 的交点都在往右移, 交点的横坐标 T 随着 N_D 的增加, 间接地也在增加。

n 型半导体的 $n_0 - T$ 函数曲线大致是, 先 $1 - \cos T$ 式上升(弱-中-强电离区: 可能并不是中间电离区的时候上升最快? 按理说应该是费米能级高于 E_D 最多的时候, 即高于 $\frac{E_c(0) + E_D}{2}$ 最多的时候、处于极大值的时候, 原理杂质能级最远的时候, n_0 才上升得最快; 这个区间的; 这三个/两个具体 $n_0 - T$ 的关系可尝试着将两个阶段的 $E_F - T$ 关系 $E_F = \frac{E_c(0) + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$ 、 $E_F = E_c(0) + kT \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right)$ 分别代入 $n_0 = N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$ 或 $n_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}}}$ 即可得到导带上电子浓度随温度的变化; 代入 $p_0 = N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}}$ 即可得出 $p_0 - T$; 也可直接使用之前算出的饱和区的 n_D (拿 N_D 减它)、低温弱电离时的 n_0 来算), 再在较长一段温度区间内不变(饱和区), 然后以 $n_0 = \frac{N_D}{2} [1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2}]$ (过渡区; \propto

2.4. 杂质半导体的载流子浓度 | 五. p 型半导体载流子浓度

$\sqrt{1+K \cdot T^3}$ 和 $n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2kT}} = 2 \left(\frac{km_0}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right)^{3/4} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} = 4.82 \times 10^{15} \cdot \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_0^2} \right)^{3/4} T^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$ (本征激发区; $\propto T^{3/2}$) 拼接起来, 随温度快速往上升。

五. p 型半导体载流子浓度

只讨论含一种受主杂质的。

1. 费米能级、载流子浓度 随温度变化

此时 $n_0 = n_D^+ + p_0$ 应改为 $p_0 = p_A^+ + n_0$, 即价带上的空穴数仅由受主杂质原子中空穴的电离和导带底空穴激发到价带贡献。设 $g_A = 4$, 则 $N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}} = \frac{N_A}{1 + 4e^{-\frac{E_F - E_A}{kT}}} + N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$, 若想认为其由 $N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} = \frac{N_D}{1 + 2e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}}} + N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}}$ 替换得来, 则需要进行如下替换: $N_c \leftrightarrow N_v$ 、 $E_c(0) \leftrightarrow -E_v(0)$ 、 $E_F \rightarrow -E_F$ 、 $N_D \rightarrow N_A$ 、 $g_D \rightarrow g_A$ 、 $E_D \rightarrow -E_A$ (所有 number 不取负, 所有能量均取负)。如此一来, 其结论就可直接得出了:

(1). 低温弱电离:

1°. 条件: $\frac{p_A^-}{N_A} = \frac{1}{1 + 4e^{-\frac{E_F - E_A}{kT}}} \ll 1$, 对应 $e^{-\frac{E_F - E_A}{kT}} > 1$ 、 $E_A - E_F > kT$ 。【注: 中低温的时候由于结果中含有 g_A , 因而需进行 $g_D \rightarrow g_A$ 替换】

2°. 替换后 $-E_F = -\frac{E_v(0) + E_A}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_A}{4N_v}\right)$, 得 $E_F = \frac{E_v(0) + E_A}{2} - \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_A}{4N_v}\right)$ 。

3°. 替换后 $\frac{d(-E_F)}{dT} = \frac{k}{2} \left[\ln\left(\frac{N_A}{4N_v}\right) - \frac{3}{2} \right] = 0$, 即 $\frac{dE_F}{dT} = -\frac{k}{2} \left[\ln\left(\frac{N_A}{4N_v}\right) - \frac{3}{2} \right] = 0$, 导出极小值点 $N_v = 0.055N_A$ 。【 $\ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right) = \frac{3}{2}$ 对应 $N_c = 0.22N_D$, 可见 $\ln\left(\frac{N_A}{4N_v}\right)$ 对应 $0.055N_A$ 】

4°. 替换后 $n_0 = \sqrt{\frac{N_v N_A}{2}} e^{-\frac{E_A - E_v(0)}{2kT}} = \sqrt{\frac{N_v N_A}{2}} e^{-\frac{\Delta E_A}{2kT}}$ 。

(2). 中间电离区:

1°. 替换后 “ $-E_F$ 从 $-\frac{E_v(0) + E_A}{2}$ 继续下降至 $-E_A$ ”, 即随着 T 的升高, $\frac{N_A}{N_v} < 2$, E_F 从 $\frac{E_v(0) + E_A}{2}$ 继续上升至 E_A , 此时 $e^{\frac{E_A - E_F}{kT}} = 1$, $\frac{p_A^-}{N_A} = \frac{1}{5} < 1$, 恰还能暂时用一用弱电离的结论, 不至于出现过大的差错 ($\frac{p_A^-}{N_A} = \frac{1}{4}$ 和的真实值 $\frac{1}{5}$ 区别)。

2°. 沿用低温的条件及 E_F 。

(3). 强电离区:

2.4. 杂质半导体的载流子浓度 | 五. p 型半导体载流子浓度

1°. 条件: $\frac{p_A}{N_A} = \frac{1}{1 + 4e^{-\frac{E_F - E_A}{kT}}} < \approx 1$, $e^{-\frac{E_F - E_A}{kT}} > \approx 0$, $E_F - E_A > kT$ 。【注: 强电离时结果中不含 g_A , 因而不需进行 $g_D \rightarrow g_A$ 替换; 饱和区时除了一个地方即 $n_D \rightarrow p_A$ 需要进行 $g_D \rightarrow g_A$ 替换之外, 其他不用地方也不用替换, 因为它与强电离共享 E_F 】

2°. 替换后 $-E_F = -E_v(0) + kT \ln(\frac{N_A}{N_v})$, 得到 $E_F = E_v(0) - kT \ln(\frac{N_A}{N_v})$ 。温度够高, N_v 已经足够大, 使得 $\frac{N_A}{N_v} < 1$, 第二项是正的, E_F 高于 $E_v(0)$ 。

3°. 标准 1: 对 $\frac{N_C}{N_D} > 2e^{\frac{\Delta E_D}{kT}} = 2e^{\frac{E_c(0) - E_D}{kT}}$ 进行替换, 得到 $E_v(0) - kT \ln(\frac{N_A}{N_v}) > \frac{E_v(0) + E_A}{2} - \frac{kT}{2} \ln(\frac{N_A}{4N_v})$ 对应的 $\frac{N_v}{N_A} > 4e^{\frac{E_A - E_v(0)}{kT}} = 4e^{\frac{\Delta E_A}{kT}}$ 。

标准 2: 对 $\frac{N_C}{N_D} > e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$ 进行替换, 得到 $E_v(0) - kT \ln(\frac{N_A}{N_v}) > E_A$ 所导致的 $\frac{N_v}{N_A} > e^{\frac{\Delta E_A}{kT}}$ 。

【当然, 如果要算 T 的话, 可能需要将含时项都提到一边, 即如 $N_v e^{-\frac{\Delta E_A}{kT}} > N_A$ 。也可以分别绘制两边的函数图像, 然后找交点横坐标 T】

4°. 对 $\frac{dE_F}{dT} = k[\ln(\frac{N_D}{N_C}) - \frac{3}{2}] = 0$ 进行替换, 得到 $\frac{d(-E_F)}{dT} = k[\ln(\frac{N_A}{N_v}) - \frac{3}{2}] = 0$ 。导出极小值点 $N_v = 0.22N_A$ 。温度已经高到 $\frac{N_A}{N_v} < 1$ 了, 则 E_F 已经越过谷底一直上升了。

(4). 饱和区:

1°. 对 $D_- = \frac{n_D}{N_D} = 2 \frac{N_D}{N_C} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$ 进行替换, 得到 $D_+ = \frac{p_A}{N_A} = 4 \frac{N_A}{N_v} e^{\frac{\Delta E_A}{kT}}$ 。

2°. 沿用强电离条件及 E_F 。

(5). 过渡区:

1°. 替换后 $N_A = n_i (e^{\frac{E_i - E_F}{kT}} - e^{-\frac{E_i - E_F}{kT}}) = 2n_i \cdot \text{sh}(\frac{E_i - E_F}{kT})$, 那末 $E_F = E_i - kT \text{sh}^{-1}(\frac{N_A}{2n_i})$ 。

【后者也可通过替换后的 $-E_F = -E_i + kT \text{sh}^{-1}(\frac{N_A}{2n_i})$ 得到; 有个有意思的现象就是, 对 $N_C = n_i e^{\frac{E_c(0) - E_i}{kT}}$ 以及 $N_v = n_i e^{\frac{E_i - E_v(0)}{kT}}$ 进行替换后, 得到的还是他俩...这个很符合逻辑】

2°. 替换后 $p_0 = \frac{N_A}{2} [1 + \sqrt{1 + 4(\frac{n_i}{N_A})^2}]$ 。

$n_0 = \frac{2n_i^2}{N_A} [1 + \sqrt{1 + 4(\frac{n_i}{N_A})^2}]^{-1}$, 或 $n_0 = \frac{N_A}{2} [\sqrt{1 + 4(\frac{n_i}{N_A})^2} - 1]$ 。

(6). 高温区:

1°. $n_0 > N_A$, 电中性条件从 $n_0 = N_D + p_0$, 变为了 $p_0 > \approx n_0 (> N_D)$, 即 $p_0 = n_0$, 费米能级 $E_F \approx E_i = \frac{E_c(0) + E_v(0)}{2} + \frac{kT}{2} \ln(\frac{N_v}{N_C})$, 接近禁带中线 $\frac{E_c(0) + E_v(0)}{2}$ 。

杂质浓度 N_A 越高，本征激发起主要作用所需要的温度，也越高，这可从 $E_F - T$ 凹线谷底朝着右下移动看出——曲线与 E_A 或 E_i 的交点都在往右移。

“p 型半导体的 $p_0 - T$ 函数曲线”与“n 型半导体的 $n_0 - T$ 函数曲线”大致相同。

2. 费米能级随杂质浓度的变化

温度一定时(且杂质种类一定)时，费米能级高度由杂质浓度决定。N 型半导体的 E_F 随着 N_D 的增加而向导带底接近，p 型半导体的 E_F 随着 N_A 的增加而向 $E_V(0)$ 接近。这也可以由 $E_F - T$ 曲线的顶点和谷点分别向着↗和↘移动看出：在曲线形状相似的前提下，同一横坐标 T 对应的函数值/纵坐标 E_F 会分别变高 or 变低。

因此，根据费米能级的位置在 E_i 之上还是之下，看出杂质半导体的导电类型，是 n 型还是 p 型半导体；而根据 E_F 具体远离 E_i 多远，可看出杂质半导体掺杂浓度的高低。同一温度下，强 p→弱 p→本征→弱 n→强 n，所对应的费米能级高度越来越高。

强 p 型中， N_A 很大，嗷嗷待哺的空穴很多，可储存很多电子，电子容量很大，价带上很多电子都激发到空穴里去了，不仅没有电子去填充导带，价带上的电子也多跑到禁带中的杂质能级上去了，能带/允带中电子 n_0 非常少，相应的费米能级就很低(这可以从 $n_0 = N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$ 、 $p_0 = N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}}$ 中看出： n_0 少则 $e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$ 小，则 $\frac{E_c(0) - E_F}{kT}$ 大，则 E_F 低；而 p_0 多则 $e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}}$ 大、 $\frac{E_F - E_v(0)}{kT}$ 小、 E_F 低)。

从弱 p 到强 p，价带和导带中的电子数目越来越多， E_F 也越来越高；这很有一番“水涨船高”的意味——水即“电子海”，船即 E_F 这个衡量电子填充能带/允带水平/情况的标杆/标志物。

3. 少数载流子浓度 (饱和区)

易看出(你可以通过 E_F 在 $E_i \approx \frac{E_c(0) + E_v(0)}{2}$ 以上，外加当 $m_n^* = m_p^*$ 时， $N_c = N_v$ ，看出 n 型半导体中， $N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} > N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}}$ ；也可通过 $n_0 = n_D^+ + p_0$ 直接看出)，无论何种掺杂浓度或温度下，n 型半导体中均有 $n_0 > p_0$ ，因此在 n 型半导体中的电子是多数载流子，用 n_{n0} 表示(主体符号 n 表示电子，右下角中的 n 表示在 n 型半导体中，与 n 等地位的下角标 0 表示导带中的电子总数。——注意这个符号不是 n_{n0} ，只有这么写，其下角标 n_0 才表示电子，且主体表示在 n 型半导体中。——我估计这帮人觉得，粒子属性本身才是最重要的，因而放在符号主体中；而粒子归属者如 n/p 型半导体，则是次要的；填充满与否也是次要的，于是 0 放在下角标的最右边)；空穴是少数载流子，用 p_{n0} 表示。

在逻辑上, 或者准确地说, 在这帮人建立的模型里, 饱和区及其以前的少数载流子数目应该=0, 但实际上, 甚至在电离区、在任何温度区间的任何型半导体中, 少数载流子数目均 $\neq 0$...; 而且其实即使在理论上, 也不允许 $p_0=0$, 比如你从 $p_0=n_i e^{\frac{E_i-E_F}{kT}}=0$ 就可看出 $n_i=0$..., 然而只要温度不为 0, n_i 是不可能=0 的。从 $p_0 \neq 0$ 这方面来看, 也佐证了 $p_0 n_0 = n_i^2$ 是对的。反而我们的如此严格地区分这几个区的行为, 有不合理之处...不过二者应该是兼容的, 因为当 $p_0 \ll n_0$ 时, 就对应着我们所构建模型中的 $p_0=0$ 了。

为讨论饱和区时的少子浓度, 利用饱和区时多子浓度恒定 $n_0 = \text{杂质浓度 } N_D$ 这个已知条件, 以及 $p_0 n_0 = n_i^2$:

n 型半导体的饱和区中, 有 $p_{n0} n_{n0} = p_{n0} N_D = n_i^2$, 以至于 $p_{n0} = \frac{n_i^2}{N_D}$, 此时价带上并非连一个电子都没有跑到导带上去。同样, p 型半导体的饱和区中, 有 $p_{p0} n_{p0} = N_A n_{p0} = n_i^2$, 以至于 $n_{p0} = \frac{n_i^2}{N_A}$ 。

可见少子像晶格热容一样, 遵循 T^3 律(准确地说是 $T^3 \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}}$ 律; 因为 n_i 与温度的关系与 $N_c, N_v - T$ 稍有不同); 而饱和区的少子随着杂质浓度的增加, 呈平方反比律下降。

4. 载流子浓度随杂质浓度的变化

在饱和区, 少子浓度随杂质浓度呈鲜明的平方反比关系, 多子浓度等于杂质浓度地, 随之线性上升; 在其它区, 多子浓度也均 $\propto N_D^K$, 其中 $K > 0$ 。比如: 低温中温弱电离时, $n_{n0} = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} e^{-\frac{\Delta E_D}{2kT}} \propto \sqrt{N_D}$; 强电离时 $n_{n0} = N_D - n_{nD} = N_D - 2 \frac{N_D^2}{N_c} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}} = N_D (1 - 2 \frac{N_D}{N_c} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}})$; 饱和区时, $n_{n0} = N_D$; 过渡区时, 前一阶段 $n_{n0} \approx N_D [1 + (\frac{n_i}{N_D})^2]$, 后一阶段 $n_{n0} \approx n_i + \frac{N_D}{2}$; 高温区时, $n_{n0} \approx n_i$ 。可见除了高温区外, 其余的 n_{n0} 基本都是随着 N_D 的增加, 而往上走的。【虽然我举的例子看上去有点像“载流子浓度随温度的变化”, 但这里想要表达的意思是, 指定某一温度, 载流子浓度随杂质浓度的变化, 基本都是正比于 N_D^K , 且 $K > 0$ 的; 主要是若不像这样将各温度区间的情况罗列出来, 你不信的嘛...】

所以随着杂质浓度的增加, n 型半导体中的多子总会增多; 但当 $N_D < \text{固定温度下的 } n_i$ 时, 这相当于杂质浓度固定, 但温度较高, 即高温区或者过渡区的后一阶段, 则此时 $n_{n0} \approx n_i$, 与 N_D 无关; 当 $N_D > n_i$ 时, 随着杂质浓度的增加, 相当于杂质浓度固定, 但温度变低(只要 $\frac{N_D}{n_i}$ 在升高则都是等效的, 即可以用“分子不变, 分母因温度的降低而降低, 导致整体升高”, 来模拟“分母不变, 分子增大”的物理场景), 即从过渡区前一阶段 \rightarrow 过渡区后一阶段 \rightarrow 饱和区 \rightarrow 强中弱电离区, 对应 n_{n0} 从 $n_i \rightarrow n_i + \frac{N_D}{2} \rightarrow N_D [1 + (\frac{n_i}{N_D})^2] \rightarrow N_D \rightarrow N_D (1 - 2 \frac{N_D}{N_c} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}) \rightarrow \sqrt{N_D}$, 这就是 p76 的图的曲线方程: 从本征时候的

杂质浓度=0, 分别向两边进发时, 杂质浓度都在增大, 相应地, p 型半导体中的多子 p_{p0} 在增多, n 型半导体中的多子 n_{n0} 也在增多。

而关于少子, p 型半导体中的少子 n_{p0} 、n 型半导体中的少子 p_{n0} 分别关于杂质浓度 N_A, N_D 的曲线, 直接用某一温度下的 $p_{n0}n_{n0}=p_{p0}n_{p0}=n_i^2$ 计算即可。但要注意, 虽然越往两边走, 杂质浓度升高, 对应少子数总在下降, 但少子的下降曲线与多子的上升曲线, 并不是关于“载流子浓度= n_i ”这条线完全对称的, 否则少子会最终降为 0, 而只有加减法才能完全对称, 然而 n_0p_0 是乘法, 是反比例关系。

$p_0n_0=n_i^2$ 的本质就是 $n_0=N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}}$ 、 $p_0=N_v e^{-\frac{E_F-E_v(0)}{kT}}$, n_i 就是二者的积开根号定义出来的, 所以它与其中任何一个都是等价的。【后两者的地位很高, 可以体现在: 之前在得到饱和区的 n_D 、低温弱电离时的 n_0 时, 都是把 E_F 带进去了的, 而 E_F 的得到也都用到了这两个式子中的至少一个。】

至此, 五.1.四.1.主要探讨了本征能级和载流子浓度随温度变化的规律, 四.2.4.探讨了本征能级和载流子浓度随着杂质浓度的变化规律。

2.5.一般情况下载流子的统计分布

之前是要么不掺杂, 要么只掺杂一种。

电中性条件为, $n_0 + q_A p_A^{q_A-} = p_0 + q_D n_D^{q_D+}$, 或者若存在若干施主 or 受主杂质, 则 $n_0 + \sum_j q_{Aj} p_{Aj}^{q_{Aj}-} = p_0 + \sum_j q_{Dj} n_{Dj}^{q_{Dj}+}$ 。但即使有若干个, 我们也只讨论浅能级杂质, 因此有 $n_0 + \sum_j p_{Aj} = p_0 + \sum_j n_{Dj}$ (似乎即使是深能级杂质, 也该写成这个形式, 只不过 j 会变得更加 = =; 而不是上面那个形式)。其中 $n_{Dj}^+ = N_{Dj} - n_{Dj}$, $p_{Aj}^- = N_{Aj} - p_{Aj}$ 。

若仍只考虑单个施主、受主杂质, 则代入得 $n_0 + N_A + n_D = p_0 + N_D + p_A$ 。即有 $N_A + N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}} + \frac{N_D}{1+\frac{1}{2}e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}} = N_D + N_v e^{-\frac{E_F-E_v(0)}{kT}} + \frac{N_A}{1+\frac{1}{4}e^{\frac{E_F-E_A}{kT}}}$ 。对于确定的杂质半导体, 该式中仅有 E_F, T 是不确定的, 因此理论上可以解出 $E_F - T$ 关系式; 但进行变量替换后最终会得到一个四次方程, 解起来比较困难。【之前都采用的 $n_0 + p_{Aj}^- = p_0 + n_{Dj}^+$, 即 $N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}} + \frac{N_A}{1+4e^{-\frac{E_F-E_A}{kT}}} = N_v e^{-\frac{E_F-E_v(0)}{kT}} + \frac{N_D}{1+2e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}}$, 这 4 项就够了, 何必拆成 6 项呢...可能正是想打消一部分人解这个方程的念头...劝退工作做的还行...迎难而上变成知难而退了】

为了简单起见, 我们从纯粹的 n 型半导体延拓到只掺杂一点点 N_A 的 n 型半导体, 这相当于从泰勒展开延拓到洛朗级数展开一样, 会简单很多; 我们在这样的近似前提下进行操作, 而不是直接操作任意比例的 $N_A:N_D$ 。即使这样, 我们这个也算是对前面的拓展, 前面是我们的子集。即也不是什么都没干, 在低浓度 N_A 下还是挺准的:

一.含少量受主杂质 n 型半导体($N_A \ll N_D$)

1.极低温、低温弱电离、中温电离区:

(1).没有本征激发 $p_0=0$, 即导带上的电子完全来自于施主杂质能级, 而没有任何一个电子来源于价带; 但价带上的电子并非按兵不动, 它们也有去路。

(2).弱电离, 即少数施主杂质发生电离, 对应 $\frac{n_D^+}{N_D} = \frac{1}{1+2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}} \ll 1$, 推出 $e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}} > 1$, $E_F - E_D > kT$ 。——既然 $E_F > E_D > E_i > E_A$, 这也就意味着 $p_{Aj} = \frac{N_A}{1+4e^{-\frac{E_F-E_A}{kT}}} \ll N_A$, 即 $p_A^- = N_A - p_A \approx N_A$, 以致于 $p_A \approx 0$ 。

于是原方程中的 6 项去掉 2 项, 变为 $n_0 + N_A + n_D = N_D$, 它的意义是, 施主电子有三个地方可以落脚; 当然你也可以直接通过 $n_0 + p_A^- = p_0 + n_D^+$ 得到 $n_0 + N_A = n_D^+$, 也可得到上述方程; 这个方程也可看做由当时的 $n_0 = n_D^+$ 左边加个 N_A 得到: 即施主杂质的去路不仅去往导带, 它还去往受主能级, 甚至优先将其所有空穴占满, 至使 $p_A = 0$; 而且, 正因加上了 N_A , 也启示我们不能因 N_A 很小而将其给扔了! 不然就和之前无受主杂质的 n 型半导体无异了! 这反而是与其唯一的一点区别。

$$n_0 = N_D - N_A - \frac{N_D}{1+\frac{1}{2}e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}}, \quad n_0(1 + \frac{1}{2}e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}) = (N_D - N_A)(1 + \frac{1}{2}e^{\frac{E_D-E_F}{kT}}) - N_D = -N_A + (N_D - N_A)\frac{1}{2}e^{\frac{E_D-E_F}{kT}},$$

两端乘以 $n_0 = N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}}$, 得到 $n_0^2 + n_0 \frac{1}{2}N_c e^{\frac{E_D-E_c(0)}{kT}} = -N_A n_0 + (N_D - N_A)\frac{1}{2}N_c e^{\frac{E_D-E_c(0)}{kT}}$ 。令 $N'_c = \frac{1}{2}N_c e^{\frac{E_D-E_c(0)}{kT}} = \frac{1}{2}N_c e^{-\frac{\Delta E_D}{kT}}$, 于是原式化简为 $n_0^2 + (N'_c + N_A)n_0 - N'_c(N_D - N_A) = 0$ 。

【 $n_D^+ = n_0 + N_A$ 能否得到它呢? $\frac{N_D}{1+2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}}} = n_0 + N_A$, 于是 $N_D = (n_0 + N_A)(1 + 2e^{-\frac{E_D-E_F}{kT}})$, $N_D \frac{1}{2}e^{\frac{E_D-E_F}{kT}} = (n_0 + N_A)(\frac{1}{2}e^{\frac{E_D-E_F}{kT}} + 1)$, $N_D N'_c = (n_0 + N_A)(N'_c + n_0)$, 将其展开后它就是那个一元二次方程, 哈哈, 我现在通过这个结果, 发现了原方程可以两边同时加上一个 $N_D N'_c$ 后, 再用十字相乘法对左边进行因式分解, 分解后的结果就是 $(n_0 + N_A)(n_0 + N'_c)$, 有意思!】

2.5. 一般情况下载流子的统计分布 | 一. 含少量受主杂质 n 型半导体 ($N_A \ll N_D$)

解出 $n_0 = -\frac{N'_c + N_A}{2} + \frac{1}{2}[(N'_c + N_A)^2 + 4N'_c(N_D - N_A)]^{1/2} = -\frac{N'_c + N_A}{2} + \frac{1}{2}[(N'_c - N_A)^2 + 4N'_c N_D]^{1/2}$, 其中负根因不符合实际意义已经被抛弃了。

①. 极低温时, N'_c 很小 $\ll N_A < N_D$ (后面那个 $< N_D$ 是理所当然的, 甚至有 $N_A < N_D$, 因为我们的主线都是以之为主的, 所以可以不加; 我写 $< N_D$ 主要是为了让结果中的 $\ln \frac{N_D - N_A}{2N_A}$ 有意义; 但其实到目前为止, 我们没有用到近似; 而且接下来的推导中, 特别是两次近似中, 也没有用到 $N_A < N_D$, 只需要 $N'_c \ll N_A$ 即可):

$$n_0 = \frac{1}{2} [N'_c{}^2 + N_A^2 + 4N'_c N_D - 2N'_c N_A]^{1/2} = \frac{1}{2} N_A \left[\left(\frac{N'_c}{N_A}\right)^2 + 1 + 2N'_c \frac{2N_D - N_A}{N_A^2} \right]^{1/2} \approx \frac{1}{2} N_A \left[1 + 2N'_c \frac{2N_D - N_A}{N_A^2} \right]^{1/2} \approx \frac{1}{2} N_A \left[1 + N'_c \frac{2N_D - N_A}{N_A^2} \right] = \frac{1}{2} [N_A + N'_c \left(\frac{2N_D}{N_A} - 1\right)] = \frac{1}{2} [N_A - N'_c + \frac{2N_D N'_c}{N_A}]$$

于是, $n_0 = -\frac{N'_c + N_A}{2} + \frac{1}{2} [N_A - N'_c + \frac{2N_D N'_c}{N_A}] = \frac{N_D N'_c}{N_A} - N'_c = \left(\frac{N_D}{N_A} - 1\right) N'_c = \left(\frac{N_D}{N_A} - 1\right) \frac{1}{2} N_c e^{-\frac{\Delta E_D}{kT}}$ 。

代入 n_0 的原始表达式, 得 $N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} = \left(\frac{N_D}{N_A} - 1\right) \frac{1}{2} N_c e^{-\frac{\Delta E_D}{kT}}$, 即有 $e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} = \left(\frac{N_D}{N_A} - 1\right) \frac{1}{2} e^{-\frac{E_c(0) - E_D}{kT}}$, 即 $e^{\frac{E_F - E_D}{kT}} = \frac{1}{2} \left(\frac{N_D}{N_A} - 1\right)$, 两边取对数, 得到 $\frac{E_F - E_D}{kT} = \ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{N_D}{N_A} - 1\right)\right]$, 即 $E_F = E_D + kT \cdot \ln \frac{N_D - N_A}{2N_A}$ 。

若 $N_D - N_A > 2N_A$, $N_D > 3N_A$, 则 $E_F > E_D$; $T \rightarrow 0K$ 时, $E_F = E_D$ 。

比较一下无施主杂质的 n 型半导体, 在同一温度下的 $E_F = \frac{E_c(0) + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$, 实在差别太大了! 连 $T \rightarrow 0K$ 的 E_F 的起点都有显著的区别, 即 $\frac{E_c(0) + E_D}{2} \neq E_D$, 这...怎么会这样?? 按理说二者应该是连续光滑过渡的一套理论啊, 也就是说既然不掺杂是少掺杂的子集, 那少掺杂应该可以连续光滑地过渡到不掺杂呀!!! 这套理论表面上那么光鲜亮丽, 推导比较顺利, 实则暗藏杀机? 漏洞鲜有人知? 不过要是这被李楠老师知道了, 这肯定是个大喜讯, 因为这种“不连续”就意味着有相变了..., 可惜这种不连续是两套理论中至少有一个理论有瑕疵导致的, 而不是同一套正确的理论对同一个物体在某点上导出的, 所以谈不上相变...。

还有一点, 那就是之前是中电离区末端才有 $E_F = E_D$, 对应着 $\frac{n_D^+}{N_D} = \frac{1}{3}$; 而这里在温度上早早地就有了 $E_F = E_D (T=0K)$ 。——另外, 在浓度上, 当 $\frac{N_D}{N_c} < 2$ 时, 就会有 $E_F < \frac{E_c(0) + E_D}{2}$ (这么写比较注重随温度的升高的变化), 即当 $\frac{N_D}{N_c} > 2$ 时, 就会有 $E_F > \frac{E_c(0) + E_D}{2}$ (这么写比较注重随浓度的升高的变化); 而这里却是在和 N_A 比较, 且 $\frac{N_D}{N_A} > 3$ 时, 就会有 $E_F > E_D$ 。由于这里只注重浓度, 所以这里无法给出中间电离区的始端; 而由于低温弱电离的始端就是 E_D 了, 则也无法给出中间电离区的末端。——事实上, 这本来就是极低温的情况, 当然与中间电离区无关...只是 E_D 让我 reminds of 想起了它。

2.5.一般情况下载流子的统计分布 | 一.含少量受主杂质 n 型半导体($N_A \ll N_D$)

②.低温弱电离和中间电离区, $N_A, N'_c \ll N_D$ (但接下来的推导只需用到 $N_A, N'_c \ll N_D$ 即可, 不必像书上说的那样 $N_A \ll N'_c \ll N_D$; 我觉得前两者之间的关系不必 \ll , 只需 $N_A < N'_c \ll N_D$ 即可, 甚至 $N'_c < N_A \ll N_D$ 也可, 只要与第一个有区别, 且保证二者 $\ll N_D$ 即可; 毕竟这个要求有点严, 适用范围太小, 没有上一个宽松, 能预测更大范围/区间的 E_F):

$n_0 = -\frac{N'_c + N_A}{2} + \frac{1}{2}[(N'_c + N_A)^2 + 4N'_c(N_D - N_A)]^{1/2}$ 中省去 $(N'_c + N_A)^2$ 、 $-4N'_c N_A$ 这两个关于 N'_c 或 N_A 的根号下的平方项, 省去 $\frac{N'_c + N_A}{2}$ 这个根号外的一次方项, 只剩下 $n_0 = \frac{1}{2}[4N'_c N_D]^{1/2} = [N'_c N_D]^{1/2} = \left[\frac{1}{2}N_c N_D\right]^{1/2} e^{-\frac{\Delta E_D}{2kT}}$ 这个关于 N'_c 的根号下的一次方项(稍微大点)。

代入 n_0 的原始表达式, 得 $N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} = \left[\frac{1}{2}N_c N_D\right]^{1/2} e^{-\frac{E_c(0) - E_D}{2kT}}$, 即 $e^{\frac{2E_F - 2E_c(0) + E_c(0) - E_D}{2kT}} = e^{\frac{2E_F - E_c(0) - E_D}{2kT}} = \left[\frac{N_D}{2N_c}\right]^{1/2}$, 两边取对数, 得到 $\frac{2E_F - E_c(0) - E_D}{2kT} = \frac{1}{2} \ln \frac{N_D}{2N_c}$, 即有 $E_F = \frac{E_c(0) + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_D}{2N_c}$, 这与零受主杂质的中低温电离区的费米能级公式完全一样, 即与 $e^{-\frac{E_c(0) + E_D - 2E_F}{kT}} = \frac{N_D}{2N_c}$ 得到的 $E_F = \frac{E_c(0) + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_D}{2N_c}\right)$ 一模一样, 虽然他们的得来步骤完全不同(但其实就是子承父业的关系)。既然一模一样, 则它也与第一个模型不兼容, 因此它俩并不是继承关系, 而是分属两个不同的模型。

整体来看, E_F 从零温时候的 E_D , 越过极低温, 在某个温度下与低温衔接起来(可能这个温度可以通过类似之前“算强电离区始端与中温电离区末端的手法”算出:

$$E_D + kT \cdot \ln \frac{N_D - N_A}{2N_A} < \frac{E_c(0) + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_D}{2N_c}\right), \text{ 得到 } kT \cdot \ln \left(\frac{N_D - N_A}{2N_A} / \sqrt{\frac{N_D}{2N_c}}\right) < \frac{E_c(0) - E_D}{2}, \text{ 于是}$$

$$2\sqrt{2N_c} \left(\sqrt{\frac{N_D}{N_A}} - \frac{1}{\sqrt{N_D}}\right) < e^{\frac{E_c(0) - E_D}{2kT}}, \quad 2N_c < \frac{1}{4\left(\sqrt{\frac{N_D}{N_A}} - \frac{1}{\sqrt{N_D}}\right)^2} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}, \quad N_c < \frac{1}{8\left(\sqrt{\frac{N_D}{N_A}} - \frac{1}{\sqrt{N_D}}\right)^2} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}$$

$$= \frac{N_A}{8\left(\frac{N_D}{N_A} + \frac{N_A}{N_D} - 2\right)^2} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}, \text{ 上升到低温电离区的最高点, 然后下降到中温电离区的始端, 然}$$

后一直继续沿着之前的道路走到中温末端: 从衔接上开始就走在了老路上。【可能正是因为可以衔接而可以不需要在极限温度下共极限值? 不不不, 即使趋近于极限的方式不同, 极限值也该是一样的, 不然如何体现不同区间的同一个理论的不同表现形式之间的, 继承与发展? 也就是说, 极低温的数学表达形式可以与低温的不同(特别是斜率), 但二者的极限值必须相同, 才能合成一个自治的理论】

这个模型就可以解释低温弱电离及中温电离区的事情了, 而且由于公式与之前一样, 则低受主浓度的这两个区间的各项参数也与之前一样了。

虽然极低温和低温电离区之间的 E_F , 在 $T \rightarrow 0$ 时无法衔接起来; 但二者的 n_0 在 $T \rightarrow 0$ 时, 都 $\rightarrow 0$, 这一点是和谐的。但气就气在, 现实却直接否定了这两个模型..., 即在

2.5.一般情况下载流子的统计分布 | 一.含少量受主杂质 n 型半导体($N_A \ll N_D$)

$T \rightarrow 0$ 时导带电子浓度 $\neq 0$, 杂质半导体仍有导电能力, 这可能得用此时的温度所对应的 E_F 恰好是低温电离区的顶端, 然后冲破了 $E_c(0)$ 进入了导带。其实在之前单一施主杂质就已经存在这个问题了, 即 $T \rightarrow 0$ 时 $n_0 \rightarrow 0$, 即使这时候 $E_F \rightarrow \frac{E_c(0) + E_D}{2}$ 也没进入导带。

【低温的 E_F 相较于极低温, 与之前的理论衔接得很好(我们既要考虑同一理论在不同温度区间的不同表示形式的衔接, 也要看看掺杂与低掺杂这两套不同理论, 在同一温度区间的不同表示形式的衔接): 这是因为模型建立过程中用到了 $N_A, N'_c \ll N_D$ 这个条件, 特别是其中的 $N_A \ll N_D$; 而之前我们只用到了 $N'_c \ll N_A$ (即也算是用到了 $N'_c \ll N_D$, 因为 $N_A < N_D$; 但没有明着用它), 没有用到 $N_A \ll N_D$, 所以我们找到了两套理论无法衔接的罪恶之源: 之前的模型里没有声明 $N_A \ll N_D$, 模型构建过程中根本就没有提及和利用它。但其实即使 $N_A \ll N_D$ 且 $T \rightarrow 0$, $E_F = E_D + kT \cdot \ln \frac{N_D - N_A}{2N_A}$ 也无法过渡到 $\frac{E_c(0) + E_D}{2}$ 。也不知道为什么...。

我觉得问题应该出在第二个近似那里, 要求 $2N'_c \frac{2N_D - N_A}{N_A^2} \ll 1$, 即 $\frac{N'_c}{N_A} (\frac{2N_D}{N_A} - 1) \ll 1$, 一种可能是 $\frac{N'_c}{N_A} \ll 1$, 而 $\frac{2N_D}{N_A} - 1 \approx 1$; 另一种可能是 $\frac{2N_D}{N_A} - 1 \ll 1$, 且 $\frac{N'_c}{N_A} \approx 1$ 。——显然第二个不可能, 因为第一个因子 $\frac{N_D}{N_A} \ll 1$ 违背了条件 $N_A < N_D$, 所以第一种可能才成立, 而且其第一个因子 $\frac{N'_c}{N_A} \ll 1$ 也符合条件 $N'_c \ll N_A$, 而在 $N_A < N_D$ 下第二个因子 $\frac{2N_D}{N_A} - 1 \gg 1$ 是有可能的。不过要想 $N_A \ll N_D$, 则第二个因子 $\frac{2N_D}{N_A} - 1$ 会很大, 以至于第一个因子 $\frac{N'_c}{N_A}$ 必须更加 $\ll 1$ 才能保证它俩的乘积 $\ll 1$, 这也符合 $N'_c \ll N_A \ll N_D$ 或 $N'_c \ll N_A < N_D$ 。但我还是没能找到无法衔接第一个模型与之前的模型的原因...。】

2. 强电离区、饱和区:

①. 仍无本征激发, 价带上的电子没有跑到导带上去, $p_0 = 0$; E_F 没有降到 E_i 以下, p_A^- 仍 $\approx N_A$, 仍有 $n_0 + N_A = n_D^+$ 。

②. 但大部分施主杂质电离, 此时 $n_D^+ \ll N_D$, $\frac{n_D^+}{N_D} = \frac{1}{1 + 2e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}}} \ll 1$, $e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}} \gg 0$, $E_D - E_F \gg kT$ 。

将 $e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}} \gg 0$ 代入 $N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} + N_A = \frac{N_D}{1 + 2e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}}}$ (不如直接代入 $n_D^+ \approx N_D$ 入 $n_0 + N_A = n_D^+$), 得到 $N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} = N_D - N_A$, 于是 $E_F = E_c(0) + kT \cdot \ln \frac{N_D - N_A}{N_c}$ 。也就比之前的 $E_F = E_c(0) + kT \ln \frac{N_D}{N_c}$ 多了个 $-N_A$ 。

$\frac{N_D - N_A}{N_c} < 1$, 第二项是负的, E_F 低于 $E_c(0)$ 。

2.5. 一般情况下载流子的统计分布 | 一. 含少量受主杂质 n 型半导体 ($N_A \ll N_D$)

衔接条件的推导：推导的时候要知道，衔接是与低温弱电离和中温电离区的模型 2 衔接的，而不是与极低温的那个模型 1 衔接的。两个标准分别为

$$E_c(0) + kT \ln\left(\frac{N_D - N_A}{N_c}\right) < \frac{E_c(0) + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_D}{2N_c}\right) \text{ 和 } E_c(0) + kT \ln\left(\frac{N_D - N_A}{N_c}\right) < E_D. \text{ 分别对应}$$

$$\frac{E_c(0) - E_D}{2} < kT \ln\left(\sqrt{\frac{N_D}{2N_c}} / \frac{N_D - N_A}{N_c}\right) \text{ 和 } E_c(0) - E_D < -kT \ln\left(\frac{N_D - N_A}{N_c}\right), \text{ 即有 } e^{\frac{\Delta E_D}{2kT}} < \sqrt{\frac{N_D N_c}{2}} \frac{1}{N_D - N_A},$$

$$e^{\frac{\Delta E_D}{kT}} < \frac{N_c}{N_D - N_A}, \text{ 得到 } N_c > 2 \frac{(N_D - N_A)^2}{N_D} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}, N_c > (N_D - N_A) e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}.$$

3. 过渡区：

①. $T \nearrow$ ，本征激发不能忽略， p_0 出现；

②. 仍有 $n_D^+ \approx N_D$ ；

③. E_F 没有降到 E_i 以下， p_A^- 仍 $\approx N_A$ 。

于是 $n_0 + N_A = p_0 + N_D$ ， $n_i^2 = n_0 p_0$ ，联立求解。由于之前 $p_0 = n_0 - N_D$ ，现在 $p_0 = n_0 + N_A - N_D$ ，因此只需用 $N_D - N_A$ 替换掉之前的结论 $n_0 = \frac{N_D}{2} [1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{N_D}\right)^2}]$ 中的 N_D ，得到 $n_0 = \frac{N_D - N_A}{2} [1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{n_i}{N_D - N_A}\right)^2}]$ 。

得 $n_0 = \frac{N_D - N_A}{2} + \frac{1}{2} [(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2]^{1/2}$ 、 $p_0 = -\frac{N_D - N_A}{2} + \frac{1}{2} [(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2]^{1/2}$ 。
一式代入 $n_0 = N_i e^{-\frac{E_i - E_F}{kT}}$ ，得到 $E_F = E_i + kT \cdot \left\{ \frac{N_D - N_A}{2n_i} + \frac{1}{2n_i} [(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2]^{1/2} \right\}$ ，它也可通过将 $n_0 = N_i e^{-\frac{E_i - E_F}{kT}}$ 、 $p_0 = N_i e^{-\frac{E_F - E_i}{kT}}$ 代入 $n_0 + N_A = p_0 + N_D$ 以得到，因为本质上 $n_i^2 = n_0 p_0$ 来源于 n_0 、 p_0 的这两个表达式，它相当于顶替了 $p_0 = N_i e^{-\frac{E_F - E_i}{kT}}$ 的位置。——但确实长相上有所不同：用 $N_D - N_A$ 替换 $E_F = E_i + kT \operatorname{sh}^{-1}\left(\frac{N_D}{2n_i}\right)$ 中的 N_D ，有 $E_F = E_i + kT \operatorname{sh}^{-1}\left(\frac{N_D - N_A}{2n_i}\right)$ 。

