

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

內 容 簡 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输运过程，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许可出字第 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

*

1956 年 5 月 第 一 版	开本：850×1168 1/32
1956 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 具有椭圆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 能斯特效应	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 霍尔系数	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	霍耳系数和电导率	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 ₂ Te 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 ₂ O	457
11.9.2	ZnO, TiO ₂	458
11.9.3	Fe ₃ O 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. Baedeker¹⁾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. Meritt, *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.* (1925), **11**, 743.

一直到量子理论出现以后才得到了解决。

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工作,但没有取得多少根本性的进展。大约在1930年,主要是由于在技术上的应用的刺激,激发了人们对于这些物质的更大的兴趣。对于它们的研究,主要是利用霍耳效应、电导率和温差电动势率的测量,并且曾经证明,在低温下霍耳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. Wagner¹⁾ 辨认出有两种不同类型的半导体——“欠缺”半导体和“过剩”半导体。所涉及到的物质主要是金属的氧化物和硫化物。“欠缺”半导体是那些其中的金属含量低于相应的化学计量成分的金属化合物,即被氧化的化合物。它们通常表现出在低温下有正的霍耳系数和有正的温差电动势率。“过剩”半导体是被“还原”的化合物,具有过剩的金属。在所有的温度下,它们通常具有负的霍耳系数。对于“欠缺”半导体,霍耳系数在高温下有时变成负的。这些就是我们现在分别称之为 *p* 型 (*p* 表示正的,英文 positive) 和 *n* 型 (*n* 表示负的,英文 negative) 半导体的物质。这些工作的重要性在于,它显示出在决定半导体化合物的性质方面对化学计量成分的偏离所起的重要作用。

1.1.2 碱金属卤化物

虽然严格说来碱金属卤化物不是半导体,而是绝缘体,但是我们必须叙述一下 R. W. Pohl²⁾ 和他的同事们对于碱金属卤化物所做的大量研究工作,因为这大大有助于我们澄清半导体的许多性质。选择这一类物质的主要原因之一是,我们可以很容易获得高

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

2) 这个工作大约开始于1920年。Pohl 对这些研究工作中的一部分作了一个很好说明, *Proc. Phys. Soc.* (1937), **43**, 3. 也可看 N. P. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Oxford University Press, 1940); 中译本: 离子晶体中的电子过程(科学出版社, 1959)。

纯度的、大的单晶体。关于金属氧化物和硫化物的许多工作,是用压制的粉末和蒸发或化学沉淀的薄膜来进行的。现在已经知道,它们常常给出一些非常使人迷惑的结果。应该注意到,碱金属卤化物的电导主要是离子性的,但是用紫外光照射可以产生电子电导。这种光电导的研究,对理解半导体中被可见光和红外辐射所产生的类似效应开辟了途径。

1.1.3 表面效应和体内效应

关于半导体的早期工作的许多不确定的地方,是由于未能把如下两类效应加以区别而引起的:一类效应发生在材料的体内,另一类是表面或者是两块不同材料之间分界面所特有的效应。压制的粉末样品的广泛利用,突出了表面效应。后来曾认为电阻的负温度系数总是体内效应,但是现在知道决不是这样。整流的确是属于表面的或者分界面的效应,但是在光生伏特和光电导效应中仍有许多混淆的地方。对于用在红外探测器中的高光电导的薄层,这个问题暂时还没有完全澄清(参看 §12.7)。

有少数半导体,其天然晶体对于研究是合用的,例如硫化铅(方铅矿),但是它们的纯度通常是不定的。在过去十年里,由于一些半导体的合成晶体的生长成功,在这些物质的研究方面,一个新的时期已经开始。我们在这本书里所论述的主要是这个时期的工作。单晶体的利用,不仅使得体内的和表面的性质得以区别开来,而且也使得可以对表面和对两种类型的半导体之间的或者半导体与金属之间的分界面作更加详细的研究。这些研究确定地表明,例如在多晶体中,当不考虑到这样的表面时,可能得到多么使人迷惑的结果。

1.2 半导体的应用

半导体的第一个重要应用,是用来作低频交流整流器。用硒作的这种整流器,早在 1886 年就由 C. E. Fritts¹⁾ 作出来了,虽然

1) *Amer. J. Sci.* (1883), 26, 465.

一直很久，它们在动力工程或者电子学设备中还没有得到任何利用。1927年，L. O. Grondahl 和 P. H. Geiger¹⁾作出了氧化亚铜整流器，这种整流器随即被广泛地用作电池充电器和无线电组件等器件中的低功率整流器。硒整流器在商业规模上的发展大约也发生在同一个时期，并且现在在电子学设备中已大部分取代了氧化亚铜型整流器。这些整流器的发展，使人们对氧化亚铜和硒做了许多工作。尽管如此，作为半导体来说，有关它们的性质的详细的基本知识，同我们现在对于元素半导体如锗和硅所知道的比较起来，仍然是非常少的。对于硒，这主要是由于它的复杂的晶格结构和不同的存在形式，以及获得纯净状态下的硒的困难所引起的。硒和氧化亚铜的光电导性质，已被用来作出了照象用的曝光计和光电管。光电管广泛地使用于电影工业，它把声音痕迹的符号转换成电流，以便放大和被扬声器再生声音。这样的元件也用在许多自动器件中，象夜盗报警器和列车计数器等。

虽然无线电波的存在早在1888年已被Hertz所证实，但是直到大约1904年²⁾，人们才认识到，半导体的整流性质可以用来作检波器，检测这些电波在电学回路中激励起来的高频电流。在这以后几年里，试验了各种物质。用细金属丝或者说“触鬚”与半导体材料晶体相接触，就作成了优良的高频电流整流器，这一发现使无线电接收机的灵敏度大为提高。这种类型的器件，在早期的广播技术中得到广泛的应用，通常选用的两种物质是硅和硫化铅，后者用的是方铅矿的天然晶体。一度曾引起过一个有趣的争论：整流效应究竟是由于电的原因还是由于热的原因引起的？这一争论被G. W. Pierce³⁾的广泛的工作所澄清，他证明整流效应毫无疑问是电学效应。

晶体检波器不久即被热电子管所代替，到1939年已大部分变成了废物。随着用于雷达的非常短的波长（数量级为10厘米以及

1) *Trans. Amer. Inst. Elect. Engrs* (1927), **46**, 357.

2) J. C. Rose, U. S. Patent, 755840 (1904).

3) *Phys. Rev.* (1907), **25**, 31; 同前, (1909), **28**, 153; (1909), **29**, 478.

更小)的发展,晶体检波器再一次发挥了它独特的性能,因为还没有发现有其他的器件在这样高的频率下能够起到有效的整流器或者频率转换器的作用。对于这种应用而言,硅被证明是最好的物质。英国在这一领域中的工作已由 B. Bleaney, J. W. Ryde 和 T. H. Kinsman¹⁾ 评述过,而英国和美国的工作的一个完全说明却是由 H. C. Torrey 和 C. A. Whitmer²⁾ 给出的。在这种应用的刺激下,使人们做了许多关于硅的基本工作,其中,特别要提到在美国贝尔(Bell)电话实验室和普渡(Purdue)大学做的一些工作。锗是周期表内与硅同一行的下面一种元素,它也曾在上述两个实验室中广泛地被研究了。由于锗具有更低的熔点,且比较容易提纯,对于基础研究而言,它是比硅更合适的物质,因此,不久它就成了人们知道得最多的半导体。虽然在最初试图把它作为雷达检波器时并不是很有效的,但在小而紧凑的整流器的发展中,对于低频使用而言,人们发现了一个很重要的利用,即所谓锗的高反向电压二极管。正如后来所表明的,作为一种半导体来说,锗的研究是最幸运的,因为它导致 J. Bardeen 和 W. H. Brattain³⁾ 关于晶体管作用的发现(参看 §12.3),以及贝尔电话实验室关于晶体管或者说晶体三极管的发明⁴⁾。

W. Shockley, G. L. Pearson 和 J. R. Haynes⁵⁾ 对于晶体管作用以及载流子向半导体有控制的注入的详细研究,导致了关于锗的以及后来关于硅的性质的研究的大量增加。正如已经实现的那样,在电子学后来的发展中,晶体管能够起到很重要的作用,并且可以很好地取代电子学工业里所使用的数目众多的真空管中的绝大部分。在晶体管发展中所作的大量的研究工作,使人们对

1) *J. Inst. Elect. Engrs*, III A(1946), **93**, 847.

2) *Crystal Rectifiers* (Radiation Laboratory Series) (McGraw Hill, 1948).

3) *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1208.

4) 导致晶体管作用的发现的研究工作的说明,由 W. Shockley 所给出, *Electrons and Holes in Semiconductors* (Van Nostrand, 1950), ch. 2; 也由 G. L. Pearson 和 W. H. Brattain 所给出, *Proc. I. R. E.* (1955), **43**, 1794.

5) *Bell Syst. Tech. J.* (1949), **28**, 344.

于锗和硅的基本性质有了很好的了解。晶体管效应本身，已经证明是研究半导体基本性质的一种最有力的工具，所以，理论上的与应用上的研究之间的相互影响，在这里是最有成效的了。我们把晶体管作用推迟到第十二章再去讨论。

已经发现有重要应用的另外一类半导体是那些被称为红外光电导材料的半导体，特别是铅的硫化物、硒化物和碲化物。这些材料已用来作成了最灵敏的红外光探测器，它们现在可用于红外光谱的重要范围，即 1.5 至 7 微米之间。这种应用又反过来促使人们对这些物质做了许多工作。这些工作在 1940 至 1945 年之间开始于德国，近年来在许多实验室，特别是在皇家雷达基地 Malvern，被大大扩展了。关于这些物质的最近的工作以及红外探测器的发展，已由 R. A. Smith¹⁾ 加以评述。这些探测器的性质和它们在红外分光仪上的利用也已由 R. A. Smith, F. E. Jones 和 R. P. Chasmar²⁾ 作了完全的叙述。

半导体的许多其他应用还在发展之中，显然，这类物质在电子学和有关技术中，将继续起着越来越重要的作用。对于一类不能天然产生的新的半导体物质，即合成半导体——特别是金属间化合物，如象 InSb——的研究，开辟了一个新的研究领域，而且，这些物质已经找到了新的、重要的应用。在比较详细地论述了半导体的性质以后，我们将要讨论半导体的这些比较近代的应用中的若干种(参看第十二章)。

1.3 半导体的基本理论

我们已经看到，在稍微满意一些的理论被提出来说明半导体的性质之前，对半导体已经进行了许多实验工作。当我们认识到，为了说明半导体的即使是最基本的性质，也需要波动力学形式下的量子理论时，这种状况就不足为奇了。直到量子理论被应用到

1) *Advance. Phys.* (1953), 2, 321; *Sci. Mon.* (1956), 82, 3.

2) *The Detection and Measurement of Infrared Radiation* (Oxford University Press, 1957).

晶体中的电子运动以后，半导体的满意的理论才出现。这是威尔逊 (A. H. Wilson) 在 1931 年¹⁾提出的。在这种理论可以利用以前，是不能够给半导体下一个圆满的定义的。注意到这样一个事实是有趣的：在威尔逊的原始文章中，对于硅是半导体还是金属这一点还表示怀疑。这是在三十年代初期仍然存在疑问的标志，而威尔逊的理论是应该能消除这种疑问的。

量子力学对于固体中电子运动的最初的应用，是索末菲 (A. Sommerfeld)²⁾ 对于金属电导的处理。这与以电子的经典理论为基础的那些比较早的理论之间的本质差别，仅仅是各种电子所能占据的能级要由波动力学来决定。曾经假设，金属中原子的外层电子并不是束缚在个别原子上，而是在整个固体中自由运动的。这些电子被称为价电子，因为它们是参与化学键的电子。假设电子在自由空间中运动，由原子实和其他电子所产生的力场，除在固体边界上以外，都是平滑的(参看图 1.1(a))。在边界上，这些力被想象为，如果电子运动到边界以外，电子就会强烈地被它们所吸引。在此理论的最简单的形式中，假设它们形成一个把电子禁锢在固体中的不可穿透的势垒。后来的改进，使得如象电子的场致发射

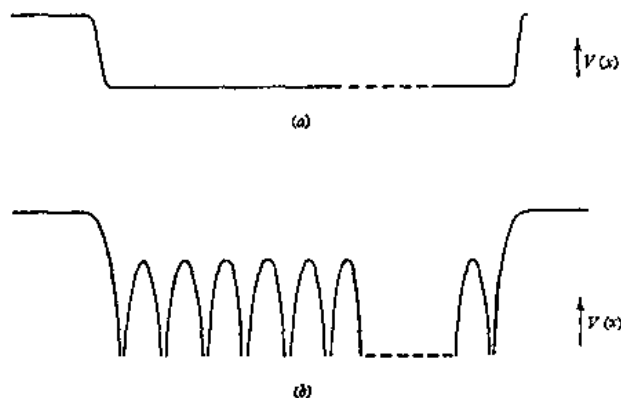


图 1.1 晶体中电子的势能

(a) 索末菲的模型；(b) 原子实所引起的周期势。

1) *Proc. Roy. Soc. A* (1931), **133**, 458; **134**, 277.

2) *Z. Phys.* (1928), **47**, 1.

和热致发射这样的现象，能够用有限高度的势垒来讨论。索末菲的理论并没有明显地改变关于金属电导的概念，但是能解释电子对比热的贡献非常小的事实。认为电子是完全自由的，而不与固体中的原子作频繁的碰撞的这种假设，显然是非常粗糙的。而且这种理论不能解释金属、半导体和绝缘体在性质上的巨大差别。

一般曾认为，在金属中价电子容易脱离个别原子，然而在绝缘体中，它们被紧紧地束缚着，不能分离。但是，这是有些难以理解的，因为在孤立原子中，价电子分离出来所需要的能量并没有这样大的差异，并且对于金属甚至可以比对于非金属还大（例如 Au 是 9.20 电子伏，而 Ge 是 8.09 电子伏）。因此，需要有比索末菲的自由电子近似更精确些的理论，就立刻变得很清楚了。下一步是计入价电子与假定位于晶体格点上的原子实之间的相互作用。此时，这些电子仍然假设是独立地运动着的，但是索末菲所用的平滑势被由图 1.1(b) 表示其形式的势能所代替，该图是对于穿过晶体中原子线的方向画出的。这种形式的势能的特征是：它是周期性的，具有与晶格相同的周期。布洛赫(F. Bloch)¹⁾用量子力学讨论了电子在这种势场中的运动，并且得到一个最基本的结果，从而完全改变了对晶体中电子运动问题的整个认识。这个结果是不依赖于周期势的具体形式的。此结果表明，在完整的周期性的晶格中，一个电子可以自由地运动，不被晶格的各个原子所“散射”，而只被对完整性的偏离所散射。所以，索末菲的模型似乎比我们所想象的要更接近于真实。对于金属，这是确实的，但是在布洛赫的模型和索末菲的模型之间存在有某些非常基本的差别。电子被认为是“自由的”那样一段路程，仅由晶格的不完整性所决定，对于完整晶体，它是无限的。一般说来，这样一段路程要比晶格间距大很多，一个电子在因“碰撞”而偏转之前，将要通过晶格的许多个原子。

布洛赫的结果是极其普遍的，适用于任何电子在完整的周期场中的运动，而不仅仅是适用于价电子。那么，我们如何去考虑

1) *Z. Phys.* (1928), 52, 555.

组成固体的原子的被紧密束缚着的内电子呢？我们必须作的解释是：个别的电子不能被认为属于特定的原子，而是自由地同固体的其他相同原子上的电子交换位置。那么，当施加一电场时会发生什么呢？这些电子参与导电吗？威尔逊(前引)便是在考虑这个问题的时候建立了他的半导体理论。

在索末菲的理论中，宏观尺度的晶体中的价电子的容许能级，彼此靠得很近，并且它们的值，几乎从电子在其中运动的势阱的底一直伸展到无穷。对于其他的电子，假设能级没有受扰动，并且正好就是原子能级。对于晶体的所有原子，这些能级都是相同的，所以相应于晶体的 N 个原子，至少是 N 度简并化的(参看图 1.2)。然而，当引进了周期性的势场时，能级被限制在一定的容许能带中，这些能带被没有容许能级的区域所分开。对于内电子，这些容许带是极窄的，且与原子能级相一致；对于价电子，这些带是很宽的。能级的排列如图 1.3 所示。每个带包含许多间隔很小的能级，在许多问题里，可以认为它们是连续的。然而，当我们把电子分配到这些能级上时，我们必须记住，能级是分离的，并且数目一定。正

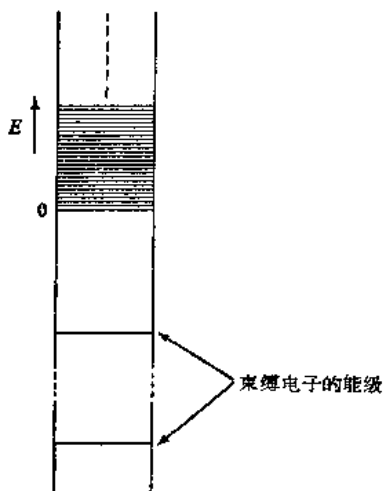


图 1.2 金属的索末菲模型的容许能级(取动能为零的一个“自由”价电子的能量为能量的零点)

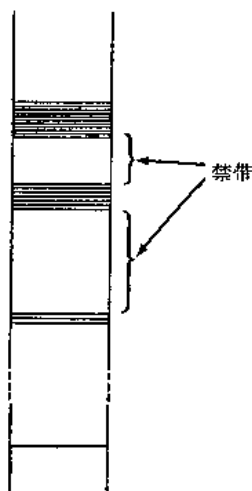


图 1.3 周期性晶格的容许能级

如重原子中的内能级被电子完全充满一样，在较低容许带中的所有能级都是被充满的，只有较高的带才可能完全地或者部分地未被电子所占据。

我们可以用另一种方式获得固体的能带图。假设有两个离得很远的原子，并且认为每个原子有一个单一的能级。合成的体系的容许能级包含一个单一的二度简并的能级，即每个电子严格地具有相同的能量。现在若让原子彼此接近，这个简并的能级将由于原子间的相互作用而分裂成两个能级。这是一个非常普遍的结果，相当于在力学中两个相互作用着的相同振子的频率分裂。随着原子的接近，能级之间的分裂将增加(图 1.4)。如果现在我们在晶体中有 N 个原子，并且假设晶体是膨胀的，以致晶格间距变得非常大，于是，容许能级正好就是原子能级。我们暂时假设这些原子能级是非简并化的，即每一个都具有一个独立的能量。整个晶体的每一能级则是 N 度简并的。倘若我们现在缩小晶格间距，则在其他原子的扰动下，每个能级将分裂成 N 个分离的能级，因而代替单个的简并化的能级，我们将有由 N 个间隔很小的能级所构成的一个能带。对各种晶格间距，带中的最高和最低能级由图 1.5 所表示。对于深能级而言，同原子核的吸引力比较起来，扰动是非常小的，所以分裂也是很小的；对于价电子，分裂则可以很大，实际

