

科学和技术中的半导体

第一卷

A. Ф. 約飞 主編

周廉 邹雅 譯

科学出版社

A. Ф. ИОФФЕ
ПОЛУПРОВОДНИКИ В
НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
Издательство Академии Наук СССР
Москва-Ленинград

內 容 簡 介

半导体在许多科学技术部门中日益起着重要的作用。本书从工程技术应用的观点,介绍了半导体的原理和应用。全书分为二卷,本书为第一卷,其中第一部分介绍半导体的理论基础,包括半导体的导电性、导热性、热电现象、电磁现象、接触现象和扩散现象等;第二部分介绍半导体器件,包括热敏电阻、辐射能测量计、光敏电阻、整流器等。

本书可供半导体方面的科学技术人员、有关的工程技术工作者、物理学工作者及大专学校有关专业的师生参考。

科学和技术中的半导体

第 一 卷

A. Ф. 约飞 主编

周 廉 邹 雅 译

*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

*

1963 年 7 月第 一 版

1963 年 7 月第一次印刷

(京) 0001—3,200

书号: 2756 字数: 534,000

开本: 787×1092 1/18

印张: 23 1/9 插页: 3

定价: 3.80 元

目 录

序..... v

第一部分 半导体的理论基础

第一章	半导体的导电性.....沙雷特	1
第二章	半导体的导热性.....斯季利班斯	66
第三章	半导体中的电子统计理论.....斯季利班斯	74
第四章	温差电现象.....斯季利班斯	90
第五章	电磁现象.....斯季利班斯	108
第六章	接触现象.....皮庫斯	122
第七章	半导体中的扩散现象.....波耳塔克斯	189

第二部分 半导体器件

第八章	半导体热敏电阻.....謝夫捷利	212
第九章	半导体辐射能测量计.....米尔林	248
第十章	非线性半导体电阻(压敏电阻).....帕塞科夫	270
第十一章	光敏电阻.....索明斯基	291
第十二章	霍耳效应的技术应用.....茹捷	317
第十三章	半导体整流器.....格列尔、麦斯金	362
附录		395

第一部分 半導体的理論基礎

第一章 半導体的导电性

沙雷特 (O. C. Шалыт)

緒 言

目前有許多科学技术問題，深深地吸引着科学研究人員和工程技术人員的巨大注意。半导体問題就是這些問題中最重要的一問題之一。這個問題的內容包括：研究所謂半导体物質的物理性質；并寻求在技术上应用这些材料的途径。

某些物理性質，特别是电学性質，使半导体形成了固体中的特殊类型。而且，正是由于应用了半导体所具有的这些特殊电学性質，才使无綫电工程中強弱交变电流的整流、电磁訊号的轉換和放大；生产过程中的控制、調整和自动化；热力工程以及大小型电力工程等技术部門，获得了今天的成就。半导体使化学組成不同但却具有一定电学特性的物質构成了一种类別。从化学組成的观点來說，在絕大多数情况下，这些物質并没有絲毫新奇可言；然而，这类物質却具有非常重要而有趣的电学性質。在几十年前物理学家就对这类物質的性質进行了全面的研究；并且很快地揭示了許多新的性質。当时，物理学家就立即指出了半导体在技术应用上的远景。

可以举出很多历史上的例子來說明：过去半导体材料沒有应用在技术上，并不是因为科学家对半导体的一些重要性質沒有了解。例如，远在一百多年前，就对金属和非金属的热电性質进行了研究。所以，目前科学家和工程师对半导体特別感兴趣，并不能理解为过去对半导体性質的无知。而且，当时金属的热电性質也确实早已应用在測量技术上了(温差电偶)。但是，把半导体显著的温差电性質应用在測量技术和热能-电能的轉換上，却完全是不久以前的事。也許說来是很可笑的，現代温差电发电机中所采用的材料，远在19世紀前半叶就研究过了。在发明半导体整流器和光电池的历史中也同样表明了：半导体这些效应的发现和实际的应用都相隔着漫长的半个世紀。

所有这些事实可以从两方面得到說明：首先，我們所生活的时代是科学和技术飞跃前进的时代；其次是現代的科学技术提出了很多新的要求，而这些要求只有应用半导体才能很好地得到滿足。

必須指出，半导体的許多有趣的电学性質是不久之前才被发现的，而它們还远非完全应用在技术需要上。

大多数半导体在自然界的儲量并不稀少。它們的化学合成也沒有什么新奇和复

杂。在自然界里，我們經常遇到的絕大多数矿石，在实质上都是半导体；所以我們感兴趣的半导体材料是取之不尽用之不竭的。很多金属的氧化物、硫化物、碲化物、硒化物以及某些金属互化物都具有典型的半导体性质。

究竟是否存在具有半导体性质的純化学元素呢？这个问题在不久以前还不能确切地回答。由于在提制純化学元素及其性质的研究方面进行了巨大的工作，才使这个问题得到很大程度的解决。例如已經查明，过去大家认为硅和碲是金属；然而，經提純后它們却是典型的半导体。同时也表明了：象硫、磷、碘等絕緣体，也应属于半导体材料这一类。图1介绍了門捷列夫周期表的一部分，这部分元素都具有半导体的性质。从它們在周期表中所占的位置可以看出：它們是位于金属和絕緣体之間的一羣元素。在这羣半导体元素的左边和下面，是具有良好的导电性质的金属，价电子与原子之間的微弱联系就是这些金属的特征。在这些元素的右边和上面是在固态状况下为絕緣体的元素；而它們的特点就是对电子具有較大的亲和力；也就是說，和金属起化学反应而生成化合物时，它們总是把电子結合到自己这一边来。半导体元素在周期表中的这种位置决不是偶然的。从以后的論述中我們將看到，半导体的电学性质就象所有的固体一样，最終决定于原子外层电子的结构，而电子层的周期性占滿是决定任何元素化学性质的最根本因素，因此，它也就决定了元素在周期表中的位置。在图1中每一个半导体元素符号右边較大的圓圈中所标明的数字是该元素电学性质的主要特征。这个数字的物理意义将在以后加以說明（表示禁带寬度，參看第20頁）。从这些数字在縱橫方向的規律性变化中，說明半导体元素的电学特性和它們在門捷列夫周期表中的位置是有着密切联系的。在图1中同时还引入一些数字来和元素的电学特性进行比较。粗略地說，这些数字在化学中表示这个或者那个互相作用的原子对价电子的吸引程度。这些数字称为元素的负电性（图1中的小圓圈）。显然，这些数字之間是存在着一定关系的，这一点是不会引起任何怀疑的。然而，如果同一元素具有不同的結晶类型（例如：碳有金剛石和石墨二种晶体；磷有黃磷和黑磷二种晶体），那末，可能表现出完全不同的电学性质。这个事实表明了：元素的电学性质不仅仅由元素在周期表中的位置来决定，同时还应由构成固体的原子之間的化学鍵的特

