

第三讲 半导体的光电导

还记得在第一讲中早期体现半导体性质的四个实验观测吗？

--- 其中两个都直接和光照相关，而整流现象还导致了早期光伏器件的出现.....

一、硅是半导体吗？



当N个硅原子形成晶体，每个能带容纳的电子数

1s能带： N个能级 2N个电子 (满带)

2s能带： N个能级 2N个电子 (满带)

2p能带： 3N个能级 6N个电子 (满带)

3s能带： N个能级 2N个电子 (满带)

3p能带： 3N个能级 6N个电子 (未填满，只有2N个3p电子)

Si 是良导体

一、硅是半导体吗？

解决这一问题的是美国科学家Pauling的贡献

当时，对碳原子的电子结构物理学家和化学家存在矛盾：



物理学家认为：基于原子光谱研究结果，碳原子3s和3p电子处在不同的能级中，只有最外层的两个电子能参与成键，因此碳的原子价应该是2；

化学家发现：碳为别的原子提供4个化学键，这4个化学键保持几乎相同的长度和强度，处在一个四面体的四个角上，如 CH_4 ；

一、硅是半导体吗？

直到1930年，一位美国青年物理学家斯莱特发现，如果对薛定谔方程进行一些简化，可以较好地描述碳原子的四个成键电子。在这个结果的鼓舞下，Pauling通过简化，在1930年底发现可以用两个碳原子亚层的波函数合并为一个新的数学描述形式，而形成的四个相同的轨道正好以精确的角度构成一个四面体。相关论文在1931年发表在JACS（美国化学学会学报）上。



sp^3 轨道杂化理论

一、硅是半导体吗？

金刚石结构s、p态轨道杂化重新组合

基于泡林与斯莱特提出的理论，认为2s中有一个电子转移到2p轨道上形成4个价电子和化学键。这四个化学键实际上是以s态和p态波函数的线性组合为基础形成的，即发生了所谓的“轨道杂化”。

$$\phi_1 = 1/2(\phi_s + \phi_{px} + \phi_{py} + \phi_{pz})$$

$$\phi_2 = 1/2(\phi_s + \phi_{px} - \phi_{py} - \phi_{pz})$$

$$\phi_3 = 1/2(\phi_s - \phi_{px} + \phi_{py} - \phi_{pz})$$

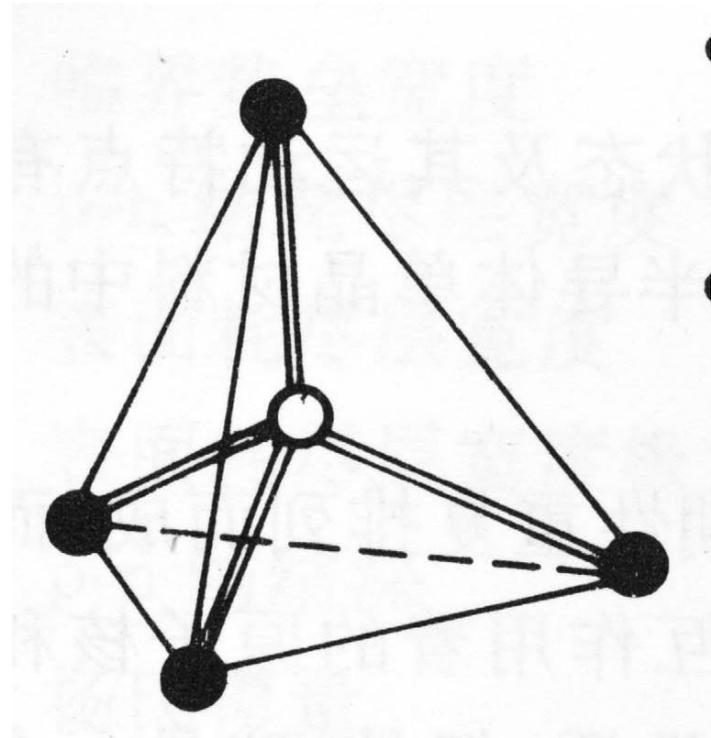
$$\phi_4 = 1/2(\phi_s - \phi_{px} - \phi_{py} + \phi_{pz})$$

