

半 导 体 物 理

成都電訊工程學院選編

北京科学教育出版社

1 9 6 1. 7.

半 导 体 物 理

成都電訊工程學院選編

北京科學教育出版社

1 9 6 1. 7.

半导体物理学上册目录

93

第一章 半导体的导电性

- | | | |
|------|----------------------|--------|
| § 1. | 半导体物理的对象..... | (1) |
| § 2. | 电导现象的微观描述..... | (6) |
| § 3. | 半导体中的载流子——电子与空穴..... | (9) |
| § 4. | 半导体电导率的变化..... | (15) |

第二章 平衡时电子与空穴的统计

- | | | |
|------|---------------------|--------|
| § 1. | 载流子的统计分布..... | (24) |
| § 2. | 本征激发和杂质全部电离的情形..... | (30) |
| § 3. | 普通情况下的统计分布..... | (34) |
| § 4. | 电子统计的几个简单应用..... | (39) |

第三章 迁移现象

- | | | |
|------|-------------|--------|
| § 1. | 热传导..... | (45) |
| § 2. | 热电现象..... | (50) |
| § 3. | 热电器件..... | (57) |
| § 4. | 霍耳效应..... | (62) |
| § 5. | 其他迁移现象..... | (69) |

第四章 非平衡载流子

- | | | |
|------|-------------------------|--------|
| § 1. | 非平衡载流子的复合和扩散..... | (74) |
| § 2. | 光扩散电势差和光磁效应..... | (79) |
| § 3. | 非平衡载流子的连续性方程和一维定态解..... | (85) |
| § 4. | 电极引起非平衡载流子的现象..... | (90) |
| § 5. | 陷阱效应..... | (99) |

第五章 非平衡载流子的复合和陷阱作用的统计

- | | | |
|------|----------------------|---------|
| § 1. | 复合过程的性质和直接复合的理论..... | (102) |
| § 2. | 复合中心理论..... | (106) |
| § 3. | 陷阱作用的统计..... | (117) |

第六章 光电导

- | | | |
|------|--------------------|---------|
| § 1. | 吸收光谱和光生载流子..... | (122) |
| § 2. | 定态光电导和光强之间的关系..... | (125) |
| § 3. | 光电导的弛豫过程..... | (131) |

§ 4. 光电导的光譜分布.....	(137)
§ 5. 硬射線及粒子照射的影响.....	(142)

第七章 半导体表面

§ 1. 外電场(或附着电荷)和表面势.....	(145)
§ 2. 表面势产生的一些效应.....	(150)
§ 3. 表面能級.....	(154)
§ 4. 表面結構和表面過程的弛豫現象.....	(160)

第一章 半导体的导电性

§ 1. 半导体物理的对象

什么是半导体 半导体是物理学与工业技术的新尖領域。这个領域主要是在最近三十年迅速发展和成长起来的，目前它是与原子能具有同样重要的尖端科学。

人們早就知道：各种金属与合金是良导体，它们的电导率在 $10^5 \sim 10^6$ 欧 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ （电阻率在 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 欧·厘米）范围内；有些固体，象橡皮、电木、陶瓷等等电介质是绝缘体，它们的电导率在 $10^{-15} \sim 10^{-10}$ 欧 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ 。电导率介乎上面二种物质之间的固体就称为半导体。半导体的电导率除掉其数值所在的范围以外，还有一个特征，就是强烈地依赖于外界的条件和内部的结构：温度增加、或有光照射时半导体的电导率往往剧烈增加；相同的半导体，由于晶体结构的不完整性程度不同，或其中杂质的成份或含量有微小的差别，电导率往往有显著的差别。半导体还有其他的特点，例如它们有比较高的温差电动势率、和金属连在一起常能起整流的作用，在光的照射下会产生电动势（光生伏特）等等。但是它与导体和绝缘体之间最简单而重要的区别就是电导率的上述特点，因此一般就用电导率把它和别的固体区分开来。

不过我們應該知道，半导体和其他固体的严格界限是不存在的。首先，选取电导率的某个精确数值作为划分的标准是没有意义的；因为这个数值不能完全反映性质上的差别，而且如上所述，同是一种材料，电导率数值的差别往往很大。其次，如果从造成电导率数值在数量级上的巨大差别这一现象的原因来分析，那么从目前广泛应用于固体的一个理論——能带論看来，半导体和电解质之间的主要区别也只是所谓禁带宽度的数值不同。禁带宽度大的电导率小，禁带宽度小的电导率大。所以倒是可以說，正是由于这些物质禁带宽度数值的差别，造成了性质上的差别。此外应当知道，半导体的特点也往往并不同时在同一材料上显现出来，例如，半导体的电导率和温度的关系与金属恰好相反，后者在温度增加时电阻增加，而前者一般是剧烈地减少（电阻的温度系数是负的），可是在某些温度范围内，半导体的电导率往往并不显著地随温度增加而增加，甚至常常反而下降；另一方面，前面所述各种特点也常常个别地在金属和电解质中观察到。总之，我們不能够片面地根据某一特性和量值来绝对地定义什么是半导体。

从化学成份来看，在纯净的元素中，一价元素除氢是气体外都是金属，八价的元素都是惰性气体，二价到七价的元素在室温下假如是固体，则多属于半导体。在下表示出的門捷耶夫元素周期表中，粗的黑綫所划出的范围内的元素都可以算作是半导体；每一小方格内左端上面的数字表示元素的原子序数，圆圈内的数字表示在室温时它处于表现为半导体的那种结晶状态下的禁带宽度。

族 周 期	II	III	IV	V	VI	VII	
II	4 Be	5 B ₍₁₎	6 C ₍₁₎	7 N	8 O		
III		13 Al	14 Si ₍₁₎	15 P ₍₁₎	16 S ₍₁₎	17 Cl	
IV		31 Ga	32 Ge ₍₁₎	33 As ₍₁₎	34 Se ₍₁₎	35 Br	
V		49 In	50 Sn ₍₁₎	51 Sb ₍₁₎	52 Te ₍₁₎	53 I ₍₁₎	54 Xe
VI			82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	

