半導體物理與元件
(Semiconductor Physics and Devices)

陳隆建
副教授
國立臺北科技大學光電工程系
E-mail: ocean@ntut.edu.tw

半導體物理與元件

課程大綱
1. 半導體材料概論
2. 晶體成長與量測技術
3. 元件製程技術
4. 金屬-半導體接觸理論
5. Light-Emitting Diodes (LEDs)
6. Photovoltic Devices (PV Devices)
7. 光電半導體元件技術發展趨勢

課本
1. 發光二極體之原理與製程/陳隆建(全華圖書)
2. P. Bhattacharya, Semiconductor Optoelectronic Devices, Prentice Hall

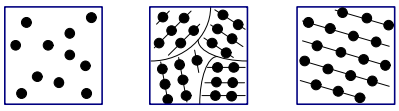
1. 半導體材料概論

- 晶體性質
- 能帶
- 半導體材料
- 晶體匹配

1.半導體材料概論

1.1 晶體性質
1.1.1 晶格(lattice)

固體材料依其結晶性，可分成三種：(a)非晶(amophous) ，(b)多晶(poly- crystalline)，和(c)單晶(single crystal) 。在非晶材料中，原子的排列幾乎是無序的。多晶材料則是在局部的原子或分子級尺寸範圍內，原子的排列具有高度的有序性，因此在整個多晶材料中具有許多有序的區域(或稱為單晶區域)，這些區域稱為結晶區域(grains)，而且彼此以結晶界面(grain bounderies)分隔。至於單晶，理想上，單晶材料在整個材料中，原子的排列具有高度的有序性。

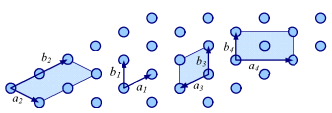


(a) (b) (c)

1.半導體材料概論

1.1 晶體性質
1.1.1 晶格(lattice)

原子在晶體中週期性排列稱為晶格(lattice)，而晶格所包含之排列週期的空間稱為單胞(unit cell)。在體積空間中，最小的單胞稱為原始單胞(primitive unit cell)。通常為了簡化表示或說明，會以單胞代表整個晶格，而該週期的長度稱為晶格常數(lattice constant)。晶格不但決定晶體的材料性質，也決定晶體的光電特性。

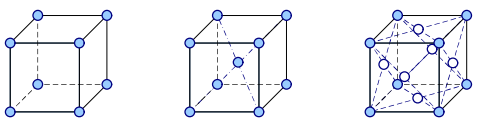


Two-dimensional representation of a single-crystal lattice showing various possible unit cells.

1.半導體材料概論

1.1 晶體性質
1.1.1 晶格(lattice)

-- Three basic lattice types: (a) simple cubic, (b) body-centered cubic, and (c) face-centered cubic.



(a) 簡單立方 (b) 體心立方 (c) 面心立方

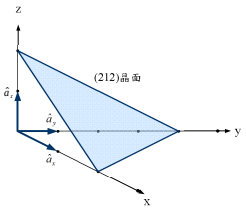
1.半導體材料概論

1.1 晶體性質

1.1.2 晶面與晶向

-- 米勒指數(Miller Indices)

- A convenient method of defining the various planes in a crystal is to use Miller indices.
- These indices are obtained using the following steps:
  - Find the intercepts of the plane on the three Cartesian coordinated in terms of the lattice constant.
  - Take the reciprocals of these numbers and reduce them to the smallest three integers having the same ratio.
  - Enclose the result in parentheses (*hkl*) as the Miller indices for a single plane.



