

发光二极管发光的秘密

2014年的诺贝尔物理学奖授予了三位日本裔物理学家。获奖的三位日本裔物理学家对白光发光二极管的发明做出了重大贡献，使得白光发光二极管作为新型照明光源开始普及。白光发光二极管最大的优点就是发光效率高，广泛地应用可以极大地为人类节约宝贵的能源。在生活中，白光发光二极管已经比较常见，那么这个小东西怎么就能发出明亮的光呢？了解了原子、晶体、半导体和pn结后就可以知道二极管发光的秘密。



图片来源：johndnc

原子与晶体

我们知道单个原子中的电子在原子核电场力的作用下围绕着原子核运动，由于微观粒子服从量子力学原理，这些电子只能处于固定的能量状态上，也就是处于固定的能级上。当电子从高能级跃迁到低能级时，会辐射一个光子，光子的能

量等于电子减少的能量；相反，当电子吸收一个光子后，会从低能级跃迁到高能级。

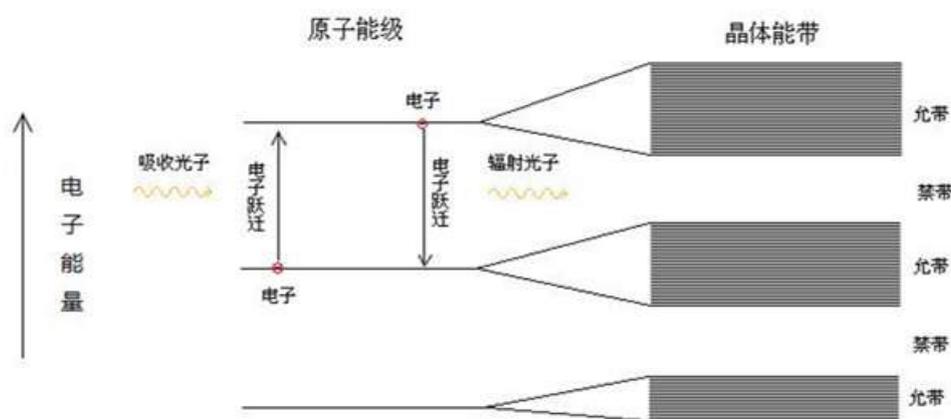


图 1 原子能级与晶体能带的示意图

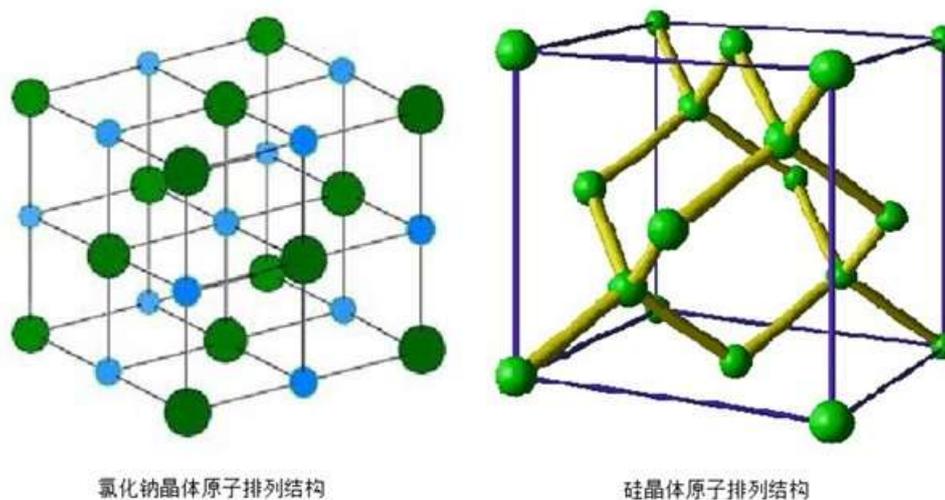


图 2 氯化钠晶体和硅晶体的原子排列结构（图片来自网络）

在现实生活中，原子大都以固态、液态或气态凝聚在一起存在，这时其中的电子会受周围原子的影响，电子存在的能量状态就发生了变化。有一类特殊的固体已对我们的生活产生了巨大的影响，那就是晶体。晶体材料中的半导体晶体是我们信息时代的物质基础，我们使用的电子产品中的芯片都是基于半导体晶体材料制造的。

