

# Crystal Properties and Growth of Semiconductors

## electrical conductivities(电导率)

电导率( $\sigma$ )与电阻率( $\rho$ ) conductivity resistivity

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

$\sigma$ 的量纲是 $s/m$

$$R = \frac{l}{\sigma A} \text{ 电导率基本公式}$$

## 半导体的分类

- elemental semiconductors:仅由硅族(column IV)元素组成的单质,包括 silicon and germanium.
- 如果还包括了来自其他族的元素,那么就叫做 compound(化合物) semiconductors

(a)	II	III	IV	V	VI
		B	C	N	
		Al	Si	P	S
	Zn	Ga	Ge	As	Se
	Cd	In		Sb	Te
(b)	Elemental	IV compounds	Binary III-V compounds	Binary II-VI compounds	
	Si	SiC	AlP	ZnS	
	Ge	SiGe	AlAs	ZnSe	
			AlSb	ZnTe	
			GaN	CdS	
			GaP	CdSe	
			GaAs	CdTe	
			GaSb		
			InP		
			InAs		
			InSb		

Figure 1: 不一定要有硅族

# Crystal Lattices(晶体点阵)

## 固体的三种类型

1. crystalline(晶体) 具有长程有序的原子序列
2. amorphous(非晶体) 原子排列无序
3. polycrystalline(多晶的) 由多个小的单晶区域组成，每个区域内原子排列有序，但不同区域的排列方向可能不同。 are composed of many small regions of single-Crystal material

## 晶体结构的定义

晶体的周期性是通过空间中对称排列的点阵来定义的，这些点阵叫做晶格(lattice), 把基元(basis, 可以是一个原子或者一组原子)放在晶格上, 就形成了晶体.