4. p 型半导体中掺少量施主杂质，也用 $N_A - N_D$ 替换掉 N_A 即可得到各个关于 E_F 和载流子浓度的主要结论；同样使用替换，可得到饱和区中少数载流子浓度 $p_{n0} = \frac{n_i^2}{N_D - N_A}$ 、 $n_{p0} = \frac{n_i^2}{N_A - N_D}$ 。

2.6.简并半导体

一.载流子的简并化

当掺杂导致费米能级接近或进入导带 or 价带时, $E_c(\mathbf{k}) \gg E_F + kT$ 、 $E_v(\mathbf{k}) \ll E_F - kT$ 不成立, 费米分布无法近似于玻尔兹曼分布。

二.简并载流子分布

1. 非简并半导体: $n_0 = N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$, $p_0 = N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}}$ 。

2. 简并半导体: $n_0 = \int_{E_c(0)}^{E_c(k_+)} dn = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_n^*}}{\hbar}\right)^3 \int_{E_c(0)}^{E_c(k_+)} \frac{1}{1 + e^{\frac{E_c(k) - E_F}{kT}}} [E_c(\mathbf{k}) - E_c(0)]^{1/2} dE_c(\mathbf{k}) = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c(0)}^{E_c(k_+)} \frac{[E_c(\mathbf{k}) - E_c(0)]^{1/2}}{1 + e^{\frac{E_c(k) - E_F}{kT}}} d[E_c(\mathbf{k}) - E_c(0)] = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (kT)^{3/2} \int_0^{x_+} \frac{x^{1/2}}{1 + e^{x+\xi}} dx \approx \frac{(2m_n^* kT)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2}}{1 + e^{x-\xi}} dx = 2 \left(\frac{m_n^* kT}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\xi) = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_c(0) - E_F}{kT}\right)$, 其中 $N_c = 2 \left(\frac{m_n^* kT}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$ 、 $x = \frac{E_c(k) - E_c(0)}{kT}$ 、 $\xi = \frac{E_c(0) - E_F}{kT}$ 、 $x_- = \frac{E_c(k_-) - E_c(0)}{kT} = 0$ 、 $x_+ = \frac{E_c(k_+) - E_c(0)}{kT}$, x_+ 的分子即导带宽度 $E_c(k_+) - E_c(0) \approx 1 \sim 2\text{eV}$ 。

类似地, $p_0 = N_v \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_F - E_v(0)}{kT}\right)$ 。

其中 $F_{1/2}(\xi) = \int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2}}{1 + e^{x+\xi}} dx$ 不是费米狄拉克函数 $f_{3/2}(1)$, 也无法凑微分 $d(x + \xi)$ 或同时乘以 $e^{-\xi}$ 等方法(我觉得的 $e^{-\xi} \int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{-\xi} + e^x} dx$ 解决希望更大一些, 毕竟将 $e^{-\xi}$ 认为是个常数, 与 1 的做法可能类似), 以化为 $\int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x+1}} dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) f_{3/2}(1) = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \left[1 - \frac{1}{2^{3/2-1}}\right] \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \left[1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right] \cdot 2.612$, 连这个积分都够不上, 就更不用说 Fermi-Dirac 函数 $f_v(z)$ $:= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^v}$ 了; 人们叫它费米积分, 呵呵。

【我这种 $\int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2}}{1 + e^{x+\xi}} dx$ 配合 $\xi = \frac{E_c(0) - E_F}{kT}$ 的定义方式, 是为了延续之前非简并的写法 $n_0 = N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$; 你看之前就算要保留负号, 也要将电子浓度对应的 e 指数上写为 $E_c(0)$ 在 E_F 前面, 这就是为了向费米分布的分母中, E 写在 E_F 之前致敬。——不仅出于一脉相承的角度, 而且这对于“正常的”费米能级而言, E_F 是 $< E_c(0)$ 的, 造就了我们之后的推导过程很顺利, 一眼就能看出指数的正负。

而这里他们采用 $F_{\frac{1}{2}}(\xi) = \int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2}}{1+e^{x-\xi}} dx$ 配合 $\xi = \frac{E_F - E_c(0)}{kT}$ 的定义方式，也是有道理的，也有他们的用意所在：因为我们现在研究的就是简并的情况，也就是更常见到的是“不正常的”费米能级们，这帮 E_F 是 $> E_c(0)$ 的，于是 $\xi = \frac{E_F - E_c(0)}{kT}$ 是正的，这样方便讨论不正常的情形有“多么不正常”，但我想说，我的表达方式 $\xi = \frac{E_c(0) - E_F}{kT}$ 既表示了它不正常，又表示了它偏离不正常多远：即 ξ 的负号表示相反意义的量，即“非正常的费米能级”；而负值的绝对值就表示了它偏离了多远。而这帮人的表示方式只能表示它的不正常程度，不能一眼看出它“不正常”（当然看着这别扭的式子，可能就看得出来他们想讨论不正常的 E_F ）。】

三.简并化条件

1.总的条件：

- (1). $\frac{E_c(0) - E_F}{kT} > 2$: 非简并。
- (2). $0 \leq \frac{E_c(0) - E_F}{kT} \leq 2$: 弱简并。
- (3). $E_c(0) - E_F \leq 0$: 简并。

2.杂质浓度条件：

掺杂浓度是通过影响 E_F 来影响简并性的，而之前我们已经讨论过，在一定的温度下，n型半导体的 $E_F - T$ 是一条以 $(0, \frac{E_c(0) + E_D}{2})$ 为起点的斜抛运动抛物线，它在 $0.11N_D$ 处有个最大值。随着掺杂浓度的提高，由于各温度区间的 E_F 都是正比于 N_D^K ， $K > 0$ 的，所以整条抛物线往上移动，其顶部就有可能穿过导带底，则 $E_F \geq E_c(0)$ 这部分冒出了地平线的小山包曲线，所对应的温度区间，就是发生简并的温度范围；且施主杂质越多，发生简并的范围越大。——这里加入了少量受主杂质的 $E_F - T$ 曲线只在起点 $(0, E_D)$ 上有所不同，曲线剩下的部分是差不多甚至一模一样的，所以简并情况随杂质浓度的变化也类似。

但我们只考虑 n 型半导体的，杂质浓度 N_D 简并化条件：由于小山包的山顶落在低温弱电离区，显然要从低温弱电离区来考虑，此时 $n_0 = n_D^+$ ，即有

$$N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{\frac{1}{2}}\left(\frac{E_c(0) - E_F}{kT}\right) = \frac{N_D}{1 + 2e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}}}, \text{ 则 } N_D = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{\frac{1}{2}}\left(\frac{E_c(0) - E_F}{kT}\right) (1 + 2e^{-\frac{E_D - E_F}{kT}}) =$$

$$N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{\frac{1}{2}}\left(\frac{E_c(0) - E_F}{kT}\right) (1 + 2e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}).$$

当 $(N_D \text{ 升高导致 } E_F \text{ 升高至}) E_F = E_c(0)$ ，发生简并，此时：

2.6.简并半导体 | 四.载流子冻析效应

①. $N_D = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{\frac{1}{2}}(0) (1 + 2e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}) \xrightarrow{F_{\frac{1}{2}}(0)=0.6} 0.68 N_c (1 + 2e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}) \geq 0.68 \times 3 N_c = 2 N_c$ 。也就是说，由于方程右边是 $\geq 2 N_c$ 的，而要想发生简并， $E_F = E_c(0)$ 会要求 $N_D =$ 方程右边，这就要求 $N_D \geq 2 N_c$ ；所以这就是 n 型半导体杂质浓度简并化条件：当 $N_D \geq 2 N_c$ 时，才可能发生简并，但并不是一定发生简并，因为这个方程只告诉了 $N_D < 2 N_c$ 时不会发生简并。——但具体 N_D 要高到什么程度，才真正发生简并，还得将实际温度代入方程右边，来得到发生简并实际需要的最低浓度 N_D 。【这个数值很有意思，不多不少恰好就是纯 n 型半导体中间电离区的始端，即温度再高一点， $2 N_c > N_D$ ， E_F 第二次回落到 $\frac{E_c(0) + E_D}{2}$ 以下，进入中间电离区，同时也离开了可能发生简并的温度上限(浓度下限)；反过来说，只有温度够低、杂质浓度够高，使得 E_F 在中间电离区以前，才有可能发生简并。但我们本身就是从低温弱电离区考虑的...所以，这只能说印证了条件、自洽了、所幸没有与之矛盾，而没有给出什么新的东西...】

在数量级上，只需要以 $N_D \geq N_c$ 作为杂质浓度简并条件。发生重掺杂(杂质浓度超过一定数量后，载流子开始简并化)现象的半导体称为简并半导体。

②. ΔE_D 越小，发生简并所需的杂质浓度 N_D 的下限越小。

③. 代入 $N_c = 2 \frac{(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3} = 4.82 \times 10^{15} \left(\frac{m_n^*}{m_0}\right)^{3/2} T^{3/2}$ 、得到 $N_D = 0.68 N_c (1 + 2e^{\frac{\Delta E_D}{kT}}) = 3.28 \times 10^{15} \left(\frac{m_n^*}{m_0}\right)^{3/2} T^{3/2} (1 + 2e^{\frac{\Delta E_D}{kT}})$ 。

$H(T) = T^{3/2} e^{\frac{1}{T}}$, $H(0) = +\infty$, $H(0.1) = 696.5$, $H(0.5) = 2.61$, $H(1) = 2.72$, $H(2) = 4.66$, 先降后增。因此 $N_D = K \cdot H(T)$, 有两个交点(2 个 T), 交点之间就是发生简并的温度区间，这印证了我们之前关于小山包朝上冲出 $E_c(0)$ 的想法。

四.载流子冻析效应

在某一施主杂质浓度下，100K 以上，Si 中施主杂质已全部电离，低于 100K 时，还有部分多子冻结在施主能级上，没有激发到导带上，对导电没有贡献。这就是低温下，载流子的冻析效应。人们多关注此时的 n_D^+ 即多子 n_0 ，而不是强电离区时候喜欢关注的 n_D 。而且主要讨论掺杂浓度较高以至简并时的多子浓度。

五.禁带变窄效应

之前掺杂比较少的时候，杂质原子之间没有发生相互作用，这也是为什么之前杂质能级用的是虚线表示；掺杂比较多时候，倒空间中杂质能级会成为杂质能带，正空间中电子在杂质原子之间，波函数发生交叠，形成共有化运动，这样杂质电子不需要跑到导带，仅仅在杂质能带上就可以贡献导电，这样杂质能带与导带在功能上就没有什么异同了，因此可以说导带进入了禁带，导带往下拓宽了，禁带变窄了。

1.非简并：价带与导带之间， E_g 范围内单独的施主能级。

2.简并以后：导带进入到禁带，或者说施主能级扩展成能带，合并到导带里去，使得 $E'_g < E_g$ ，即禁带变窄。

理论和实验可以导出，掺杂浓度高于一定量时，载流子就没有冻析效应了，杂质的电离能 $\rightarrow 0$ ，电离率 $\rightarrow 1$ ，杂质能带进入了导带或价带，二者相连形成了新的简并能带，改变了能带的态密度。

第三章 半导体的导电性

之前是静态的，这章是动态的了。

3.1.载流子的漂移运动和迁移率

一.欧姆定律

费曼说他的成就比不上欧姆，因为欧姆的东西再过几百年都能用，而现代物理学是不是有可能被推翻而重建...；欧姆是个中学老师。

$$I = \frac{U}{R}, R = \rho \frac{l}{S}, \sigma = \frac{1}{\rho}, J = \frac{I}{\Delta S}, \varepsilon = \frac{U}{l}, \text{推出 } J = \frac{\Delta U}{\Delta S} = \frac{\frac{\Delta U}{R}}{\frac{l}{\rho \Delta S}} = \frac{\frac{\varepsilon \Delta l}{R}}{\frac{l}{\rho \Delta S}} = \frac{\varepsilon}{\rho} = \sigma \varepsilon.$$

二. 漂移速度和迁移率

漂移运动即在电场强度不大时，半导体中的电子和空穴在电场作用下分别依照 $|\bar{v}_d| = \mu \varepsilon$ 进行定向运动，再根据 $J = -ne\bar{v}_d$ ，分别形成两股同向的电流；总的来说，电场强度不大时，均遵循欧姆定律 $J = \sigma \varepsilon$ 。——电子和空穴的运动，由于热运动、晶格原子的散射、杂质原子的散射等因素，在微观上是磕磕绊绊的；但在宏观上是稳定的平均漂移速度，且漂移速度是相反的，形成的电流方向是相同的，且都同向于电场方向，一般均同向于内建电场方向，前提是外接正向偏置电源提供的电势差不那么大的话。

1. 电子的(平均)漂移速度 \bar{v}_d

$I = nq\bar{v}_d S = -ne\bar{v}_d S$ ，于是 $J = \frac{\Delta I}{\Delta S} = -ne\bar{v}_d$ (可用 NEU 来记)；联立它与 $J = \sigma \varepsilon$ ，则 $\bar{v}_d = \frac{\sigma}{-ne} \varepsilon (= R_H \sigma \varepsilon)$ ，若只考虑 \bar{v}_d 的大小，则 $|\bar{v}_d| = \frac{\sigma}{ne} \varepsilon = \mu \varepsilon$ ，其中定义了电子迁移率 $\mu := \frac{\sigma}{ne}$ ，则 $\sigma = ne\mu$ (也可用 NEU 来记，但 U 为 μ)。于是 J 还可用 μ 而非 σ ，另表示为一个仍为 ε 的函数 $|J| = ne|\bar{v}_d| = ne\mu \varepsilon$ 。

【可以这么理解：I 是 \bar{v}_d 的函数，于是 J 也是 \bar{v}_d 的函数；又因 J 还是 ε 的函数，于是 \bar{v}_d 是 ε 的函数；而其前面的系数就定义为 μ ，它反映了 $|\bar{v}_d|$ 与 ε 之间的转换/过渡关系，正 ε 如 J 到的过渡需要乘以一个 σ 一样】

2. 电子迁移率 $\mu (= \frac{|\bar{v}_d|}{\varepsilon})$

电子的迁移率即单位场强下电子的平均漂移速度；这是从实验上可以测的定义式，正如 $\sigma = \frac{J}{\varepsilon}$ 一样；而 $\sigma = ne\mu$ 即两个系数的转换关系，是由两个定义式生成后自然而然得到的。

【为什么不用 n_0, p_0 表示？因为这里不是平衡状态下的载流子： n_0, p_0 是在电子和空穴均处于平衡状态时，对导带和价带的电子从带底到带顶进行态密度*费米统计分布函数*dE 积分的结果，非平衡时不能用统计分布函数(因为它就是在热平衡条件下推出来的)；之前的 n, p 表示平衡状态下能带中从带底到一定的中间高度内的载流子浓度；而现在表示非平衡状态下，正空间中的载流子浓度了(之前是从能量空间来看待的)，也就是说， n, p 包含了平衡与非平衡、全带与部分，是普适的载流子浓度表示符号】

三. 半导体的电导率和迁移率

1. (平均)漂移速度 \bar{v}_d

半导体中存在两种载流子，带正电的空穴处在共价键中，带负电的电子处在近自由空间中，不仅二者的电性、运动方向相反、存在地点因共价键内外而有别(以至于电子的运动速度 $|\vec{v}_d|$ 、迁移率 μ_n 、电导率 σ_n 都更快)，而且二者的浓度也随着温度和掺杂浓度的变化而变化。——所以半导体的导电机理比导体的复杂得多。

$J = J_n + J_p = (\sigma_n + \sigma_p)\varepsilon = (ne\mu_n + pe\mu_p)\varepsilon$ 。n型半导体中， $n \gg p$ ， $\sigma \approx \sigma_n = ne\mu_n$ ；p型半导体中， $p \gg n$ ， $\sigma \approx \sigma_p = pe\mu_p$ ；本征半导体中， $n = p = n_i$ ， $\sigma = \sigma_i = n_i e(\mu_n + \mu_p)$ 。

3.2.载流子散射

一.散射概念及其成因

电子不仅会受到施加的电场的作用，还会受到晶格、杂质原子等的势场的作用，甚至其他电子的作用(忽略)。

1.正空间中，载流子在半导体运动过程中，受到晶格原子或杂质离子的作用，宏观速度的大小和方向发生改变(微观上由于热运动，速度大小和方向时时刻刻在发生改变；或者这种热运动也可理解为真实的电子是个波包？微观的每一刻的瞬时速度相当于其中的一个子波，宏观的平均速度才是波包、电子的速度属性)。这种过程称为电子遭到了散射。

相应地，倒空间中，每个电子，在一定的概率下，进行的每一次实空间的散射，对应着电子从 \mathbf{k} 状态，以一定的概率，跃迁到其他 \mathbf{k}' 状态中去；同时也在色散关系中，跃迁到另一振动状态(\mathbf{k}', E')中去。——试想一下，在满带中+只能带中跃迁的情况下，一个电子遭到散射后，需要跃迁到另一振动状态，但又没有额外的空穴给它跃迁，此时会不会强制让同一能带的另一个电子也遭到散射，然后二者交换振动状态？第二个电子也遭到散射的机理，是不是电子关联对 or 纠缠了？

不过这种交换看上去似乎却什么都没有发生，不过可能这正是电子的“不可区分”的属性造成的。然而若允许带间跃迁的话，散射会不会将某个电子从价带撞到导带上？——哦，可能升高温度就可能是这样：温度升高，晶格振动加快、幅度加大，晶格撞电子，能量传递给电子，把电子撞快了，能量变高了，跑到导带中去了。

书上说，“本质原因：掺入杂质原子后，周期性势场被破坏了”简直是瞎扯。因为根据“散射”的定义，在未掺入杂质之前，周期性势场即晶格原子仍然会对电子产生散射，虽然这种散射比较“均匀”。

【书上说电子热运动的成因是不断地遭到周围的原子、电子的散射的结果...这样的话，热运动本身就与电子是个波包的事情就无关了(可能二者只是的理论模型比较相似而已)，因为如果电子不遭到散射地匀速直线运动，则电子仍然是个波包，但按这个理论，没有遭到散射，电子就没有热运动了。——虽然现实生活中没有热运动是不可能的，但也不能说明这个思维实验是错的，因为只是现实生活中绝对真空达不到，电子周围总有稀薄的气体或原子实阵列，电子总会有热运动。与思维实验无关，思维实验中要想置身真空还是很容易的，而且同时可以保持电子的波包性】

自由载流子：载流子在两次散射之间，才是自由运动的。

平均自由程：载流子相邻两次散射间的自由运动的平均路程。

平均自由时间：载流子相邻两次散射间的自由运动的时间。

——然而我们只关心 $|\overline{v_d}|$ ，暂时没有涉及这两个比较微观概念，但之后要涉及。

二. 散射类型

1. 电离杂质散射

电离施主散射：正电中心为电子椭圆轨道焦点；为空穴双曲线焦点。

电离受主散射：负电中心为空穴椭圆轨道焦点；为电子双曲线焦点。【即使空穴在共价键内，空穴也会被散射，散射中心对空穴的作用有共价键对空穴的作用强么？——应该说电子才会收到空穴的作用，而空穴的运动只是反映了电子集体在共价键中的反向排队堵车式、祖玛球式前进】

2. 散射概率

某一时间断面下，未被散射的电子数中，在接下来的单位时间内，新增的、将要受到散射的电子数，除以这未被散射的电子数，所得的百分比。它等于：

某一时刻，一个尚在自由运动的载流子，在接下来的单位时间内，受到散射的概率大小，单位为/s。(它可能=“任何某一时间断面下，足够大以至于有代表性的空间区域内，正在受到散射的载流子数，占正在自由运动的载流子的百分比”)【注：那些

在 t 时刻正在遭受散射的电子，在 $t \sim t + \Delta t$ 内并不算新增的遭受散射的电子，也不算在自由运动的电子中，即使由于时间的关系，它们可能已经脱离散射过程而自由了，它们算在已经遭受过散射的电子的集合中，区别于其他两个主要考虑的集合；这确实是有矛盾的，因为你若挑选另一个时间断面，则这些已经遭受过散射的电子，又变成了自由运动的电子了：自由运动 \rightarrow 正在遭受散射 \rightarrow 已经遭受散射 \rightarrow 自由运动，这个贪吃蛇、人大校徽中，不考虑灰色环节；每一次不连续地切换起始观察时间，则刷新已经遭受的散射电子数并使之 $=0$ ，否则它会随着时间的连续变化而不断积累】

$P_i \propto N_i T^{-3/2}$ ，其中 $N_i = N_A + N_D$ 。温度越高，速度越大，越难受到作用：faster than light 甚至没法被黑洞捕获？

