

霍耳效应及有关现象

E. H. 普特来著 傅德中译

53.632



3.632
6/5

E. H. 普特来 著

霍耳效应及有关现象

傅德中 译

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书根据实验結果和現代固体概念,介绍半导体中电子导电过程。

本书首先扼要地回顾半导体研究工作的发展概况,并且叙述导电过程在这里的作用。其次分章介绍导电性质及其测量技术,考虑了导电問題的正规理論,解釋了实验結果,以获得更根本的知識。这些章节是以典型半导体行为为例而叙述的。最后一章总结一些較重要半导体材料的性质。

本书可供半导体研究者和生产者参考,也可供大专学校高年級作教学上的参考。

THE HALL EFFECT AND RELATED PHENOMENA

E. H. Putley

Butterworths & Co., 1960

霍耳效应及有关現象

傅 德 中 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

上海洪兴印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印張 8 6/32 排版字数 194,000

1964年9月第1版 1964年9月第1次印刷 印数 1—5,000

統一书号 13119·587 定价(科七) 1.40 元

序 言

几年以前, T. R. E.[†] 杂志曾约请我写一篇关于霍耳效应的論文. 那篇文章现在已经完全过时了, 但是从我过去和现在收到的索取单印本的信件数量看来, 似乎这篇論文对于半导体的文献还是有贡献的.

在本书里, 我打算把原来的那篇文章加以充实, 包括最近的发展, 并且同时介绍同霍耳效应密切相关的效应, 诸如磁阻效应、其他电流磁效应及温差电效应等. 虽然我是按实验者的观点来讨论这个课题的, 但是也想指出: 对这些效应的研究, 可帮助我们了解固体的基本性质, 并可了解特殊半导体的本征及非本征性质.

E. H. 普特来

1960年5月

[†] T. R. E. (Telecommunication Research Establishment)——电信研究所.

目 录

序 言

1. 半导体中的导电过程	1
1.1 緒論	1
1.2 霍耳效应和电导率	1
1.3 电子导电理論	4
1.4 半导体的 Wilson 模型	9
1.5 早期对于硅和鍺的研究工作: 本征导电的观测	12
1.6 对于硅和鍺研究的最近进展	16
1.7 对輸运性质的最近研究	20
参考文献	21
2. 輸运性质及其测量方法	22
2.1 电导率、霍耳效应及磁阻效应	22
2.2 厄廷好森、能斯脫和里紀-勒杜克效应	25
2.3 温差电效应	28
2.4 热导率	30
2.5 测量輸运性质所需的一般条件	32
2.6 电导率、霍耳系数及磁阻效应的测量	41
2.7 热导率、温差电效应和热磁效应的测量	52
2.8 实际应用	59
参考文献	60
3. 各向同性固体里的傳导	62
3.1 緒論	62
3.2 电子濃度: 費密-狄喇克統計法	62
3.3 电导率的計算: 弛豫時間	66
3.4 热导率和温差电功率	70

	3
3.5 有磁場存在时輸运性质的普遍方程	74
3.6 霍耳效应	78
3.7 电流磁效应的普遍表式	79
3.8 正空穴	82
3.9 混合导体	82
3.10 简并的导体	87
3.11 有限磁場中的行为: 磁阻效应	93
参考文献	96
4. 典型半导体的行为	97
4.1 数字实例	97
4.2 实际半导体的能带	99
4.3 霍耳系数和载流子濃度的关系	104
4.4 混合导电	105
4.5 在本征导电开始附近, 霍耳系数和电导率的行为	113
4.6 混合导体的霍耳系数对磁感应的依賴关系	117
4.7 本征导电	120
4.8 含有多重杂质中心的系統: 杂质中心可容納多个电子	128
4.9 杂质中心的互作用	133
4.10 电子散射、弛豫時間、迁移率	134
4.11 結構灵敏导电	149
4.12 薄膜和燒結样品	150
4.13 表面沟效应	152
4.14 表面寿命对电流磁效应的影响	154
4.15 杂带导电	156
4.16 磁阻效应	161
4.17 强磁場中的量子效应	169
4.18 温差电效应和热导率	174
4.19 能斯脫、厄廷好森及里紀-勒杜克效应	180
参考文献	184
5. 半导体电学性质概述	187
5.1 半导体材料的趋向	187
5.2 IVB 族元素	189

4.....