族 周期	II	III	IV	V	VI	VII	
II	⁴ _(1.5) Be	⁵ _(2.0) B (1.1)	⁶ _(2.3) C (5.2)	⁷ _(2.0) N	⁸ _(2.5) O		
III		¹³ _(2.5) Al	¹⁴ _(2.0) Si (1.1)	¹⁵ _(2.7) P (1.5)	¹⁶ _(2.3) S (2.5)	¹⁷ _(2.0) Cl	
IV		³¹ _(1.8) Ga	³² _(1.7) Ge (0.75)	³³ _(2.0) As (1.2)	³⁴ _(2.4) Se (1.7)	³⁵ _(2.0) Br	
V		⁴⁹ _(1.6) In	⁵⁰ _(1.7) Sn (0.08)	⁵¹ _(2.0) Sb (0.12)	⁵² _(2.3) Te (0.36)	⁵³ _(1.4) I (1.25)	⁵⁴ Xe
VI			⁸² _(1.7) Pb	⁸³ _(2.0) Bi	⁸⁴ _(2.0) Po	⁸⁵ _(2.0) At	

图1. 发现具有半导体性质的元素在門捷列夫周期表中的位置

性來決定。

現在，我們來扼要地介紹一下圖 1 中所列舉的十二種基本半導體的特性。鎢、硅、碲是最典型的半導體。它們的電學性質都經過了很好的研究。鎢是現代半導體技術中最重要材料，所以對它的研究比對所有的其他元素要來得深入和全面。從實用觀點來說，鎢的不足之處就是價格昂貴，因為鎢是極微量地散佈在自然界中。硅是地球上儲量最豐富的元素之一（占地殼 28%）。它的某些物理性質甚至超過了鎢，所以對技術應用來說，硅是具有重要意義的。可是，所有這些優良的性質只有在高純度的硅中才能表現出來。工業上制取高純硅的生產技術規程還處在摸索和掌握階段；所以對硅來說，我們暫時只能談論它的光輝前程。碲主要是用來製備許多重要的合金半導體。例如應用碲的合金半導體，可以製成溫差電發電機。至於純碲半導體的应用，目前尚未發現。

銻和砷的半導體性質只有在下列情況下才表現出來：如果使它們在真空中升華，然後凝聚而製成薄膜狀態。對銻來說當溫度超過了 0°C ，對砷來說超過 300°C 時，這些元素的半導體性態就變得不穩定，並使試樣回復到平常的金屬狀態。

當溫度低於 13°C ，白錫轉變成灰錫的狀態時，錫就失卻了金屬特性而成為半導體。

純硼的電學性質暫時還沒有詳細的研究；然而，它應屬於半導體這一類，在目前已不會引起任何懷疑了。

在室溫條件下，灰硒、紅磷、硫和碘實質上都是絕緣體。它們的半導體特性表現為：在光的作用下電導率大大地增加。例如在室溫條件下，硫是一種很好的絕緣體，但在光的作用下，電導率卻增加了几百萬倍。

最後，碳元素根據原子在點陣中空間位置的排列不同而構成了絕緣體、半導體和金屬等不同的固體。金剛石是絕緣體，它對電磁輻射很敏感；石墨的性質可以是半導體也可以是金屬；這主要是根據電流方向和晶軸的位置來決定。

雖然在化學上半導體並不是什麼新奇的东西；但是我們還應該指出，在掌握現代半導體技術上所取得的成就是和解決一系列物理化學上的難題分不開的。例如，為了製造完美的整流器、放大器和光電池，就要求高純度的材料，而這些高純材料的制取工作，在十年前即使世界上最權威的化學家，也是無法完成的，而在目前，這種提純的方法，特別是鎢的提純，已為大家所掌握。雖然，在半導體應用上硅比鎢要優越得多，但由於提純不易，致使硅的技術應用問題到目前為止尚未獲得解決。半導體技術的另一個重要領域是製造經濟實用的溫差電發電機，這就要求制取具有一定電、熱特性的半導體材料。要解決這個問題並不比提純問題來得容易。

現在，世界上許多國家的物理學家、化學家、冶金學家、電氣學家、無線電工程學家以及其他的專家都在努力掌握半導體技術，並對半導體的物理性質進行全面的研究。對半導體的研究是具有重大科學意義的。因為它能夠最完整地揭示存在於金屬、半導體和絕緣體等不同固體中的共同物理特性。可以不誇張地說，半導體在科

学技术和经济上的重要性以及人们对它的重视，已促使半导体问题与核能的利用问题处于同等重要的地位。

1. 固体导电性的一般概念。载流子的浓度和迁移率

从“半导体”的词义上就可以清楚地知道，这类物质在化学组成上是不同的，但是它们却具有共同的电学性质；或者更确切地说，它们的共同性在于电流通过这些物质时所表现出来的规律性。