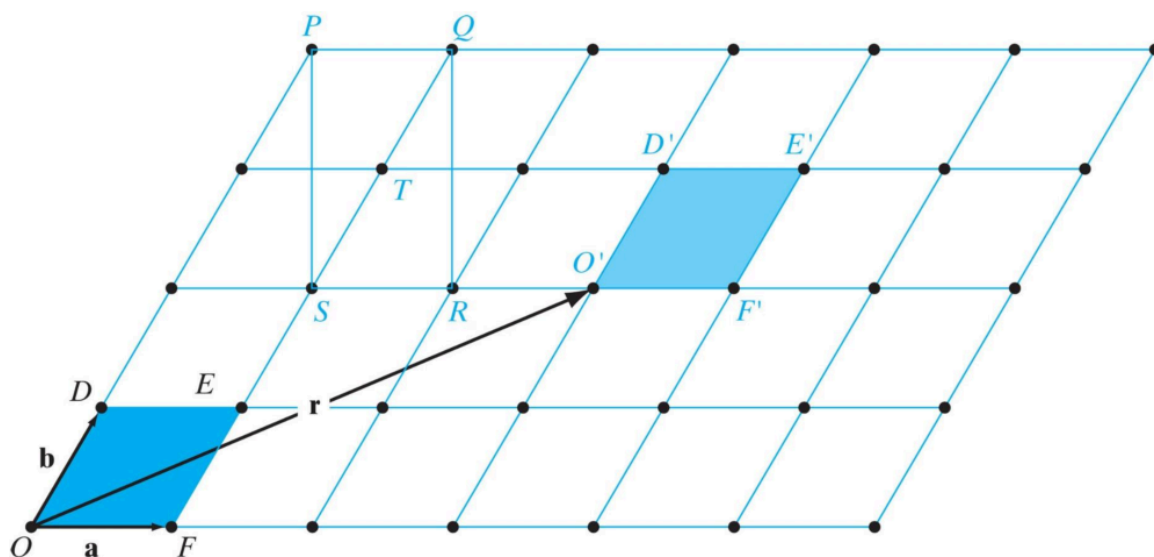


Figure 2: 在晶格中的点可以用  $r = pa + qb + sc$  来表示

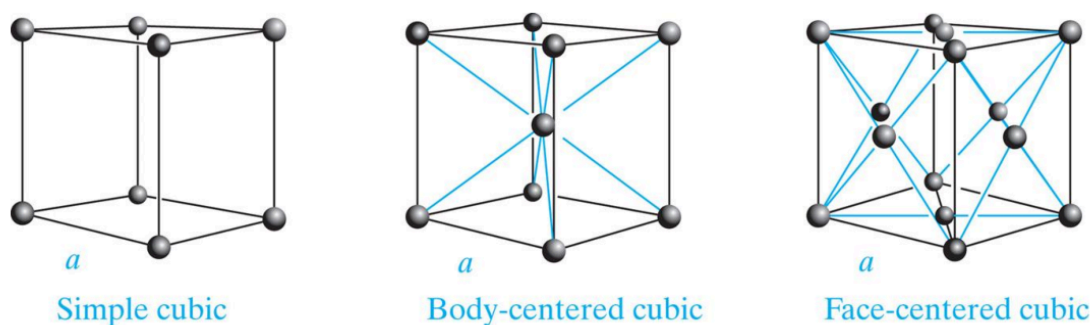
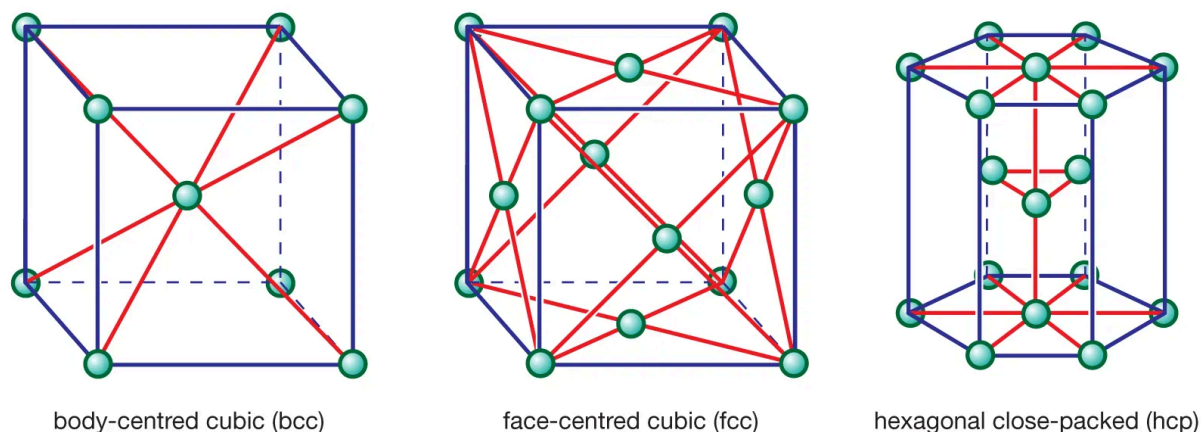


Figure 3: 常见的三种晶格

如果是 Close Packing(密堆积的情况),原子半径和晶胞参数(lattice constant)就有一定关系了.

#### Common metallic crystal structures



© 2012 Encyclopædia Britannica, Inc.

Figure 4: 最密堆积

体心的是体对角线接触,面心的是面对角线接触,六方的是

$$a = 2r, c = 2r \cdot \sqrt{\frac{8}{3}}$$

六分是一层一层的四面体结构形成的(ABABAB...)

用 **Miller indices** 来表示晶体结构中的一个平面

1. 找到晶面和三个主轴(x,y,z)相交的位置, 设截距为 a,b,c
2. 计算截距的倒数 $\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, \frac{1}{c}$ , 截距为无穷大,那么倒数就认为是 0 就好
3. 通过乘以一部分,转换为最小整数比h, k, l,表示为(h, k, l)

Miller indices 集合:

比如{1,0,0}就代表[1,0,0][0,1,0][0,0,1]这组平面, 在这个例子中,会形成一个长方体 因为晶轴的选取的原因, 导致这个长方体的每一个面的具体表示不同,但是总是这个集合中的.

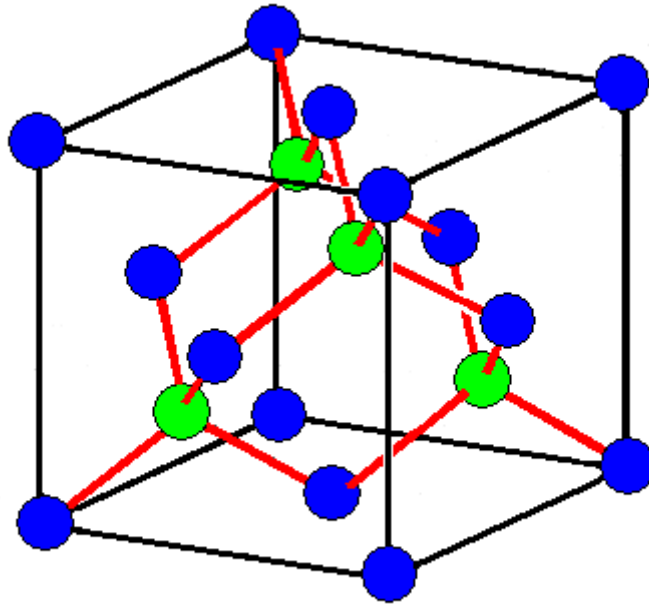


Figure 5: 钻石的晶体结构

里面占据了一半的四面体空隙,也可以认为是所有 fcc 原子都朝同一方向平移 $(\frac{a}{4}, \frac{b}{4}, \frac{c}{4})$ 之后和原来的叠加在一起了.

