

半 导 体

(第 二 版)

(美) R. A. 史密斯 著

科 学 出 版 社

73.71
167

半 导 体

(第 二 版)

〔美〕 R. A. 史密斯 著

高鼎三 张月清 译
刘文明 田人和



科 学 出 版 社

1 9 8 7

8810364

D-130/23
内 容 简 介

本书是根据 R. A. 史密斯著《半导体》第二版译出的(1966 年曾翻译出版了第一版)。新版在第一版的基础上作了较大的修改和增删,除保留了半导体物理的基本内容,如能级图、杂质和缺陷、载流子统计、热学性质、输运现象和散射、电子-空穴的扩散和复合、光学和高频效应等传统内容外,新增的内容有能带结构和有效质量近似、强电磁场和高压下的输运和光学性质、半导体材料及一些专题,如电子-空穴滴、激光、极化激元、重掺杂半导体等,和非晶态半导体。书中及书后附有较多的参考文献。

本书可作为理工科高年级大学生及低年级研究生的教材,也可供半导体科学技术工作者、物理、化学、冶金学、电子技术及其他有关专业的科技工作者、工程师及高等学校的教师参考。

R. A. Smith

SEMICONDUCTORS

Second edition

Cambridge University Press, 1978

半 导 体

(第 二 版)

〔美〕 R. A. 史密斯 著

高鼎三 张月清 译
刘文明 田人和

高鼎三 校

责任编辑 王昌泰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1966 年 5 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1987 年 12 月第 二 版 印张: 18 3/8

1987 年 12 月第二次印刷 字数: 418,000

印数: 2,801—5,100

ISBN 7-03-000048-X/O·10

统一书号: 13031·3966

定价: 4.30 元

序

《半导体》初版刚出版时以该主题为内容的文献已很广泛了,但主要是以科技杂志上的论文形式发表,因此当时还极需要一本有关半导体基础物理的全面论述并能指出其在技术领域中的作用的专著。自从初版发出以来,已经出现了大量的文献和资料,包括对半导体的各种专题论文以及综述和专著。事实上,近年来有关出版物的最显著特点是有大量专题性著作,它们或者以专题论文,或者以许多作者的论文汇编的形式发表,每一个作者在半导体研究或开发方面各有专长。

不无令人惊异的是,这本《半导体》竟能作为高年级大学生和研究生的主要教科书之一,长久地保住它的地位,但是显然又有必要作重大的修订,以使其能继续为此目的服务。虽然迄今半导体的基本物理内容并未有本质上的变化,可是近十多年来在本领域中已出现了许多新事物。例如,在本书初版编写时还未出现和磁量子化联系的磁光效应(迴旋共振除外)。热电子问题已被认识,并已被研究,但它在电子转移方面的重要性还未被足够重视。强磁场和高压技术尚待发展,光与其它形式的激励间相互作用的各种新现象,犹未发现。在现代光学中有重要作用的激光,那时还未发明;半导体的光学发射刚开始被注意。虽然对非晶态半导体已开始了研究,但对该课题发生强烈的兴趣还只是最近几年的事。

虽然初版中的大部分基础物理内容还必须保留,可是又需要增添许多新材料。出版者规定新版篇幅不能超过初版太多,因而材料的取舍是一项艰巨工作,只是在同行的鼓励和推动下,并且认识到目前虽然已有了大量可用的资料和书籍,本

书的程度和总的处理方式还是有用的,我才承担了这一工作。显然一些内容必须删除,这些主要是关于应用、测量方法以及各种半导体的参数等章节。电子学和光学上的应用及材料物理常数已有不少资料可资利用,所以也可以省略。再者,应用在时间上总是落后于新发现的。我所写的 *Wave Mechanics of Crystalline Solids* (第二版) 本来是作为与本书互为补充的着重于理论基础的著作,所以在新版中这些理论的处理不再重复,而较多地引用该书(简称为 W. M. C. S.) 的结论。

在准备新版时,曾广泛地利用了两年一度的国际半导体物理会议论文集,该会议到 1976 年已举行了十三届。这些资料成为半导体物理发展的很好的历史见证,并提供了丰富的新进展信息。有些丛书,如《半导体进展》(可惜该丛书已于 1967 年停止),《半导体和半金属》以及《固体物理》等,也是很有用的。一些已译成英文的俄文期刊也给了我很大的帮助。

有了这样广的参考文献来源,任何选择就成了难题。如果全面列出有用的参考资料,这就要占用本书很大的篇幅。我尝试只选用早期的关键性的文献以及一些后期但是较为重要的文献,并且原则上是选取读者对某一特定问题能够较为完整地汇集起来的那些文献。书后还给出了少部分的书目,我认为这些书是最有用的。