很早以前就形成了这样一个概念：在外电场的作用下固体中之所以会产生电流，是由于带电粒子——载流子——在杂乱无章的热运动上附加了定向的漂移运动。至于粒子的热运动，则在无外电场的情况下也是同样存在的。这些带电的粒子是电子或者是物质的正负离子，也可以观察到这样的情况：上述的三种载流子都同时参与到电流中去，对我们所感兴趣的半导体技术应用来说，重要的是电子或者离子可以单独地参与到电流中去。在第一种情况下，称之为电子导电性，而在第二种情况下，则称为离子导电性。固体的离子导电（也常常称为电解导电）具有这样的特性，即在电流通过物体的过程中，该物体的化学组成总是在不断地进行分解。因此，离子导电起主要作用的物质我们将不去研究，因为这些材料并不能满足半导体器件的基本要求：使用期限较长、工作过程中的稳定性等。假如电流是由电子的运动所产生的，那末无数的实验证明：在这种情况下是不会产生电流的任何化学效应的。过去对半导体还很少研究时，我们曾把具有极微弱但又可以觉察到的导电性的那些物质称为半导体，这里所指的导电性既包括电子型导电性又包括了离子型的导电性。但是现在我们所谓的半导体是指由电子运动而形成电流的那些固体。

大家知道，当电流遵循欧姆定律时，物体的导电能力决定于电阻率 ρ 的数值，或者决定于所谓电导率 σ 的数值。在电阻率和电导率之间存在着单值的对应关系：

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \text{ 欧}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}.$$

良导体——金属——的电导率变化在 10^4 至 $10^6 \text{ 欧}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$

之间，即变化在二个数量级之间。另一种极端的情形是不良导体即绝缘体的电导率，通常总小于 $10^{-10} \text{ 欧}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$ ；而半导体的电导率则变化在极大的范围内：从 10^3 至 $10^{10} \text{ 欧} \cdot \text{厘米}^{-1}$ ，即变化在十三个数量级之间。

但是，并不是由于半导体和金属的电导率之间存在着这种数值上的差异而使半导体形成了物质中的特殊类别，并使其在技术应用上形成了某些专门的领域。半导体在本质上的最重要特点在于：温度、光线、压强等不同因素的作用能使半导体大大地改变其电导率；而且还有一个重要现象是：利用掺入微量杂质的方法，可以改变和控制半导体的电导率。还必需指出，在现代技术中半导体的用途之所以这样广阔，并不仅仅是杂质、温度、光线对电导率的影响，而且还由于不同类型的半导体具有一系列其他的特殊物理性能；其中包括：半导体接触所形成的整流和放大；强大的温差电、光电电动势；半导体阴极的巨大发射电子能力；突出的闪烁和催化作用；大电阻值和

铁磁性的有趣关系以及其他许多作为不同技术应用上所必需的半导体特性。

从电流机制最一般的概念出发,可以证明,固体的电导率可以由下式来决定:

$$\sigma = en\mu,$$

这里 e 表示电子的电荷,在数值上等于 $1.6 \cdot 10^{-19}$ 库仑; n ——载流子浓度,即单位体积中的载流子数; μ ——载流子的迁移率。现在,我们来说明这个式子的物理意义。前面曾经指出过,自由电子的定向运动形成了电流。固体中的自由电子永远象气体分子那样杂乱地不断运动;这运动不依赖于外电场。气体分子的运动轨迹是由分子间相互碰撞来决定的;但以许多以后将要叙述的物理观念作为基础出发,我们有理由认为,电子的运动轨迹并不是由它们相互碰撞来决定的,也不是电子和固体中静止原子的碰撞来决定的,而是由电子和点阵变形(缺陷)以及原子热振动之间的“碰撞”来决定的。关于点阵缺陷在下面还将详细地讨论。

我们假定,在两次碰撞之间,电子是处于自由运动的状态,因而是等速直线运动。设 l 表示自由程长度, τ 表示与这段自由程相对应的時間。显然,这两个数值是由关系式 $l = v \cdot \tau$ 联系在一起的。式中 v 表示电子的运动速度。一般说来,不同电子所具有的 v 值也是不同的。在无外电场时,电子的杂乱运动不会产生电流。当电场存在时,在电场力的作用下,电子获得了逆电场方向的加速度。在自由程上电子所获得的附加定向速度值 Δv 将决定电流的强弱。图 2 就是用来说明上述观念的,指向各方向的实线箭头表示无外电场时电子杂乱运动的速度;当存在场强为 E 的外电场时,从右指向左的实线箭头就表示电子在自由程上所获得的附加定向速度的平均值;而虚线箭头表示最后的合速度。在这张简化了的图上,所有电子杂乱运动的速度都是一样的;但电子的自由程在这种杂乱运动中并不是等长的;所以,每一个电子所获得的附加定向速度的大小也不是一样的。这里仅仅是电子在金属中进行运动的近似图。

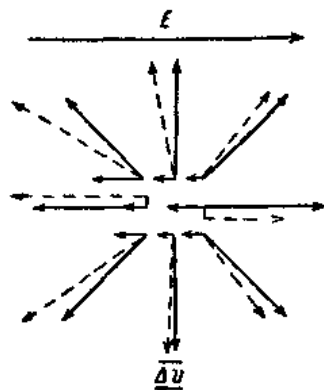


图 2. 表示固体中产生电流的原理图

在半导体内部,情况更接近于气体,即参与导电的电子速度是按照麦克斯韦定律而分布的,其速度可以从零值一直到无限大。金属内部存在的情况,其特征是电子的速度几乎完全与温度无关常称为简并化情况。在半导体中,电子的速度就象气体分子那样,随着温度的上升而加快,只有在极少数情况下,半导体中的电子气才会趋向简并化状态,在这种状态下电子的速度几乎与物体的温度无关(关于电子气开始简并化的条件将在以后加以论述;参看第 27 页),所以对于半导体常常可以应用麦克斯韦-玻耳兹曼的经典统计理论。对简并化的电子气,只有采用更普遍的费米-狄拉克量子统计理论才是正确的。量子统计本身包括了经典统计理论,并且可以把后者看作它在数学关系上较为简单的特殊情况。

現在,我們重新回到图 2. 利用初等物理的已知定律,可以計算附加速度的平均值 $\overline{\Delta v}$. 电子的加速度是 $a = \frac{eE}{m_0}$; 所以每一个电子在自由程上所获得的平均附加速度是 $\Delta v = \frac{1}{2} \frac{eE}{m_0} \tau$. 这里 m_0 是电子的质量, τ 是电子通过自由程所需的时间.