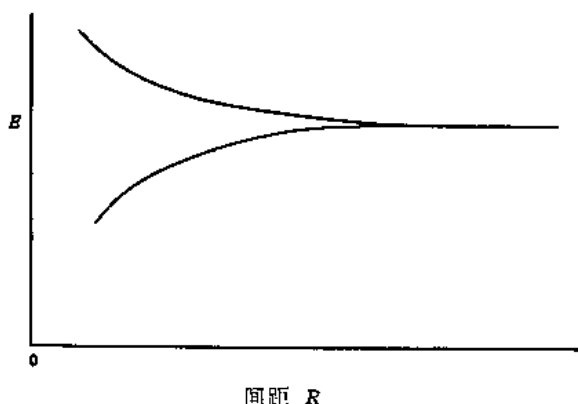


图 1.4 两个原子之间的相互作用引起能级的分裂

上,相邻的带可以重叠(参看图 1.5)。

让我们首先考虑没有重叠的情形。我们现在必须决定,如何把各种电子分配到带中去。按照泡利原理,每个能级上可以安置两个电子:对于电子自旋的两个容许值中的每一个值,可以有一个电子。现在考虑一个深能级,每个原子在这个能级上将有二个电子,所以固体中就有 $2N$ 个电子,在原子无限分离时固体具有与这个能级相对应的能量。因此,就可以有 $2N$ 个电子去填充这个带。正如我们看到了的,这些电子正好填满这个具有 N 个能级的带,其中每个能级可以填满两个电子。所以,同具有自旋相反的成对电子的原子能级相对应的带,是被完全填满的。另外,原子中的各种被填满的封闭壳层对应于所有能级都被占据的带。只有与较外层的或者价电子相对应的带才可能是部分被占据的。满的和部分填满的带之间的区别是十分基本的,它由图 1.6 来表明。相应于原子的激发态,存在有较高的能带,它们通常是空着的。

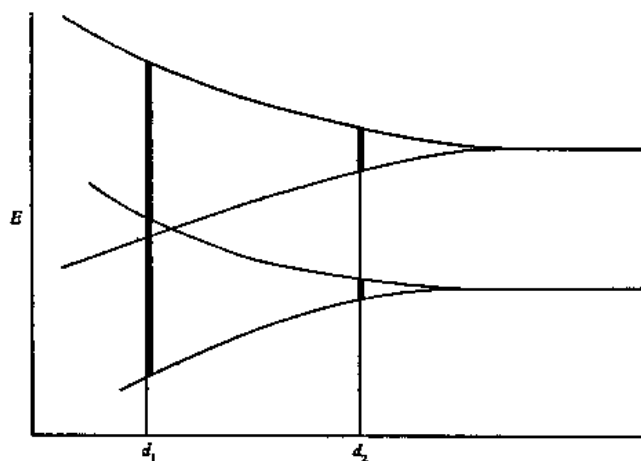


图 1.5 作为晶格间距函数的晶体中的能带

我们现在能够看出,处在与“实心”电子相对应的较低能带中的电子,为什么不能参与导电,虽然布洛赫证明了,在某种意义上,它们可以无阻碍地在完整晶体中自由运动。为了产生电导,电子必须从电场中接受能量,也就是说它必须被加速。用量子力学的

说法,它必须上升到较高的能级。然而,如果带中的所有能级都被占据,则除非电子被激发到更高的有空位置的能带中去,上述过程就不能发生。然而,把电子激发到更高的能带中去,需要许多能量,这是很不可能的。于是我们看到,只有当存在有电子能够跳进去的可供利用的近邻空能级时,电子才能对电导有明显贡献;而完全填满了的带,对电导无贡献。这不仅解释了“内”电子为什么对电导没有贡献,而且也给威尔逊指出了这条关于金属同绝缘体和半导体之间的本质区别的线索。

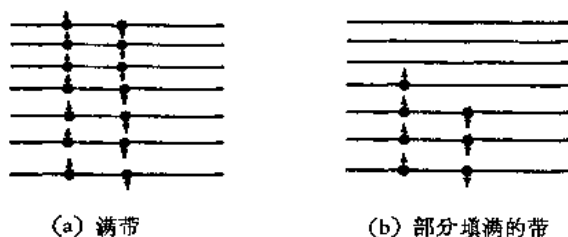


图 1.6 满带和部分填满的带

我们现在必须考虑,在正常情况下其中能级被电子占据了的最高带。在碱金属中,如钠,只有单个的价电子,原子的其余部分由封闭壳层组成。固体中相应的带被这些电子(N 个)所占据,这个带有 N 个能级。在未被激发的状态里,这些电子将占据 $\frac{1}{2}N$ 个最低的能级,每个能级中有两个电子。这个带只是半满的,有充足的、可用来导电的近邻能级。于是,当我们只考虑价电子时,我们有一种非常接近于索末菲模型的情况。

让我们现在来考虑由在同一能级中有两个价电子的原子所组成的晶体,这两个价电子的自旋相反。这些电子将完全填满与该能级相对应的能带,并且最高的被占据的能带应该是完全填满的。倘若这个带和上一个更高的能带之间有一个被禁止的能量间隙*存在,则和由内电子所引起的带的一样,电导不能发生。于是,我们似乎有了材料可以是绝缘体的情形。这就是这样一种物质:其

* 通常被称为禁带,有时是指禁带宽度。——译者注

中最高的被占据的能带正好被填满，并且这个带与上一个更高的能带之间有实际的禁带存在。用这种简单的图象我们会预期，碱土金属(如镁)是绝缘体，然而它们不是绝缘体，这就表示在两个带之间存在有如图 1.5 (在晶格间距 d_1)所示的重迭。在这种情形下，每个带仅部分地被填满(参看图 1.7)，我们又有了导电的可能性。

然而，我们所设想的绝缘体的情形，也的确在某些固体中出现。其原子具有四个价电子的元素，如象碳(金刚石型的)、硅和锗，它们形成这样的能带：最高的被占据了的一个带是满的，上一个更高的带和它之间被一个禁带所分开。化合物的情形是比较复杂的，但是如果化合物的每个分子中的价电子数是偶数，我们则可能有一个完全填满的最高的被占据了的带。我们要注意到，当价电子数为偶数时，上述情况只是可能发生。

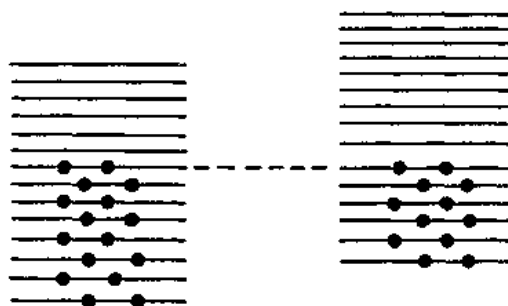


图 1.7 两个重迭能带的部分填充

上述考虑仅适用于具有规则的结晶结构的固体，我们所要涉及到的所有物质都具有这样的结构，但可能并不总是由大的单晶体所组成，也可以是取向混乱的很小的晶体的集合。然而，近代的趋势是尽可能用单晶体去进行工作。所以，下面除非有其他原因存在，我们假定，我们所论述的是单晶体。

量子理论还有另一个方面，它对上面的概念作了一些说明。如果在两个势阱之间的势垒厚度很小，并且不太高，则由于电子的波动性质，电子并不是停留在一个小的势阱中，而将穿透到近邻的势阱。这表明：由于在实际固体中原子的排列很紧密，致使在任

何特定原子上的电子,特别是价电子,它将很容易从把它限制在特定原子上的势阱中挣脱出来,而进入到近邻原子的势阱。因此,它不能被认为是属于晶体中的任何特定原子的。在有了波动力学以后,这一点不久就被认识到了。然而,要看出怎样才能把绝缘体中的电子当作是“紧密”束缚着的,却是困难的。满带的理论表明,在这种意义下,它们不必被束缚着,而仍然可以对电导不作出贡献。

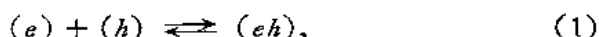
威尔逊的半导体理论就是基于这些原理的。如果在最高的满带和上一个空带之间的禁带宽度 ΔE 很大,由于没有电子能被加速进去的“近邻”空能级存在,电子导电不可能发生。反之,如果 ΔE 的值很小,则电子有可能被热激发而跳到上面的带中去,这些激发了的电子便能够导电。被激发的电子的数目随着温度按照具有“激活能”的过程所控制的方式而增加,其激活能的数量级为 ΔE ,我们应该预期电导率随着温度而迅速地增加。有这种行为的物质被威尔逊认为是半导体。

1.3.1 导电过程

不久人们就认识到了,导电过程实际上是更为复杂的,因此,我们现在必须较详细地考虑它们。当一个电子由满带激发到上面的空带时,有一个很有趣的效应发生:被电子占据的能级空了出来,所以其他电子可以跳进这个能级去。这个留下来未被占据的位置,其行为颇象一个在重力作用下的液体中的气泡。在外加的电场中,它沿着同电子运动相反的方向而运动,所以好象具有正电荷。实际上,它的行为在许多方面都正象一个带正电的粒子,因而通常被称为“正空穴”,或者简称为“空穴”。以后将对这个过程作比较详细的讨论(参看 §2.4)。于是,理想半导体中的电导,就包括在电场作用下近乎空带中的电子的运动和近乎满带中的正空穴的运动。

这个过程对解释半导体在高温下的性质,特别是电导率随着温度而指数式的增加,大有用处。这就与电子-空穴对的热产生所需要的数量级为 ΔE 的激活能(在化学意义下)有了联系。我们可

以把一个在空带或者说导带中的自由电子(e)和一个在满带中的空穴(h)的产生,当作由下式所表示的反应:



其中,正常的未激发的状态由(eh)来表示。倘若自由电子的浓度 n 和空穴的浓度 p 同晶体中原子的总数 N 比较起来都很小,则晶体中的原子总数就接近等于未激发的状态(eh)的数目,根据化学反应的热力学理论,我们有

$$\frac{np}{N} = K(T), \quad (2)$$

式中 $K(T)$ 是一个只与温度有关的函数¹⁾。

而且, $K(T)$ 可以写成下面形式:

$$K(T) = [F(T)]^2 \exp[-\Delta E/kT], \quad (3)$$

式中 ΔE 是这个过程所必需的能量, k 是玻耳兹曼常数, T 是绝对温度。如果 $\Delta E \gg kT$, 则 $F(T)$ 相对地说来是 T 的缓慢变化的函数。由于在这种情况下 $n = p$, 我们有

$$n = p = A \exp[-\Delta E/2kT], \quad (4)$$

在一级近似下,式中 A 可认为是常数。倘若我们假设,电子和空穴在电场作用下的迁移率随 T 的变化比(4)式的指数因子的变化小得多,电导率 σ 就正比于载流子数,于是,对于 σ 而言,有下面形式的变化:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\Delta E/2kT]. \quad (5)$$

对于在高温下的半导体,电导率的这样一个指数式的变化,很早就已经知道了。然而,在较低温下,通常观察到电导率的增加不很快,并且电导率的数值,随着样品的不同可以有巨大变化。为了解释这种现象,威尔逊提出:低温行为是由于晶体中的不完整性所引起,这些不完整性,或者来源于机械缺陷,或者来源于化学杂质。我们已经叙述过的理论指出,在禁带中没有容许的能级存在,但是这假设的是一个完整的晶体。威尔逊指出,杂质可以在禁带

1) 例如参看: R. A. Smith, *The Physical Principles of Thermodynamics* (Chapman and Hall, 1952), p. 219.

中产生孤立的能级,并且表明,这些能级可以位于很接近导带或者很接近满带的地方。

倘若杂质能级同空带之间仅由一个小的能隙所分开,电子则可以很容易激发到这个带中去,在那里它们将会导电。这样的杂质被称为施主杂质或者 n 型杂质。另外,若杂质能级位于满带附近,并且能够接受电子,则电子可以很容易地从满带激发,并且随后留下空穴,这些空穴将会导电。这样的杂质被称为受主杂质,或者 p 型杂质。于是,我们必须区分导电的三种过程。

(1) 本征导电 其中,起作用的是数目相等的电子和空穴,它们由电子越过禁带的激发所产生。

(2) 电子导电或者 n 型导电 其中,仅只电子从接近于导带的施主能级被激发。

(3) 空穴导电或者 p 型导电 其中,仅只空穴存在,它们是由于电子跳到接近于满带的受主能级的激发而产生。

在一般情况下,所有三种过程将同时发生,但常常是这一种或者那一种占优势。在这种情况下,按照占优势的导电过程,来称半导体为本征的、 n 型的或者 p 型的¹⁾。 n 型和 p 型半导体相当于 Wagner 所说的“过剩”和“欠缺”半导体(参看第 5 页)。

在许多实例中,人们发现,把一个电子由施主能级激发到导带所需要的能量很小,以致于在室温下,电子从所有能利用的施主能级被激发,进入导带。倘若施主的数目大大超过本征电子的数目,则电子的数目将很难随温度而变化,这时电导率的变化仅仅由迁移率的变化所引起²⁾。一般说来,在此温度范围内,迁移率随着温度的上升而减小,这说明了金属的电阻随着温度的升高而增加,因为在这种情况下,载流子的数目也是常数。因此,对于在这种条件下的半导体,电阻将随着温度的升高而增加,直到温度达到本征电子开始占优势的时候,电阻才开始指数式地、按照一度认为是半导

1) 以后,我们将不得不更仔细地去考虑这种区分,因为这种情况还夹杂着空穴迁移率和电子迁移率的数值的不同。

2) 参看第 117 页。

体的特征的方式而下降。类似的考虑也适用于 p 型半导体。电阻随温度的这种增加引起了许多混乱。这些混乱,事实上一直到 K. Lark Horowitz¹⁾ 和他的在普渡大学的同事们,从 1940 年以来对于 Ge 进行了广泛的研究后,才得到澄清。这个工作曾证明,电阻随温度增加并不能够作为一种物质不是半导体的证据。它正好就是曾经怀疑硅是不是半导体的那种行为。对于硅,禁带宽度很大(约 1.2 电子伏),以致于在本征导电明显地开始以前,已经达到很高的温度(通常大约为 500°C)。

倘若禁带宽度更大一些,比如说几个电子伏,则产生明显的本征导电所需要的温度是如此之高,致使当这种情况达到以前,物质已经熔化。所以我们把这样的物质划分为绝缘体。然而,要成为一个好的绝缘体,物质还必须在接近于满带或者空带的地方没有杂质能级。

1.4 载流子密度的控制

金属和半导体之间最显著的差别是,前者的载流子数目大,而且是恒定的,而后者的载流子的数目比较少,而且是可变的。这种可变的特性提示出,半导体中载流子的数目可以被控制,从而电导率可以被控制。这种控制可以由杂质含量的控制来实现,但对于固定杂质含量的材料,载流子的密度也可以变化。半导体的显著特性之一,是它们显示出明显的光电导效应。这是很容易从带模型了解的。当光的频率足够高,以致于被价电子吸收的光量子有足够的能量把电子由满带顶升高到导带时,则产生额外的载流子,它们引起电导率的增加(参看 §7.4)。电子从杂质能级上的激发所引起的光电导也已经被观察到了,但是,由于杂质能级比起价电子来数目少很多,而且仅在低温下被填满,所以这种效应是很不明显的(参看 §7.10)。另外,实践表明,电子和空穴可以从金属的接触处和用其他方法注入到半导体,并且在适当的条件下,载流子也可

1) 参看第 2 页参考文献。

以被电场所抽出。这种控制半导体中载流子密度的能力，是半导体在技术上很重要的主要原因。

一般在实际问题里所使用的半导体，都是其中一种类型的杂质能级大大占优势，即或者是施主能级或者是受主能级占优势。当施主占优势，并且大大地超过本征载流子的数目时，则电子浓度 n 大大地超过于空穴浓度 p 。在大多数实际情况下，电子浓度和空穴浓度仍然由类似于(2)式的公式所联系(参看 §4.3)，乘积 pn 是与杂质浓度无关的，所以我们有

$$pn = n_i^2, \quad (6)$$

n_i 是在给定温度下的本征载流子浓度，也就是在完全纯净的材料中的载流子浓度。如果我们设 $n = p = n_i$ ，即本征半导体的条件，则由公式(2)得到公式(6)。因此，当 $n \gg n_i$ 时，则 $p \ll n_i$ 。当 $n > p$ 时，电子被称为多数载流子，空穴为少数载流子，反之亦然。于是我们看出，除了在近本征的半导体中以外，多数载流子的数目都大大超过于少数载流子的数目。然而，虽然如此，实践表明，少数载流子仍然是很重要的，因为在半导体技术中的许多电子过程，都由少数载流子所控制，它们的密度小，可以比较容易改变。

为了使读者可以认识到各种导电过程的相对重要性，我们举一个数字的例子来结束这一章。在纯净的锗中，在室温下，本征电子密度或者空穴密度 n_i 的值，大约为 2.5×10^{13} 厘米⁻³ (参看 §10.1.5)。我们可以指出，由于近来技术上进步的结果，在室温下，本征的锗现在是很平常的，每单位体积中锗原子的数目是 4.5×10^{23} 厘米⁻³。于是，如果我们有在室温下给出电离了的施主中心的杂质，其浓度为百万分之一，我们就有 $n = 4.5 \times 10^{16}$ 厘米⁻³ 的杂质电子。因此， $p = n_i^2/n = 2.2 \times 10^{10}$ 厘米⁻³，可看出 $n \gg p$ 。倘若温度上升到 300°C，我们有 $n_i = 1.5 \times 10^{17}$ ，现在本征载流子是主要的。

从上面的计算我们清楚了，如果在室温下要锗是本征的，就必须清除掉在导带附近给出能级的杂质，使杂质所占比例低于 10^{-9} 。因此，我们发现只有很少数的半导体已经提纯到在室温下给出本征导电所要求的程度，这就不足为奇了。几乎所有的关于半导体

的早期工作,除在高温下的测量以外,都是在物质的性质由杂质所决定的条件下进行的。在高温下,其他的困难会出现,特别是化合物半导体,它们在高温下趋于分解。因此,常常得到一些混乱的和使人迷惑的结果,就不值得惊奇了。以后将会看到,最近发展起来的对于许多物质的超纯提纯很有效的技术,使得在半导体本征性质的研究方面有了很大进展。

第二章 晶体中的能级

2.1 自由电子的波动力学

前一章里我们已经介绍了晶体中电子能级的量子理论。现在我们必须更详细地考虑由晶格所引起的能带的形状和由杂质所形成的能级。我们打算详细讨论固体中容许能带的理论处理。这一主题在许多固体量子理论的标准教科书中已广泛加以论述¹⁾。我们只给出这理论的一些较重要的基本结果，并指出它们如何可以应用于半导体。我们将发现，这种理论使我们能够用少数可确定的量去描述固体中的电子运动，而在许多问题中，固体的详细结构可以不必考虑。固体的量子理论使我们计算出这些量的数值，但这些值也可由实验上获得（一般说来，更精确一些），从而可以在唯象理论中当作参数。

我们首先考虑在没有杂质或不完整性的完整周期性晶体中电子的运动。用量子理论可以处理的最早而且最简单的模型是索末菲²⁾的模型，在这一模型中，晶体的势能加以平均，而且设想电子是在一个由固体表面所限制的自由空间中运动。并且，假设电子之间是彼此独立地运动着。

在势能为 V 的力场中，单电子运动的薛定谔方程为

-
- 1) 例如，可参看：A. H. Wilson, *The Theory of Metals* (Cambridge University Press, 1953); N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Oxford University Press 1936), 中译本：金属与合金性质的理论，傅正元等译(科学出版社，1958); F. Seitz, *Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill, 1940), 中译本：近代固体理论，梅良译(科学出版社，1958)。特别是可以应用于半导体的较基本的论述已由作者所给出，*The Wave-Mechanics of Crystalline Solids* (Chapman and Hall, 在出版中)。
- 2) *Z. Phys.* (1928), **47**, 1.

