

近代物理學中的 半 導 體

A. Φ. 約 飛

科學出版社

近代物理學中的半導體

A. Φ. 約 飛 著

湯定元 洪朝生 譯

黃 昆 王守武

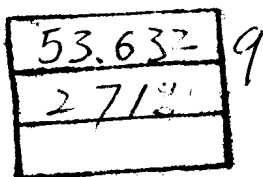
科 學 出 版 社

1955年12月

А. Ф. ИОФФЕ
ПОЛУПРОВОДНИКИ В СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИКИ
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИЯ НАУК СССР
1954

內 容 介 紹

本書系統地敘述有關半導體的學說的近況,向讀者介紹在半導體中所發生的過程的物理學觀念。本書的主要部分為第五、六兩章。半導體物理學中主要現象的論述都包括在第五章中。第六章搜集半導體材料的實驗數據,可作一般查閱之用。開頭幾章則為閱讀五、六兩章時所必須有的知識。關於半導體的應用和它的工業產品,作者在另一通俗書中作全面的介紹,本書未曾涉及。



目 錄

引論	1
§ 1 半導體在物理學和工業中的地位	1
§ 2 導電體的基本類型	5
第一章 固態電解質	6
§ 1 電荷在電解質中的運動	6
§ 2 載流者的性質	7
§ 3 固態電解質中的電流機構	9
§ 4 載流者的密度	12
§ 5 電導率與溫度的關係	15
§ 6 離子的遷移率	17
§ 7 晶體點陣的畸變	18
§ 8 雜質	19
§ 9 離子晶體中的載流者的化學性質	21
§ 10 離子與電子的混合電流	22
§ 11 高電壓的電極化	23
第二章 金屬	26
§ 1 電子的運動	26
§ 2 電子的遷移率	27
§ 3 溫度對電子遷移率的影響	28
§ 4 熱導率	29
§ 5 傳導率與溫度的關係	32
§ 6 金屬的電子理論	34
§ 7 金屬中的電子的量子統計	35
§ 8 電子的速度分佈	36
§ 9 溫度的影響	39

405644

§ 10 電子在能量上的分佈	39
§ 11 電子氣的簡併性	42
§ 12 電子的熱容量	43
§ 13 電子在原子中的量子態	44
§ 14 電子在金屬中的量子態	46
§ 15 金屬的倫琴射線譜	47
§ 16 電子在電場中的速度分佈	50
§ 17 熱電子發射	52
§ 18 金屬中的電子的溫差電性和磁性	55
第三章 電子半導體(性質的一般論述)	57
§ 1 與金屬的比較	57
§ 2 與電解質的比較	59
§ 3 傳遞電流的電荷的符號	60
§ 4 電導率與溫度的關係	63
§ 5 雜質對電導的數值與機構的影響	66
§ 6 光電導	70
§ 7 光生電動勢	78
§ 8 強電場與電擊穿	79
§ 9 阻擋層	82
§ 10 半導體研究中引用量子理論的必要性	85
第四章 半導體的量子論基礎	86
§ 1 固體中電子的量子態	86
§ 2 導電的電子	91
§ 3 自由電子的運動規律	97
§ 4 電子在半導體中運動的情況	98
§ 5 電子在週期場中的運動	101
§ 6 有效質量	103
§ 7 布里淵區	106
§ 8 空穴和電子	108
§ 9 載流者的遷移率	112
§ 10 遷移率的測量	114

§ 11 對金屬電子論的補充	116
§ 12 半導體中電子在量子態上的分佈	117
§ 13 自由電子和空穴的密度	119
§ 14 化學勢	120
§ 15 半導體的倫琴射線譜	123
§ 16 電阻率小的半導體	124
§ 17 雜質能級	126
§ 18 表面能級	134
§ 19 極化子	135
§ 20 激子	136
§ 21 半導體的能級	138
§ 22 半導體理論的現況	142
第五章 半導體的物理現象	145
§ 1 電子和空穴的遷移率	145
§ 2 電子波的散射	148
§ 3 電子的自由路程的長度	154
§ 4 在電場和磁場中的半導體	162
電阻在磁場中的改變	167
§ 5 溫差電	174
溫差電的致冷器	190
§ 6 半導體的電子發射	192
(1) 接觸電勢	197
(2) 外光電效應	200
(3) 熱電子發射	204
(4) 次級電子發射	207
(5) 由離子引起的電子發射	210
§ 7 接觸所產生的起電作用	212
§ 8 半導體的邊界層中的現象	213
(1) 接觸電阻	215
(2) 固體整流器	221
(3) 阻擋層中緩慢地變化的過程	228
(4) 檢波器和放大器	229