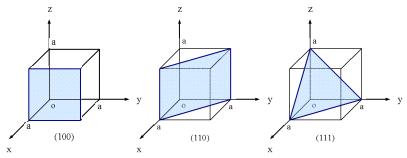
1.半導體材料概論

1.1 晶體性質

1.1.2 晶面與晶向

(a) {*hkl*}代表等效晶面，例如，(100)，(010)，(001)，(00)，(00)，(00)六個晶面，可以用{100}表示；及

(b) <hkl>代表等效晶向，例如，[100]，[010]，[001]，[00]，[00]，[00]六個晶向，可以用<100>表示。

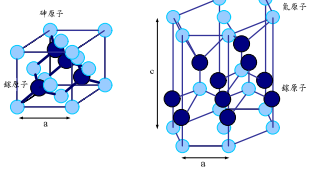


1.半導體材料概論

1.1 晶體性質

1.1.3 晶體結構

光電半導體元件(包含發光二極體)的晶體結構有兩種：閃鋅礦結構(zincblende structure)，如砷化鎵(GaAs)，其為立方(cubic)晶系，a為晶格常數；及纖維鋅礦結構(wurtzite structure)，如氮化鎵(GaN)，其為六角(hexagonal)晶系，因此，其有兩個晶格常數：a和c，如下圖所示。

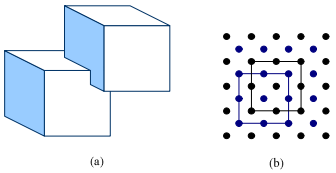


1.半導體材料概論

1.1 晶體性質

1.1.3 晶體結構

--閃鋅礦結構(zincblende structure): 兩個FCC 1/4, 1/4, 1/4交錯



補充

- Indium oxide
  - The structure of In2O3 is C-rare earth structure (or bixbyite)
  - In2O3 have body centred cubic structure with the lattice constant a=1.012 nm
  - In2O3 is a wide-band-gap (Eg ≈ 3.5 eV) transparent semiconductor

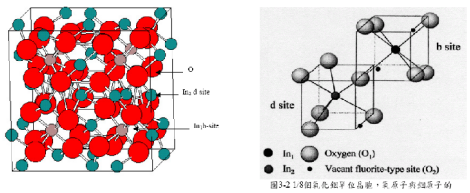
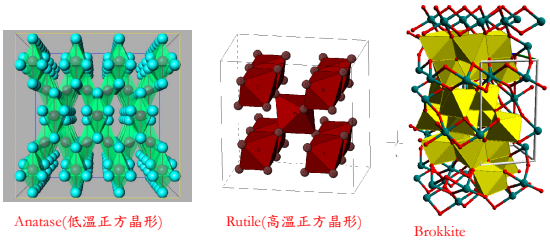


圖 3-1 氧化銦單位晶胞的晶體結構圖(cubic structure)

圖3-2 1/8個氧化銦單位晶胞，黑原子與灰原子的相對位置示意圖

補充

- TiO2
  - 有三種結晶型：銳鈦礦（Anatase）、金紅石（Rutile）與板鈦礦（Brokkite）



Anatase(低溫正方晶形)　Rutile(高溫正方晶形)　Brokkite

1.半導體材料概論

1.1晶體性質

1.1.4 Brillouin zone

晶體中的電子最好是在反商空間或k-空間之中說明。在反商空間中最小的單胞稱為第一布里劉因區(first Brillouin zone)。立方晶系半導體之第一布里劉因區(或稱為韋格納-塞茲單胞(Wigner-Seitz cell))係一個斜截八面體，如下圖所示。

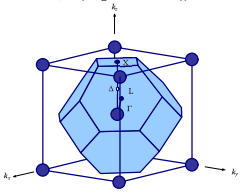


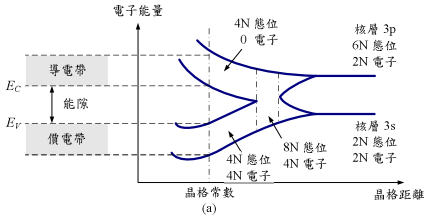
表1

標示	座標
Γ	(0,0,0)
X	(1,0,0)
L	(1,1,1)
Δ	(2x,0,0)

