

R. A. 史密斯

半 导 体

科 学 出 版 社

半 导 体

R. A. 史密斯 著

高鼎三 张月清 译
刘文明 田人和
高 鼎 三 校阅

科 学 出 版 社

R. A. SMITH
SEMICONDUCTORS

Cambridge University Press, 1959

内 容 简 介

本书比较全面地介绍了有关半导体物理的基础知识。内容包括：半导体中电子的运动状态，杂质和不完整性，统计原理，在电磁场以及在有温差时的各种运输过程，强场效应，光学和高频效应，非平衡载流子的运动和复合过程，表面和接触现象， $p-n$ 结物理，半导体基本特性的测定方法原理，元素半导体和化合物半导体的性质，以及半导体的应用。本书的绝大部分只要求读者具有相当于一般理工科大学的物理、化学基础知识。

本书可以作为综合性大学或工科大学半导体专业学生及研究生的教材，也可以供半导体科学技术工作者，物理、化学、冶金学、无线电技术及其他有关专业的科学工作者、工程师及高等学校教师参考。

本书第一、二、七及十二章由刘文明翻译；第三、六章及第八章的后部由张月清翻译；第四、五章及第八章的前部由高鼎三翻译；第九、十及十一章由田人和翻译；全书由高鼎三校阅。

半 导 体

[美] R. A. 史密斯 著

高鼎三 张月清 译
刘文明 田人和
高 鼎 三 校阅

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 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

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1966 年 5 月第 一 版	开本：850×1168 1/32
1966 年 5 月第一次印刷	印张：16 3/8
精装：0001—2,500	插页：3
平装：0001—2,800	字数：431,000

统一书号：13031·2253

本社书号：3420·13—3

定价：[科五] 精装本 2.80 元
平装本 2.30 元

序

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,还有对半导体的某些特定方面作比较全面的探讨的评论文章(对于一个快速发展的研究领域,这种情况是一般的)。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⁾。在本书末的附录中列出了关于半导体的某些比较重要的评论文章。目前,全面论述半导体方面的书籍只有很少几本,虽然近来已出版了一些专门论述应用半导体制造晶体管的书。

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,这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,我们希望,对于从事于发展以半导体为基础的电子学器件的大量工程师,这本书也是有用的,它将帮助这些工程师懂得有关他们所用的半导体材料的基本物理学。由于半导体绝不是简单的事物,而是有某些难懂的性质的,所以如果不懂得基本的物理学,工程师们就不能最好地利用半导体材料。

半导体领域目前已经很大,以致必须在取材上大加选择,才能

-
- 1) Ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press Inc., New York, 1955 et seq.).
 - 2) *Progress in Semiconductors*, ed. A. F. Gibson, P. Aigrain and R. F. Burgess (Heywood and Co., 1956 et seq.).

使本书的篇幅合理;因而,本书决不是全面的。然而,我们希望,本书讨论了(或者至少是提到了)这个问题的绝大多数重要方面。我们希望,它对于在此领域中进行研究的人们,能提供一本既能作为导引又能用作参考的书。

本书的叙述以“有效质量”的概念为基础,而对于作为电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,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,作者又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。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,我并不要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 Battell Memorial Institute 每年出版关于半导体的分类文摘¹⁾。1957 年出版的一期包括有 1955 年的文章 1258 篇,从这一事实可以看出半导体研究方面所发表的文章的数量。本书里,我们只企图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。

本书中一般采用 MKS 制单位。其例外是,当用一密切有关的单位成为习惯时,就采用了习惯单位,同时把它与 MKS 制单位的关系清楚地指出来,为计算目的而必须转换单位这一点在每个情况下都已强调指出了(例如,一般用作吸收系数的单位是厘米⁻¹,而不是 MKS 制的米⁻¹)。

(以下感谢从略)