当正确地考虑到時間 τ 的統計分布时, 固体中所有的电子所获得的平均附加速度将等于

$$\overline{\Delta v} = \frac{eE}{m_0} \bar{\tau}, \quad (1)$$

式中 $\bar{\tau}$ 表示电子通过自由程所需時間的平均值. 电流密度是由单位時間內通过导体单位横断面积电子所携带的电量来决定的:

$$j = en\overline{\Delta v} = en \frac{eE}{m_0} \bar{\tau}.$$

根据定义, 电流密度 j 和电场强度 E 的比值称为电导率 σ :

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{e^2 n}{m_0} \bar{\tau} = enu, \quad (2)$$

式中 $u = \frac{e\bar{\tau}}{m_0} = \frac{\overline{\Delta v}}{E}$ 称为载流子的迁移率, 它表示在单位場强的电场中 (例: 1 伏/厘米) 电子所获得的平均附加速度 $\overline{\Delta v}$.

如果电荷用庫仑 ($e = 1.6 \cdot 10^{-19}$) 表示, n 表示厘米⁻³中的电子数, 而 u 用厘米²/伏·秒作单位; 那末我們所得到的 σ 是用欧⁻¹·厘米⁻¹来表示的.

表达式 (2) 具有普遍的意义, 它不仅对电子导电的机制是正确的, 同时对离子导电机制来說也是正确的 (当然, 在这种情况下, 表示运动电荷的具体数值将有所改变). 式 (2) 是利用简单的經典力学概念推导出来的; 但从严格的量子力学观点出发, 导电现象也同样由这个式子表示. 不过, 在量子理論中, 式 (2) 中各因子的含义却与經典理論的解释有本质上的不同. 首先, 自由程的时间 τ 在經典和量子理論中都由 $\tau = \frac{l}{v}$ 来决定. 在經典理論中假定, 当电子和物体中的原子碰撞时就产生散射现象, 因此, 即使是靜止原子, 也会阻挠电子的定向运动. 所以在經典理論中, 自由程长度 l 是由原子間距来决定的. 但是, 量子理論根本改变了我們对固体中电子自由程长度以及决定电子速度的条件等概念的观点和看法. 原来, 在理想点陣中, 电子的自由程长度等于无限大 (而电阻等于零), 因此, 在严格周期性的点陣中, 靜止原子并不阻碍电流中电子的路程. 根据量子理論, 晶体电阻的产生是由于原子 (或者离子) 本身的热振动破坏了原子間 (或离子間) 的理想規律性, 或者是由于点陣缺陷所形成的. 点陣缺陷包括: 位錯、缺位、間隙原子、晶面滑移、裂隙和晶粒間界等等. 在完善的单晶体中, 电子的自由程长度可以达到几十、几百; 而在低温时甚至可达几万个原子間距. 在一般情况下, 固体中自由电子的热运动速度是由特殊的量子条件来决定的. 但在我們所感兴趣的非簡并化半导体中, 所获得的结果和經典理論中的结果完

全相同。

在推导电导率公式的过程中我们曾作了重要的简化,即我们假设电子在自由程上的运动是完全自由的。事实上,我们都很清楚地知道,在离开原子核一定距离的地方,自由电子受到了极强大的电场作用。这个电场的强度大大地超过了外电场的强度。当然,这个电场将给电子的运动以巨大的影响。因此,即使在粗略的近似计算中,我们也不能认为电子的运动是自由的。但是,量子理论证明,当我们考虑到原子的强电场对电子的作用时,我们只要在形式上给电子描述另外一个不等于自由电子质量的新质量就可以了。这样,在研究电子在固体中的运动时,就可以不再去考虑内电场的作用了。固体中电子的新质量 m 称为“有效质量”。有效质量的数值决定于电子运动时所在的介质的结构。在不同的物体中,它可能大于也可能小于自由电子的质量 $m_0 = 9 \cdot 10^{-28}$ 克。在以后的叙述中,我们将不止一次地涉及这些问题(参看20—23页)。

从式(2)可以看到:只有当迁移率 μ 和载流子浓度 n 不随着电场强度 E 而变化的情况下,熟知的欧姆定律才能成立,即电流和电场强度之间存在着正比的关系。在相反的情况下,电导率 σ 将随着电场强度 E 而变化,这时欧姆定律就不再成立了。对于金属来说,在所有的条件下,欧姆定律总是成立的。只有在电流密度极大的情况下,才能观察到极为微小的偏差;但实际上,这样大的电流密度是任何时候都不采用的,而且这种偏差的实质,暂时还处在争论的阶段。在实际情况下,半导体总是不遵循欧姆定律的。半导体的这些性质在技术上还得到了应用。我们把适用欧姆定律的电场范围称为弱电场;并把影响到迁移率和浓度的电场称为强电场。因为这些性质很重要,我们将在专门章节中详细讨论。

根据式(2),固体的电导率决定于载流子浓度 n 和它的迁移率 μ 。现在我们来讨论一下,为什么半导体的电导率小于金属的电导率。究竟是半导体中的载流子浓度小呢?还是它的迁移率小?用实验方法来解决这个问题,除了容易测量的数值 σ 外,还必须用独立的互不相关的方法来测定 n 或者 μ ;然后,再利用式(2)来计算出这两个数值。

存在着许多互不依赖的测定浓度和迁移率的方法。所有这些方法都是以测量各种电磁、热磁效应为基础的,也就是说,在磁场中的导线,由于电势差和温度差的作用,而使电子获得了定向运动所表现出来的物理现象。在下面我们还要指出,为什么霍尔效应是这几种效应中最合适的一种。霍尔效应将经常被我们用来作为实验基础对半导体的性质作出许多重要的结论。

现在,让我们先来回忆一下霍尔效应的实验是怎样进行的。用来进行实验的导体最好是长方形的薄片。如果象图3所示的那样,把这导体放在磁场 H 中,通以电流 I ,那末在磁场作用下,导体上将产生电势差 V_H ,当磁场除去时,电势差也立即随之消失。产生电势差的这个现象就称为霍尔效应。这个效应产生的原因是:磁场使沿着导体而运动的载流子产生了偏转的结果。理论和实验都证明,在不太强的磁场