1.半導體材料概論

1.2 能帶

1.2.1能帶的形成



1.半導體材料概論

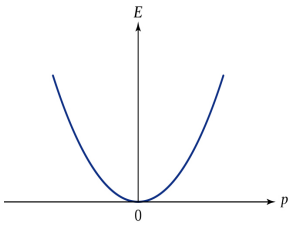
1.2 能帶

1.2.2 能量-動量關係

$$E = \frac{p^2}{2m_0}$$

$$E = \frac{p^2}{2m_n}$$

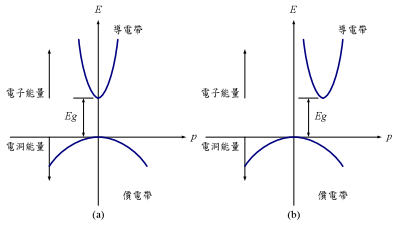
$$m_n \equiv \left(\frac{d^2E}{dp^2}\right)^{-1}$$



1.半導體材料概論

1.2 能帶

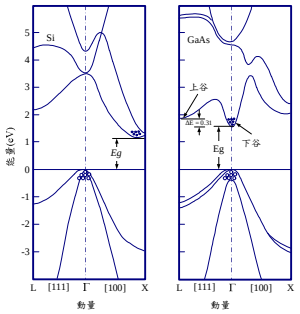
1.2.2 能量-動量關係



1.半導體材料概論

1.2 能帶

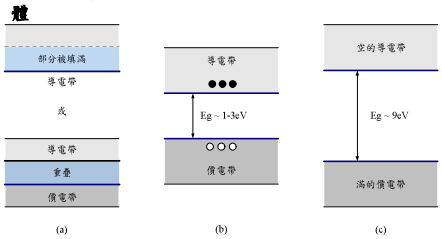
1.2.2 能量-動量關係



1.半導體材料概論

1.2 能帶

1.2.3 導體、半導體和絕緣體



1.半導體材料概論

1.3 半導體材料

1.3.1 半導體材料的分類

半導體材料的電阻係數ρ約為10^{8} 到10^{-4} Ω–cm之間，其導電性介於導體和絕緣體之間。半導體材料易受到溫度，輻射，磁場和摻雜雜質的影響。這也是半導體材料成為各種電子元件的材料之重要因素。表2列出週期表中一些跟半導體材料相關的元素。

表2

週期	II	III	IV	V	VI
2		硼(B)	碳(C)	氮(N)	氧(O)
3	鎂(Mg)	鋁(Al)	矽(Si)	磷(P)	硫(S)
4	鋅(Zn)	鎵(Ga)	鍺(Ge)	砷(As)	硒(Se)
5	鎘(Cd)	銦(In)	錫(Sn)	銻(Sb)	碲(Te)
6	汞(Hg)		鉛(Pb)	鉍(Bi)	

1.半導體材料概論

1.3 半導體材料

1.3.1 半導體材料的分類

依構成的元素分類，半導體材料可以分為：

- (a)元素半導體(element semiconductor)：如矽(Si)，鍺(Ge)。
- (b)化合物半導體(compound semiconductors)：

化合物半導體又可分成：

- a)四-四(IV-IV)族化合物半導體：如碳化矽(SiC)
- b)三-五(III-V)族化合物半導體：如砷化鎵(GaAs)，氮化鎵(GaN)。
- c)二-六(Ⅱ-VI)族化合物半導體：如氧化鋅(ZnO)，硒化鋅(ZnSe)。
- d)四-六(IV-VI)族化合物半導體：如硫化鉛(PbS)。

1.半導體材料概論

1.3 半導體材料

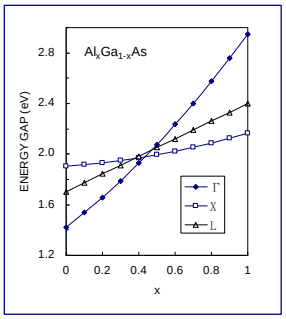
1.3.2 化合物半導體(compound semiconductors)