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V] \psi = 0, \quad (1)$$

式中 ψ 是电子的波函数, E 是它的能量. 在体积 dV 中发见电子的几率为 $|\psi|^2 dV$, 相应的电荷密度为 $-e|\psi|^2$, e 是电子电荷的绝对值. 对于自由空间, 我们可以取 $V = 0$. 对于电子在沿 x 方向上的一维运动, 我们则有方程(1)的下面形式的解:

$$\psi_k = A \frac{\sin}{\cos}(kx), \quad (2)$$

能量 E 由

$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} \quad (3)$$

给出. 量 k 可看作一种量子数, 它是一个运动常数, 而且我们将会看到, 它具有简单的物理解释. 倘若固体在 $x = 0$ 和 $x = L$ 处被不可穿透的势垒所限制(参看 §1.3), 我们有

$$\psi_k = A \sin kx, \quad (4)$$

其中

$$k = n\pi/L, \quad (5)$$

式中 n 是正整数(我们还是说明一下, n 是正的, 因为 n 取负值不给出新的波函数). 于是, 我们可将波函数写成下面形式:

$$\psi_n = A_n \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad (6)$$

常数 A_n 由归一化条件决定, 于是, ψ_n 属于单个电子. 与波函数 ψ_n 所描述的状态相对应的能量 E_n , 由下式给出:

$$E_n = \frac{\pi^2 h^2}{8mL^2}. \quad (7)$$

E_n 的数值给出体系的容许能级. 它们实际上是一些分离的能级, 但由于 L 比起原子的尺度大很多, 所以这些能级很紧密地靠在一起, 并且在许多问题中可以把它看作形成一连续区, 能量用连续变数 k 表示, 由(3)式给出. 由(5)式选出 k 的容许值, 公式(7)则给出相应于这些值的能量. 当我们考虑固体中的电子在这些容许能级中如何分布时, 我们必须记住: 能级是分离的, 而且它们的数目是有限的.

对于许多问题,波函数的形式(4)是不方便的,因为它依赖于固体的特定边界条件。避免这个困难的方法已在固体理论中广泛地被应用,这就是引用周期性边界条件。我们设想有一无限固体,但其中每当 x 增加 L 时,情况完全重复。适合于无限固体的波函数形式为

$$\psi_k = A \exp[ikx], \quad (8)$$

能量 E 还是由(3)式来给出。周期性条件现在是

$$k_n = 2n\pi/L, \quad (9)$$

式中 n 是整数,相应的能量数值为

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (10)$$

现在, k 的容许值的间隔为原来的两倍,但是我们注意到 k 取负值和取正值都有意义。假设我们选取公式(9)中的 n 为一特定的正整数 r , 它给出 $k = k_r$ 。用 $-r$ 代替 r , 我们得到 $k_{-r} = -k_r$, 相应于 k_r 和 k_{-r} 的波函数是不同的, 然而能量相同。因此, 我们有了一个能级二度简并的范例。

现在, 我们很容易获得在由(8)式所表示的波函数中常数 k 的物理解释。当我们将与时间有关的部分包括进去后, 波函数为

$$\Psi = A \exp[ikx] \exp[-i\omega t], \quad (11)$$

式中

$$\omega(k) = 2\pi\nu = 2\pi E_k/\hbar. \quad (12)$$

ω 通常被称为角频率, k 是电子波的波数, 波长 λ 通过下式与 k 相联系:

$$\lambda = 2\pi/k. \quad (13)$$

(12)式给出所谓波的色散规律。相速度由 ω/k 给出, 群速度则由 $d\omega/dk$ 给出。正如由初等的量子理论所熟知的那样, 后者等于电子的速度 v 。因此, 由(3)式和(12)式, 我们有

$$v = d\omega/dk = \hbar k/2\pi m. \quad (14)$$

上式给出用速度 v 表示的 k 。另一个有用的关系式是联系 k 与动量 $p = mv$ 的关系式。我们有

$$p = \hbar k / 2\pi = \hbar k. \quad (15)$$

因此, (9) 式也给出了动量的容许值。我们现在看出周期性边界条件的优越性, k 的正值和负值分别属于向右和向左前进的电子。在 (6) 式中 k 的物理解释不是如此简单, 而且波函数最好看成是式 (8) 形式的波函数的线性组合 (简并化波函数的这种线性组合总是可以作到的)。容易验证: 公式 (14) 使能量 E_k 可写成熟知的形式

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2.$$

上面的讨论可以很容易推广到三维情况。倘若我们引入分量为 (k_x, k_y, k_z) 的波矢量 $\mathbf{k}$, 作为波函数来说, 我们有

$$\psi = A \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \quad (16)$$

和通常一样, 式中 $\mathbf{r}$ 表示分量为 (x, y, z) 的矢量。容易验证, 倘若

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} |\mathbf{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (17)$$

则 (16) 式是 $V = 0$ 时方程 (1) 的解。用同样方法我们可以证明, 矢量 $\mathbf{k}$ 通过下式与速度 $\mathbf{v}$ 和动量 $\mathbf{p}$ 相联系:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = m \mathbf{v}. \quad (18)$$

若把周期性边界条件推广到三维情况, 我们有

$$\left. \begin{aligned} k_x &= 2\pi l / L, \\ k_y &= 2\pi m / L, \\ k_z &= 2\pi n / L, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

式中 l, m, n 是整数。于是, 能量的容许值由下式给出:

$$E_{lmn} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (l^2 + m^2 + n^2). \quad (20)$$

我们注意到, 相应于 E_{lmn} 特定数值的每一能级, 现在是与 $\pm l, \pm m, \pm n$ 相对应的八度简并化的。

上面一些关系, 使我们能够导出一个极重要的而且将经常用到的关于容许能级密度的表示式。所谓容许能级密度就是与 E 至 $E + dE$ 之间的 E 值相对应的容许能级数。在求出这一量之前, 让我们考虑与 k_x 至 $k_x + dk_x$ 间隔内的 k_x 值相对应的有多少能级。

我们假设 L 足够大, 使得在此间隔内有許多能级存在。由于 l 是整数, 每当 l 增加 1 时, k_x 增加 $2\pi/L$ 。所以, 在 dk_x 间隔内的能级数是 $Ldk_x/2\pi$ 。矢量 $\mathbf{k}$ 的值在 k 空间体积元 $dk_x dk_y dk_z$ 内的能级数 $N(\mathbf{k})dk_x dk_y dk_z$ 由下式所给出:

$$N(\mathbf{k})dk_x dk_y dk_z = V dk_x dk_y dk_z / 8\pi^3, \quad (21)$$

式中, 我们已将固体的体积写成了 $V = L^3$ 。利用(15)式, 公式(21)也可以用动量矢量 $\mathbf{p}$ 来写成。于是, 动量 $\mathbf{p}$ 的值在 p 空间体积元 $dp_x dp_y dp_z$ 内的容许状态数 $N(\mathbf{p})dp_x dp_y dp_z$ 由下式给出:

$$N(\mathbf{p})dp_x dp_y dp_z = V dp_x dp_y dp_z / h^3. \quad (22)$$

把周期性边界条件应用于立方形固体后, 我们已经导出了公式(21)和(22)。然而, 这两个公式是完全一般的, 适用于任何形状的体积¹⁾。公式(22)可以这样来陈述: 在相空间每 h^3 的体积内有一容许状态; 所谓相空间即是坐标空间和动量空间的组合。

由公式(21)和(22), 在一球壳里积分, 我们可以导出矢量 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{p}$ 的数值 k 和 p 分别在 $k + dk$ 和 $p + dp$ 之间的状态数。显然, 我们有

$$N(k)dk = V k^2 dk / 2\pi^2, \quad (23)$$

$$N(p)dp = 4\pi V p^2 dp / h^3. \quad (24)$$

这两个公式也是我们利用周期性边界条件所导出的完全一般的结果, 不依赖于能量 E 同 $\mathbf{k}$ 或 $\mathbf{p}$ 之间的关系。对于我们正在考虑的特定问题, E 只是数值 k 和 p 的函数, 利用(15)式我们可以写出

$$E = p^2 / 2m. \quad (25)$$

上式是由公式(17)而来, 而且和能量-动量关系式的经典公式相同。于是, 我们有

$$dE = p dp / m. \quad (26)$$

利用(25), (26)式在(24)式中作代换, 我们得到在 $E - E + dE$ 间

1) 例如, 容易验证, 对于矩形的平行六面体这一结论属实。这时只需将(19)式的第二个和第三个式子中的 L 用 M 和 N 代替之。对于任意体积, 其证明已在高等的量子力学教科书中给出。

隔內的能级数 $N(E)dE$:

$$N(E)dE = 2\pi V(2m)^{3/2}h^{-3}E^{1/2}dE. \quad (27)$$

容易验证,与此完全相同的结果可利用波函数(6)而得到,那种波函数是由在固体边界上它们等于零的条件得到的。

2.2 在周期性势场中的运动

虽然索末菲的自由电子处理方式曾给出了某些新的有趣的结果,特别是在了解金属中的电子运动方面更是如此,但这一理论不久就显露出它的不足。正如在前一章中所讨论的,布洛赫¹⁾曾说明了如何把晶格的周期势考虑进去。对于周期为 d 的一维周期势,我们有这样的势能函数 $V(x)$:

$$V(x) = V(x + rd), \quad (28)$$

式中 r 是任意整数。于是,薛定谔方程的解可表示成下面形式:

$$\psi_k(x) = u_k(x) \exp[ikx], \quad (29)$$

式中 $u(x)$ 是以 d 为周期的 x 的周期性函数,而 k 是一常数,我们可以用它作为标志由波函数(29)所描述的状态的“量子数”。波函数的这种形式相当于在自由电子情形下由(8)式所给出的形式。然而,量 k 的物理解释现在不是那样简单。它的确不正比于动量,对于在周期性势场中的运动,动量不是一常数。由式

$$P = \hbar k \quad (30)$$

所定义的量 P 被称为“准动量”*,以区别于真实动量,仅当 $V(x)$ 为常数时,它才等于真实动量。 P 是一运动常数,且可以代替 k 而被用来作为一个“量子数”。以后我们将会看到,它具有许多动量的属性。

由类似于(29)式所给出的一些函数作成的波包,可以被造来描述局域化电子的运动,正如对于(8)式形式的平面波所作的那样。于是,容易证明,电子的速度等于群速度 $d\omega/dk$, ω 用能量由通常的量子方程(12)来给出。然而,能量 E 现在不再是 k 的一个

1) Z. Phys. (1928), 52, 555.

* 原文称 P 为“晶体动量”,但习惯上常称它为“准动量”。——译者注

简单函数,而与势函数 V 的形式有关。电子的速度 v 由下式给出:

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \hbar^{-1} \frac{dE}{dk} \quad (31)$$

$$= \frac{dE}{dP} \quad (32)$$

仅当 $E = P^2/2m$ 时,才象对于自由电子一样,我们有 $v = P/m$ 。

我们现在必须注意到波数 k 以及相应的准动量 P 的一个很重要的性质。量 k 并没有被(29)式中的波函数所唯一决定。我们可以将该式写成下面的形式:

$$\begin{aligned} \phi(x) &= \{u_k(x) \exp[-i2\pi r x/d]\} \exp[i(k + 2\pi r/d)x] \\ &= u_{k'}(x) \exp[ik'x], \end{aligned} \quad (33)$$

式中

$$k' = k + 2\pi r/d. \quad (34)$$

波函数(33)是与波函数(29)能量相同的波动方程的解,而且 $u_{k'}(x)$ 也是以 d 为周期的周期函数,因此,量 k 和 k' 是等价的。于是,能量 E 是 k 的以 $2\pi/d$ 为周期的周期函数。这一性质容许我们把 k 的值限制在间隔 $2\pi/d$ 内,通常称 $-\pi/d \leq k \leq \pi/d$ 为一个区域。

而且,如果 $V(x)$ 是 x 的偶函数,正如从对称性的考虑所可能得到的那样,则当改变 x 的符号时,能量不变。倘若我们现在也改变 k 的符号,那末就回到相应于和原来相同的能量的波函数,所以 $E(k)$ 是 k 的偶函数。因此,在给出能量 E 作为 k 的函数时,我们可以进一步把 k 限制在 $0 \leq k \leq \pi/d$ 范围内。这种表示被称为简约表示,并由图 2.1 来表示。正如 2.1 图所示,在这个表示中,能量 $E(k)$ 显示出是 k 的多值函数,每支曲线对应于一个容许能带。对于一维问题,这些带彼此不重叠,几乎总是被禁带所分隔开。正如在前一章中所讨论过的,这正是能用这种理论去解释半导体性质的关键。

上面这些考虑可以很容易推广到三维情况,使得我们能去讨论真实晶体的性质。为了简单起见,我们假设在晶体中可选取三个彼此正交的坐标轴 (x, y, z) , 使得晶格在 (x, y, z) 方向上是周

期性的。对于大多数简单的晶体形式,这是可以作得到的。设(d_1, d_2, d_3)表示沿晶轴方向上的周期间距,即单胞是边长为 d_1, d_2, d_3 的平行六面体。于是,势能 V 是一周期性函数

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{d}), \quad (35)$$

式中 $\mathbf{d}$ 是下面形式的一个任意矢量:

$$\mathbf{d} = n_1 d_1 \mathbf{i} + n_2 d_2 \mathbf{j} + n_3 d_3 \mathbf{q},$$

n_1, n_2, n_3 是整数,且 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{q}$ 是沿 x, y, z 轴的单位矢量。波动方程式的解现在可以写成下面形式:

$$\psi(x, y, z) = u_{\mathbf{k}}(x, y, z) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \quad (36)$$

式中 $\mathbf{k}$ 是一个分量为(k_x, k_y, k_z)的常数矢量,而 $u_{\mathbf{k}}(x, y, z)$ 是一个具有晶格的周期性的函数。能量 E 现在是 k_x, k_y, k_z 的函数,和以前一样,它是以 $2\pi/d_1, 2\pi/d_2, 2\pi/d_3$ 为周期的 k_x, k_y, k_z 的周期函数,而且我们可以在 k 空间中把 $\mathbf{k}$ 的值限制在一定区域中。这个区域通常选取为 k 空间中以原点为心的、包括所有不等价 $\mathbf{k}$ 值的最小体积。这个区域的形状与晶体结构有关,被称为第一布里渊区。

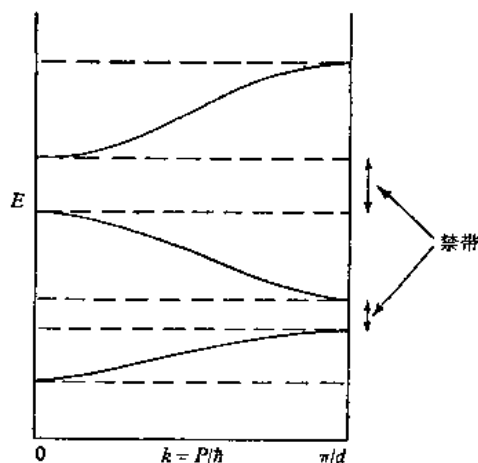


图 2.1 E 作为 k 的函数的简约表示

利用下式我们可以定义一矢量 $\mathbf{P}$:

$$\mathbf{P} = \hbar \mathbf{k}, \quad (37)$$

P 也被称作准动量;于是速度矢量 v 由下式给出:

$$v = \hbar^{-1} \nabla_k E(k) = \nabla_P E(P), \quad (38)$$

P 和 k 仅差一常数 $\hbar/2\pi$, 它们之中任何一个均可以用来作为描述状态的“量子数”。

除了很特殊的情况以外, 能量现在不再能表示成单个变数的函数。当 E 是矢量 k 的数值 k 的函数时, 便出现这类特殊情况。不然, 习惯上是沿着晶体的几个主要方向画出 E 作为 k 的函数图。

沿着任意一特定方向, 在相邻的能带之间一般有一间隙存在, 但在某一方向上的极小值可以和它下面一个能带在另一方向上的极大值相重迭; 在三维问题中, 能带的重迭是很常见的。仅当物质的最高满带和最低空带之间存在有一定间隙时, 才属于半导体。我们现在必须考虑在一个给定的能带中的状态数, 并且看看它们怎样被电子所占据。

由 (19) 式可以看出, 在间隔 $-\pi/d_1 \leq k_x \leq \pi/d_1$ 内, k_x 的容许值的数目为 L/d_1 , 整数 l 在 $-L/2d_1$ 至 $L/2d_1$ 之间变动。类似地, k_y 和 k_z 的容许值的数目分别为 L/d_2 和 L/d_3 。所以, 总的状态数为 $V/d_1 d_2 d_3$, 它等于晶体中的原胞数 N 。倘若每个原胞中有一个原子, 那么 N 也等于晶体中的原子数。于是, 若每个原子中有一个电子, 由于计入自旋后每个能级可容纳两个电子, 这些电子则正好填满半个带, 即 $\frac{1}{2}N$ 个状态; 倘若每个原子中有两个电子, 则它们正好填满一个带。更一般说来, 如果每个原子中的电子数为偶数, 当所有电子都占据在它们的最低状态时, 我们就得到完全充满的能带。这种关系早已在 §1.3 中讨论过了, 而且由图 1.6 来表明。在关于半导体的讨论中, 我们关心的总是几乎填满的带或者几乎空着的带, 因此, 只有那些接近于带顶或者接近于带底的能级才是重要的。