发生轨道杂化后形成的四个新轨道是由原子的s、 p_x 、 p_y 和 p_z 态叠加而成，称为 sp^3 杂化轨道。

一、硅是半导体吗？

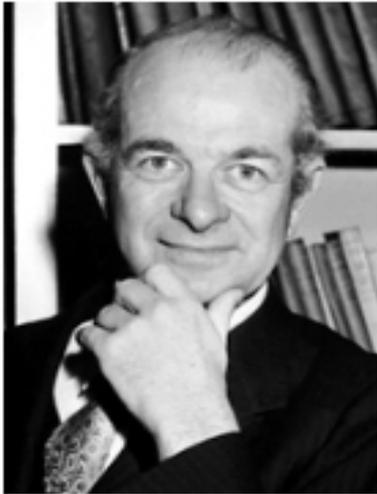
根据这一理论，就可以说明硅不是金属，确实是**半导体**！

硅、锗的晶体结构属于金刚石结构。在这种结构的共价晶体中，共价键并不是以孤立原子的波函数为基础形成的，而是以 sp^3 杂化轨道为基础形成的。



一、硅是半导体吗？

The Nobel Prize in Chemistry 1954



Linus Carl Pauling

Prize share: 1/1

唯一一位先后两次单独
获得诺贝尔奖的科学家

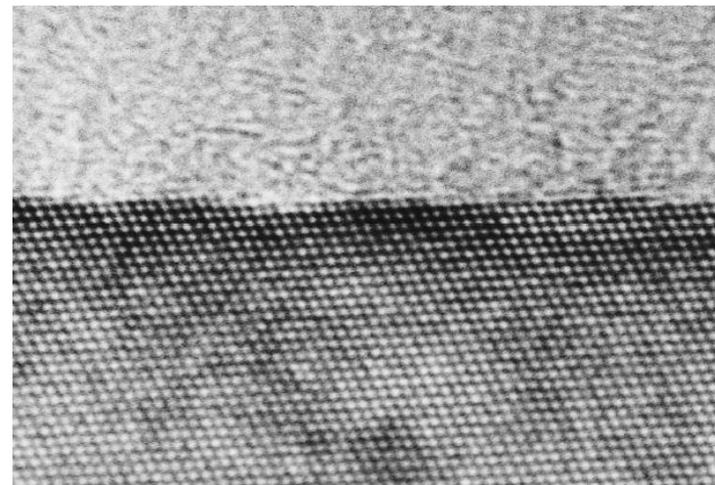
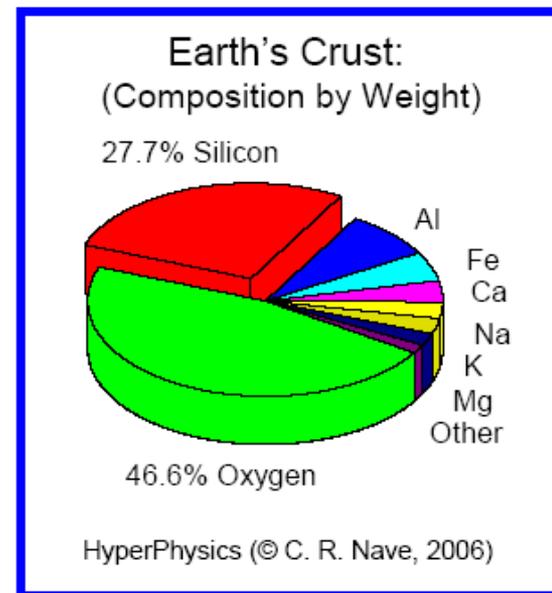
The Nobel Prize in Chemistry 1954 was awarded to Linus Pauling

"for his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances".