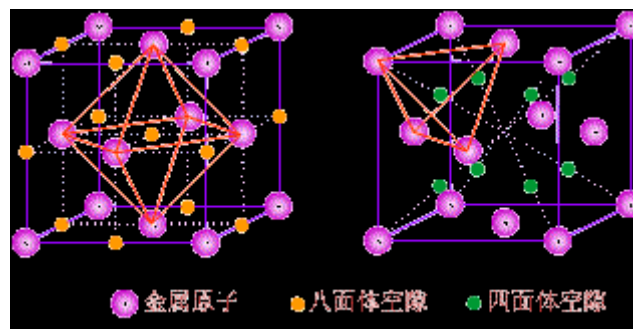


Figure 6: fcc 空隙

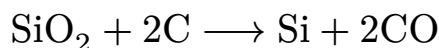
## Atomic packing factor(堆积参数,APF)

$$APF = \frac{\text{晶胞体积}}{\text{原始体积}}$$

- 简单立方:一个晶胞一个原子 $APF = \frac{\frac{4}{3}\pi(0.5a)^3}{a^3} \approx 0.524$
- 体心立方:一个晶胞两个原子,体对角线接触: $APF = \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot 2 \cdot \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3}{a^3} \approx 0.680$
- 面心立方:一个晶胞四个原子,面对角线接触: $APF = \frac{4 \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3}{a^3} \approx 0.740$

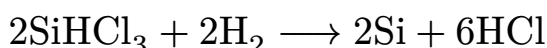
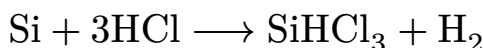
## 晶体硅制造的化学过程

粗硅



在1800摄氏度以上的高温中制作,得到冶金级的硅(metallurgical grade Si)

半导体级的硅(EGS)



经过这一步,可以得到那个高纯的多晶硅,然后要把多晶硅转换为单晶硅. 一般通过 Czochralski method.

Czochralski法 (齐奥赫拉尔斯基法) 是一种常用于单晶生长的技术, 主要用于从熔融状态的材料中生长单晶。该方法最早由波兰科学家Jan Czochralski于1916年提出, 广泛应用于半导体、太阳能电池和其他材料的单晶生长。

### 原理

Czochralski法的基本原理是将晶种 (通常是单晶种子) 置于高温熔融液体中, 然后慢慢拉起种子晶体, 同时控制温度和拉伸速度, 使晶种上的晶体逐渐生长形成一个大单晶。

### 过程步骤:

1. **熔融金属或硅:** 首先将所需材料 (如硅) 加热至其熔点, 形成熔融液。
2. **插入晶种:** 将一个小的单晶种子插入熔融液中, 种子的一部分与熔融液接触。
3. **拉起晶体:** 在高温下, 缓慢地拉起晶种, 使熔融液中的材料逐渐冷却并结晶成单晶。
4. **控制速度和温度:** 通过精确控制拉伸速度和温度, 确保晶体生长的方向和质量。

Figure 7: Czochralski method

## 原子物理

### 光电效应(The Photoelectric Effect)

- 光子的能量  $E = h\nu$ ,  $\nu$  是频率,  $h$  是普朗克常数

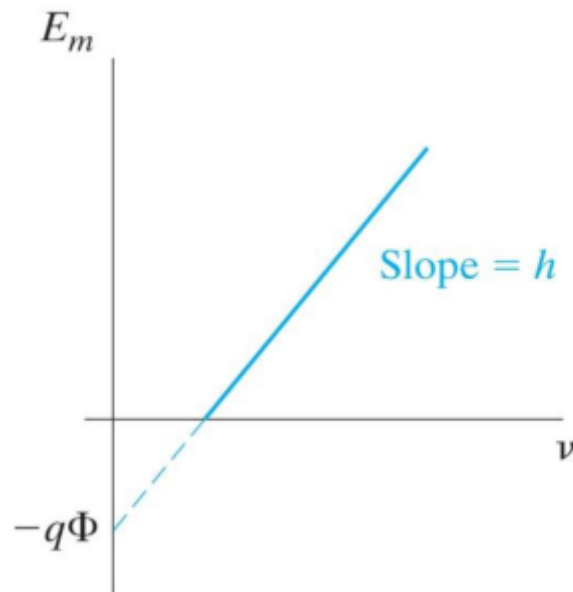


Figure 8: 被激发出来的光电子最大动能和光的频率的关系

### 原子结构(波尔模型/shell model)

- 电子在分立的半径固定的轨道上运行
- 点阵通过释放(emission)和吸收(absorbing)能量来在轨道上跳跃
- proton(质子);neutron(中子)