我所选的题材反映了当今发展的主要方面。因为篇幅限制,一些处理比我所希望做的要简短得多。虽然本书主要论述晶态半导体,但仍然用最后一章介绍了非晶态半导体,其用意并不是想充分讨论这一课题,因为关于这方面的文章发表的速度甚至已超过关于晶态材料的,而只是想把这一迅速发展的领域和已经研究得很多的晶态材料成果对比一下,看看有哪些不同的概念,以便把对非晶态半导体的描述同对晶态半导体的描述一致起来。

R. A. 史密斯

第一版序 (节 录)

在最近十年内,研究半导体的工作大量增长,其结果是在这方面出现了大量的文献。这些文献主要是在科技杂志中的原始论文,以及对半导体的某些特定方面作比较全面探讨的评论文章(对于一个快速发展的研究领域来说,这种情况是司空见惯的)。幸而,在最近几年内,已经有了相当数量的极好的综述评论文章;它们有些刊登在若干科技杂志中,有些刊载于一些书中。这些书对固体物理各广泛领域每年给出一系列综述评论(例如,“固体物理学”¹⁾),至少,有一种每年一本的出版物是完全用于登载半导体的综述评论文章的²⁾。

1955年春天,Edinburgh大学工程系曾邀请作者就半导体物理学开一个课程,本书就是这样开始写作的。用于这个课程的材料现已大为扩充并使之符合当前情况,本书的目的已比原来课程的目的扩大了。原课程主要是针对工程研究生的,本书则基本上是为物理学者写的,目的在于阐述半导体的主要物理性质。然而,希望对于从事发展以半导体为基础的电子学器件的工程师们,本书将能帮助他们弄懂有关他们所用的半导体材料的基本物理性质。由于半导体绝不是简单的事物,而是有某些难以理解的性质,所以如果不了解它的基本的物理性质,工程师们就不能最好地利用半导体材料。

本书的叙述以“有效质量”的概念为基础,而对于作为电

1) Ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press Inc., 1955, et seq.).

2) *Progress in Semiconductors*, ed. A. F. Gibson, P. Aigrain and R. F. Burgess (Heywood, 1956 et seq.).

子在晶体中运动的基础的量子理论，则只作了简略的初等的叙述。关于在晶状固体中电子能级的形式，也只作了简略的讨论，而没有给出完整的量子力学的处理。对于固体量子理论，已有一些高级的论述，作者另作了一个比较初等的论述，准备作为本书的补充，将另行出版³⁾。在本书中，虽然凡必要时都用了数学分析，但所涉及的数学都不是高深的。

在本书用于叙述测量方法的章节中，我们的目的在于给读者以所用方法的原理，而不想包括关于各种仪器的一大堆细节；欲了解这些细节，一般需参考原始文献。谈到参考文献，我并不想开出一张全面的大单子，要这样做实际上是一件极为繁重的任务。幸好，在所提到的综述评论中，有许多这样的大单子，此外，还有 Battel Memorial Institute 每年出版的关于半导体的分类文摘⁴⁾。1957 年出版的一期包括有 1955 年的文章 1258 篇，从这一事实就可以看出半导体研究方面所发表的文章的数量。本书里，我们只打算提到开创某些新发展的主要文章中的一两篇，以及以后“关键性”文章中的几篇。根据这些，读者一般就能自己列出一个较全面的参考文献单子来。（下略）

3) *Wave Mechanics of Crystalline Solids* (Chapman and Hall, and John Wiley and Sons, 1961).

4) *Semiconductor Abstracts* (John Wiley and Sons, 1955 et seq.).

目 录

序

第一版序(节录)

第一章 半导体的基本性质.....	1
1.1 关于半导体的早期工作	1
1.2 半导体的应用	7
1.3 半导体的基本理论	11
1.4 载流子密度的控制	24
第二章 晶体中的能级.....	27
2.1 自由电子的波动力学	27
2.2 在周期性势场中的运动	28
2.3 能带的形状	33
2.4 正空穴	42
2.5 在外力场作用下晶体中电子和空穴的运动	43
2.6 能级图	48
2.7 晶体中电子和空穴运动的阻力	50
第三章 晶体中的杂质和不完整性.....	52
3.1 不完整性类型	52
3.2 半导体的化学键合	59
3.3 确定半导体的另一种途径	67
3.4 半导体中的替代式杂质	68
3.5 激子	81
第四章 热平衡中的载流子浓度.....	87
4.1 电子在各能级中的分布	87
4.2 本征半导体	90
4.3 有杂质能级的半导体	97