中,霍耳电势差的数值是由下式来决定的:

$$V_H = R_H \frac{J}{ab} Hb = R_H \frac{JH}{a},$$

这里 $\frac{J}{ab}$ 是电流密度。

电势差的正负号,即霍耳电场的指向,是由载流子的电荷符号来决定的。霍耳电场的指向可以应用普通物理学中所熟知的左手定则来确定。象图 3 上所示的方向,

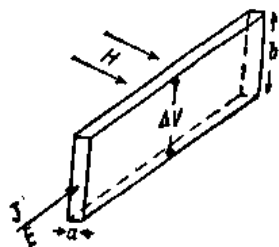


图 3. 测量霍耳效应实验的原理图

电流应向下边偏转,由于逆着外电场 $\vec{E}$ 而运动的电子向下边的偏转,结果在导体的底边就积累了负电荷。在不改变 $\vec{E}$ 和 $\vec{H}$ 方向的条件下,如果电流是由顺着电场 $\vec{E}$ 而运动的正电荷所产生,那末在导体的底边将产生正电荷,因此霍耳电势差将得到相反的方向。可见,对这个效应的性质所进行的研究,使我们可能检验载流子的符号。用实验可以确定霍耳系数 R_H 的数值;从这个数值就可以计算出我们感兴趣的载流子浓度 n 。霍耳电场 $\vec{E}_H$ 可以根据力的平衡条件来决定:当磁场以 $e\nu H$ 的力作用在电子上的时候,霍耳电场就以 $e\vec{E}_H$ 的力作用在电子上,即由 $e\nu H = eE_H$ 的条件来决定 $\vec{E}_H$ 。如果我们注意到 $j = e\nu n$ 是电流密度,而 $E_H = R_H j H$,那末我们立即可以得到

$$R_H = \frac{1}{ne} \text{ 厘米}^3/\text{库仑}.$$

在考虑电子速度的统计分布条件下,经过严格推导的霍耳系数具有如下的形式:

$$R_H = \frac{A}{ne} \text{ 厘米}^3/\text{库仑}, \quad (3)$$

式中 A 是常数,其数值由电子气简化程度和载流子的散射机制来决定。测定 n 和 μ 时采用霍耳效应具有很多的优点:系数 A 的数值虽然和上述的因素有着复杂的关系,但它的数值却在 1 和 2 这个比较小的范围内。当我们采用其他方法时,同样会遇到一些和上述因素有关的常数,但这些常数的数值却在极大的范围内变化。由于对电子简化以及散射机制的正确解释是一个极困难的问题,所以在这个问题尚未获得完美解决之前,如果我们采用霍耳效应来测定 n 和 μ 的数值,那末就可以使误差达到最小值。这个方法的另外一个优点,就是霍耳效应几乎与晶体的各向异性无关。

对金属和半导体的霍耳效应测量的实验表明:半导体的电导率所以比较小,是因为载流子的浓度比较小的缘故。至于迁移率 μ 的数值,对半导体来说,可以大于也可以小于金属的数值。在室温条件下,一般说来,金属的迁移率是几百个厘米²/伏·秒,而对半导体来说,这个数值变化在从 1 到几万个厘米²/伏·秒之间(碲化铋—80000, 砷化铋—30000)。从这里可以有趣地指出,在固体中载流子的迁移率可以是很大的数值;然而所观察到的电导率却是一个很小的数值。例如,在通常条件下,金刚石是很好的绝缘体,但在电磁辐射或微粒辐射的作用下,在其内部就出现了自由电子,同时

还可以观察到微弱电流的流动。而且,产生电流的电子迁移率是 $1000 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$, 即超过了典型金属中的电子迁移率。关于载流子迁移率及其物理意义等问题,等我们知道了晶体电子理论中一系列重要原理之后,再回过头来重新加以讨论(参看第 37 页)。

许多测量半导体霍尔效应的实验表明:温度、光线、杂质对半导体电导率的巨大影响,主要是由于载流子浓度起了变化。应该指出,虽然温度的变化和杂质的掺入对迁移率的数值也起着可以觉察到的影响,但总的说来,这影响毕竟是极微弱的。对金属进行的同样实验表明,在金属中载流子浓度实际上是一个常数。温度和杂质仅仅对自由程的长度,或者换句话说,对迁移率的数值有所影响(但在描述金属的电学性质时,并不是经常应用到迁移率的)。

当温度降低时,半导体中载流子浓度大大减小的事实,使我们设想这些材料的导电态是和激发态相联系的。当绝对零度时半导体应转变成绝缘体。因为在这种情况下,电子气将全部“凝固”。随着温度从绝对零度逐渐升高,电子气的“蒸发”量也将逐渐增多。从这个观点出发,光照对半导体的强烈作用也成为可以理解的了;电磁量子(光子)被固体吸收之后,就传递给载流子“蒸发”时所必需的能量;或者更确切地说,传给载流子激活时所必需的能量。

这个结论以及前面关于载流子的性质,使我们有可能总结出关于金属、半导体和电解质三类固态导体的异同点。根据载流子的性质,半导体和金属相似,而不同于电解质。但是,根据导电性质的能量特征,半导体却不同于金属,而和电解质很相似,因为电解质中的导电态也同样是激发态。

在金属中,载流子浓度实际上并不受温度和光线的影响。但对于半导体,所有这些却成为影响浓度的决定因素。顺便指出,这个结论并不是在所有情况下都适用的。因为每一个半导体都具有这样一个温度区间,在这个区间中,载流子浓度总是一个常数。甚至当半导体吸收了光子后,也不是经常影响其电导率的。

有些半导体和金属一样,在很大的温度范围内,甚至在低温条件下,载流子浓度始终保持为一常数。但这些物质并不是通常的金属。因为首先它们的载流子浓度比较小;其次,对于每一种物质都有一个确定的温度,一旦温度超过这个数值时,它们的载流子浓度就开始剧烈地增大(参看第 37 页)。我们把这种物质称为半金属体,因为它们低温和常温条件下具有金属的性质,而在高温时却具有半导体的性质。现在,半金属体已得到了技术上的应用,因为暂时只有它才具备温差电发电机材料所要求的电和热的特性。