R. A. 史密斯

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

目 录

序	iii
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
1.1.1 “过剩”半导体和“欠缺”半导体	5
1.1.2 碱金属卤化物	5
1.1.3 表面效应和体内效应	6
1.2 半导体的应用	6
1.3 半导体的基本理论	9
1.3.1 导电过程	17
1.4 载流子密度的控制	20
第二章 晶体中的能级	23
2.1 自由电子的波动力学	23
2.2 在周期性势场中的运动	28
2.3 能带的形状	31
2.4 正空穴	38
2.5 在外力场作用下晶体中电子和空穴的运动	39
2.6 能级图	43
2.7 晶体中对电子和空穴运动的阻力	46
第三章 晶体中的杂质和不完整性	47
3.1 不完整性类型	47
3.1.1 杂质	47
3.1.2 填隙原子和空位	48
3.1.3 位错	49
3.1.4 多边形壁和位错壁	51
3.2 半导体的化学键合	52
3.2.1 离子键	52
3.2.2 同极键	55

3.2.3 混合键	57
3.3 IV 族半导体中的替代式杂质	59
3.3.1 IV 族半导体中的 III 族或 V 族杂质能级	62
3.3.2 IV 族半导体中其他杂质的能级	65
3.3.3 极性半导体中的杂质	65
3.3.4 III-V 族半导体中的杂质	69
3.4 激子	70
第四章 热平衡中的载流子浓度	75
4.1 电子在各能级中的分布	75
4.2 本征半导体	77
4.3 有杂质能级的半导体	83
第五章 电子输运现象	95
5.1 与晶体不完整性的碰撞——弛豫时间 τ	95
5.2 恒定的弛豫时间 τ	99
5.2.1 电导率	99
5.2.2 霍耳效应	102
5.2.3 横向磁阻	109
5.3 弛豫时间是 E 或 ν 的函数	110
5.3.1 玻耳兹曼方程	111
5.3.2 电传导	112
5.3.3 τ 随能量 E 的变化	116
5.3.4 具有球形等能面的半导体的霍耳效应	119
5.3.5 具有多个能量极值的半导体的霍耳效应	123
5.3.6 具有球形等能面的半导体的磁阻	126
5.3.7 具有椭球等能面的半导体的磁阻	130
5.4 散射机制	139
5.4.1 晶格振动散射	140
5.4.2 声子	145
5.4.3 晶格散射的弛豫时间	148
5.4.4 杂质散射	151
5.4.5 位错散射	156
5.4.6 其他类型的散射	158
5.5 强场效应	160

第六章 半导体中的热效应	169
6.1 热导率	169
6.2 温差电动势率	175
6.3 热磁效应	182
6.3.1 爱廷豪森效应	186
6.3.2 能斯脱效应	189
6.3.3 里纪-勒杜克效应	191
6.4 简并化的情形	192
6.5 强磁场	193
6.6 磁效应的相对大小	194
第七章 半导体中的光学效应和高频效应	196
7.1 半导体的光学常数	196
7.2 基本吸收	200
7.2.1 直接跃迁, $k_{\min} = k_{\max}$	201
7.2.2 直接跃迁, $k_{\min} \approx k_{\max}$	206
7.2.3 间接跃迁, $k_{\min} \approx k_{\max}$	207
7.2.4 间接跃迁, $k_{\min} = k_{\max}$	218
7.3 激子吸收	218
7.4 光电导	222
7.5 光磁效应	223
7.6 自由载流子吸收	224
7.7 等离子体共振	230
7.8 磁场中的高频效应	230
7.8.1 回旋共振	231
7.9 磁量子化	235
7.9.1 磁场引起的能带移动	236
7.9.2 振荡磁吸收效应	236
7.10 杂质吸收	237
7.10.1 杂质的自旋共振	240
7.11 晶格吸收	241
7.12 半导体的红外发射	241
第八章 电子和正空穴的扩散	243
8.1 非均匀半导体	243