5.3 III-V 族化合物	204
5.4 硫化鉛、硒化鉛及碲化鉛	216
5.5 II-VI 族化合物	223
5.6 其他单质半导体	229
5.7 其他化合物半导体	235
参考文献	245
人名索引	249
索 引	253

1.1 緒 論

本书的目的是叙述半导体中电子导电过程研究工作的最近发展。这里的重点放在实验结果上，并试图用固体的近代概念来阐述它们的意义。

假定读者已具备固体物理学的一般知识，并希望见到关于输运性质的更详细的论述。本书的水平，希望能适合于这样的研究人员：他们曾经从事于这一学科的其他方面，但是他们希望获得关于稳态导电过程的全面知识，而现有的许多一般性书籍对这一范畴所提供的知识还不能满足他们的要求。这本书也适用于大学四年级同学。

第1章扼要地回顾了半导体研究工作的发展概况，从最早电子理论直到最近几年中完成的非常深入细致的工作，并且叙述了导电过程的研究在这一发展中所起的作用。

在下面的章节里，叙述了导电性质及测量这些性质的实验技术，考虑了导电问题的正规理论，并讨论了怎样解释实验结果，从而获得更为根本的知识。这些章节是以典型半导体的行为作为例子来描述的。最末一章总结一些比较重要的半导体材料的性质。

1.2 霍耳效应和电导率

鉴于霍耳效应在导电过程研究中的重要地位，这里首先作为

基础介绍一下霍耳效应及其对电导率的关系。1879年,霍耳^[1]在研究载流导体在磁场中所受力的性质时,发现了这个效应。他发现:如果在电流的垂直方向加以磁场,则在同电流和磁场都垂直的方向上,将建立起一个电场(见图1.1)。如果在一个条形媒质中,电流密度是 j_x , 磁感应强度是 B_z , 而霍耳电场是 E_y , 则霍耳电场同 j_x , B_z 之间的关系为

$$E_y = R j_x B_z. \quad (1.1)$$

比例常数 R 称为霍耳系数。

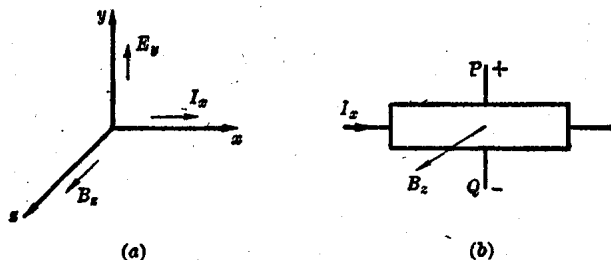


图 1.1 霍耳效应

(a) 电流、磁感应和霍耳电场的相对方向; (b) 长片形导电材料:边缘平行于 x 和 y 方向。P 和 Q 点是无磁场时一根等电位线的两对端。加上磁感应 B_z 后, P 相对于 Q 具有正电位(指载电子的情形)

第2章中将更严格地阐明霍耳系数定义所考虑的情况, 该章中将介绍更重要的输运性质。如果把电流当作通过固体的电子流, 霍耳效应的物理意义就明显了。一个以速度 $\mathbf{v}$ 运动的电子将受到洛伦兹力 $(\mathbf{B} \times \mathbf{v})e$ 的作用。在自由空间里, 电子会偏转到垂直于 $\mathbf{B}-\mathbf{v}$ 平面的方向, 但是在固体里, 电流将约束在固体的边界以内。首先只有少数电子受到 $\mathbf{B}$ 的作用而偏转, 但是它们将建立一个电场, 同作用在载流子主流上的洛伦兹力相抗衡, 因而使得电流继续象原先一样流动。于是, 平衡时所需的电场强度为

$$(\mathbf{B} \times \mathbf{v})e = e\mathbf{E}. \quad (1.2)$$

如以 $\mathbf{v} = (v_x, 0, 0)$, $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$; 则 $\mathbf{E} = (0, -E_y, 0)$ 。于是