同样,光对半导体电导率起着巨大影响的结论,也不是在所有情况下都适用的。光的作用所产生的结果是很不相同的,它可以从最灵敏仪器勉强能觉察到起,一直到把光电导率剧增到比热导率大上几万倍甚至几百万倍的巨大效应为止。这个被称为光电导的现象是有着极严格的选择性的,即并不是任何波长的光照下都能观察到这个现象,而仅仅在具有一定波长的电磁辐射作用下,才可能产生这个效应。这个波

长,一般說来,是位于可見光譜以外的一个狹窄波段范围内。

现在来討論关于半导体中载流子浓度的強烈变化究竟是否具有普遍性質。必須指出,在有些半导体中,摻入了极少量的杂质($< 0.01\%$),就能使电导率增加几千甚至几百万倍,但对另一些半导体來說,这样做法結果所引起的电导率变化几乎很难觉察出来。因此,杂质的作用并不是經常产生巨大的效应的。可能,极微量的一定化学性質的杂质对于某些半导体会起很大的作用,但在这些半导体中摻入大量的其他化学性質的杂质,却只会引起电导率的微弱变化。有时,杂质的摻入結果不是增大而是減小了电导率。

II. 半导体中载流子的电荷符号。电子和空穴

前面在說明霍耳效应的性質时曾經指出,霍耳电場的指向是由载流子的符号来决定的,而且半导体的导电性是由电子机制所形成的。根据这二个原則,对于被研究的材料的霍耳电場方向,應該可以作出肯定的結論。但很早以前就发现,这不过是一种猜想而已,因为实际上所遇到的霍耳电場具有正确方向的次数几乎等于不正确的相反方向的次数。和电子负电荷相应的正确情况,称为负导电性或 n 型导电性;而不正确的情况称为正导电性或 p 型导电性。实验发现并經理論查明的霍耳效应中的导电性的正負号,在某些电磁、热磁效应,甚至在温差电效应中也被同样发现。温差电效应是确定导电性符号最簡易的方法,这里并不需要什么外电場或外磁場,而只要确定温度不相等的导体上所产生的温差电动势的方向就可以了。

其次,实验表明,随着温度的变化或者摻入杂质,半导体导电性的符号可能改变。例如,普通純度的碲,在液态空气温度时,不論杂质的性質如何,导电性总是正的;当温度升高到室温时,导电性就变成負的了。可是,当温度超过室温好几百度时,导电性的符号又重新变成正的。对某些半导体來說,其中包括鍺、硅、硫化亚鉛、碲化亚鉛以及其他許多半导体,其导电性符号是随着摻入杂质的化学性質而改变的,但象氧化亚銅、硫化亚銅、硒、氧化錳等半导体,其导电性永远是正的,因此,是不随着摻入的杂质的化学成分而变化的。另一方面,鋅、鋁和鈦的氧化物以及銀、鎘、汞等亚硫化化合物半导体的导电性,則总是負的。

既然在我們所感兴趣的物質中并不存在任何电解質离解的实验事实排除了有正离子参加到电流中去,这一事实就迫使我們在研究电子导电半导体的正导电性时首先想起可能存在着正电子所产生的电流。但是,这个假定是不可能成立的,因为只要我們考虑到介质中存在电子时,正电子是不可能稳定存在的;同时,要产生正电子必須消耗巨大的能量(1兆电子伏)。在室温条件下,固体内部原子所具有的平均热运动能量只有几百个电子伏。外电場对载流子所增添的能量也决不会超过这个数值的百分之一。所以在非放射性物质中,这样巨額的能量是无从取得的。唯一的出路就是去寻找更合理的其他理由来解释这样的事实:在电子导电机制中为什么会表现出不同的現象:一种是用基本观念就可以清楚理解的带有負电荷的电子运动,而另

一种则是相应于正电荷粒子的复杂运动。实验表明,这些粒子的质量差不多等于负导电性中的电子质量。只有对电子在固体点阵中的行为进行理论研究之后,这种疑难的现象才可能得到严格的说明。原来这现象的实质是和电子特殊的波动性质以及点阵的周期性结构有关的。对这个问题进行深入的探讨必须应用现代量子力学中极复杂的数学工具,单凭经典物理某些直观概念是不可能解释它的物理本质的。但如果应用普通物理中所叙述的关于原子结构的一般概念,也可以不太严格但却正确地说明存在二种类型导电性的实验事实。这样就可以不去利用量子理论中的困难数学工具了。把这些概念加以概括,我们就可以构成一幅固体的直观图象,利用这个图象首先可以说明:究竟是什么原因引起了在实验中所观察到的金属、半导体和绝缘体之间的不同电学性质;其次可以说明:为什么温度、光线、杂质会影响半导体的电导率。半导体的一切技术应用正是以这个特性为基础的。

大家都熟知这样一个原理:在自由原子中,电子是不可能具有任意数值的能量的,它只能采取不连续的、完全一定的所谓“量子化的数值”。量子化的能量数值之间是由宽阔的禁区来相互隔开的。在单个原子中电子的能级,即能量所许可采取的数值,可以形象地用一竖排短线来表示;每一条短线的位置是和某一个状态的能量相对应的(参看图4的右边)。至于短线和短线之间的区间,就表示能量所不能采取的数值。当我们设想电子在固体中进行运动的一般景象时,还必须考虑到作为量子理论基础的泡利原则。根据这个原则,在由三个量子数所决定的某一个量子态上是不可能存在二个以上的电子的。当单个的原子互相靠拢并形成固体时,上述的限制规律就开始适用于宏观的整个固体了。事实上,整个固体可以看成是由无数个原子所构成的一个巨大分子。量子理论指出,相同的原子互相靠拢时,相互作用就开始影响电子的能态。原子靠得越近,相互作用也越大。原来,许多原子所具有的相同能级也变动了一个较大的数值。 N 个互相间隔得很远的原子的 N 个相同的能级,当形成固体的时候就可以构成一个能带。这能带是由 N 个不同而又靠得很近的能级组成的。在固体中1厘米³有 10^{22} — 10^{23} 个原子,所以一小块固体所包含的原子数目是很多的。我们可以把所有的电子看成是一个整体系统,而这个系统应服从由几个单个原子的电子构成的系统所遵循的一般量子定律。但是,在固体中的情况又区别于单个原子中的狭窄能级,这能级上不能有二个以上的电子(如果这能级并非简并化),在固体中所形成的能带却是很宽的,并且能带中能级的数目就等于这块固体中的原子数目。如果在自由原子中能级是 g 次简并化,则所形成的能带也可能是简并化的。在这种情况下,能带中每一个能级都可以容纳 $2g$ 个电子。也可能存在这种情况,在晶体内部电场的作用下,