晶体由单一的原子或分子组成。其中的原子或分子按规则的结构排列，每立方厘米的晶体中有 10^{23} 数量级的原子。相比于单个原子，晶体中每个原子中电

子要受周围所有原子的影响，原子的能级就分裂成大量密集的微小能级形成能带，也就是说电子只能处于能带中的能量状态上。由于晶体原子排列的周期性，除了晶体表面及其附近的极少数原子，每个原子的状态基本相同，这样就可以把晶体的电学性质作为一个整体来研究。能带中的电子浓度就是指单位晶体里处于这个能带中的电子数量。

导体、半导体与绝缘体



图 3 导体、半导体与绝缘体的能带示意图

对于导体晶体（比如金属铜），最外层能带为价带。导体价带被电子部分占满，价带电子可以吸收外电场能量到未被电子占据的微小能级，形成电流。所以，导体晶体有较强的导电能力。对于半导体晶体和绝缘体晶体，最外层的能带为导带，次外层的能带为价带。通常所说的禁带，是指导带和价带之间的禁带。导带底到价带顶的宽度称为禁带宽度，禁带宽度的单位为能量单位，通常用电子伏（eV）表示。导带如果存在少量电子，在外电场作用下，这些电子也可以形成电流；价带如果被电子占满，则形成满带，满带不能导电。

半导体晶体（比如硅）导带中原则上是不存在电子的，实际由于环境中的热激发（晶格原子振动和电子运动是热的两种存在形式），会将价带中少量电子激发到导带上，同时在价带形成带正电荷的空穴，所以半导体是由导带电子和价带空穴一起参与导电，电子和空穴统称载流子。空穴导电本质是价带电子导电，把价带电子导电等效成价带空穴导电易于理论分析。当电子从导带直接跃迁到价带与空穴复合，就会辐射一个光子，光子能量等于禁带宽度。如果把半导体放到绝

对零度的环境中，失去热激发，半导体的导带和价带就分别失去了电子和空穴，从而失去导电能力。而绝缘体与半导体是类似的，绝缘体晶体（比如金刚石）的禁带宽度很宽，价带电子跃迁到导带需要很高的能量，在常温下几乎没有价带电子被激发到导带，所以绝缘体在常温下几乎不导电。这里的半导体和绝缘体是以导电性来划分的，实际上金刚石有半导体的一系列特性，也可以作为半导体材料。