8.2 爱因斯坦关系	244
8.3 对热平衡的偏离	246
8.4 电子-空穴复合	248
8.5 非本征材料($n \gg p$ 或 $p \gg n$)中的扩散和漂移	249
8.5.1 连续性方程	250
8.5.2 弱电场	250
8.5.3 载流子的注入(弱电场 $\mathcal{E}$)	253
8.5.4 载流子的抽出(弱电场 $\mathcal{E}$)	254
8.5.5 强电场($\mathcal{E} > 0$)	255
8.5.6 普遍解 ($p \ll n$)	257
8.6 少数载流子脉冲在电场中的漂移	260
8.7 近本征材料	261
8.7.1 弱电场情形	267
8.7.2 载流子的排除	268
8.7.3 载流子的积累	270
8.8 各种接触现象的比较	271
8.9 p - n 结	272
8.9.1 势垒层电容	279
8.9.2 伏安特性	279
8.9.3 p - n 结的高频行为	285
8.10 n^+ - n 结和 p^+ - p 结	286
8.11 半导体的表面性质	289
8.11.1 场效应	292
8.12 金属-半导体接触	294
8.13 复合机制	298
8.13.1 辐射复合	299
8.13.2 通过陷阱的复合	302
8.13.3 在位错处的复合	306
8.13.4 在低温下同施主或受主的复合	307
8.13.5 表面复合	308
8.14 在丝状样品和薄片样品中的平均寿命	311
8.15 光电导	314
8.15.1 均匀吸收率	316

8.15.2 陷阱效应·····	318
8.15.3 表面复合效应·····	321
8.15.4 非均匀吸收率·····	322
8.16 横向光电压·····	325
8.17 光磁效应·····	326
第九章 测定半导体特性的方法·····	330
9.1 能带结构·····	330
9.2 禁带宽度 ΔE ·····	332
9.3 电子和空穴的迁移率·····	337
9.4 载流子浓度·····	344
9.5 有效质量·····	344
9.6 杂质在“禁”带中引起的能级·····	346
9.6.1 热学方法·····	346
9.6.2 杂质带导电·····	347
9.6.3 多能级杂质·····	348
9.6.4 光学方法·····	350
9.7 少数载流子寿命·····	351
9.8 注入比·····	356
第十章 元素半导体·····	358
10.1 锗和硅·····	358
10.1.1 一般物理性质·····	358
10.1.2 晶体结构·····	359
10.1.3 能带结构·····	360
10.1.4 电子和空穴的迁移率·····	367
10.1.5 n_i 和 σ_i 的值·····	372
10.1.6 霍耳系数·····	374
10.1.7 磁阻·····	376
10.1.8 杂质能级·····	379
10.1.9 光学性质·····	382
10.1.10 压力效应·····	382
10.1.11 温差电动势率·····	384
10.1.12 熔 Ge·····	386
10.1.13 Si 和 Ge 的其他性质·····	387

10.1.14 晶体生长和提纯	387
10.1.15 Ge-Si 合金	392
10.2 金刚石和灰锡	394
10.2.1 IIb 型金刚石	395
10.2.2 高电阻率金刚石中电子和空穴的迁移率	395
10.2.3 灰锡的性质	396
10.3 硒	397
10.4 碲	399
10.4.1 碲中的霍耳效应	400
10.4.2 碲的电导率	400
10.4.3 禁带宽度 ΔE	401
10.4.4 碲的光学性质	401
10.4.5 电子和空穴的迁移率以及 n_i 值	402
10.4.6 碲中的热效应	402
10.4.7 碲中的少数载流子寿命	403
10.4.8 液态碲	403
10.4.9 Te-Se 合金	404
10.5 硼	404
10.6 其他可能的元素半导体	405
第十一章 化合物半导体	407
11.1 III-V 族金属间化合物	407
11.2 InSb	408
11.2.1 InSb 的霍耳系数和电导率	408
11.2.2 电子和空穴的迁移率	410
11.2.3 InSb 的 n_i 值	411
11.2.4 光学性质	411
11.2.5 有效质量	414
11.2.6 禁带宽度 ΔE	415
11.2.7 少数载流子寿命	417
11.2.8 杂质能级	418
11.2.9 晶体生长和提纯	418
11.2.10 InSb 的其他性质	419
11.3 其他 III-V 族化合物半导体	421