可以看出，这一群元素在周期表中居于中间的位置，在它们的左边和下边是金属元素；在它们的右边和上边是绝缘体。以后我们将说明半导体元素居于周期表中间的位置并不是偶然的，而是有它内在的原因。

在这些元素中，硅与磷以前被認為是金属，只是不久前才发现它们有半导体的特点；硫、磷与碘也可以看作是绝缘体（因为电导率很小）；最典型的半导体是锗、硅。锗是现代半导体技术最重要的材料，研究得也最为詳細而全面。硅是地球上含量最丰富的元素，占地壳的28%，性质和锗差不多，目前其应用及研究的程度仅次于锗。砷及锑只在一定条件下制成薄膜时才具有半导体的性质，而且很不稳定，容易轉变成金属状态。锡在13°C以下的一个晶形是灰锡，它不是金属而是半导体。硼研究得还不很清楚。磷是半导体热电器件的重要材料。红磷、硫、灰硒及碘实际上是绝缘体，不过具有一个重要的半导体性质：在光的照射下电导率猛烈增加。最后，碳在室温下有三种形态——金刚石、石墨、无定形态：金刚石是绝缘体，但在高能粒子的射线照射下电导率猛烈地上升；石墨的电学性质和结晶体的方向有关，从某种方向上看是金属性质，而从另一种方向上看则具有半导体性质。

在化合物中，属于半导体的材料多得不可胜数。在二元化合物中，有近些年来由于满足制造半导体电子学器件而受到重視的种种三价金属元素和五价非金属元素的化合物，象InSb、GaAs、AlSb等等。有六价元素氧、硫、硒、碲的化合物，象ZnO、NiO、TiO₂、ZnS、CdS、Ti₂S、ZnSe、CdSe、CdTe、PbTe，它们之中有许多是早已发现而且广泛应用的材料象Cu₂O、PbS；此外还有许多过渡金属元素的化合物，一些金属的合金等等。碱金属卤化物像NaCl、KCl等等离子晶体虽然电导率很低，是绝缘体，但也常常作为半导体来研究它们的一些性质。在结构更加复杂的化合物中，属于半导体的更多。结构最复杂的有机化合物电导率很小，有比較强的绝缘性，但现在苏联已开始能够制造有机半导体，这无疑会进一步大大扩充半导体材料的領域。

有关半导体物理学的历史的一些介紹 研究半导体物理性质的科学就是半导体物理学。

半导体物理学发展的特点之一是：这一基础科学比之我們过去所熟悉的基础科学都

更为直接和紧密地与生产技术相联系。

某些材料的半导体性质很早以前就发现了。例如在1833年，法拉第就发现硫化银有负的电阻的温度系数。在这以后，又有人报导发现硒这一“不良的导体”有特别高的温差电动势率。但总的來說，1833—1873年的四十年中进展是很少的。1873年左右发现硫化铅有整流的性质，硒有光电导的性质。1883年用硒做出了大面积的整流器。1888年发现硒有光生伏特的特性。1904年后陆续发现许多材料和金属丝接触后能对无线电波起检波作用。1923年，发现了半导体和金属间接触处的特殊性质：电流通过时能够发光，并且还能起放大的作用；曾用半导体做成功高频振荡器。但是这些研究并没有引起特别的注意。一直到1926年，才从氧化亚铜中制造出工业上用的整流器。1932年又用氧化亚铜制成了光电池（利用光生伏特效应，把光能转变为电能的器件）。由于这两个发明有很大的实用价值，使人们对半导体的兴趣大大增加。在1930年左右一段时期中，人们又把量子力学应用于金属中的电子，建立了物质导电的能带論。用这个理論成功地解释了：为什么有些物质是导体和绝缘体，而有些是半导体。可以说，对半导体的系統研究是从这个时候（1927到1932年）才开始的。

从这个时候起，由于氧化亚铜和硒的整流器与光电池在工业技术上有广泛的用途，它们就成为研究的基本对象，大量的研究工作，是针对着起整流作用和光生伏特效应的金属与半导体接触间的阻挡层。终于在1930年前后在当时科学比較发达的苏联、英国和德国三个国家內，提出了基本类似的整流理論。

在1939年前还研究了有重要应用价值的光电导材料硫化铊和硫化镉，利用它们制成了名为光敏电阻的器件，这种器件应用很广泛，例如在有声电影中，它利用光把记录在胶卷上的讯号变成电流的波动而最后还原为声音。

在第二次世界大战中，由于1940年出现了用锗和硅制成的检波器，它在雷达中担负了电子管所无能为力的任务，从那时起，这些材料变成了研究的主要目标。它们在无线电工程中得到日益广泛的应用，代替了电子管的检波器、放大器和高频振荡器。在这段时期中，锗和硅的性质得到了詳尽的研究，从而也发展了以量子理論作为基础的半导体理論。

1948年由锗制成的点接触三极管问世，它能够代替电子管起放大电讯号的作用，因此又打开了广泛应用的大門。自此以后，半导体科学飞速地发展。半导体的电子学器件——晶体管在很短的时期内取得了辉煌的成就。在这十几年内，发明了许多型式的晶体管，并制造出许多晶体管材料的新品种，使得无线电电子学大放光彩。人们发现，晶体管具有绝大部分电子管的功能，而且有些功能为电子管所不具备。和电子管相比，晶体管有下面一些主要优点：体积和重量小，坚固，使用期限长，不需要象电子管那样的灯丝电源和灯丝预热等等。目前，半导体的电子器件是半导体技术领域中最受到重视，发展得最快，成绩最显著，应用最广泛的一支。大家知道，电子管是根据下面原理做成的：控制从固体发射到真空中去的电子的运动，而这些电子返回到固体就形成被控制了的电流、电压等等；和电子管相比，晶体管的工作原理是：直接控制固体里面的电子的运动。晶体管的发展要求人们更精确地了解和控制半导体中电子的运动。这样，研究电子的运动规律的许多课题就成为半导体物理中最主要的课题。