§ 9 半導體的熱導率.....	236
§ 10 測量描述半導體特性的基本量的方法.....	249
(1) 電導率的測量.....	252
(2) 遷移率.....	255
(3) 載流者的密度和它的有效質量.....	256
(4) 禁帶的寬度和雜質能級的分佈.....	257
(5) 溫差電動勢率.....	260
(6) 熱導率.....	261
(7) 接觸電勢.....	266
(8) 光電導.....	268
(9) 電容率.....	271
第六章 實驗數據.....	273
§ 1 半導體材料的研究情況.....	273
§ 2 半導體的分類.....	276
(1) 具有價鍵的原子點陣.....	277
(2) 分子點陣.....	294
(3) 硫化物、硒化物與碲化物.....	299
(4) 氧化物.....	303
(5) 離子性晶體.....	312
(6) 金屬的合金.....	314
(7) 液態半導體.....	316
(8) 有機物質.....	318
§ 3 一般的結語.....	318
有關半導體的基本文獻.....	320
譯後記.....	322
名詞彙編.....	324
人名對照.....	326

引 論

§ 1. 半導體在物理學和工業中的地位

半導體是物理學的新領域，它的發展僅僅是最近二十五年來的事，雖然我們周圍自然界中的一切無機物差不多都是由半導體構成的。

電工學只知道電導率為 10^5 — 10^6 歐 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ 的金屬，和電阻率為 10^{10} — 10^{15} 歐·厘米的絕緣體。電導率在 10^5 — 10^{10} 歐 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ 範圍內的全部物質，沒有得到工業上的利用，因而亦沒有得到物理學上的研究。硒幾乎是唯一的例外，它的光電導在上世紀的七十年代就已被發現。在 1900 年代的開始，曾企圖用它來作電報傳影。有關硒的電學性質的研究論文已有幾百篇。B. Я. 烏里亞寧在 1888 年記載了硒在光的照耀下產生電動勢的事實。其後亦常常出現一些關於其他導體的各種電子現象的記載。早在硒的光電導被發現之前，1839 年，貝克勒耳用光照射液體中的某些金屬電極時，發現有電動勢出現。在 1904—1906 年間，我曾觀察到並研究了水晶、硫、岩鹽、鉀鹽及一系列其他晶體的光電導。1916 年 П. И. 盧基爾斯基確定了預先被倫琴射線照射過的岩鹽的霍耳效應，因而證明了光電流的電子性。在 1905—1914 年的期間，倫琴和我以及我的同事們 [A. A. 戈烈夫, A. A. 莎坡什尼科夫及其他等人] 曾經詳細地研究了岩鹽中的電子性電流。我們共同工作的結果只有一部分為倫琴所發表。有關岩鹽和其他晶體的電子性電導的大部分材料仍然是草稿的形式，倫琴死後這些原稿就消失了。從二十年代開始，坡耳和古登着手進行絕緣晶體中所發生的光電流的系統研究。

半導體的整流效應早在上世紀的七十年代就為勃樓恩觀察到。無線電愛好者們廣泛地採用着晶體檢波器，O. B. 洛謝夫發現了半

導體的阻擋層的特殊性質——電流通過時的發光以及它的放大效應。

但是這些以及另一些研究，沒有引起特別的注意，一直到了格龍達耳，才從氧化亞銅中製造出工業上用的交流電整流器來（在 1926 年）。1932 年朗格用同樣的氧化亞銅製成了具有阻擋層的固體光電池，與以前 B. A. 烏里亞寧研究過的光電池相似。這兩個發明使人們對半導體的興趣陡然增加。在 1930 年以前斷斷續續出現的有關半導體的散篇論文總共已經有幾百篇。

在同一時期內，基於量子力學半導體理論開始發展，金屬理論有了進一步的發展。

在現代，有關半導體的物理和化學的研究文獻已達一萬篇，包括半導體的化學成分和晶體結構，電子能級的問題、導電性、光電導和光電動勢、溫差效應、整流性質、發光、磁場、溫度和集合狀態的影響，次級發射、電擊穿、高頻電流的放大等。這些研究在很大的程度上闡明了電子性導體的電學性質和光學性質的本質，而且對於絕緣材料及其擊穿的理論具有重大的影響。同時這些研究亦解決了許多金屬理論的問題。所以可以肯定說：半導體的研究是闡明固體的電學性質和光學性質的中心問題。