對於三元化合物半導體而言，晶格常數，a，跟二元的組成呈線性關係。例如，對於AlxGa1-xAs三元化合物半導體，其中x稱為化學計量比(stoichiometry)，或稱為固相組成比。其晶格常數可以藉由維加定律(Vegard's law)決定：

$$a_{Al_xGa_{1-x}As} = xa_{AlAs} + (1-x)a_{GaAs} \qquad (1)$$

其中，a_{AlAs}係AlAs二元化合物半導體的晶格常數，及a_{GaAs}係GaAs二元化合物半導體的晶格常數。

1.半導體材料概論



1.半導體材料概論

1.3 半導體材料

1.3.2 化合物半導體(compound semiconductors)

但是，其他的參數通常就不會遵守這種線性關係，如能隙(E_g)。三元化合物半導體一般都會使用一種經驗關係式估算：

$$E_g(x) = E_{go} + bx + cx^2 \qquad (2)$$

其中，Ego為較低能隙之二元化合物半導體的能隙，b為適合參數(fitting parameter)，c為彎曲參數(bowing parameter)，其可以藉由理論計算或由實驗決定。能隙的彎曲性會因合金(alloying)，使原子排列的失序性更嚴重。

對於一個新的化合物半導體材料，由於能隙對組成的變化關係是未知的，所以無法估算(2)式中的b和c。有一種可以根據下列之方程式，估算出化合物半導體材料的能隙之方法：

$$E_g(x) = xE_g^A + (1-x)E_g^B \qquad (3)$$

依A材料和B材料的能隙權重，估算化合物半導體的能隙，此種方法稱為虛擬晶體近似法(virtual crystal approximation)。

1.半導體材料概論

1.3 半導體材料

1.3.2 化合物半導體(compound semiconductors)

至於能隙對溫度的變化關係，則可以藉由下列之經驗關係式表示，此關係式由Varshni最先提出：

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{AT^2}{B+T} \qquad (4)$$

其中，A、B為適合參數(fitting parameter)，係依實驗結果決定。

- Q: 半導體材料的能隙會隨溫度的增加而減少，為什麼?

1.半導體材料概論

1.3 半導體材料

1.3.3 半導體的摻雜

(a) 態位密度(Density of States, DOS)

在邊長為L的半導體材料中之電子，三維的薛丁格波動方程(Schrödinger wave equation)為：

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n}\nabla^2\psi = E\psi \quad (5)$$

其中，ψ為波函數(Wave function)，E為電子的能量。(7)式之解的形式為：

$$\psi = \psi_0 e^{jk\cdot\bar{r}} \quad (6)$$

其中，$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$，$\bar{r} = \hat{a}_x L + \hat{a}_y L + \hat{a}_y L$。因為電子係以駐波方式來回移動，所以由(8)式，得

1.半導體材料概論

$$k_x = n_x\frac{2\pi}{L},\quad k_y = n_y\frac{2\pi}{L},\quad k_z = n_z\frac{2\pi}{L} \quad (7)$$

其中n_x，n_y、和n_z為正整數，此處為了方便令$n_x = n_y = n_z = 1$。另一方面，電子的動能可表示為：

$$E = \frac{p^2}{2m_n} = \frac{(\hbar k)^2}{2m_n} \quad (8)$$

因此，

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2m_n E}{\hbar^2} \quad (9) \qquad k = \frac{\sqrt{2m_n E}}{\hbar} \quad (10)$$

在3維的k-空間中，k空間的體積V為 $\frac{4}{3}\pi k_F^3$。因此，在3維的k-空間中電子的總數N為：

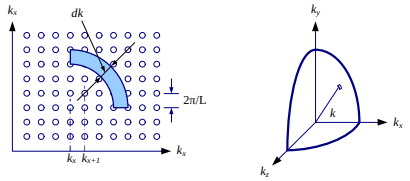
$$N = 2\times\frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{k^3 L}{3\pi^2} \quad (11)$$

態度密度$D(E)$定義為dN/dE，所以：

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_n E}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\left(\frac{2m_n}{\hbar^2}\right) = 4\pi\left(\frac{2m_n}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

1.半導體材料概論

--在k空間中所允許的態位



(a) 二維的情形

(b) 三維的情形

- Q: DOS的物理意義為何?

