



华南师范大学

Institute of Advanced Material(IAM)

Academy of Advanced Optoelectronics  
South China Normal University

# 《光电材料与器件》

## Optoelectronic materials and devices

先进材料研究所

Institute for Advanced material (IAM)

华南师范大学先进光电子研究院

Academic of Advanced Optoelectronics (AOE), South China Normal University

Fall 2024



- 1 半导体物理基础
- 2 光生伏特效应
- 3 金属-半导体接触和MIS结构
- 4 太阳能电池结构及性能测试
- 5 太阳能电池材料分类



## 什么是光电子技术和光电材料

光电子技术是指研究光和电的相互作用，围绕光信号的产生、传输、处理和接收涵盖光电子学、光学、电学、材料学和微电子学等前沿理论技术。

- 光电子材料元件：太阳能电池、光电晶体管、光纤材料等；
- 光电显示：液晶显示、全息投影、OLED等；
- 光传感器：环境光传感器、红外光传感器、太阳光传感器等；
- 激光器：半导体激光器、气体激光器、固体激光器等；

.

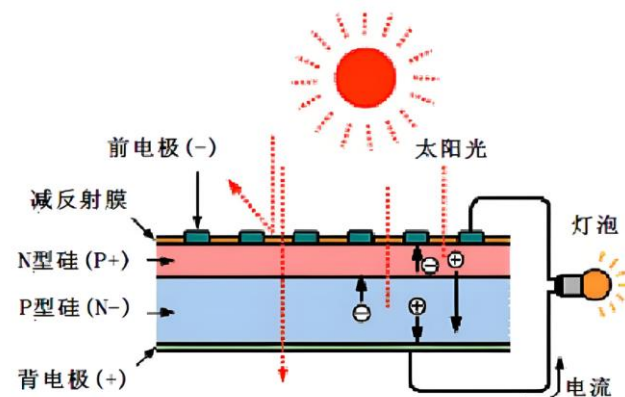
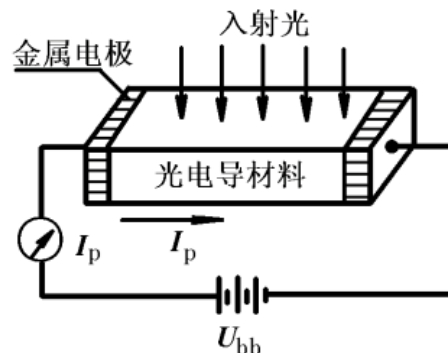
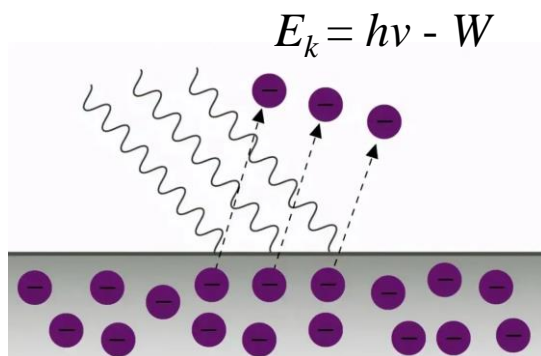
.

.

**电-光转换：** 固体发光材料在电场激发下发光的现象称为**电致发光**

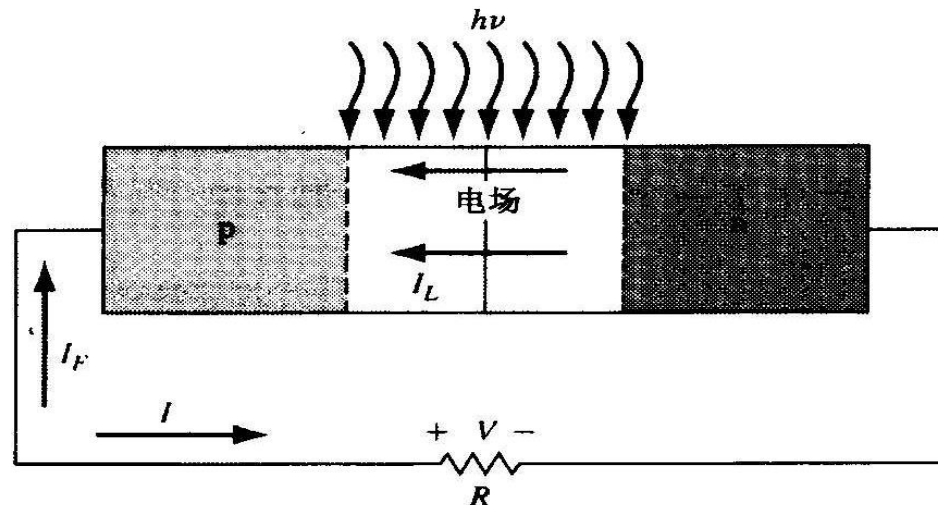
**光-电转换：** 物质在光辐射作用下引起电学性质变化称为**光电效应**

光电效应 { 外光电效应 — 光电子发射效应  
                  { 内光电效应 { 光电导效应：**光敏电阻**  
  { 光生伏特效应：**太阳能电池**



太阳能电池将光能转换为电能的两个关键步骤：

- ① 电池吸收光能并产生“电子-空穴”对；(Electron-Hole)
- ② 电子-空穴对在器件结构作用下分离，电子流向负极，空穴流向正极，产生电流



如何理解这一过程？



# 一. 半导体物理基础

Academy of Advanced Optoelectronics  
South China Normal University

华南师范大学

## 1. 能带结构

### 1.1 能带形成

➤ 孤立原子能级为分立能级

电子只能处于特定的能量态，  
在能量激发下不同态之间跃迁

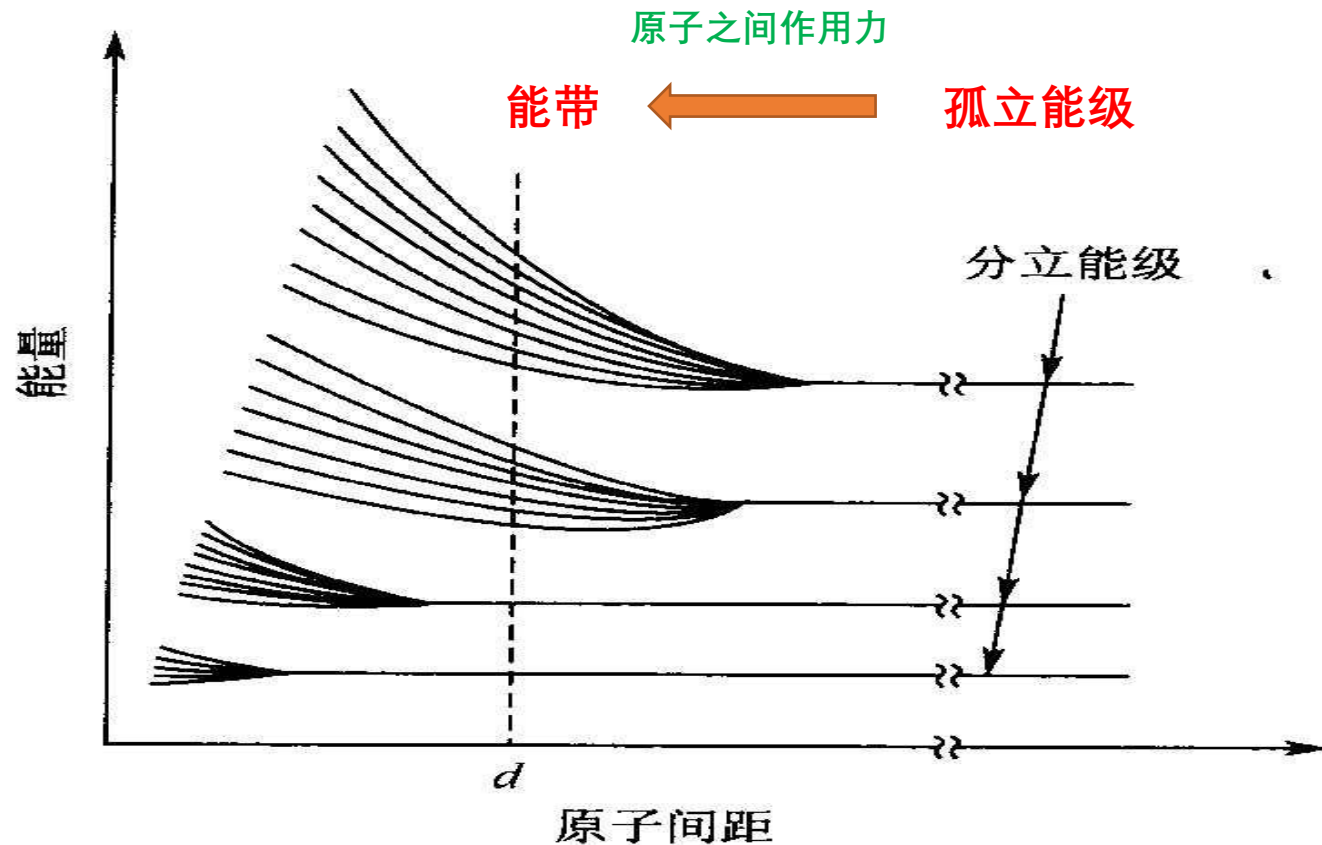
$n$	$E/\text{eV}$
$\infty$	0
4	-0.85
3	-1.51
2	-3.4
1	-13.6