半導體的工業應用雖然還很年青，但應用的範圍已經相當可觀。

1. 現在有測量儀器中用的低電流的整流器，電解車間所用的幾萬安培的固體整流器以及倫琴射線設備中所用的承受幾萬伏特的整流器。在無線電測位術和計算機中亦應用半導體的高頻和低頻的檢波器。

2. 固體放大器在高頻工業中獲得日益重大的意義，代替了真空管，並且在這領域內開闢了新的可能用途。

3. 在大電容量的電容器中作為絕緣材料用的氧化物絕緣體獲得廣泛的傳播。

4. 半導體電阻的巨大變動範圍被用在無線電技術和度量技術的高歐姆電阻中。許多高熔點的半導體可以用作電爐裏的加熱器。

5. 被蘇聯學者 И. Б. 庫爾察托夫和 П. П. 科別柯所發現的息

格涅托電現象，在具有很高的介電性質和壓電性質的鈦酸鋁被發現後獲得更進一步的發展，鈦酸鋁亦是由蘇聯物理學家 Б. М. 伏耳所發現的。

6. 除掉鐵磁性的金屬外，半導體的鐵磁體獲得日益重要的意義，它的主要優點在於沒有福可感應電流（即渦電流——譯者）的耗損。

7. 半導體電導率隨溫度的上升而急劇地增加，這性質被利用在溫度測量和自動控制溫度的設備中——熱敏電阻以及以一定速度將電流逐漸接入電路的儀器。

8. 電勢差的增加超過一定極限時，電流陡然上漲的過程使半導體可以用來作為高壓電線的避雷器和過壓預防器，用作電壓和電流的穩定器。熱敏電阻在自動機械中有很多不同的用處。半導體的電流與電壓的非直線型關係在電機工程中有很廣泛的用途。

9. 半導體電偶所發出的高溫差電動勢開闢了半導體的新用途，不僅可以用在測量儀器中以提高靈敏度，而且可以用來使相當大量的熱能轉變成電能，用來獲得熱和冷。

10. 光敏電阻獲得廣泛的傳播，它不僅對可見光有敏感性（硒、硫化鉍、硫化鎘），而且對紅外光亦有敏感性（硫化鉛、碲化鉛），具有阻擋層的光電池亦有很廣泛的用途，它不需要外加電動勢（硒、硫化鉍和硫化銀光電池，最近的鍍光電池和矽光電池）。光敏電阻和光電池可以用作光的測量，照相術中的曝光計，在技術過程中用作發送訊號，遙遠控制，自動控制，以及其他類似的用途。

11. 原子核的射線，和光一樣亦能增加隔離的半導體的電導率，能夠用來察覺快速粒子的穿過該半導體。這樣的核子計數器獲得日益廣大的用途。

12. 半導體的電阻或半導體與半導體之間的接觸電阻與壓強的關係，可以用在電話機的傳聲器和揚聲器中，亦可用在測量工程建築的形變的脅變計中。

13. 半導體的壓電體亦起着同樣的作用。用它們來做聲頻和超聲頻儀器的部件，有很大的優越性。

14. 已經證明，半導體能給出特別巨大的熱電子發射和次級電子發射。近代發射強大光電流的複合陰極亦是半導體性質的利用。

15. 在最近幾年來才弄清楚，許多化學反應的催化劑按照其性質而論亦都是半導體。

16. 半導體的發光現象最近才能與理論聯繫起來。在電子管工業中發光和陰極發光的範圍的廣大和迅速增漲，亦完全基於半導體的利用。

因此在最近的二十五年內，半導體佔據了固體物理學的中心地位，在自動控制，高頻無線電技術和電流變換等領域中促成技術上的主要進步。半導體在動力工程、致冷技術和熱機方面亦顯示出重大的可能性。

顯然，我們還不過處在半導體的研究和應用的開始階段。半導體中所發生的現象的廣大多樣性，描述半導體性質的量值的寬廣範圍以及控制它們的可能性為半導體的應用開闢了豐富的遠景，這亦就是擺在研究者面前的全部的新任務。