三.晶格振动散射

华为招人：西安电子科大 300~400 > 成都电子科大(中国电子科技大学；有点像 red alert 中的作战实验室...) > 清北。半导体物理是他们的专业基础课。从 60 年代开始高速发展，现在半导体也没有达到顶峰。

1. **电子和声子相互作用**：准动量守恒，能量守恒。(格波中的长波部分，波长与电子波长接近？——我感觉不能这么说，应该是声学支，且长波部分的声子能量可 $\rightarrow 0$ ，而电子散射的能量改变量也可 $\rightarrow 0$ ，这部分格波与电子二者的能量改变量在低能区有交集，所以可以相等、可以匹配；也就是说不仅要看格波的能量高度或振动频率，即不仅要其光学支 or 声学支，也要看其 k 的大小：只有声学支，且 k 小的部分，声子能量才接近 0)

设电子散射前后，波矢分别为 k, k' ； $\hbar k' - \hbar k = \pm \hbar q$ ；对应着格波某一个振动模式 (q, ω_q) 的振动能量降低或增加，则电子吸收能量 $\Delta E = E' - E = \pm \hbar \omega_q$ ， $E' = E \pm \hbar \omega_q$ ，正 ($E' > E$) 表示格波发射 1 个声子给电子，负表格波从电子那儿吸收一个声子； $q^2 = k'^2 + k^2 - 2kk' \cos \theta = (k' - k)^2 + 2kk'(1 - \cos \theta)$ ，设 k', k 比较接近，则 $|q| = q = 2k \sin \frac{\theta}{2}$ 。

设散射前后电子速度 $v' \approx v$ ，则电子散射前后动量均 $\approx \hbar k = m_n^* v$ ；长波极限下，格波声学支色散关系为 $\omega_q = qu$ ，其中 u 可视为格波振动传递速度。那么 $\Delta E = E' - E = \hbar \omega_q = \hbar qu = \hbar (2k \sin \frac{\theta}{2}) u = \hbar [2(m_n^* v / \hbar) \sin \frac{\theta}{2}] u = 2m_n^* uv \cdot \sin \frac{\theta}{2}$ 。——其中由于长波极限下 $u \approx 0$ ，所以对应的声学波声子能量 $\hbar \omega_q \approx 0$ ，可以 \approx “ $v' \approx v$ 时的、 ≈ 0 的电子的能量 ΔE ” 了，此即印证了电子可以与低能区即长光学支声子相互作用，作用后电子能量近乎不变，该振动状态的格波能量也近乎不变 ($n \hbar \omega_q \rightarrow (n-1) \hbar \omega_q$)，称为弹性散射。

3.2.载流子散射 | 三.晶格振动散射

声学波(原子振动方向相同): 弹性散射, 能量损失可以忽略掉, 格波和电子能量均保持不变(有些弹性散射只是交换动能, 这里是保持各自动能不变; 不过弹性与非弹性的判据在于粒子的数目、类型和内部状态是否改变或转化为其他粒子); 光学支(原子振动方向相反): $\hbar\omega_q$ 较大, 要 = 电子的 ΔE 的话, 电子的 ΔE 也需要很大, 此即非弹性散射, 能量损失不可忽略。

2.声学波散射:

格波是纵波(有些地方说一纵两横, 但即使是横, 也不是横波, 只是方向 \perp 参考方向而已的两个纵波), 同一地点, 背景中的杂质原子(核)疏密程度会变化, 实空间中相应地点中电子所感受到的势场会发生强弱变化, 相当于引入或扔掉了杂质离子, 则电子能带结构就会变化, 导带底和价带顶色散关系会高低(甚至左右)起伏变化, 里面的电子和空穴的振动状态就变了, 甚至其 \mathbf{k} 就不再落在原来的倒格子里面(尽管相对于色散关系的相对位置不变, 但色散关系变了, 因而其上的每个小格的绝对位置也就变了), 载流子的分布就会变化。

对于只有一个极值的球形等能面, $P_s = \frac{\varepsilon_c^2 kT (m_n^*)^2}{\pi \rho \hbar^4 u^2} v$, ε_c 称为形变势, $\Delta E_c = \varepsilon_c \frac{\Delta V}{V_0}$ 。因电子的热运动速度平均值 $v \propto T^{-1/2}$, 则 $P_i \propto T^{-3/2}$ 。

3.光学波散射: 这里杂质原子相向运动, 形成了不重合的正电中心与负电中心, 类似电偶极子, 于是出现同时具有时间周期性、空间周期性的电场, 这一附近电场引入附加电势, 于是电子在其中有了附加的势能, 于是就导致了电子的速度变化, 也就引入了类似的散射作用(光学支离子实振动比声学支更有点等离子振荡的意味)。

【嘛, 只要是对电子引入了额外的力 or 势场, 则就算是引入了引起电子散射的因素之一】

4.等同的能谷间散射

5.中性杂质散射

6.位错散射

3.3.迁移率与杂质浓度和温度的关系

一.平均自由时间和散射概率的关系

设 t 时刻尚未被散射的电子数 $N(t) > t + \Delta t$ 时刻的 $N(t + \Delta t)$ 。

于是 $t \sim t + \Delta t$ 内新增的被散射的电子数为 $N(t) - N(t + \Delta t) = N(t) \cdot P \Delta t$, 于是 $\frac{dN(t)}{dt} = -N(t)P$ 或写为 $\frac{dN(t)}{N(t)} = -P \cdot dt$, 于是 $N(t) = N_0 e^{-Pt}$, $N_0 = N(0)$ 为 $t=0$ 时刻未被散射的电子数。——该模型是“不刷新已经遭受的散射电子数并使之归 0”的, 随着时间连续变化的, 只有一次起始观察时间的, 不进行视角切换的。

$t \sim t + \Delta t$ 内, 所有经历过被散射的电子数的自由时间均为 t (即这些在这个时间区间内被散射的电子, 上一次被散射的时间均是 $t=0$) 被散射过的电子数为 $N(t) - N(t + \Delta t) = N(t) \cdot P \Delta t = N_0 e^{-Pt} \cdot P \Delta t$ 。【也可这么得来: $N(t) - N(t + \Delta t) = N_0 [e^{-Pt} - e^{-P(t+\Delta t)}] = -\frac{dN(t)}{dt} \cdot \Delta t$ 】

Δt 内已被散射电子数经历的自由时间和, $N_0 e^{-Pt} \cdot P \Delta t \cdot t$ 。

直到 $t = \infty$, 所有电子均已被散射, 经历的自由时间的平均值 $\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{+\infty} N_0 e^{-Pt} \cdot P \cdot t \cdot dt = \frac{1}{P} \int_0^{+\infty} e^{-x} \cdot x \cdot dx = \frac{1}{P} \int_0^{+\infty} e^{-x} \cdot (-x) \cdot d(-x) = \frac{1}{P} \int_0^{+\infty} e^{-x} \cdot x \cdot dx = \frac{1}{P} \int_0^{+\infty} x \cdot de^x = -\frac{1}{P} \int_0^{+\infty} e^{-x} \cdot dx = \frac{1}{P}$ 。

二.电导率、迁移率与平均自由时间

假设 x 方向电场为 ε , 电子具有各向同性的有效质量 m_n^* , 在 $t=0$ 时刻被散射, x 方向速度为 v_{x0} ; 经时间 t 后, 再次被散射, 设第一次散射前速度为 v_{x0} , $v_x = v_{x0} + \frac{(-e)\varepsilon}{m_n^*} t$, 在 $t \sim t + \Delta t$ 内被散射的电子数为 $N_0 e^{-Pt} \cdot P \Delta t$, 每个电子获得速度 $\frac{(-e)\varepsilon}{m_n^*} t$, $\overline{v_x} = \overline{v_{x0}} + \int_0^{+\infty} \frac{(-e)\varepsilon}{m_n^*} t \cdot P e^{-Pt} \cdot dt = 0 - \frac{e\varepsilon}{m_n^*} \int_0^{+\infty} t \cdot P e^{-Pt} \cdot dt = -\frac{e\varepsilon}{m_n^*} \frac{1}{P} = -\frac{e\varepsilon}{m_n^*} \tau$, 其中 $\overline{v_{x0}} = 0$ 是因为单纯的热运动没有定向运动的缘故。【 $\overline{v_x} = -\frac{e\varepsilon}{m_n^*} \tau_n$ 很容易记, 就是加速度乘以时间】

根据迁移率的定义, $\mu_n = \left| \frac{\overline{v_x}}{\varepsilon} \right| = \frac{e\tau_n}{m_n^*}$, 同理 $\mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p^*}$ 。

三. 迁移率与杂质和温度的关系

1. 平均自由时间与温度的关系

电离杂质散射 $\tau_i = \frac{1}{P_i} \propto N_i^{-1} T^{3/2}$ 。

声学波散射 $\tau_s \propto T^{-3/2}$ 。【与电离杂质散射有区别，它来自 $P_s = \frac{\varepsilon_c^2 kT (m_n^*)^2}{\pi \rho \hbar^4 u^2} v$ 】

光学波散射 $\tau_o \propto e^{\frac{\hbar \omega q}{kT}} - 1$ 。

2. 迁移率与温度的关系

电子的三种 $\mu \propto \tau$ 。

3. 同时存在几种散射机理

$$\frac{1}{\tau} = P = \sum_i P_i = \sum_i \frac{1}{\tau_i}$$

据 $\mu_n = \frac{e \bar{v}_x}{\varepsilon} = \frac{e \tau_n}{m_n^*}$ ，两边乘以 $\frac{m_n^*}{e}$ ，得到 $\frac{1}{\mu} = \frac{m_n^*}{e} \frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\mu_i}$ 。

(1). 如只考虑声学波散射和电离杂质散射，以及只考虑电子的迁移率，则有

$$\mu = \frac{e}{m_n^*} \frac{1}{\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_i}} = \frac{e}{m_n^*} \frac{1}{AT^{3/2} + BN_i T^{-3/2}}$$

低掺杂浓度时， μ 随 T 的增加一直减小，声学支格波散射占主；高掺杂浓度时， μ 随 T 的增加先增加，后一直减小。

同一 T 下，随着杂质浓度的增多，迁移率 μ 一直下降（不论多子 or 少子、不论空穴 or 电子）。

(2). 少子的迁移率（以 Si 为例）

a. 低掺杂时，同一 n 型 or p 型半导体中，多子与少子的迁移率差不多。

b. 低掺杂时，不同两个半导体中， n 型半导体中的多子电子的迁移率，与 p 型半导体中的少子电子迁移率，有共同的极限 $1330 \text{ cm}^2 / (V \cdot s)$ ；同理空穴在不同半导体中的低掺杂极限下的迁移率均是 $495 \text{ cm}^2 / (V \cdot s)$ 。【a.b. 不是矛盾的么；除非这种“差不多”并非是极限相等，只是 a.c.d. 连起来说时，a. 是始端而已】

c. 同一杂质浓度，同一材料中的少子迁移率 > 多子迁移率。

d.同一杂质浓度下, $\mu_{\text{少}} - \mu_{\text{多}}$, 随着杂质浓度的 \nearrow 而 \searrow (但可能 $\frac{\mu_{\text{少}} - \mu_{\text{多}}}{\mu_{\text{多}}}$ 在降低)。

4.电阻率与杂质浓度与温度的关系

混合型: $\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu_n + pe\mu_p}$; n型: $\rho = \frac{1}{ne\mu_n}$; P型: $\rho = \frac{1}{pe\mu_p}$; 本征: $\rho_i = \frac{1}{n_i e(\mu_n + \mu_p)}$ 。

由于 n, p, n_i, μ_n, μ_p 均与温度 T 、 N_i 大小有关, 所以 ρ 也与 T 、 N_i 大小有关。

(1).电阻率与杂质浓度的关系

随着杂质浓度的增大, 电阻率一直下降。【但 μ_n, μ_p 也一直下降, 这意味着 n, p, n_i 升高得更多?】

(2).电阻率与温度的关系

①.对于本征半导体而言, 书上说, 主要由 n_i 决定, 这就意味着 $\rho_i \propto \frac{1}{n_i}$; 因为 μ_n, μ_p 虽然下降, 但下降得不明显, 而本征载流子 Si 每 8°C 、Ge 每 12°C 就增加一倍。

但严格地说应该也满足 $\rho_i = \frac{1}{n_i e \frac{e}{m_n^* A} T^{3/2}}$, 而 $n_i \propto T^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$, 有 $\rho_i = \frac{1}{e^{-\frac{E_g}{2kT}} e \frac{e}{m_n^* A} T^{3/2}} \propto e^{\frac{E_g}{2kT}}$, 也

是随 T 的 \nearrow 而指数式衰减。——本征半导体与导体有显著的区别, 导体的电阻率随 $T \nearrow$ 而 \nearrow , 而本征半导体却在下降, 导电性能在提升, 完全是相反的趋势...

②.对于杂质半导体:

a.温度较低时(AB段), 本征激发忽略, 载流子主要由杂质电离提供, 沿用之前的结论(但现在是非平衡载流子, 本来不该用的), 低温电离区的 $n(T)$ 随 T 增大; 迁移率仍占次要, 只不过其中的电离杂质散射因素占主要; 随着温度的增加, $\rho = \frac{1}{ne\mu_n}$ 中的 n 的升高, μ_n 也在增大, 于是 ρ 随 T 的升高而下降。

b.BC段: 温度继续升高, 杂质全部电离, 但仍没有多少本征激发, 相当于饱和区。此时 n 认为恒定; 迁移率变得占主要了, 且其中的声学支散射占主要, 迁移率下降, 电阻率升高。

c.C以后: 本征激发迅速上升, 盖过了电阻率的降低程度, ρ 下降。

3.4.玻尔兹曼方程 电导率统计理论

之前只求了自由运动的时间平均值 $\tau = \frac{1}{P}$ ，但由于 P 还与 v 有关，所以 τ 也是 v 的函数，还需要对 v 进行取平均，才是双重意义上的平均值(但好像 P 中的 $v \propto T^{-1/2}$ 已经是平均值了，那么我们已经是在考虑了的？)，之后也会发现有 $\tau = \tau(\mathbf{k})$ (好像那里的 \mathbf{k} 是定向移动的漂移波矢了，而不是热运动的了？)；之前在计算时认为散射后的速度完全无规则，是各向同性的，但电离杂质的散射是小角散射。

所以上述计算出来的 P 、 τ 、 μ 、 σ 不准，还需要精确地计算。接下来我们精确地算一算电导率 σ ，且只在第一个方向有进步，第二个方向仍然原地不动。因为之后会默认，散射完成刚结束后，电子自由运动开始之初，仍然满足 $f(\mathbf{k};0) = f_0(\mathbf{k})$ ，而后者费米分布必须是热平衡条件下才成立，此时电子散射后的运动仍然默认是无规则的。

一.玻尔兹曼方程

1. 分布函数随时间变化 $\frac{\partial f}{\partial t}$

设 $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)$ 为非平衡时的分布，设为细化到了自旋的量子态上的平均粒子数，且由于温度梯度的存在， $f(\mathbf{k}, t)$ 还与 \mathbf{r} 有关。则 $\mathbf{k} \sim \mathbf{k} + d\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{r} \sim \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ 间的相空间 $d\mathbf{k} \cdot d\mathbf{r}$ 在 t 时刻电子数 $dN(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t) = 2 \cdot f(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t) \cdot d\mathbf{k} d\mathbf{r}$ 。

在 $t+dt$ 时刻同一相格 $d\mathbf{k} \cdot d\mathbf{r}$ 内电子数 $dN(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t+dt) = 2 \cdot f(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t+dt) \cdot d\mathbf{k} d\mathbf{r}$ ，对 $dN(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)$ 泰勒展开，即有 $dN(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t+dt) = 2 \cdot [f(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t) + \frac{\partial f}{\partial t} dt] \cdot d\mathbf{k} d\mathbf{r}$ ，相格 $d\mathbf{k} d\mathbf{r}$ 内电子数增长率/变化率 $\frac{dN(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t+dt) - dN(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)}{dt} = 2 \frac{\partial f}{\partial t} \cdot d\mathbf{k} d\mathbf{r}$ 。

2. 漂移变化 $(\frac{\partial f}{\partial t})_d$ (drift)

若只考虑漂移运动，则 t 时刻处于 $(\mathbf{k} - \frac{d\mathbf{k}}{dt} dt, \mathbf{r} - \mathbf{v} dt; t)$ 处的电子，会在 $t+dt$ 时刻漂移到 $(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t+dt)$ 处来；而 t 时刻处于 $(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)$ 处的电子，在 $t+dt$ 时刻又会从溜出该相格，去往 $(\mathbf{k} + \frac{d\mathbf{k}}{dt} dt, \mathbf{r} + \mathbf{v} dt; t+dt)$ 相格。【由于相空间中包含了 \mathbf{k} ，则对于相格内，有进必有出，因为泡利不相容；若考虑不含 \mathbf{k} 而只含 \mathbf{r} 的正空间体积元，则可能还能容纳许多 \mathbf{k} 不同的电子】

则 (\mathbf{k}, \mathbf{r}) 相格内的电子数增加率 $= 2 (\frac{\partial f}{\partial t})_d \cdot d\mathbf{k} d\mathbf{r} = \frac{dN(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t+dt) - dN(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)}{dt} \xrightarrow{\text{只考虑漂移运动}} \text{单位时间内进入}(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t+dt)\text{的减去出去的} = 2 [f(\mathbf{k} - \frac{d\mathbf{k}}{dt} dt, \mathbf{r} - \mathbf{v} dt; t) - f(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)] \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{r}}{dt} = 2 \cdot$

$-\frac{df(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)}{dt} \cdot \frac{d\mathbf{k} \cdot d\mathbf{r}}{dt} = -2 \cdot \frac{df(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)}{dt} \cdot d\mathbf{k} d\mathbf{r}$, 又因高维、多元、复合函数的微分 $\frac{df(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)}{dt} = \frac{df(\mathbf{k}(t), \mathbf{r}(t))}{dt} = \nabla_{\mathbf{k}} f \cdot \dot{\mathbf{k}} + \nabla_{\mathbf{r}} f \cdot \dot{\mathbf{r}}$, 则 $2 \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_d \cdot d\mathbf{k} d\mathbf{r} = -2 (\dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f) d\mathbf{k} d\mathbf{r}$ 。【其中 $\nabla_{\mathbf{r}} f \neq 0$, 就是因为 f 与 T 有关, 而 T 是 \mathbf{r} 的函数, 所以 f 与 \mathbf{r} 有关; 注: $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}$, 但 $\dot{\mathbf{k}} \neq \mathbf{a}$ 】

得到 $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_d = -(\dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f)$ 。

3. 散射作用 $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s$ (scatter)

电子不断遭到散射, \mathbf{k} 不断发生突变, 电子在 \mathbf{k} 空间的分布就在时刻发生变化。

4. 稳定时, $N(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t) = \text{Const.}$, 相格 $d\mathbf{k} d\mathbf{r}$ 内电子数增长率 $\frac{dN(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t+dt) - dN(\mathbf{k}, \mathbf{r}; t)}{dt} = 2 \frac{\partial f}{\partial t} \cdot d\mathbf{k} d\mathbf{r} = 0$, 于是 $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, 其中 $\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_d + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s = -\dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f - \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s$ 。

得到玻尔兹曼方程 $\dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s$ 。若进一步无实空间温度梯度, 即 $\nabla_{\mathbf{r}} f = 0$, 则方程变为 $\dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s$ 。

一般而言, $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s$ 是个关于散射概率的积分, 因此这是个微分-积分方程..., 也就至少是个 2 阶偏微分方程了, 难以求解。

二.玻尔兹曼方程求解

1. 弛豫时间近似

对于单一电子, 设电子散射后刚刚自由运动时, 分布函数恢复如初, 即平衡状态 $f_0(E(\mathbf{k})) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E(\mathbf{k}) - E_F}{kT}}}$, 经过自由运动时间 τ 后, 电子的 \mathbf{k} 在外电场的加速下变化至 $\mathbf{k} + \dot{\mathbf{k}}\tau$, 相应 $(\mathbf{k} + \dot{\mathbf{k}}\tau; \tau)$ 处的分布函数为 $f(\mathbf{k} + \dot{\mathbf{k}}\tau; \tau)$ 。则对于这同一个单个电子而言, 量子态/相格 $\mathbf{k} + \dot{\mathbf{k}}\tau$ 中的电子数 = 相格 \mathbf{k} 中的电子数 = 1, 则分布函数在整个过程中保持不变, 即有 $f(\mathbf{k} + \dot{\mathbf{k}}\tau; \tau) = f(\mathbf{k}; 0) = f_0(E(\mathbf{k})) = f_0(\mathbf{k})$, 将其写为 $f(\mathbf{k}; \tau) = f_0(\mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}}\tau)$ 。