H原子能级分布



# 1. 能带结构

- 原子逐渐靠近，能级相互影响，扩展成能带

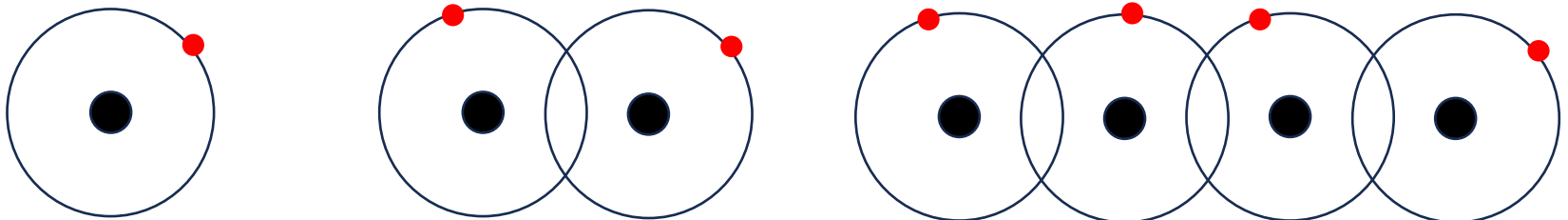




# 1. 能带结构

## 能级分裂来自电子共有化运动

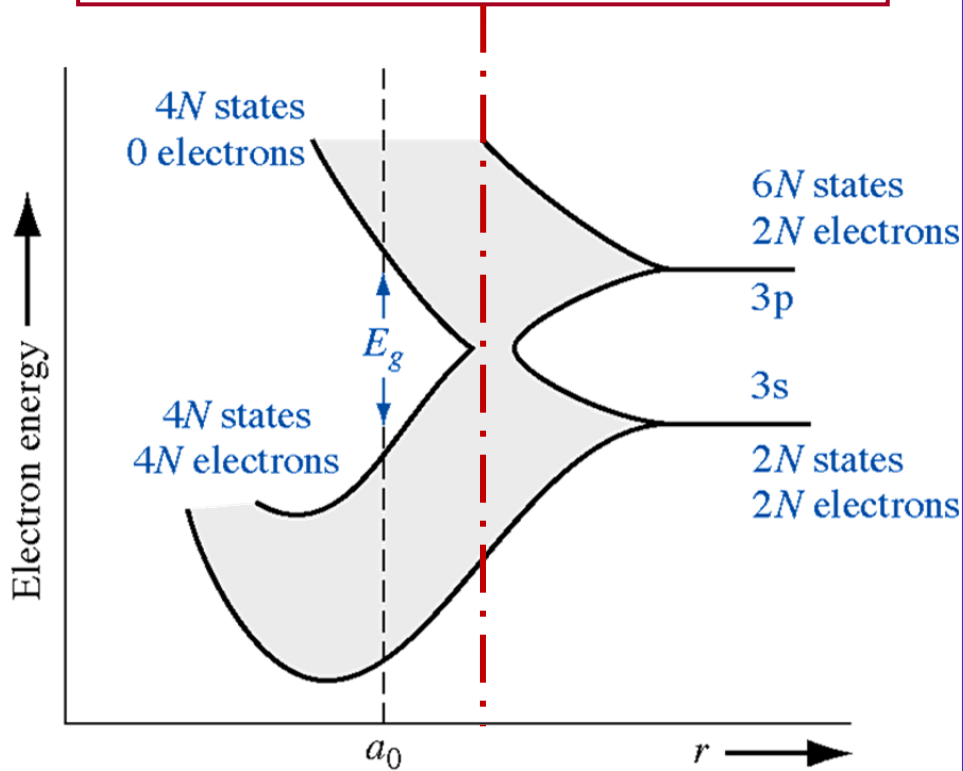
- 电子壳层重叠：晶体由大量原子周期排列，原子间内外电子壳层相互交叠，相邻原子的最外层电子壳层交叠最多；
- 由于电子壳层交叠，电子不再局限于单个原子，而是在原子间转移，在整个晶体中运动；
- 能量高的能级对应外层电子，轨道大，电子交叠大，对应能带较宽；
- 能量低的能级对应内层电子，轨道小，电子交叠小，对应能带较窄；





# 1. 能带结构

轨道能量产生重叠，电子开始从  
高能量轨道向低能量轨道转移



独立硅原子的3s和3p态分裂为价带和禁带

- 随着原子间距的减小，3s和3p态相互作用并产生交叠。在平衡状态原子间距位置产生能带分裂。每个原子的其中四个量子态处于较低能带，另外四个量子态则处于较高能带。
- 当处于绝对零度时，电子都处于最低能量状态，从而导致较低能带（价带）的所有状态都是满的，而较高能带（导带）的所有状态都是空的。
- 价带顶和导带底之间的带隙能量 $E_g$ 为禁带宽度。



# 1. 能带结构

## 1.2 能带定量计算

上述内容中，我们定性讨论了晶体中允带和禁带的形成及原因。

我们还可以利用量子力学原理求解薛定谔方程对能带的概念进一步了解

考虑一维 $N$ 个原子组成的金属，

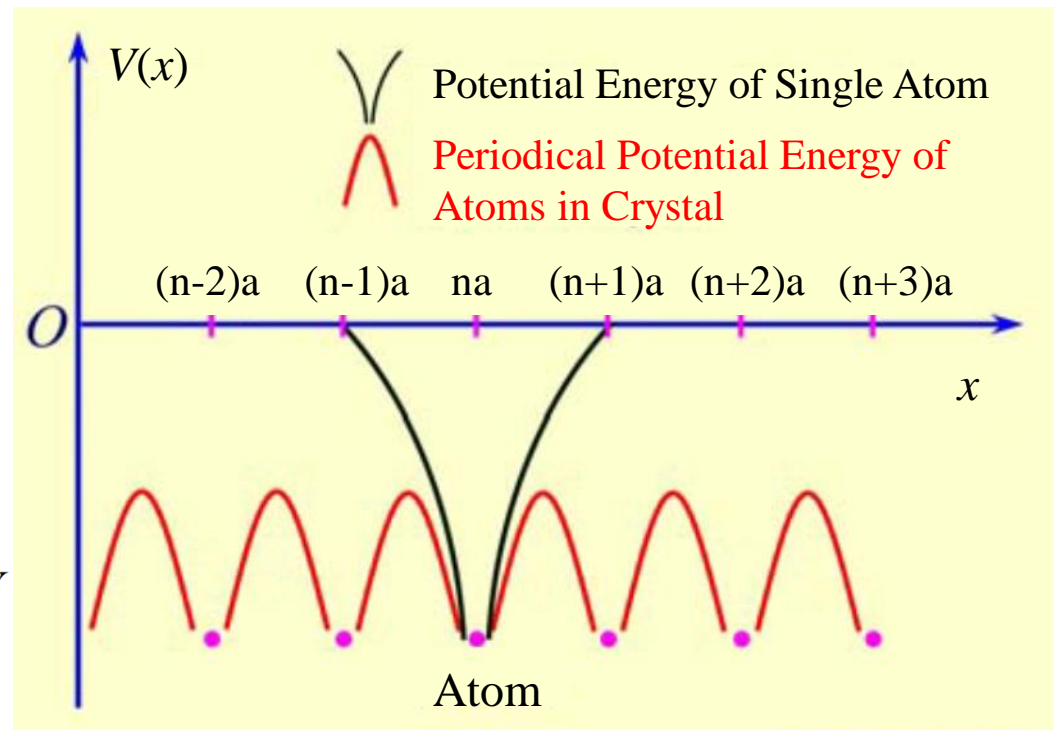
线度 $L=Na$

$a$ 为晶格常数

零级近似下，周期势近似为

势场平均值： $\bar{V} = V(x)$

势场起伏量为微扰： $V(x) - \bar{V} = \Delta V$





# 1. 能带结构

零级近似下，体系哈密顿量为：
$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \bar{V}$$

零级近似下薛定谔方程形式：
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi^0}{dx^2} + \bar{V} \psi^0 = E^0 \psi^0$$

方程解为恒定场下自由粒子的解：
$$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$$

引入周期性边界条件： $k$ 的取值为：
$$k = l \frac{2\pi}{Na}$$

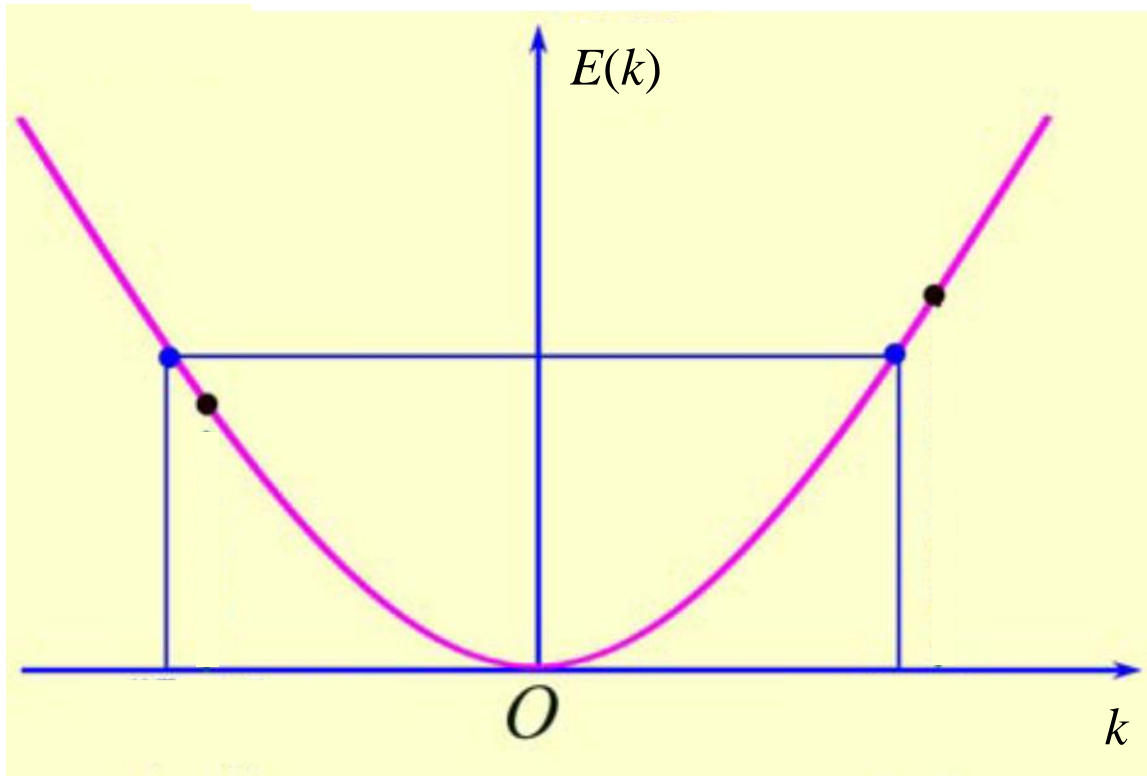
$$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$
 满足正交归一化条件：
$$\int_0^L \psi_{k'}^0 * \psi_k^0 dx = \delta_{kk'}$$