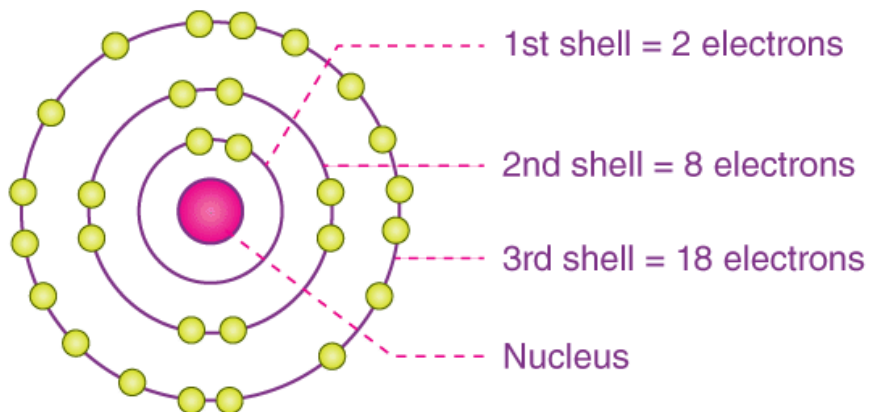


Figure 9: Shell model

### 量子数

- principal number:  $n = 1, 2, 3 \dots$  越大,距离原子核越远
- 角量子数( $l$ ):orbital angular momentum quantum number(轨道的角动量量子数): 决定轨道的形状,取 0 到  $n-1$

- 磁量子数( $m_l$ ):Magnetic quantum number 描述电子角动量在Z轴投影的量子数(当原子受外磁场作用时, 原子光谱中谱线会由原来一条分为多条, 称为能级分裂[1]。这是由于电子的磁量子数决定的电子磁矩空间取向的不同造成的。),取值 $-l$ 到 $l$
- 自旋量子数( $m_s$ ):描述电子自旋方向,只能取 $\pm\frac{1}{2}$

每一个角量子数对应一个亚层(subshell), 可以装下 $2(2l + 1)$ 个电子,用spdf表示一个由固定主量子数决定的 shell 可以装下 $2n^2$ 个电子.

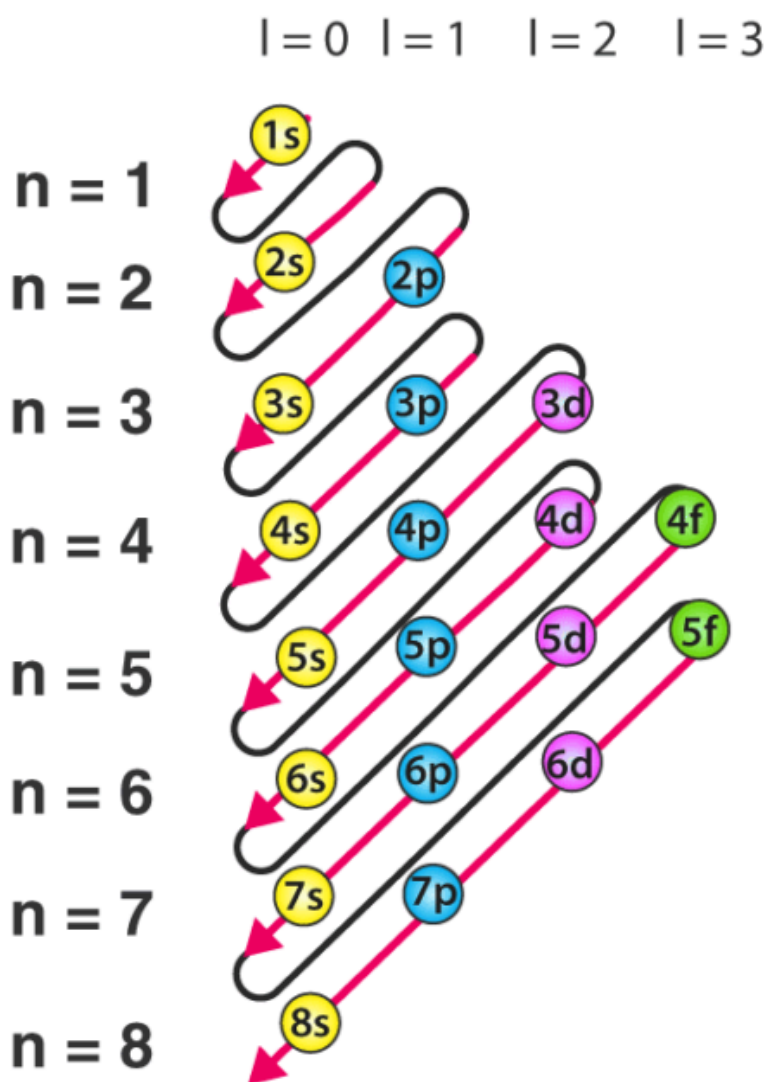


Figure 10: 能级顺序



# Energy Bands and Charge Carriers in Semiconductors

## 离子键(ionic bonding)

可以认为一个原子把一个或者多个电子完全给另外一种电子

## 共价键(covalent bond)

依靠公用电子对

## 能带(Energy Band)

波尔理论中原子的能级就是能带.