对 $f_0(\mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}}\tau)$ 在 \mathbf{k} 处泰勒展开, $f_0(\mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}}\tau) = f_0(\mathbf{k}) - \dot{\mathbf{k}}\tau \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) - \dot{\mathbf{k}}\tau \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0$, f 与 f_0 偏离不大时 $\nabla_{\mathbf{k}} f_0 \approx \nabla_{\mathbf{k}} f$ (可能你会比较好奇为什么要将一个已知的函数转化为一个不知道的函数...emm 这是为了可利用玻尔兹曼方程), 再根据玻尔兹曼方程, 有

$$f(\mathbf{k}; \tau) = f_0(\mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}}\tau) \approx f_0(\mathbf{k}) - \dot{\mathbf{k}}\tau \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f \xrightarrow{\dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s} f_0(\mathbf{k}) - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s \tau, \text{ 得到 } \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s = \frac{f_0(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k}; \tau)}{\tau} = \frac{f_0 - f}{\tau}。$$

$$\frac{df}{dt} = -\frac{f - f_0}{\tau} \text{ 这是个常微分方程, } \frac{d(f - f_0)}{f - f_0} = -\frac{dt}{\tau}, \text{ 解得 } f - f_0 = (f - f_0)|_{t=0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau(k)}}。$$

其中的 τ 称为弛豫时间，其与平均自由时间 τ 相等的条件为：球形等能面、轴对称散射、弹性散射、电子能量不高(弱电子)。【也不知道张老师是从哪里扒来这些条件的】

2.弱电场近似 (ε) 【该部分未完成】

$$\dot{k} = \frac{dk}{dt} = -\frac{e\varepsilon}{\hbar}, \text{ 于是 } \dot{k}\nabla_k f = -\frac{e\varepsilon}{\hbar} \nabla_k f = -\frac{f-f_0}{\tau}.$$

$$\text{弱电场下: } f(k) = f_0 + \varphi(k), \text{ 于是 } \frac{e\varepsilon}{\hbar} \nabla_k f = -\frac{\varphi(k)}{\tau}, \text{ 于是 } \varphi(k) = \frac{e\tau}{\hbar} \nabla_k (f_0 + \varphi(k)) \cdot \varepsilon.$$

$$\varphi(k) = \frac{e\tau}{\hbar} \nabla_k (f_0) \cdot \varepsilon = \frac{e\tau}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \nabla_k E \cdot \varepsilon = e\tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot v \cdot \varepsilon, \quad J = -e \int v dn, \quad dn = 2fdk.$$

$$J = -e2 \int v f dk = -e2 \int v (f_0 + \varphi(k)) dk, \quad .$$

E 是 k 的偶函数, f_0 也是 k 的偶函数; v 是 k 的奇函数。前一项积分=0。

于是 $J = -e2 \int v \varphi(k) dk = -e^2 2 \int \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot v \cdot (v \cdot \varepsilon) \cdot \varepsilon dk$, 这在数学上是没有问题的:
矢量=矢量·并矢。

$$J_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} \varepsilon_j (i=1,2,3), \quad \sigma_{ij} = -e^2 2 \int \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot v_i v_j dk.$$

对各向同性散射, 等能面为球面, $i \neq j$ 时, $\sigma_{ij} = 0$, $\sigma_{ij} = \sigma_{ii} \sigma_{jj}$ 。

$$\int \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot v_1^2 dk = \int \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot v_2^2 dk = \int \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot v_3^2 dk. \quad \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma.$$

$$J = \sigma E.$$

3.5 强电场下的效应

一.欧姆定律的偏离

$E > 10^3 \text{ V/cm}$ 时, 则 $J(\varepsilon)$ 不再 \propto 电场 ε 。

电场加大, 载流子速度加大, 平均自由时间减小, 迁移率 μ 减小, 电导率减小。所以刚开始 $J \propto E$, 之后 $J = \sigma E$ 上升幅度变缓慢了。

1.原因

2.强电场下 μ 与 T 的关系

设 μ 为强电场迁移率, μ_0 为弱电场迁移率, $\mu_0 = \frac{4el_n}{3\sqrt{2\pi m_n^* kT}}$, $\mu = \frac{4el_n}{3\sqrt{2\pi m_n^* kT_e}}$,
 $\mu = \mu_0 \sqrt{\frac{T}{T_e}}$. T_e 即 T_{eff} 为有效温度。

二.平均漂移速度与电场强度

$$(1). \mu_0 \varepsilon < \mu, \quad \overline{v_d} = \mu_0 \varepsilon \left[1 - \frac{1}{2} \frac{3\pi}{32} \left(\frac{\mu_0 \varepsilon}{\mu} \right)^2 \right]$$

$$(2). \mu_0 \varepsilon > \mu, \quad \overline{v_d} = \sqrt[4]{\frac{3\pi}{32} (\mu_0 \mu \varepsilon)^2}.$$

$$(3). \varepsilon \text{居中}, \quad \overline{v_d} = \sqrt{\frac{8\varepsilon}{3\pi m_n^*}}.$$

第四章 非平衡载流子

4.1.非平衡载流子的注入与复合

一.非平衡载流子注入

额外引入光照 or 升高温度 or 电激发, 若引入的能量大于禁带宽度能量, 则价带上的部分电子 Δn 跃迁到导带上, 同时价带中产生等量空穴 Δp , 这些比热平衡时多出来的载流子, 就叫非平衡载流子; 用光照/电使得半导体内部产生非平衡载流子的方法, 称为非平衡载流子的光/电注入; 热平衡时, $n_0 p_0 = n_i^2$; 非平衡时, $n = n_0 + \Delta n$, $p = p_0 + \Delta p$, 且 $np \neq n_i^2$ 。

非平衡载流子的浓度:= $\Delta n = \Delta p$; 对 n 型材料而言, Δp 叫非平衡/过剩少数, Δn 叫非平衡多数; 热平衡时, 由于 $n_0 p_0 = n_i^2$ 的约束, 可能多数很多, 少数很少, 以至于即使当非平衡多数浓度 $\Delta n \ll$ 平衡多数浓度 n_0 时, 非平衡少数浓度 Δp 却可能 \gg 平衡少数浓度 p_0 , 因此非平衡少数起着重要作用, 所以一般说的非平衡载流子=非平衡少数; 即使这样, $\Delta n = \Delta p \ll$ 多数浓度 n_0 时, 仍叫做小注入条件。

由于 $\Delta p > 0$, 所以 $\Delta \sigma = \Delta n e \mu_n + \Delta p e \mu_p = \Delta p e (\mu_n + \mu_p) > 0$, 因此光注入必然导致半导体电导率增大, 电阻率降低, 导电性提高。

设平衡时 σ_0 , 光电引进 $\Delta \sigma$, 于是 $\Delta \rho = \rho - \rho_0 = \frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\sigma_0} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma \sigma_0} = -\frac{\Delta \sigma}{\sigma_0^2} = -\rho_0^2 \cdot \Delta \sigma < 0$ 。

$\Delta r = \Delta \rho \cdot \frac{L}{S} \approx -\frac{L}{S} \rho_0^2 \cdot \Delta \sigma$, $\Delta r \propto \Delta \sigma$, $\Delta V = I \cdot \Delta r \propto \Delta \sigma$, 可以通过实验测量“ $R \gg r$ 的大电阻与半导体 r 串联电路”中的 r 两端电压值变化量 ΔV , 测出 $\Delta \sigma$ 来, 并间接反映出非平衡少子的注入, 即 Δp 的存在。

二.非平衡载流子的复合

光照停止时, ΔV 在 $\mu s \sim ms$ 数量级内就 $\rightarrow 0$ 了, 说明注入的非平衡少子无法持续存在, 会逐渐消失, 对应着原来激发到导带的电子(也不一定要是那批 Δn , 因为电子无法区分; 或者上去之后也开始运动和与其他电子交换了)回到价带与空穴(也不一定是原来的那批 Δp)复合。动态地说, 从光照停止即复合开始到复合结束, 复合速率是逐渐降低的, 因为 n, p 浓度在降低。

当然, 更准确地说, 即使是在热平衡下, 电子-空穴对仍然在不断地产生和复合, 只不过这两种过程的速率相等罢了; 光照时, 产生速率大于复合速率, 净产生速率 > 0 , 产生非平衡载流子, 此时半导体处于非平衡态(准确地说, 应该是半导体中的载流子系统处于非平衡态; 之后我们会详细区分到底是哪部分非平衡了)。

4.2.非平衡载流子的寿命

由于光照停止后, 非平衡载流子不是立即消失, 而是以一定的曲线下降(不是先平一段时间然后陡降至0), 则换句话说非平衡载流子生存时间 $\neq 0$, 且有一定的统计分布, 即有的生存时间长、有的生存时间短, 才能解释这样的实验现象, 即 $\Delta V(t)$ 大概以 e 指数形式衰减至0。

非平衡载流子的平均生存时间 \bar{t} , 叫做非平衡载流子的寿命, 记作 τ , 也称作非平衡少子寿命, 甚至直接称为少子寿命(因为 $\Delta p \gg p_0$, 因此 $p = p_0 + \Delta p \approx \Delta p$)。

根据之前推导的关系之平均自由时间等于散射概率的倒数: $\tau = \frac{1}{P}$, 应该也有非平衡载流子的复合概率 $P = \frac{1}{\tau}$, 相应地, 这里的复合概率的定义只需要将散射概率的概念中的“散射”二字改为“复合”即可。

无光照时，半导体从非平衡态返回平衡态的过程中，单位时间内因净复合消失的电子-空穴对的浓度 $-\frac{d\Delta p}{dt}>0$ ，称为非平衡载流子的**净复合率** U_d ；它也应该 $=\Delta p \cdot P = \Delta p \cdot \frac{1}{\tau}$ ，联立得 $\frac{d\Delta p}{dt} = -\Delta p \cdot \frac{1}{\tau}$ ，解得 $\Delta p = \Delta p(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} = \Delta p_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$ 。【注：这里的 $\Delta p(0)$ 表示 $t=0$ 时刻的剩余未复合的非平衡少子浓度 Δp ；而接下来的 $d\Delta p(t)$ 表示，在 $t \sim t+dt$ 内将要复合的少子浓度， $\Delta p(t) = \int_0^t d\Delta p(t)$ 表示 $0 \sim t$ 内复合了的少子浓度】

$$\bar{t} = \frac{1}{\Delta p_0} \int_0^{+\infty} t \cdot d\Delta p(t) = \frac{\int_0^{+\infty} t \cdot d\Delta p(t)}{\int_0^{+\infty} d\Delta p(t)} = \frac{-\int_0^{+\infty} \Delta p(t) \cdot dt}{\int_0^{+\infty} d\Delta p(t)} = \frac{-\int_0^{+\infty} \Delta p_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot dt}{\Delta p_0} = \tau \int_0^{+\infty} e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot d(-\frac{t}{\tau})$$

$d(-\frac{t}{\tau}) = \tau \int_{-\infty}^0 e^x \cdot dx = \tau$ ，可见在这样的模型下，确实有非平衡少子的平均生存时间 \bar{t} 就是 τ 。

$\Delta p(t + \tau) = \Delta p(t)/e$ ；特别地，对于 $t=0$ ，有 $\Delta p(\tau) = \Delta p_0/e$ 。

4.3.准费米能级

热平衡时，不仅能带本身内部通过频繁的热跃迁很快达到热平衡，而且能带之间尽管热跃迁稀少，但也通过禁带交换些许必要的电子，较慢地实现了能带间的热平衡；而当半导体处于非平衡状态时，能带内部仍然可通过频繁的热跃迁实现热平衡，但由于非平衡载流子 $\Delta n, \Delta p$ 的存在，导带中电子多了，价带中电子少了，而且若外界提供激励源以保持半导体的非平衡态的话， $\Delta n, \Delta p$ 是没办法通过禁带自发地降为0的，这样导带与价带之间在粒子数上便有了差异，而导带与价带的量子态数均没有变，则每个量子态上的载流子数，即分布函数 $f(E)$ 就会变，这样 $f(E) \cdot D(E) \cdot dE$ 积分积出来的允带中的总载流子数 n, p ，就会不同于 n_0, p_0 。

在玻尔兹曼分布中，我们用到的 $f(\mathbf{k}; \mathbf{r}; \tau) \neq f_0(\mathbf{k})$ ，可能是因为外加了电场，导致电子的 \mathbf{k} 整体偏大，因此可能那里的做定向漂移运动和被散射的电子的 $f_0(E(\mathbf{k})) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E(\mathbf{k}) - E_F}{kT}}}$ 中的 $E(\mathbf{k})$ 会因 \mathbf{k} 的增大而增大，这样便导致了 $f_0(E(\mathbf{k}))$ 的变化？这也反映了这个道理；

但二者的区别在于，那里的非平衡是指导带中的电子和价带中的空穴，分别在自己的带里的 \mathbf{k} 的增加，**禁带间**仍然没有什么与**热平衡**下的半导体不同的地方，仍然可以自发地通过禁带交换载流子；而这里的非平衡是指有非平衡电子从价带经过禁带去往导带，而价带和导带本身是没有什么定向移动的，是**允带内**没有什么与**热平衡**下的半导体不同的地方，不过导带与价带分别处于两个不同的热平衡状态下。

一.引入准费米能级

如果要强制沿用之前的公式，由于此时 $np \neq n_i^2$ ，则若令 $n = N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_F}{kT}}$ ，或者说选择合适的 E_F ，使得该式子成立，则 p 不能沿用同一个 E_F ，以至于写作 $p = N_v e^{-\frac{E_F-E_v(0)}{kT}}$ ，否则将会有 $np \neq n_i^2$ 。这意味着我们只能分别有 $n = N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_{Fn}}{kT}}$ 、 $p = N_v e^{-\frac{E_{Fp}-E_v(0)}{kT}}$ ，二者分别只能用于各自的能带中的载流子数统计，而且是测得、已知 n, p 后，反向推出 E_{Fn}, E_{Fp} ，没有预言功能。—— E_{Fn} 称为导带/电子的准费米能级， E_{Fp} 称为价带/空穴的准费米能级(最好用导带/价带来称呼二者，不要用电子/空穴，特别是不要用空穴，因为即使是 E_{Fp} ，也是价带中的电子的准费米能级)。

一方面，代入 n_0 ，有 $n = N_c e^{-\frac{E_c(0)-E_{Fn}}{kT}} = n_0 e^{-\frac{E_F-E_{Fn}}{kT}}$ (E_F 看作是能量， E_{Fn} 是费米能级)、 $p = N_v e^{-\frac{E_{Fp}-E_v(0)}{kT}} = p_0 e^{-\frac{E_{Fp}-E_F}{kT}}$ 。另一方面，代入 $N_c = n_i e^{\frac{E_c(0)-E_i}{kT}}$ 和 $N_v = n_i e^{\frac{E_i-E_v(0)}{kT}}$ 。也有类似的 $n = n_i e^{-\frac{E_i-E_{Fn}}{kT}}$ 、 $p = n_i e^{\frac{E_{Fp}-E_i}{kT}}$ 。

二.用准费米能级解释载流子浓度

半导体中载流子系统处于热平衡状态时，对所有载流子都有统一的费米能级，这不仅适用于本征半导体，也适用于杂质半导体，甚至适用于双掺杂的杂质半导体(如一般载流子的统计分布那里)；之前也正是由于这个特性，公共的 E_F 让我们很容易通过 E_F 与 E_i 的位置关系，判断杂质半导体中的 n_0 多还是 p_0 多。

但现在不一样了，我们得首先，画出平衡时的公共的 E_F (如果是杂质半导体的话，你可以参照着杂质能级来画；本征的话，就在禁带中线附近)；先考虑有多子和少子之分的杂质半导体，假设多子是电子， n 型半导体，则 E_F 在禁带中线以上靠近导带底， $n_0 > p_0$ ，然后再在这样的基础上，引入光照，引入非平衡载流子。

此时 $n_0 e^{-\frac{E_F-E_{Fn}}{kT}} = n > n_0$ ，于是 $e^{-\frac{E_F-E_{Fn}}{kT}} > 1$ ，得到 $E_{Fn} > E_F$ ； $p_0 e^{-\frac{E_{Fp}-E_F}{kT}} = p > p_0$ ，得到 $e^{-\frac{E_{Fp}-E_F}{kT}} > 1$ ，得到 $E_{Fp} < E_F$ 。这告诉我们因非平衡载流子多大大影响少子浓度，因此少子的准费米能级偏离得更多；具体偏离程度，需要测定具体的 n, p 或 $\Delta n, \Delta p$ 。

同样利用 $n = n_0 e^{-\frac{E_F-E_{Fn}}{kT}}$ 、 $p = p_0 e^{-\frac{E_{Fp}-E_F}{kT}}$ ，可得到 $np = n_0 p_0 e^{-\frac{E_{Fp}-E_{Fn}}{kT}} = n_i^2 e^{\frac{E_{Fn}-E_{Fp}}{kT}}$ ，它也可通过 $n = n_i e^{\frac{E_{Fn}-E_i}{kT}}$ 、 $p = n_i e^{\frac{E_i-E_{Fp}}{kT}}$ 直接得到。可见， $E_{Fn} - E_{Fp}$ 的大小决定了载流子

浓度积 np 偏离 n_i^2 的程度(即使本来是后者决定了前者, 因为是测量结果 np 才决定了imaginary 的参数 E_{Fp}, E_{Fn})。

4.4.复合理论

间接/直接复合(能量空间)、体内/表面复合(正空间), 二者互不相关, 所以可以细分为诸如表面间接复合——这可能是杂质能级镶嵌于表面的情况。

复合时会释放能量, 相应地会发出光子、声子, 或将能量传递给其他载流子, 增加它们的动能。

一.直接复合

电子在导带与价带之间直接跃迁, 不经过杂质能级这个公共公交车站, 而复合。

单位时间内产生/复合的电子-空穴对浓度, 即产生率 G (Generate)/复合率 R (Reunite/Recombine?); 正空间中, 电子与空穴虽一个在键内, 一个在键外, 但既然电子有隧穿效应(我觉得空穴应该没有), 二者可能靠近相遇, 复合后成对消失; 这在能带中就对应导带电子跨过禁带落入价带中。

考虑单个电子, 它在行进过程中遇到空穴的概率应 $\propto p$, 那么它与空穴复合的概率也就 $\propto p$, 设其 $=rp$, r 称为俘获系数; 考虑多个电子, 则单位时间内发生复合的次数应还 $\propto n$, 因此 $R=r \cdot n \cdot p$ 。【 R, G 这种“率”都是指增长率, 而不是概率; rp 、 r 才是概率, r 叫电子-空穴复合概率, 在单位上就与之前的复合概率 $P=\frac{1}{\tau}$ 不同; 由于不同热运动速度的(电子,空穴)速度组合的复合概率理应不同, 因此这里的 r 是 $r(v_n, v_p)$ 的平均值。但由于在给定温度下, 可求出载流子速度的平均值, 所以 $r(T)$ 只与温度有关, 与 n, p 无关, 所以确有 $R \propto n \cdot p$ 】

价带上电子越多/空穴越少, 导带上电子越少, 产生率 G 越大。——因为若反之, 导带上的电子越多, 则先根据能量最低原理, 电子都跑到导带底, 而价带上的电子无法再进入已被占据完的导带底, 而是需要更多的能量才能跑到更高的导带中部的电子海海面上去; 而价带上的电子与其填补价带上的少量空穴, 也不愿花费更多的能量跑到导带上去, 所以价带上空穴越多、导带上电子越多, G 越小。——但非简并即非重掺杂时, 可以认为价带基本是满的, 导带基本是空的, 电子数除以量子态数太小, 全

都在导带底呆着，因此认为 $G=G(T)$ ，也与 n, p 无关。【也就是说即使是多子 n ，其数目相对于导带中的状态数，也太少】

热平衡时，净复合率 $U_d = R - G = 0$ (d 也许意味着“作差” difference)，于是 $G = R = r \cdot np = r \cdot n_0 p_0 = r \cdot n_i^2$ ，可见 G 确实只与 T 有关。

将其代入非平衡时的净复合率 U_d 中，得 $U_d = R - G = r(np - n_i^2) = r[(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) - n_i^2] = r[(n_0 + \Delta p)(p_0 + \Delta p) - n_0 p_0] = r[\Delta p(n_0 + p_0) + (\Delta p)^2] = r \Delta p(n_0 + p_0 + \Delta p)$ 。

二.非平衡载流子的寿命

根据 4.2. 中的 $U_d = \Delta p \cdot \frac{1}{\tau}$ ，有 $\tau = \frac{\Delta p}{U_d} = \frac{1}{r(n_0 + p_0 + \Delta p)}$ 。【注意，这里的 τ 是平均生存时间而非平均自由时间了，所以净复合率 U_d 也不是散射概率 P 了】

小注入条件 $\Delta p < n_0 + p_0$ 下(这个写法很聪明，因为你不用去纠结谁是多子，而且 $n_0 + p_0 \approx$ 多子浓度，即使是本征的情况，那也有 $\Delta p < n_i$)， $\tau = \frac{1}{r(n_0 + p_0)}$ ，而 n_0, p_0 取决于 T 和掺杂，因此在小注入条件下，寿命 τ 是个常数。对于 n 型材料， $n_0 \gg p_0$ ， $\tau = \frac{1}{rn_0}$ ；对 p 型 $\tau = \frac{1}{rp_0}$ 。