电流密度 $\mathbf{j}$ 和电子速度 $\mathbf{v}$ (在这简单的讨论中假设所有的电子都具有相同的 $\mathbf{v}$) 之间的关系为

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v}; \quad (1.3)$$

式中, n 是电子浓度. 因此从式(1.2)和(1.3)得

$$E_y = -\frac{1}{ne} B_y j_x. \quad (1.4)$$

由此可见,由式(1.1)所规定的霍尔系数 R 反比于导电电子的浓度:

$$R = -\frac{1}{ne}. \quad (1.5)$$

在这些式中, e 表示电子电荷的量值. E_y 的方向则取决于 e 的符号. 习惯上规定:当 e 为负时, R 也取负值,如式(1.5)所示.

正是由于霍尔系数和电子浓度之间有式(1.5)的简单关系,因此对霍尔系数的测量,在导电过程的研究中才这样有用. 由于这个缘故,毫无疑问,它在导体的输运性质中将处于最首要的地位. 在第3章中将对式(1.5)作更严格的推导,并将看到它的右端应倍乘一个数值因子,不过这个因子偏离1不大. 在某些导体中,可以有两群或更多群的不同类的电子参与导电过程. 在这些情形,必须用一个合并各群载流子的贡献的式子来代替式(1.5). 这将在第3章和第4章中作比较详细的讨论.

这里还必须提一下电导率 σ . 它的定义可如下式:

$$j_x = \sigma E_x, \quad (1.6)$$

因而由式(1.3)得

$$\sigma = ne \frac{V_x}{E_x}. \quad (1.7)$$

在这里所考虑的条件下,通常是服从欧姆定律的,因此 σ 必不依赖于 E , 因而式(1.7)可写成

$$\sigma = ne\mu. \quad (1.8)$$

μ 是电子在单位电场的漂移速度,或叫迁移率. 它是导体的

一个特性,并且当欧姆定律成立时,必不依赖于 E . 式(1.8)表示 σ 依赖于导体的两个特性:载流子密度 n 和它们的迁移率 μ . 这样,对电导率测量的解释就不象对霍耳效应那样直截了当,但是把这两个量结合起来,就可得迁移率这一很有用的量. 由式(1.5)和(1.8)得到:

$$|R|\sigma = \mu. \quad (1.9)$$

习惯上不管 R 是正号还是负号,总是把 μ 看成是一个正量. 当对迁移率的性质作更详细的考虑时,就会发现式(1.9)中须添入一个数值因子,如象式(1.5)的情形一样;因而就可有不止一种方式来规定迁移率的定义. 通常把式(1.9)规定的量称为霍耳迁移率,而由式(1.8)所得的迁移率称为电导迁移率.

1.3 电子导电理论

对半导体电学性质的研究,须回溯到对电学本身研究的初始情况. 电子的发现,对固体电学性质的实验研究和理论研究,都是一个很大的刺激. 在这早期的工作中,对半导体和金属都作广泛的研究. 虽然诸如 Drude 等^[2]的理论认为:在导电固体中存在着同普通气体行为非常类似的自由电子气,而能用以说明大部分所观察到的效应,但是理论和实验之间还存在着一系列严重的分歧. 在金属中,对霍耳效应的测量表明,每一个原子大约有一个电子可参与起导电作用的自由电子气. 对实际气体作比拟时,曾设想自由电子对金属的比热应有显著的贡献,但事实上金属的比热却同非导体的比热非常相似. 第二个困难是:在卢瑟福-波尔原子模型中,每一个原子核都被电子围绕,其数目恰足以中和核电荷. 由此得出结论:所有的固体都应当包含每一个原子所贡献的这许多电子. 然而,很多固体却是绝缘体,即使在金属中,也似乎每一原子只有一个电子参与导电过程. 经典电子气的导电理论所不能解

釋的第三个困难:是关于电子电荷符号的問題。根据一般慣例,电子电荷的符号是負的。現在,霍耳效应和温差电效应所形成的电場,其方向須取决于导体中載流子的符号。对于許多金属(如銀、銅和硷金属等),这些效应正如預期表现出是負电子的行为,但是对于某些其他金属(如鋅和鎳),霍耳效应及温差电效应的符号表明:它們是荷正电的載流子。更坏的是,已知某些物质如硅和方鉛矿(硫化鉛),有些样品表现为荷負电的載流子,而另些样品則表现为荷正电的載流子。