2.3 能带的形状

即使是对于最简单的结晶形式, 在理论上求解函数 $E(k)$ 也是理论物理学中非常困难的问题, 对于半导体而言, 仅就少数情况作

过稍详细的计算。这些问题，我们在后面论述具体半导体的章节里将要进一步讨论。幸而，我们经常只需要知道在接近于能量极大值或者极小值附近的能带形状，因为对所考虑的现象有贡献者，仅只是这些极值附近的状态。我们现在将要证明，一维情况下在区域边界，和在区域中心，群速度为零。考虑相应于 $k = \pi/d$ 和 $k = -\pi/d$ 的点，它们相距 $2\pi/d$ ，因而是等价的，所以 $k = \pi/d$ 的波函数必须表示一个驻波，不然， $k = \pi/d$ 和 $k = -\pi/d$ 的两个波函数就表示方向相反的前进波， k 的这两个值便不可能等价。在驻波中无输运现象，驻波必须相应于速度为零的电子，即群速度 $\partial\omega/\partial k$ 为零，因此 $\partial E/\partial k$ 为零。类似的论证表明，在布里渊区表面的所有点上，法线微商 $\partial E/\partial k_n$ 为零。于是，如果我们沿着任意垂直于区域表面的主要方向上画出 E 与 k 的函数关系图，我们就有类似于图 2.1 所示的在区域边界上的 $E-k$ 曲线。从薛定谔方程的讨论中也可以证明，如果 E 是单值的，即两支曲线不相遇，则 $E(k)$ 是 k 的具有一级和二级连续微商的连续函数。由于 E 是偶函数，所以在 $k = 0$ 附近它必定只包含二次项。因此，如果在 $k = 0$ 处没有简并化，则当 $k = 0$ 时也存在 $\partial E/\partial k = 0$ ，从而，在 $k = 0$ 附近， $E-k$ 曲线也一定与图 2.1 所表示的相类似。在 $k = 0$ 处，我们可以有一极大值或者极小值。在实际情况中，可以有其他的极大值或极小值存在。倘若这些极值处于 E 的中间值，则相对地说来它们是不重要的；倘若它们是最低极小值或者最高极大值，则就特别要紧。正如在下面所讨论的，各种情况均可以出现。

当最低的不满能带在区域中心有一个极小值，而且是单值的时候，就出现所有能带结构中的最简单情况。于是，我们可以将 $E(k_x, k_y, k_z)$ 用 k_x, k_y, k_z 的幂次展开成下列级数：

$$E(k_x, k_y, k_z) = E_0 + Ak_x^2 + Bk_y^2 + Ck_z^2 + \text{高次项}, \quad (39)$$

A, B, C 是正的常数。特别是，如果我们讨论的是具有立方对称性的晶体，我们可以合理地假设 $A=B=C$ ，这时倘若选取能量零点在能带底，则对于小的 k 值，我们可将 E 表示成下面的形式：

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (40)$$

式中 m^* 是一具有质量量纲的常数。仅当 $V(r)$ 是常数时*, m^* 才等于自由电子的质量。利用准动量, 我们有

$$E = \frac{1}{2m^*} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2). \quad (41)$$

公式 (40), (41) 与自由电子公式的差别只在于用 m^* 代替了 m 。因此, 在这种情况下电子行为类似于自由电子, 但具有不同的质量。量 m^* 通常被称为有效质量。在这种情况下, 能带一般被描绘为“球形”, 原因是, 在 k 空间等能面是球面。曾经一度认为, 这种情况是非常一般的, 但近来的研究表明, 它是颇少见的。一个可能的例子是金属间化合物 InSb 的导带, 然而, 即使对于这种情况, 也还存在着疑问 (参看 §11.2)。在讨论其他情形之前, 让我们考虑在 $k = 0$ 附近能量有一极大值时的能带形状。在这种情形下, 我们有

$$E = -E_0 - A'k_x^2 - B'k_y^2 - C'k_z^2. \quad (42)$$

当 $A' = B' = C'$ 时, 上式可以表示成下面形式:

$$E = -E_0 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m'^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (43)$$

在这种情况下, 电子的行为类似于自由粒子, 只是具有负的有效质量。我们在后面将要讨论由于负有效质量所导致的很重要的结果。

相应于上述情况的能带形状由图 2.2 表示。能量被当作 k_x 的函数来作图, 但对于晶体的任意其他方向也是类似的。上面的带为导带和下面的带为价带的这种情形, 代表半导体所可能的最简单的能带结构。遗憾的是, 还不知道有哪一种半导体相应于这种结构。

倘若极大值和极小值发生在布里渊区表面一点上, 也出现类似的情况, 当表面上的这一点沿着 x 轴而发生, 则对于导带和价

* 原文为 $V(x)$, 对于三维情况, 应该为 $V(r)$ 。——译者注

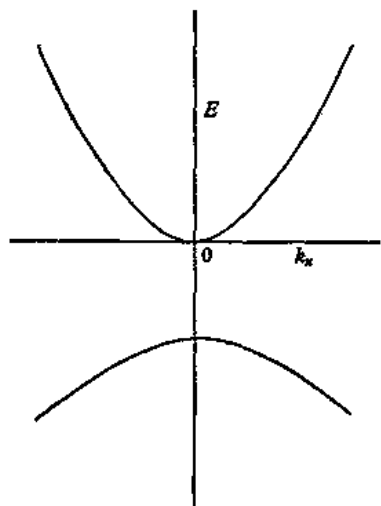


图 2.2 在布里渊区中心的“球形”能带

带而言,这种情况由图 2.3 表示。在这种情况下,对于具有立方对称性的晶体,极值附近的等能面不必是球形对称的,而一般应该具有绕 x 轴的圆柱形对称。对于极小值,若取能量零点在极小值处,我们会有

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} [(\pi/d - k_x)^2/m_1 + (k_y^2 + k_z^2)/m_2]. \quad (44)$$

在这种情形下,我们有两个常数 m_1 和 m_2 ,而且在不同方向上有效质量是不同的,等能面被 (k_x, k_y) 平面所截的截面图的形状由图

2.4 表示;它们是椭圆形的。虚线部分表示对于区域外面的 k 值椭球的延展。这部分等价于以 $k = -\pi/d$ 为中心的部分。倘若晶体具有立方对称性,则应有其他等价的极小值存在,例如,沿 k_y 和 k_z 方向上的极小值。于是,在导带就有三个等价的极小值,它们在 k 空间中位于这些点子上: $(\pi/d, 0, 0), (0, \pi/d, 0), (0, 0, \pi/d)$ 。

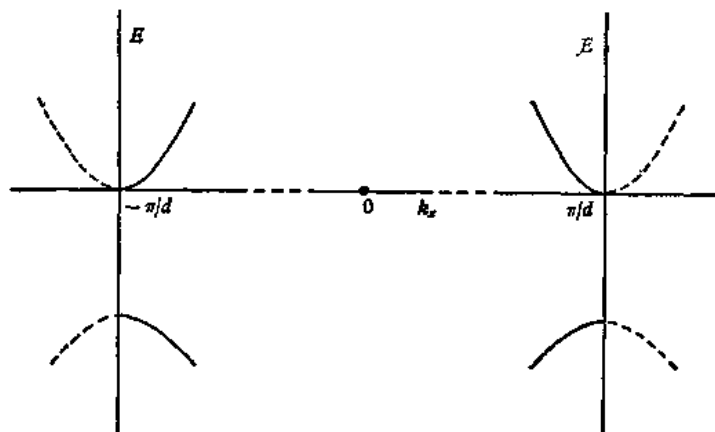


图 2.3 在区域边界上的能量极大值和极小值

[注意: $(-\pi/d, 0, 0)$ 对应于和 $(\pi/d, 0, 0)$ 相同的极小值.] 在具有立方对称性的晶体中, 极小值可以发生在沿其他对称线上, 例如, 沿 $\langle 1, 1, 1 \rangle$ 方向上, 对于这些方向, 我们有

$$k_x = \pm k_y = \pm k_z.$$

倘若极小值是在区域边界上, 我们现在有四个极小值. Ge 的导带, 被认为是属于这种情形 (参看 §10.1.3). 在这样的情形下, 等能面是多重的. 对于具有立方对称性的晶体, 当能量接近等于这个带的极小值时, 等能面包含若干个旋转椭球. 这些椭球的中心位于与能量极小值相对应的对称点上.

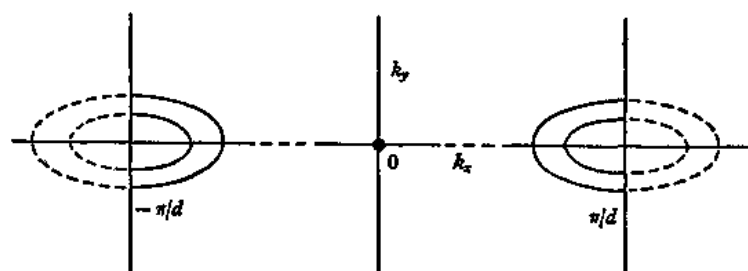


图 2.4 区域边界上能量极小值的椭球形等能面

现在, 让我们假设极小值不发生在区域边界上, 而有一个(最深的)在 $(k_0, 0, 0)$, 其他的则在等价位置上, 并且 $0 < k_0 < \pi/d$. 于是, 在 $(-k_0, 0, 0)$, $(0, \pm k_0, 0)$, $(0, 0, \pm k_0)$ 处也有极小值存在, 而且它们全是有区别的. 因此, 有六个极小值. 在 $(k_0, 0, 0)$ 附近的能量则近似地由下式给出:

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} [(k_0 - k_x)^2/m_1 + (k_y^2 + k_z^2)/m_2]. \quad (45)$$

对于相应于 $(k_0, 0, 0)$ 的状态, 准动量不为零 (除非 $k_0 = 0$), 而等于 $k_0\hbar$. 然而, 在该状态中电子的速度为零, 因为我们有

$$\left. \begin{aligned} v_x &= \frac{\hbar}{2\pi m_1} (k_x - k_0), \\ v_y &= \frac{\hbar}{2\pi m_2} k_y, \\ v_z &= \frac{\hbar}{2\pi m_2} k_z. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

最深的极小值也可以沿其他对称轴而出现在区域内部。据认为,对于Si的导带,它们出现在 $\langle 1, 0, 0 \rangle$ 轴上。所以,就有六个这样的极小值。对于 (k_x, k_y) 平面而言,相应于这种情形的等能面由图 2.5(c) 表示。当我们论述具体的半导体时,我们将讨论某些其他的配置情况。沿着晶体的特定方向,能带完整形状的许多例子表示在图 2.5 中。

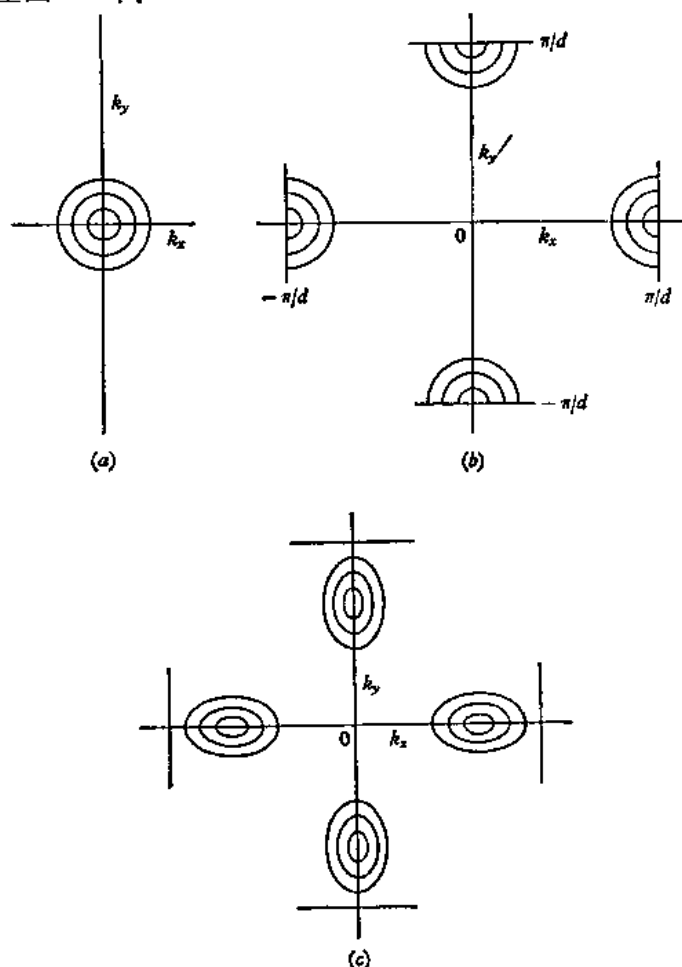


图 2.5 等能面与 (k_x, k_y) 平面的交切线
(a) 在 $k = 0$ 处的球面; (b) 在 $k = \pi/d$ 等处的椭球面;
(c) 在 $k = k_0 (< \pi/d)$ 等处的椭球面。

当我们遇到两个能带在一点相接触的简并情况时，问题就复杂起来了。例如，在 Si 和 Ge 的价带中，我们有两个在区域中心相接触的、接近于抛物线形状的能带；它们如图 2.6 所表示，该图显示了能量沿 k_x 方向的变化。对于一个给定的 k_x 值，两个能量数值中的任何一个都是可能的；在 $k = 0$ 处，二者相一致。在这种情况下，能量 E 用 k_x, k_y, k_z 的偶次幂作简单的展开是不可能的，即使对于小的 k 值，也必须用更复杂形式的表示式去表示 E 。结果，等能面不再是球形的，而是被扭曲了。我们把这个问题推迟到在更详细地研究 Si 和 Ge 的价带时再进一步来讨论（参看 §10.1.3）。

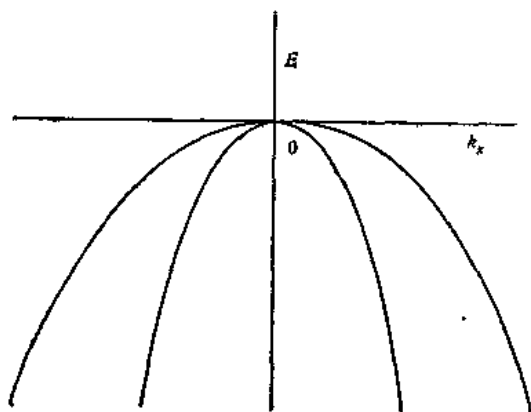


图 2.6 在 k_x 方向于 $k = 0$ 处简并的情形

我们仍然可以利用公式(23)来求出能量数值在 E 与 $E + dE$ 之间的容许状态数，公式(23)与 $E-k$ 函数关系的形式无关。我们必须在 k 空间在相应于 E 与 $E + dE$ 的等能面之间积分(23)式。对于由(40)或(43)式所给出的球形等能面，和(27)式的导出相比较，我们有

$$N(E)dE = 2\pi V(2m^*)^{3/2} \hbar^{-3} E^{1/2} dE. \quad (47)$$

对于由(44)或(45)式所给出的这种形式的等能面，利用坐标变换* $m^{1/2}(k_x - k_0) = m_1^{1/2}k'_x$, $m^{1/2}k_y = m_2^{1/2}k'_y$, $m^{1/2}k_z = m_2^{1/2}k'_z$ ，可以把

* 原文把 $m_1^{1/2}$ 和 $m_2^{1/2}$ 误写成 m_1 和 m_2 。——译者注

积分简化成球形情况下的积分,这给出

$$N(E)dE = 2\pi VM(8m_1m_2^3)^{1/2}\hbar^{-3}E^{1/2}dE, \quad (48)$$

式中 M 是这个带的等价的极大值或极小值的数目。由于每个等价的极小值都对状态积分作出一份贡献,所以要引入因子 M 。倘若与每个主要方向相联系的有效质量都不同,显然因子 $(m_1m_2^3)^{1/2}$ 应被 $(m_1m_2m_3)^{1/2}$ 所代替。对于简并化情况,计算更为复杂,这里就不给出来了。

一般说来,当没有简并时,我们可以靠选择坐标轴,使得可用上述形式之一来给出 E 的表示式。倘若不作这样的选择,我们仍然可能在极值附近将 E 展开成下面形式:

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{xyz} k_x k_y / m_{xy}, \quad (49)$$

因为是在极值附近作展开,所以一次项不出现。张量 $1/m_{xy}$ 被称为有效质量张量,而且可写成下面形式:

$$\frac{1}{m_{xy}} = \hbar^{-2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y}, \text{ 等等.} \quad (50)$$

2.4 正 空 穴

在一个理想的半导体中,当所有电子都处于它们的最低状态时,导带中没有电子。然而,这种情形仅当温度在绝对零度时在理论上是可能的。在常温下,由于电子从满带热激发,在导带中总有少数电子存在。由一个特定电子的运动所引起的瞬时电流密度 I 是正比于电子速度 v 的,而且与它平行;我们可以按照下面方法来计算它。设想在体积 V 中有 N_v 个速度为 v 的电子。在单位时间内,穿过其法线平行于速度 v 方向的单位面积平面的电子数为 $N_v|v|/V$ 。于是,电流密度等于 $-eN_v v/V$,所以,由单个电子所引起的电流密度 I 可表示成下面形式:

$$I = -ev/V. \quad (51)$$

现在假设有一个电子处在波矢量等于 k 的状态中;相应的速度 v 由(38)式给出。我们可以注意到,由于 E 是 k 的偶函数,相应于波

矢量 $-k$ 的速度等于 $-v$ 。倘若我们有许多电子, 总电流密度就由下式给出:

$$I = -(e/V) \sum_i v_i, \quad (52)$$

式中速度 v_i 相应于被电子所占据的状态。特别是, 如果电子正好填满一个容许能带, 由于对于每个 k_i , 都相应的有一个 $-k_i$, 它们给出大小相等方向相反的电流, 所以我们有 $I = 0$ 。

现在假设有这样一个带, 它除了波矢量为 k_i 和相应的速度为 v_i 的单个状态外, 完全被电子所占据。由这个带中的所有电子所引起的电流则由下式给出:

$$I = -(e/V) \sum_{i \in \text{带}} v_i = -(e/V) \sum_{\text{整个带}} v_i + (e/V) v_i. \quad (53)$$

我们已经看到, (53) 式右边的求和是零, 于是我们有

$$I = (e/V) v_i. \quad (54)$$

这正好等于由一个占据在空状态上的、但具有正电荷 $+e$ 的电子所引起的电流。这样一个空状态被称为正空穴。我们以后将会看到, 空穴将有一个在数值大小上等于占据在该状态的电子的有效质量。当有许多这样的正空穴时, 电流密度显然由下式给出:

$$I = (e/V) \sum_i v_i. \quad (55)$$

倘若同时有电子和空穴存在, 正如对于纯净半导体所应该的那样, 这时因为每个导带电子都在满带中留下一个正空穴; 那末, 瞬时电流密度由下式给出:

$$I = -(e/V) \left\{ \sum_j v_j - \sum_i v_i \right\}, \quad (56)$$

式中对 j 求和是指电子, 对 i 求和是指空穴。

2.5 在外力场作用下晶体中电子和空穴的运动

一个在理想晶体中运动的电子, 当处于由形式为(29)式的波函数所表示的状态中时, 将以不变的速度而继续运动。虽然实际

上存在着由于晶体场而引起的起伏，但可观察的速度总是常量。现在我们要去确定外力场的影响，首先考虑电场 $\mathcal{E}$ ，对电子所作的功率为

$$\frac{dE}{dt} = -e(\mathcal{E} \cdot \mathbf{v}). \quad (57)$$

利用 $\mathbf{v}$ 的公式(38)，上式可写成

$$\left(\nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} \right) = -e(\mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E) \hbar^{-1},$$