但代入 r 后，计算所得的室温下的 Ge 和 Si 的 τ 偏大，因为它俩的禁带宽度较宽，直接复合过程没有间接复合过程占优势。不像碲化铟 InTe ($E_g = 0.3\text{eV}$)，直接复合占优。不过也并非 E_g 越小直接复合越占优，GaAs ($E_g = 1.42\text{eV}$) 就不是，这与其具体能带有关(是不是禁带压缩的同时，杂质能级也距离导带底和能带底变近了，不同程度地加强了间接复合?)。

三.间接复合

半导体中的杂质和缺陷还能形成复合中心能级 E_t (高度不一定同杂质能级一致)，电子空穴的复合可以分两步，电子先从导带往下跃迁到 E_t 上的空穴中，然后再接着往下跃迁到价带的空穴中去。【相当于将长跑分两次短跑，中间可以休息一会，这样比一次性的长跑要轻松很多；可能难度不是正比于长度，而是随着长度的增加指数次方增加，这样两段小段对应的难度 < 一段大段对应的难度】

但由于这两步仍然存在逆过程，所以总过程是统计性的，且一共有四个子过程，若均以 E_t 为主语来描述的话，有：①. E_t 俘获下来的电子、②. 俘获上来的空穴过程，以

及③. E_t 向上发射电子(①逆)、④.向下发射空穴的过程(②逆)。【 E_t 就像是激光器的工作物质中三能级系统中的激光上能级，很有一点讨论爱因斯坦在推导反转粒子数的意味】

1.①.记复合中心的浓度为 N_t ， E_t 上的电子浓度为 n_t ，那么空的复合中心的浓度为 $N_t - n_t$ ，由于只有空的复合中心才能俘获电子，则类比复合率 $R=r_n \cdot n \cdot p$ ， E_t 对电子的俘获率为 $r_n n(N_t - n_t)$ ，称为电子俘获率。

①逆.仍非简并情况下，费米能级没有超过导带底，导带电子并不多，对往上发射电子没有阻碍，即去路没有被堵住；再考虑源头，只有俘获了/有电子的非空复合中心，才能往上发射电子，且电子产生率应正比于其浓度，而其浓度应 $=n_t$ 。则电子产生率 $=s_- n_t$ 。

平衡时， n_t 变化率为0， $r_n n_0(N_t - n_{t0}) = s_- n_{t0}$ ，得到 $n_{t0} = \frac{r_n n_0 N_t}{r_n n_0 + s_-} = \frac{N_t}{1 + \frac{s_-}{r_n n_0}}$ 。

2.仿照施主能级上电子分布函数的推导，有 $n_t = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g_t} e^{\frac{E_t - E_F}{kT}}}$ 。

为简单起见，令 $g_t = 1$ ，则 $n_t = \frac{N_t}{1 + e^{\frac{E_t - E_F}{kT}}}$ ；联立平衡时的它的两个表达式，有 $\frac{N_t}{1 + e^{\frac{E_t - E_F}{kT}}} = \frac{N_t}{1 + \frac{s_-}{r_n n_0}}$ ，得到 $\frac{s_-}{r_n n_0} = e^{\frac{E_t - E_F}{kT}}$ ， $s_- = r_n n_0 e^{\frac{E_t - E_F}{kT}} = r_n N_c e^{\frac{E_c(0) - E_F}{kT}} e^{\frac{E_t - E_F}{kT}} = r_n N_c e^{\frac{E_t - E_c(0)}{kT}} = r_n n_i$ ，其中 $n_i = n_0 e^{\frac{E_t - E_F}{kT}} = N_c e^{\frac{E_c(0) - E_t}{kT}}$ (标准形式 $=$)等于“ E_F 与 E_t 重合时，导带的平衡电子浓度”。【这里只是使用 n_{t0} 来得到关系式而已，并非真实有它；若真实有它，意味着空穴俘获率与空穴产生率均为0，即令 $r_p = 0$ ，所以其实这里是极端情况也成立，在该严格的极端条件下，所得到的等式】

于是电子产生率 $=s_- n_t = r_n n_i n_t$ ，可见电子产生率中也因 s_- 中含有 r_n 而含有 r_n ，这与电子俘获率有共通之处，反映了内在的联系，正如 A_{21} 和 A_{12} 的关系一样。

3.②.由于只有被电子占据的复合中心才能俘获空穴，则 E_t 对空穴的俘获率为 $r_p p n_t$ ，称为空穴俘获率。

②逆.非简并情况下，价带空穴不多，对往下发射空穴没有阻碍；再考虑源头，只有空的复合中心，才能往下发射空穴，则空穴产生率 $=s_+(N_t - n_t)$ 。

平衡时， n_t 变化率为0， $r_p p_0 n_{t0} = s_+(N_t - n_{t0})$ ，得到 $n_{t0} = \frac{s_+ N_t}{r_p p_0 + s_+} = \frac{N_t}{1 + \frac{r_p p_0}{s_+}}$ 。

4.4.复合理论 | 三.间接复合

4.仿照受主能级上电子分布函数？不不不，仿照的是施主能级上的电离施主分布 n_D^+ ，有 $N_t - n_t = \frac{N_t}{1 + g_t e^{\frac{E_F - E_t}{kT}}}$ ，它也可通过 $N_t - n_t$ 得到。但实际上这里根本用不到，反而直接用 2. 中的 $n_t = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g_t} e^{\frac{E_t - E_F}{kT}}}$ ，仍由于 $g_t = 1$ ，而表达式不变 $n_t = \frac{N_t}{1 + e^{\frac{E_t - E_F}{kT}}}$ 。

联立平衡时的两个 n_{t0} ，有 $\frac{N_t}{1 + e^{\frac{E_t - E_F}{kT}}} = \frac{N_t}{1 + \frac{r_p p_0}{s_+}}$ ，得到 $\frac{r_p p_0}{s_+} = e^{\frac{E_t - E_F}{kT}}$ ， $s_+ = r_p p_0 e^{\frac{E_F - E_t}{kT}} = r_p N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}} e^{\frac{E_F - E_t}{kT}} = r_p N_v e^{\frac{E_v(0) - E_t}{kT}} = r_p p_l$ ，其中 $p_l = p_0 e^{\frac{E_F - E_t}{kT}} = N_v e^{-\frac{E_t - E_v(0)}{kT}}$ 。【这里也其实是，极端情况下，电子俘获率与电子产生率均为 0 时，要想 n_t 不变，所得到的等式】

于是空穴产生率 $= s_+(N_t - n_t) = r_p p_l (N_t - n_t)$ ，也与空穴俘获率有共同系数。

5. 普遍情况下，考虑 $\frac{dn_t}{dt} = 0$ ：引起 n_t 增加的有 ①.④.，引起 n_t 减少的有 ②.③.，达到平衡时，①+④=②+③，但我们最好写作“净复合率” = “单位时间内 E_t 上净增加的电子浓度/导带上净减少的电子浓度” = “单位时间内 E_t 上净增加的空穴浓度/价带上净增加的空穴浓度”，即 $U_d = ① - ③ = ② - ④$ ，即有 $U_d = r_n n (N_t - n_t) - r_n n_l n_t = r_p p n_t - r_p p_l (N_t - n_t)$ ，于是 $r_n (n N_t - n n_t - n_l n_t) + r_p (p_l N_t - p_l n_t - p n_t) = 0$ ， $r_n n N_t + r_p p_l N_t = n_t [r_n (n_l + n) + r_p (p_l + p)]$ ，解得 $n_t = \frac{r_n n N_t + r_p p_l N_t}{r_n (n_l + n) + r_p (p_l + p)}$ 。

将 n_t 代入 $U_d = r_n n (N_t - n_t) - r_p p n_t = r_n n \left(\frac{r_p (p_l + p) N_t + r_n (n_l + n) N_t}{r_p (p_l + p) + r_n (n_l + n)} - \frac{r_p p_l N_t + r_n n N_t}{r_p (p_l + p) + r_n (n_l + n)} \right) - r_p p_l \frac{r_p p_l N_t + r_n n N_t}{r_p (p_l + p) + r_n (n_l + n)} = r_n n \frac{r_p p N_t + r_n n_l N_t}{r_p (p_l + p) + r_n (n_l + n)} - r_n n_l \frac{r_p p_l N_t + r_n n N_t}{r_p (p_l + p) + r_n (n_l + n)} = \frac{N_t r_n r_p (n p - n_l^2)}{r_p (p_l + p) + r_n (n_l + n)}$ ，又因 $n_l p_l = n_0 e^{\frac{E_t - E_F}{kT}} p_0 e^{\frac{E_F - E_t}{kT}} = n_0 p_0 = n_i^2$ ，则 $U_d = \frac{N_t r_n r_p \Delta p (n_0 + p_0 + \Delta p)}{r_p (p_l + p_0 + \Delta p) + r_n (n_l + n_0 + \Delta p)}$ ，此即普遍意义上的非平衡载流子的净复合率；若 $\Delta p < 0$ ，则 $U_d < 0$ ，此时 U_d 代表净产生率。

那么，在间接复合中，非平衡载流子的寿命为 $\tau = \frac{\Delta p}{U_d} = \frac{r_p (p_l + p_0 + \Delta p) + r_n (n_l + n_0 + \Delta p)}{N_t r_n r_p (n_0 + p_0 + \Delta p)}$ ，反比于 N_t 。小注入时， $\Delta p \ll n_0 + p_0$ ，并且对于一般的复合中心 r_n, r_p 差别不大，于是 $\tau = \frac{r_p (p_l + p_0) + r_n (n_l + n_0)}{N_t r_n r_p (n_0 + p_0)}$ ，与 Δp 无关。

根据 $n_0 = N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_F}{kT}}$ 、 $p_0 = N_v e^{-\frac{E_F - E_v(0)}{kT}}$ 、 $n_l = N_c e^{-\frac{E_c(0) - E_t}{kT}}$ 、 $p_l = N_v e^{-\frac{E_t - E_v(0)}{kT}}$ ，当 kT 比 $E_c(0) - E_F$ 、 $E_F - E_v(0)$ 、 $E_c(0) - E_t$ 、 $E_t - E_v(0)$ 这四个能量间隔(均 > 0)小得多时， n_0, p_0, n_l, p_l 大小悬殊，其中最大的，对应的能量间隔最小。

a. 强 n 型区：比如 n 型半导体中， $E_t < E_i$ ，若 E_t 关于 E_i 的镜像 E_t' 没有 E_F 高，即 $E_F > E_t' > E_i$ ，则 $E_c(0) - E_F$ 是最小的，相应地 n_0 是最大的，此时 $\tau = \frac{r_n n_0}{N_t r_n r_p n_0} = \frac{1}{N_t r_p}$ ，记作

τ_p 。——也就是说，重掺杂的 n 型半导体中，对寿命起决定性作用的，是对少子空穴的俘获系数 r_p ，与 r_n 基本无关。

b.高阻区：n 型半导体中，若 $E_t' > E_F > E_i$ ，则 $E_t - E_v(0)$ 最小，则 p_l 占优，于是 $\tau = \frac{r_p p_l}{N_t r_n r_p (n_0 + p_0)} = \frac{p_l}{N_t r_n (n_0 + p_0)}$ ，又由于 n 型半导体中 $n_0 \gg p_0$ (即使这里已经不是重掺杂了)，有 $\tau = \frac{p_l}{N_t r_n n_0} = \frac{1}{N_t r_n} \frac{p_l}{n_0}$ ，反比于多子，而电导率又 \propto 多子浓度，即 $\sigma_0 = n_0 e \mu_n$ ，所以它反比于电导率 σ_0 。

同理，对于 p 型半导体，也有“强 p 型区”和“高阻区”，它们的界限不是很清楚，而且还与 E_F 、 E_t 的位置均有关。

四.表面复合

寿命的倒数是概率，总的概率=两个概率之和。

设 τ_s 表面复合寿命(surface?)， τ_v 表面体内复合寿命(volume?)。设两种复合在正空间中是彼此独立/平行地发生的，则总的复合概率 $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_v} + \frac{1}{\tau_s}$ ，其中 τ 叫做有效寿命，实际测量得到的就是它；表面复合率 $U_s = s(\Delta p)_s$ 。

五.俄/欧歇复合

载流子从高能级到低能级跃迁，复合后放出能量，另一个载流子获得其能量，被激发到高能级去。当它重新跃迁回低能级时，放出的能量多以声子形式放出

带间复合，导带和价带之间的；或导带上的电子跑到施主能级上的空穴里去；或者受主能级上的电子跑到价带上去；或导带底的电子跑到价带中去。——对 n 型来说，将多余的能量给导带上的电子继续往上跃迁，然后回落到导带电子海表面。

4.5.陷阱效应

一.概念

1.陷阱效应

半导体处于平衡态时，各个杂质能级上的电子数目 n_t 、 n_A 、 n_D 由平衡时的分布函数和费米能级决定；但非平衡时，各杂质能级上的电子数就可能会有所变化，或增或减，将杂质能级上的电子增多理解为杂质能级像陷阱一样容纳和积累非平衡电子，若电子减少，则理解为吸引非平衡空穴。

杂质能级积累非平衡载流子的效应。其中，杂质能级包含了施主、受主、复合中心能级，等所有因杂质的引入而引入的能级。杂质能级/原子，既可提供电子空穴(E_A, E_D)，又可作为复合中心(E_t)，还有陷阱效应(E_A, E_D, E_t)。其实是很难区分杂质原子这三种效应的。

2. **陷阱**：具有显著陷阱效应的杂质能级，甚至其可积累的非平衡载流子浓度 $(\Delta p)_t$ 与导带或价带中的 $(\Delta p)_v$ 是同一数量级的；**陷阱中心**：正空间中相应的杂质或缺陷(这里说的杂质能级，可能也还包含了缺陷能级，可能整合进了 E_A, E_D 里)。

二.物理模型

间接复合理论中，稳定即 $\frac{dn_t}{dt}=0$ 时，复合中心能级上的电子浓度：

$$n_t = N_t \frac{r_n n + r_p p_l}{r_n (n_l + n) + r_p (p_l + p)}.$$

小注入条件下， $\Delta n_t = (\frac{\partial n_t}{\partial n})_0 \Delta n + (\frac{\partial n_t}{\partial p})_0 \Delta p$ ，注意，这里的 Δp 不再是总的非平衡少子浓度 Δp ，或价带中的非平衡少子浓度 $(\Delta p)_v$ ，而是杂质能级/复合中心能级上的非平衡少子浓度 $(\Delta p)_t$ ，同理 Δn 是指 $(\Delta n)_t$ ，因此 $\Delta n \neq \Delta p$ ，二者是相互独立的。而且应有 $(\Delta n)_c + (\Delta n)_g = (\Delta p)_v + (\Delta p)_g$ ，其中 $(\Delta p)_g = \sum_t (\Delta p)_t$ 。

由于形式上的对称，只考虑前一项，得到 $\Delta n_t = N_t \frac{r_n (r_n n_l + r_p p_0)}{[r_n (n_l + n) + r_p (p_l + p)]^2} \cdot \Delta n$ 。

1. $r_p = r_n$ 时， $\frac{\Delta n_t}{\Delta n} = \frac{N_t}{n_0 + n_l + p_0 + p_l} \times \frac{n_l + p_0}{n_0 + n_l + p_0 + p_l}$ ，由于第二个因子 <1 ，则必须要第一个因子 >1 ， $\frac{\Delta n_t}{\Delta n}$ 才可能 >1 ，此时才有显著的陷阱效应(这种“显著”是指绝对意义上的显著，而非相对意义上的)。所以需要 N_t 至少得与 $n_0 + p_0$ 可相比拟。

但有时候 N_t 即使达不到这么高的浓度，也可以使得 $(\Delta p)_g > (\Delta p)_v$ 。这是因为的典型陷阱都是 r_n, r_p 差异巨大所导致的。

2. $r_n \gg r_p$ 时，捕获电子的能力远远大于捕获空穴的能力，这叫做电子陷阱。

此时 $\Delta n_t = N_t \frac{n_l}{(n_0 + n_l)^2} \Delta n$ ，其极大值点 $(n_l, (\Delta n_t)_{max})$ 为 $(n_0, \frac{N_t}{4n_0} \Delta n)$ 。

3. $r_p \gg r_n$, 空穴陷阱。

4.6.载流子扩散运动

一块均匀掺杂的半导体, 正空间中载流子分布是均匀的, 用适当波长的光照射这块材料的一面, 则仅在这面产生非平衡载流子, 则 $\Delta n, \Delta p$ 在半导体内部的分布不是均匀的, 则因浓度梯度的存在, 会引起 $\Delta n, \Delta p$ 的扩散, 方向为 $\Delta n, \Delta p$ 的高浓度到低浓度(均是朝着表面→内部的方向扩散)。【扩散运动只有一个原因, 就是该粒子在空间中的浓度分布不均; 这就足矣, 因为大自然的熵增原理会抹平一切不均——扩散运动是大自然的旨意, 漂移运动是人为的意念操控(比如人工施加的电场), 人定胜天? 我看不一定】

这个图景若纯以电子的角度来看, 就是光照处电子和空穴均变多, 该处的近自由空间中的电子朝着内部扩散, 而该处的共价键中的电子变少了, 半导体内部的共价键中的电子会蜂拥过来, 这相当于公园中灌溉时, 外空间中的水是从中心向外侧辐射着流的, 且以中心往外面流量减少的; 但内空间、根系内部在吸水时, 却是从末梢、从外侧向中心吸的, 且流量也是中心多外侧少。——其中的电子, 就相当于哈雷彗星, 先以大初速度从近日点被甩出去, 然后以小速度拐个弯又回来了。

在扩散过程中, 非平衡载流子会逐渐复合(但随着深入内部, 浓度的降低, 复合速率减慢), 流密度减小。

一.稳态扩散方程 (一维)

设非平衡载流子浓度 Δp 随 x 变化; 设 S_p 为扩散流密度, 即单位时间通过单位面积的载流子浓度, 单位为 $\frac{1}{m^2 \cdot s}$; D_p 空穴扩散系数。

则扩散方程为: $S_p(x) = -D_p \frac{d\Delta p(x)}{dx}$ 。其中, $\nabla[\Delta p(x)] = \frac{d\Delta p(x)}{dx}$ 为浓度梯度, 由 Δp 低指向高值, $-\frac{d\Delta p(x)}{dx}$ 表示从高到底扩散; 一般地, 若 $\Delta p(x)$ 不是简单的 $\propto x$, 则 S_p 仍然是 x 的函数。

考虑某一实空间体积元 $dS \cdot dx$ 内, 单位时间内非平衡载流子积累的浓度, 由于 $S_p(x)$ 像 $\Delta p(x)$ 一样也随着 x 的增加而减小, 因此单纯因扩散而导致的, 该单位体积元中的净增加率 = (从左端面进入的)增加率 - (从右端面出去的)减少率 = $\frac{S_p(x) - S_p(x+dx)}{dx}$

$-\frac{dS_p(x)}{dx} = D_p \frac{d^2 \Delta p(x)}{dx^2}$, 其中除以 dx 是为了将截面增加率 $S_p(x) - S_p(x+dx)$ 变为截面所在位置的体增加率 $\frac{1}{m^3 \cdot s}$ 。

同一截面位置 x 处, 单位时间内消失的空穴数=净复合率 $U_d = \Delta p \cdot \frac{1}{\tau}$; 稳态时, 净增加率=净复合率。联立使得稳态扩散方程 $D_p \frac{d^2 \Delta p(x)}{dx^2} = \frac{\Delta p(x)}{\tau}$ 。

其通解为 $\Delta p(x) = Ae^{-\frac{x}{l_p}} + Be^{\frac{x}{l_p}}$ 。扩散长度 $l_p = \sqrt{D_p \tau}$ (之所以这么称它, 之后才看得出来)。

二. 讨论

1. 样品足够厚

边界条件: $\Delta p(\infty) = 0, B = 0$; $\Delta p(0) = (\Delta p)_0, A = (\Delta p)_0$ 。

a. 解为: $\Delta p(x) = (\Delta p)_0 e^{-\frac{x}{l_p}}$ 。

b. 平均扩散长度 $\bar{x} = \frac{\int_0^\infty x \Delta p(x) dx}{\int_0^\infty \Delta p(x) dx} = \frac{\int_0^\infty x e^{-\frac{x}{l_p}} dx}{\int_0^\infty e^{-\frac{x}{l_p}} dx} = -l_p \frac{\int_0^\infty x d e^{-\frac{x}{l_p}}}{\int_0^\infty e^{-\frac{x}{l_p}} dx} = l_p$ 。分母不用积分, 因为分子分部积分后, 会出现与分母相同的因子, 二者会约掉。【这便是为什么先发制人地给出 l_p 的含义的原因】

c. $S_p(x) = -D_p \frac{d \Delta p(x)}{dx} = \frac{D_p}{l_p} \Delta p(x) = \frac{D_p}{l_p} (\Delta p)_0 e^{-\frac{x}{l_p}}$ 。

