
第二章 半导体物理基础



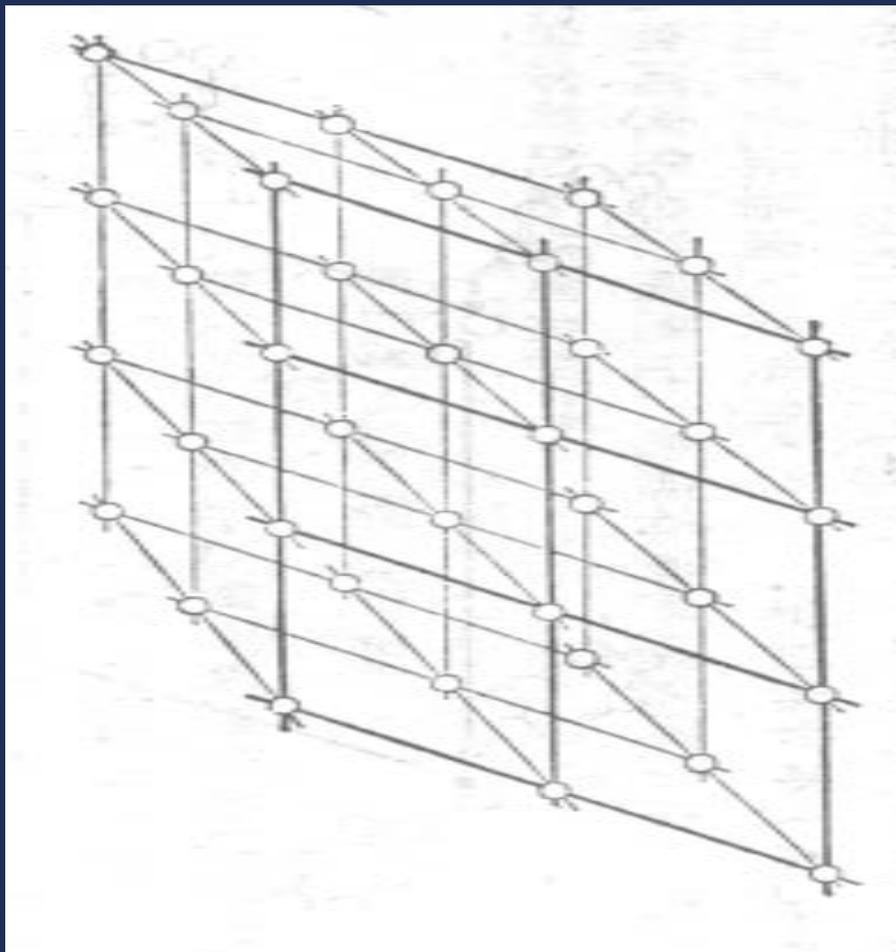
一般而言，制作太阳能电池的最基本材料是半导体材料，因而本章将介绍一些半导体物理的基本知识，包括半导体中的电子状态和能带、本征与掺杂半导体、pn结以及半导体的光学性质等内容。



一、半导体中的电子状态和能带



1、原子的能级和晶体的能带



制造半导体器件所用的材料大多是单晶体。单晶体是由靠得很紧密的原子周期性重复排列而成，相邻原子间距只有几个埃的量级。

$$1 \text{ 埃 } (\text{\AA}) = 10^{-10} \text{ 米 } (\text{m})$$



晶体的结合形式

一般的晶体结合，可以概括为离子性结合，共价结合，金属性结合和分子结合（范得瓦尔斯结合）四种不同的基本形式。

半导体材料主要靠的是共价键结合。

共价键的特点：

饱和性：一个原子只能形成一定数目的共价键；

方向性：原子只能在特定方向上形成共价键；



电子的共有化运动

当原子相互接近形成晶体时，不同原子的内外各电子壳层之间就有一定程度的交叠，相邻原子最外层交叠最多，内壳层交叠较少。原子组成晶体后，由于电子壳层的交叠，电子不再完全局限在某一原子上，可以由一个原子转移到相邻的原子上去，因而，电子可以在整个晶体中运动，这种运动称为电子的共有化运动。

*电子只能在相似壳层间转移；
最外层电子的共有化运动最显著；*



当两个原子相距很远时，如同两个孤立的原子，每个能级是二度简并的。当两个原子互相靠近时，每个原子中的电子除了受到本身原子势场的作用，还要受到另一个原子势场的作用，其结果是每一个二度简并的能级都分裂为二个彼此相距很近的能级，两个原子靠得越近，分裂得越厉害。

当 N 个原子互相靠近形成晶体后，每一个 N 度简并的能级都分裂成 N 个彼此相距很近的能级，这 N 个能级组成一个能带，这时电子不再属于某一个原子而是在晶体中作共有化运动。分裂的每一个能带都称为允带，允带之间因没有能级称为禁带。



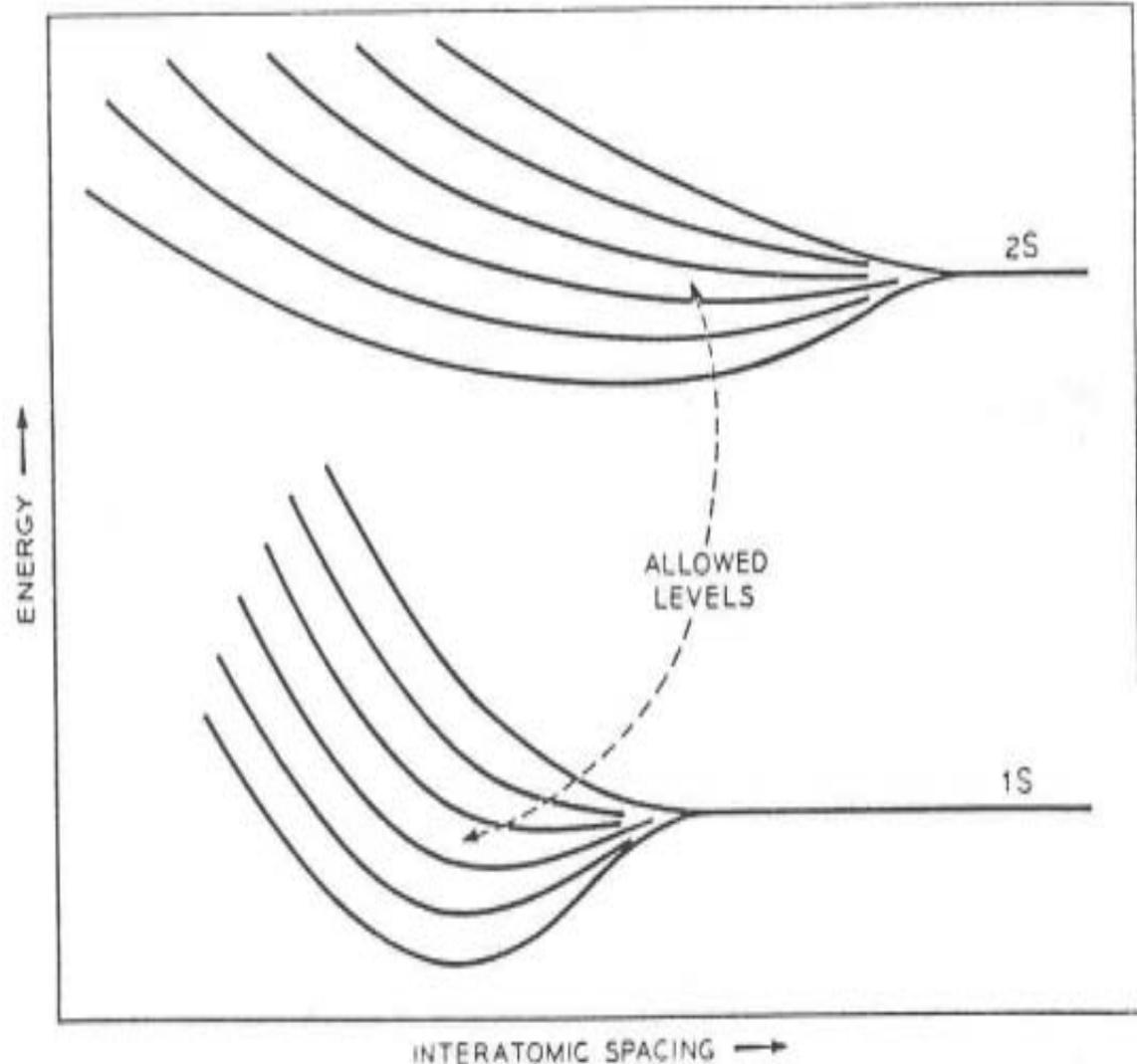


Figure 1.5. Energy vs. interatomic spacing for a linear array of six atoms. (After Shockley.¹⁾)