这给出

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{d\mathbf{P}}{dt} = -e\mathcal{E}. \quad (58)$$

上式是这个理论的最基本的方程之一，它表示准动量的增加率等于外力。对于垂直于 $\mathbf{v}$ 的外力，例如由磁场所引起的作用，上面的推导不成立，这时需要比较曲折的论证；这可以在论述固体量子理论的高等教科书中找到，公式(58)被发觉是完全一般的，且可写成下面形式：

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{F}, \quad (59)$$

式中 $\mathbf{F}$ 是作用在电子上的力，这就是称 $\mathbf{P}$ 为准动量的主要依据。

当除电场外还有磁感应强度为 $\mathbf{B}$ 的磁场存在时，则

$$\mathbf{F} = -e\mathcal{E} - e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (60)$$

若将 $\mathbf{v}$ 的表示式(38)对时间取微分，我们有

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \left(\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{v} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} \right) = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} (\nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \mathbf{F}). \quad (61)$$

张量 $\hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E$ 可写成 $1/m_{\eta\zeta}$ ，其中 η 和 ζ 可以取作 x, y, z ，此张量被称为有效质量张量，对于形式特别简单的 $E(\mathbf{k})$ ，它可以简化成由(50)式所给出的形式，而公式(50)与 $E(\mathbf{k})$ 的形式有关系。

(61)式的分量形式可写成下面形式：

$$\frac{dv_x}{dt} = \hbar^{-2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} F_x + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} F_y + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} F_z \right), \text{ 等等. } (62)$$

当张量的非对角线元素为零,而且把对角线元素写成 $1/m_1, 1/m_2, 1/m_3$ 时,方程(62)简化成简单的形式:

$$\left. \begin{aligned} m_1 \frac{dv_x}{dt} &= F_x, \\ m_2 \frac{dv_y}{dt} &= F_y, \\ m_3 \frac{dv_z}{dt} &= F_z. \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

若 $m_1 = m_2 = m_3 = m^*$, 我们有进一步简化,并得到

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}. \quad (64)$$

在这种情况下,只有一个单一的有效质量,电子在力场中运动就象它是一个质量为 m^* 的简单粒子一样。当不属于这种情况时,我们必须对于特定的运动方向采用相应的有效质量值。

我们现在必须讨论正空穴的运动。假设我们首先考虑在满带中的一个特定电子。若在时间 t 的瞬间它具有速度 $\mathbf{v}_i$, 在时间 $t + \Delta t$ 的瞬间它具有速度 $\mathbf{v}_i + \Delta \mathbf{v}_i$, 则

$$\Delta \mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \Delta t, \quad (65)$$

式中 $d\mathbf{v}_i/dt$ 由(61)式给出。于是,如果这个电子丢失了,我们就遇到这种情况:在时间 t 的瞬间,电子正带着速度 $\mathbf{v}_i$ 而丢失,在时间 $t + \Delta t$ 的瞬间,电子带着速度 $\mathbf{v}_i + \Delta \mathbf{v}_i$ 而丢失,即有一个速度为 $\mathbf{v}_i + \Delta \mathbf{v}_i$ 的空穴存在。因此,空穴的运动速度和电子存在时的运动速度相同。在能带顶附近,电子有效质量张量的对角线元素是负的,因此让我们写成

$$-m_{\eta\zeta}^{\prime-1} = \hbar^{-2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E, \quad (66)$$

且称 $1/m_{\eta\zeta}'$ 为空穴质量张量,此时对角线元素是正的。于是,在完全对角线化的情形下,对于空穴,我们有*

$$v_x = \partial E / \partial P_x = -P_x / m_h,$$

* 原文有误。——译者注

和

$$m_h \frac{dv_x}{dt} = -F_x, \text{ 等等,} \quad (67)$$

式中 F_x 是作用在电子上的力沿 x 方向的分量。所以,对于电力而言,空穴的行为就象它具有正电荷 $+e$, 而且有一个与丢失电子的负有效质量相等的有效质量;对于能带顶,丢失的电子的有效质量是负的。因此,空穴的行为完全类似于一个具有正质量和正电荷的粒子。

综合以上结果,我们可以说,在理想晶体中电子和空穴在外场作用下各自的运动,就象它们是分别具有负电荷和正电荷的有适当有效质量的自由粒子。在一般情况下,空穴的有效质量不同于电子的有效质量,因为它们出现在不同的能带。对于球对称情况,将电子的有效质量写成 m_e , 空穴的有效质量写成 m_h , 有

$$\frac{1}{m_e} = \hbar^{-2} \frac{\partial^2 E_c}{\partial k^2}, \quad \frac{1}{m_h} = -\hbar^{-2} \frac{\partial^2 E_v}{\partial k^2}, \quad (68)$$

m_e 和 m_h 反比于 k 空间等能面的曲率。所以,在许多问题里,我们可以不考虑详细的晶体结构,而只利用适当的有效质量。正如我们将会看到的,有效质量可由实验来确定。

确定有效质量张量的各种方法,以后将会比较详细地加以讨论,因为对于任何半导体来说,它都是最重要的参数之一。当知道了有效质量张量的形式后,我们可以推断出许多关于能带一般形状的知识。

作为在外力场作用下晶体中电子运动的一个简单例子,我们将简略地讨论一下在球对称情形下确定有效质量 m^* 的最直接的方法。假设我们有一个其磁感应强度 B 沿着 z 轴方向的恒定磁场。由(64)式,电子的运动方程为

$$\left. \begin{aligned} m^* \dot{v}_x &= -eBv_y, \\ m^* \dot{v}_y &= eBv_x, \\ \dot{v}_z &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

这些方程的解是熟知的。倘若开始时 $v_z = 0$, 则粒子在 xy 平面

内描绘出一个圆。若 r 是圆半径, v 是速度, 我们有

$$m^* v^2 / r = Bev,$$

或

$$v = Be r / m^*. \quad (70)$$

电子以频率 ν_c 来描绘这个圆, 此 ν_c 由下式给出:

$$\nu_c = \frac{Be}{2\pi m^*}. \quad (71)$$

这个频率通常被称为回旋频率; 它与圆半径无关。如果现在再施加一个小的射频场, 倘若其频率等于 ν_c , 则电子吸收能量, 圆半径将增大。这种共振情况是可以被观察到的, 并且 ν_c 可由实验来确定。确定 m^* 的这种方法首先曾由 J. G. Dorfman¹⁾, R. B. Dingle²⁾ 和 W. Shockley³⁾ 在理论上作了讨论, 并且由 G. Dresselhaus, A. F. Kip 和 C. Kittel⁴⁾ 在实验上成功地加以应用。在这些实验里, 锗曾经被利用, 而且表明, 在这种情形下, 不论是空穴的还是电子的有效质量, 都不能用单个标量 m^* 来表示。锗的有效质量张量的精确测定, 将在 § 10.1.3 中详细讨论。

2.6 能 级 图

利用象图 2.7 所给出的能级图来表示半导体中的能级常常是方便的。对于电子, 垂直向上表示能量增加, 导带中的能级在图中已标明。倘若我们现在取向为能量增加的方向, 则这同一图形也可以用来表示正空穴的能量。其原因可以从下面看出。作为一个例子, 我们考虑图 2.2 所表示的能带形状。设 E_0 表示在完全充满的带中所有电子的能量, 此满带的 $E-k$ 关系由 $E = E_v(k)$ 给出, 函数 $E_v(k)$ 的零点取在这个带的顶端。对于小的 k 值而言, $E_v(k)$ 可表示成下面形式:

1) *C. R. Acad. Sci. U.R.S.S.*, (1951), **81**, 765.

2) *Proc. Roy. Soc. A* (1952), **212**, 38.

3) *Phys. Rev.* (1953), **90**, 491.

4) *Phys. Rev.* (1953), **92**, 827.

$$E_c(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} (k_x^2/m'_1 + k_y^2/m'_2 + k_z^2/m'_3), \quad (72)$$

对于紧接着在上面的带,即导带, E - k 关系由 $E = \Delta E + E_c(\mathbf{k})$ 给出, 在这个带底附近, 我们有

$$E_c(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} (k_x^2/m_1 + k_y^2/m_2 + k_z^2/m_3), \quad (73)$$

式中 ΔE 是这两个带之间的禁止能量间隙 (禁带宽度) (参看图 2.8).

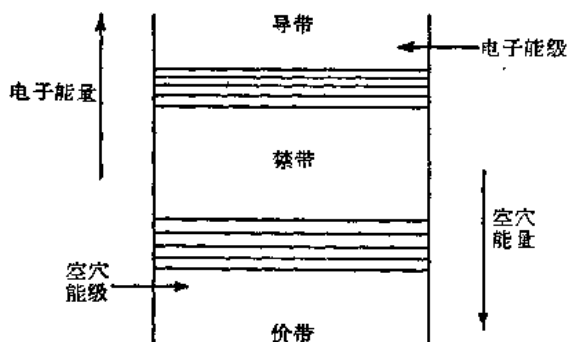


图 2.7 在半导体的导带和价带中的电子和空穴的能级图

现在假设我们从价带的由波矢量 $\mathbf{k}'$ 所表征的状态中取出一个电子, 而且把它升高到导带的波矢量为 $\mathbf{k}$ 的状态中, 这样就产生了一个空穴-电子对。这个过程可以通过吸收晶格振动的能量或者吸收辐射量子来完成。体系的能量现在由下式给出:

$$E = E_0 + \Delta E + E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}'), \quad (74)$$

式中 E_0 是跃迁发生以前的能量, (74) 式右边的第二项和第三项显然表示电子的能量, 最后一项表示空穴的能量。我们要注意到 $-E_v(\mathbf{k}')$ 是正的, 因为我们选取 $E_c(\mathbf{k})$ 的零点在极大值的地方。因此, 倘若我们在度量电子能量相反的方向上来度量空穴的能量, 则对于空穴和电子而言, 我们可以利用同样的能量图。对于 $E(\mathbf{k})$ 的近似形式, 就能量的变化而言, 我们有

$$E - E_0 = \Delta E + \frac{\hbar^2}{8\pi^2} (k_x^2/m_1 + k_y^2/m_2 + k_z^2/m_3) + \frac{\hbar^2}{8\pi^2} (k'_x{}^2/m'_1 + k'_y{}^2/m'_2 + k'_z{}^2/m'_3), \quad (75)$$

ΔE 是从价带取出一个电子到导带所需要的最小能量。正如我们将要看到的， ΔE 可以用各种方法来测量，在原理上最简单的方法，是观察引起带间跃迁的辐射吸收的长波极限。 ΔE 是与一个半导体相联系的所有参数中的最重要的一个，因为它在很大程度上决定着电导率及其随温度的变化。(75)式中的第二项和第三项可以分别认为是自由电子和自由空穴的动能。这个式子也可以用准动量 P 写成下面形式：

$$E - E_0 = \Delta E + \frac{1}{2} (P_x^2/m_1 + P_y^2/m_2 + P_z^2/m_3) + \frac{1}{2} (P'_x{}^2/m'_1 + P'_y{}^2/m'_2 + P'_z{}^2/m'_3). \quad (76)$$

当 $m_1 = m_2 = m_3 = m_c$ ，而且 $m'_1 = m'_2 = m'_3 = m_h$ 时，我们有

$$E - E_0 = \Delta E + \frac{1}{2} P^2/m_c + \frac{1}{2} P'^2/m_h, \quad (77)$$

式中 P 和 P' 分别是电子和空穴的准动量数值。这个公式与经典

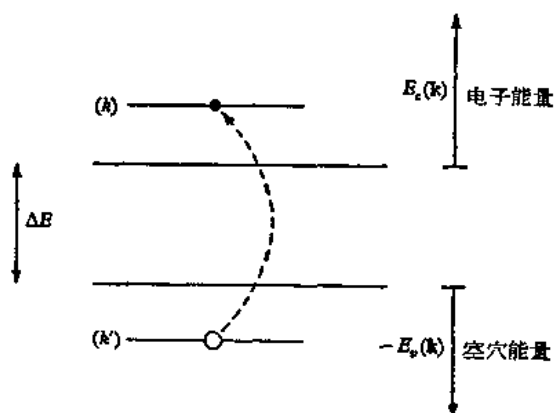


图 2.8 用图形解释电子-空穴对的产生

形式的类似性是很显然的。

2.7 晶体中对电子和空穴运动的阻力

至今,我们忽略了晶体中杂质和不完整性所带来的影响,也忽略了原子热振动的影响,而热振动使得原子离开它们在晶格中的理想位置。所有这些因素都妨碍了电子和空穴去继续它们的作为准自由粒子的稳定运动,而引起散射。它们的效果可以用波矢量 k 的改变或者速度 v 的改变来描述,也可以用粒子碰撞理论来描述。在我们比较详细地讨论了晶体中的杂质和不完整性的性质后,我们将要考虑这一问题。

第三章 晶体中的杂质和不完整性

3.1 不完整性的类型

在前一章中所讨论的晶体，曾假设所有它们的原子都是处在具有完整周期性的格点上。对于实际晶体，这样的条件并不成立。我们暂不讨论显然破坏完整周期性的原子在它们平衡位置所作的热振动，而将考虑其他几种类型的不完整性。

3.1.1 杂质

最明显的一类不完整性是由于在晶体中存在外来原子而引起的。没有任何物质能够制备成理想纯度，虽然最近在这方面主要通过半导体的研究，已有了很大的进展，但即使是最纯的晶体，仍会含有许多外来原子。当杂质含量是 10^{-9} 时，在晶体每立方厘米中仍含有近 10^{14} 个杂质原子，因为大多数的晶体在每立方厘米中含有原子的数目在 10^{22} 到 10^{23} 之间，组成晶体的绝大部分原子我们称为“晶主原子”。外来原子一般称为杂质，我们将会看到，它们

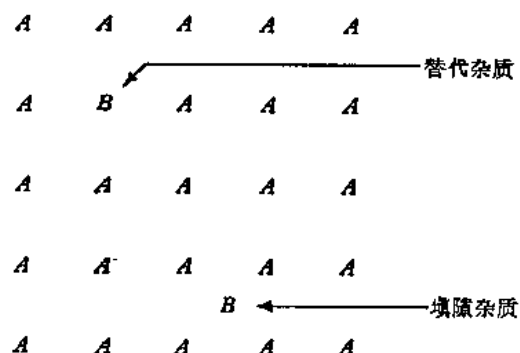


图 3.1 单原子晶体中的杂质

在决定半导体性质方面起着重要的作用。我们必须区别两种类型的杂质：替代杂质，它们代替了晶主原子而占据格点位置；和填隙杂质，它们处于格点之间的位置。图 3.1 示出了由 A 原子组成的并具有少数 B 类杂质原子的单原子晶体的这两种不完整性。

3.1.2 填隙原子和空位

当一个晶主原子由格点位置移动到间隙位置时，将产生另一种不完整性。这种不完整性称为填隙原子（以区别于填隙杂质），如图 3.2 所示。当产生一个填隙原子时，可能会留下一空着的格点，这就形成了另一种不完整性，一般称为空位，也如图 3.2 所示。在相邻格点位置上产生两个或更多空位的更为复杂的位形，显然是可能存在的。

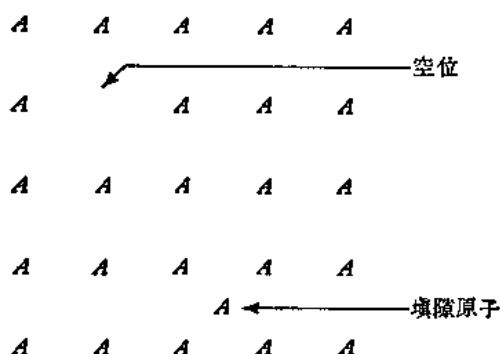


图 3.2 单原子晶体中的填隙原子和空位

假如脱离格点的原子移到晶体的表面，当它们占据了表面上有规则的格点位置时，可以使晶体延展。于是，我们就会得到没有相应填隙原子的空位；这种缺陷称为肖特基缺陷。另一方面，空位和填隙原子可以成对地形成，这种缺陷称为弗仑克尔缺陷。因此，我们看出，空位的数目不一定等于填隙原子的数目。所有以上的不完整性根据它们所带电荷的不同也可以有所变化，那就是，在某些情形下，它们可能俘获一个或更多的电子或者正空穴，而处于不同的状态。

在高温时,这些不完整性是可以运动的,在各种类型的的不完整性之间还可以建立起热力学平衡。某一特定类型的缺陷的形成能越小,则其数目就越大。例如,假如肖特基型缺陷的形成能比弗伦克尔缺陷的形成能小很多,则在晶体中前者将占主要地位,而填隙原子相对地将只有少数。在一个密堆积的晶格中,一般地说,很难使晶体的原子进入间隙位置。小的杂质原子容易进入间隙位置,但大的杂质原子则难于做到这一点,因此倾向于占据格点位置。总而言之,在各种不完整性中,总会有一种缺陷在数量上大大地超过其他几种。

虽然在低于晶体熔点不远的温度下,能够达到热力学平衡,但在较低的温度,要达到热力学平衡却需要很长的时间,不完整性可能被“冻结”起来。因此,不完整性的数目将与晶体的受热历史有关。把晶体放在中间温度维持一段时间,不完整性的数目可以大大减少。这个过程就是所谓“退火”。

当形成能已知时,就可以用统计力学的办法来计算处于热力学平衡态的任何一种缺陷的数目。另一方面,假如能够用某种方法观察缺陷数目随温度的改变,则形成能就可以推算出来。N. E. Mott 和 R. W. Gurney¹⁾ 曾以形成缺陷的自由能讨论过肖特基缺陷和弗伦克尔缺陷的形成能。例如,可证明当肖特基缺陷占主要地位时,空位的数目 N_v 为

$$N_v = NF \exp[-W_v/kT], \quad (1)$$

式中 N 是晶体的原子数, W_v 是空位的形成能; F 是一个随温度缓慢变化的函数,其数值在 10^3 到 10^4 之间, W_v 的值一般为 1 到 2 电子伏的数量级,所以当处于热平衡时,在一般温度下 N_v 是相当小的,但会随温度迅速地增加。

3.1.3 位错

以上讨论的不完整性主要全是点不完整性。少量相邻的不完

1) *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Oxford University Press, 1940), 第二章; 中译本: 离子晶体中的电子过程(科学出版社, 1959)。

整性可以组成一个不完整性群或短的不完整线，但通常这是显著地限制在局部地方的。现在我们必须考虑象一条线那样穿过晶体的不完整性(不一定是直线，但常常是直线)。这种不完整性称为位错。当晶体受到应力时，晶面之间通常会发生滑移。整个晶面不是立即发生滑移的，而是沿着一条逐渐扩展到整个晶面的曲线滑移。已滑移部分和未滑移部分之间的分隔线称为一位错。当滑移方向和位错线成直角时，这种不完整性称为刃型位错，可证明，这和晶体中另外插入一个原子平面相当，如图 3.3 所示。当滑移方向沿着位错线时，这种不完整性称为螺型位错。讨论有趣的位错的几何

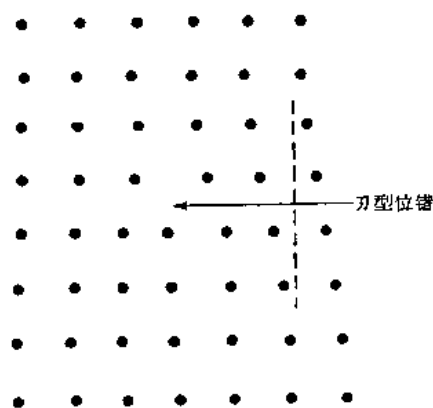


图 3.3 刃型位错

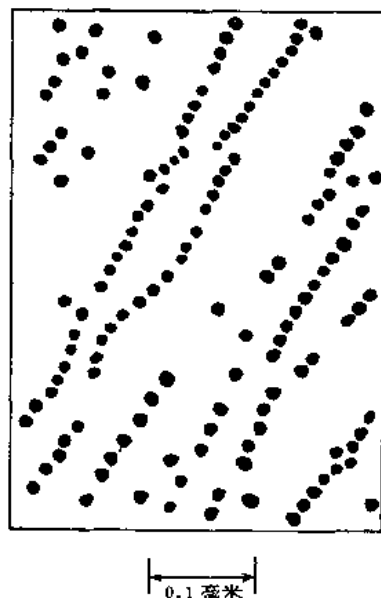


图 3.4 刃型位错所引起的腐蚀坑(由 W. Bardsley 和 R. L. Bell¹⁾ 的显微照象图绘制)

性质已超出了本书的范围；在所有近代的材料力学的工作中，它们占有核心的地位，并在许多技术书籍中作了讨论²⁾。近来它们在半导体的研究中也变得重要起来了，并将在 §5.4.5 中进一步讨论。

在位错线和晶体表面相遇的地方，原子的规则排列被破坏，此

1) J. Electron. Cont. (1957), 3, 103.