本征半导体、n型半导体与p型半导体

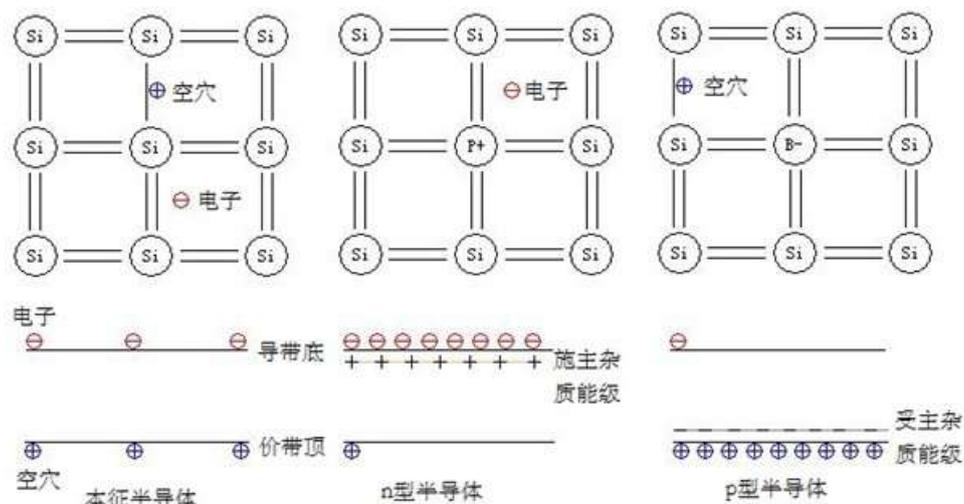


图 4 半导体硅的能带与掺杂示意图

在半导体材料中，应用最广泛的就是硅材料，大部分芯片都是用硅晶片制作成的。下面就以硅材料为例介绍本征半导体、n型半导体和p型半导体。没有掺杂的纯硅晶体就是本征半导体，本征半导体中只有很少等量的热激发形成的本征载流子——电子和空穴。电子和空穴浓度都约为 $1.5 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ ，而每立方厘米中就有约 10^{23} 个硅原子。在半导体器件中，本征半导体基本没有实际用途，只有掺了一定量杂质的半导体才是有用的，即所谓的“水至清则无鱼，硅至纯则无用”。

给硅中掺入杂质磷，就形成了n型半导体。磷的最外层有五个电子，与硅形成共价键后还多出一个电子，这个电子受到磷原子的束缚力很弱，就形成了导带电子，同时形成了一个磷正电中心，所以导带电子的浓度几乎等于杂质磷的浓度。同理，给硅中掺入杂质硼就形成了p型半导体。硼的最外层有三个电子，与硅形成共价键后还少一个电子，就形成了一个带正电的空穴和一个硼负电中心，这个空穴受到硼原子的束缚力也很弱，可以在价带自由运动。p型硅中空穴的浓度也几乎等于杂质硼的浓度。

在硅中，杂质浓度一般在 $10^{14} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ 的范围，也就是大约 $10^3 \sim 10^9$ 个硅原子中有一个杂质原子。杂质提供的载流子浓度远远大于本征载流子浓度，所以，n 型半导体就主要靠电子导电，p 型半导体主要靠空穴导电。杂质浓度的大小也极大地影响着硅的导电能力。

pn 结

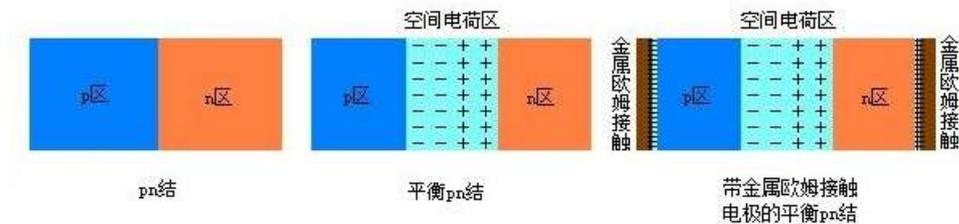


图 5 pn 结示意图

当把一块 p 型半导体和一块 n 型半导体结合起来，就形成了 pn 结，这是绝大多数半导体器件的一个最基本的结构。p 型半导体和 n 型半导体结合后，p 型半导体中的空穴会向 n 型半导体中扩散，在 p 型半导体中留下了负电中心；n 型半导体的电子会向 p 型半导体中扩散，在 n 型半导体中留下正电中心，这样就形成了一个内建电场。载流子在内建电场作用下做漂移运动，形成与扩散电流相反的漂移电流，最终达到扩散漂移平衡，形成平衡 pn 结。此时，内建电场的电势差略小于导带底和价带顶间的电势差。内建电场的区域称为空间电荷区，空间电荷区因为失去了载流子，所以呈现高阻状态。

平衡状态的 pn 结两端有一个电势差，那么接上负载不就会产生源源不断的电流？实际是不可能的，因为负载及其连线是等电位的。金属电极与 pn 结两端会形成金属半导体接触，也会在接触的半导体一侧区域形成内建电场，最终所有内建电场抵消。不过这个内建电场的宽度与 pn 结空间电荷区宽度相比十分窄，这利用了隧道效应，使金属和半导体的接触电阻十分小。