1.半導體材料概論

1.3 半導體材料

1.3.3 半導體的摻雜

(b) 本質半導體

在本質半導體之導電帶中的電子濃度(或稱為本質電子濃度)係由下式求得：

$$n = \int_{E_C}^{\infty} n(E)dE = \int_{E_C}^{\infty} D(E)F(E) \quad (13)$$

其中n為本質電子濃度(單位為cm^{-3})，Ec為導電帶中最底端的能量，$n(E)$為能量為E時的本質電子濃度，dE為能量增量，$N(E)$為能量為E時的態位密度(density of state, DOS)，$F(E)$為費米-狄拉克分佈函數(Fermi-Dirac distribution function)。

費米-狄拉克分佈函數係一個電子佔據能量E之態位的機率，其方程式為：

$$F(E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/kT}} \quad (14)$$

其中k為波茲曼常數(Boltzmann constant)，T為絕對溫度，E_F為費米能階(Fermi level)，即電子佔據機率為1/2時的能量。

1.半導體材料概論

1.3 半導體材料

1.3.3 半導體的摻雜

(b) 本質半導體

在半導體材料在熱平衡狀態下，若無任何外加能量，如照光或電場，電子會因熱擾動而從價電帶躍遷到導電帶，同時在價電帶留下等數量的電洞。此時，若半導體材料中的雜質數量遠小於因熱所產生的載子(電子/電洞)數量時，則此半導體材料稱為**本質半導體(intrinsic semiconductor)**。

在本質半導體之導電帶中的電子濃度(或稱為本質半導體濃度)係由下式求得：

$$n = \int_{E_C}^{\infty} n(E)dE = \int_{E_C}^{\infty} D(E)F(E)dE \quad (15)$$

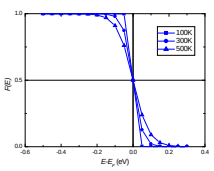
其中n為本質電子濃度(單位為cm^{-3})，Ec為導電帶中最底端的能量，$n(E)$為能量為E時的本質電子濃度，dE為能量增量，$D(E)$為能量為E時的態位密度(density of state, DOS)，$F(E)$為費米-狄拉克分佈函數(Fermi-Dirac distribution function)。

1.半導體材料概論

- 費米-狄拉克分佈函數(Fermi-Dirac distribution function)
  一個電子佔據能量E態位的機率，其方程式為：

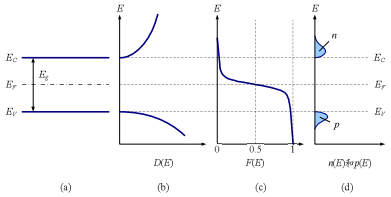
$$F(E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/KT}} \quad (16)$$

其中k為波茲曼常數(Boltzmann constant)，T為絕對溫度，EF為費米能階(Fermi level)，即電子佔據機率為1/2時的能量。



1.半導體材料概論

- 本質半導體的能帶圖，態位密度，費米-狄拉克分佈函數，和載子濃度
  注意: $n = p = n_i$



- Q: 利用(14), (15), (16)式，推導：$n = N_C \exp[-(E_C - E_F)/kT]$, $N_C = 2(2\pi m_n kT/h^2)^{3/2}$ (17)
  $p = N_V \exp[-(E_F - E_V)/kT]$, $N_V = 2(2\pi m_p kT/h^2)^{3/2}$ (18)

1.半導體材料概論

- 質量作用定律(mass action law)

  $np = n_i^2$ (19)

  $n_i^2 = N_C N_V \exp(-E_g/kT)$ (20)

  $n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp(-E_g/2kT)$ (21)

- 本質半導體的費米能階

  $E_F = E_i = \frac{(E_C + E_V)}{2} + \left(\frac{kT}{2}\right)\ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right)$ (22)