11.3.1 InAs, InP	421
11.3.2 GaSb, GaAs, GaP	423
11.3.3 AlSb	425
11.3.4 III-V 族半导体的合金	426
11.3.5 III-V 族半导体性质的总结	426
11.4 其他金属间化合物半导体	428
11.4.1 I-V 族化合物半导体	428
11.4.2 II-IV 族化合物半导体	428
11.4.3 II-V 族化合物半导体	430
11.5 极性化合物半导体	431
11.6 PbS, PbSe, PbTe	432
11.6.1 晶体生长方法	434
11.6.2 霍尔系数和电导率	436
11.6.3 电子和空穴的迁移率	438
11.6.4 光学性质	439
11.6.5 能带结构	443
11.6.6 少数载流子寿命	444
11.6.7 n_i 值	445
11.6.8 杂质和对化学计量成分的偏离	446
11.6.9 PbS, PbSe, PbTe 的其他性质	450
11.7 CdS, CdSe, CdTe	451
11.8 S, Se, Te 的其他半导体化合物	453
11.8.1 Bi_2Te_3	454
11.8.2 三元和四元化合物	455
11.9 氧化物半导体	456
11.9.1 Cu_2O	457
11.9.2 ZnO , TiO_2	458
11.9.3 Fe_3O_4 , NiO	459
11.10 碳化硅	460
第十二章 半导体的若干应用	462
12.1 半导体在电技术中的利用	462
12.2 整流器	462
12.2.1 高频和开关二极管	464

12.2.2 齐纳或者雪崩击穿二极管.....	466
12.2.3 雪崩注入二极管.....	466
12.2.4 制作结型二极管的方法.....	467
12.3 晶体管.....	469
12.3.1 点接触晶体管.....	469
12.3.2 丝状晶体管.....	472
12.3.3 结型晶体管.....	474
12.3.4 结型晶体管的等效电路.....	476
12.3.5 结型晶体管结构的能级图.....	482
12.3.6 制作结型晶体管的方法.....	483
12.3.7 高频和开关晶体管.....	484
12.3.8 其他类型的晶体管.....	485
12.4 光二极管.....	487
12.5 光电功率发生器.....	489
12.6 光电管.....	491
12.7 红外探测器.....	492
12.7.1 PbS 探测器	493
12.7.2 PbTe 探测器	495
12.7.3 PbSe 探测器	495
12.7.4 InSb 探测器.....	496
12.7.5 掺杂 Ge 探测器	498
12.8 红外和微波调制器.....	498
12.9 半导体中霍耳效应的应用.....	499
12.10 温差电堆和温差电致冷器	500
12.11 热敏电阻、变阻器和其他非线性电阻器.....	501
附录 关于半导体的一些最近的评述性文章.....	503
内容索引.....	504

第一章 半导体的基本性质

1.1 关于半导体的早期工作

关于现在一般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,远远低于现在的非常高的标准,我们现在知道,为获得无可疑惑的结果,高纯度标准是必要的。然而,尽管如此,许多早期的实验工作者们还是认识到半导体是一类特殊的物质,而且远在有可资说明半导体的种种性质的丰富理论之前就已重视了它们的一些主要的性质,其实验技巧和细心是很值得称赞的。曾经有过一些错误是不足奇怪的。有少数物质,一度被包括在半导体类里,现在已经证明了是金属;许多曾经认为表现出金属行为的物质,现在证明了在纯净时它们是半导体。

用以将这一类导电体与金属及别的不良导体区别开来的第一个特征,是半导体的电阻的负温度系数——也就是,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,这个判据是不合适的,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,特别是当它包含有适当数量的杂质时。然而在高温,当温度达到某一值后,电阻将随着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电阻的负温度系数,而某些金属的多晶铸锭也会这样。现在知道,这些效应

1) *Experimental Researches in Electricity*, series IV(1833), §§433—9; 还有 *Beibl. Ann. Phys.* (1834), **31**, 25.