2、金属、绝缘体与半导体

所有固体中均含有大量的电子，但其导电性却相差很大。量子力学与固体能带论的发展，使人们认识到固体导电性可根据电子填充能带的情况来说明。

固体能够导电，是固体中电子在外电场作用下作定向运动的结果。由于电场力对电子的加速作用，使电子的运动速度和能量都发生了变化。也就是说，电子与外电场间发生了能量交换。

从能带论的观点来看，电子能量的变化，就是电子从一个能级跃迁到另一个能级上去。



对于所有能级均被电子所占满的能带（满带），在外电场作用下，其电子并不形成电流，对导电没有贡献。
----- 满带电子不导电。

通常原子中的内层电子都是占满满带中的能级，因而内层电子对导电没有贡献。

对于被电子部分占满的能带（导带），在外电场作用下，电子可从外电场吸收能量跃迁到未被电子占据的能级去，从而形成电流，起导电作用。
----- 导带电子有导电能力。



对于金属，由于组成金属的原子中的价电子占据的能带是部分占满的，所以，金属是良好的导体。



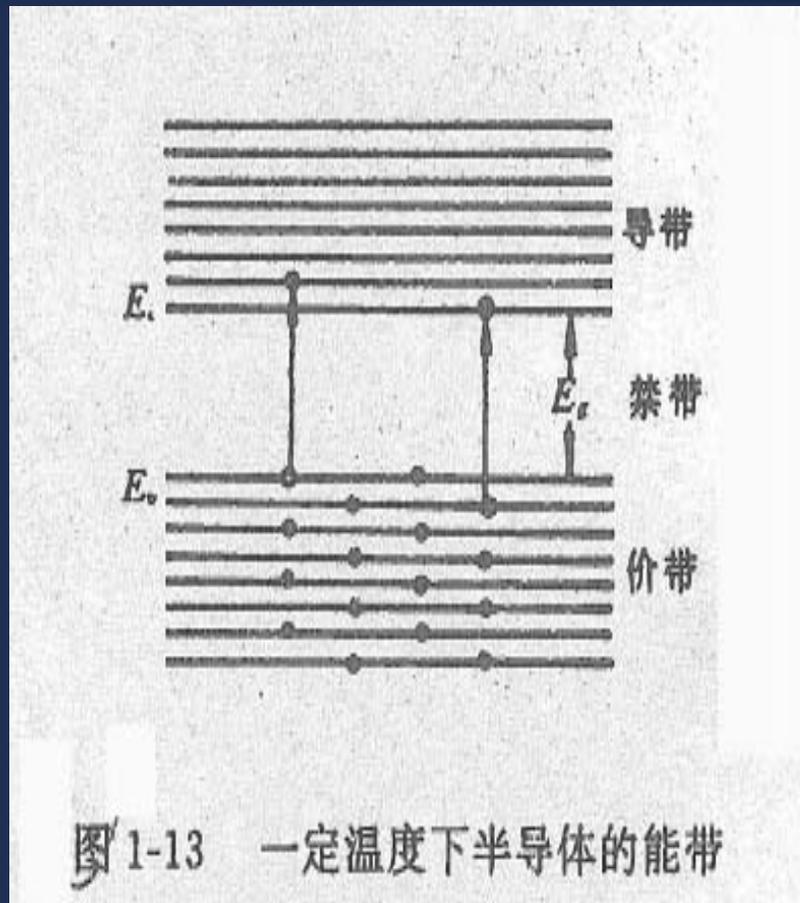
图 1-12 绝缘体、半导体和导体的能带示意图

(a) 绝缘体；(b) 半导体；(c) 导体。

绝缘体和半导体的能带结构基本上是相似的，在价电子基本占满的价带和基本上全空的导带之间隔有禁带。唯一有区别的是，半导体的禁带宽度较窄，约为 1eV 左右，因而在室温下，价带中不少电子可以被激发到导带中形成导电电子并在价带中留下导电空穴。故此，原先的空带和满带都变成了部分占满的能带，在外电场作用下，导带的电子和价带的空穴都能够起导电作用。这是半导体与金属导体的最大差别。而绝缘体的禁带宽度很大，激发电子需要很大能量，在通常温度下，能激发到导带的电子很少，所以导电性很差。



电子和空穴



左图是一定温度下半导体的能带示意图。图中●代表电子，它们在绝对零度时填满价带中所有能级， E_v 称为价带顶，它是价带电子的最高能量。在一定温度下，价电子有可能依靠热激发，获得能量脱离共价键，在晶体中自由运动，成为准自由电子。它们也就是能带图中导带上的电子。脱离共价键所需的最小能量就是禁带宽度 E_g ， E_c 称为导带底，它是导带电子的最低能量。

本征激发：价带电子激发成为导带电子的过程。



当价带顶部的一些电子被激发到导带后，价带中就留下了一些空状态。相当于在下图中的共价键上缺少一个电子而出现一个空位。在晶格间隙出现一个导电电子。根据电中性的要求，可以认为这个空状态带有正电荷。

因为价带带有空状态后，就会有电流，而价带电子的总电流，就如同一个带正电荷的粒子运动时所产生的电流。因此，通常把价带中空着的状态看成是带正电的粒子，称为**空穴**。引入这样一个假想的粒子---空穴后，便可以把价带中大量电子对电流的贡献用少量空穴表达出来。