原子间的相互作用会使得能带分裂.

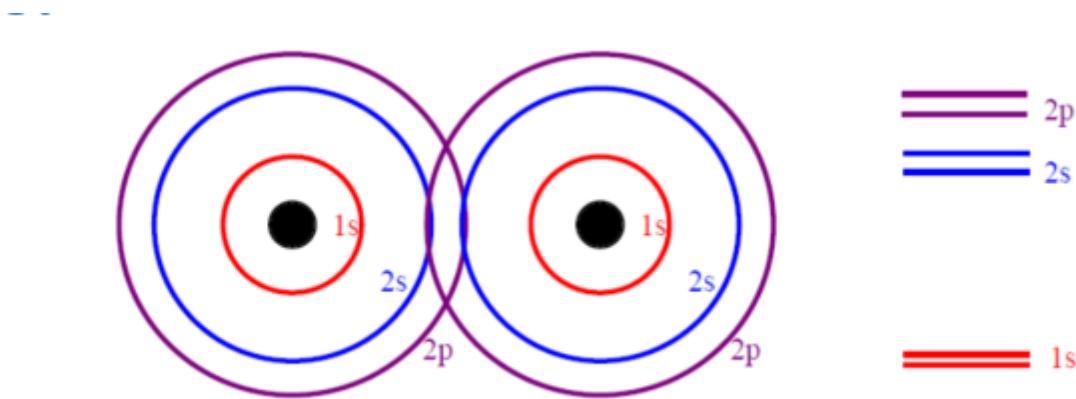


Figure 11: 能带分裂

When atoms combine to form substances, the outermost shells, subshells and orbitals merge, providing a greater number of available energy levels for electrons to assume.

— 大概就是说的是杂化轨道吧 扩展一下, 如果是大量原子相互作用, 能带就可以看作是连续的能带了

Equilibrium interatomic spacing-原子平衡间距, 对应键能最小的时候  
能带的分类:

1. Valence band 最外层的被电子占满的带(价带)
2. 下一个带可能是空的, 或者被电子部分填充, 叫做 conduction band(导带)



### 1. 价带 (Valence Band):

- 价带是离导带最近的能带，包含了材料中所有的价电子。价电子是与原子核结合较紧密的电子，通常参与化学键的形成。
- 在绝大多数情况下，价带中的电子处于最高能态，但它们并没有足够的能量去跃迁到导带，因此这些电子在正常情况下不能自由移动。
- 在绝缘体和半导体中，价带的电子是不可导电的，因为它们无法直接进入导带。

### 2. 导带 (Conduction Band):

- 导带是位于价带之上的能带，具有较高的能量。在导带中的电子能够自由移动，从而带来电流的流动。
- 只有当材料中的电子获得足够的能量（例如通过热激发或光照），它们才有可能从价带跃迁到导带。一旦电子进入导带，它们就能够自由流动，从而导致导电性。
- 在导体中，导带和价带可能部分重叠，电子可以自由流动。在半导体和绝缘体中，导带与价带之间通常有一个能带间隙 (Band Gap)，这个能带间隙决定了材料的导电性质。

Figure 12: 更准确的解释

### 1. 价带 (Valence Band):

- 通常来说，价带是完全充满电子的，但这是在材料处于基态或低温时的假设。在实际情况中，例如在半导体或绝缘体中，部分价带中的电子可能因热激发或光激发跃迁到导带，这样价带就会变成部分空的状态。