其中  $\hbar = h / 2\pi$ ， $h$ 为普朗克（Planck）常数， $E$ 为电子能量。



# 1. 能带结构

零级近似下，体系色散关系为：
$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$$





# 1. 能带结构

微扰下电子能量本征值：

体系哈密顿量为： $H = H_0 + H'$ ， $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ ， $H' = V(x) - \bar{V} = \Delta \bar{V}$

体系能量为： $E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots$

一级能量修正： $E_k^{(1)} = \langle k | H' | k \rangle = \int_0^L \frac{1}{L} e^{-ikx} V(x) \frac{1}{L} e^{ikx} dx - \bar{V} = 0$

二级能量修正： $E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{|\langle k' | H' | k \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$

引入积分变量： $\xi$ ， $x = \xi + na$  利用周期势场条件： $V(\xi) = V(\xi + na)$

二级微扰能： $E_k^{(2)} = \sum_n' \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + \frac{n}{a} 2\pi)^2]}$



# 1. 能带结构

考虑微扰，体系色散关系为：
$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} + \sum_n' \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + \frac{n}{a} 2\pi)^2]}$$

➤ 当  $k^2 = (k + \frac{n}{a} 2\pi)^2$ ， $k = -\frac{n\pi}{a}$  时， $E_k^{(2)} \Rightarrow \pm\infty$

➤ 当  $k = -\frac{n\pi}{a}$ ， $k' = k + \frac{2n\pi}{a} = \frac{n\pi}{a}$  时， $E_k = E_{k'}$ ，能量是简并的

采用简并微扰计算：
$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \{ E_k^0 + E_{k'}^0 \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2} \}$$

在  $k = -\frac{n\pi}{a}$  处， $E_k = \pm |V_n|$

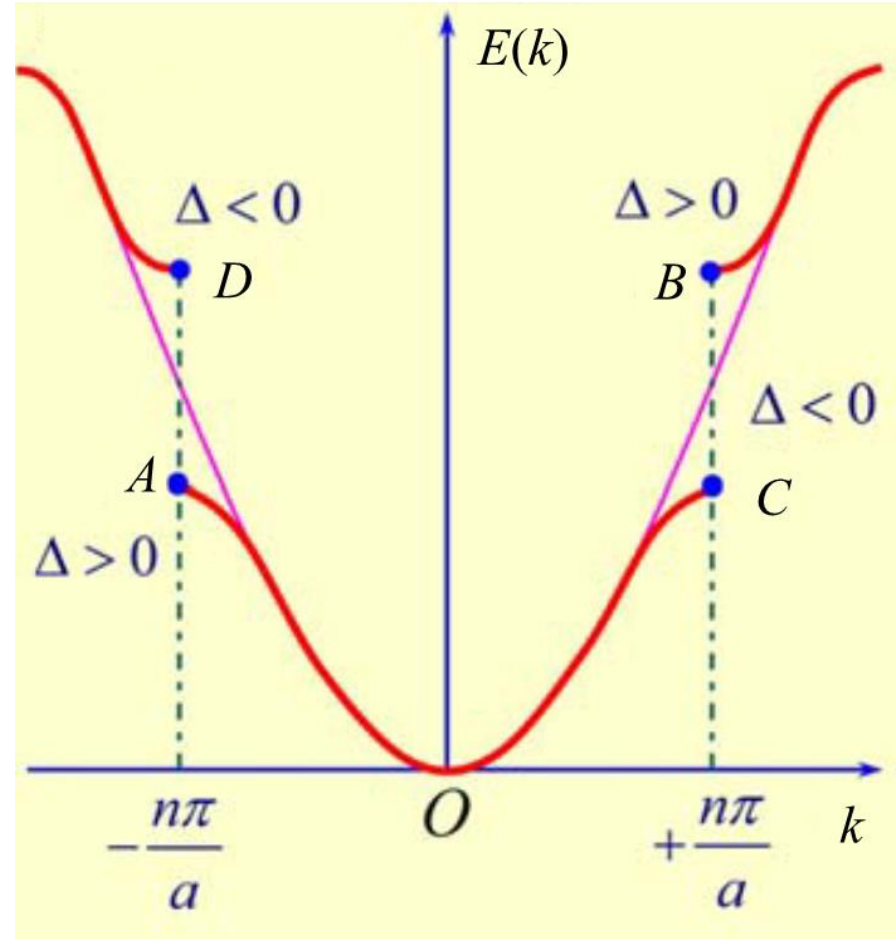
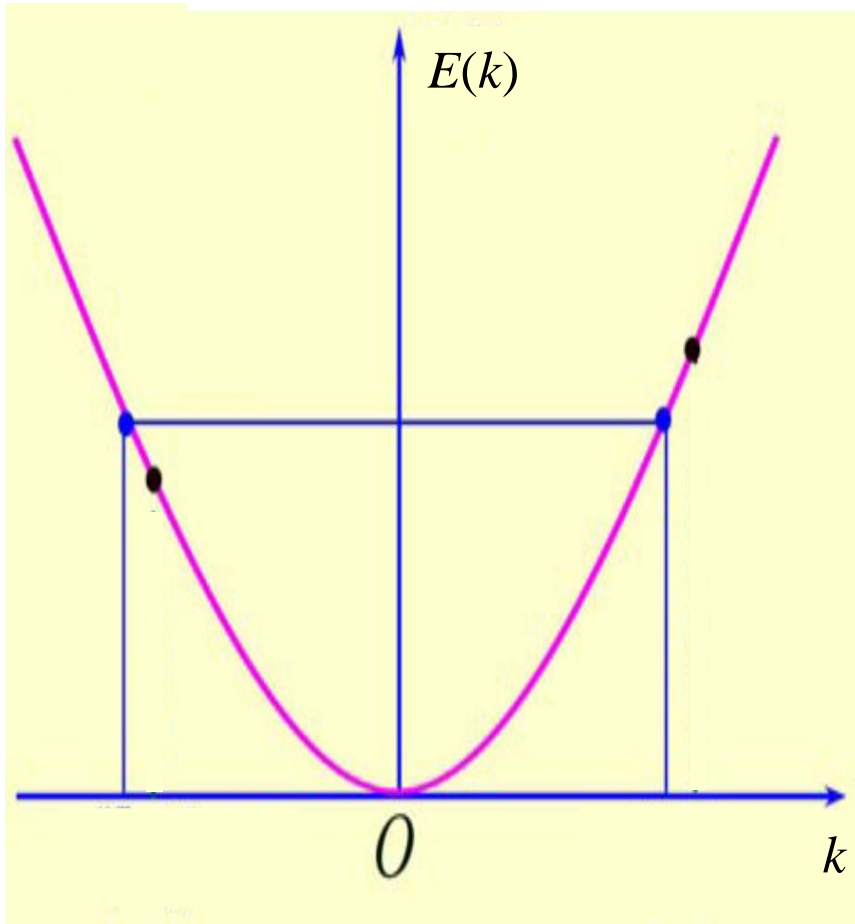
两个相互影响的状态k和k'微扰后，能级较高的上移，能级较低的下移，从而产生能隙



华南师范大学

# 1. 能带结构

Academy of Advanced Optoelectronics  
South China Normal University

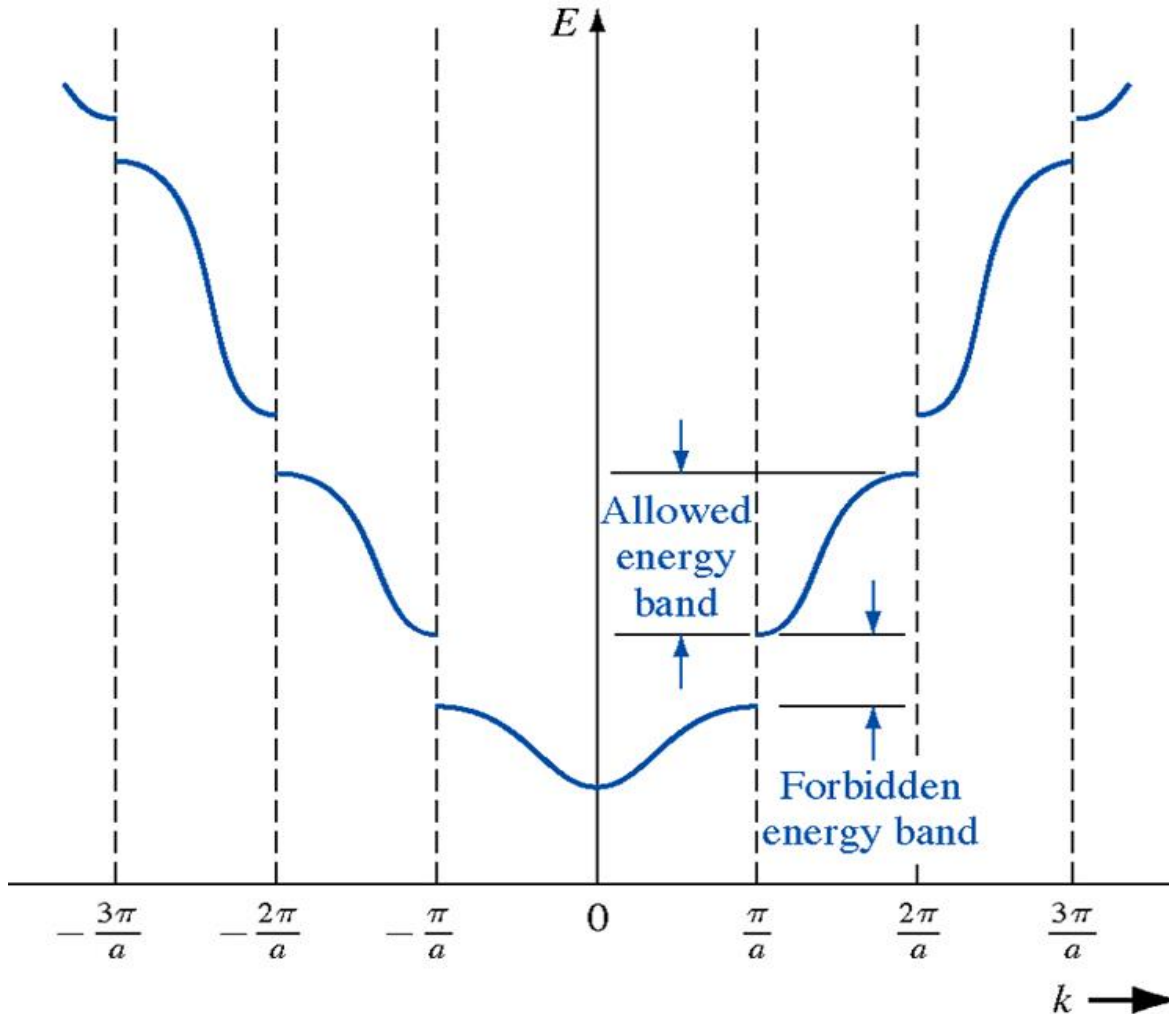




华南师范大学

# 1. 能带结构

Academy of Advanced Optoelectronics  
South China Normal University



□ 第一布里渊区:

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$

□ 第二布里渊区:

$$-\frac{2\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{a}$$
$$\frac{\pi}{a} < k < \frac{2\pi}{a}$$

□ 第三布里渊区:

$$-\frac{3\pi}{a} < k < -\frac{2\pi}{a}$$
$$\frac{2\pi}{a} < k < \frac{3\pi}{a}$$

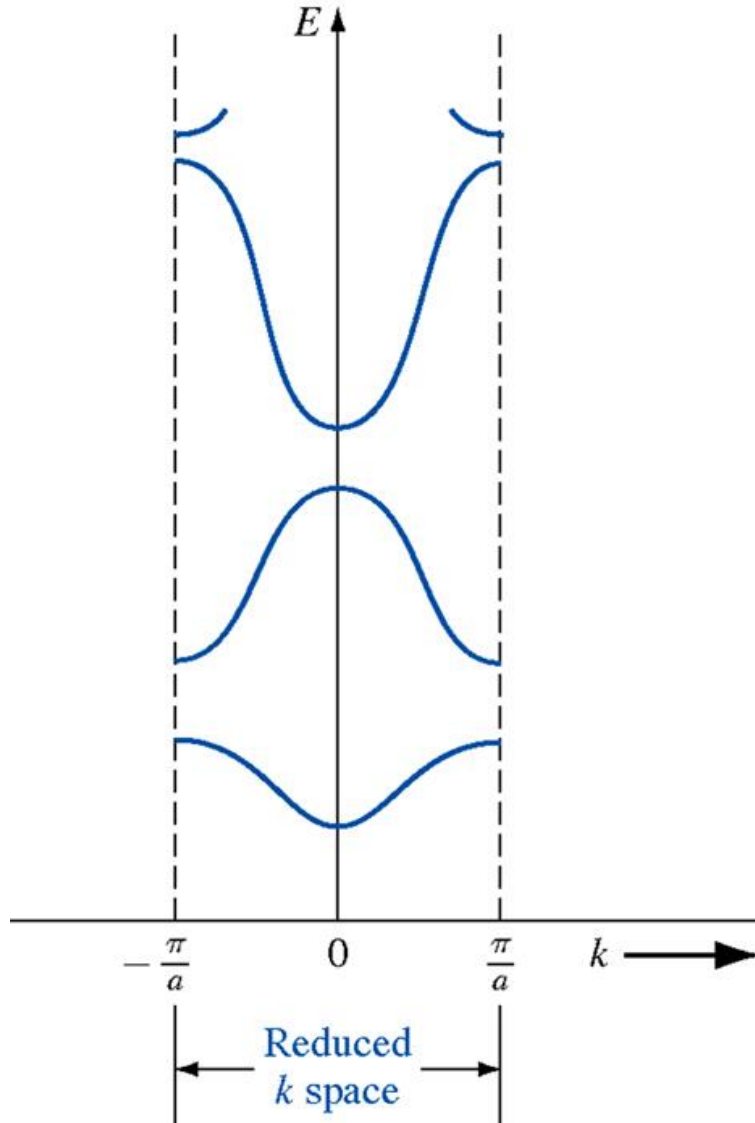
□ 禁带宽度:

$$E_g = 2|V_n|$$





# 1. 能带结构



- $E(k)$ 也是 $k$ 的周期性函数，周期为 $2\pi/a$ ，即 $k$ 和 $k+2\pi n/a$ 表示相同的状态。所以，可以只取 $-\pi/a < k < \pi/a$ 中的 $k$ 值来描述电子的能量状态，而将其他区域移动 $2\pi n/a$ 合并到第一区。在考虑能带结构时，只需考虑 $-\pi/a < k < \pi/a$ 的区域就够了，就是说只需考虑第一布里渊区，得到如左图所示的曲线。
- 在这个区域内， $E$ 为 $k$ 的多值函数。因此，在说明 $E(k)$ 和 $k$ 的关系时，必须用 $E_n(k)$ 标明是第 $n$ 个能带，常称这一区域为简约布里渊区，这一区域内的波矢为简约波矢。



# 1. 能带结构

## 1.3 金属、半导体和绝缘体的能带结构

固体按其导电性分类	导体: $\rho \leq 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
	半导体: $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm} \leq \rho \leq 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$
	绝缘体: $\rho \geq 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$

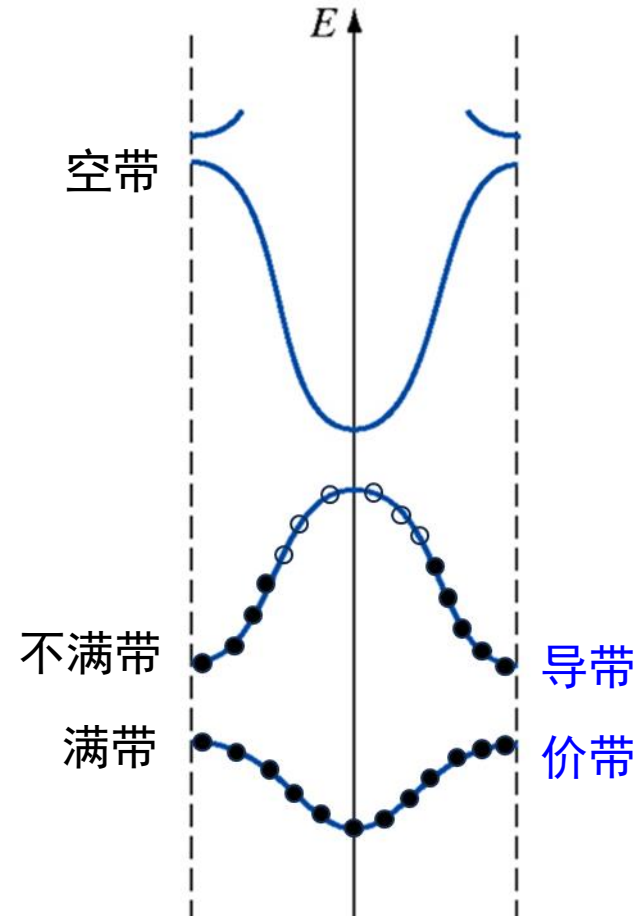
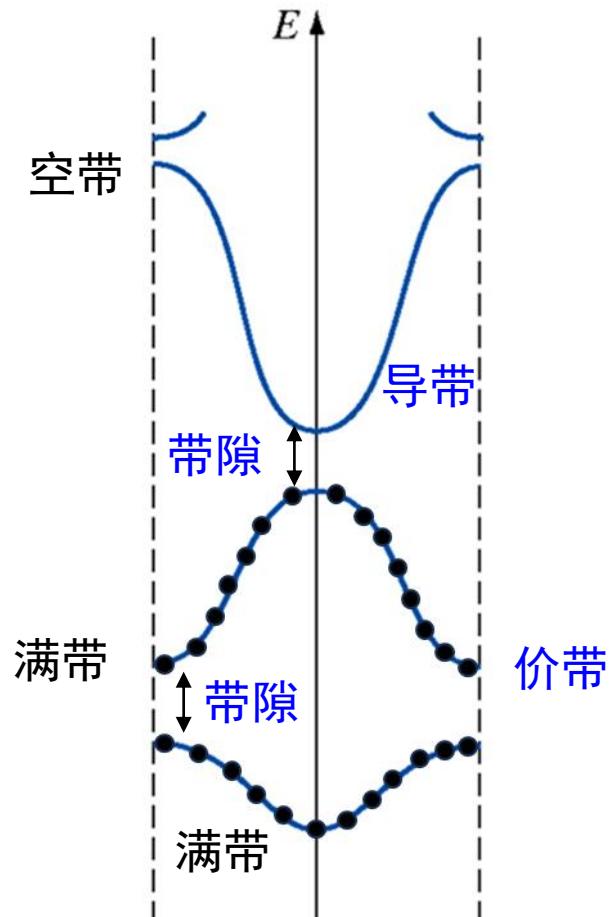
### (1) 价带、导带和禁带