半导体中除了导带上电子的导电作用外，还有价带上空穴的导电作用。

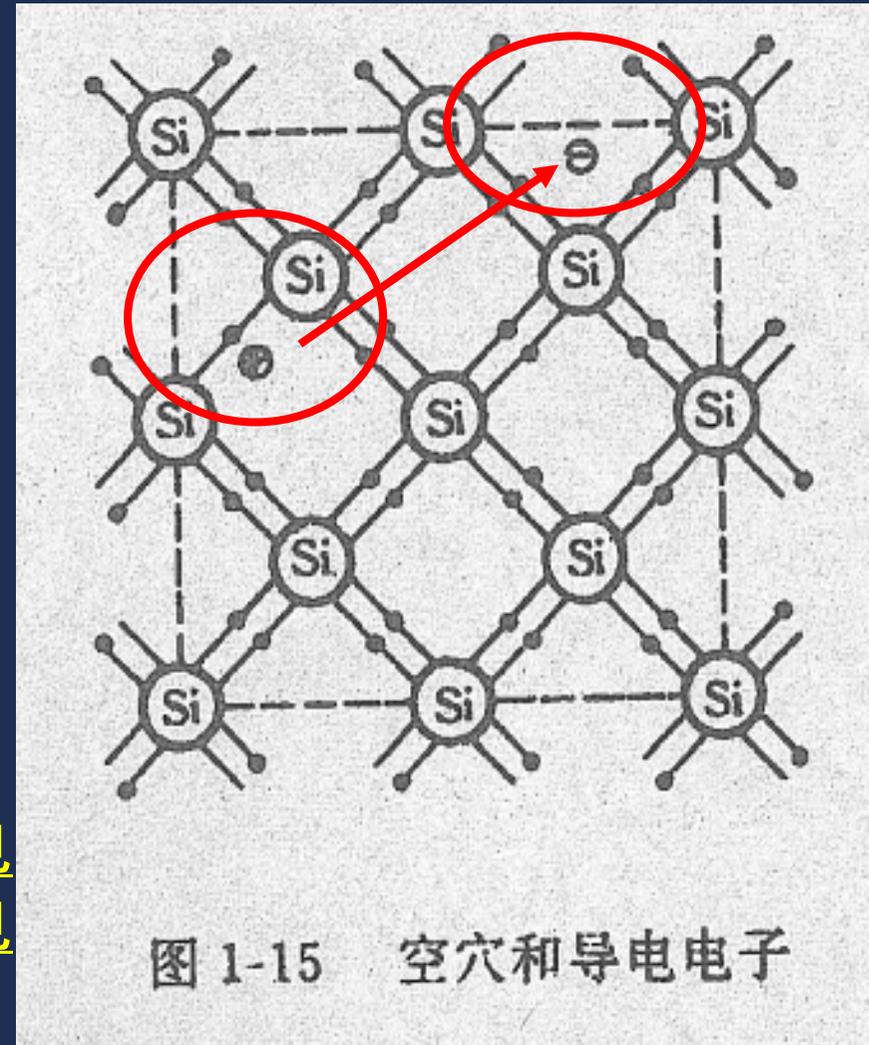


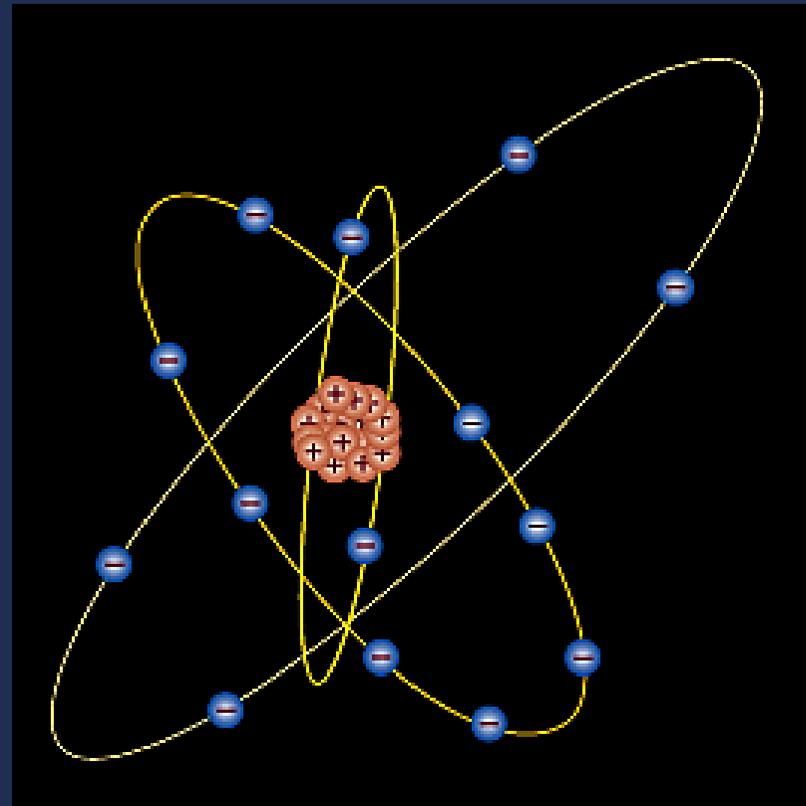
图 1-15 空穴和导电电子

3、几种常见的半导体材料

硅(Silicon)

重要的半导体材料硅、锗等在化学元素周期表中都属于第IV族元素，原子最外层都具有四个价电子。

The silicon atom has 14 electrons, but their natural orbital arrangement allows only the outer four of these to be given to, accepted from, or shared with other atoms. These outer four electrons, called "valence" electrons, play an important role in the photovoltaic effect.



轨道杂化

前面我们曾经介绍过，当 N 个原子相互靠近时， s 能级便分裂成 N 个十分靠近的能级，形成能带， p 能级是三度简并的，便分裂成 $3N$ 个十分靠近的能级。由于 N 是个很大的数目，因而每个能带中的能级可以认为是连续的，有时称它们为“准连续的”。

但许多晶体的能带与孤立原子能级间的对应关系并非那样简单，因为一个能带不一定同孤立原子的某个能级相当，即不一定能区分 s 能级和 p 能级所过渡的能带。



例如：硅的最外层电子是 $3s^23p^2$ ，应该分裂成 N 个 s 能级和 $3N$ 个 p 能级，中间夹以禁带。这样的话，硅最外层的 $4N$ 的电子将填满整个 s 能级和半填满 p 能级，根据能带论，Si将是导体。

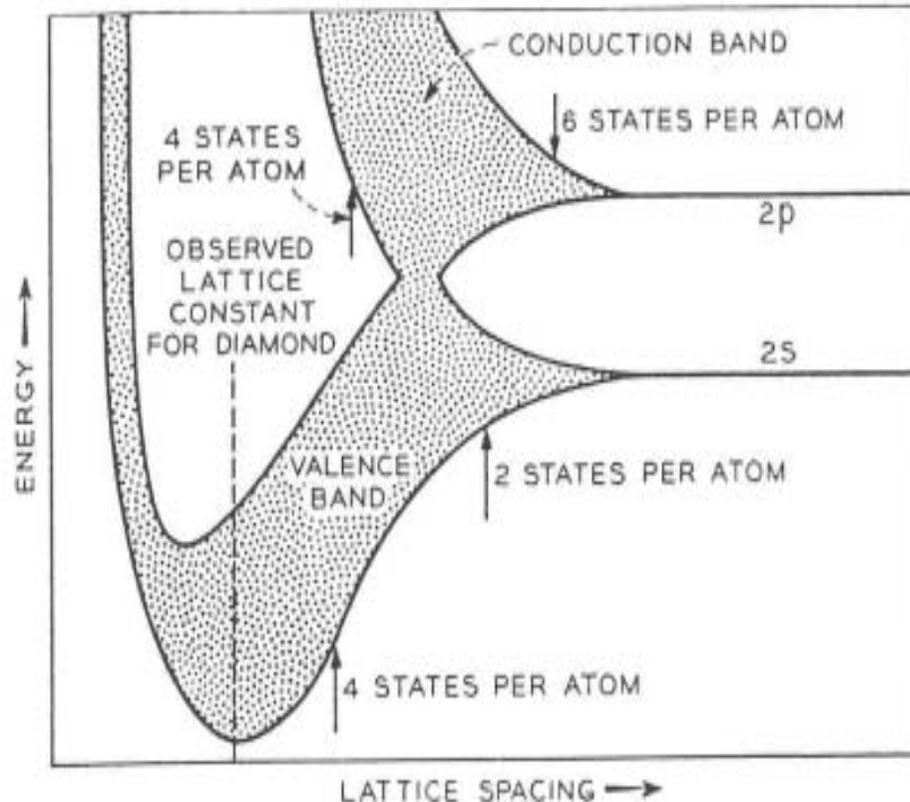


Figure 1.6. $2s$ and $2p$ states for diamond. (After Kimball,⁷)

但实际上，硅原子组成晶体时，其 s 和 p 轨道将会由于 sp^3 轨道杂化而形成杂化轨道，结果就形成上下各包含 $2N$ 个状态的两个能带，因而 $4N$ 个电子恰好将下面的能带填满而上面的能带全空，形成了价带（满带）和导带，中间隔以禁带。



Si的晶格常数是0.54nm，密度为 $2.33 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^3$;

Si在室温下的禁带宽度为1.12eV；

Si熔点是1420°C；

Si的折射率是3.4(5 μm);



砷化镓 (GaAs)