第五章 电子输运现象	110
5.1 与晶体不完整性的碰撞——弛豫时间 τ	110
5.2 恒定的弛豫时间 τ	115
5.3 弛豫时间是 E 的函数	131
5.4 极低温度下的电导	161
第六章 半导体中的热效应	165
6.1 热导率	165
6.2 温差电动势率	172
6.3 热磁效应	179
6.4 简并化的情形	191
6.5 强磁场	192
6.6 磁效应的相对大小	193
第七章 电子和正空穴的扩散	196
7.1 非均匀半导体	196
7.2 爱因斯坦关系	197
7.3 对热平衡的偏离	200
7.4 电子-空穴复合	203
7.5 非本征材料 ($n \gg p$ 或 $p \gg n$) 中的扩散和漂移	205
7.6 少数载流子脉冲在电场中的漂移	216
7.7 近本征材料	218
7.8 各种接触现象的比较	229
7.9 pn 结	230
7.10 n^+n 结和 p^+p 结	246
7.11 表面效应	249
7.12 金属-半导体接触	254
7.13 电子和空穴的漂移迁移率	260
7.14 异质结	262
第八章 电子和空穴的散射	267
8.1 状态的改变	267
8.2 散射机制	267

8.3	晶格振动散射	268
8.4	声子	274
8.5	晶格散射的弛豫时间	278
8.6	极性半导体中光学模式的散射	283
8.7	谷间散射	285
8.8	电子间的散射	286
8.9	电离杂质散射	287
8.10	中性杂质散射	292
8.11	位错散射	296
8.12	散射对迁移率的影响	298
第九章 电子和空穴的复合		299
9.1	复合机制	299
9.2	辐射复合	300
9.3	俄歇复合	305
9.4	通过陷阱的复合	308
9.5	通过激子的复合	316
9.6	在位错上的复合	318
9.7	在低温下同施主或受主的复合	319
9.8	表面复合	320
9.9	在丝状样品和薄片样品中的平均寿命	324
第十章 半导体中的光学效应和高频效应		329
10.1	半导体的光学常数	329
10.2	自由载流子吸收	332
10.3	等离子体共振	341
10.4	磁场中的高频效应	342
10.5	基本吸收	349
10.6	激子吸收	370
10.7	杂质吸收	378
10.8	晶格吸收	382
10.9	光电导	387

10.10	横向光电压	402
10.11	光磁效应	403
10.12	光子拖曳	407
10.13	电吸收和电反射	408
10.14	来自半导体的辐射的发射	414
第十一章 能带结构和有效质量近似		421
11.1	有效质量概念	421
11.2	布洛赫函数和瓦尼尔函数	422
11.3	能带结构的计算方法	423
11.4	能带结构的计算	428
11.5	有效质量近似	429
11.6	磁量子化	433
第十二章 输运和光学性质的强电场与磁场效应		435
12.1	分布函数的修正	435
12.2	电子和晶格之间的能量交换	436
12.3	热电子	442
12.4	转移电子效应	447
12.5	强磁场中电子运动的量子理论	453
12.6	电子自旋引起的能级劈裂	460
12.7	磁场对带间跃迁的影响	461
12.8	强磁场中的输运现象	466
12.9	载流子冻结	472
第十三章 半导体材料		474
13.1	用于固态器件和基础研究的材料	474
13.2	半导体材料的制备和测量	475
13.3	硅和锗	477
13.4	其它元素半导体	483
13.5	III-V 族化合物	485
13.6	II-VI 族化合物	490
13.7	三元和四元化合物	495

13.8	窄能隙半导体	498
13.9	氧化物半导体	502
13.10	耐高温半导体	506
13.11	超导电性半导体	507
13.12	磁性半导体	508
13.13	有机半导体	509
13.14	低迁移率半导体	510
13.15	其它半导体	511
第十四章 一些专题.....		513
14.1	激子分子	513
14.2	激子凝聚成电子-空穴滴	515
14.3	极化子和极化激元	518
14.4	重掺杂半导体	524
14.5	高压效应	533
14.6	半导体中的激光作用	537
14.7	自旋反转散射和自旋反转激光器	545
14.8	晶格振动的拉曼散射	550
第十五章 非晶态半导体.....		551
15.1	新的理论概念	551
15.2	电子态	553
15.3	点阵振动	557
15.4	非晶态 Si 和 Ge	558
15.5	其它的非晶态元素半导体	562
15.6	其它简单的非晶态化合物半导体	563
15.7	玻璃态半导体	563
15.8	结束语	569
参考书目.....		571