那是在 1920 年代的局面。这些困难在 1930 年代初期由于应用量子力学而終於得到解决。索末菲解决了比热問題的困难,他认为必需对电子气应用費密-狄喇克統計。于是得知,在金属的电子云中,只有很少一部分电子能够受到外場的作用而自由运动,从而才能直接对任何导电过程有所貢獻。当然,这部分电子将对比热也有貢獻;但是因为参与电子数目很少,这一貢獻在正常温度比金属中原子对比热的貢獻小得多。霍耳效应則仍指示着电子气中的电子总濃度。在半导体中,电子濃度通常小于 10^{-8} 电子/原子,在大多数情形下,費密-狄喇克統計和經典的玻耳茲曼統計变得沒有区别,这意味着所有的导电电子都能作自由运动。

早期理論的第二个和第三个困难,由于固体能帶理論的发展而得到消除^[3]。一个自由原子上所附着的电子尽量自行排成封閉的群或壳层。当原子中包含正确数目的电子时,就形成一个非常稳定的結構,而不参与化学反应(这就是稀有气体元素的情形),但是其他元素的原子所含的电子数目并不剛好完全填满壳层。只有那些在尽可能多的层都已填满后剩下的电子才参与化学反应,它們倾向于同其他元素的电子結合起来,形成类似于稳定的閉壳結構的离子結構或共价結構。

所有这些都只是对孤立原子或分子而言,固体的能帶理論表

明,当原子或分子组合起来形成固体时,也表现出类似的行为。结果是可能的能级排列成具有适当能量的允许能带,把这些能带间隔开来的能量范围内不包含任何许可的能级。当原子间的距离变得可以同原子外壳层的半径相比较时,最内壳层的能级较之自由原子的情形并无多大改变,但是最外层电子的各个能级则扩展成带(图 1.2)。壳层越是在外面,带的扩展也越宽,直到最后相邻的

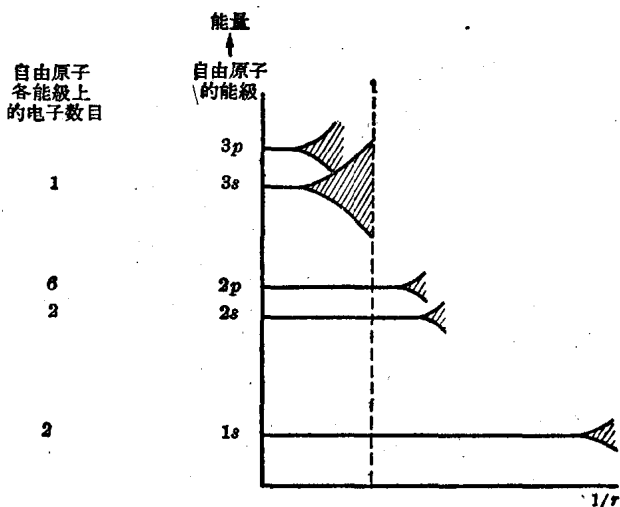


图 1.2 能带的形成

左端代表自由钠原子的能级。展宽程度是对 $1/r$ 而绘的, 其中 r 表示原子间的距离。虚线表示钠晶体中晶格间距(未按比例)

带相互交迭为止。每一带中的能级数目等于构成固体的原子总数的整数倍。每一能级代表一个遍及晶体的运动状态, 但是这些运动状态的分布是: 当任意数目的电子引入能带, 在无外力作用时, 这些电子的净运动将等于零。如果有外加电场或温度梯度等的作用, 使得系统的状态受到扰动, 则电子将在这些能级中自行重新分布而形成电流。在能带中, 仅在强磁场作用时可能发生例外的情況, 各个能级才十分靠近, 以致在大多数情形可认为状态的分布