由化学元素周期表中的III族和V族元素构成的化合物，都是半导体材料。砷化镓为其中的一个重要代表。

这些化合物半导体材料绝大多数具有闪锌矿结构，与金刚石结构类似，所区别的它是由两类不同原子组成。即每个原子被四个其它异族原子所包围。



GaAs的晶格常数为0.564nm , 密度为 $5.3 \times 10^{-3} \text{ kg/cm}^3$;

GaAs在室温下的禁带宽度为1.43eV

GaAs熔点是1238°C ;

GaAs的折射率是4.025(0.55 μm);



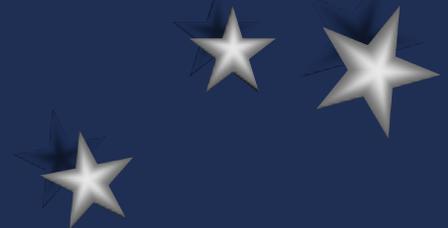
二、本征半导体和杂质半导体



1、什么是半导体？

在上一节中，我们从电子填充能带的情况说明了什么是半导体。

半导体是一种具有特殊导电性能的功能材料，其电阻率介于 10^{-4} 到 10^{10} 欧姆·厘米之间，介于金属导体和绝缘体之间。半导体的导电性质可以随着材料的纯度、温度及其它外界条件（如光照）的不同而变化。



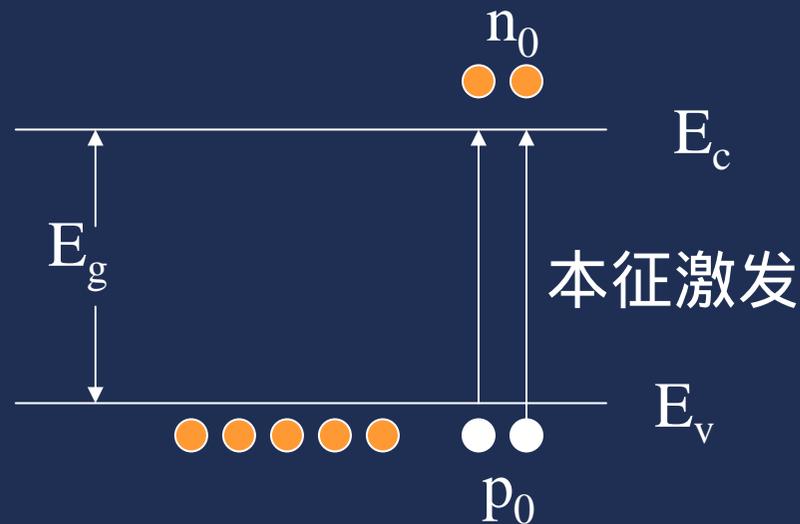
2、本征半导体

所谓本征半导体就是一块没有杂质和缺陷的半导体。在绝对零度时，价带中所有量子态都被电子占据，而导带中所有量子态都是空的。当温度大于零度时，就会有电子从价带由于本征激发跃迁至导带，同时在价带中产生空穴。由于电子和空穴是成对产生的，导带中电子的浓度 n_0 应等于价带中空穴的浓度 p_0 ，即有： $n_0=p_0$ 。



$$n_0 = p_0 = (N_c N_v)^{1/2} \exp(-E_g/2kT) = n_i$$

n_i 称为本征载流子浓度



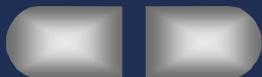
N_c 、 N_v 是导带底和价带顶的有效状态密度；

k 是波耳兹曼常数；

T 为温度；

E_g 是禁带宽度；

(详细推导请参阅刘恩科等所编的“半导体物理学”)



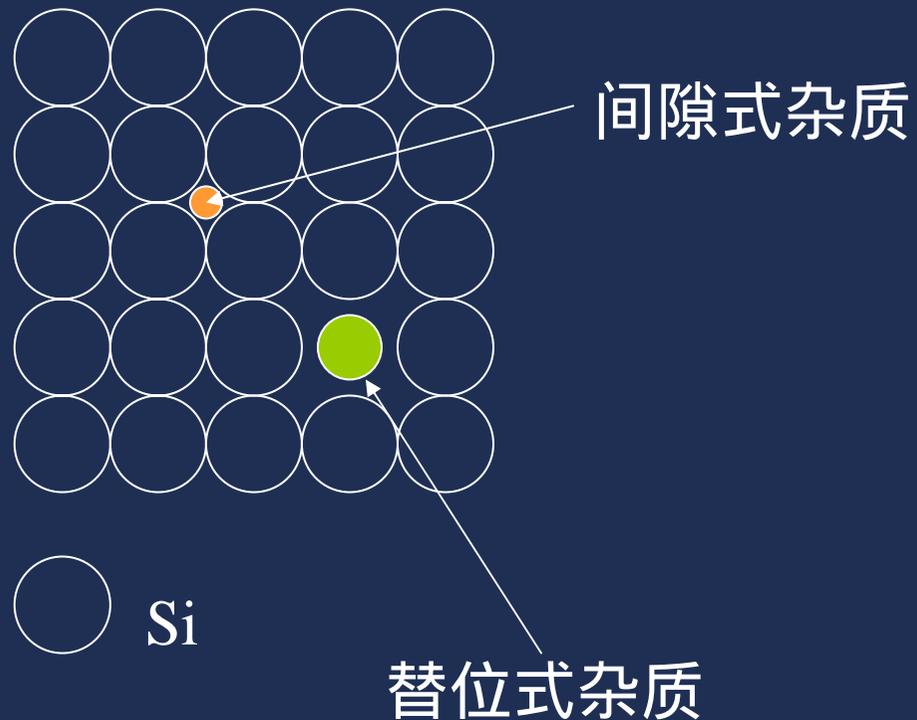
3、杂质半导体

在实际应用的半导体材料晶格中，总是存在着偏离理想情况的各种复杂现象。包括存在各种杂质和缺陷。实践表明：半导体的导电性可以通过掺入适量的杂质来控制，这是半导体能够制成各种器件的重要原因。例如对本征半导体硅（Si）掺入百万分之一的杂质，其电阻率就会从 10^5 欧姆·厘米下降到只有几个欧姆·厘米。

以下我们以Si中杂质为例来介绍半导体中杂质的作用。



以硅为例：杂质原子进入半导体硅中，只可能以两种方式存在。

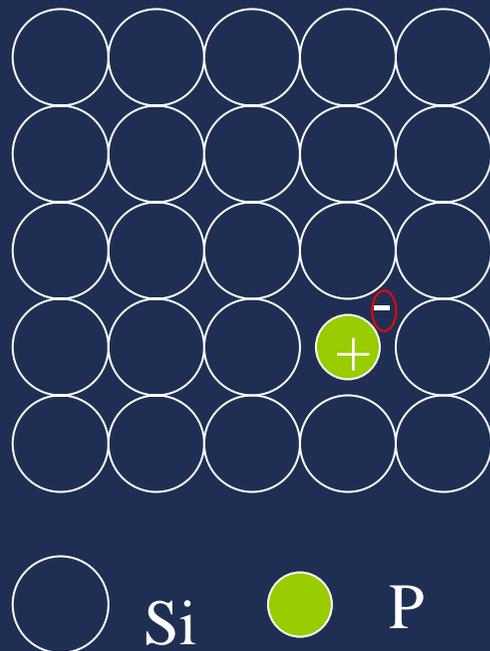


一种方式是杂质原子位于晶格原子间的间隙位置，称为间隙式杂质；另一种方式是杂质原子取代晶格原子而位于晶格处，称为替位式杂质。

间隙式杂质一般比较小；而形成替位式杂质时，要求替位式杂质原子的大小与被取代的晶格原子的大小比较接近。如；III、V族元素在Si晶体中都是替位式杂质。

施主杂质、施主能级

下面讨论硅中掺磷(P)的情况：



当一个磷原子占据了硅原子的位置，由于磷原子有五个价电子，其中四个与周围四个硅原子形成共价键，还剩余一个价电子。同时，磷原子所在处也多余一个正电荷。所以磷原子替代硅原子后，其效果是形成一个正电中心 P^+ 和一个多余的价电子。这个多余的价电子就束缚在正电中心 P^+ 周围。