一、硅是半导体吗？

Si在地壳中含量有25.8%，相对于Ge有以下优点：

1. 工作温度高(带隙大);
2. 氧化特性好;
3. 表面张力大,比重小;
4. 其他如结晶性能,欧姆接触性质好;



Electron Microscopy (TEM) of SiO₂ on Si

一、硅是半导体吗？

表 1.1 周期表中用作半导体的元素

	II 族	III 族	IV 族	V 族	VI 族
第 2 周期		B	C	N	
第 3 周期		Al	Si	P	S
第 4 周期	Zn	Ga	Ge	As	Se
第 5 周期	Cd	In		Sb	Te

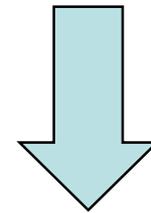
二、光吸收和光电导

1873年，W. Smith在Nature杂志上发表了题为“Effect of light on Selenium during the passage of an electric current”的论文。

*EFFECT OF LIGHT ON SELENIUM DURING THE PASSAGE OF AN ELECTRIC CURRENT.**

BEING desirous of obtaining a more suitable high resistance for use at the Shore Station in connection with my system of testing and signalling during the submersion of long submarine cables, I was induced to experiment with bars of selenium, a known metal of very high resistance. I obtained several bars varying in length from 5 to 10 centimetres, and of a diameter from 1 to $1\frac{1}{2}$ millimetres. Each bar was hermetically sealed in a glass tube, and a platinum wire projected from each end for the purpose of connection.

他发现材料的电阻会随着光照强度的变化而变化。



半导体的光电导效应

W. Smith, Nature (1873)303

二、光吸收和光电导

半导体的光吸收在能带论的概念建立起来后，就很容易理解这个现象了。

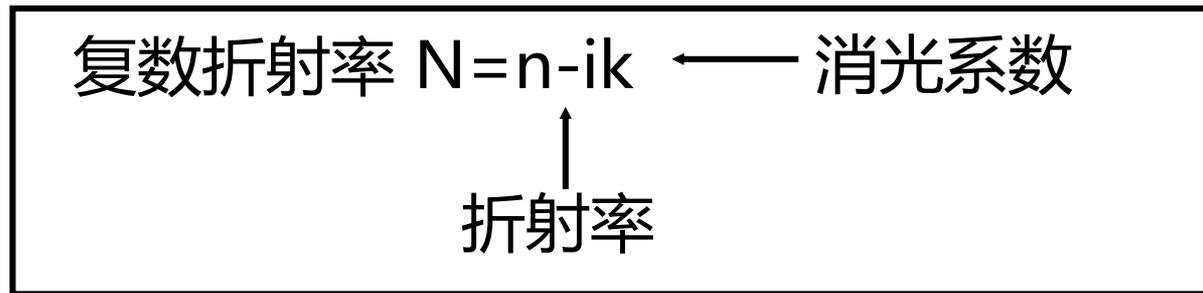
根据麦克斯韦电磁波理论，光波也是电磁波，在不带电的各向同性的导电媒质中沿x方向传播时，其电场强度E 满足以下方程：

$$E_y = E_0 \exp(-\omega kx/c) \exp[i\omega (t - nx/c)]$$

这说明，光在媒质中传播时，是以 c/n 的速度沿x方向传播，其振幅按 $\exp(-\omega kx/c)$ 的形式下降。

二、光吸收和光电导

这里， n 是通常的**折射率**，而 k 则是表征光能衰减的参量，称为**消光系数**。

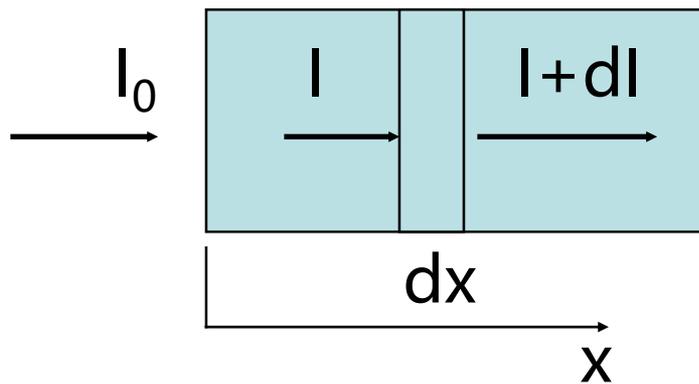


同样，可以推导出光波的磁矢量也是按 $\exp(-\omega kx/c)$ 规律衰减的。因此，光强将按 $\exp(-2\omega kx/c)$ 衰减。即：

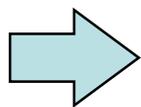
$$I = I_0 \exp(-2 \omega kx/c)$$

二、光吸收和光电导

实验上用透射法测定光的衰减时，发现媒质中光的衰减与光强度成正比，引入比例系数 α ，得



$$dI/dx = -\alpha I$$



$$I = I_0 \exp(-\alpha x)$$

式中 α 是和光强度无关的比例系数，称为媒质的**吸收系数**。

二、光吸收和光电导

α 物理意义是： α 相当于某波长的光在媒质中传播 $1/\alpha$ 距离时能量减弱到原来能量的 $1/e$ 。一般用吸收系数的倒数 $1/\alpha$ 来表征该波长的光在材料中的透入深度。