是連續的。由上面对能帶的描述可知，如果一個能帶是完全填滿的，則即使在外場的作用下，其中的電子也无法重新排列，因而，除非其中有一些電子能够進入鄰近的能帶，這些電子不能對導電過程有所貢獻。然而，除非是能帶交迭，這後一過程是未必可能的，因為能帶之間的能量間隔通常是遠大於平均熱能 kT ，而正常數值的外場所能給予電子的能量至多只能與 kT 相比較。

填滿電子的能帶不能對導電過程有所貢獻這一結論，解釋了為什麼雖然所有的固體都必然包含大量電子，但並非所有的固體都是導體這一似非而是的事實。如果某一固體包含正確的電子數目，適足以完全填滿若干能帶，並且介於最高滿帶和最低空帶之間的禁帶寬度又遠大於 kT ，那末這種固體就是絕緣體。金剛石 (C)、石英 (SiO_2)、剛玉 (Al_2O_3) 和方鎂石 (MgO) 是這一類結晶態固體的典型例子。最高的滿帶通常叫做價帶，最靠近它的一個空帶叫做導帶。如果固體所包含的電子數目不夠完全填滿最高的占有帶，或者最高的占有帶與鄰近的空帶相迭交，那末這樣的固體一般來講是金屬。

能帶理論也解釋了經典理論所遇到的第三個困難，即在某些導體中載流子的表現電荷是正的。剛才說過，一個完全填滿的帶不能對導電過程有所貢獻，但是一個含有少數空能級的能帶就能對導電過程有貢獻。布洛赫^[4]指出，一個接近於填滿的能帶的貢獻，可以用一個形式上等效的相似能帶的貢獻來代替，其中同第一個能帶的各空能級相對應的各能級上，已為荷正電的載流子所占有，而其餘的能級都是空的。這樣，在一個接近於填滿的能帶中，空能級就等效於荷正電的載流子，通常稱為“正空穴”。那些具有正霍耳系數或正溫差電功率的導體都屬於這種類型，在這些導體中，包含導電電子的那個能帶是超過半滿的。

在這種情形下，用量子理論來考慮包圍在體積 V 內的自由電

子气是有帮助的。在绝对零度时，电子将占据一系列能级以达最高能量 $\varepsilon_{\max}$ 。这个能量是根据两点考虑而决定的：首先要满足泡利不相容原理，每一能级只能被两个（自旋相反的）电子所占有；其次，相邻能级间的能量间距由海森堡测不准原理决定，应为 h^3/V 。由这两个条件就可计算出在某一能量间隔 $d\varepsilon$ 中的能级数目，并可计算出系统包含 N 个电子时最高占有能级的能量。所得到的结果是

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (1.10)$$

和

$$\varepsilon_{\max} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}. \quad (1.11)$$

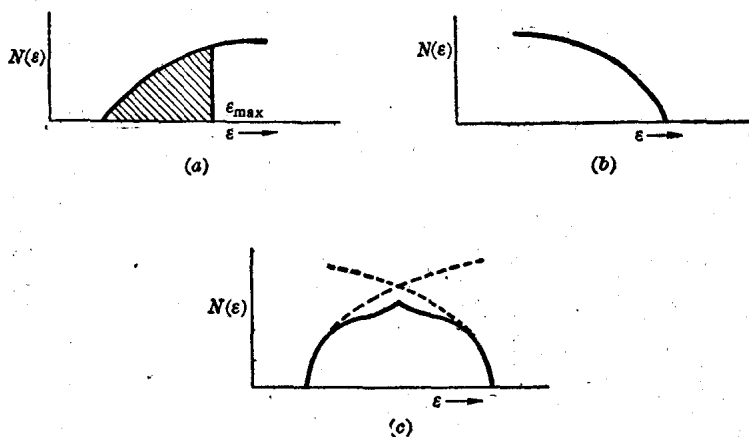


图 1.3 简单能带中的能级密度

(a) 对于量子电子气的允许带的能级密度(式(1.10)); (b) 倒反的图形,用在能带极大值求其近似; (c) 联合(a)和(b),用在实际能带的极值求其近似