半导体之所以有广泛的用处是因为它很敏感，可是这一因素却也曾阻碍半导体的发展：由于半导体的性质灵敏地依赖于晶体的完整程度和杂质成份，而在早先的技术条件

下，还不能把半导体材料做成非常完整的晶体，并且在必要的精确度内知道和控制杂质的含量（精确到几十亿个原子中增加或减少一个杂质原子），因此同种材料的不同样品间性质的差别常常非常大，因而就很难找出半导体的规律。随着化工及冶金等技术的发展，人们能够获得愈来愈完纯的半导体材料。在1951年发明了区域提纯的方法，随即利用这个方法做到了在上述精确度内控制锗、硅中的杂质；同时，抽制单晶的方法也日益完善，人们已能熟练地制取尺寸较大的完整锗、硅单晶。工艺的这种发展使得精确地进行实验有了可能，于是锗、硅就成为半导体物理学中研究得最全面而详细，投入力量最多，而收得成效最大的对象；并且由此而推动了整个半导体物理的发展。

由于半导体温差电池有可能用来转变热能为电能、产生低温以及实现动力经济中的其它任务并且有很高的效率；苏联大力研究了用作热电器件的半导体材料，发展它们的理论，并阐明它们的电学、热学和力学性质，同时还把注意力集中于热传导机构和规律的研究上。

由于半导体的电阻及其它性质强烈地依赖于外界条件，利用这个性质做出了各式各样的测量仪器和遥远控制、自动控制、自动调整的仪器。例如：用半导体做成的热敏电阻可以精确而灵敏地测量温度和控制温度；用半导体做成的非线性电阻可以用作避雷器、过压预防器、电压和电流的稳定器；和光敏电阻及光电池的原理相同，利用半导体做成的粒子计数器是原子能技术中的有力工具。此外，半导体还有许多重要的应用，不在此一一枚举。总之，由于半导体在国民经济及国防建设中愈来愈为重要，因此对它的研究也愈来愈广泛、愈深入。

半导体物理发展的另一个特点是理论和实验联系得特别密切。当量子力学应用于金属建立了金属的导电理论后，这一理论就成为半导体理论的基础。由于在实验上愈来愈多地观察到半导体和金属不同的独特性质，半导体的理论就逐渐发展而从金属理论中独立出来，理论的继续发展完全是和实验紧密结合的：往往由于新的实验事实，促使人们建立了相应的理论，而理论的发展，又反过来指导了实验和生产实践。在本课程中我们将看到关于这方面许多突出而鲜明的例子。

总之，半导体物理的发展过程是，正如毛主席在实践论中所说：“实践、认识、再实践、再认识，这种形式，循环往复以至无穷，而实践和认识之每一循环的内容都比较地进到了高一级的程度。”这一辩证唯物主义认识论的名言的生动和鲜明的例证。由此也可看出，学习毛泽东思想，对于我们很好学习与掌握这门课程，并从而使我们更好地为建设社会主义及共产主义服务，具有头等重要的意义。

与其它科学技术广泛而深刻的联系是半导体物理的又一特点。半导体物理的理论需要用到现代物理、化学及数学的各方面知识，而半导体物理的实验也用到了各种技术，特别是现代的尖端技术，如微波、低温、高真空、原子能等等技术。半导体技术也为其它科学与技术提供了有力的研究工具，使这些领域为之革新。而半导体物理学作为一门理论科学也是十分重要的，它的发展对进一步理解物质的结构具有重大的意义。如果说在以前，关于固体结构的认识的进展主要是由于对金属的研究；那么在最近的一段时期内，应该说半导体的研究已经成为了解固体结构的最主要方面。半导体已成为固体物理学的中心问题。

由于半导体物理和其他科学的密切联系，便产生了许多新的边缘科学。半导体材料的发展是和化学及冶金技术的发展密切联系的，在这方面已建立了新的边缘学科——半

导体化学和半导体冶金。 半导体器件的发展是和无线电电子学的发展密切联系的，正是由于后者的发展向半导体器件提出了许多要求和课题，给半导体器件的发展规定了方向。半导体器件的发展，产生了新兴的边缘科学，如半导体表面物理、电化学等等。

半导体的迅速发展使半导体物理的内容愈来愈广泛，从事半导体物理研究的人员也愈来愈多。目前半导体科学的发展还只能说是才开始不久，已有的半导体材料在生产上还不经济，性能也远不能满足各种各样的要求，许多半导体材料还没有或没有详细地研究过。半导体器件还有着各种缺点，例如晶体管的噪音较大，性质容易随温度变化，功率还不能很大等等。经过理论分析而设想出来的器件与材料有许多还未能实现；人们已知道的半导体的性质远未被充分利用；许多重要的课题还未被实验研究过。而另一方面，已经发现的许多半导体的现象还没有满意的物理解释，理论推断往往和实验不符，理论也远没有能在一切方面指导实践。总之，半导体的应用有着远大的前程，但还需要我们付出艰巨的劳动去克服重重困难，解决各种各样复杂的問題。

和任何科学一样，社会制度对半导体的发展也起着决定性的影响。

在苏联，早在本世纪三十年代就已经开始了对半导体的深入研究，并且作出了最杰出的贡献。从那时起，苏联的半导体工作一直保持着它的光辉的传统，最近的工作则更是以迅速增长的巨大规模向前发展着，苏联的半导体工作者是以为人民创造和平幸福生活的理想来指导自己的工作的。例如由于温差发电技术能够满足广大农村的需要，因此它们过去对有关的问题进行了大规模的系统研究。在苏联的工作中体现着密切的分工协作和科学为生产服务的精神：科学研究所为着解决生产上的问题和探索新的利用途径而工作着；教学工作者一面培养着青年干部，一面直接参与工业部门的研究；各个部门之间经常地交流和研究着工作中取得的新经验。苏联的半导体事业是广大人民所关切的事业，人民在报纸和杂志上面经常看到介绍半导体方面新成就的文章。