2) 例如见 A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals* (Oxford University Press, 1953), 中译本：晶体中的位错和范性流变 (科学出版社, 1960); W. T. Read, *Dislocations in Crystals* (McGraw-Hill, 1953).

表面可被腐蚀溶液有差别地腐蚀。在适当条件下，在表面和位错相交的地方形成小坑，一般称为腐蚀坑，用低倍数的显微镜便可容易地观察到。图 3.4 所示是 InSb 中刃型位错的腐蚀坑。单位面积上的位错数可用来作为晶体完整性的度量(见 §5.4.5)。

3.1.4 多边形壁和位错壁

位错可以以十分杂乱的排列形式散布在整个晶体中，但在晶体退火时，发现它们常倾向于连成线而形成位错壁。这些壁有时在整个晶体中形成网络。当被一平面切截时，它们表现为多边形网络，J. W. Mitchell¹⁾ 曾在溴化银中用光电解反应在位错上将银沉淀出，而把位错很美丽地显示出来。图 3.4 中也示出一些位错壁。

在小角度晶粒间界处形成的平行刃型位错壁是一种特别显著的位错壁形式。这是晶体中产生的比较大的不完整性的一种普通形式。晶体的两个部分不象完整晶体中那样具有互相平行的原子平面，其原子平面相互间有一小夹角 θ ，如图 3.5 所示。这和在晶体中另外插入一系列原子平面相同，并且也相当于一组平行的刃

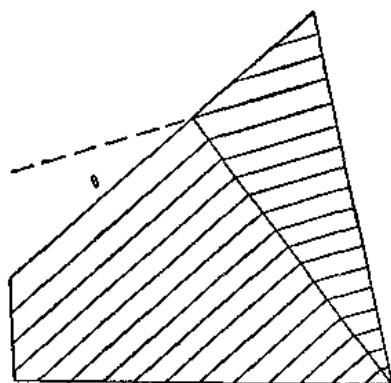


图 3.5 小角度晶粒间界

型位错(见图 3.6)。当 θ 小时，位错间的距离 d 等于 a/θ ，在这里 a 是滑移方向的晶格间距。因此，晶粒间界每单位长度的位错数等于 θ/a 。

当把一个具有矩形截面的直的晶条弯成一段具有大半径的圆弧时，这段弯曲的晶体可以看成是由许多小晶体组成，每个小晶体和其邻晶之间形成小角度。因此弯曲使得在平行于弯曲轴方向产

1) *Phil. Mag. Ser. 7* (1953), **44**, 223.

生了刃型位错，这些刃型位错均匀地分布在晶体中，其数目可以计算出来，并且可用来验证测量位错数目的腐蚀技术，这技术也可以用来在晶体中插入一已知数量的平行于某一定方向的位错(见 §5.4.5)。晶体常常是由晶粒间界呈小角度的大量晶粒组成。假如在晶粒间界处相应原子平面间的夹角不是很小，这晶体就不能再当作“单晶”看待，这材料一般称为是多晶。在极端的情形，相邻晶粒或晶体可以杂乱地排列，在它们之间可以有裂隙，早期关于半导体的许多工作都是用这种材料做的，但近代倾向于用良好的单晶，它没有明显的晶粒间界。

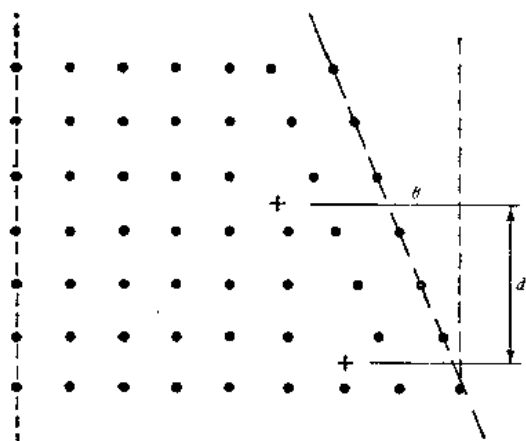


图 3.6 晶粒间界处的位错

3.2 半导体的化学键合

在较深入地讨论半导体的杂质和不完整性之前，先考虑把原子结合成晶体的化学键合的形式是有益的。的确，用这个方法也可以从另一理论角度得到固体的电子结构。然而我们限于只作某些初浅的考虑，这些考虑可以说明半导体的相当特殊的性质。

3.2.1 离子键

关于原子结构和化学键合的一个最基本的概念是电子组成闭

合壳层。最重要的闭合壳层是以稀有气体原子 Ne, Ar, Kr 等的外层电子作示例的由两个 s 态电子、六个 p 态电子组成的八个电子的壳层。在这些壳层中所有可利用的 s 态和 p 态都被电子填充,每个许可态有两个电子,各个电子取一种自旋。这样的八个电子的闭合壳层组成非常稳定的低能量的组态,因此甚至在原子互相接近时它们也倾向于有这样的组态,这是不令人感到奇怪的,这个概念有助于我们了解最简单的化学键合形式,即离子键合,例如碱金属的卤素化合物。例如,让我们考虑象 NaCl 这样的物质。每个 Na 原子在它的外壳层中仅只有一个电子,而每个 Cl 原子有七个电子。Na 原子的单个电子强烈地倾向于迁移到 Cl 原子中去,并形成由八个电子组成的闭合群,由此 Na^+ 正离子和 Cl^- 负离子就形成了。两者彼此间由于静电力而互相吸引,这构成了晶体结合能的最主要部分。这种类型的多数晶体,或象 NaCl 那样形成面心立方结构,或象 CsCl 那样形成体心立方结构。当晶体结构形式已知时,结合能可以象 M. Born 和他的同事们那样计算得到¹⁾。这种晶体的一个主要晶面上的原子排列情形如图 3.7 所示。

显然,纯粹的静电力趋向于把晶体中的原子拉在一起,因此必然还有一排斥力与之均衡,以建立平衡。闭合壳层的概念也能使

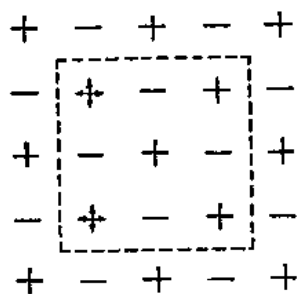


图 3.7 在一个离子晶体的 {100} 晶面上离子的排列

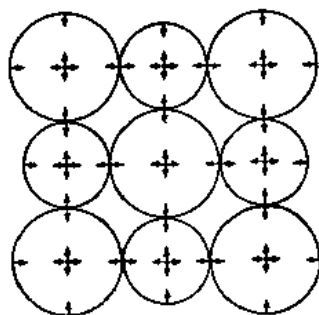


图 3.8 在离子晶体中吸引力和排斥力的示意图

1) M. Born 和 K. Huang, *The Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, 1954).

我们很好地理解排斥力。当离子互相间靠得足够近时，一个离子闭合壳层的电子将侵入另一个离子闭合壳层所占据的空间，由于泡利不相容原理，这情形将强烈地被阻止，因为对于这样的额外的电子是没有“房间”可以容纳的，因此，排斥力比起纯静电力随距离变化得更快，从而把离子当成是一个具有一定半径的不可穿透的球是一个很不坏的近似假定。因之我们就有了离子半径的概念。因此，两最近邻离子相隔的距离等于它们的离子半径之和，这种情形如图 3.8 所示。

这些离子晶体的主要特征，是它们一般在光谱的可见区域是透明的。在高温时，由于离子的输运，它们具有不大的导电性，但从电子的观点看可把它们当成绝缘体。这是由于它们的最高满带和相邻空带间的能隙宽大的缘故（有八个价电子去填充能带，所以我们可预期得一填满的能带）。从正好在紫外光波长处产生一强烈的吸收这一事实可知，产生一个自由电子需要几个电子伏的能量。这种光照也能产生光电导。按照离子键的理论，产生一个自由电子的过程包括把一个电子由负离子取出来，然后把它放到一个在远处的正离子上。这样形成的中性碱金属原子可以被看成是自由电子的坐位。由于没有能量的转移，这个多余的电子就可能由一个碱金属离子跳到另一个离子上去，如此，可在整个晶体中运动。在上一章中这个过程曾用行波波函数描述过。

遗留下来的中性卤素原子也可以当成是一个正的空穴，而且，

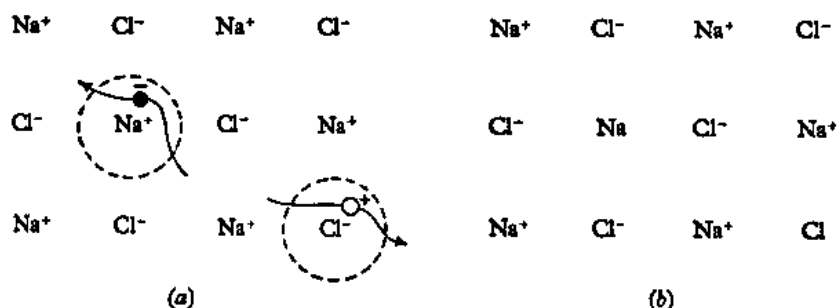


图 3.9 离子晶体(NaCl)中电子-空穴对的形成

原则上空穴同样也是可运动的。一般发现,在这类晶体中空穴运动的能力小于自由电子。对于 NaCl, 电子-空穴对的产生如图 3.9 所示,在那里我们画出了晶体的同一状态的两种描述。

3.2.2 同极键

极性分子例如 HCl 的形成,在某种程度上可以用同样的方法来解释,但非极性分子的存在,如 H_2 , 就需要作完全不同的解释。在量子力学没有发展以前,这是结构化学的一个困难问题,这一问题的解决正是量子理论的一个突出的成就。W. Heitler 和 F. London¹⁾ 在他们著名的 H_2 分子的处理中证明,当两个电子为两个相同原子所共有时,如果它们的自旋是反平行的,则产生强的键合;如果它们的自旋是平行的,则产生一排斥力。这种力的本质基本上是静电力,但起源却纯粹是量子力学的,即是从全同粒子不能各个加以标定的事实得来的。双电子的概念或同极键的概念现在在结构有机化学中占有颇为基本的地位。因共有单个电子而产生的价键,例如在 H_2^+ 离子中,也是存在的,但一般比双键弱一些。

双电子键的概念和已讨论过的八个电子闭合壳层的概念使我们可以去描写一组非常重要的半导体的化学结合,这就是元素半导体硅、锗、灰锡,另外,绝缘体金刚石也可以用上述概念来描写。这些元素属于周期表中的第四行,各有四个价电子。处于原子状态时,这四个电子中有两个是 s 态,两个是 p 态。当形成固体时,这些电子被最近邻的原子所共有。假如我们有四个最近邻原子,若计入共有的电子,则我们将得到每个原子有由八个电子组成的集体,因此为一非常稳定的结构。这情形如图 3.10 所示。每个键线代表一个共有的电子,它们是成对排列的,具有相反的自旋,所以自旋是均衡的,这种形式的键合有时称为共价键合,这群半导体称为共价键半导体。在图 3.10 中所表示的,当然仅只是二维空间的图,在真实晶体中,化学键是在三维空间分布的。总之,从图

1) *Z. Phys.* (1927), **44**, 455.

3.10 我们可看出,我们应该预期恰好有四个最近邻原子,而且晶体的每个原子是对称排列的,如图 3.11 所示,这一条件由一中心有一个原子的正四面体来达到,每个最近邻原子处于四面体的四个角,称为金刚石结构的有规则的晶格就是按这个方式建立起来的,我们将在 §10.1.2 中进一步加以讨论,所有上面所说的元素的晶体都具有这种结构。自然,黑碳和白锡具有十分不同的晶体结构。

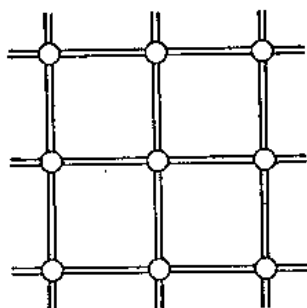


图 3.10 有四个价电子的原子的价键图示

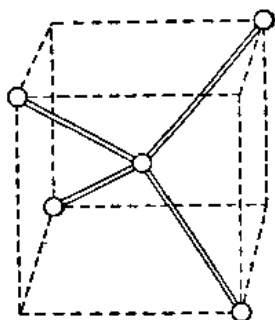


图 3.11 四面体键

现在我们还必须考虑如何把这个价键图和导带及价带联系起来。显然,价带对应于组成价键的价电子。在锗的情形,假如我们去掉它的一个电子,我们将得到一个缺额,这个缺额可以不改变能量地由一个原子移到邻近一个原子,并如此在晶体中运动。这个缺额的运动相当于一个正电荷的运动,即一个 Ge^+ 离子的运动,并相当于价带中一个正空穴的运动。由价键移开并放到一个在远处的锗原子上的一个电子,相当于在导带中的一个电子,它的运动相当于一个 Ge^- 离子的运动。价带和导带间的禁带宽度相当于把一个电子从价键移到一个远处 Ge 原子(在那里,它将使由八个电子组成的闭合壳层电子超额)上所需要的最小能量。图 3.12 显示了 Ge 形成电子-空穴对的两种描述。

当我们移向周期表第四行的下端时,形成电子-空穴对所需的能量将减小。对于金刚石,此能量接近于 5.6 电子伏,所以在常温纯金刚石是绝缘体,如要由热激发而在导带中产生可观的电子数,

其禁带宽度嫌太宽了。对于硅,禁带宽度数值接近于 1.12 电子伏;对于锗,其数值近于 0.67 电子伏(见 §10.1.3)。灰锡的数值还不太精确知道,只知道接近 0.1 电子伏。所有这些元素都是半导体,一般称为第四族半导体。

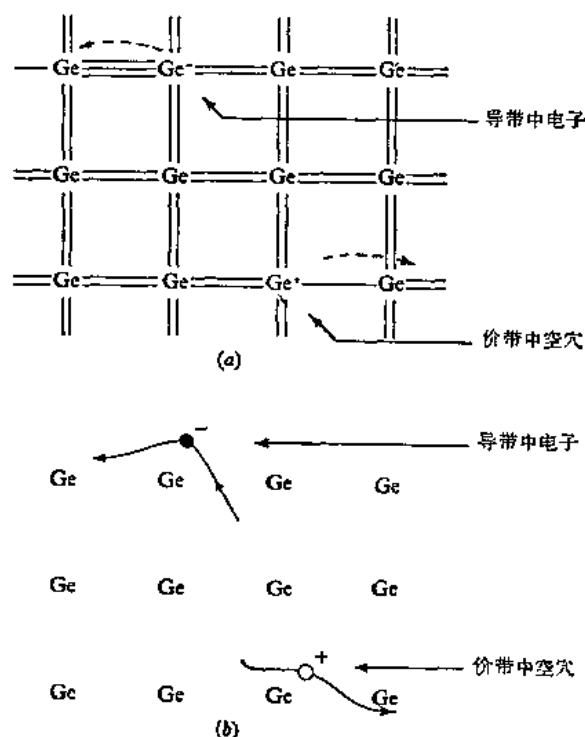


图 3.12 锗中电子-空穴对的形成

3.2.3 混合键

具有纯同极性键的半导体只有第四族半导体。所有其他半导体所具有的键都是同极性型和离子性型的混合。在分子中这种混合型键已为人所熟知。例如,在 HF 分子中,它所有的电子并不是在所有时间都停留在氟原子上,让质子空着,而是有一些时间围绕着质子在类似共有化的轨道上运动。因此价键就部分是离子性的,部分是由于交换力。这种价键的主要性质将决定于是同极性

键还是离子性键起主要作用,以同极性键为主,但明显地也带有离子性成分的一类半导体,就是一般称为的 III-V 族半导体,它包括由周期表中第三行和第五行元素组成的化合物。由于它们的晶体结构,在大多数情况下,共价键合占主要地位,它们的晶体结构非常象第四族半导体,每个原子有四个占据在一正四面体的四个顶角上的另一种原子的最近邻原子。这种结构一般称为闪锌矿结构,关于 InSb 的情形如图 3.13 所示。为了对于每个格点形成八个电子的闭合群,显然,每个 V 族元素将给一个电子与每个 III 族元素,所以对于 InSb,格点可以当作是以 In^- 和 Sb^+ 离子交替排列的,因此,在同极性结合之上,由于离子间的静电吸引力的作用,也还有

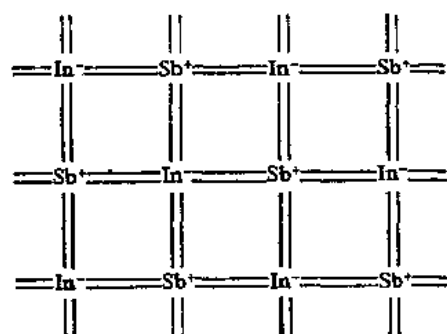


图 3.13 InSb 结构的二维空间图示

离子性结合。

以离子性键合为主的一类半导体的例子有铅的盐类,如 PbS , PbSe , PbTe , 它们曾很广泛地被研究过。 PbS 晶体,按一级近似,可以当成是由 Pb^{2+} 和 S^{2-} 离子组成。但有许多证据证明,在这些晶体中仍含有一定数量的同极性结合。Dorothy G. Bell

和其他人所作¹⁾的 PbS 的能带结构的理论计算曾指出,离子的有效电荷近于 $1.5e$,而不象二价纯离子性晶体一样为 $2e$ 。以同极性键为主的物质一般构成闪锌矿结构晶体或有关结构类型之一的晶体,而以离子性键为主的物质其晶格结构为立方结构中之一,颇象碱金属的卤素化合物。对于许多二六族化合物这是正确的,但并不是对所有化合物都是这样。这种类型的半导体一般称为极性半导体。

如果 X 原子有两个价电子, Y 原子有六个价电子,则在一 XY

1) *Proc. Roy. Soc. A.* (1953), **217**, 71.