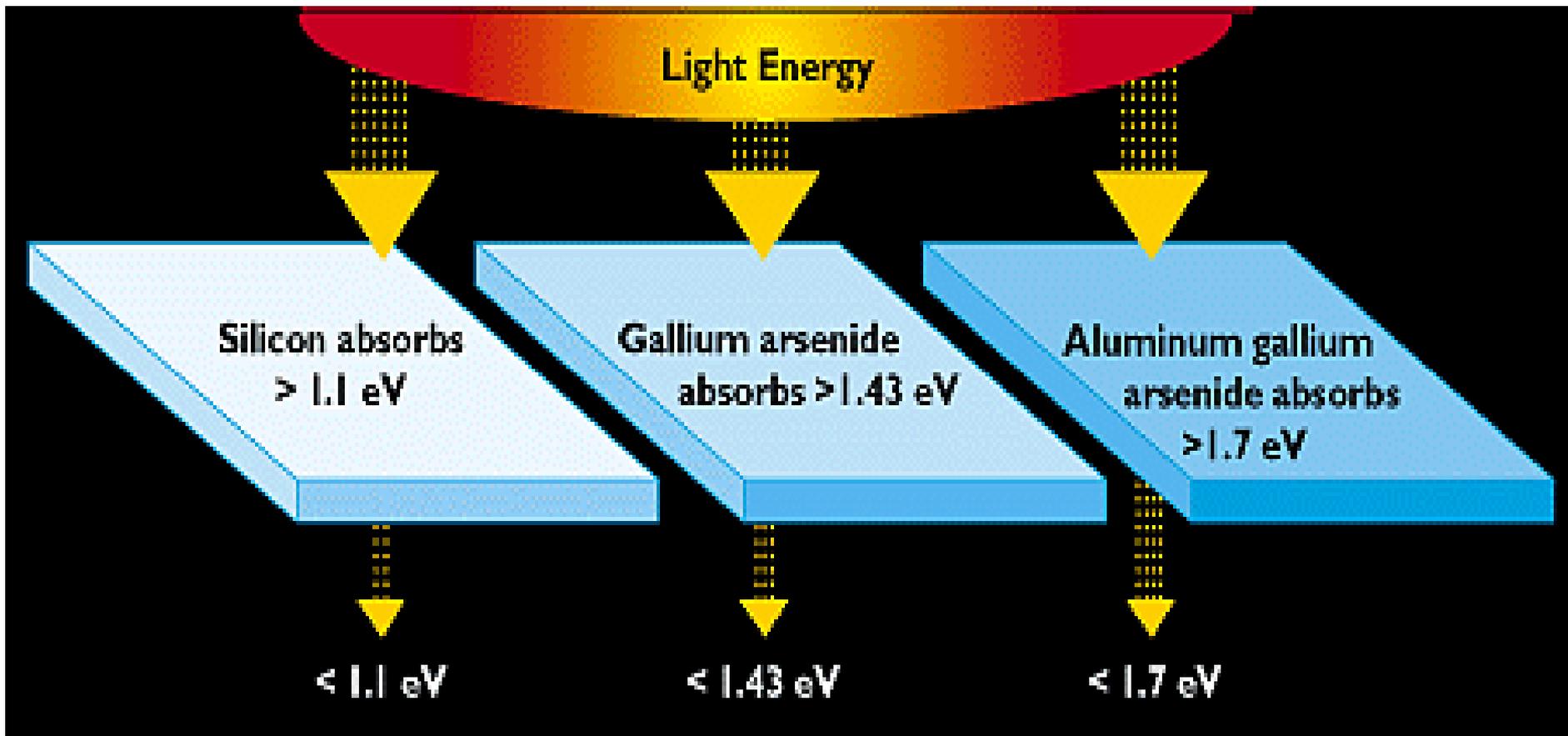
根据比较，可得吸收系数与波长 λ 以及消光系数 k 的关系

$$\alpha = 2 \omega k / c = 4\pi k / \lambda$$

光在半导体材料中传播时，光的能量衰减意味着材料对光有吸收作用 - 光吸收

对于半导体材料，当一定波长的光照射它时，价带电子吸收足够的能量，从价带跃迁入导带的这一本征跃迁是半导体研究中最重要光吸收过程。

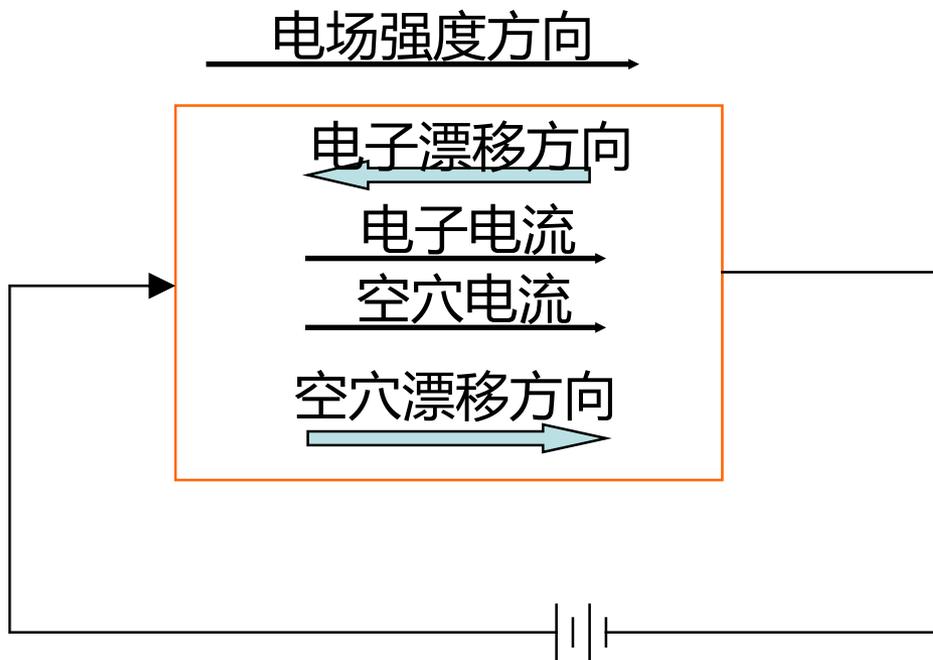
二、光吸收和光电导