在广泛而迅速地建立起我国半导体科学技术基础的同时，理论课题的研究也有所发展，并且得到了很好的成果。例如，汤定元和他的合作者对于锗的光电导现象进行了仔细的实验，经过分析，在理论上澄清了光电导极大值产生的原因，并且，从而提出了一项测量锗的表面特性的简单方法。此外，在研究半导体薄膜光电导现象的理论，杂质在半导体中扩散，半导体电子生伏特效应的理论，晶体管的理论，半导体的量子理论等方面都做出了有新成果的工作。

課程的目的 本课程是本专业的专业理论课，在本课程中，介绍半导体的重要物理现象、性质和有关的理论以及确定对本专业比较重要的一些有关物理量的实验方法。在课程的前半部分，大多是较粗浅地介绍现象和相应的简单理论；在后半部分，我们才较深入地介绍有关的微观理论和半导体迁移现象的比较严格的统计理论等。内容之所以这样安排，主要有二个原因：一个原因是这样学习可能较为由浅入深、由现象到本质，同时学习目的性也许较强、效果也许较好；另一个原因是按照教学计划，在教到下半部分时学生才学过作为半导体物理理论基础的量子力学和固体物理。

学完本课程可以对半导体的基本规律有一个轮廓性的认识，从而可以学习半导体器件等专门课程；另一方面，也打下了一个理论基础，以便在将来的工作中进一步深入钻研及创造和改进半导体器件及材料。课程中有很小一部分可能对离开学校后的工作暂时还没有直接关系，但是无疑地，掌握了半导体的这些客观规律，我们就可以千方百计地加以利用；对半导体的性质与规律了解得愈清楚，我们就愈是能够发挥它的无限潜力，

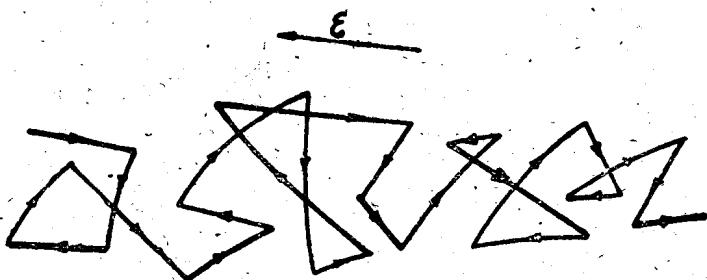
使它为人类做出更多的貢獻。

§ 2. 电导现象的微观描述

固体电导的现代理論，是从經典的金属自由电子論发展起来的，这个原始的理論比較簡單，如果把其中的一些概念賦以新的內容，那么它还可以在相当的程度內合适地描绘半导体的許多現象。

自由电子模型 經典的金属自由电子論假定：金属中存在着大量可以自由运动的电子，和一个容器中的气体分子一样。这些电子在一定的溫度下和金属原子处于热平衡的状态，因此它們有一定的热运动速度和能量分布，这个分布可以用經典統計或量子統計来計算。电子的这种热运动在方向上是混乱的，而速度的大小也是參差不齐的，溫度愈高，平均速度愈大。在室溫下平均速度約為 10^5 米/秒的数量級。由于运动是混乱的，在不加外场时各个电子的电流互相抵消。电子在运动中还經常与金属原子碰撞，碰撞使得电子改变了自己的运动方向，在一个电子相邻两次碰撞間所經歷的时间称为自由时间，而經過的距离称为自由路程。

既然金属內的自由电子是处在一个混乱的热运动中的。在外加电场作用下，它們就在电场方向上获得了附加的速度，这一速度常称为漂移速度。电子在和原子碰撞时就失去了这种定向的漂移速度，重新又以完全混乱的热运动速度开始运动，然后在电场作用下加速而最后又遭到碰撞，这样一直繼續下去。图I.2.1示意地示出这种运动情景。既然在外电场作用下各个电子都取得了同一方向附加运动，即漂移运动，那么它們的电流就不再抵消，从而使导体表现为有一宏观的电流。利用这个模型也可以很方便地解释一个很早就觀察到的實驗事實：在导体溫度恒定时，电流密度与电场强度成正比例（欧姆定律）。由于在一般的、不是非常大的电场下电子得到的漂移速度比热运动速度低得多，所以电子碰撞的頻繁程度和沒有电场时一样，也就是说，电子在二次碰撞之間所能够經歷的加速时间不受电场的影响，这样一来，电子的加速度及平均漂移速度都正比于电场强度，电流自然就正比于电场强度。



图I.2.1 固体中的一个电子在电场 \vec{E} 作用下的运动。

由于經典理論中把碰撞理解为电子和原子直接相碰，既然电子在固体中运动于密集的原子之間，自由路程就應該是原子間距离的数量級，即 10^{-8} 厘米。这个理論虽然經過

屢次的修正，但却始終不能解釋許多重要的事實。一直到人們把量子力學應用於固體中後才發現：儘管在固體裏面，電子是在密集的原子間運動，只要這些原子按照嚴格的周期性排列，電子在運動過程中不會遭遇碰撞；只是因為實際上有各種因素使得勢場偏離了嚴格的周期性，電子就有一定的機會不時遭到碰撞。這個結論我們將在第八章中的能帶論內予以介紹。為了下面計算電導率，只要承認，電子在單位時間內有一定的几率 P 遭遇到碰撞， P 稱為碰撞几率。此外我們暫且假定碰撞是各向同性的，即電子在碰撞後運動方向是完全混亂的，而且碰撞几率是與電子速度無關的量。

自由時間的分布規律 電子有一定的碰撞几率並不表示它們發生碰撞的時間是固定的。相反地，一個電子可能經歷 t_1 時間遭到第一次的碰撞，然後可能經歷 t_2 的時間再遭受第二次的碰撞，然後經歷 t_3 再遭受碰撞等等， $t_1, t_2, t_3, \dots, t_N$ 等間隔並不相等。但是，只要經過很多次碰撞後，這些自由時間 $t_1, t_2, t_3, \dots, t_N$ 整體看來是遵循一定的規律的；譬如，在 N 次連續碰撞中，有多少次自由時間是在某一範圍內，也就是說 $t_1, t_2, t_3, \dots, t_N$ 中數值是在 $t \sim t + \Delta t$ 之內的 t 的個數，是基本上一定的，它被 Δt 除後所得的數值就表徵 N 次碰撞中自由時間的分布情況，下面將證明它等於 $N P e^{-Pt}$ 。