半導體在目前的重大的意義以及它們所顯露的未來的遠景要求有專門論著和書籍記述廣大的物理學家集團、化學家集團、電機工程師和熱機工程師們所獲得的財富——在半導體的研究和應用過程中所得到的知識和經驗。

而實際上，蘇聯的文獻非常貧乏。除散見在雜誌中的原始研究性質的和總結性質的文章外，總共只有 3—4 本書。

我在 1933 年出版的不大的專論以及 1935 年的法文譯本已經不合時宜，沒有包括最近年來所獲得的具有重大意義的許多事實和思想。半導體學說的高速度發展，使我們想到即使現在這本書亦會很快就失去時效。

這本書的目的在於敘述有關半導體的學說的近況，向讀者們介紹有關發生在半導體中的過程的物理觀念。關於固體理論的問題只考慮到爲了了解實驗事實所必須的程度。在這本書中，讀者們看不到對個別作者的見解的批判分析和文獻材料的系統引證。本書所敘

述的事實和觀念，就像作者所了解的那樣表示出來。但是在敘述可疑的情況和未完成的研究時，我設法使讀者們注意到這一點。最後我要指出，本書只敘述物理基礎，沒有談到工業產品。本書的這一特性使它比其他的論述像半導體這樣多方面問題的科學專著可以少累贅一點，而且也比較完整。

與本書並列的有關半導體理論的論著，擬定出版的有下列各方面的詳細目錄和專著：溫差電發生器，溫差電致冷器，半導體的理論，光電學，半導體儀器的理論和技術，以及其他。此外，在印刷中的還有作者的一本通俗書和擬定的其他叢書。

§ 2. 導電體的基本類型

固態導電體可以分成三類：1. 固態電解質，2. 金屬，3. 電子半導體。這三類導電體無論在電流通過的機構方面或是在它們所遵循的規律方面都有很多的共同點。所以在引述三種類型導體的一般知識後，我只詳細地討論其中之一——電子半導體。

電子半導體與電解質的區別在於載流者的物理本質的不相同。與金屬的區別，不僅在於較小的電導率（小於 10^4 歐 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ ），而且電導率與溫度的關係亦不相同：金屬的電導率隨溫度的下降而上升，而在接近絕對零度時達到非常大的數值，或者甚至於轉變成超導體；半導體的電導率通常都隨溫度的下降而減低，而在零度附近變成絕緣體。後一性質甚至可以認為是半導體的特徵。接近絕對零度時的有限大或無限大的電導率是金屬的典型性質，這表明熱運動不是產生電導率的原因。可是半導體的導電電子的出現直接與熱運動相關聯。

除掉以上所說的區別外，三種類型的導電體的相似性質是如此之多，以致用電解質或金屬與半導體相比擬時可以幫助了解被研究現象的機構。在離解和復合的現象上，半導體與電解質相近。電子在半導體中的散射和擴散的機構與金屬中電荷的性能沒有區別。

第一章 固態電解質

§ 1. 電荷在電解質中的運動

水溶液的電解導電機構早在十九世紀就有過詳細的研究並已經弄清楚。後來在許多固態的鹽類及其熔融物的導電中亦確定有同樣的機構。例如，曾經發現：在大多數的玻璃中、在聚合物中和很多的絕緣材料中電流的通過亦是為離子所傳遞。

在這些固態物質中所觀察到的電流與流過液態溶液的電流雖然具有相似的載流者，但在很多方面是不相同的：在固體中，如果電勢差不改變，電流平常總是隨時間而下降，往往下降到幾乎為零。在電壓拆離導體時，可以觀察到相當大的反電動勢，其值可以達到原來所作用的電勢差之值。如果在這時使電路閉合、不加外電壓，則電路中出現反方向的電流。有時，這一反向電流所傳遞的電量與開始時正向電流所轉移的電量相同。加熱和照明會改變這一類導體的電學性質，有時這種改變是不可逆的。所以在很長的時期內，認為上述一切現象都是絕緣材料的電介性質的反常表現，而沒有把它們看作為電荷的運動結果。

但是終於被我證明：在這裏所發生的並不是在分子範圍內或晶胞範圍內的電荷的電介性的位移，而是電荷穿過整個導體的運動，亦就是有電流流過。固體電解質中電流的特殊性有賴於某種符號的電荷在電極附近的聚集。這些空間電荷所引起的電場附加在作用於電極的外電場上，使電流強度發生變化。