- 价带: 在绝对零度时, 能被电子占满的最高能带
- 导带: 比价带能量更高的能带
- 禁带: 在能带结构中, 价带与导带之间  
能态密度为零的能量区间





# 1. 能带结构



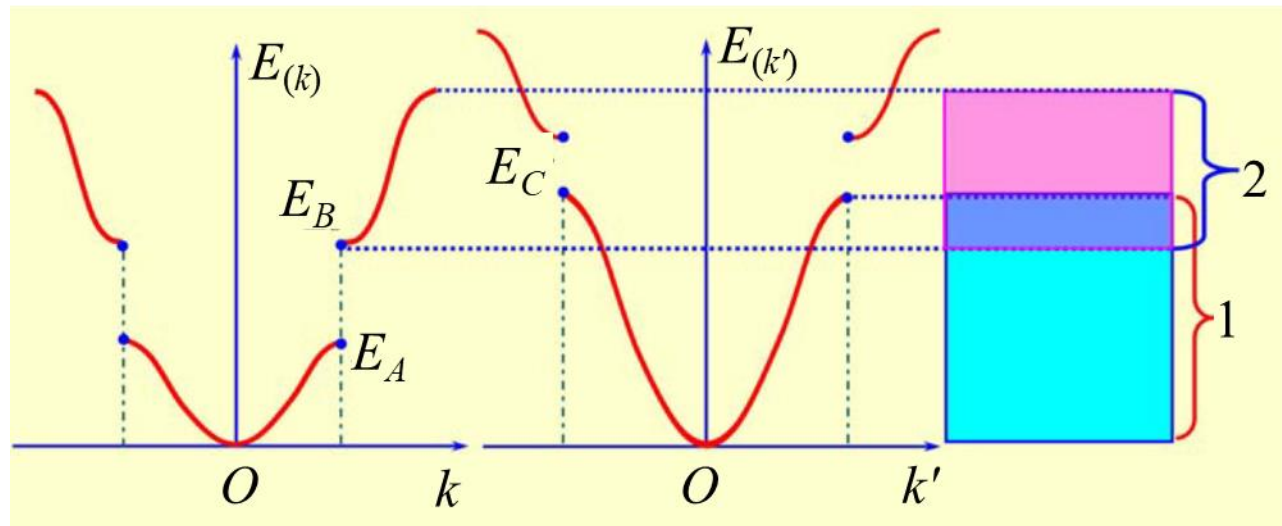
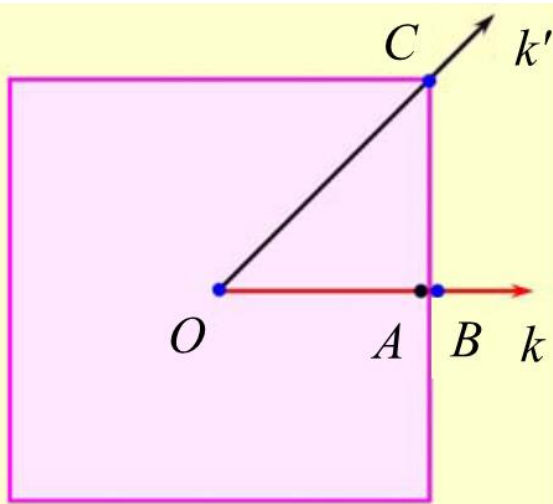


华南师范大学

# 1. 能带结构

Academy of Advanced Optoelectronics  
South China Normal University

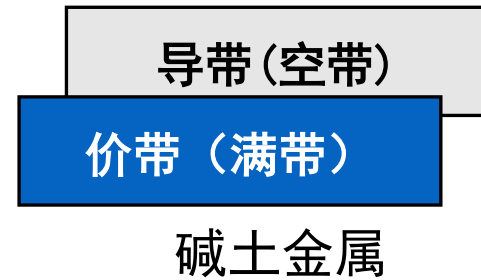
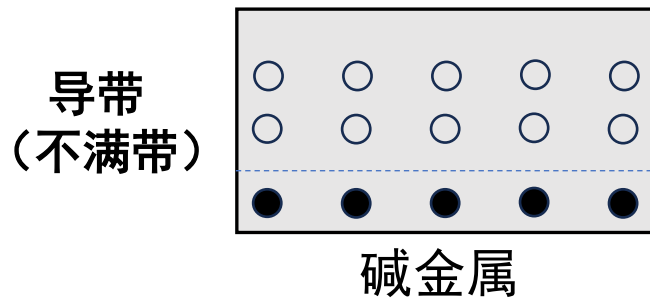
不同波矢 $k$ 方向的能带



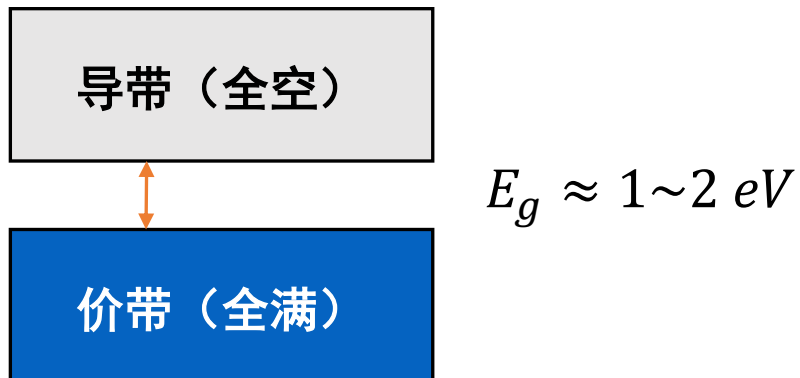
# 1. 能带结构

## (2) 导体、半导体和绝缘体的能带结构

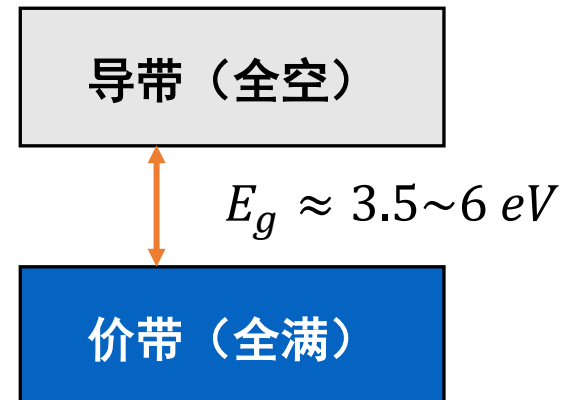
### ● 导体 电子自由流动



### ● 半导体



### ● 绝缘体

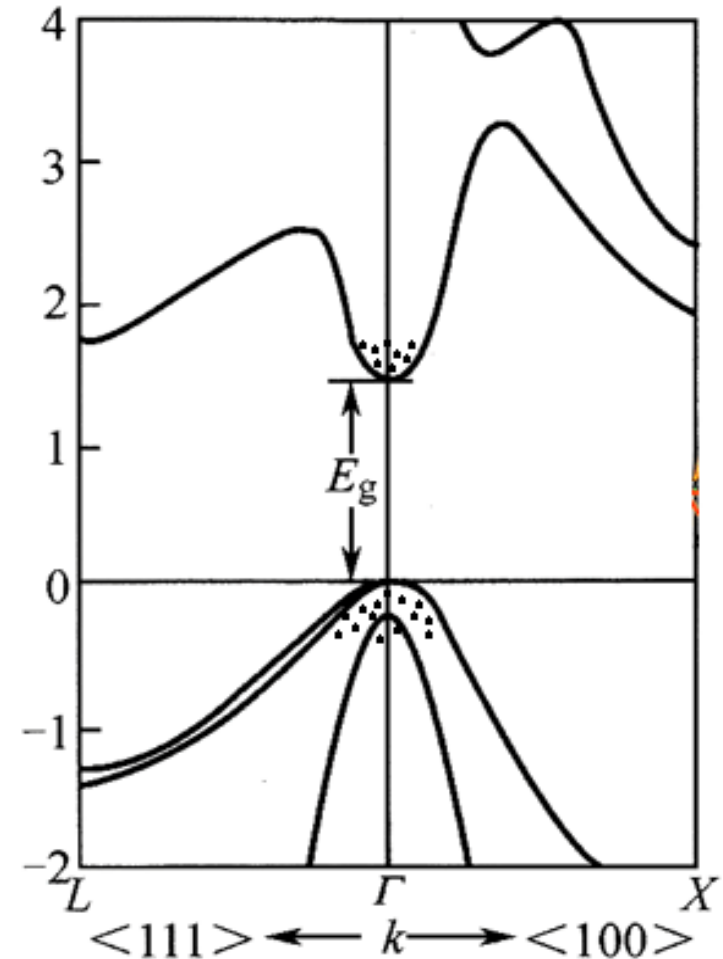


# 1. 能带结构

## 1.4 几种常见的半导体能带结构

### (1) 砷化镓 (GaAs) 的能带结构

- 像砷化镓这样的半导体材料，价带最大能量与导带最小能量的 $k$ 坐标相同的半导体，通常称为**直接带隙半导体**。
- 直接带隙材料的光跃迁几率是间接带隙材料的10倍，因为电子跃迁过程**无动量变化**，与晶格无作用，复合过程是辐射复合，使激光器具有较高的内量子效率。