### 2. 导带 (Conduction Band):

- 导带的定义是紧邻价带且可能空着（无电子）或部分被电子占据的能带。这句话也准确，但需要注意的是，导带的电子通常来源于热激发、光照或掺杂等外部因素。

因此，这句话是对价带和导带的概括性定义，但在特定的情境下，比如考虑带间隙的材料，需要补充以下几点来避免误导：

- 在导体中，价带和导带可能重叠，价带并不一定完全充满电子。
- 在绝缘体和半导体中，价带和导带之间存在带隙，导带在未受激发时通常是空的。

Figure 13: 可能是重叠的

别把所谓能带和 1s 2s 2p 之类的对应，是有一些区别的。Valence band, conduction band 都是价电子才有的。

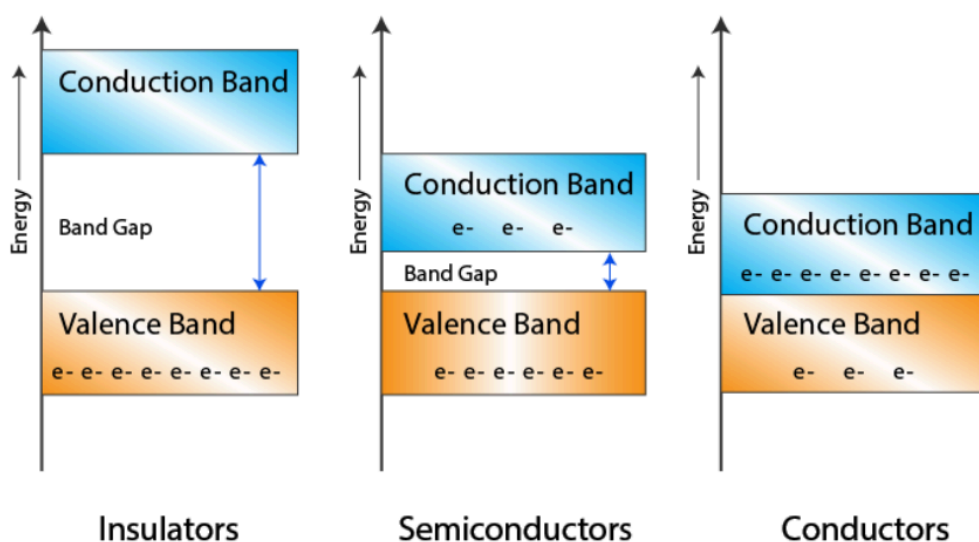


Figure 14: 导体,半导体,绝缘体的区别在于能带的间隙

价电子从 Valence 到 conduction 变成自由电子就能实现导电, 这两个能带之间的能量差 就是 Forbidden Energy Gap  $E_g$ , 没有电子的能量会在这个禁带之中!

直接和间接能带间隙

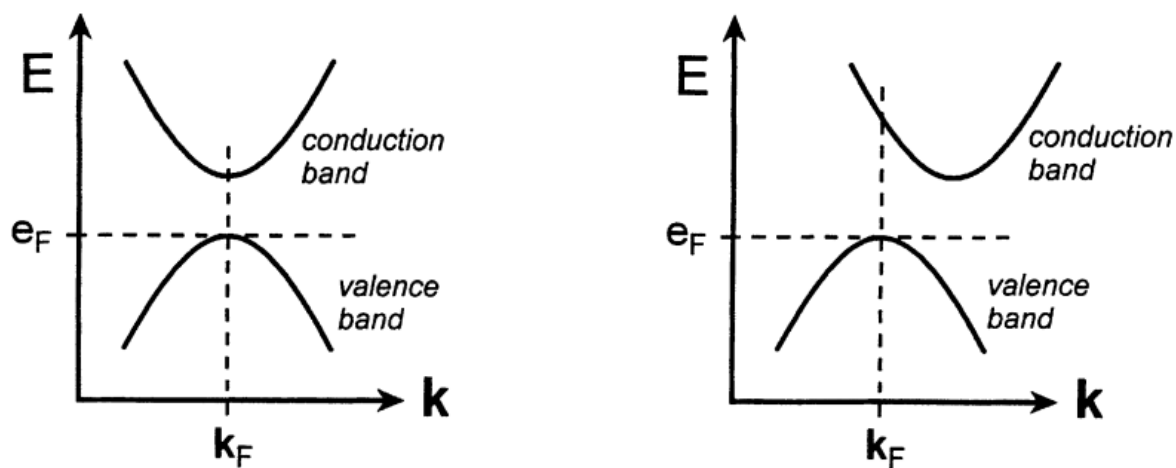


Figure 15: 直接和间接能带

简单来说, 就是导带的最低和价带的最高是不是在相同的晶体动量(一个复杂的东西).

## 化合物半导体

除了用 IV 族元素之外, 可以用 III+V 或者 II 加 VI(总之平均下来是 4)来组成半导体, 化合物半导体的 doping 可以采用微调其中一种元素的方法, 不用再加入其他元素

## 半导体的载流子

- hole: 由于一部分价带中的电子迁移到了导带, 导致留下了空隙, 这个空隙就是 hole
- electron affinity(电子亲和能): 从导带的最低点  $E_C$  到最电子在真空中的能量用  $\chi$  表示

电子在导带中的移动可以对应空穴在价带中的移动, 由于在价带受到的原子核约束力更大, 所以移动能力上, 空穴比电子更差.

## 半导体的一些性质:

- 当温度增加, 半导体的导电能力增加, 会更加接近导体, 导电性是指数增加, 也就是电阻减小.
- 半导体材料的体积和重量更小?

## 半导体材料的分类

- intrinsic

指的是像纯硅, 纯 Ge 之类(单质)的电子和空穴相等的半导体

又叫做 undoped 或者叫做 i-type 半导体

- extrinsic

参杂了的半导体, 参杂的东西叫做 impurities(杂质), 过程叫做 doping. 这种半导体又叫做 impurity semiconductor or doped semiconductor.

比如参杂磷, 磷可以提供电子, 那么就叫做 donor.

比如参杂硼, 硼可以接受电子, 那么就叫做 acceptor.