在正確地考慮空間電荷的條件下，看來好像是反常的全部現象都會消失；在電勢差的很大極限內電流服從歐姆定律：電流密度與電場強度嚴格地成正比。因此固體電解質和電介質不僅可以用電容率來表徵，而且亦可以用一定的電導率來表徵，其電導率與溫度和化學

成分有極大的關係，而且這一依賴關係是完全有規律的。

我和我的同事們曾經證明：離子性晶體的個別樣品之所以具有極不相同的電導率，可以用雜質含量的不同來解釋。運用多次結晶的辦法，我們獲得了幾十個很純的水晶樣品和鉀硝樣品，都具有一致的電導率和相同的溫度變化關係。

電導率 σ 常常可以用載流者的密度 n 和它的電荷 e 、遷移率 u 等三者的乘積來表示（遷移率就是在外加電壓為 1 伏/厘米的條件下，載流者沿電場方向的平均速度）：

$$\sigma = neu. \quad (1)$$

電流密度 j ，亦就是通過的電流強度 J 與導體的橫截面積 s 之比，可由下式決定：

$$j = neu E. \quad (2)$$

利用放射性指示劑可以直接測量離子沿電場移動的平均速度 v ，因而可以分離 (1) 式中的乘數 n 和 u 。

離子在電場作用下的遷移率亦可以根據擴散係數 D 的測量來斷定。在 u 和 D 的兩數量間有一普適的關係存在，即愛因斯坦所確定的關係：

$$\frac{D}{u} = \frac{kT}{e}, \quad (3)$$

其中 k 為玻耳茲曼恆量，等於 1.38×10^{-16} 爾格/度。離子遷移率的基本測量以前已經做過，但是在放射指示劑出現之前所用的都是間接的化學方法。

§ 2. 載流者的性質

電流的電解性質可以根據電解產品在電極上的析出來判斷，所析出的量應當適合於法拉第定律。然而在這裏亦可能發生錯誤，因為在組成電路的電極上或實物的接觸邊界上有次級效應發生。在陰極上所析出的金屬常常形成針尖狀或齒狀，深入導電性差的晶體內

部。這些深入電解質內部的金屬針變成電極，電解的產品又澱積在它的上面。因此在秤量電極的時候會產生嚴重的錯誤。當這些金屬針一直深入到正極的時候，就變成金屬橋，電流就從其中流過，晶體的電解作用亦就停止。

遷移數的測量，使電流的離子性的證據更為可信，遷移數就決定每一種形式的離子——陽的和陰的——所遷移的電流部分。做這樣的測量時，將所要研究的導體分成三部分，在實驗之前分別秤量這三部分，以電流 J 通過時間 t 以後再分別秤量，外邊的兩部分連同電極一起秤量（圖 1）。

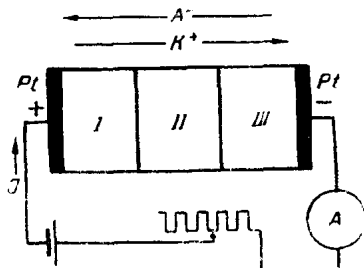


圖 1. 測量固態離子導體的遷移數的線路圖。

A^- —陰離子， K^+ —陽離子

I, II, III—導體的三部分

在電量 $Q = Jt$ 流過導體後，離子亦轉移相應數量的物質。根據三部分導體的重量的變化，就可以決定電流在各電極上所析出的物質的數量，並決定陽離子和陰離子在總電流中所佔的數量。例如，假定電流僅為陽離子所轉移，那麼在與陰極相連的那一部分樣品上將觀察到與法拉第定律相應的重量的增加，

而陽極部分則損失同量的重量。

法拉第定律的檢驗和遷移數的測量只有在電流相當大的情形下才可能進行，因此只有在電導率大的物質中才能進行。在電導率小的物質中，要確定我們所遇到的是那一種導電機構——離子導電或電子導電——就只能以間接的特徵為滿足。這些特徵可以是：

1. 電極上的電極化使電勢差在某一定數值 V_0 （約 1—2 伏）以內電流幾乎等於零，然後電流與 $(V - V_0)$ 成正比增長。

2. 在磁場中電流通過時，導體中出現電動勢。假如磁場垂直於電流的方向，如果這導體是電子導電，那末在垂直於磁場和電場的方向上有電場即橫向的電勢差出現。在離子導電的機構中，就不能觀察到這一現象（霍耳效應）。