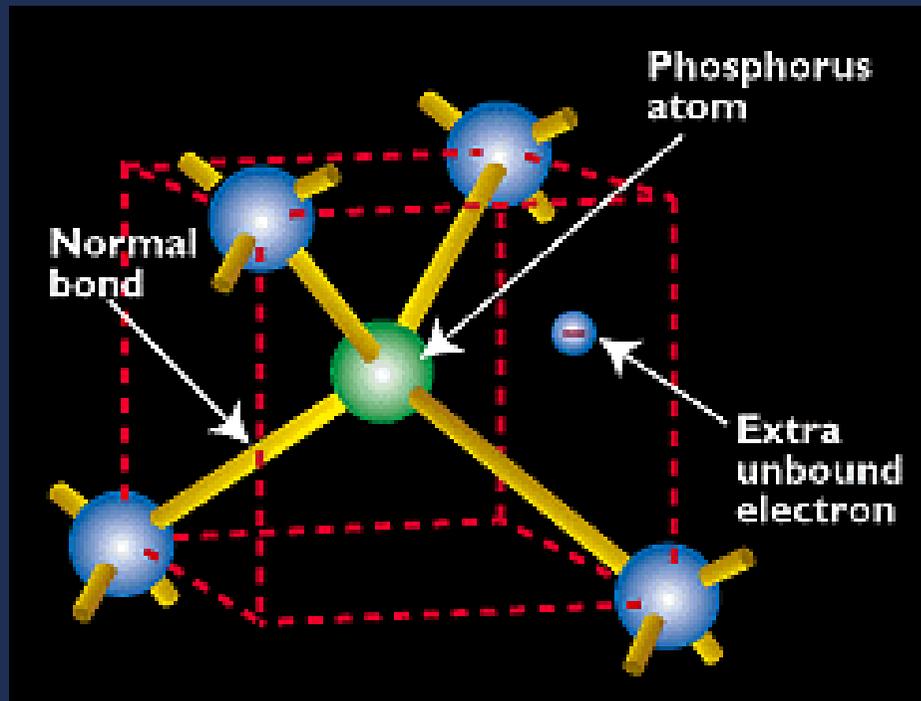


杂质电离

在正电中心周围的那个多余的价电子受到的束缚作用比共价键的束缚作用弱得多，只要很少的能量就可以使它挣脱束缚成为导电电子在晶格中自由运动。这时，磷原子就成为少了一个价电子的磷离子(P^+)，它是一个不可移动的正电中心。上述电子脱离杂质原子束缚成为导电电子的过程称为杂质电离；使这个多余的价电子挣脱束缚成为导电电子所需要的能量称为杂质电离能。用 ΔE_D 表示，实验测量表明：V族杂质元素在硅中的电离能很小，约为0.04-0.05eV。



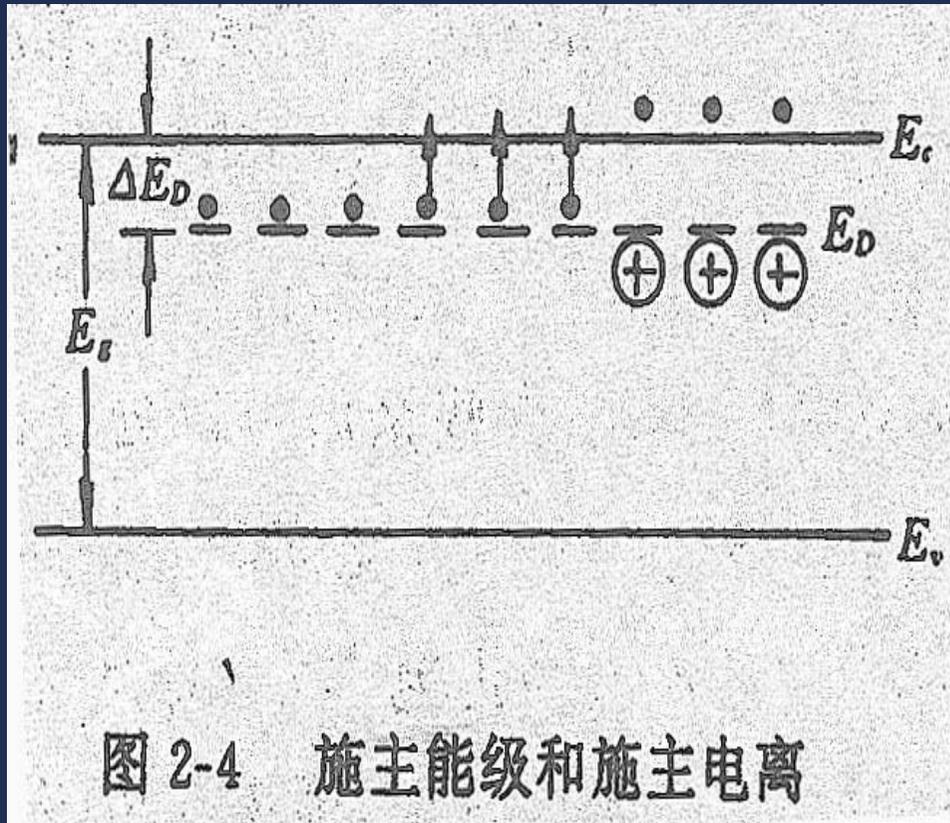
V族杂质在硅中



电离时，能够释放电子而产生导电电子并形成正电中心，称它们是**施主杂质**或**n型杂质**。它释放电子的过程叫做**施主电离**。施主杂质未电离时是中性的，称为**束缚态**或**中性态**，电离后成为正电中心，称为**离子化态**。



施主杂质的电离过程，也可以用能带图表示



将被施主杂质束缚的电子的能量状态称为**施主能级**，记为 E_D 。当电子得到能量 ΔE_D 后就从施主的束缚态跃迁到导带成为导电电子，所以 E_D 比导带底 E_c 低，并且由于 $\Delta E_D \ll E_g$ ，所以施主能级位于离导带底很近的禁带中。