2. 样品厚度一定

设样品厚度 W 。非平衡载流子能穿透样品。

为了方便计算, 仍然设右端面浓度=0, 或者说“设法将非平衡少子全部引出”, 虽然这不太现实, 因为你不知道非平衡载流子与平衡载流子的区别, 虽然在载流子总量上应该可以表面上实现它。

【以上两段话都是鬼扯...我觉得, 这和样品半毛钱关系都没有! 即使样品无限长, 只要 $\Delta p(W) = 0$, 该模型均适用于描述它; 即允许样品比 $\Delta p^{-1}(0) = W$ 长, 但不允许比它短, 那么在 1. 中样品确实得有 $\Delta p^{-1}(0) = \infty$ 长, 即无限长】

边界条件: $\Delta p(W) = 0, Ae^{-\frac{W}{l_p}} + Be^{\frac{W}{l_p}} = 0$; $\Delta p(0) = (\Delta p)_0, A+B = (\Delta p)_0$ 。

联立解得: $A = (\Delta p)_0 \frac{e^{\frac{W}{l_p}}}{e^{\frac{W}{l_p}} - e^{-\frac{W}{l_p}}}$, $B = -(\Delta p)_0 \frac{e^{-\frac{W}{l_p}}}{e^{\frac{W}{l_p}} - e^{-\frac{W}{l_p}}}$ 。它不像之前 $\Delta p(\infty) = 0$ 一样, 分子分母能消掉。

$$a. \Delta p(x) = (\Delta p)_0 \frac{e^{\frac{W-x}{l_p}}}{e^{\frac{W}{l_p}} - e^{-\frac{W}{l_p}}} - \frac{e^{-\frac{W-x}{l_p}}}{e^{\frac{W}{l_p}} - e^{-\frac{W}{l_p}}} = (\Delta p)_0 \frac{e^{\frac{W-x}{l_p}} - e^{-\frac{W-x}{l_p}}}{e^{\frac{W}{l_p}} - e^{-\frac{W}{l_p}}} = (\Delta p)_0 \frac{sh(\frac{W-x}{l_p})}{sh(\frac{W}{l_p})};$$

$$b. W < l_p, \text{ 则 } \Delta p(x) = (\Delta p)_0 \frac{e^{\frac{W-x}{l_p}} - e^{-\frac{W-x}{l_p}}}{e^{\frac{W}{l_p}} - e^{-\frac{W}{l_p}}} = (\Delta p)_0 (1 - \frac{x}{W}).$$

$$S_p(x) = -D_p \frac{d\Delta p(x)}{dx} = D_p \frac{(\Delta p)_0}{W} = (\Delta p)_0 \frac{D_p}{W}.$$

4.7.载流子漂移扩散 爱因斯坦关系式

漂移运动我们在之前讨论导电性的时候已经提到过了, 它的参与者包括了两类载流子电子、空穴, 而每类载流子又包含了平衡载流子和非平衡载流子。也就是说, 参与漂移运动的, 有 $n, p = n_0 + \Delta n, p_0 + \Delta p$, 即有四类载流子: $n_0, p_0, \Delta n, \Delta p$ 。

而参与扩散运动的载流子, 只包含了两类载流子中的非平衡载流子 $\Delta n, \Delta p$ 。

一.载流子电流密度 (一维)

$\Delta n, \Delta p$ 要参与漂移运动, 这意味着既有光照, 又有外电场。设外电场方向同向于扩散方向, 则一共有三种载流子运动, 所对应的电流是同向于电场方向的:

$(J_p)_{漂}, (J_p)_{扩}, (J_n)_{漂}$; 剩下的 $(J_n)_{扩}$ 的方向是与电场方向相反的。

$$n \text{ 型均匀半导体, 少数载流子空穴电流密度 } J_p = (J_p)_{漂} + (J_p)_{扩} = pe\mu_p \varepsilon - eD_p \frac{d\Delta p(x)}{dx}.$$

$$[(J_p)_{扩} = eS_p(x)]$$

$$\text{电子电流密度: } J_n = (J_n)_{漂} + (J_n)_{扩} = ne\mu_n \varepsilon + eD_n \frac{d\Delta n(x)}{dx}.$$

二. 爱因斯坦关系式 (平衡非简并)

【这家伙是搞架构的，怎么会屑于搞这个呢；可能顺手提笔就开写了，或逍遥小生在早期不得不搞些这，也做过布朗运动，光电效应也做过，大部分时间都花在狭义和广义相对论上了，之后晚年搞统一场论，没搞出来...】

假设不加电场，单纯地扩散，在时间 $\rightarrow\infty$ 时，达到平衡后，非平衡载流子可否扩散得完全均匀？假设 $\Delta n, \Delta p$ 均完全均匀地分配到每一个角落，但由于它们都是由受到光照的表面的杂质原子电离得到的，因此虽然平衡载流子均匀分配了，但受到光照多电离了的杂质离子并没有均匀分配，因为它们无法移动，无法扩散，全都积累在光照侧（这就相当于汤姆孙枣糕模型中正电荷不均匀分配，但电子们在里面均匀分配；不稳定，一定会继续发生变化）；那么此时便多出来了内部电场，对于 n 型半导体而言，光照处的正电中心偏多，电场同向于非平衡载流子扩散方向，非平衡载流子的均匀分配会被打破，会按照一. 中的方向移动。

所以即使不加电场，最终平衡时，非平衡载流子浓度也不是处处一样的，即平衡 \neq 载流子/非平衡载流子浓度均等；而且由于光照的持续存在，非平衡载流子浓度恒 >0 ，光照处（半导体表面）的杂质原子，电离程度仍 $>$ 半导体内部的，内部电场也是恒存在的；这就恒有所有载流子的漂移运动；而由于非平衡载流子始终无法达到浓度均匀，也就恒有非平衡载流子的扩散运动。

平衡的标志应该是两种运动完全抵消，各处的载流子浓度不发生变化，是对时间的一阶导 $=0$ ，而不是各处浓度均等且不变，这种空间上、时间上的双重要求。

既然各处的载流子浓度不发生变化， $n(x, t), p(x, t)$ 就可过渡到 $n_0(x), p_0(x)$ 了，但要注意这是正空间载流子的平衡态，与倒空间中的平衡态下能带上的载流子浓度 n_0, p_0 不同，虽然它们在平均值上是相同的： $n_0 = \frac{\int n_0(x) dx}{W}$ ？可能并不，因为此时的 $n_0(x)$ 里还包含了稳定扩散、稳定分布的非平衡载流子，而 n_0 中只有平衡载流子，即应该是这么个关系： $n_0 < n = \frac{\int n(x) dx}{W} = \frac{\int n_0(x) dx}{W}$ ，W 为样品厚度；更确切地说，电子能量应计入附加静电势能 $-eV(x)$ ，因此导带底能量变为 $E_c(k_-) - eV(x)$ ，替换 n_0 中的 $E_c(k_-)$ ，得

$$n_0(x) = N_c e^{-\frac{E_c(k_-) - eV(x) - E_F}{kT}} = n_0 e^{\frac{eV(x)}{kT}}.$$

$$\text{平衡态下: } J_p = (J_p)_{\text{漂}} + (J_p)_{\text{扩}} = p_0(x) e \mu_p \mathcal{E} - e D_p \frac{d\Delta p_0(x)}{dx} = 0.$$

$$J_n = (J_n)_{\text{漂}} + (J_n)_{\text{扩}} = n_0(x) e \mu_n \mathcal{E} + e D_n \frac{d\Delta n_0(x)}{dx} = 0. \text{ 即 } n_0(x) \mu_n \mathcal{E} = -D_n \frac{d\Delta n_0(x)}{dx}, \text{ 其中,}$$

$$\text{因 } n_0(x) = n_0 e^{\frac{eV(x)}{kT}}, \text{ 而有 } \frac{dn_0(x)}{dx} = n_0(x) \frac{e}{kT} \frac{dV(x)}{dx}, \text{ 代入得 } \mu_n \mathcal{E} = -D_n \frac{e}{kT} \frac{dV(x)}{dx}, \text{ 再根据}$$

4.8.连续性方程 | 一.连续性方程 少数载流子的运动方程 (一维)

$\varepsilon = -\frac{dV(x)}{dx}$, 消去 ε 得 $\mu_n = D_n \frac{e}{kT}$, 于是便有 $\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{kT}{e}$; 同理空穴的迁移率与扩散系数的关系 $\frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{e}$ 。【空穴的 E_F 仍然是电子的费米能级, 因此也会变为 $E_V(k_+) - eV(x)$ (事实上所有能带全都在往下降), 然后 $p_0(x) = N_c e^{\frac{E_F + eV(x) - E_C(k_-)}{kT}} = p_0 e^{-\frac{eV(x)}{kT}}$, 这样 $\frac{dp_0(x)}{dx}$ 中便是 $-\frac{kT}{e}$, 而这与 $(J_p)_{\text{衍}}$ 中的负号抵消了, 因此最终表达式形式是一样的】

4.8.连续性方程

一.连续性方程 少数载流子的运动方程 (一维)

刚才才是里面自带的电场, 这里是综合的电场。只考虑 n 型半导体中的少子空穴:

1. 类比净增加率 $= -\frac{dS_p(x)}{dx} = D_p \frac{d^2 \Delta p(x)}{dx^2}$, 而 $(J_p)_{\text{衍}} = eS_p$, 且 $J_p = J_p(x, t) = (J_p)_{\text{漂}}(x, t) + (J_p)_{\text{衍}}(x, t)$ 是时空的二元函数, 于是某一截面 x 处, 因扩散引入的, 空穴浓度的净增加率 $= -\frac{1}{e} \frac{\partial (J_p)_{\text{衍}}}{\partial x} = D_p \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2}$ 。

而根据 $(J_p)_{\text{漂}}(x, t) = p(x, t)e\mu_p \varepsilon(x, t)$, 有因漂移引入的, x 处的空穴浓度的净增加率 $= -\frac{1}{e} \frac{\partial (J_p)_{\text{漂}}}{\partial x} = -\mu_p \varepsilon \frac{\partial p(x)}{\partial x} - \mu_p p \frac{\partial \varepsilon(x)}{\partial x}$ 。

于是, 减去净复合率 $\frac{\Delta p}{\tau}$ 后, 空穴的总的净净增加率 $\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu_p \varepsilon \frac{\partial p(x)}{\partial x} - \mu_p p \frac{\partial \varepsilon(x)}{\partial x} - \frac{\Delta p}{\tau} + g_p$, 其中 g_p 为外界引入的空穴的净增加率, 如光照刚开始, 或不稳定的光照; 该式子右边一共有三个来源/产生源, 一个去路。

2. 假设光照稳定, $g_p = 0$; 均匀电场 $\frac{\partial \varepsilon(x)}{\partial x} = 0$, 于是 5 项中消失了 2 项。

稳态时, $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$, $D_p \frac{d^2 \Delta p(x)}{dx^2} - \mu_p \varepsilon \frac{d \Delta p(x)}{dx} - \frac{\Delta p}{\tau} = 0$, 此乃二阶常系数齐次微分方程。

a. 通解 $\Delta p(x) = Ae^{\lambda_1 x} + Be^{\lambda_2 x}$, 代入得特征方程 $D_p \lambda^2 - \mu_p \varepsilon \lambda - \frac{1}{\tau} = 0$, 得到 $l_p(\varepsilon) = \mu_p \varepsilon \tau$, $l_p^2 \lambda^2 - l_p(\varepsilon) \lambda - 1 = 0$, 得到 $\lambda_{1,2} = \frac{l_p(\varepsilon) \pm \sqrt{l_p^2(\varepsilon) + 4l_p^2}}{2l_p^2}$ 。设 $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 < 0$ 。

非平衡少数载流子应随着 x 衰减, λ_1 会让其增至无穷大, 舍去。【 $p(x, t)$ 在稳定时虽不随 t 变化, 但仍然会留下彩虹般的轨迹, 即随 x 变化】

$\Delta p(x) = Be^{\lambda_2 x}$, 根据 $\Delta p(0) = (\Delta p)_0$, 得到 $B = (\Delta p)_0$ 。于是 $\Delta p(x) = (\Delta p)_0 e^{\lambda_2 x}$ 。

b.若电场很强, $l_p(\epsilon)=\mu_p\epsilon\tau$ 很大, $l_p(\epsilon)\gg l_p$, $\lambda_2=\frac{l_p(\epsilon)-\sqrt{l_p^2(\epsilon)+4l_p^2}}{2l_p^2}=\frac{l_p(\epsilon)-l_p(\epsilon)\sqrt{1+4\left(\frac{l_p}{l_p(\epsilon)}\right)^2}}{2l_p^2}\approx\frac{l_p(\epsilon)-l_p(\epsilon)[1+2\left(\frac{l_p}{l_p(\epsilon)}\right)^2]}{2l_p^2}\approx-\frac{1}{l_p(\epsilon)}$, 此时 $\Delta p(x)\approx(\Delta p)_0e^{-\frac{x}{l_p(\epsilon)}}$ 。

若电场很弱, $l_p(\epsilon)<l_p$, $\lambda_2=\frac{l_p(\epsilon)-\sqrt{l_p^2(\epsilon)+4l_p^2}}{2l_p^2}\approx\frac{-2l_p}{2l_p^2}\approx-\frac{1}{l_p}$, 此时 $\Delta p(x)\approx(\Delta p)_0e^{-\frac{x}{l_p}}$ 。

第五章 PN 结

5.1.pn 结及其能带图

一.pn 结形成工艺及杂质分布特点

1.合金法→突变结

$$N(x) - x \text{图中, } N(x_0^-)=N_A>N_D=N(x_0^+), N_A(x)=\begin{cases} N_A \cdot \text{step}(x), & x < x_j \\ 0, & x > x_j \end{cases} = N_A \cdot$$

$\text{step}(x) \cdot \text{step}(x_j - x)$ 、 $N_D(x)=N_D \cdot \text{step}(x - x_j) \cdot \text{step}(x_0 - x)$ (或者用 rect 函数也可以...我发现 rect 可以被表示为两个 step 函数 emm...); 杂质浓度在某点是突变的, 具有这种杂质分布的 pn 结叫突变结; 若 N_A, N_D 差距很大, 则叫做单边突变结。

2.扩散法

$$\begin{cases} N_A(x) > N_D(x), & x < x_j \\ N_A(x) < N_D(x), & x > x_j \end{cases} \text{。且 } N_A(x), N_D(x) \text{ 均连续变化。}$$

3.线性缓变法→线性缓变结

杂质浓度差的分布可用 x_j 处的切线近似表示: $N_D(x) - N_A(x)=a_j(x - x_j)$ 。【典型的一组 $N_A(x), N_D(x)$ 代表: 一个是水平直线, 另一个是斜直线】

当 a_j 很大时, 就接近突变结(合金法的那种)了。

二.空间电荷区

一块 n 型半导体与一块 p 型半导体结合形成 pn 结时, 刚开始, n 区和 p 区交界面附近, 因两种载流子均存在浓度梯度(不要理解为异性相吸; 因为这么说的话, 杂质离子对己方多子的吸引会更大), 导致彼此的扩散运动, 一边扩散一边复合, 浓度梯度下降, 扩散速率逐渐减慢, 同时双边均留下并暴露出不可移动的杂质离子, 而产生空间电荷区=耗尽层=势垒区, 空间电荷区逐渐加宽, n 区、p 区逐渐变窄, 同时空间电荷区中 n 区到 p 区的内建电场(内建电场测不出来, 因为伸进去的时候会有接触电势差, 会跟里面的内建电场产生的电势抵消掉)逐渐增强, 导致少子的漂移运动从 0 开始逐渐增强、多子的扩散运动进一步减弱(当然, 两边多子浓度的减少, 也导致了浓度梯度的减少, 这也削弱了多子的扩散运动; 内建电场也会阻止多子的扩散运动), 当 $(J_{少})_{漂} \uparrow$ 、 $(J_{多})_{扩} \searrow$ 至 $(J_{少})_{漂} = (J_{多})_{扩}$ 时, 空间电荷区宽度不再改变, 其中净电流=0($(J_{少})_{漂}$ 与 $(J_{多})_{扩}$ 的电流方向相反), pn 结整体达到热平衡/平衡; pn 结由三部分构成, 空间电荷区、中性区(n 区+p 区)。

对平衡时的内建电场还可以有这样一个认识: 平衡时, 我方(假设是 p 区)的多子扩散到内建电场与敌方阵营的交线(假设是 n 区边界), 整个过程先因浓度梯度的正向作用>内建电场的反向作用, 而不断加速, 越过三八线后, 内建电场>浓度梯度, 我方的多子一直减速, 到达 n 区边界后速度减为 0, 开始反向加速了; 同理对于少子, 先是内建电场起主导作用产生漂移运动, 越过三八线后再在扩散作用的主导下, 返回。

三.pn 结能带图

1.能带图

定位: 由于共同处的环境温度是一致的, 两个半导体的能带图中, 本征费米能级的高度是一样的(而且之后也恒不变)。但不能保证二者的价带顶或导带底拥有相同高度, 它们的禁带宽度也多不相同。

n 型半导体的能带图中, 载流子的费米能级 E_{Fn} , 比 p 型半导体的 E_{Fp} 高, 载流子的化学势、电势能, 均比那边高, 两个半导体接触后(甚至拿个导线来连接也可), n 型半导体中的电子会去往 p 型半导体, 则 n 型半导体中, 正空间中的电子数减少, 倒/能

量空间中的电子的能带填充水平下降，于是 E_{Fn} 随着电子的流失和电子填充能带水平的下降，一起下降(甚至从绝对意义上)，并且 n 型半导体的所有能带和能级均跟着 E_{Fn} 下降相同高度。【注：这里的 E_{Fn} 不是之前非平衡载流子处，导带的电子的准费米能级，而是 n 型半导体中所有能带的电子共/公有的费米能级； E_{Fp} 也不是价带的电子的准费米能级】

同时，p 型半导体得到电子后，电子数增多，化学势、电势能上升，电子填充能带水平上升，导致 p 型半导体能带图中的 E_{Fp} 上升，所有的能级和能带都会上升；直到 $E_{Fp}=E_{Fn}=E_F$ 。【“跟着上升”的能级，不包括 E_i ；之所以“跟着上升”，则应该需要解释的是，为什么各能级高度“相对不变”】

能带的相对移动，还可以用内建电场从 0 增强到一定值来解释：随着 n 到 p 区的内建电场 ε 不断增强、空间电荷区宽度 x_D 不断变宽，n 区边界电势减去 p 区边界电势 $V_D=\varepsilon \cdot x_D$ 不断升高，n 区边界电势能 $-eV_D$ 相对于 p 区不断降低，所以 n 区能带相对于 p 区能带不断下移。最终的相对位移程度 $=E_{Fn0} - E_{Fp0} = -eV_D$ ，其中下角标 0 表示未下移之前初始的。

pn 结中载流子费米能级处处相等，也意味着达到了平衡态，以及每一种载流子的扩散电流与漂移电流相等。

2.电流密度与费米能级位置关系【未处理】

$$J_n = ne\mu_n \varepsilon + eD_n \frac{dn}{dx} = ne\mu_n \left[\varepsilon + \frac{kT}{e} \frac{d(\ln n)}{dx} \right], \text{ 其中 } D_n = \frac{kT\mu_n}{e}, n = n_i e^{\frac{E_F - E_i}{kT}},$$

$$\ln n = \ln n_i + \frac{E_F - E_i}{kT}, \frac{d \ln n}{dx} = \frac{1}{kT} \left(\frac{dE_F}{dx} - \frac{dE_i}{dx} \right) = \frac{dE_F}{dx} - \frac{dE_i}{dx} = \frac{dE_F}{dx} - \frac{dV(x)}{dx} = \frac{dE_F}{dx} + \varepsilon, J_n = n\mu_n \frac{dE_F}{dx} \text{ 或 } \frac{dE_F}{dx} = \frac{J_n}{n\mu_n}, \text{ 同理 } J_p = p\mu_p \frac{dE_F}{dx}.$$

对于平衡 pn 结， J_n, J_p 都为 0， $\frac{dE_F}{dx} = 0$ ， E_F 为常数。

四.pn 结接触电势差

空间电荷区两端电子电势能之差=pn 结势垒高度，即 $eV_D = E_{Fn} - E_{Fp}$ 。

未接触时，n 区的(导带上的)电子浓度 $n_{n0} = n_i e^{\frac{E_i - E_{Fn}}{kT}}$ ，p 区的(导带上的)电子浓度 $n_{p0} = n_i e^{\frac{E_i - E_{Fp}}{kT}}$ ，得到 $\ln \frac{n_{n0}}{n_{p0}} = \frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{kT} = \frac{eV_D}{kT}$ 。

n 区电子是多子，其浓度可近似看作是施主浓度 $n_{n0} \approx N_D$ ；p 区空穴为多子，浓度约为 N_A ，于是 $n_{p0} \approx \frac{n_i^2}{N_A}$ 。