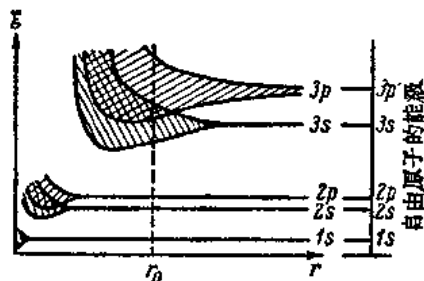


图4. 当钠原子靠拢时能级的分裂以及固体能谱的形成
能级之间的距离并没有按比例来表示, r_0 ——晶体中的原子间距。

这个能带分裂成好几个能带(当然,其最大的数目是不会超过 g 的)。我們知道,原子能级简并化的次数: $g = 1, 2, 3, \dots$ 就是表示具有某一个同样能量的原子可能存在的不同状态的数目。

还必须指出,在固体能级图上,能带位置的排列次序可能并不和自由原子中能级位置的排序次序相对应。因为在形成固体时,电子根据泡利原理进行了重新排列,并把能谱中所有的低能级都全部占满,图4左面就是当原子互相靠拢时能带形成过程的示意图。能量所许可采取的数值范围是由禁止采取的能值区间来相互隔开的。对于

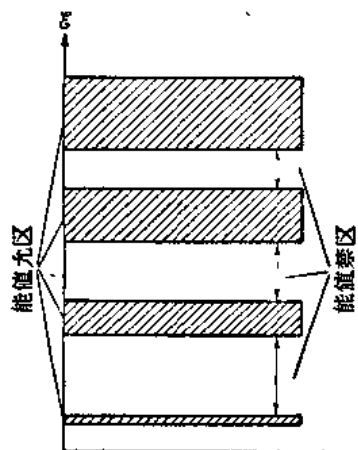


图5. 固体能带的示意图

于外层电子即所谓价电子,其能量禁区的宽度几乎等于允区的宽度(图5)。这些能量的禁区和允区统称为能带。从图5中可以看到,允带宽度是随着某一状态能值的增高而变大的,但禁带宽度在这种情况下却越来越窄。在单个原子中,量子能级可以是占满的也可能是占不满的(或者是部分占满的)。固体中的能带可以有着不同程度的占满(在极限情况下,可能是全部占满或全部空着的)。单个原子中的电子从低能级跃迁到高能级时,必须从外界取得一部分能量,其数值恰好等于这二个能级的差值。在固体中电子从低能带跃迁到高能带也同样必须消耗一定的能量,而这个能量的数值刚好等于它们之间的禁带宽度。在同一个能带

中,电子的跃迁也应该遵循这个条件。当电子进行相反方向跃迁时,所释放出来的能量也应该等于相应的能级差值。由于固体中的能带宽度仅仅几个电子伏,而能级的数目却等于固体中的原子数,所以能带中的能级密度是很大的。在1厘米³体积的固体中有 10^{22} 个原子,因此二个相邻能级的差值等于 10^{-22} 电子伏。根据这个情况,我们可以认为,实际上能带中的能级是连续的。所以在同一个能带中,电子的移动是非常容易的。例如,电子在自由程上所获得的能量是 $10^{-1} - 10^{-8}$ 电子伏,这个数值就大大地超过了能带中相邻能级之间的能量差值。这里,我们还必须回忆起,在室温条件下,固体原子热振动的平均能量是 0.04 电子伏。这样,点阵的热能就可以传递给电子,并使它跃迁到较高的能级上去。从这些估计中可以知道,不论是外电场还是晶体中的原子热振动,都可能使电子在同一个能带中进行移动;至于相邻能带间的跃迁问题,因为价电子的禁带宽度有一至好几个电子伏,所以电和热的激发过程将有所不同。通常不太强的电场是不可能使电子在平均自由程上获得超过几千分之一电子伏的能量的;另一方面,由于热能在点阵中所有原子之间的统计分布以及存在着起伏现象,所以传递给电子的能量是不可能存在着某个上限值的,这样,热能的激发是可能使电子在同一个能带中以及相邻的能带之间进行跃迁的。由于自由程长度的统计起伏而使电子从外电场获得足以进行不同能带之间跃迁的能量的因素,和上述热能起伏因素所起的作用比较起来是很微小的。但必须指出,在能带互相迭交条件下(例如

图 4 上的 $3s$ 和 $3p$ 能带), 电场的作用也可以使电子从一个能带转移到另一个能带中去。关于这些问题, 我们在今后还将不止一次地加以讨论。当光子对电子作用时, 究竟那些能级跃迁是可以进行的问题, 都必须依据这个因素来加以讨论。当一个电子把一个可见光谱的光子完全吸收的时候, 其能量约增加 2—3 电子伏。关于这个问题, 以后我们还将进行较详细的讨论。

现在, 我们重新来研究可以产生电流的外电场作用问题。我们强调指出, 这里所讨论的只是由规律性排列的原子 (或离子) 所组成的固体的普遍情况, 而暂时不去注意存在于半导体、金属和绝缘体之间的差别。