第一章 半导体的基本性质

1.1 关于半导体的早期工作

关于现在称之为半导体的这类物质的研究历史是很长的，延续了一个多世纪。许多早期的工作是在非常困难的情况下进行的，这些困难，只是在现在我们对这门学科有了比较充分的了解以后，才能体会到。早期的工作者们所能利用的材料纯度很低，同非常高的纯度标准相距甚远。现在知道，为获得无可置疑的结果，高的纯度标准是必需的。然而，尽管如此，人们还是认识到了半导体是一类特殊的物质，并在可以用来说明半导体各种性质的深入理论出现之前，早已注意到了它们的一些主要性质。这一事实说明，早期的实验工作者们的实验技巧和细心是很值得称赞的。曾经有过一些错误也是不足为奇的。有少数物质一度被包括在半导体里，现在已经证明是金属；许多曾经认为表现出金属特性的物质，现在已经证明在纯净时它们是半导体。

习惯上用来将这一类导体与金属及其它不良导体区别开来的首要特征，是半导体负的电阻温度系数，也就是说它们的电阻一般随着温度的上升而下降，而金属的却是上升。法拉第 (Michael Faraday) 在用硫化银进行实验时，似乎最先注意到了这种效应¹⁾。现在知道，这个判据是不充分的，在一定的温度范围内，半导体的电阻可以随着温度的上升而增大，

1) *Experimental Researches in Electricity, Series IV* (1833), §§ 433-9; 还有 *Beibie. Ann. Phys.* (1834) **31**, 25.

特别是当它包含有一定数量的杂质时。然而在高温下，当温度达到某一值后，电阻将随温度的进一步升高而开始迅速下降。另外，某些金属薄膜表现出负的电阻温度系数，有些金属块也可能是这样。现在知道，这些效应是由于氧化薄膜或者是由于把各个晶体分开的实际间隙引起的，但是，这些效应曾导致一度把金属钛和锆划入了半导体。然而，记住这些例外以后，说纯净的半导体具有负的电阻温度系数，一般来说这是正确的。通常半导体还与一些已被用来识别它们的其它性质相联系，我们现在将要讨论的就是这些性质。然而，必须承认，一直到固体的量子理论解释了所观察到的各种性质的根源后，这时才有可靠的判据可供利用。

除了在接近于它们的熔点的温度下以外，半导体的电阻率大大高于良好金属导体的电阻率，而又比良好的绝缘体的电阻率低很多。固体电阻率的范围确实是很大的，一个良好的金属导体，在室温下具有数量级为 10^{-6} 欧姆·厘米的电阻率，然而半导体的室温电阻率，通常在 10^{-3} 到 10^6 欧姆·厘米的范围内。此外，有许多电阻率在此范围内的物质，按照现在对它们的定义，它们不是半导体。另一方面，良好绝缘体具有数量级为 10^{12} 欧姆·厘米的电阻率。

在法拉第所作的观察之后的四十年内，进展不是很大的。不过，各方面的工作者们曾经注意到，属于这类“不良导体”的物质具有特别高的温差电动势率，例如碲。在 1873—1874 年，曾有两项重要的进展。F. Braun²⁾ 利用类似于硫化铅和黄铁矿的物质，观察到了整流现象，而 W. Smith³⁾ 在硒中观察到了光电导性。不久，发现其它物质也显示出这些效应中的某些效应，但不一定是所有这些效应。这些物质主要是金

2) *Ann. Phys. Chem.* (1874) **153**, 556.

3) *J. Soc. Telegraph Engrs.* (1873) **2**, 31.

属的硫化物、氧化物以及元素硅。

此后进行了大量工作，开始出现具有这些性质的一类物质，它们被称为半导体。K. Lark-Horowitz⁴⁾ 写了一篇有关这方面早期工作的评论，其中带有一个非常广泛的书目，包括 350 条参考文献。B. Gudden⁵⁾ 所写的一篇较早的评述，也广泛地论述了这方面的状况，并且稍详细地讨论了鉴别半导体的问题。A. F. Ioffe⁶⁾ 给出了关于俄罗斯人早期工作的卓越记述。

这些物质表现出来的主要性质是：

- (a) 负的电阻温度系数；
- (b) 电阻率大约在 10^{-3} 至 10^6 欧姆·厘米范围内；
- (c) 通常有高的温差电动势率，相对于一个给定的金属，温差电动势率有的是正的，有的是负的。
- (d) 整流效应，或者至少是不遵守欧姆定律的特性。
- (e) 光敏性——或者产生光电压，或者产生电阻的变化。

认识到杂质所起的重要作用，还是不久以前的事情。人们注意到，某些性质，特别是在高温下负的电阻温度系数，对于一定的物质总是相同的；而其它的性质则随着样品的不同而变化很大。前者被称为本征性质。这种变化妨碍了本征性质的研究，因为总不能十分确信所观察到的效应不是由杂质引起的。现在，由于许多半导体中的杂质可以精确地控制，这种疑虑才已消除。

正如后来所证明的那样，1879 年发生了一个很重大的事件，这就是霍尔效应的发现⁷⁾。在磁场中的通有电流的导体

4) 'The New Electronics', in *the Present State of Physics* (American Assn for the Advancement of Science, Washington, 1954).