在纯净的半导体中掺入杂质，杂质电离后，导带中的导电电子增多，增强了半导体的导电能力。通常把主要依靠导带电子导电的半导体称为**电子型或n型半导体**。

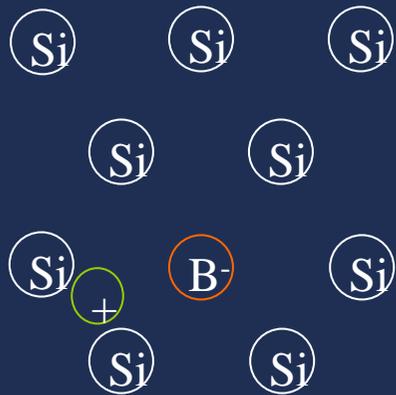
在n型半导体中：电子浓度 n 》空穴浓度 p $np=n_i^2$

电子是多数载流子，简称多子，
空穴是少数载流子，简称少子。



受主杂质、受主能级

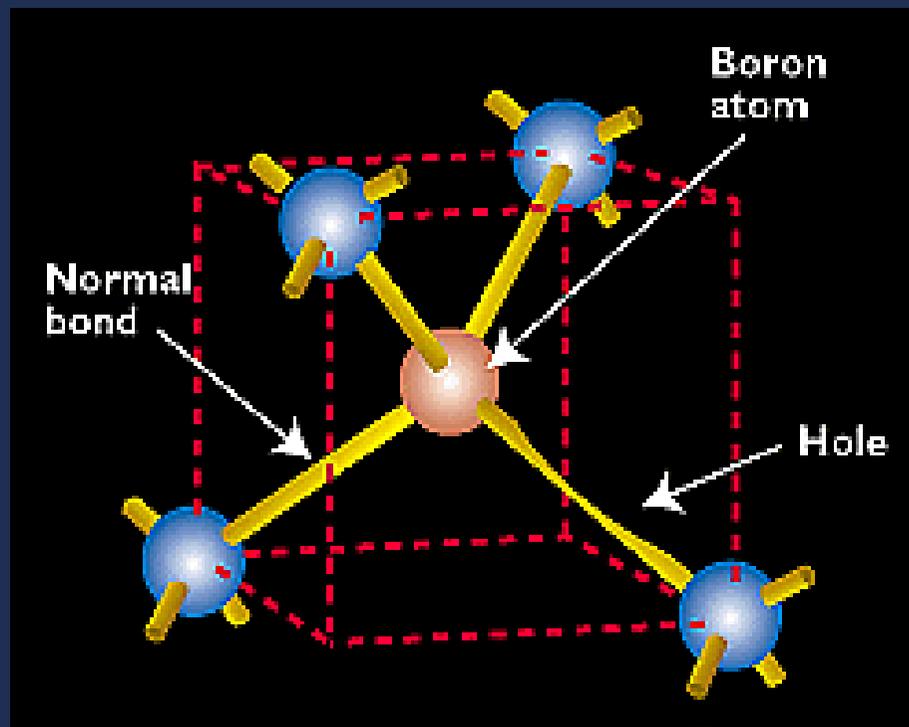
下面讨论硅中掺硼(B)的情况：



当一个硼原子占据了硅原子的位置，由于磷原子有三个价电子，当它与周围四个硅原子形成共价键时，还缺少一个价电子，必须从别处的硅原子中夺取一个价电子。于是，在硅晶体的共价键中产生了一个空穴。同时，硼原子接受一个电子后成为带负电的硼离子(B⁻)，称为负电中心。所以硼原子替代硅原子后，其效果是形成一个负电中心B⁻和一个空穴。



带负电的硼离子和带正电的空穴之间有静电引力作用，所以这个空穴受到硼离子的束缚，在硼离子附近运动。不过，这种束缚是很弱的，只需很少的能量就可以使空穴挣脱束缚成为在晶体的共价键中自由运动的导电空穴。而硼原子成为多一个价电子的硼离子，是一个不可移动的负电中心。



因为III族杂质在硅中能够接受电子而产生导电空穴，并形成负电中心，所以称它们为受主杂质或p型杂质。空穴挣脱受主杂质束缚的过程称为受主电离。受主杂质未电离时是中性的，称为束缚态或中性态。电离后成为负电中心，称为受主离子化态。

受主杂质的电离过程也可以用能带图表示。

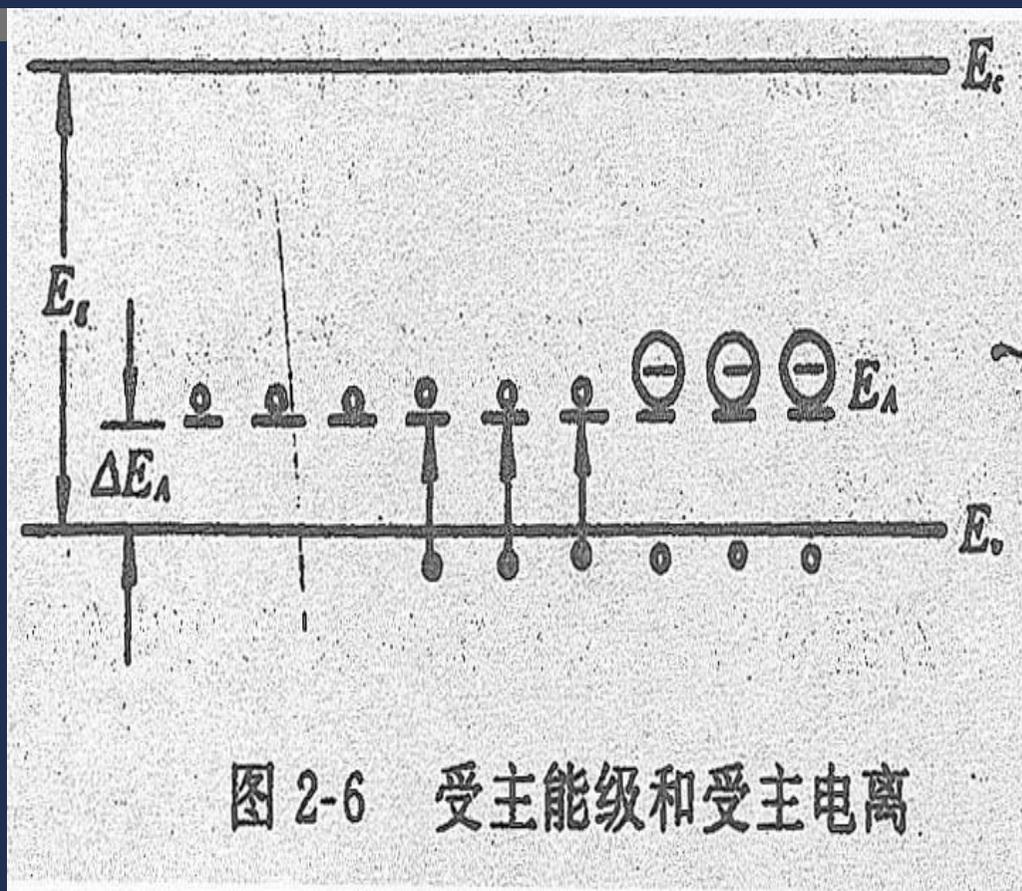


图 2-6 受主能级和受主电离

(能带图中空穴的能量是越向下越高)

将被受主杂质束缚的空穴的能量状态称为受主能级，记为 E_A 。当空穴得到能量 ΔE_A 后就从受主的束缚态跃迁到价带成为导电空穴，所以 E_A 比价带顶 E_v 低，并且由于 $\Delta E_A \ll E_g$ ，所以受主能级位于离价带顶很近的禁带中。

在纯净的半导体中掺入受主杂质后，受主杂质电离，使价带中的导电空穴增多，增强了半导体的导电能力。通常把主要依靠空穴导电的半导体称为空穴型或 p 型半导体。

对于 p 型半导体：空穴浓度 $p \gg$ 电子浓度 n ； $np = n_i^2$

空穴是多数载流子，简称多子，
电子是少数载流子，简称少子。



总之，根据对导电性的影响，半导体中的杂质又可分为两种类型。当杂质能级能提供电子时（施主杂质），半导体主要靠杂质电离后提供的电子导电，这种半导体称为n型半导体；另一种杂质可以提供禁带中空的能级（受主杂质），因而价带中有些电子可以激发到受主能级上而在价带中产生大量空穴，这种半导体称为p型半导体，其主要靠空穴导电。

杂质补偿原理 --- 当半导体中同时掺入施主和受主杂质时？



4、费米能级

在一定温度下，半导体中的大量电子不停地作无规则热运动，从一个电子来看，它所具有的能量时大时小，经常变化。但是，从大量电子的整体来看，在热平衡状态下，电子按能量大小具有一定的统计分布规律性，即电子在不同能量的量子态上统计分布几率是一定的。

根据量子统计理论，服从泡利不相容原理的电子遵循费米统计律。



费米分布函数

对于能量为E的一个量子态被一个电子占据的几率f(E)为：

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]}$$

f(E)称为电子的费米分布函数，它是描写热平衡状态下，电子在允许的量子态上如何分布的一个统计分布函数。式中k是波耳兹曼常数，T是绝对温度。

E_F 称为**费米能级或费米能量**，它和温度、半导体材料的导电类型、杂质的含量以及能量零点的选取有关。 E_F 是一个很重要的物理参数，只要知道了 E_F 的数值，在一定温度下，电子在各量子态上的统计分布就完全确定。

