

半导体

直接和间接跃迁，很无聊，跳了

类氢掺杂

由于能带的本质上是能量 E 是波矢的函数 $E(\vec{k})$ ，那么 $E(\vec{k})$ 可以展开泰勒展开

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{\partial E}{\partial k_x}(k_x - k_{0x}) + \frac{\partial E}{\partial k_y}(k_y - k_{0y}) + \frac{\partial E}{\partial k_z}(k_z - k_{0z}) \\ + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y}(k_x - k_{0x})(k_y - k_{0y}) + \dots$$

其中省略号省略了八项二阶导数以及更高阶的导数。显然，之前学过倒有效质量定义 $\frac{\hbar^2}{2m_{ij}^*}$ 其本质上是能量的二阶导 $\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$ ，因此利用这个定义进行替换，同时注意能带底部和顶部的数学性质都是极值点，一阶导数为零，并且不妨令 k_x, k_y, k_z 为主轴方向，这样二阶导化简为只剩下三项，于是现在

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_{xx}^*}(k_x - k_{0x})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{yy}^*}(k_y - k_{0y})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{zz}^*}(k_z - k_{0z})^2$$

那么对于一个材料，一旦拿到了 m^* ，上述问题就解决了，就有能量的表达式了，要拿倒有效质量，这可以回旋共振做实验，当然也可从量子力学从头算，布洛赫波，用 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 的微扰论找 $E(\vec{k})$ 的表达式，从而导出 m^* ，这块书上有讲推导过程。

这样的展开也是很有意义的，作为对比我们看看传统的自由电子近似下的能量

$$E(\vec{k}) = 0 + \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m}k_y^2 + \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2$$

这样的能量对应的能态密度是 $N(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{E}$

因此在我们的这样的导带底，采用近自由电子近似，对应波矢和能量 \vec{k}_-, E_- 的近似下，能态密度应该是

$$N_-(E) = \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3}\sqrt{E - E(\vec{k}_-)}$$

也就是根号内要做一个零点的偏移，同时根号外是把质量改为有效质量，这从能量的表达式里确实也看得出来，因为二者能量的表达式确实就差了零点的选取以及分母上质量的形式。

讨论掺杂杂质能级，可以证明其与氢原子是相似的，用 m^* 替换氢原子质量 m 然后修正库仑势乘以介电常数 $\frac{1}{\epsilon^2}$ ，因此完全类似的解薛定谔方程，其能级相较于氢原子是有：

$$E_I : E_H = \frac{m^*}{m} \cdot \frac{1}{\epsilon^2}$$

一般介电常数 $\epsilon \gg 1$ 且有效质量 $m^* < 1$ ，故一般 $E_I < E_H$

类似的特征半径则为 $a_I : a_H = \frac{m}{m^*} \cdot \epsilon$ 是更大的，一般在十几个埃的范围，因此杂质的波函数是相当扩展的

电子与空穴数量统计

半导体电子的占据问题用费米统计是一样处理的，根据定义，半导体在绝对零度下是价带全满，导带全空的，只在激发时才在价带有空穴和导带有电子(或者有掺杂可以降低激发能量，使得更低温度下就可以有导带电子和价带空穴，具体解释详见后文)

由上一章说过，绝对零度时，应有费米能 $E_F^0 = \frac{E_+ + E_-}{2}$

也求出来了 $T > 0$ 时 $E_F = E_F^0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \cdot \frac{T^2}{T_F^2}\right)$

即费米能会下降一点点，不过也就一点点，其仍然处在导带和价带的中间，而一般两个带的差值能量 $E_+ - E_-$ 是很大的，故 $E_+ - E_F$ 和 $E_F - E_-$ 其实都很大，因此考虑导带和价带的费米分布的时候，例如导带

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

可以近似认为在导带中 $E_- - E_F \gg k_B T$ 从而忽略分母的 1

故 $f(E_-) \approx e^{-(E_- - E_F)/k_B T}$ 即退化为玻尔兹曼分布

如果考虑价带 $f(E_+)$ 的自然会因为 $e^{(E_+ - E_F)/k_B T} \rightarrow 0$ 故 $f(E_+) \approx 1$

但我们倒过来看价带的空穴，即电子未占据率

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

显然 $E_F - E_+ \gg k_B T$ ，因此有 $1 - f(E) = e^{-(E_F - E_+)/k_B T}$ 即空穴也是玻尔兹曼分布的，越远离价带越少。

因此导带的电子能态密度 $N_-(E)$ 乘上上述的导带电子概率 $f(E_-)$ 就是对应能级的导带电子数，作积分自然就得到了导带电子总数。对于空穴，一样的 $[1 - f(E)] \cdot N_+(E)$ 对价带做积分

而电子能态密度一般需计算积分 $\frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_k E(\vec{k})|}$

这会比较麻烦，不过作为实例，我们用自由电子近似，就像之前所说，会有

$$N_-(E) = \frac{4\pi(2m_-^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_-}$$

$$N_+(E) = \frac{4\pi(2m_+^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_+ - E}$$

上述负号是对导带而言，正号是对价带而言，不过这里值得注意的是价带的能态密度根号里面似乎是反号的，似乎越靠近价带顶部密度越低？这是否不太对？其实这是正常的，因为价带顶的形状一般是反着的抛物线，跟导带相反，导带是越远离零点密度越大，那么这里自然也是，只是价带的零点设置为了最高点而已，而随着波矢的增大，带顶的有效质量是负数的，会导致能量下降，因此确实是跟参考点波矢相差越大，能量相差越大，密度越高，这是没问题的