電子在第一次碰撞以後再經過多少時間遭遇第二次碰撞呢？因為電子遭受一次碰撞以後仍以確定的几率 P ，即同樣的機會，去遭遇第二次碰撞，因此如果把每次碰撞後的電子當作一個與原先那個電子無關的另一個電子，來研究它經過多少時間將遭遇第一次碰撞，那麼答案應該是和上面問題完全一樣的。這樣一來，一個電子在連續遭到 N 次碰撞的過程中，自由時間處在 $t \sim t + \Delta t$ 范圍內的有 N 次的問題，顯然也可以改為：從某一個時間開始觀察 N 個獨立的電子，它們各自在經過不同的時間後遭遇到第一次碰撞，其中有多少個電子的自由時間恰好在 $t \sim t + \Delta t$ 范圍內的？

假定 $\Delta N(t)$ 為所要求出的量，現在針對問題的後一提法來求解。設令 $N(t)$ 表示直到時間過了 t 間隔後還未遭到第一次碰撞的電子數目，那麼在再過一個很短的時間 Δt 後，這些電子的每一個都有 $P\Delta t$ 的几率遭遇到一次碰撞。根據概率論的法則，當電子數 $N(t)$ 很大時，其中在 Δt 間隔內遭遇到一次碰撞的電子數就應等於電子數乘以每個電子在這段時間遭遇到碰撞的几率 $P\Delta t$ ；

$$\Delta N(t) = N(t) \cdot P\Delta t$$

顯然可以把上式寫成微分方程的形式：

$$\frac{dN(t)}{dt} = N(t) \cdot P \quad (I.2.1)$$

我們知道，當 $t = 0$ 時 $N(t)$ 應該就是電子總數 N ，利用這個條件就可以把上式的解答寫為：

$$N(t) = N e^{-Pt} \quad (I.2.2)$$

顯然這個式子也可以理解為：一個電子在連續 N 次碰撞過程中，自由時間比 t 大的次數。 $(I.2.2)$ 代到 $(I.2.1)$ 就得到

$$-\frac{dN(t)}{dt} = N P e^{-Pt} \quad (I.2.3)$$

這也就表示電子的自由時間的分布規律。

利用(I.2.2)式，我們立刻可以算出各个电子的自由時間的平均值 τ ， τ 常称为平均自由時間，因为，在 $t \sim t+\tau$ 內遭到碰撞的所有电子的自由時間基本上都是 τ ，所以，用 τ 乘(I.2.2)式就等于把在这間隔內碰撞的这些电子的自由時間加起来，再对所有的时间积分，当然就等于把所有N个粒子的自由時間都加起来，把結果除以N就得到平均值：

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{t_1+t_2+\dots}{N} = \frac{1}{N} \int_0^\infty NPe^{-Pt} dt \\ &= \frac{1}{P} \int_0^\infty e^{-x} dx = \frac{1}{P} \quad (\text{I.2.4})\end{aligned}$$

式中用 x 表示了 Pt 。当然，这样表出的結果也代表一个电子相继遭受多次碰撞的平均自由時間。計算的結果說明：平均自由時間的数值就等于碰撞几率的倒数。

在恒定电场下的漂移速度 在上面討論的基础上很容易分析，在电场 \vec{E} 的作用下，电子的漂移速度。設某次碰撞后，电子的速度是 v_0 ，再經過时间 t 电子将又遭碰撞；那么在这段时间中电子所走的距离显然可以用下列位移矢量表示：

$$\vec{r} = \vec{v}_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{-e\vec{E}}{m} \right) t^2 \quad (\text{I.2.5})$$

其中 m 代表电子的质量。

如果我們考慮电子在許多次(N次)碰撞中总共所走的路程，那末就应当把相应的位移(I.2.5)相加，由于 v_0 每次不同，而且方向无規則，显然相加后的貢獻为零；因此我們只需要考慮(I.2.5)式的第二項。根据上面的討論，这一項的貢獻显然等以它用 $dN(t)$ 乘，然后积分，由此得到在N次碰撞中电子的总位移

$$NP \left(\frac{-e\vec{E}}{2m} \right) \int_0^\infty -Pt t^2 dt = \frac{N}{P^2} \left(\frac{-e\vec{E}}{2m} \right) \int_0^\infty -x x^2 dx = \frac{N}{P^2} \left(\frac{-e\vec{E}}{m} \right),$$

总的时间当然便是 $N\tau$ ，两者相除得到平均速度

$$\vec{v} = \frac{N}{N\tau P^2} \left(\frac{-e\vec{E}}{m} \right) = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}, \quad (\text{I.2.6})$$

其中我們把散射几率 P 表示为 $\frac{1}{\tau}$ 。上面这个速度称为电子在电场作用下的平均漂移速度。

(I.2.6)式說明：在有电场时，电子除混乱的热运动外，还存在有一个附加的定向运动，其平均值正比于电场强度和自由時間。

迁移率和电导率 现在把单位电场强度下所对应的漂移速度的絕對值称为漂移迁移率，或简称迁移率，用 μ 表示。显然按(I.2.6)式 μ 的单位在厘米一克一秒制中是

[厘米²/伏秒]，在米—千克—秒制中是(米²/伏秒)。

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (\text{I.2.7})$$

在一定电场下的电流密度也很容易求出。如果固体中电子的浓度是 n ，那么由于电场作用下它们都获得定向的平均漂移速度 v ，而每个电子都带负电荷 e ，显然这就引起一个电流密度 j ：

$$j = -n e v, \quad (\text{I.2.8})$$

把(I.2.6)式代入上式我們得到：

$$\vec{j} = n \frac{e^2 \tau}{m} \vec{E} \quad (\text{I.2.9})$$

利用迁移率的定义也可把上式表述为

$$\vec{j} = n e \mu \vec{E}, \quad (\text{I.2.10})$$

而电流密度对电场强度之比就是电导率：

$$\sigma = n e \mu = n \frac{e^2 \tau}{m}. \quad (\text{I.2.11})$$

§3. 半导体中的载流子——电子与空穴

固态电解质和金属中的载流子 上节的最后一个式子說明，电导率是与传导电流的粒子(即电子)的浓度和迁移率成正比的。如果传导电流的粒子不是电子，例如是电解液中的阴离子或阳离子，那么把上节的各物理量理解为这些粒子的相应的量，就可以直接应用上节的公式。如果同时存在几种导电的粒子，那么总的电流密度及电导率为这几种粒子各自的量值的和。能够运动而传导电流的粒子统称为载流子。