费米分布函数的特性

当 $T=0\text{K}$ 时：

若 $E < E_F$, 则 $f(E)=1$

若 $E > E_F$, 则 $f(E)=0$

即在绝对零度时，能量比费米能量小的量子态被电子占据的几率是百分之百，因而这些量子态上都有电子；而能量比 E_F 大的量子态，被电子占据的几率是零，因而这些量子态上都没有电子，是空的。故在绝对零度时，费米能级 E_F 可看成量子态是否被电子占据的一个界限。



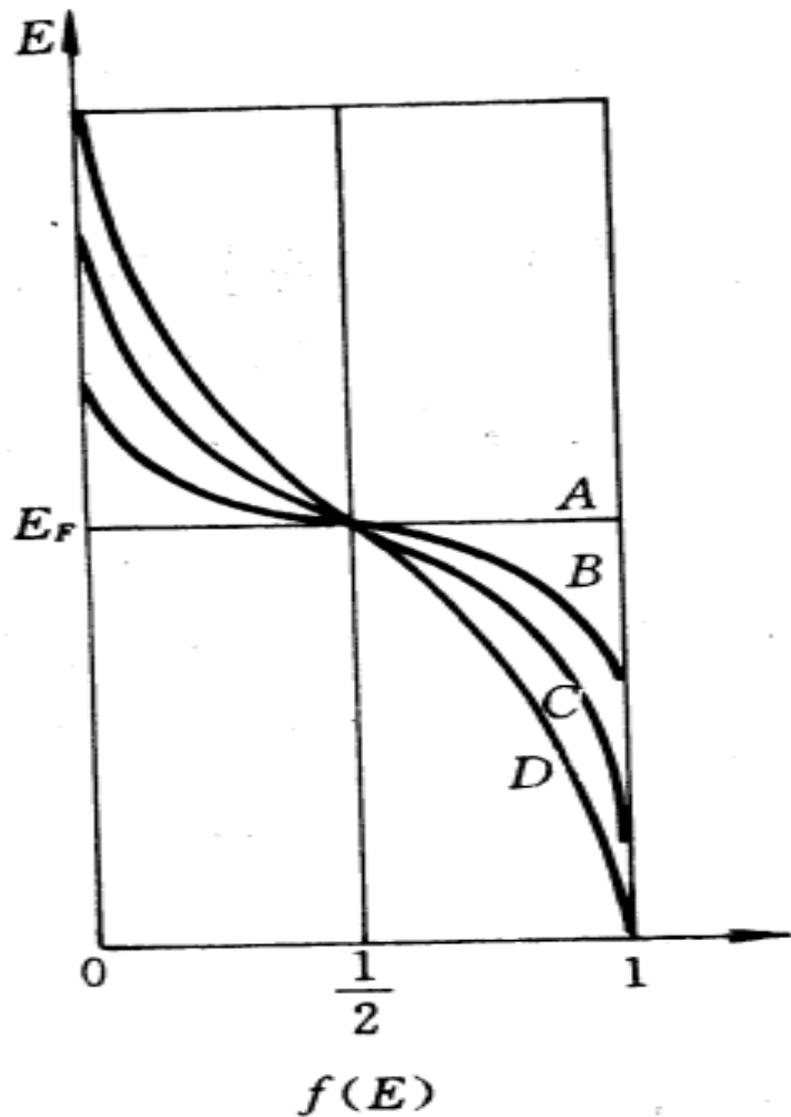


图 3-3 费米分布函数与温度关系曲线

当 $T > 0K$ 时：

若 $E < E_F$, 则 $f(E) > 1/2$

若 $E = E_F$, 则 $f(E) = 1/2$

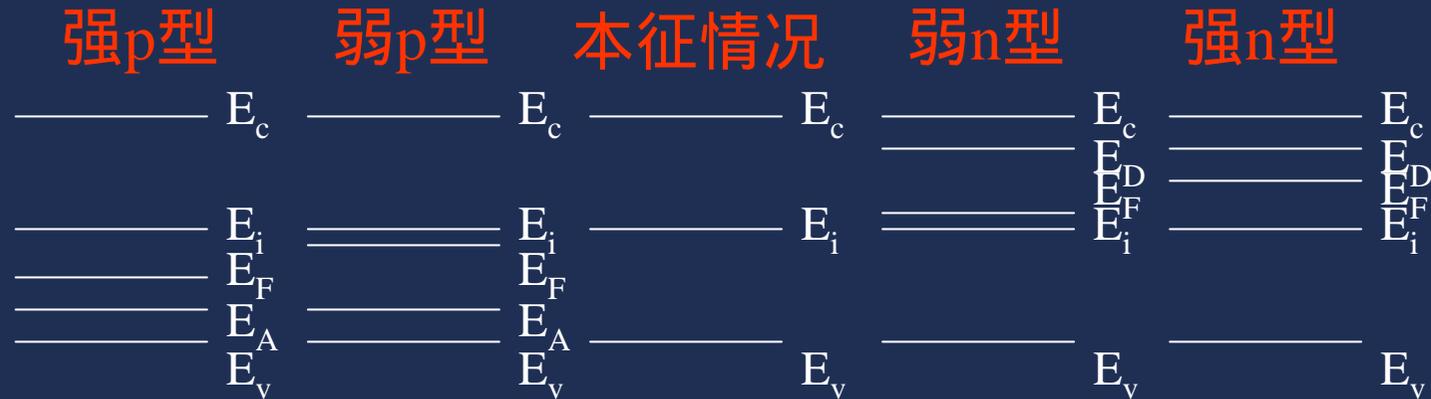
若 $E > E_F$, 则 $f(E) < 1/2$



上述结果说明：当系统的温度高于绝对零度时，如果量子态的能量比费米能级低，则该量子态被电子占据的几率大于百分之五十；若量子态的能量比费米能级高，则该量子态被电子占据的几率小于百分之五十。因此，费米能级是量子态基本上被电子占据或基本上是一个空的一个标志。而当量子态的能量等于费米能级时，则该量子态被电子占据的几率是百分之五十。



下图表示了五种不同掺杂情况的半导体的费米能级位置：
从左到右，由强p型到强n型，费米能级 E_F 位置逐渐升高。



在强p型中，导带中电子最少，价带中电子也最少，所以可以说，强p型半导体中，电子填充能带的水平最低， E_F 也最低。弱p型中，导带和价带电子稍多，能带被电子填充的水平也稍高，所以 E_F 也升高了。无掺杂，导带和价带中载流子数一样多，费米能级在禁带中线附近。弱n型，导带及价带电子更多了，能带被填充水平也更高， E_F 升到禁带中线以上，到强n型，能带被电子填充水平最高， E_F 也最高。