于是求导带的电子数自然就要做积分 $n = \int_{E_-}^{\infty} f(E) N_-(E) dE$

类似价带的空穴数 $p = \int_{-\infty}^{E_+} [1 - f(E)] N_+(E) dE$

做积分

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_-}^{\infty} f(E) N_-(E) dE \\ &= \frac{4\pi(2m_-^*)^{3/2}}{h^3} \int_{E_-}^{\infty} e^{-(E-E_F)/k_B T} \sqrt{(E - E_-)} dE \\ &= \frac{4\pi(2m_-^*)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_- - E_F)/k_B T} \int_{E_-}^{\infty} e^{-(E - E_-)/k_B T} \sqrt{(E - E_-)} dE \end{aligned}$$

令 $\xi = \frac{E - E_-}{k_B T}$ ，则：

$$\begin{aligned} n &= \frac{4\pi(2m_-^* k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_- - E_F)/k_B T} \int_0^{\infty} \xi^{1/2} e^{-\xi} d\xi \\ &= \frac{2(2\pi m_-^* k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_- - E_F)/k_B T} \end{aligned}$$

由此就得到了导带电子个数

$$n = \frac{2(2\pi m_e^* k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_- - E_F)/k_B T} = N_c e^{-(E_- - E_F)/k_B T}$$

价带空穴个数

$$p = \frac{2(2\pi m_h^* k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_F - E_+)/k_B T}$$

二者乘起来 可以消去 E_F ，得

$$np = N_c N_v e^{-(E_- - E_+)/k_B T}$$

考虑本征半导体的情况，无参杂，那么电子和空穴一定相等，因此 $n = p = n_i = \sqrt{np} = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} e^{-(E_+ - E_-)/2k_B T}$ ，定义 n_i 为本征载流子

但若加入了一点点施主，使 $n \uparrow$ ，则为了满足此式右端的值是不变的，必须发生导带中的电子往回跃迁到价带，使得 $n \downarrow, p \downarrow$ ，一直到平衡为止

比如 $50 - 50$ ，此时加入施主使得导带数目多， $125 - 50$ ，此时乘积从2500变为6250，不满足公式，因此要发生平衡，必须有25个导带电子湮灭掉25个价带空穴，成为 $100 - 25$

当然这里我们其实是假设了施主能级 N_D 上的电子全给了导带，是这合理的，因为一般而言施主 N_D 离导带 N_c 比价带 N_v 离导带 N_c 近得多，既然价带 N_v 都能电离一些给导带 N_c 那么显然施主 N_D 可以是完全电离的。

上述我们看到，为了满足施主加入后的平衡，有25个导带电子落回到了25个空穴，即施主杂质抑制了价带的空穴。同理受主杂质抑制导带电子。

当温度极低时，比如本征半导体的形式，上述 $np \rightarrow 0$ ，此时正是因为 $N_+ \rightarrow N_-$ 的激发太难发生了

不过若体系有施主杂质，则在 T 很小，但又没到绝对零度的时候，会发生一些 $N_D \rightarrow N_c$ 的激发，此时价带不动，维持有 $p \rightarrow 0$ ，但导带的电子 n 确实就不等于0了，此外施主上会有一些空穴。毕竟此时导带 N_c 电子源于施主 N_D 的激发。

故可以列出由施主空穴导致的导带电子数目公式

$$n = N_D [1 - f(E_D)] = N_D \cdot \frac{1}{1 + e^{(E_F - E_D)/k_B T}}$$

又因为 n 本身服从在导带上自身的玻尔兹曼统计分布，其结果 $n = \int_{E_-}^{\infty} f(E) N_c(E) dE = N_c e^{-(E_- - E_F)/k_B T}$ 是始终成立的

由此这两个式子进行联立有可以求解 n 。过程只需要将玻尔兹曼分布移项得到 $\frac{n}{N_c} e^{E_F/k_B T} = e^{E_F/k_B T}$ 即可代入另外一个式子消去 E_F

于是

$$n = N_D \cdot \frac{1}{1 + \frac{n}{N_c} e^{(E_c - E_D)/k_B T}}$$

这实际上可以改写为，一个关于 n 的一元二次方程：

$$\frac{1}{N_c} e^{(E_c - E_D)/k_B T} n^2 + n = N_D$$

可解得

$$n = \frac{-1 \pm \left[1 + 4\left(\frac{N_D}{N_c}\right)e^{(E_c - E_D)/k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{2}{N_c}e^{(E_c - E_D)/k_B T}}$$

显然这里取正根才有物理意义，当 T 很小时，指数 $\gg 1$ 故 $n \approx \sqrt{N_c N_D} e^{-E_I/2k_B T}$

这个形式雷同之前的本征半导体 $n = p = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} e^{-(E_+ - E_-)/2k_B T}$

事实上确实如此，此时我们施主的空穴跟导带的电子就是相同的，可以写为

$$p_D = n \approx \sqrt{N_c N_D} e^{-E_I/2k_B T}$$

只不过是上面指数从能隙换成了电离能，以及外面的数量换了。

而另一方面，当温度够高时，取正根，其中考虑到 N_c 与 $T^{\frac{3}{2}}$ 成正比，因此整个式子的分子可以对根号进行泰勒展开，结果可以得到 $n \approx N_D$ 即此时导带的电子完全等于施主的电子数目，相当于施主现在全是空穴，完全电离，这跟之前的结论是自洽的。