是由于氧化薄膜或者是由于分开各个晶体的实际间隙所引起的,但是,这些效应曾导致一度把金属钛和锆列入了半导体之类.然而,记住了这些例外以后,说纯净半导体具有电阻的负温度系数,这一般说来是正确的.半导体通常还与一些已经用来区分它们的其他性质相联系着,这些性质我们现在将要讨论.然而,必须承认,直到固体的量子理论给出了对所观察到的各种性质的原因的理解之前,是没有颠扑不灭的判据可供利用的.

除了在不很低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,而又很低于良好绝缘体的电阻率.固体电阻率的范围确实是很大的.一个良好金属导体,在室温下具有数量级为 10^{-6} 欧姆·厘米的电阻率,然而半导体在室温下的电阻率,通常在由 10^{-3} 到 10^6 欧姆·厘米的范围内.并且,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,曾经有两个重要的进展. F. Braun¹⁾ 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. Smith²⁾ 在硒中观察到了光电导性.不久,其他物质也被发现显示出这些效应中的某一些,但不一定是所有这些效应.这些物质主要是金属的硫化物和氧化物以及元素硅.

此后,进行了许多工作,具有这些性质的一类物质开始出现,它们被称为半导体. K. Lark-Horowitz³⁾ 写出了有关这方面早期工作的一篇卓越的评论,其中有一个很广泛的书目,包括 350 项参考文献. B. Gudden⁴⁾ 所写的较早的一篇评论,也广泛地论述了这

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

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

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

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

方面的状况,并且稍详细地讨论了鉴定半导体的问题。

这些物质表现出来的主要性质是:

- (a) 电阻的负温度系数;
- (b) 电阻率大略在 10^6 至 10^{-3} 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行为;
- (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,特别是在高温下电阻的负温度系数,对于一定的物质,总是相同的;而其他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。而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。这种疑虑仅仅在最近才被消除了,现在,许多半导体中的杂质能够精确地加以控制。

正如以后要提到的,1879年发生了一个最重大的事件,这即是霍耳效应的发现¹⁾,在磁场中的通有电流的导体上出现横向电压。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,然而这一效应却表明是了解半导体中的电导以及把半导体同其他不良传导物质区分开来的关键。正如我们将要看到的,其原因是,霍耳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别开来,这种区分是非常必要的,因为前者所引起的电导率随着温度而迅速地增加,并且可能导致不正确的结论。

区分离子导电和电子导电的各种方法,已由 K. Lark-Horowitz (前引)比较详细地讨论过了,他也讨论了由于不能作这种区分而引起的解释上的困难。在利用霍耳效应以前,通常是根据是否发

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

生电解物的输运现象来作这种区分。正如我们将要看到的,离子电流所引起的霍耳效应同电子电流所引起的比较起来,可以忽略不计,这使得后者可以被认识出来。

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,和在外加电场下载流子在物质内运动的容易程度。后者通常被称为载流子的迁移率,以后我们将要比较严格地来定义它[参看§5.1,公式(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是这样,这说明了金属的电导率随着温度的升高而下降。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耳效应测量所表现出的那样。然而对于半导体,载流子的数目随着温度而迅速地增加,特别是在比较高的温度下更是这样,这说明了电阻的迅速减小。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。金属是一个实质上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耳效应来研究半导体的似乎是 K. Backer¹⁾用 CuI 来进行的研究。J. Königsberger²⁾利用霍耳效应和上面所列举的其他性质,详细地研究了许多物质,发现半导体中载流子的数目比金属中的少很多,但是,在一般情况下,它们的迁移率稍高。这个工作的一个非常重要的结果是,元素硅、硒和碲被列为了半导体这一类。锗增加进来是在更晚一些时候³⁾。Königsberger 完全认识到了上述的区别。

关于载流子的符号,曾经观察到非常有趣的结果。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符号由正变成负。对于某些金属,也发现了正的霍耳系数,这引起了一个理论上的难题,

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

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

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