我们已经知道, 当外电场对物体作用时, 带电粒子的定向运动就形成了电流。不存在外电场时, 带电粒子的运动是杂乱无章的, 即各个方向运动的几率是均匀分布的。在外电场作用下, 带电粒子就在电场方向进行加速运动 (电子是从阴极向阳极加速的, 即和电场逆向), 并在自由程上积累自己的能量。在自由程终点与散射中心相碰撞时, 电子就把在电场中所积累的能量以热能的形式递交给点阵。这就是电流热效应的微观景象。如果固体是理想晶体, 则根据量子力学, 电子的波动性质保证了它在这种晶体中毫无阻挡地运动。由于原子热振动、不同的缺陷和杂质破坏了点阵的严格周期性, 这样就使电子在固体中的直线运动变成象气体分子那样的折线运动。从这个物理图象中可以知道, 电流的产生是和外电场对电子在自由程上的加速过程相联系的。这个过程反映在能带图上就是电子沿着能带中相邻能级的移动。前面曾说明过, 为什么电子在通常的不太强的电场中 (< 100 伏/厘米) 不可能跃迁到邻近较高能带中去的原因。所有这些关于能量的观念, 都是电子在实际上进行跃迁时的必要而非充分的条件。由于每一个量子能级上总共只可能容纳二个电子, 所以电场使电子可能跃迁到的能级必须是空着的, 或者是还没有完全占满的。这里的第二个条件, 无论是参加电流的电子在同一个能带中进行移动, 或者是穿过禁带从一个能带跃迁到另一个能带时都必须遵循。只有在光、热和强电场的作用下, 后一种跃迁才可能产生, 而这种跃迁正是固体中所谓半导体类型物质的电学性质中最重要的特性。

可见在电场的作用下, 固体中能否产生电流的问题是和能带结构以及能带中电子的占满程度有关的。这个现象和原子中的量子轨道有些相似, 在量子轨道上电子可能是占满的 (例如惰性气体的原子), 也可以是不占满的 (例如碱金属与卤素的原子)。固体中的能带可能是完全占满, 也可能是部分占满的。如果能带并没有完全占满, 那末电子可能形成电流; 反之, 则决不可能产生电流。

在大多数情况下, 但并非在所有情况下零类元素的原子组成固体时, 自由原子的电子构成能带, 其中所有的能级都是被占满的。氮、氟、氦等原子点阵就是这样的例子。在固体中, 电子可以从满带跃迁到激发态的能带中去, 这激发态的能带是和自由原子的激发态能级相对应的。在正常情况下, 原子激发态能级是不被占满的。

碱金属钠可以作为基本能带的上部没有被占满的例子。大家知道, 在钠原子中,

第一个量子轨道是完全占满的,上面有二个电子。第二个量子轨道上有着 8 个电子,而第 11 个电子是钠的价电子,它位于最外层的 $3s$ 能级上,所以只占满该能级的二分之一。在构成固体时,钠原子的价电子都“共有化”了;也就是说,每一个价电子已经不再属于固体中的某一个钠原子了,它现在是属于整个点阵的。同时,所有的价电子还形成了仅仅占满一半的 s 能带。在自由的钠原子中,第一和第二个量子轨道是完全占满的,当构成固体时,这些相同能态的电子就形成了满带。根据上述可以知道,外电场只能使没有占满的能带中的电子产生运动,并且每个原子中只有这样一个电子可以参与运动而生成电流。钠原子的其他电子并不能参加到电流中去。因为他们所在的能级都是占满的。当然,在热和光的作用下,这些电子可能跃迁到上面没有占满的能带中去,并参加到电流中去。但计算表明,这种被激发的电子浓度和价带中电子的正常浓度($\sim 10^{22}$ 厘米 $^{-3}$)比较起来总是非常微小的。这就是为什么从固体点阵的能带理论观点来看,固体钠(以及其余的碱金属晶体)是良导体,也即是载流子浓度和温度无关的金属的原因。

现在,我们来研究一下食盐 NaCl 的晶体。它可以作为固体中价带完全占满的例子。在食盐固体中,钠原子的 s 价电子转交给了氯原子,因为氯原子 $3p$ 亚层上只有 5 个电子,恰好只差一个电子,就可以达到完全占满的状态。从能量的观点来看,钠原子把一个电子交给氯原子也是有利的,这样就可以使晶体的能量降低。当钠原子把一个电子转交给氯原子时,氯就变成了离子 Cl^- ;同时,它的外层轨道就象旁边的惰

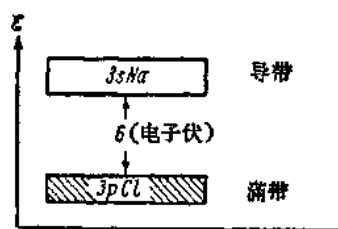


图 6. NaCl 晶体中能带上部的示意图

性气体氩原子那样,是完全被电子所占满的。这种电子转移的第二个后果就是钠原子由于外层轨道缺乏电子而成了离子 Na^+ ;同时,钠离子的外层轨道完全和惰性气体氩原子一样。由于通常静电引力的作用,使离子 Na^+ 、 Cl^- 构成了晶体。同时,氯离子 Cl^- 的外层电子所构成的能带是完全占满的。显然,在它后面的所有能带也是完全占满的。但在它上面的 $3s\text{Na}$ 能带却全部是空的(图 6)。从前面产生电流的条件中可以知

道,如果没有把电子从满带激发到空带中去,这种晶体将是绝缘体。

实验表明,在一定条件下,在这类晶体中可以观察到导电的现象。从前面所叙述的理论中可以知道,产生导电现象的条件是把电子跃迁到没有占满的能带中去。正因为这个缘故,我们把这个能带称之为导带。在 NaCl 晶体中,钠原子的中性态能带 $3s\text{Na}$ 就是这样的导带。为了使电子能够从价带 $3p\text{Cl}$ 跃迁到导带中来,就必须传递给电子一定的能量,其数值应等于它们之间的禁带宽度(~ 6 电子伏)。

也许采用下列方法可以更明白些来讨论电子的跃迁以及随之而产生的导电现象。在相应的激发因素作用下(在我们的情况下是紫外线),在离子 Na^+ 和 Cl^- 所构成的晶体中,电子可以从氯离子重新回到钠离子的原来位置上来;这样,在点阵中就同时出现了二个中性原子 Na 和 Cl 。但环绕着这些中性态原子的四周都是离子;因