3. 從電導率與溫度的依賴關係可以斷定在導體中釋放電荷和轉移電荷所必需的能量。假如在低溫下和在高溫下這一能量都是一樣，而在高溫時從法拉第定律和遷移數的測量已確切地確定了電流的電解性質，那末在低溫時的電流亦可以認為是由同一離子所轉移，因為這些載流者需要同樣的離解能。

常常有許多情形是離子和電子的混合導電。要嚴格地區分它們往往是一個困難的問題，需要仔細地研究該物質在很廣的溫度範圍內的行徑。

§ 3. 固態電解質中的電流機構

在固體中，每一個離子都固定在晶體點陣或分子中的某一位置上，這一位置相當於最低的自由能。如果要使它從這一位置躍遷到某一能沿着電場方向自由移動的新位置上，則必須消耗一定的能量，即所謂離解能 ϵ 。熱運動的適當起伏可以達到這樣的能量。單位時間內每一離子的熱運動的起伏能達到這一能量的幾率 w 可以假定與 $e^{-\epsilon/kT}$ 成正比，其中 k 為玻耳茲曼恆量，而 T 為絕對溫度。

如果 1 立方厘米的導體中該類型的離子的總數為 N ，那末在溫度 T 的條件下，每秒鐘內將有 p 個離子能夠得到等於或大於離解能 ϵ 的能量， p 就等於

$$p = \alpha N e^{-\epsilon/kT}. \quad (4)$$

同時，在這一段時間內，有一部分已離解的離子失去它的自由性，或者被束縛在物體的某一區域，在那裏離子的自由能低於平均值（裂縫或物體的規律結構的其他破壞都可能是這樣的區域），或者回到離解的離子在被釋放時所留下的晶體點陣的空位置上去（這一過程叫做復合）。

在每秒鐘內停止參加導電的已離解的離子的數目 z ，看它失去自由的機構如何，或者寫作

$$z_1 = \beta_1 n, \quad (5)$$

在這裏參加導電的 n 個離子中的任一個都可以有同一的幾率 β_1 落入物體的無數的畸變區域之一中去；或者寫作

$$z_2 = \beta_2 n^2, \quad (5a)$$

在這裏 n 個自由離子中的任一個只能與物體中 n 個空位中的任一個發生復合。

當每秒鐘內發生離解的離子數 p 等於這一時間內停止參加導電的離子數 z 時，物體中的離子將達到定態平衡。平衡的條件： $p = z$ 。

在第一種情形中，我們得到

$$n = \frac{\alpha}{\beta_1} N e^{-\epsilon/kT}; \quad (6)$$

在第二種情形中

$$n = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta_2}} N^{1/2} e^{-\epsilon/2kT}. \quad (6a)$$

離解的離子從它在晶體點陣中的最低自由能的位置躍遷到新的位置（例如在晶胞之內在為晶體的電場所安排的相鄰離子之間的位置）。在新位置上它的勢能比原先在陣點上的勢能大 ϵ 電子伏（圖2）。

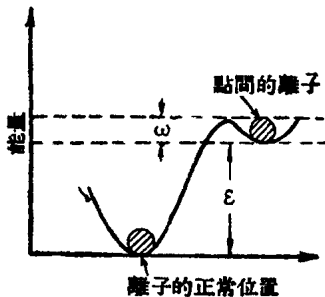


圖2. 離子進入點陣的點間位置的過程中能量的改變（弗倫喀耳缺陷的形成）。

在相鄰的晶胞中亦有與這位置具有同樣能量的位置。但是每當離子自一個晶胞躍遷到另一晶胞因而參加導電的時候，它必須勝過一定的勢壘，即在物體的結構單元中擠過去時，必須經過原子間的位置，在那裏離子的能量還要高出 ω 電子伏。離子由於熱運動的起伏獲得這一附加的能量 ω ；在單位時間內，這一起伏的幾率由下式決定：

$$\omega^1 \approx e^{-\omega/kT}. \quad (7)$$

如果離子在晶胞內的振動頻率為 ν ，那末能够獲得能量 ω 並躍遷到相鄰晶胞中去的次數將為 $\nu e^{-\omega/kT}$ 。離子在自一晶胞轉移到另