## 泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)

不可能有两个电子的四个量子数相同——一个轨道只能装两个自旋不相同的电子(opposite spins). 或者“antiparallel”, 这两个英文单词是同一个意思呀

## 杂化轨道:hybrid orbitals

例如硅晶体中的 $sp^3$  hybridization, 四个 $sp^3$ 杂化轨道, 有一半占据了电子, 剩下一半的空隙意味着可以和其他硅原子组成共价键, 然后每个 $sp^3$ 杂化轨道会分裂成成键轨道和反键轨道(基于分子轨道理论).

## 费米能级(The Fermi level)

它代表了在绝对零度 (0 K) 下, 电子在材料中的能量分布的最高能级。

电子是一种费米子(fermions), 费米能级是一个能量阈值.

在 0K 的条件下, 所有低于费米能级的状态都被电子占据, 而所有高于费米能级的状态则为空, 温度升高的时候, 电子可以跨过费米能级, 所以移动能力上 费米能级是一个电子分布的重要参考值.

## 费米-狄拉克分布函数(Fermi-Dirac distribution function)

描述了在热力学平衡条件下, 电子占据某一特定能级  $E$  的概率

$$f(E) = \frac{1}{1 + \frac{e^{E-E_F}}{KT}}$$

- $E$ : 电子的能量
- $E_F$ : 费米能级, 可以是认为被电子占据概率为50%的能量
- $k$ : 玻尔兹曼常数 ( $k \approx 1.38 \times 10^{-23} J/K$ )
- $T$ : 绝对温度
- 可以从这个公式中看出, 0k 的时候, 没有电子的能量可以超过  $E_F$