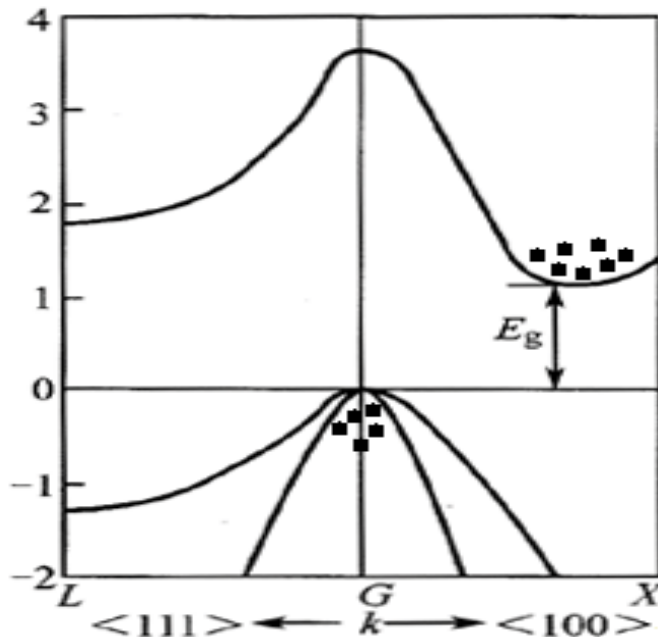


砷化镓

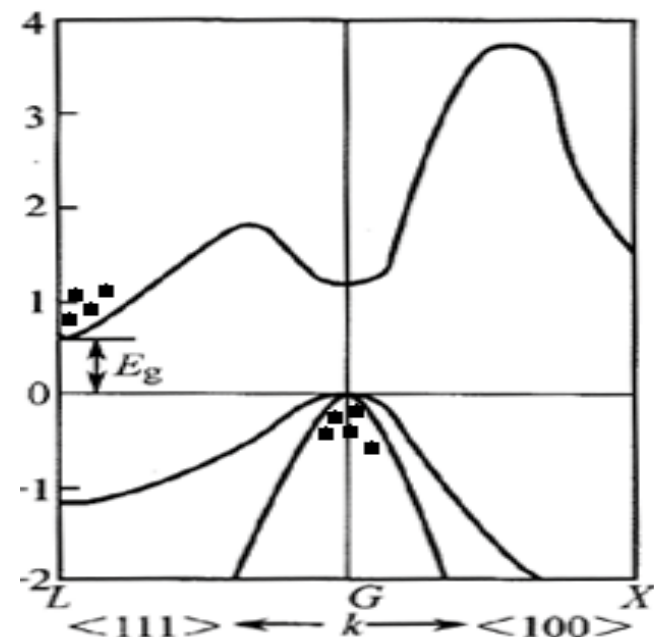
# 1. 能带结构

## (2) 硅 (Si) 及锗 (Ge) 的能带结构

- 像硅和锗这样的半导体材料，价带能量最大值和导带能量最小值的 $k$ 坐标不同的半导体，通常称为**间接带隙半导体**。



硅



锗

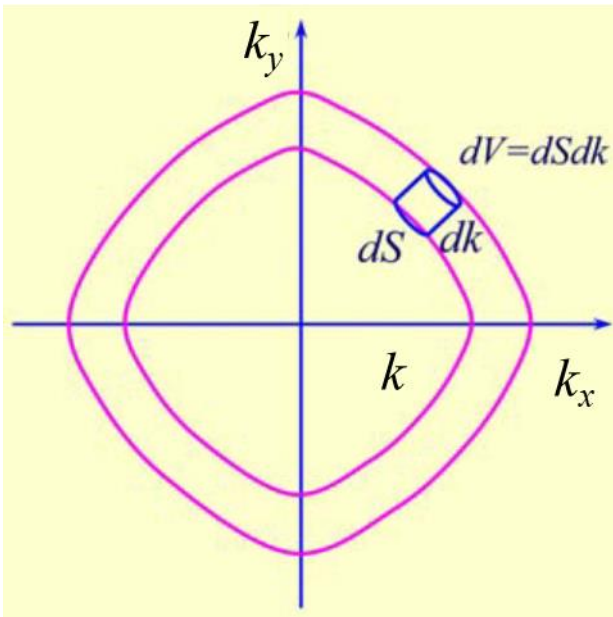
# 1. 能带结构

## 1.5 态密度

描述固体电子结构的另一个表征手段是电子状态密度，又称态密度 $N(E)$

态密度用来表征 $k$ 空间单位能量范围内电子状态数

讨论在 $E$ 到 $E+dE$ 范围内的电子状态数 $dN=N(E)dE$ ，应该是 $dE$ 能量间隔在 $k$ 空间所占的体积与 $k$ 空间状态密度的乘积：



$$dN = N(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{dE} dE$$

$$N(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{dE}$$





# 1. 能带结构

➤ 导带底状态密度：

$$\left. \begin{aligned} N(E) &= \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{dE} \\ E(k) &= E_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_C^*} \end{aligned} \right\} \longrightarrow N_C(E) = \frac{(2m_C^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E_C)^{1/2}$$

式中， $m_C^*$  为导带底电子状态密度有效质量。

➤ 价带顶状态密度：

$$N_V(E) = \frac{(2m_V^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E_V - E)^{1/2}$$

式中， $m_V^*$  为价带顶电子状态密度有效质量。



## 2. 载流子

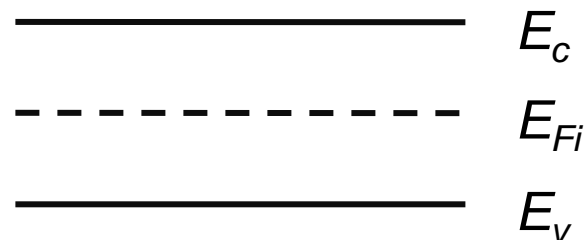
### 2.1 本征半导体和掺杂半导体

#### (1) 本征半导体 (Intrinsic semiconductor)

- 本征半导体 **没有杂质和缺陷**。(理想情况)
- **绝对零度**，本征半导体的能带结构中，**价带为满带**，**导带为空带**。
- 本征半导体中，**电子浓度 $n$ 等于空穴浓度 $p$** ，这个浓度被称为**本征浓度 $n_i$**

Si	$n_i = 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
GaAs	$n_i = 1.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Ge	$n_i = 2.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

T=300K 时,  $n_i$ 的公认值



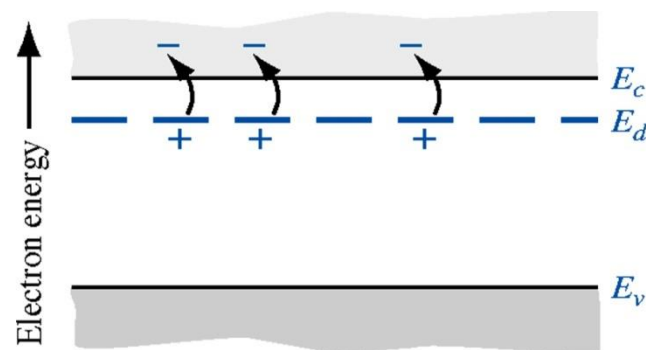
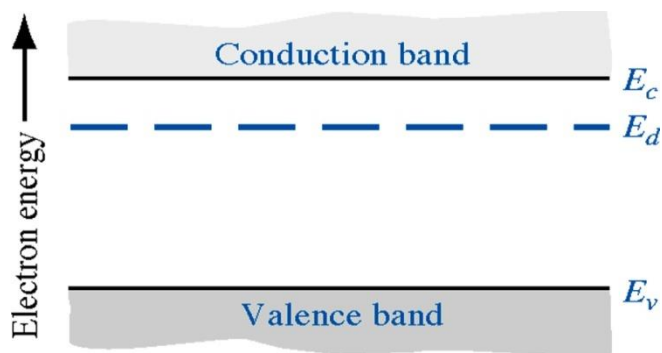
本征半导体能带结构图



## 2. 载流子

### (2) 掺杂半导体 (doped semiconductor)

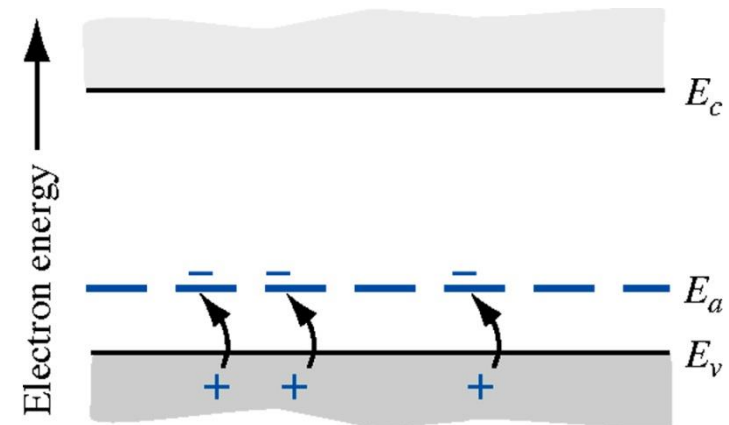
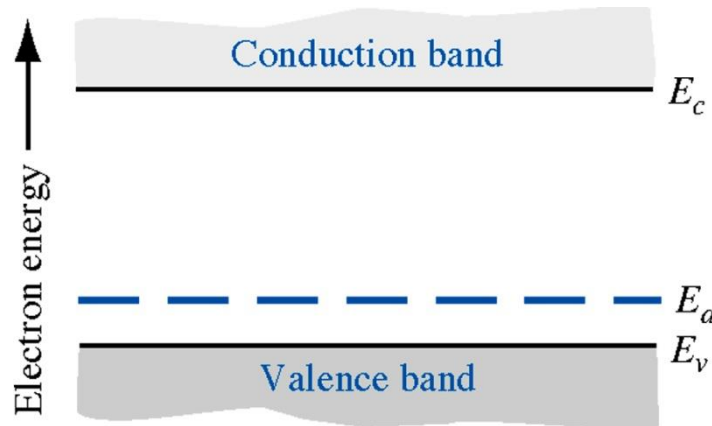
- 掺杂有杂质的半导体称为掺杂半导体：
- 掺杂半导体 {  $n$  型半导体：  $E_F > E_{Fi}$   
 $p$  型半导体：  $E_F < E_{Fi}$
- $n$  型半导体是在IV族元素(如硅、锗)半导体中替位掺入少量V族元素杂质，如磷、锑、砷等；
  - V族元素原子向导带提供电子，我们称之为施主杂质原子。施主杂质原子可以在导带中产生电子。



$n$ 型半导体特征：  $E_F > E_{Fi}$  ,  $n_0 > n_i$  ,  $n_i > p_0$  , 即  $n_0 > p_0$

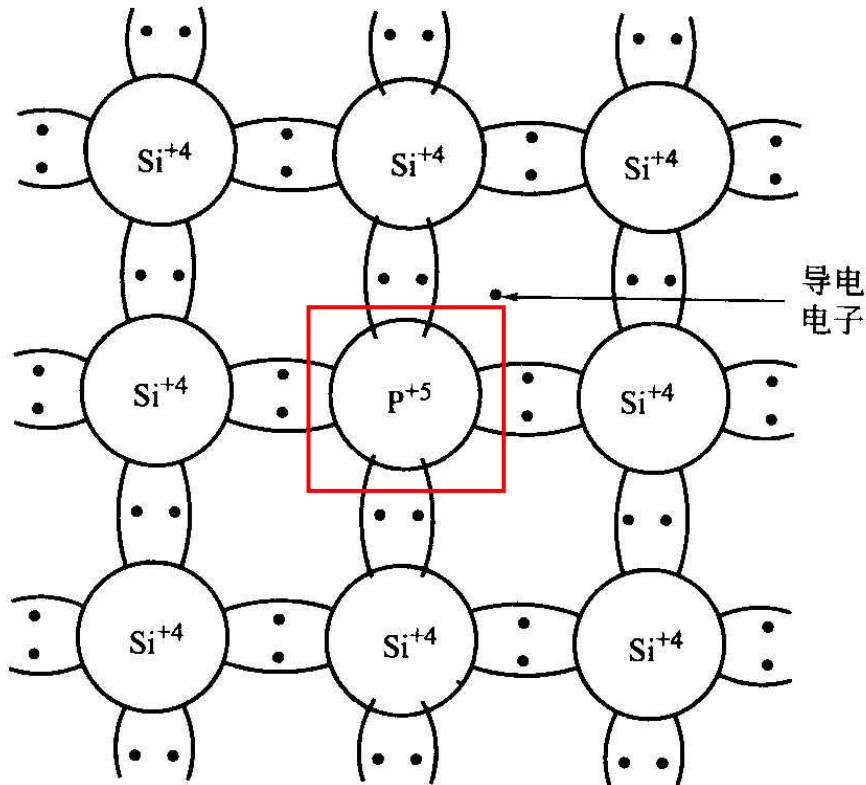
## 2. 载流子

- **p 型半导体**是在IV族元素(如硅、锗)半导体中替位掺入少量**III族元素**杂质, 如硼等;
- III族元素有三个价电子, 与硅形成共价键之后有一个共价键位置**产生空穴**;
- III族元素原子从价带中获得电子, 我们称之为**受主杂质**原子。