5) *Ergebn. exakt. Naturw.* (1924)3, 143; (1934)13, 223.

6) *Physics of Semiconductors* (Infosearch, 1960).

7) E. H. Hall, *Amer. J. Math.* (1879)2, 287.

上出现横向电压。虽然当时还没有发现电子，所以载流子数目的概念还没有出现，然而这种效应证明是了解半导体中的电导以及把半导体同其它导电性差的物质区分开来的关键。正如将要看到的，其原因是，霍尔电压的测量使我们能够直接确定每单位体积中的载流子数目，并且确定它们是带正电的还是带负电的。它也使我们能够很容易地把离子导电同电子导电区分开来。这是一种非常必要的区别，因为前者所引起的电导率随着温度的升高而迅速增加，并且可能导致错误的结论。

K. Lark-Horowitz (前引)相当详细地讨论过区分离子导电和电子导电的各种方法，他还讨论了由于区别不开而引起解释上的困难。在利用霍尔效应以前，通常根据是否发生电解质的输运现象来进行这种区分。正如我们将要看到的，离子电流所引起的霍尔效应同电子电流所引起的比较起来可以忽略不计，因而可将后者辨认出来。

物质的电子电导率与两个因素有关：单位体积中的载流子数，和在外加电场作用下载流子在物质内运动的容易程度。后者通常称为载流子的迁移率，以后我们将比较严格地来定义它(参看 §5.1, 式(14))。迁移率一般有随着温度的升高而下降的趋势，特别是在比较高的温度下更是这样，这说明金属的电导率随温度的升高而下降。对于金属，载流子的数目维持恒定，正如对金属薄片进行的霍尔效应测量所表明的那样。然而，对于半导体，载流子的数目随着温度的升高而迅速增加，特别是在比较高的温度下更是这样，这就是电阻的迅速减小的原因。因此，在这里，金属和纯净半导体之间有本质的区别。我们特别强调“纯净”这个词，因为过多的杂质可以掩盖这种区别。金属实质上是一种具有恒定载流子数目的导体，而纯净半导体是其中载流子数目随着温度的上升而增加的导

体。

第一次系统地利用霍尔效应来研究半导体似乎是 K. Baedeker⁸⁾ 用 CuI 来进行的。J. Königsberger⁹⁾ 利用霍尔效应和上面列举的其它性质，详细地研究了许多物质。他发现半导体中载流子的数目比金属中的要少得多，但是一般说来，它们的迁移率稍高。这一工作的一个非常重要的结果是，元素硅、硒和碲被列为半导体这一类。锗增加进来是在更晚一些时候¹⁰⁾。Königsberger 完全认识到了上述的区别。

关于载流子的符号，曾经作过一个非常有趣的观察。载流子的符号常常被发现是负的，正如对于电子所预期的那样；但也发现在许多例子中是正的，甚至于当温度升高时由正变负。对于某些金属，也发现了正的霍尔系数，这就提出了一个理论上的难题，这一难题一直到量子理论出现之后才得到了解决。

1.1.1 “过剩”半导体和“欠缺”半导体

在 1910 至 1930 年之间，对于各种各样被认为是半导体的物质进行了大量的研究，但没有取得多少根本性的进展。大约在 1930 年，主要是由于技术应用上的刺激，激发了人们对这些物质的更大兴趣。对于它们的研究，主要是利用霍尔效应、电导率和温差电动势率的测量，并且曾经证明，在低温下霍尔效应的符号和温差电动势率的符号一般是相同的。对一些半导体化合物的化学性质的研究，使得 C. Wagner¹¹⁾ 辨认出有

8) *Phys. Z.* (1909) **29**, 506.

9) *Jb. Radioakt.* (1907) **4**, 158; 同前 (1914) **11**, 84.

10) E. Merrit, *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash.* (1925) **11**, 743.

11) *Z. Chem. Phys. B* (1930) **11**, 163; 同前 (1933) **22**, 195.