1.半導體材料概論

1.3 半導體材料

1.3.3 半導體的摻雜

(c) 外質半導體

-- 當半導體材料被摻入一些雜質(impurity)時，此時的半導體材料就會從本質半導體(intrinsic semiconductor)變成外質半導體(extrinsic semiconductor)。摻入的雜質原子會取代半導體材料中原先的原子，在適當的溫度下，如150K，這些摻入的雜質就會貢獻出額外的電子或電洞，此種情形稱為「游離化(ionization)」，而貢獻出額外電子的雜質稱為施體(donor)，此時的外質半導體為n型半導體，而貢獻出額外電洞的雜質稱為受體(acceptor)，此時的外質半導體為p型半導體。

-- n型半導體(假設完全游離)

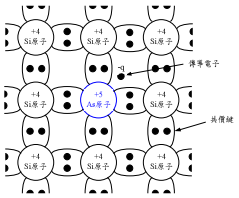
$n = N_D$ (23) $E_C - E_F = kT\ln(\frac{N_C}{N_D})$ (24)

-- p型半導體(假設完全游離)

$p = N_A$ (25) $E_F - E_V = kT\ln(\frac{N_V}{N_A})$ (26)

1.半導體材料概論

- **例如**



第1.14圖 摻入施體砷之矽半導體。

- Q: 對矽(Si)而言，可使用的p型摻雜物(dopant)為何?
- Q: 質量作用定律是否依然適用?

1.半導體材料概論

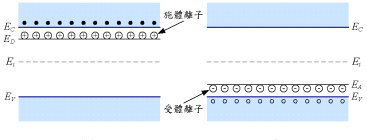
1.3 半導體材料

1.3.3 半導體的摻雜

(c) 外質半導體

當受體濃度N_A越高，E_F-E_i的值越小，即雜質能階就越接近價電帶

$n = n_i \exp(\frac{E_F - E_i}{kT})$ (27) $p \doteq n_i \exp(\frac{E_i - E_F}{kT})$ (28)



第1.15圖 (a)施體離子和(b)受體離子的外質半導體的能帶示意圖。

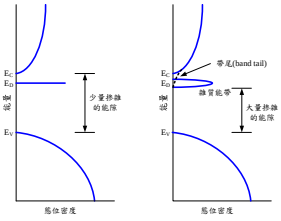
1.半導體材料概論

1.3 半導體材料

1.3.3 半導體的摻雜

(d) 簡併半導體

當半導體材料中的施體濃度N_D或受體濃度N_A等於或高於有效態位密度(N_C或N_V)時，也就是半導體材料在高摻雜的情形下，此時的半導體稱為簡併半導體(degenerate semiconductor, 或稱為退化半導體)。半導體材料在大量摻雜的情形下，摻雜物(dopant)之電子的波函數(wave function)會重疊而形成雜質能帶。同時，導電帶因過度擁擠使得導電帶會向能隙延伸，而形成帶尾(band tail)，因此產生一種能隙窄化效應(bandgap narrowing effect)。

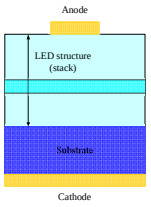


(a)少量摻雜和(b)大量摻雜施體雜質時的能帶示意圖。

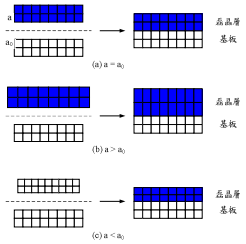
1.半導體材料概論

1.4 晶體匹配

1.4.1 晶格匹配



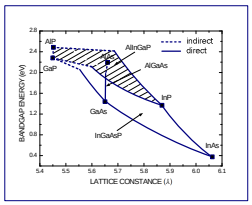
磊晶層與基板接合的三種情形：
(a)晶格匹配，(b)收縮形變，(c)張大形變。



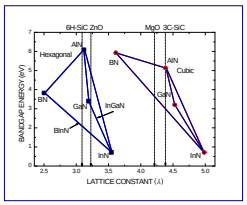
1.半導體材料概論

1.4 晶體匹配

1.4.2 材料的選擇



閃鋅礦晶格之III-V族化合物半導體的晶格常數-能隙關係圖。



纖維鋅礦晶格之III-V族化合物半導體的晶格常數-能隙關係圖。