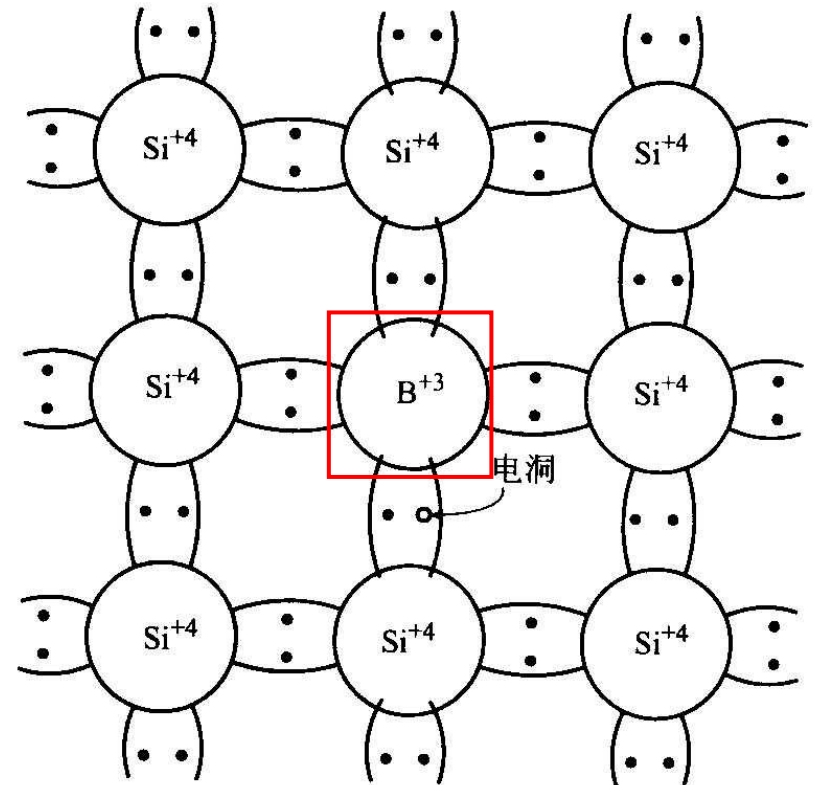


**p型半导体特征:  $E_F < E_{Fi}$ ,  $n_0 < n_i$ ,  $n_i < p_0$ , 即  $n_0 < p_0$**

## 2. 载流子



(a) N型杂质(磷)



(b) P型杂质(硼)

掺杂半导体示意图



## 2. 载流子

### 2.2 平衡态载流子分布

- 一定温度下，半导体中载流子(电子 $n$ 、空穴 $p$ )的来源：
  - (1)电子从价带激发到导带，在价带留下空穴的本征激发；
  - (2)施主或受主杂质的电离激发，与载流子的热激发过程相对应(伴随电子和空穴复合过程)；
- 载流子在激发时也会伴随着复合过程，一定温度下，半导体中载流子产生和复合过程达到热力学动态平衡，称为热平衡载流子。
- 电子作为费米子，服从费米-狄拉克统计分布，费米-狄拉克分布函数表示能量为 $E$ 的状态被电子占据的可能性，或者表示被电子填充的状态占总状态的比率

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

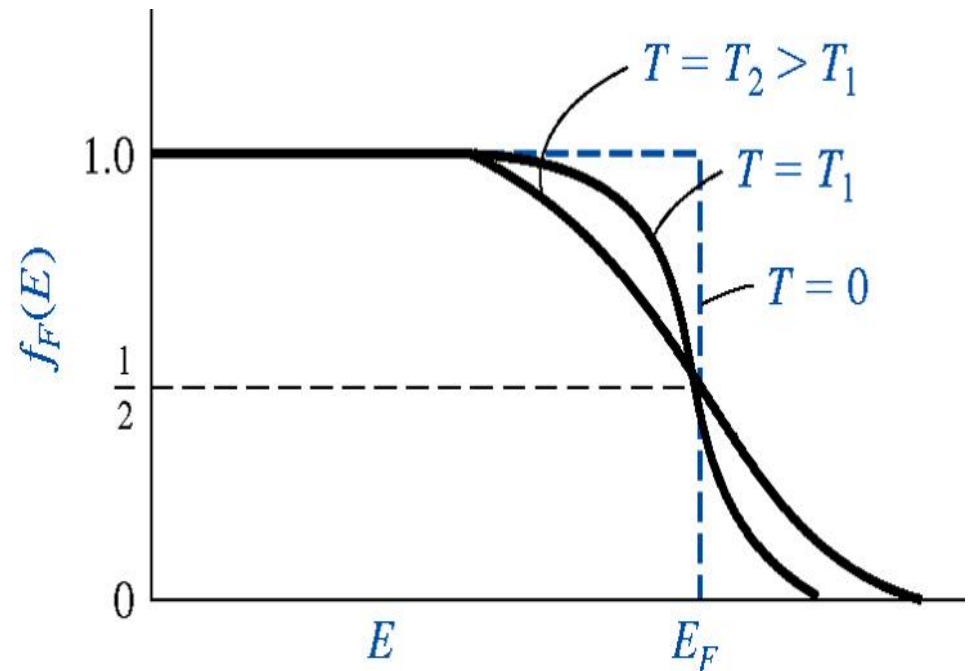
$E_F$  —— 费米能级  
 $k_B$  —— 波尔兹曼常数

## 2. 载流子

- $T=0\text{K}$ 时:  $E < E_F$ ,  $f(E) = \frac{1}{1 + \exp(-\infty)} = 1$  量子态完全被占;  
 $E > E_F$ ,  $f(E) = \frac{1}{1 + \exp(\infty)} = 0$  量子态被占的可能为零。

- $T > 0\text{K}$ 时: 电子获得多余能量进入高能级, 此时高于  $E_F$  的能量状态被电子占据的几率不为零。  
□ 能量为  $E_F$  的量子态被占据的可能为  $1/2$ 。

$$f_F(E = E_F) = \frac{1}{2}$$



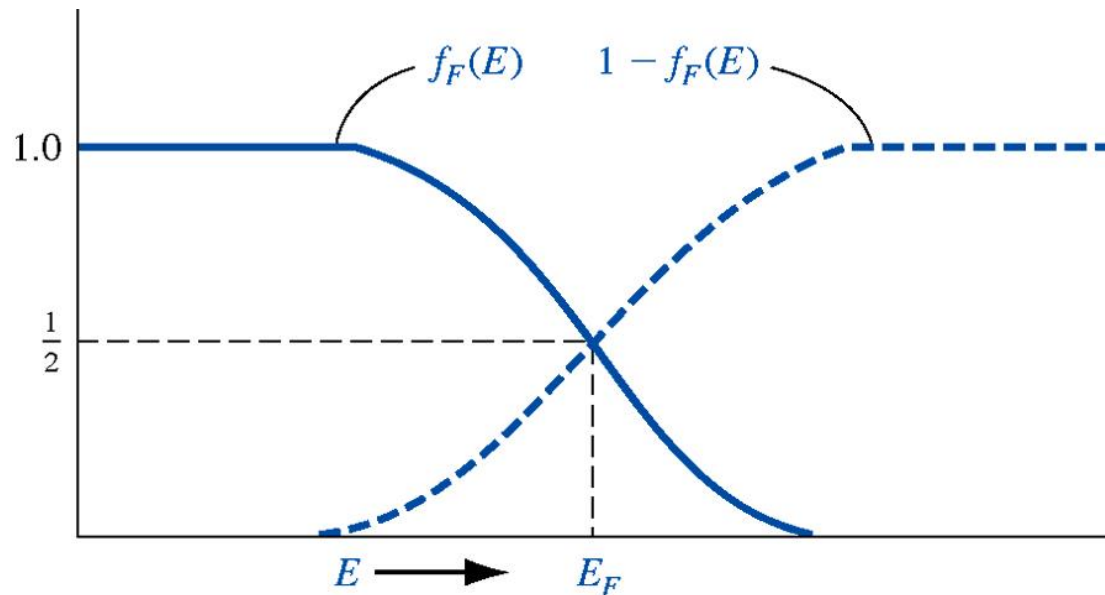


## 2. 载流子

### ➤ 空穴状态概率

$1 - f(E)$  与  $f(E)$  函数关于费米能级  $E_F$  对称

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







## 2. 载流子

### ➤ 电子浓度

在能量  $E \sim E + dE$  内的电子数目  $dn$ :  $dn = f(E)N_C(E)dE$

$$N_C(E) = \frac{(2m_C^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (E - E_C)^{1/2} \quad f(E) = \frac{1}{\exp\frac{E - E_F}{k_B T} + 1}$$

$$dn = \frac{(2m_C^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right) (E - E_C)^{1/2} dE$$

在对整个导带宽度积分, 得热平衡电子浓度  $n_0$ :

$$n_0 = 2\left(\frac{m_C^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right)$$