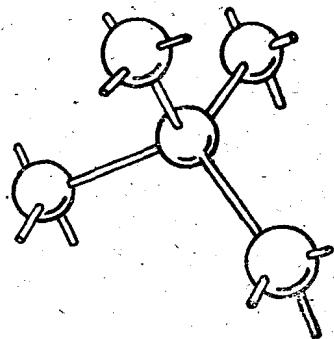
在許多固体电解质中，例如在岩盐(NaCl)、钾盐(KCl)等离子晶体中，都用实验証明过，载流子主要是构成这些晶体的离子的极小部分，温度升高，能够导电的离子数目将增加，但不管怎样，通常总是很少的，它们的迁移率也很小，这就使得这些物质的电导率很小。有些半导体的载流子主要也是离子，就称为离子半导体，不是本課程的对象。对于离子导电的半导体，由于离子的运动将使物质的性质改变，因此现在用途很少。绝大部分半导体中的载流子都是电子，这些半导体可称为电子半导体，一般所謂半导体就是这一类。

半导体的电导率为什么和金属相差这样大呢？电导率的巨大差别不可能用迁移率不同来解释，实验表明：金属的迁移率和半导体的迁移率在数量级上差不多，某些金属的迁移率甚至低于某些半导体的。由此可见，电导率的巨大差别主要是由于载流子浓度相差悬殊。但是要說明造成这个情况的理由却并不简单，第八章中的能带論将给出这一問題比較满意的答复。在本节中我們从构成物质的化学键和对这問題作一初步說明。

大家知道，每个金属原子有许多电子，它们排在各个大小不同的层上而围绕原子核运动，最外层的电子和原子间的结合很不紧密，很容易离开原子而电离，正是这个情况造成金属的特殊化学性质。里面各层的电子和原子结合紧密，它们受到强烈束缚而不容易自由离开。当许多金属原子互相接近而形成固体时，由于原子间相互的电场作用，外层的电子就可以离开原来的原子而在金属内部自由地跑来跑去，这就是自由电子。由于

一般固体中原子密度很大，每立方厘米中約有 10^{22} 到 10^{23} 个原子，因此自由电子数目当然很多。正是这些混乱运动的自由电子使金属原子結合起来，不能分离，这样結合的化学键称为金属键。

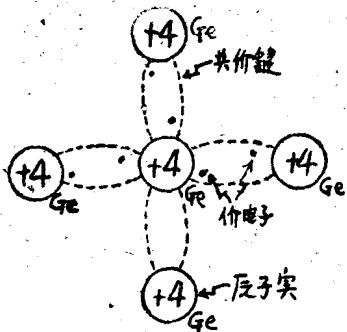
半导体中的載流子——多余电子和空穴 典型的半导体如鎵、硅等都是所謂共价晶体，在这种晶体中，每一原子都被其相邻的四个原子所包围，如图I.3.1所示，每一原子間的距离都是一样的，在鎵中，每一个原子由一个原子核和32个电子組成，原子核与除去最外一层外的28个电子形成原子实，这个原子实带有+4个电子电荷，在图



图I.3.1 鎵晶体构造。

I.3.1中原子实用圓球表示。Ge原子的最外层四个电子是价电子，它们在原子与原子之間构成了化学键，在图I.3.1中圓棍代表键，每个键中有两个价电子分别来自两个相邻原子。这样的化学键称为共价键。在共价键中，由于每键内两个电子的相对运动造成了两个原子之間的束缚力。和金属键一样，这种力只有在量子力学的基础上才能予以說明，我們这里不講。这个束缚力和带正电荷的原子实間的静电斥力刚好平衡，以致各原子在晶体中按照一定方式排列，构成了共价晶体的結構。

为了对共价晶体中的价电子有更加清楚的概念起见，把立体的晶格结构用符号的方式画在一张平面图上，如图I.3.2所示。



图I.3.2 用符号表示的完整鎵的晶体构造。

在沒有外来因素影响时，共价键是稳定的，价电子的运动局限于個别的键內。虽然在鎵晶体中有数量极多的电子，但是这些电子或者束缚于核心，或者束缚于共价键，因此即使在电场作用下，也不能在晶体中从这一点自由地移动到另一点，这样，純淨的，完整的，鎵晶体就表现得和絕緣体一样。然而，下面将指出，只要共价键结构遭到破坏，那就可以发生导电的作用。

如果用能量足够的粒子照射到晶体上，那么一个光子就可将一个电子赶出价键，图I.3.3 表示出这样的一种情形。这个被赶出的电子不可能停止在别的价键上（别的价键都有两个电子占有而饱和了）。因此和价键中的电子两样，这个电子可以在晶体中运动。而且，由于晶体在一定溫度下其原子存在着热运动（晶格热运动），被光子逐出的这些多余电子也会分到一定的热能而作热运动，即它們是混乱地运动着。在外加电场时，这些多余电子将在反电场的方向受到力而漂移，因而传导了电流。

实际上，除掉被赶出价键的电子能导电外，由这个电子遗留下来的不饱和（电子未填滿）的价键也可以对电流作出貢献。因为这时在这个价键附近的价键中的电子就很容易移动到这个价键上来了。这个电子来填滿了这个价键，却又造成了新的未饱和价键；在后者附近的价键中的电子又有机会跑到它上面来，从而又造成另一个新的未饱和的价键。继此以往，不断有电子填滿新的未饱和的键，就不断有电子运动。在外场下，电子的这种运动反着电场的机会較多，因此也有了順着电场方向的电流了。我們注意，电子