Photons with energy greater than the band gap may be absorbed to create free electrons. Photons with energy less than the band gap pass through the material or create heat.

二、光吸收和光电导

前面已说过，对一块均匀的半导体，导带电子和价带空穴都对导电有贡献。



半导体中总电流密度应该是电子电流密度 J_n 和空穴电流密度 J_p 之和。

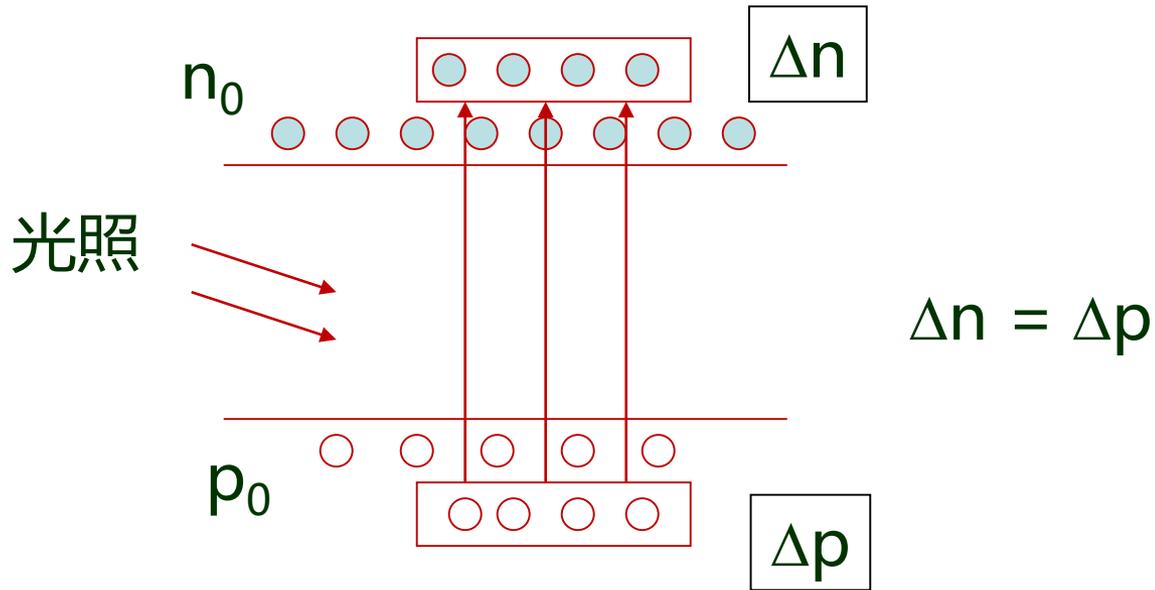
$$J = J_n + J_p = (nq\mu_n + pq\mu_p)E$$