发光二极管

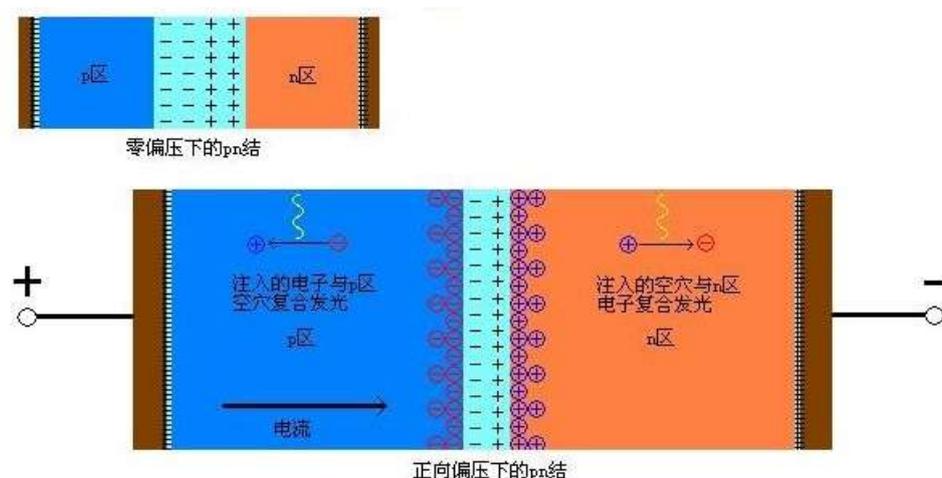


图 6 正向偏压下的 pn 结

当 pn 结两端做好电极引出管脚并封装好后，就形成了一个二极管。二极管的特性基本就是 pn 结的特性，有的用作整流，有的用来检波，有的可以发光；这些只不过是参数的调节或者材料的改变，其基本原理是相同的。

当二极管的两端加上正向偏压，大部分电压就加到空间电荷区上。这时内建电场电压降低，打破了载流子的扩散漂移平衡：p 区空穴向 n 区扩散、n 区电子向 p 区扩散，等效于外加电场给 n 区注入空穴、给 p 区注入电子。注入 n 区的空穴很快与电子复合辐射光子，注入 p 区的电子也很快与空穴复合辐射光子，pn 结就在电场的作用下就不断的发光。在外加正向电压很小时，注入载流子的量极小，肉眼看不到发出的光；只有当外加电压接近或超过内建电场电压时才会大量地注入载流子，这样就可以看见二极管发出明亮的光。对于发光二极管，需要注入的电子和空穴尽快地复合，复合电流占总电流的比例越大发光效率越高，让电能更多地转化为光能而不是热能；而普通二极管一般需要注入的电子和空穴尽量少地复合。至此，就知道了发光二极管发光的秘密。

发光二极管的英文简称为 LED。在生活中可以见到各种颜色的发光二极管，有的发绿光，有的发红光，有的发蓝光，光彩夺目，还有的发不可见的红外和紫外光。那么，是什么决定了二极管发不同颜色的光？当一个电子从导带跃迁到价带就会辐射一个光子，这个光子的能量 E 就等于禁带宽度 E_g ，而光子的波长 $\lambda=1.24/E_g(\mu\text{m})$ ，所以半导体的禁带宽度基本决定了二极管发光的颜色。

白光发光二极管发出的白光不是单色光，而是由多种光混合而成。常见的白光发光二极管使用的是氮化镓半导体材料，其禁带宽度约 3.39eV ，形成的 pn 结发的是蓝光（已通过杂质能级调节光子能量）。但是，在二极管中的 pn 结外面涂有一层黄光荧光粉，当蓝光打到黄光荧光粉上后，发光二极管就发出黄蓝光混合而成的白光。