将二者代入 $\ln \frac{n_{n0}}{p_{p0}} = \ln \frac{N_D}{n_i^2} = \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2}$, 于是 $\frac{eV_D}{kT} = \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2}$, 得到 $V_D = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2}$ 。

五.pn 结载流子分布

设 p 和 n 型半导体未接触时, $E_{cp}(0) = E_{cn}(0)$; 则形成 pn 结后 $E_{cn}(0) - E_{cp}(0) = -eV_D$ 。【但书上这么假设的话, 二者的 E_i 刚开始就不重合了; 否则必须要求二者的 E_g 也相等; 而此时 $E_{vp}(0) = E_{vn}(0)$ 也就又一样了, 哪有这么恰好的】

设 p 区导带底电势能 $E_{cp}(0) = eV(-x_p) = 0$, 电势 $V(-x_p) = 0$ (·: n→p 电势降低), $-x_p \sim x_n$ 间是空间电荷区, $V(x)$ 从 $-x_p$ 到 x_n 由低到高, 理应有 $n_0(x) = N_c e^{-\frac{E(x)-E_F}{kT}}$, 其中 $E(x) = -eV(x)$ (不是指电场, 而是势能, 之前用 ϵ 就是为了区分); 这样才可无缝衔接(虽然其他也可能衔接两端? 不过这个可以通过 $E(x) \leftrightarrow E_c(0)$ 替换推出来; 注意 $E(x)$ 不是与 $E_c(k)$ 替换, 而是与变化着的导带底 $E_c(0)$ 进行替换): $n_{n0} = n_0(x_n) = N_c e^{-\frac{E(x_n)-E_F}{kT}} = N_c e^{-\frac{E_{cn}(0)-E_F}{kT}} = N_c e^{\frac{eV_D+E_F}{kT}}$ 、 $n_{p0} = n_0(-x_p) = N_c e^{-\frac{E_{cp}(0)-E_F}{kT}} = N_c e^{\frac{E_F}{kT}}$, 且可看出 $n_{p0} = n_{n0} e^{-\frac{eV_D}{kT}}$ 。其中 $E_{cn}(0) = E(x_n) = -eV(x_n) = -eV_D$ 、 $E_{cp}(0) = E(-x_p) = -eV(x_p) = 0$ 。

因此也可用 n_{n0} 或 n_{p0} 将 $n(x)$ 表为 $n_0(x) = n_{n0} e^{-\frac{E(x)-E_{cn}(0)}{kT}} = n_{n0} e^{-\frac{E(x)+eV_D}{kT}}$, 或 $n_0(x) = n_{p0} e^{-\frac{E(x)-E_{cp}(0)}{kT}} = n_{p0} e^{-\frac{E(x)}{kT}}$ 。

同样, 若设 p 和 n 型半导体未接触时, $E_{vp}(0) = E_{vn}(0)$, 可得 $p_{n0} = p_{p0} e^{-\frac{eV_D}{kT}}$, p 区的多子 p_{p0} 经过空间电荷区之后, 过渡到 n 区就变成了 n 区的少子 $p_{n0} < p_{p0}$; p 区的少子 n_{p0} 从过渡到 n 区, 就变成了 n 区的多子, $n_{n0} = n_{p0} e^{\frac{eV_D}{kT}} > n_{p0}$ 。【但按理说, 多子和少子应该与自己这边的另一类载流子比较, 而不是与对面的同类载流子浓度比较】

此即平衡时的 pn 结中载流子分布。

5.2.pn 结电流电压特性

一.非平衡状态下的 pn 结正偏

1.正偏: p 区接电源正极, n 区接电源负极, 自建电场减弱。

$J_n + J_p$ 是个常数, 从 p 区过渡到 n 区的过程中, 中性区的 J_p 先凸减到空间电荷区左端, 然后假设平着过渡到空间电荷区右端(在之前的描述中我好像不是这么描述的, 但那里是单个载流子的运动, 而不是载流子集群; 这样来解释: 没有净增加率的来源, 且也不复合, 就平着过去了; 但不复合很难啊...), 然后在 n 区的中性区里随着 x 的增加而凹减。

$J_p(x) = J_p(x_n) e^{-\frac{x-x_n}{l_p}}$, $x \geq x_n$; $J_n(x) = J_n(x_p) e^{\frac{x+x_p}{l_n}}$, $x \leq -x_p$, 然后用 $J = J_n + J_p$ 得到 $x \leq -x_p$ 的 $J_p(x) = J(x) - J_n(x)$, 同理 $x \geq x_n$ 的 $J_n(x)$ 。

2. 外加直流电压下 pn 结能带图

二.理想 pn 结模型及其电流电压方程

1. 模型假设

a. 小注入; b. 突变耗尽层; c. 耗尽层光电子空穴电流为常量; d. 满足玻尔兹曼分布。

2. pn 结电流密度计算步骤

3. 电流电压方程的计算

(1). 从 p 区边界 pp' 注入非平衡少数子。此时必须使用非平衡的公式了, 也就得使用准费米能级了。

1°. p 区边界的电子浓度 $n_p = n_i e^{-\frac{E_i - E_{Fn}}{kT}}$, 空穴浓度 $p_p = n_i e^{-\frac{E_{Fp} - E_i}{kT}}$, $n_p p_p = n_i^2 e^{\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{kT}}$ 。且其中 $n_p = n_{p0} + \Delta n_p$, $p_p = p_{p0} + \Delta p_p \approx p_{p0}$ (因为是 p 区空穴 p_p 是 p 区的多数子; 而 n_p 就没法 $\approx n_{p0}$), 且上式中, 6 个浓度, 都是 x 的函数, 包括 n_{p0}, p_{p0} (它俩在 p 区是常数, 但在空间电荷区并不是, 在那里是以 $n_0(x), p_0(x)$ 的姿态出现的; 顺便说一下那里书上写的 $n(x), p(x)$ 都是平衡态的, 其实应该写作 $n_0(x), p_0(x)$ 的)。

假设 pp' 处因外加电场注入了非平衡载流子而使得 $E_{Fn} - E_{Fp} = eV$, 代入有则 $n_p(-x_p) p_p(-x_p) = n_i^2 e^{\frac{eV}{kT}}$ 。又因 $p_p \approx p_{p0}$, 代入即有, $n_p(-x_p) \approx \frac{n_i^2}{p_{p0}} e^{\frac{eV}{kT}}$, 再利用 $n_{p0} p_{p0} = n_i^2$, 得到 $n_p(-x_p) = n_{p0} e^{\frac{eV}{kT}}$ 。

又因之前推导过 $n_{p0} = n_{n0} e^{-\frac{eV_D}{kT}}$, 代入即有 $n_p(-x_p) = n_{n0} e^{-\frac{eV_D}{kT}} e^{\frac{eV}{kT}} = n_{n0} e^{\frac{e(V - V_D)}{kT}}$ 。不过接下来我们没有用到它。

于是 $\Delta n_p(-x_p) = n_p(-x_p) - n_{p0} = n_{p0}(e^{\frac{eV}{kT}} - 1)$ 。

2°. 同理, 在 nn' 即 $x = x_n$ 处, 少数载流子 $p_n(x_n) = p_{n0}e^{\frac{eV}{kT}} = p_{p0}e^{\frac{e(V-V_D)}{kT}}$ 。

$\Delta p_n(x_n) = p_n(x_n) - p_{n0} = p_{n0}(e^{\frac{eV}{kT}} - 1)$ 。

(2). 1°. 稳态时, p 区扩散区中非平衡少子, 满足 $\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{d^2 \Delta p_n(x)}{dx^2} - \mu_p \varepsilon_x(x) \frac{dp_n(x)}{dx} - \mu_p p_n(x) \frac{d\varepsilon_x(x)}{dx} - \frac{p_n(x) - p_{n0}}{\tau} = 0$ 。小注入情况下, $\varepsilon_x \approx 0$ 、 $\frac{d\varepsilon_x}{dx} \rightarrow 0$ 了(这相当于因漂移引入的, x 处的空穴浓度的净增加率 $= -\frac{1}{e} \frac{\partial(J_p)_{漂}}{\partial x} = 0$; 这是因为小注入时扩散区不存在电场)。得到 $D_p \frac{d^2 \Delta p_n(x)}{dx^2} - \frac{p_n(x) - p_{n0}}{\tau_p} = 0$ 。

通解为 $\Delta p_n(x) = p_n(x) - p_{n0} = A e^{-\frac{x}{l_p}} + B e^{\frac{x}{l_p}}$, $l_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ 为空穴扩散长度。

利用两个边界条件 $p_n(\infty) = p_{n0}$ 即 $\Delta p_n(\infty) = 0$ 、 $p_n(x_n) = p_{n0}e^{\frac{eV}{kT}}$ 即 $\Delta p_n(x_n) = p_{n0}(e^{\frac{eV}{kT}} - 1)$, 有 $A = p_{n0}[e^{\frac{eV}{kT}} - 1]e^{\frac{x_n}{l_p}}$, $B = 0$ 。

$\Delta p_n(x) = p_n(x) - p_{n0} = p_{n0}[e^{\frac{eV}{kT}} - 1]e^{\frac{x_n - x}{l_p}}$ 。

2°. 同理, $\Delta n_p(x) = n_p(x) - n_{p0} = n_{p0}[e^{\frac{eV}{kT}} - 1]e^{\frac{x_p + x}{l_n}}$ 。

3°. $J_p(x_n) = [J_p(x_n)]_{漂} + [J_p(x_n)]_{\#} \approx [J_p(x_n)]_{\#} = -eD_p \frac{d\Delta p_n(x)}{dx} \Big|_{x=x_n} = \frac{eD_p}{l_p} p_{n0}[e^{\frac{eV}{kT}} - 1]$ 。

$J_n(-x_p) = [J_n(-x_p)]_{漂} + [J_n(-x_p)]_{\#} \approx [J_n(-x_p)]_{\#} = eD_n \frac{d\Delta n_p(x)}{dx} \Big|_{x=-x_p} = \frac{eD_n}{l_n} n_{p0}[e^{\frac{eV}{kT}} - 1]$ 。

考虑左端面的总电流, $J(-x_p) = J_n(-x_p) + J_p(-x_p) \approx J_n(-x_p) + J_p(x_n) = \frac{eD_p}{l_p} p_{n0}[e^{\frac{eV}{kT}} - 1] + \frac{eD_n}{l_n} n_{p0}[e^{\frac{eV}{kT}} - 1] = (\frac{eD_p}{l_p} p_{n0} + \frac{eD_n}{l_n} n_{p0})[e^{\frac{eV}{kT}} - 1] = J_s[e^{\frac{eV}{kT}} - 1]$, 其中认为势垒区中, 载流子的复合率产生率抵消, 以至于 $J_p(x)$ 在势垒区中不衰减, 于是 $J_p(-x_p) \approx J_p(x_n)$ 。

$J = J_s[e^{\frac{eV}{kT}} - 1]$, 此即肖克利方程式, 即理想 pn 结模型的电流电压方程式。

(3). 讨论: 【好聚好散, 666】

1. 单向导电性

①. 正向偏压, 室温, $e^{\frac{eV}{kT}} \gg 1$, $J = J_s e^{\frac{eV}{kT}}$ 。

②.反向偏压, $V < 0$, $e|V| \gg kT$, $e^{\frac{eV}{kT}} \rightarrow 0$. $J = -J_S = -(\frac{eD_n n_{p0}}{l_n} + \frac{eD_p p_{n0}}{l_p})$.

于是我们就会得到模电里经常看到的 J-V or I-V 图。

利用单向导电性, 可用于整流。

2. 温度与 J

$J_S \propto T^{3+\frac{\gamma}{2}} e^{-\frac{E_g}{kT}}$ 。随着温度的增加, 电流迅速增大。

三.影响 pn 结(的因素)

1. 表面效应

2. 势垒区中的产生和复合电流

3. 大注入

4. 串联电阻效应

5.3.pn 结电容

一.pn 结电容来源

1. 势垒电容 C_T

若交流电频率太高, 整流效果被破坏, 就是因为电容的缘故。

正向电压, 势垒区会变薄, 将载流子注入势垒区。

电压的调节, 势垒区变厚变薄, 原势垒区电荷/载流子数量变多变少, 充电放电, 则起到了电容的作用。

2. 扩散电容 C_D

电压增大, 浓度增大。

二.突变结的势垒电容

突变结：之前讲过，施主杂质和受主杂质浓度在 n 区和 p 区基本均匀分布；这意味着固定的正离子和负离子在左右两边分别是均匀的，但载流子浓度不是均匀的；但左右两边的载流子浓度均分别只受到左右两边的 N_D/N_A 决定。

1. 突变结势垒区的电场、电势

(1). 电荷密度，势垒区宽度，电中性条件

涉及到电场流量，一般用扩散方程，即泊松方程 $\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon}$ 。 $-x_p$ 与 x_n 处的 $\rho(x)$ 有正有负。

①. 电荷密度： $\rho(x) = \begin{cases} -eN_A, & -x_p < x < 0 \\ eN_D, & 0 < x < x_n \end{cases}$ 。

②. 势垒区宽度： $x_D = x_n - (-x_p) = x_n + x_p$ 。

③. 电中性条件： $\rho = 0$ ，即 $eN_A x_p + (-eN_D x_n) = 0$ ， $eN_A x_p = eN_D x_n = Q$ 。

$N_A x_p = N_D x_n$ ，这意味着突变结会朝杂质浓度低的一边拓展。【由于 N_D, N_A 仍是体密度，所以 Q 是面密度；注：只需要令势垒区的正离子和负离子电量相等即可，因为 n 区和 p 区本身就是中性区，其中的载流子电荷已经与固定的杂质离子中和了】

(2). 泊松方程

$$\frac{d^2 V_1(x)}{dx^2} = \frac{eN_A}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (-x_p < x < 0), \quad \frac{d^2 V_2(x)}{dx^2} = -\frac{eN_D}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (0 < x < x_n)。$$

积分得 $\epsilon_1(x) = -\frac{dV_1(x)}{dx} = -\frac{eN_A}{\epsilon_r \epsilon_0} x + C_1 \quad (-x_p < x < 0)$ ， $\epsilon_2(x) = -\frac{dV_2(x)}{dx} = \frac{eN_D}{\epsilon_r \epsilon_0} x + C_2$ $(0 < x < x_n)$ 。

认为电场只在势垒区存在，于是边界条件为 $\epsilon_1(-x_p) = 0$ ，得到 $C_1 = -\frac{eN_A x_p}{\epsilon_r \epsilon_0}$ ；同理 $\epsilon_2(x_n) = 0$ ，得到 $C_2 = -\frac{eN_D x_n}{\epsilon_r \epsilon_0}$ 。而由 $N_A x_p = N_D x_n$ ，可知 $C_1 = C_2$ ，当然甚至因 $eN_A x_p = eN_D x_n = Q$ 而有 $C_1 = C_2 = -\frac{Q}{\epsilon_r \epsilon_0}$ 。

于是 $\epsilon_1(x) = -\frac{eN_A}{\epsilon_r \epsilon_0} (x + x_p) = -\frac{Q}{\epsilon_r \epsilon_0} \left(\frac{x}{x_p} + 1\right)$ 、 $\epsilon_2(x) = \frac{eN_D}{\epsilon_r \epsilon_0} (x - x_n) = \frac{Q}{\epsilon_r \epsilon_0} \left(\frac{x}{x_n} - 1\right)$ 。当 x_n 或 x_p 均 $\rightarrow 0$ 时， ϵ 均最强， $\epsilon_m = -\frac{eN_A}{\epsilon_r \epsilon_0} x_p = \frac{eN_D}{\epsilon_r \epsilon_0} x_n = -\frac{Q}{\epsilon_r \epsilon_0}$ 。

电势分布 $V_1(x) = \int -\epsilon_1(x) dx = \frac{eN_A}{2\epsilon_r \epsilon_0} x^2 + \frac{eN_A x_p}{\epsilon_r \epsilon_0} x + D_1$ (这个负号可认为直接来自 $\epsilon_1(x) = -\frac{dV_1(x)}{dx}$)， $V_2(x) = \int -\epsilon_2(x) dx = -\frac{eN_D}{2\epsilon_r \epsilon_0} x^2 + \frac{eN_D x_n}{\epsilon_r \epsilon_0} x + D_2$ ，设 $V_1(-x_p) = 0$ ，

$V_2(x_n)=V_D$, 于是 $D_1=\frac{eN_Ax_p^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}=\frac{Qx_p}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}$, $D_2=V_D-\frac{eN_Dx_n^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}=V_D-\frac{Qx_n}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}$ 。于是 $V_1(x)=\frac{eN_A}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}(x^2+x_p^2)+\frac{eN_Ax_p}{\varepsilon_r\varepsilon_0}x=\frac{Q}{\varepsilon_r\varepsilon_0}(\frac{x^2+x_p^2}{2x_p}+x)$ 、 $V_2(x)=V_D-\frac{eN_D}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}(x^2+x_n^2)+\frac{eN_Dx_n}{\varepsilon_r\varepsilon_0}x=V_D-\frac{Q}{\varepsilon_r\varepsilon_0}(\frac{x^2+x_n^2}{2x_n}-x)$ 。

又因电势在同一处连续, 即 $V_1(0)=V_2(0)$, 即有 $D_1=D_2$, 于是

$$V_D=\frac{e(N_Ax_p^2+N_Dx_n^2)}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}=\frac{Q(x_p+x_n)}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}=\frac{Qx_D}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}。$$

2.突变结势垒宽度

根据 $x_D=x_n+x_p$, 以及 $N_Ax_p=N_Dx_n$, 得到 $\begin{cases} x_n=\frac{N_Ax_D}{N_D+N_A} \\ x_p=\frac{N_Dx_D}{N_D+N_A} \end{cases}$, 于是

$N_Dx_n^2+N_Ax_p^2=\frac{N_AN_Dx_D^2}{N_D+N_A}$, 代入得到 $V_D=\frac{e}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}\frac{N_AN_D}{N_D+N_A}x_D^2$ (也可通过代入 $Q=eN_Ax_p=eN_Dx_n$ 得到

$Q=e\frac{N_AN_D}{N_D+N_A}x_D$, 然后再代入 $V_D=\frac{Qx_D}{2\varepsilon_r\varepsilon_0}$ 得到它), 于是 $x_D=\sqrt{V_D\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0}{e}\frac{N_D+N_A}{N_AN_D}}$, 加偏压时,
 $x_D=\sqrt{(V_D-V)\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0}{e}\frac{N_D+N_A}{N_AN_D}}$ 。

3.突变结势垒电容

将 x_D 的表达式代入 $Q=e\frac{N_AN_D}{N_D+N_A}x_D=\sqrt{2\varepsilon_r\varepsilon_0\frac{N_AN_D}{N_D+N_A}V_D}$ 。

外加电压时, $Q=\sqrt{2e\varepsilon_r\varepsilon_0\frac{N_AN_D}{N_D+N_A}(V_D-V)}$ 。

$$C_T=AC_T'=A\left|\frac{dQ}{dV}\right|。$$

三.线性缓变结的势垒电容

推导与突变结一样。

6.4.Pn 结击穿

一.定义

反向电压增加到击穿电压 V_{BR} 及以上时, 反向电流不再保持恒定而是迅速增加。击穿现象中, 电流增大的原因不是迁移率的增大, 而是载流子数目的增加。

二.分类

1.雪崩击穿

势垒区(的交界面; 不一定在中部), 电子动能很大(最大)(所以需要强电场强度, 以及大的势垒区宽度), 打到势垒区内的晶格中, 将里面共价键的电子打出来, 空穴电子数目都增多, 然后继续产生第二、三代电子-空穴对, 刚开始引起载流子浓度指数增长, 称为载流子的倍增效应。

2.隧道击穿(齐纳击穿)

这个有意思, pn 结施加反向电压过大时, n 型半导体的能带下移太多, np 型能带的相对位移量 > 禁带宽度 E_g , 导致 n 型的导带底甚至低于了 p 型的价带顶; 这条能带橡皮筋在上下拉扯的同时, 中间形变最厉害的部分也在横向变薄, 这样当两边的上下能带达到一定高度差, 并且中间的倾斜能带左右变薄到一定程度, 由于隧道效应, p 区价带中的电子将通过隧道效应穿过公有的禁带, 到达 n 区的导带中去。

3.热击穿

考虑 J_S 中的一项 $\frac{eD_n n_{p0}}{l_n}$, 其中 $n_{p0} = \frac{n_i^2}{p_{p0}} \propto n_i^2 \propto T^3 \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}}$, 于是 $J_S \propto n_{p0} \propto T^3 \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}}$, 由于电流的热效应, J_S 会导致 T 升高, 而 T 又会继续导致 J_S 升高, 反复循环以至 J_S 无限制增大; 特别是对于 E_g 比较小的材料, 如 Ge 的 pn 结, 室温下就热击穿了。