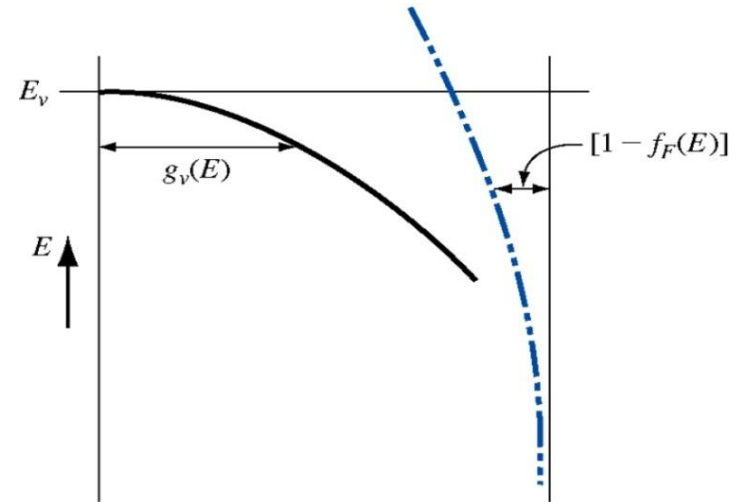
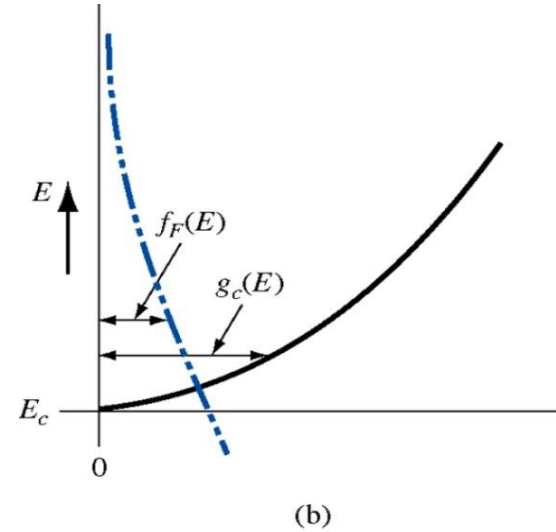
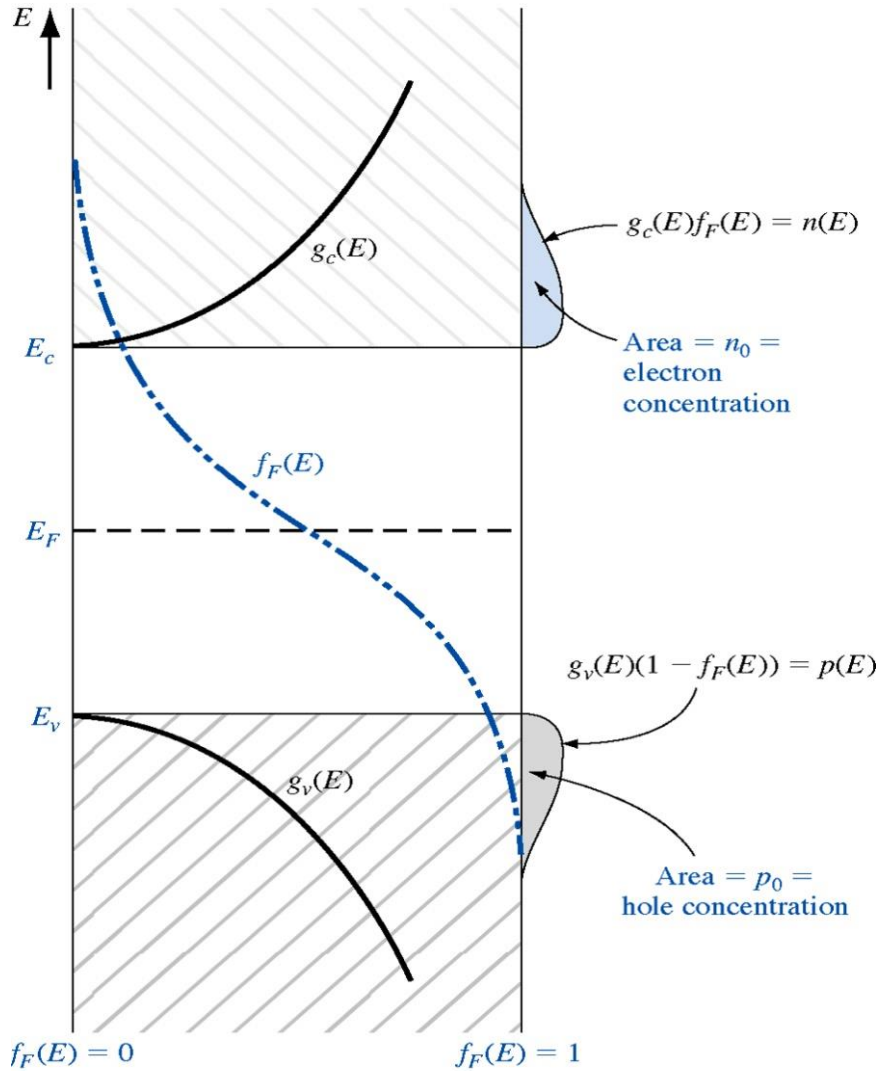
同理, 可得热平衡空穴浓度  $p_0$ :

$$p_0 = 2\left(\frac{m_V^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$$



# 2. 载流子

华南师范大学





## 2. 载流子

$$n_0 = 2\left(\frac{m_C^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right)$$

$$p_0 = 2\left(\frac{m_V^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$$

取 $n_0$ 和 $p_0$ 乘积，得： $n_0 p_0 = N_C N_V e^{-E_g/k_B T}$

上式表明，对于一定材料， $n_0 p_0$ 乘积仅是温度的函数，与费米能级无关。一定温度下， $n_0$ 和 $p_0$ 相互制衡，称 $n_0$ 和 $p_0$ 为热平衡常数。



## 2. 载流子

本征半导体中，电子浓度 $n$ 等于空穴浓度 $p$ ，这个浓度被称为**本征浓度** $n_i$

**本征载流子浓度为：**

$$n_i = n_0 = p_0 = (N_C N_V)^{1/2} e^{-E_g/2k_B T}$$

$$n_0 = N_C e^{\frac{E_F - E_C}{k_B T}} \quad p_0 = N_V e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}}$$

两边取对数  $E_F = E_i = \frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{N_V}{N_C}$

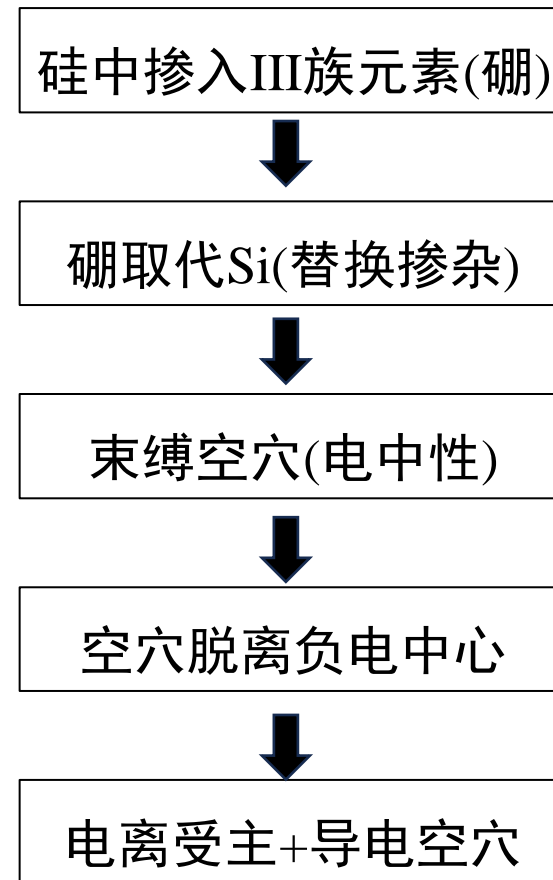
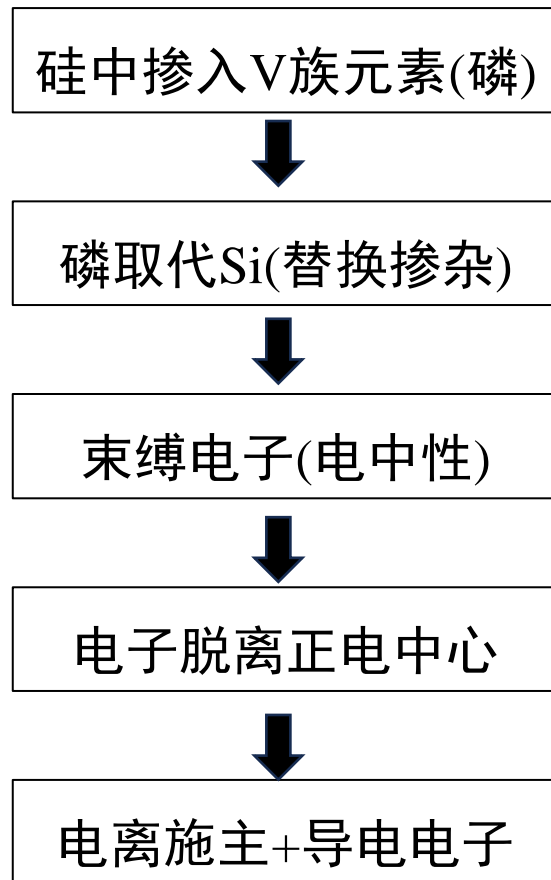
$$= \frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_V^*}{m_C^*}$$

可以看到，**本征半导体的费米能级位于带隙中间附近**，由于导带和价带态密度不同，费米能级稍微偏离中间。



## 2. 载流子

### 杂质半导体导电过程





## 2. 载流子

### 杂质载流子浓度

杂质半导体中，电子在施主能级 $E_D$ 以及空穴在受主能级 $E_A$ 的填充概率为：

$$f_D(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g_D} \exp \frac{E_D - E_F}{k_B T}} \quad f_A(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g_A} \exp \frac{E_F - E_A}{k_B T}}$$

若施主和受主杂质浓度分别为 $N_D$ 和 $N_A$ ，在杂质能级 $E_D$ 和 $E_A$ 能级上的电子和空穴浓度为：

$$n_D = N_D f_D(E_D) \quad p_A = N_A f_A(E_A)$$

由杂质激发到导带和价带的电子空穴浓度分别为：

$$n_{CD} = N_D [1 - f_D(E_D)] \quad p_{VA} = N_A [1 - f_A(E_A)]$$

掺杂半导体中载流子来源：(1)导带到价带的本征激发；(2)杂质电离