这些简单结果的重要性在于:对于固体中较宽能带,它们可以用作一级近似。在式(1.10)中,能级密度将随着 ε 而无限地增大。

当然这对于只包含有限能级数目的能带是不正确的，但是对能带中能量极小值附近的能级密度曲线的形状，式(1.10)常是很好的近似。当把上式应用于能带时，电子质量 m 必需用有效质量 m^* 代替，它通常具有 m 的数量级。这是因为考虑了下列事实：能带中的能级密度取决于固体中原子间互作用的程度。此外还发现，在能带的能量极大值附近，能级密度的变化也取式(1.10)相似的方式，不过其中的 $\varepsilon^{1/2}$ 用 $(\varepsilon_{\max} - \varepsilon)^{1/2}$ 代替。图 1.3 示意地绘出式(1.10)，并说明拟合能带的近似法。这种在能带极值的近似法，在考虑半导体时特别有用，因为在半导体中对导电起贡献的能带中的电子数或空穴数目差不多总是很少，这使类似于式(1.10)的表式可以适用。

1.4 半导体的 Wilson 模型

到现在为止，我们已经提到导体和绝缘体，并用能带理论阐明良好绝缘体和金属的性质之间所以存在极端差别的理由；同时也指出：不应期望两类固体之间存在截然的区分。在固体里，如果导带底的能量比价带顶的能量高 ε_g ，这时将有少数电子受热激发到空带内。激发的数量将正比于玻耳兹曼因子 $\exp(-\varepsilon_g/kT)$ ，因而它将随着温度很快地变化。在上一节中提到的几个绝缘体，除其中一个外，它们对可见光都是透明的，这意味着从价带激发一个电子到导带所需的能量大于可见光，实际上达 5—10 电子伏的数量级。另一方面，室温的 $kT \approx 1/40$ 电子伏。因而，在室温的玻耳兹曼因子只允许有少到可不计的电子被激发。然而，很易设想：如果某些物质的 ε_g 足够小，则在中等温度也将有可观察到数量的电子受到激发(图 1.4)。在这样的物质中，玻耳兹曼因子随着温度的变化将使电导率作指数的变化。此种行为系 Königsberger^[5] 所发现，他认为这关系到载流子浓度有可能随着温度的变化而变化。

然而，这是发生在电子从价带激发到导带这个简单机理在实验上获得明确证实之前的某些时候。这一过程发生时，导带中的电子和价带中的空穴都参与导电。这一过程就是熟知的“本征导电”。

困难在于这个激发过程显然是某一特定物质的一个特性，因而可望同一物质的不同样品应有相似的行为，很象同一金属的不同样品表示出相似的特性一样。但是，半导体的不同样品之间的行为却有很大的差别，以致前述的解释似乎是不适用的。譬如说，所有硅或方铅矿的样品都不具有同号的霍尔系数，并且发现：象 Cu_2O 或 ZnO 等高导电的氧化物，它们的电导率依赖于形成这些化合物时周围的氧压。这些困难促使 Wilson^[6] 建议另一个机理，以说明那些存在着导电电子的物体，它们既不是金属，也不是良好的绝缘体，也不是离子导体。

在这以前所讨论的能带结构，系假定晶体是一个不包含任何类型不完整性的完整周期性结构。如果现在在晶体内部某处插入一个额外的原子，它将破坏这结构的完整周期性。这个过程将反映到能带结构中。例如，考虑一下导带的情况。导带中的能级数仍将是存在着的总原子数（包括这一额外原子）的倍数，但是来自正常原子的能级是彼此紧密地聚集在一起的，并代表遍及晶体的运动状态，而额外原子的能级则可从能级群的主体移位，并且可能落在这个带和价带之间的禁带之内。这些能级代表一个以额外原子为中心的局部状态。这样，加入额外原子就表示晶体的物理性微扰，反映在能带结构就是某些能级的位移，它使得在价带和空带间有能级出现（见图 1.4(b)）。

当然，现有许多方法可以引入额外原子。例如考虑硫化铅的情况。它形成一个岩盐结构的离子晶体，其中 Pb^{2+} 离子和 S^{2-} 离子交替地排列着。假设现在插入一个额外的 Pb 原子，它可能占据一个填隙位置，也可能占据一个正常的 Pb^{2+} 位置。在后一情