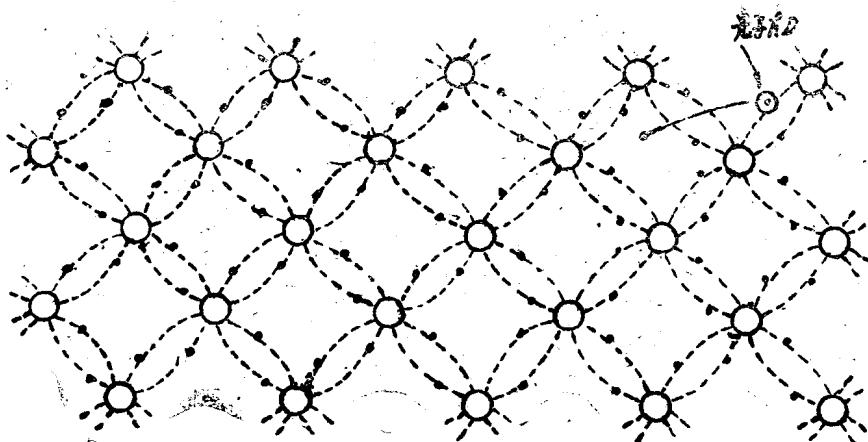


图 1.3.3 被逐出其价键的电子可以在晶体中运动。

的这种填充运动的情况完全可以用未饱和价键的运动情况来表达。因此为了方便起见，我們干脆把电子的这种运动换一个說法，說这是空穴（即缺少一个电子的价键）在运动。應該指出，空穴的运动方向和价键电子的填充运动的方向是相反的，在电场作用下空穴是順着电场方向运动的，而如果要用空穴来描繪电流，则这个电流也必須順着电场，为此，我們說空穴是带有 $(+1)$ 个电子电荷的載流子。利用“空穴”这个概念来描繪价键中电子的填补运动是有很大方便之处的，这在以后的能帶論中还将提到。

这样，我們就有了两种載流子：带 (-1) 个电子电荷的多余电子和带 $(+1)$ 个电子电荷的空穴。多余电子也常簡称为电子。不是共价晶体的半导体中也可以存在这两种載流子，仅是键的情景与上不同，不在这里介紹。

用光照射半导体，可以产生电子及空穴，这种作用常称为光激发。当光照射时，由于載流子的增加，半导体的电导率会增加，其所增加的电导率称为光电导。

电子和空穴在运动过程中当然也可能互相相遇，这时电子就落入未饱和的价键而使其饱和，于是电子及空穴同时消失，我們称这种现象为复合。由于复合，在光照除去后，电子及空穴逐渐减少，最后半导体恢复原状。这就是說，光电导将逐渐消失。

上面講了产生电子及空穴的一个方法，即光激发的方法。实际上，即使沒有光的照射或其它因素，半导体中还是有一些电子和空穴。这是因为一定的溫度下晶体中原子及电子存在着热运动。个别的电子可能因为热运动而获得較大的能量，終于摆脱了价键的束缚而离开，产生了相同数目的电子及空穴。这种情况我們称为本征激发。另外为了指出激发的原因，和光激发对照，由热运动产生的激发称为热激发。

通常，在一定溫度下达到平衡时，每秒內由热激发产生的电子——空穴对的数目正好和每秒內通过复合而消失的对数相等。这样就使半导体維持了一定数量的电子和空穴。数量的多少当然决定于溫度的高低及电子摆脱共价键的难易。价键中电子束缚得紧的晶体，即使溫度很高，本征激发还是极少，因此就表现为絕緣体。而束缚得較松的晶体，常常在室溫附近就有一定程度的本征激发了，这种晶体就是半导体。由此可见，半导体和絕緣体之間的确沒有严格的界限，只是一种程度上的差別。在共价晶体中，金刚石和鑽、硅具有同样的晶体結構，前者一般象絕緣体，但有时也当作半导体来討論，而后二者則是典型的半导体。

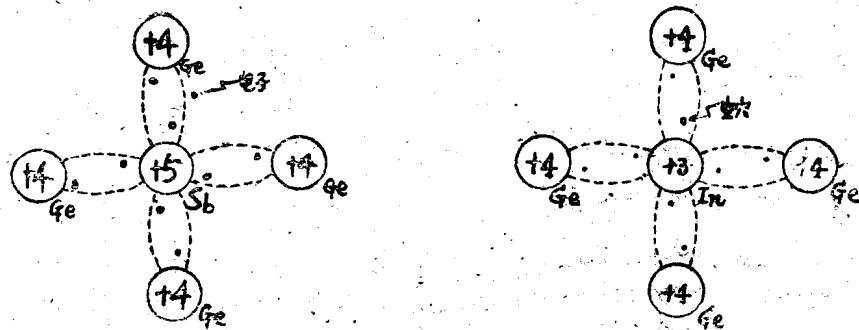


图 I.3.4 用符号表示的n-型锗晶体构造。

图 I.3.5 用符号表示的p-型锗晶体构造。

半导体的电学性质之所以比金属及绝缘体灵敏得多，根本原因就在于：金属中经常有许多载流子，外界或内部的因素对载流子数量的影响就不显著；而半导体的载流子完全是依靠这种或那种因素刺激产生的；在绝缘体中，则载流子的激发往往特别困难。半导体的这一特点也就是它具有广泛用途的根本原因。