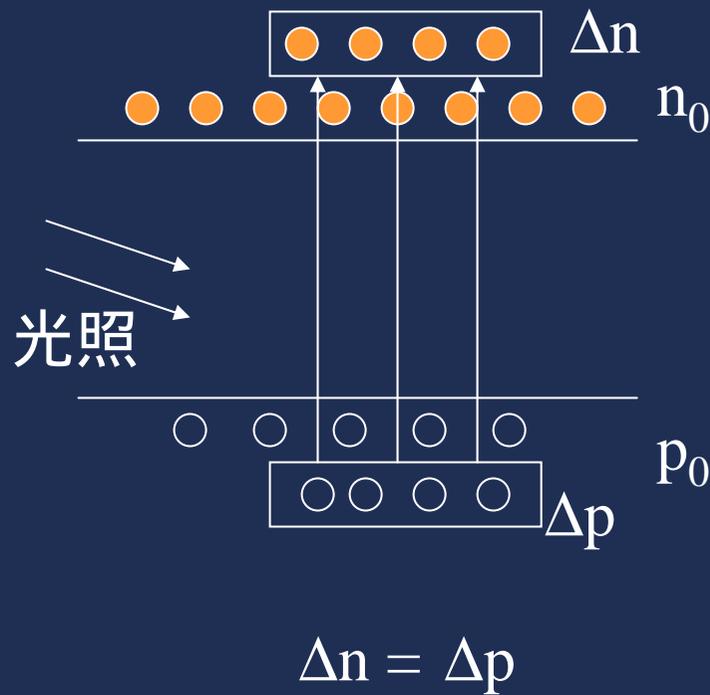
准费米能级

前面我们介绍的都是处于热平衡状态的半导体，在一定温度下，载流子浓度是一定的。这种处于热平衡状态下的载流子浓度，称为平衡载流子浓度。

半导体的热平衡状态是相对的，有条件的。如果对半导体施加外界的作用，破坏了热平衡条件，这就使它处于与热平衡状态相偏离的状态，称为非平衡状态。处于非平衡状态的半导体，其载流子浓度不再是 n_0 和 p_0 ，可以比它们多出一部分。比平衡状态多出的这部分载流子称为非平衡载流子，有时也称为过剩载流子。



例如：在一定温度下，当没有光照时，一块n型半导体中电子和空穴浓度分别是 n_0 和 p_0 ，且 $n_0 > p_0$ 。



当用适当波长的光照射该半导体，只要光子的能量大于半导体的禁带宽度，那么，光子就能把价带电子激发到导带上去，产生电子-空穴对，使导带比平衡时多出一部分电子 Δn ，价带比平衡时多出一部分空穴 Δp ， Δn 和 Δp 就是非平衡载流子浓度。

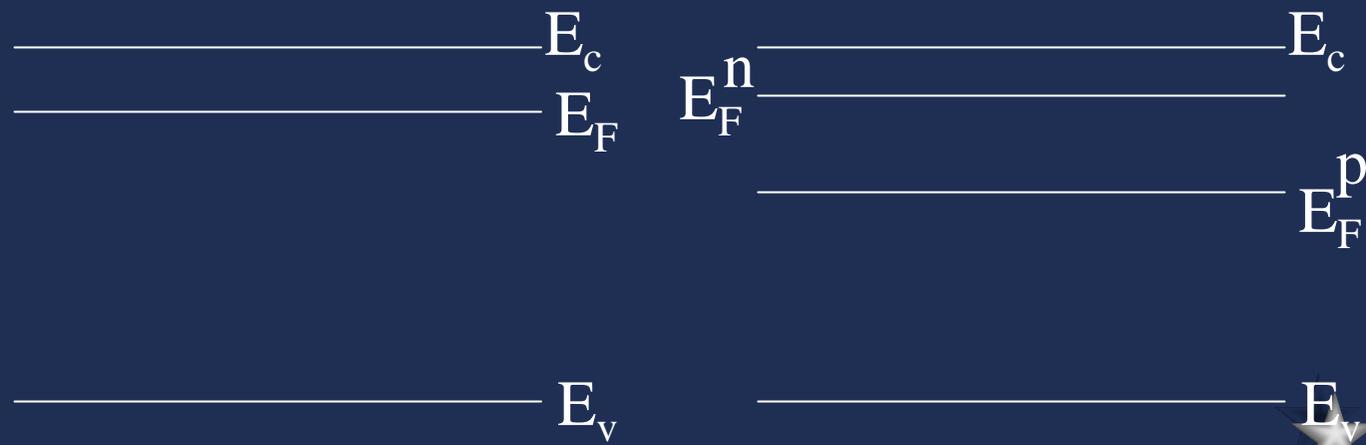


半导体中的电子系统处于热平衡状态时，在整个半导体中有统一的费米能级，电子和空穴都用它来描写。统一的费米能级是热平衡状态的标志。

当外界的作用破坏了热平衡，使半导体处于非平衡状态时，就不存在统一的费米能级。因为电子系统的热平衡是通过热跃迁实现的。在一个能带范围内，热跃迁十分频繁，极短时间内就能导致一个能带内的热平衡。然而，电子在两个能带之间，例如导带和价带之间的热跃迁就稀少得多，因为中间还隔着禁带。



当半导体的平衡态遭到破坏而存在非平衡载流子时，可以认为，分别就导带和价带中的电子讲，它们各自基本上处于平衡态，而导带和价带之间处于不平衡状态。因而费米能级和统计分布函数对导带和价带各自仍然适用，可以分别引入导带费米能级和价带费米能级，它们都是局部的费米能级，称为“准费米能级”。



热平衡时的费米能级

n型半导体的准费米能级



在非平衡状态时，导带和价带的不平衡就表现在它们的准费米能级是不重合的。导带的准费米能级也称为电子的准费米能级，相应地，价带的准费米能级称为空穴准费米能级，分别用 E_F^n 和 E_F^p 表示。

一般在非平衡时，往往总是多数载流子的准费米能级和平衡态的费米能级偏离不多，而少数载流子的准费米能级则偏离较大。

电子和空穴的准费米能级偏离的大小反映了半导体偏离热平衡状态的程度。它们偏离越大，说明不平衡情况越显著；两者靠得越近，则说明越接近平衡态，两者重合时，形成统一的费米能级，半导体处于平衡态。因此引入准费米能级，可以形象地了解非平衡态的情况。



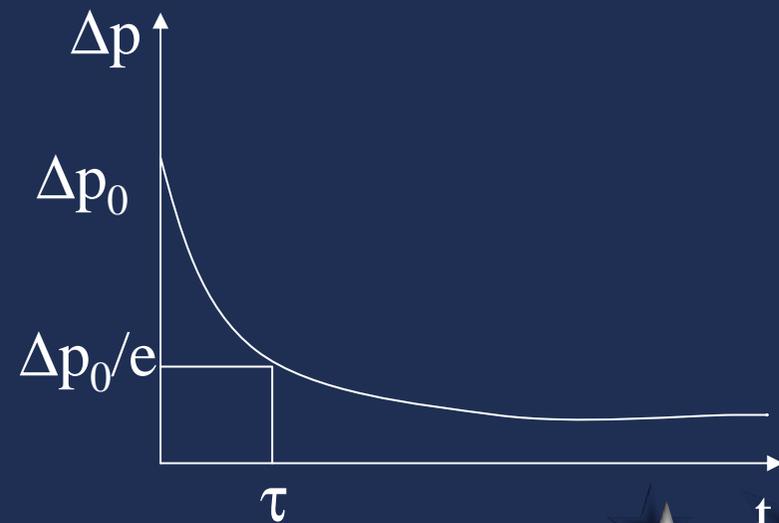
非平衡载流子的复合

实验证明，当产生非平衡载流子的外部作用撤除后，产生的非平衡载流子并不能一直存在下去，它们要逐步消失。最后，载流子浓度恢复到平衡时的值。也就是说，原来激发到导带的电子又回到价带，电子和空穴又成对地消失了。这种在产生非平衡载流子的外部作用撤除后，由于半导体的内部作用使过剩载流子消失，系统从非平衡态恢复到平衡态的过程称为非平衡载流子的复合。



通过研究光照停止后，非平衡载流子浓度随时间变化的规律。人们发现：非平衡载流子并不是立刻全部消失，而是有一个过程。即它们在导带和价带中有一定的生存时间。非平衡载流子的平均生存时间称为非平衡载流子的寿命，用 τ 表示。显然， $1/\tau$ 就表示单位时间内非平衡载流子的复合几率，而单位时间在单位体积内净复合消失的电子-空穴对数，也就是非平衡载流子的复合率，就等于 $\Delta p/\tau$ 。

可以推出：非平衡载流子浓度在复合过程中随时间按指数规律衰减。



值得指出的是，复合过程并不是在产生非平衡载流子的外部作用撤除后才有的，从微观角度考虑，复合过程在半导体内部是一直不停地进行着的。