型化合物中构成闭合壳层有两种方式。可以象以上所说的那样组成 $X^{+2}Y^{2-}$ 式的极性化合物。这我们可称为一个 0-8 结构。另一种情形，可组成 $X^{2-}Y^{2+}$ 式化合物，如同 III-V 族半导体一样的 4-4 结构，其键以共价键为主，但带有一附加的离子性成分。铅的盐 PbS , $PbSe$, $PbTe$ 是前一种类型的化合物，而相应的铍盐 BeS , $BeSe$, $BeTe$ 是后一种类型。可以预期，后者的晶体结构象 III-V 族化合物，即闪锌矿结构。要预先决定一种化合物大半会以何种方式组成是不易的。如果金属原子是强正电性的，组成离子性结构就更有可能。

另外还有几种价键，如金属键，范德瓦耳键等，在固体价键结合中也起作用。R. C. Evans¹⁾ 曾对这些键和区别各种不同类型价键的方法、特别是区别离子键和同极性键的方法作了说明。

3.3 IV 族半导体中的替代式杂质

在 IV 族半导体中，当周期表中第三行或第五行元素代替了某些 IV 族原子时，便产生了替代式杂质的一个最简单的例子，而且是在技术应用上十分重要的一个例子。首先让我们考虑 V 族杂质，例如在 Ge 中的 As 杂质。As 原子有五个价电子，其中四个和最近邻四个锗原子的未成对的四个电子象前面所讲的那样组成双电子价键。第五个电子是多余的，或者说仅只很微弱地束缚于 As 原子上。我们将看到，我们可以近似地估计这种结合的程度。其结合能是如此的小，以至在室温下实际上所有锗中的砷原子都失去了这个多余的电子，然后这个电子在晶格中自由地运动。于是，这个砷原子可说是被电离了。另一方面，在非常低的温度下，这个电子是束缚在砷原子上。这如图 3.14 所示。在能带图中我们可以说每个 As 原子引进了一个刚刚在导带下面的能级。在低温时，这些能级被占据了。在常温时，这些能级是空的，每一个空着的能级有一个电子跑到导带中去了。所以，这种杂质称为施主杂质。这

1) *Crystal Chemistry* (Cambridge University Press, 2nd ed. 1946).

种情形如图 3.15 所示。对其他的 V 族原子如 P 和 Sb 也是一样的。V 族杂质是替代式地进入晶格的证据,来自各种不同的实验观测,例如它们的扩散速度。但它们全部行为,如以上所述的这些事实,也是非常有力的证据。

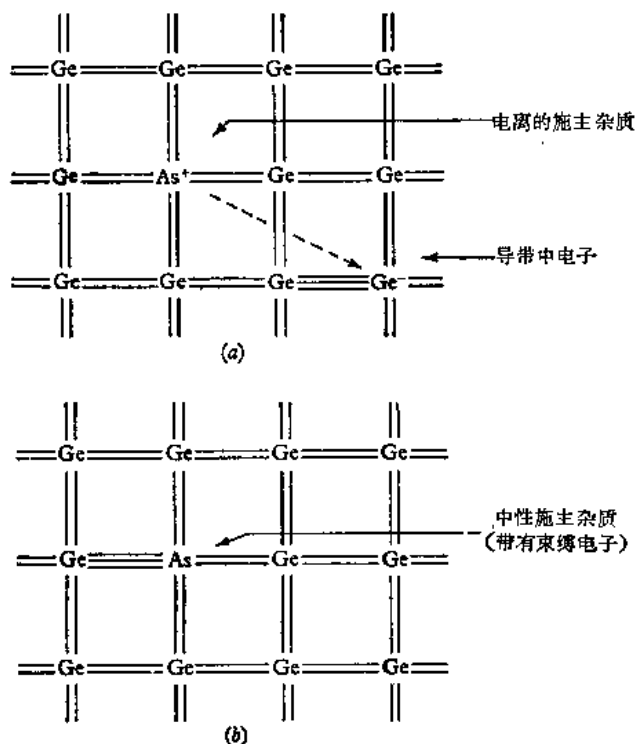


图 3.14 在 Ge 和 Si 晶格中的 V 族原子

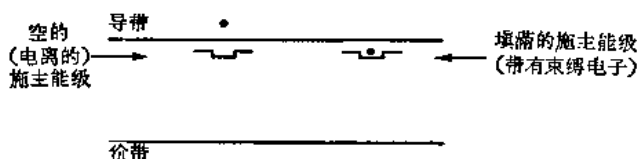


图 3.15 V 族替代式杂质的能带图

当多余的电子进入导带后,我们可以认为留下的 As^+ 正离子象是束缚在一个 As 原子上的一个带正电的空穴。因为 As^+ 离子

不能运动,这个空穴是一个不能运动的空穴。用这个图象有时是较方便的,因为这个图象适合于电子-空穴对产生的概念。常常更方便的是认为在导带中只有电子,而任何自由空穴是在价带中。

现在让我们来看看,当周期表中第三行元素,例如 Ga 代替了 Ge 或 Si 晶格中的原子时,将会发生什么情况。III 族原子只有三个价电子,因此为了形成四个双电子键必须从 IV 族原子的一个原子取得一个额外的电子,如图 3.16 所示,这样就产生一个正空穴。从一个 $\text{Ge}=\text{Ge}$ 键中取出一个电子放到一个 $\text{Ga}=\text{Ge}$ 键中去需要一非常小的能量(后面我们将估计此能量)。因此,我们知道,在低温时,处在替代式位置的是一个 Ga 原子。在常温时, Ga 原子将会有个额外的电子,也就是说,它会成为 Ga^- ,并且我们就会有一个自由的带正电的空穴。

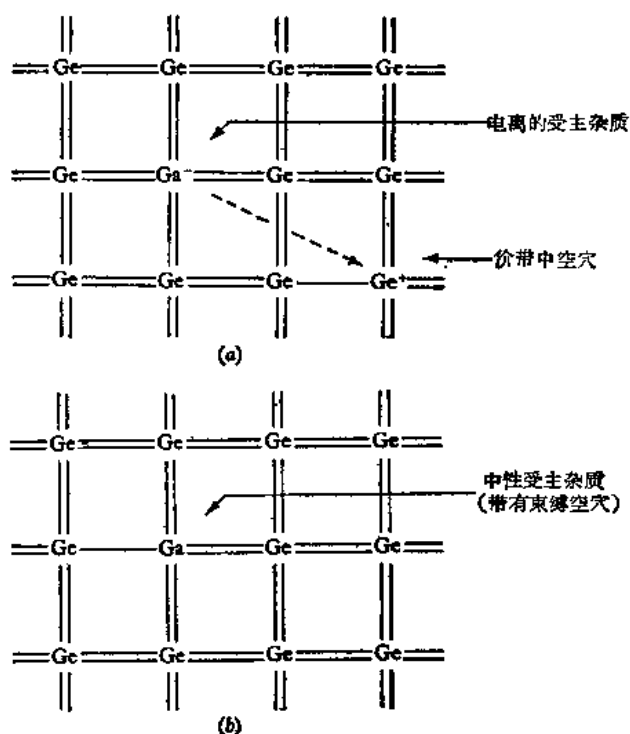


图 3.16 锗晶格中的 III 族原子

用能带图来表示时,可以有两种不同的描述。在非常低的温度,杂质能级可以认为是一个空的电子能级,它刚刚在价带上面,能够接受一个电子。当温度升高时,电子将由价带激发而占据这个能级,在室温时,这个能级一般将被填满;所以这种能级称为受主能级。这如图 3.17 所示。另一方面,我们可以说,在低温时一个空穴束缚在 Ga^- 离子上,在较高温度时它被释放到价带中。这如图 3.18 所示。代表空穴能级的杂质能级用 π 表示,我们要记住空穴能量向下是代表增加,因此在图中,空穴趋向于上升,受主是以负离子形式存在,并且自由的空穴又说成是被电离出来的;图 3.17 和图 3.18 是同一状态的不同方式的描述。将图 3.15 和图 3.18 比较,可看出空穴和电子是相反的,一个电离的受主可以看成是一个束缚(不能动的)的电子和一个自由空穴之和。

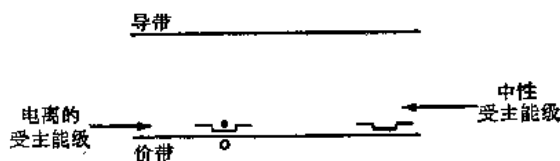


图 3.17 III 族替代式杂质的能带图(电子模型)

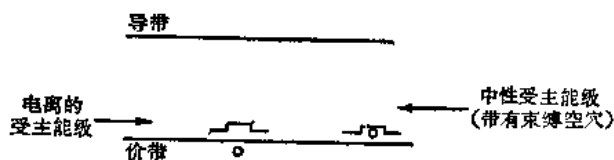


图 3.18 用空穴能级表示的图 3.17 的另一形式

3.3.1 IV 族半导体中的 III 族或 V 族杂质能级

现在我们来近似计算 IV 族半导体中由 V 族杂质构成的施主能级释放一个电子所需的能量,和第 III 族杂质释放一个空穴所需的能量。计算的方法主要由 N. F. Mott 和 R. W. Gurney¹⁾ 提

1) *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Oxford University Press, 1940), p. 83.

出。让我们考虑V族原子，当它代替了一个IV族原子时（见图3.14a），明确些说，当一个 As^+ 离子代替了一个Ge原子时，从它那里移去了一个电子。电子的价键几乎和完整晶体一样。在晶体中，作用在较远处的自由电子上的作用力，非常接近等于位于 As^+ 离子上的单个正电荷所引起的作用力。这个力等于

$$F = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2}, \quad (2)$$

式中 r 是电子与 As^+ 离子的距离， ϵ 是晶体的电容率。仅当 r 两倍或三倍于晶格间距时，这个公式才有效。当 r 接近于最近邻原子的间距时，多余的电子会相当大地影响束缚电子，(2)式将不再成立。然而我们将看到，当 ϵ 很大时，这样小的 r 值具有的影响是很小的。现在力 F 可以被当作是一个作用在电子上的“外力”，而此电子被看作是在一个完整晶体中运动，于是可以应用§2.5的理论。因此，我们考虑的是一个有效质量为 m_e 的电子在 F 场中的运动。于是这个问题就简化为氢原子的问题，我们可得到结合能 W_n 的一系列能级为

$$W_n = \frac{m_e \epsilon_0^2 W_H}{n^2 \epsilon^2 m} = \left[\left(\frac{m_e}{m} \right)^2 \frac{\epsilon_0^2}{n^2 \epsilon^2} \right] \times 13.5 \text{ 电子伏}, \quad (3)$$

式中 n 是一个整数， ϵ_0 是自由空间的电容率。

对于Ge和Si，需要考虑到能带结构对球面对称的偏离而对这个简单的模型进行修正；以后我们将讨论这些改进。然而，假如我们令Ge的平均标量有效质量 m_e 等于 $0.2m$ （我们将会看到，解释其他的现象时需要这样的数值），并且令 $\frac{\epsilon}{\epsilon_0}=16$ ，我们得到 $W_n =$

$0.01/n^2$ 电子伏，即是，对于最低状态，可得 $W_1 = 0.01$ 电子伏；在这种近似下， W_1 对所有的V族施主是相同的。实际上是有的一些变化存在（见§10.1.8），但变化不大，并且与此简单模型符合得是出乎意料的好。在Si中，对于V族施主，令 $m_e = 0.4m$ ，我们可得 $W_n = 0.04/n^2$ 电子伏，实验值界于B的0.045电子伏和Ga的0.065电子伏两者之间（对于In是例外，In的 $W_1 = 0.16$ 电子伏）

(见 §10.1.8). W_1 值给出杂质能级位于导带下的深度, 这个数值比 Si 和 Ge 的禁带宽度都小得多.

完全同样的结果可用于在 III 族受主 (例如 Ge 中的 Ga) 场中运动的自由空穴. Ga^- 离子在一定距离产生一库仑场, 空穴便在其中运动. 以空穴有效质量 m_h 代替 m_e 后, 杂质能级和公式(3)所得相同. 对于锗和硅的情形(对于它们, 关于这些杂质能级有最好的数据可以利用), 由于价带的简并化, 情形是更为复杂些. 在后面, 我们将讨论能带结构对杂质能级的影响, 现在只简单地认为, 对于 Ge, 令空穴有效质量为 $m_h = 0.2m$, W_1 和施主的数值大致相同. 对于 Si, 对应于 $m_h = 0.2m$, W_1 近似等于 0.05 电子伏, 在此, W_1 代表受主能级在价带上面的高度, 我们还可看到, 对于 III 族受主杂质, 它们一般离价带非常近.

对束缚于杂质中心的电子和空穴的波函数的延展范围作估计是有趣的, 延展范围用相应于类氢波函数的“第一玻尔轨道半径” a_n 来度量. 这个量为

$$a_n = (m/m_e) \varepsilon a_0 n^2 / \varepsilon_0, \quad (4)$$

式中 a_0 是氢原子的第一玻尔轨道半径 (等于 0.53×10^{-8} 厘米). 对于 Ge 中 V 族施主, $a_1 = 80a_0$, 由此我们看出波函数是扩展到许多晶格间距. 在这种情形下, 可证明与 a_0 同数量级的距离 r 处的电场的贡献是很小的. 这是可用库仑场近似计算 W_n 的一个证明. 对于 Si 中的 V 族施主, $a_1 = 30a_0$, 虽然波函数扩展至许多晶格格点, 但与简单理论计算所得的结果, 预期不会象 Ge 那样符合得好. 因为有 n^2 因子, 对于激发态应符合得较好些, 其结果确实如此(见 §10.1.8).

对于导带有几个等价极小值的半导体, 需要进一步修正按氢原子模型简单处理的结果. C. Kittel 和 A. H. Mitchell¹⁾, W. Kohn 和 D. Schrechter²⁾ 曾用氢原子模型的波函数讨论了这个问题, 用

1) *Phys. Rev.* (1954), **96**, 1488.

2) 同上 (1955), **99**, 1903.

变分法求出这些能级。M. A. Lambert¹⁾ 利用实验测定的有效质量的张量发展了这个方法, 它特别适用来计算杂质中心的基态能量。W. Kohn 和 L. M. Luttinger²⁾ 曾用更精确的量子力学方法处理了这个问题。最近 W. Kohn³⁾ 评论过这个问题。

3.3.2 IV 族半导体中其他杂质的能级

对于超额一个或缺少一个以上电子的杂质, 还没有简单的方法去估计杂质的能级。实验证明, 这些施主杂质能级一般距导带较远, 受主杂质的能级距价带也较远。由于它们能被一个以上的电子占据, 这一类的若干杂质可能有一个以上的能级。例如 Au 在 Ge 中可以产生一个在价带上 0.15 电子伏的受主能级, 同时能产生一个在导带下 0.20 电子伏的施主能级。当我们仔细考虑 Si 和 Ge 的特性时, 我们将讨论这种复杂情形 (见 §10.1.8)。有些杂质显然在能带中产生了不易被观察的杂质能级。这种情形可以填隙原子的形式出现, 填隙原子在晶体中的电离能比禁带宽度大或相差不多, 以至在晶体中不可能接受一个多余的电子而形成稳定的负离子。在 Ge 和 Si 中的氢原子就是这类杂质 (见 §10.1.8)。这种行为的另一个例子, 是 Ge 中的少量的 Si 或 Si 中的少量的 Ge, 从这两种元素的外层电子结构很类似来看, 这是不足为奇的。

空位在产生自由电子或自由空穴方面作用很小。他们能形成陷阱, 但如这样, 这些能级距导带或满带都很远。空穴有一聚集在位错处的趋向, 在决定 IV 族半导体中杂质的扩散速度方面, 它们无疑地起到重要的作用。

3.3.3 极性半导体中的杂质

化合物半导体和元素半导体的重要区别之一是起因于这一事

1) *Phys. Rev.* (1955), **97**, 352.

2) 同上 (1955), **97**, 1721.

同上 (1955), **98**, 915.

3) *Solid State Physics*, **2**, 257 (Academic Press Inc., New York, 1957).