对于 **i-type** 半导体, 费米能级处于能带间隙的中心

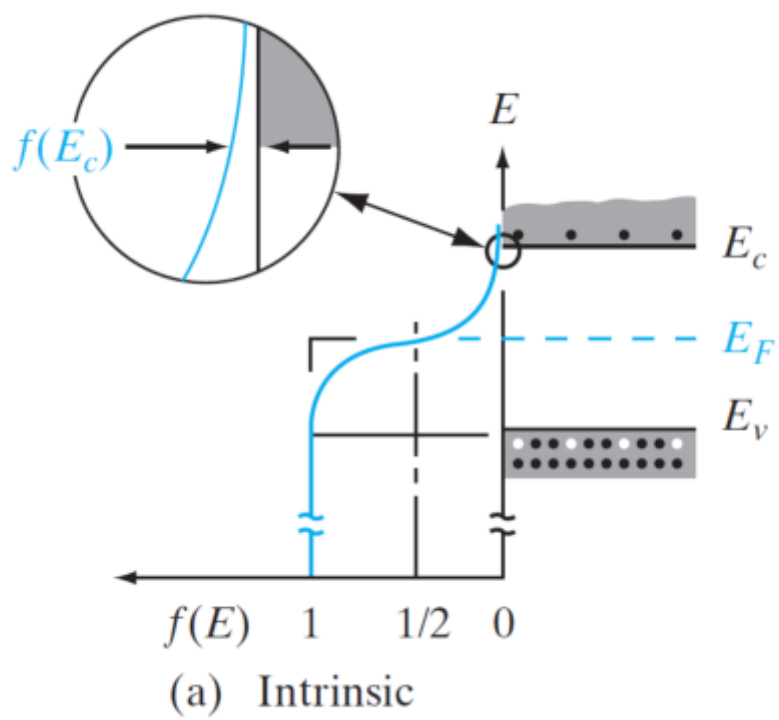


Figure 16: i-type 的对称性

$$f(E_v) + f(E_c) = 1$$

对于 **n-type** 半导体, 费米能级更靠近  $E_c$ , 也就是说, 电子更有可能在导带

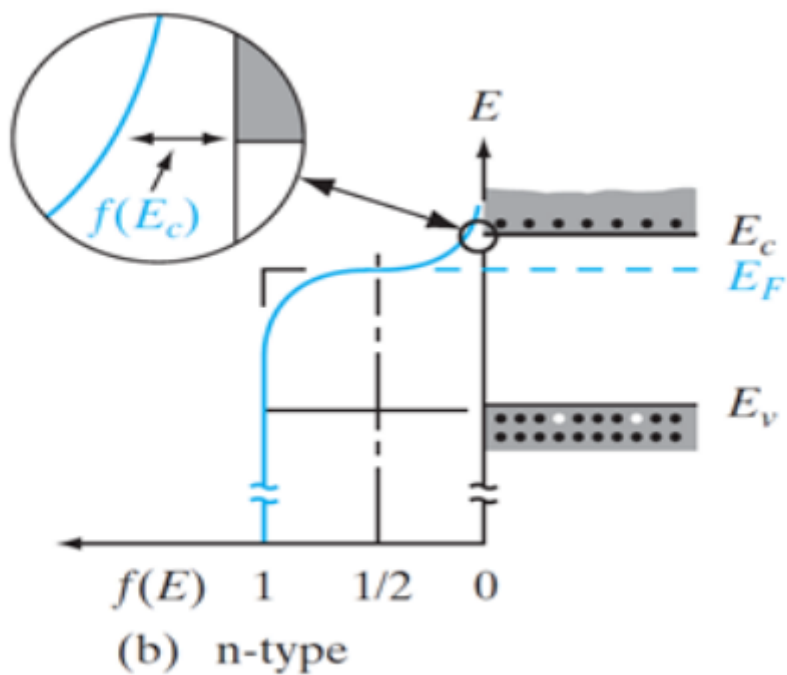


Figure 17: n-type

对于 **p-type** 半导体, 费米能级更靠近  $E_v$ , 空穴对电子亲和力更高

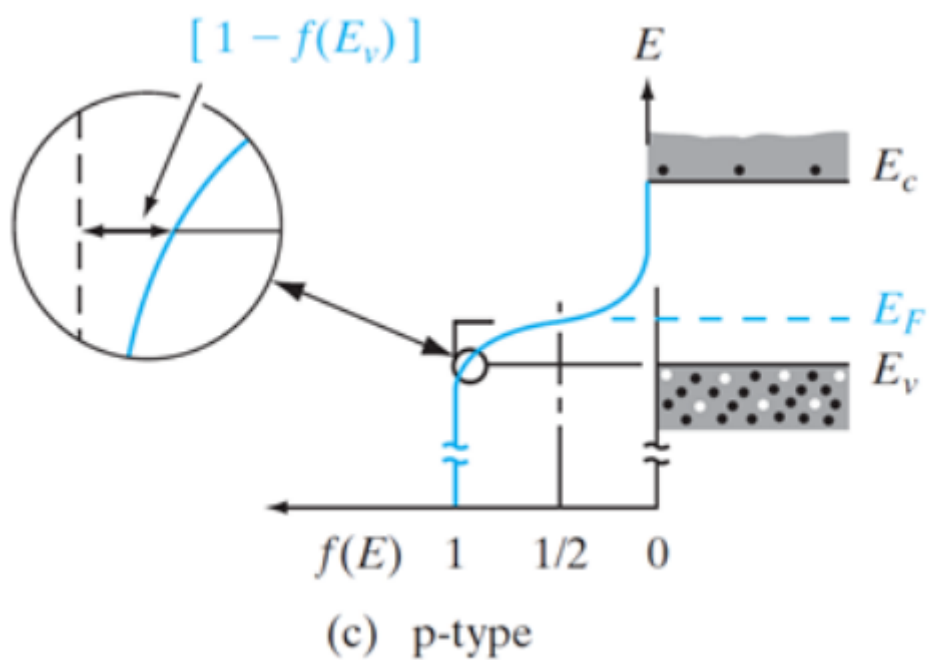


Figure 18: p-type

## 关于电子和空穴的密度

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} f(E)N(E)dE$$

$N(E)$ 叫做态密度(可供占据的状态的密度),态密度告诉我们在某个特定能量 $E$ 附近,有多少个可供电子占据的量子态.其实超过了 $E_c$ 之后,被积函数的收敛是非常快的,也就是很少的电子能得到那么高的能量.计算空穴用 $1 - f(E)$ ,同样的,  $E_v$ 收敛非常快,大部分空穴能量倾向于在  $E_v$ 附近.

## 单位

$$1\mu m = 10^{-6}m$$

$$1nm = 10^{-9}m$$

$$1pm = 10^{-12}m$$

## 电导率的理想公式

$$\sigma = nq\mu_e$$

$\sigma$ 是电导率

$q$ 是元电荷

$n$ 是价电子密度(单位:个/ $m^3$ )

$\mu_e$ 是电子移动能力

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/kT} + 1}$$



$$g_{cb}(E) = \frac{(\pi 8\sqrt{2})m_e^{*3/2}}{h^3}(E - E_c)^{1/2}$$

对于电子, 计算出来的结果是:

$$n = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_F)}{kT}\right]$$

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$p = \int_0^{E_v} p_E dE = \int_0^{E_v} g_{vb}(E)[(1 - f(E))] dE$$

With the assumption that  $E_F$  is a few  $kT$  above  $E_v$ , the integration simplifies to

$$p = N_v \exp\left[-\frac{(E_F - E_v)}{kT}\right]$$

where  $N_v$  is the effective density of states at the VB edge and is given by

$$N_v = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$np = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_F)}{kT}\right] N_v \exp\left[-\frac{(E_F - E_v)}{kT}\right] = N_c N_v \exp\left[-\frac{(E_c - E_v)}{kT}\right]$$

or

$$np = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

**PN 结的带图(Band Diagram)**