无光照时，半导体的暗电导率应该是 $\sigma_0 = n_0q\mu_n + p_0q\mu_p$

其中 q 是电子电量， n_0 和 p_0 为平衡载流子浓度， μ_n 和 μ_p 分别是电子和空穴迁移率。

二、光吸收和光电导

光照情况 ($h\nu \geq E_g$)



$$\sigma_p = nq\mu_n + pq\mu_p$$

$$\sigma_p = \sigma_0 + \Delta\sigma$$

$$\Delta\sigma = q(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p)$$

$\Delta n, \Delta p$: 过剩载流子/非平衡载流子浓度
 σ_p : 光电导率

二、光吸收和光电导

因此，当用适当波长的光（例如： $\lambda < \lambda_0$ 的光）照射半导体时，由于强烈的光吸收作用，在半导体中将会出现非平衡载流子，而载流子浓度的增大必然使样品电导率增大，这种由光照引起的半导体电导率增加的现象称为**光电导**。我们下面主要讨论由于本征吸收引起的光电导，称为**本征光电导**。

二、光吸收和光电导

在光照下，产生了附加光电导

$$\Delta \sigma = q(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p)$$

$$\sigma_p = \sigma_0 + \Delta \sigma > \sigma_0$$

这就解释了Smith观测到的现象，半导体材料的电阻与光照相关，在光照下，其电阻比无光照射时要小得多。

我们可以推出光电导的相对值

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma_0} = \frac{\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p}{n_0 \mu_n + p_0 \mu_p}$$

考虑到本征光电导 $\Delta n = \Delta p$ ，引入 $b = \mu_n / \mu_p$ ，得

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma_0} = \frac{(1+b) \Delta n}{n_0 b + p_0}$$

半导体的光电导效应 – 内光电效应，有什么用吗？

三、光敏电阻

本征光电导的光谱分布

大量实验证明，半导体光电导的强弱与照射光的波长有密切关系。所谓光电导的光谱分布，就是指对应于不同的波长，光电导响应灵敏度的变化关系。一般以波长为横坐标，以相等的入射光能量（或相等的入射光子数）所引起的光电导相对大小为纵坐标，就得到光电导的光谱分布曲线。

一般说，本征光电导的光谱分布都有一个长波限（有时也称为“截止”波长）。这是由于能量小的光子不足以使价带电子跃迁到导带，因而不能引起光电导。和本征吸收限的测量一样，本征光电导分布长波限也可用来确定半导体材料的禁带宽度。但因为光电导分布曲线的下降不是竖直的，所以不能肯定长波限的确切数值，一般选定光电导下降到峰值的 $1/2$ 的波长为长波限。