杂质半导体 下面再介绍一种在实际情形中很重要的提供载流子的方式。为了叙述方便起见，我们以锗为例。在完整的锗晶体中加入少许别种元素（杂质），就可以得到多余电子或空穴。这些杂质元素通常是周期表中第IV族元素，如B、Al、Ga、In及第V族元素，如P、As、Sb、Bi。这种杂质元素的原子代替了完整晶格结构中的一些锗原子。例如锗中含有Sb或As就得到象图(I.3.4)所示的新结构。杂质原子的五个价电子中，四个价电子与四个相邻的锗原子形成共价键。第五个价电子并不束缚在价键，但由于Sb的原子实多一个正电荷未屏蔽掉，它对这个电子间存在库仑引力，而使这个电子稍微受到一点束缚，电子要摆脱这个束缚是很容易的，和本征激发不一样，不需要很高的温度，电子就可以得到足够的热能而摆脱这个束缚，远离Sb这个原子了。这种情况称为杂质电离。杂质原子上的这一电子电离以后就和前面讲过的多余电子一样，作着混乱的热运动。这种杂质原子供给了多余电子，因而称做施主。施主杂质并不供给空穴。在半导体中只要含有微量的这类杂质，电导率就能大大提高。因为即使杂质原子比半导体原子只占极小的百分比，单位体积中这种杂质原子的数量已经不少了，例如杂质只占 10^{-6} ，但因一般物质每立方厘米中有 $10^{22} \sim 10^{23}$ 个原子，因此每立方厘米中已有 $10^{16} \sim 10^{17}$ 个杂质原子，如果在室温下它们全部电离，那么电子的浓度至少就达到 $10^{16} \sim 10^{17}$ [个/立方厘米]了。这样得到的半导体有许多电子，而与之相比空穴数目就往往极少，这种半导体称为电子导电性半导体，或叫做n型半导体。

如果在完整锗晶体中放入的杂质是具有三个价电子的化学元素，例如In或B，那么锗的晶格构造就变成如图I.3.5所示的那样。由于杂质原子只有三个价电子，因此它和相邻四个锗原子相连接的四个共价键中有一个价键是未饱和的。这样，晶格结构中就有一个空穴。在不高的温度下，这个空穴就可以远离In原子而电离，由于这种杂质能提供空穴，因而称为受主。加入受主杂质的半导体常含有许多空穴，而多余电子对比起来就往往极少，这种半导体称为空穴性半导体，又称p型半导体。

掺入施主或受主使电导率提高的半导体统称为杂质半导体，而前面所述在一定温度下主要靠本征激发产生载流子的半导体就称为本征半导体。

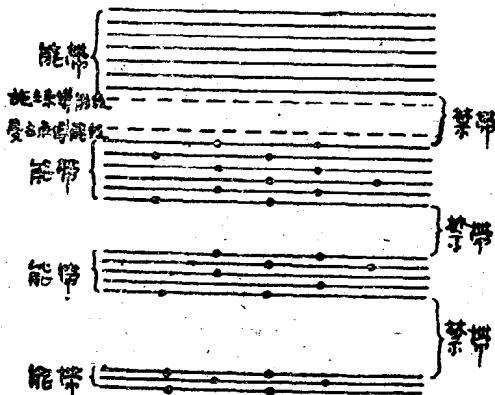
必须指出，无论是在n-型半导体中有多余电子，或在p-型半导体中有空穴，虽

然載流子数目增加，但由于是电中性的杂质加入到呈电中性的纯锗中，因此这个过程既未创造电荷也未丢失电荷。譬如每个多余电子带有 (-1) 个电子电荷，但因施主杂质的原子实本身比锗多 $(+1)$ 个电子电荷，因此整体来说电荷仍然平衡，半导体中具有宏观的电中性。

电子的能级、能带和有效质量 为了计算多余电子及空穴的数量及它们的运动速度、能量分布可以应用统计物理的方法。但是这首先需要知道电子可以具有什么样的能量。晶体中的电子可以具有什么样的能量这一问题只有应用量子力学来研究才能给出正确的答复，下面粗浅地介绍一下有关的主要结果。

和原子中的电子一样，固体中的电子并不是可以具有任何能量的，电子的可能能量是不连续的一些分裂数值。每一分裂数值称为能级。晶体中电子的全部能级按其所占的能量可分为许多组，每一组中能级的数目常常恰好是等于构成晶体的原子或分子的数目，或者是它的两倍或其它整数倍，可见能级的数目是非常多的（因为一块体积为一立方厘米的晶体中含有的原子数在 10^{22} 到 10^{23} 个）。能级数目虽然这样多，一组能级所占的能量范围却是一定的，一般是一个电子伏的数量级，具体数值决定于晶体的结构。由此可见，在同一组中能级间的距离很小，使得在一组中能量几乎可看作是在一个范围（带）内连续变化的。一组能级称为能带。能级既然这样密集，为了表示能带中能级的分布情况就可以应用能级密度的概念，它代表单位能量间隔中能级的数目。

一个能带和相邻一个能带之间的能量间隔一般也是一个电子伏的数量级，在这个能量间隔中没有能级，也就是说，电子不能存在于这个能量间隔中的。这一能量范围称为禁带，禁带的能量间隔称为禁带宽度，用电子伏的能量单位表出。图I.3.6中示意地表示出电子在晶体中的能级、能带情况。如某一电子具有某一能级的能量，我们就把这一能级上画一个黑点，表示这一能级上占有一个电子。



图I.3.6 电子在晶体中的能级、能带情况。

电子的能量分布就可以根据能级的情况用费米统计计算出来。按照费米统计，每一能级最多只能容纳两个自旋相反的电子。在绝对零度时，处于某一所谓费米能级的能量以下的能级都被两个电子占满，而其上面则完全是空的。各个原子内层的电子受原子核束缚较紧，因此能量较小，它们处于下面的一些能带，而价电子则处于比这些能带高的一个能带。金属与绝缘体或半导体的主要区别就是：在金属中这一能带未被电子填满，而绝缘体和半导体中，这一能带恰好被全部价电子填满。这个能带称为价带或满带。在能带论中可以证明：一群电子如果填满一个能带，那么它们是不会产生电流的。所以在绝对零度时半导体和绝缘体中虽然有许多电子，却不能导电。

前面说过，价键中的电子摆脱贫价键的束缚成为多余电子需要一定的能量。因此多余电子的能量比价带中电子的能量高。在能带图中，这种多余电子所在的能级是在价带上的一个能带中，把价键电子激发成能够导电的多余电子所需的激活能就相当于禁带宽度。这个能带在绝对零度时，如果没有外界对电子的激发，将是空的；而如果有光照或其