三、光敏电阻

在光谱分布图中，有“等量子”和“等能量”的区别。说明这些光谱曲线中不同波长所用的光强标准不同。

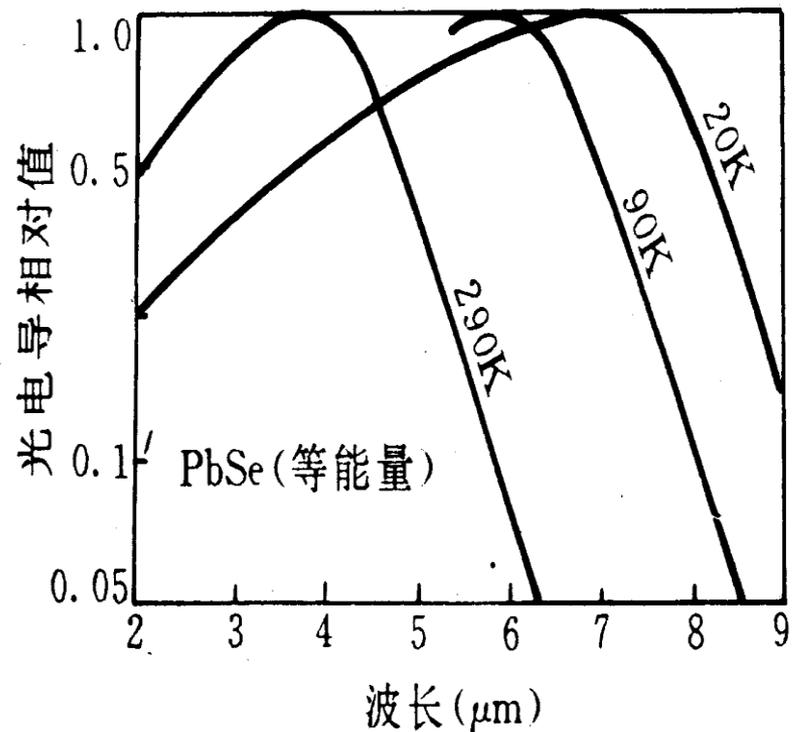
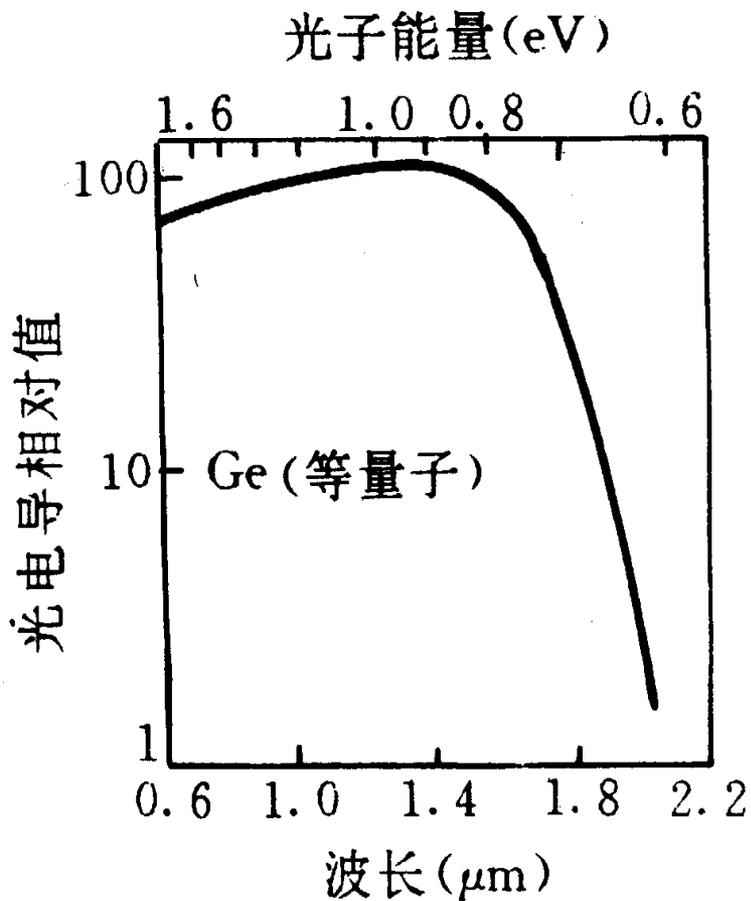


图 10-20 本征光电导的光谱分布曲线

第三讲 课后研讨题

- 1、请调研一种光敏电阻器件，它可以应用在哪里？
- 2、读一下Pauling的传记并介绍给大家；
- 3、光探测器有哪几种类型？选择两种进行说明和比较各自优缺点。