实,当它们处于化学纯净状态时,化合物有一种以上的原子,有可能产生偏离正化学计量的组成,这在晶格中产生缺陷。例如,在PbS完整晶体中,Pb原子和S原子的数目完全相同,但已知组成为 $Pb_{1+\delta}S$ 的PbS仍可能是一个均匀的结晶相,其中 δ 是一个分数,其数值可达 10^{-3} 。每一个过剩的Pb原子所起作用如同—施主杂质,它产生一个非常接近于导带的能级。当 δ 是 10^{-3} 时,相当于每立方厘米中超过 10^{19} 施主,这是一个非常大的数值。因此,化合物半导体的提纯比元素半导体更困难得多,这时不仅外来原子必须剔除,并且化合物必须非常接近于正化学计量组成。

在一个有化学计量组成的双原子极性半导体中,正离子空位和负离子空位必须以相等的数目存在。这是晶体电中性条件的一个简单结果。我们用 V_A 代表负离子空位,用 V_C 代表正离子空位。然而,当一种组分以填隙方式过剩时,两种离子的数值就不再保持相等。假如有额外的正离子处于替代的位置,显然必须产生相等数量的负离子空位(见图3.19)。而且,大量过剩的正离子将会填

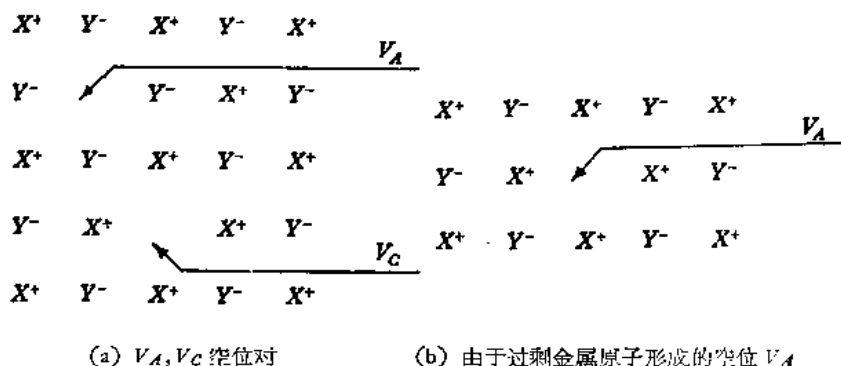


图 3.19 在极性晶体中的负离子和正离子空位

满大多数正离子空位,因之,假如有许多负离子空位,我们可预期只有少数正离子空位。在处于热力学平衡状态时,有关的单位体积的负离子空位数 $[V_A]$ 和单位体积正离子空位数 $[V_C]$ 遵守—质量作用定律类型的规律,它的形式是

$$[V_C][V_A] = K(T), \quad (5)$$

式中 $K(T)$ 是一温度的函数。这个关系式是从下面这个事实得来的：在晶体表面负离子空位可以和一个正离子空位组合，它们可以彼此消灭。然而，这里忽略了双空位的形成；实际上这是会形成的，但一般说来其生成的能量较大，故形成的数量将很小¹⁾。公式(5)是根据一个正离子空位和一个负离子空位的结合而消灭可写成下列化学反应的形式而得来的：

$$V_A + V_C = S + \Delta W, \quad (6)$$

式中 ΔW 是被释放的能量， S 代表表面的一对空的格点。因此，这个反应的化学质量作用方程为

$$\frac{[V_C][V_A]}{[S]} = f(T). \quad (7)$$

当 $[V_A]$ 和 $[V_C]$ 比单位体积的原子数小得多时，因为 $[S]$ 的改变很小，方程(7)可以写成(5)的形式，也可表示成下面形式：

$$[V_A][V_C] = V_s^2, \quad (7a)$$

式中 V_s 是在一个正化学计量的晶体中单位体积内每种空位的数目。因此，如 $[V_A] \gg V_s$ ，则必须 $[V_C] \ll V_s$ ，反过来说也一样。函数 $K(T)$ 的²⁾形式一般可写成

$$K(T) = [F(T)]^2 \exp[-\Delta W/kT], \quad (8)$$

式中 $F(T)$ 是 T 的函数，它比 $\exp[-\Delta W/2kT]$ 变化慢。于是我们有

$$V_s = F(T) \exp[-\Delta W/2kT]. \quad (9)$$

于是，在 ΔW 很大的晶体中，我们有很少的空位；例如对于 InSb (见 §11.2.7) 就出现过这种情况。然而对于 PbS , PbSe , PbTe 等盐，空位显得容易形成(见 §11.6.7)。

现在我们必须更仔细地考虑有一种组分原子过剩时的影响。

1) A. L. G. Rees 得出的用化学平衡公式处理空位方法的全面讨论在 *Chemistry of the Defect Solid State* (Methuen Monographs, 1954) 中，也可看 F. A. Kröger 和 H. J. Vink, *Solid State Physics*, **3**, 307 (Academic Press Inc., New, York, 1956)。

2) 在多数热力学教科书中这类公式的推导。例如，见 R. A. Smith, *Physical Principles of Thermodynamics* [Chapman and Hall, 1952], p. 214。

首先考虑一个双原子离子晶体，其离子为一价。这种晶体一般是离子性导体，例如 NaCl ，我们可拿它作为典型。过剩的 Na 原子被认为占据正常格点的位置。为此它们必须是 Na^+ 离子，而每一个过剩的 Na 原子就会放出一个电子。对每一个过剩的 Na 原子，将会产生一个空位，它在正常状态应该为 Cl^- 离子所占据。这个格点对于完整晶体有一绝对电量等于一个电子电荷的有效正电荷，所以将吸引一个电子。 Na 原子放出的电子被一个负离子空位俘获而形成电荷为 $-e$ 的单位，也就是说，对于完整晶体是一个电中性的单位；这种格点用 V_A^- 表示，图 3.20 中所示即为对于 NaCl 的情形。对于碱金属的卤素化合物，电子的结合能是半个电子伏的数量级，这个带电荷的空位称为 F 中心，由于金属过剩而产生的 F 中心使碱金属卤素化合物染色。在此情形下， F 中心可能俘获第二个电子而形成中心，用 V_A^{2-} 来表示，被称为 F' 中心。假如我们有一个过剩的负离子，例如 Cl^- ，则每个卤素原子必然会放出一个空穴，空穴将被正离子空位俘获而形成中心，用 V_C^+ 表示。

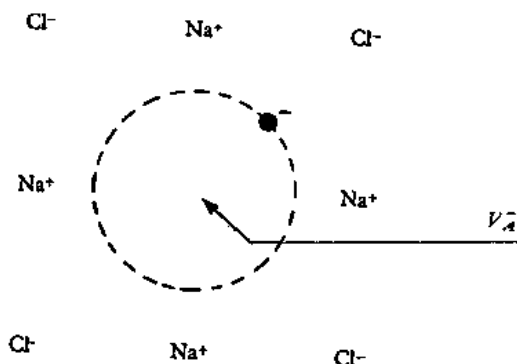


图 3.20 NaCl 中的 V_A^- 或 F 中心

对于某些半导体，我们通常讨论两价的离子，其电子束缚在负离子空位上的束缚能是如此之小，以至除了极低温度下外，电子都被释放而进入导带。例如在 PbS 中，已知每个过剩铅原子在常温时释放一个电子到导带中去。然而假如我们假设 PbS 晶体是由

Pb^{2+} 离子和 S^{2-} 离子组成, 则从每个过剩的 Pb^{2+} 离子的格点给出两个电子. 形成的空位 V_{A} 相对于完整晶体带两个电子电荷. 它可以俘获一个电子进入深能级而形成 V_{A}^- , V_{A}^- 相对于完整晶体带一个电子电荷. 这个空位还可以俘获第二个电子而形成 V_{A}^{2-} . 在常温时, V_{A}^{2-} 中心分离成 V_{A}^- 和一个电子. 同样, 可以有 V_{S}^{2+} 中心和 V_{S}^+ 中心, 当有过剩负离子 (例如, 在 PbS 中 S 过剩) 时, 它们占主要地位, 在这种情形下, 每个过剩 S 原子给出一个自由的带正电的空穴. 但情形并不永远如此. 在 CdS 中, 过剩的 Cd 在室温时给出自由电子, 但过剩的 S 并不给出自由空穴. 这说明要在室温进行电离, 相应于 V_{S}^+ 的受主能级离价带是太远了.

在极性半导体中有不同化学价的离子, 既能产生施主能级, 又能产生受主能级; 例如, 可认为 Bi 以 Bi^{3+} 状态替代式地进入 PbS . 在室温, 每个被取代的 Pb^{2+} 将会给出一个自由电子, 这个自由电子很容易从 Bi^{3+} 离子分离出来. 留下的一个中心 (Bi^{3+}) 相对于完整晶体将带有有效电荷 $+e$. 同样, 可认为 Ag 以 Ag^+ 状态替代式地进入 PbS , 对每一个被取代的 Pb^{2+} 给出一个自由正空穴, 并且每一个 Ag^+ 中心相对于完整晶体将带有电荷 $-e$. 再者, 一个负离子*也可以被取代; 例如, Cl 可认为是以 Cl^- 状态进入 PbS , 每个被取代的 S^{2-} 给出一个自由电子, 并且一个 Cl^- 中心对于完整晶体将带 $+e$ ¹⁾. 这种取代的效应将在 §11.6.7 更仔细地讨论.

3.3.4 III-V 族半导体中的杂质

同样的考虑也可用于化合物, 如 III-V 族半导体, 它主要是共价键结合, 但也有离子性. 一个化学价较高的原子代替了第 V 族原子, 例如在 InSb 中 Te 代替了 Sb , 便在接近于导带处产生施主能级, 据推测, Sb^+ 离子是被一个 Te^{2+} 离子 (Te 有 6 个价电子) 和一个自由电子所代替. 又 Zn 在 InSb 中将给出正空穴. 在此, In^- 离子是被 Zn^{2-} 离子 (Zn 有两个价电子) 和一个正空穴所代替. 假如我们

* 原文为正离子, 应为负离子. ——译者注

1) 见第 67 页引用的 Kröger 和 Vink 的文献.

在 III-V 族半导体中代入第 IV 族元素, 就不清楚它会代替哪一种离子。Ge 在 InSb 中似乎形成浅的施主能级¹⁾, 所以可以断定 Ge 代替了一个 In^+ 离子和一个正空穴。在许多 III-V 族化合物晶格中, 空位的形成能显得很大, 因此有一很强的形成非常接近于化学计量化合物的倾向。对 InSb 尤其如此(见 §11.2.7), 而且这是很好的事, 因为这倾向使得制备纯的单晶非常容易。

3.4 激子

在前面我们讨论电子在完整晶体中的运动时, 忽略了电子相互间的排斥力。进一步的理论论证认可了这一看来颇为武断的忽略²⁾。同样, 我们忽略了正空穴之间的排斥力和电子与空穴之间的吸引力。关于后者是不完全对的, 因为电子-空穴对形成能的相当大一部分就是分离电子-空穴对时抵抗库仑吸引力的能量。电子相互作用引起散射, 当载流子密度很大时, 这种散射可占很重要的地位³⁾。但当自由载流子浓度小时, 电子和空穴间的吸引力引起很有趣的效应。

假如我们应用这样一种概念, 即认为晶体中在电场下运动的自由空穴和自由电子可以被当作粒子看待, 它们各自有一适当的有效质量。我们看到, 电子和空穴能形成具有能级的体系, 并可在晶格中作为一个整体来运动。这种体系称为激子⁴⁾。在某种意义上, 激子相当于晶体中一个原子的激发态, 由于量子力学的共振而传递给邻近的原子⁵⁾。

为了简化起见, 如果我们假设电子和空穴的有效质量 m_e, m_h 是标量, 我们又可以用“氢原子”问题去解两个粒子在它们的库仑引力作用下的运动。假如暂时忽略粒子重心的运动, 则系统的能

1) D. G. Avery, 私人通信。

2) 例如见 D. Pines 的在 *Solid State Physics*, I (Academic Press Inc., New York, 1955) 中的一篇文章。

3) H. Fröhlich 和 S. Doniach, *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 961.

4) J. Frenkel, *Phys. Rev.* (1931), **37**, 17, 1276.

5) G. Wannier, *Phys. Rev.* (1937), **52**, 191.

量是 W_{ex}^n , W_{ex}^n 以两个粒子相隔无穷远时的值为零, 在这里

$$W_{ex}^n = - \left(\frac{m_r}{m} \right) \frac{\varepsilon_0^2 W_H}{\varepsilon^2 n^2}, \quad (10)$$

m_r 是两个粒子的折合质量 $m_e m_h / (m_e + m_h)$. W_H , n 及 ε 与公式(3)中的量有相同的意义, 并且公式(10)可与公式(3)比较. 假如我们令 $m_e = m_h$, 则 $m_r = \frac{1}{2} m_e$, 并且 $W_{ex}^n = - \frac{1}{2} W_n$. 因此,

在 IV 族半导体中的一个处于最低状态的激子的结合能, 和 V 族施主在导带下的深度有同一数量级. 对于 Ge, 我们可预期激子的结合能接近于 0.05 电子伏, 这非常接近于观测值(见 §7.3).

现在我们再比较仔细地考虑能量 W_{ex} 的意义. 假如考虑一个单电子的能级图, 如图 3.15 所示, 最低激发能级是在导带下 W_{ex}^1 的深度, 激发态则在 $\frac{1}{4} W_{ex}^1$, $\frac{1}{9} W_{ex}^1$ 等深度处, …… 事实上有无穷

多的能级, 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 能级变为连续. 这种连续的能级相应于一对未受束缚的电子-空穴对, 因此相当于导带. 这种看法似乎与按布洛赫定理(见 §2.2)得出的结论相矛盾, 按此理论, 认为在完整晶体中价带和导带间没有容许态存在. 当然, 其原因是在以布洛赫定理为基础的论证中, 我们只涉及了单电子, 而激子的引入则相应于高次近似.

我们研究一下完整晶体(其满带和导带间有一有限的能量间距)的第一激发态是什么. 如按电子能量讨论, 晶体的最低能量状态, 即基态, 发生于当所有电子占据了价带, 并完全充满了它, 而导带中没有电子的时候. 假如我们忽略激子, 第一激发态相当于在导带的最低容许状态有一个电子和价带的最高容许状态失去一个电子, 也就是一个自由电子和一个自由空穴具有的有效动能为零. 然而, 显然, 只要电子仍停留在导带中, 并且电子和空穴互相接近而可以处于较低的能量状态存在时, 上述的状态是不稳定的; 这些就是激子状态. 除了基态而外, 最低状态相当于激子处于它的最低能量状态. 所以, 晶体的第一激发态相当于一个激子处于它的

最低状态,并位于“基态”之上一个数值 $\Delta E - |W_{ex}^1|$ 之处.

用单电子的图象不能严格而正确地表示激子的能级,因为它牵涉了一个电子和一个空穴.但有时仍这样处理,如图 3.21 所示.

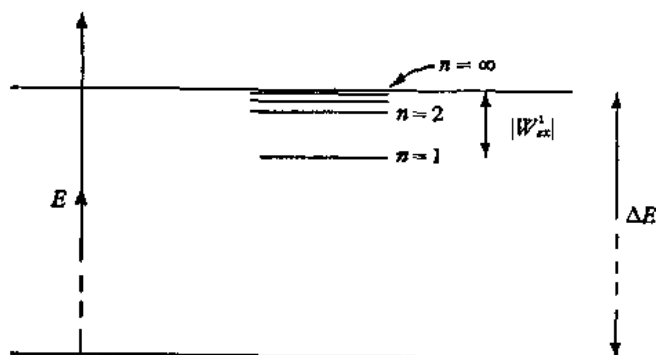


图 3.21 激子能级

此外,至今我们仍忽略了激子的重心运动.这重心运动可用如下形式的波函数表示.

$$\psi(\mathbf{R}) = \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R})], \quad (11)$$

式中 $\mathbf{R}$ 是重心的位置矢量, $\mathbf{K}$ 是一个与重心运动有关的动量矢量, 这和电子的准动量 $\mathbf{k}$ 类似. 对于数值小的 $\mathbf{K}$, 激子的动能 W_{ex}^0 为

$$W_{ex}^0 = \hbar^2 |\mathbf{K}|^2 / 8\pi^2 M, \quad (12)$$

式中 $M = m_e + m_h$. 所以当我们计入重心运动时, 每个激子的能级扩展而成为能带, 激子的能量可和电子一样在一个图中画成 $\mathbf{K}$ 的函数. $\mathbf{K}$ 也可以和 $\mathbf{k}$ 一样用晶格的周期性来加以限制. 所以, 严格地说, 我们说激子能带比说激子能级更合适些. 然而, 当因吸收辐射的单个量子而产生激子时, 动量守恒要求所形成的激子有很小的动量, 因为量子的动量是很小的. 因此, 有时可认为激子具有数值为 W_{ex} 中之一的能量. 我们将看出, 这种情况只有在满带顶和导带底相应于同一准动量时, 即两者都处于 $\mathbf{k} = 0$ 时才成立. 这对于 Ge 和 Si 并不成立(见 §7.3). 在简单的情况下, 固体的吸收谱包含一系列谱线, 第一条线相应于由 $\hbar\nu = \Delta E - |W_{ex}^1|$ 得出的频率 ν , 并且趋于由 $\hbar\nu = \Delta E$ 确定的极限频率 ν (见图 3.22).

在这个极限之上,由于跃迁牵涉到把一个电子由满带迁移到导带,故变为连续的吸收。由于品格振动和结构缺陷,激子的吸收线将会变宽些,并可能和连续带合并。R. Peierls¹⁾ 在用更一般的方法讨论固体的激发态时,也曾得到过这种形式的吸收谱。关于激子形成的主要的实验证据,是从观察主吸收带长波限附近的吸收得到的(见图 3.22),这个吸收在极低温度时不会引起自由载流子的产生。在高温时,激子可以热激发分解为自由电子和空穴。大多数的证据来自对碱金属的卤化物的观察,它们曾由 N. F. Mott 和 R. W. Gurney²⁾ 讨论过。在半导体中仅有少数的例子观察到可以解释为是由于激子所致的线状吸收谱。E. F. Gross³⁾ 曾评论了一直到 1955 年的实验工作(用英文)。

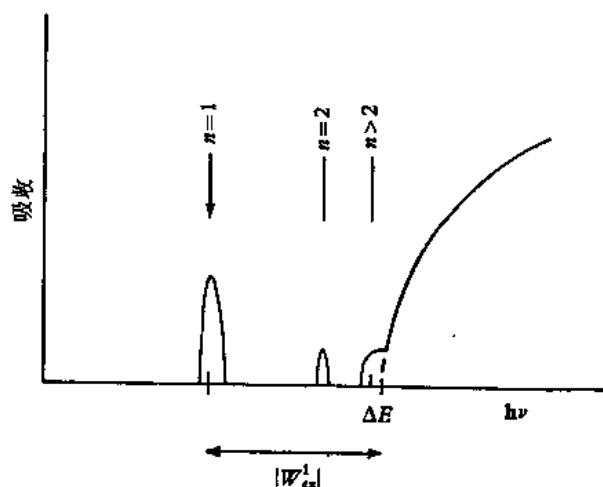


图 3.22 晶体吸收谱的理论形式

在许多禁带宽度很大的化合物中曾观察到线状吸收光谱⁴⁾,例如 CdS, HgI₂, PbI₂, CdI₂. 对于更典型的半导体,仅有 Ge 和 Cu₂O

1) *Ann. Phys.* (1932), **13**, 905.

2) *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Oxford University Press, 1940), ch. 5. 也见 L. Apker 和 E. Taft, *Phys. Rev.* (1950), **79**, 964.

3) *Nuovo Cim. (Supplement)* (1956), **3**, 672.

4) 例如见 E. F. Gross 和 A. Kaplanski, *Zh. Tekh. Fiz.* (1955), **25**, 2061.

是被仔细证实过的例子（见 §7.3）。 Cu_2O 的线状光谱曾被 J. H. Apfel, L. N. Hadley¹⁾, E. F. Gross 和 B. P. Zakharchenya²⁾ 和 S. Nikitine³⁾ 观察过，并用激子来解释。曾一度认为在 Ge 和 Si 中应该有观察到激子线状谱的好机会，因为它们能制成很完整和很纯净的单晶。这些线状谱之所以不易观察的理由，只有当材料的能带结构了解之后才能清楚。在此，我们知其价带的极大值和导带的极小值并不发生在同一 k 值，以上简单的假设并不成立。在这种情形下可以证明，由于激子的形成而引起的吸收可采取吸收带的形式。对于 Si 和 Ge 中的这种激子带，曾为 G. G. Macfarlane, T. P. Maclean, J. E. Quarrington 和 V. Roberts⁴⁾ 所观察到。它们的性质将推迟到 §7.3 中全盘讨论。

G. G. Macfarlane, T. P. Maclean, J. E. Quarrington, V. Roberts⁵⁾ 以及 S. Zwerdling, Laura M. Roth 和 B. Lax⁶⁾（见 §7.2.2 和 §7.2.3）曾观察到和直接（竖直）跃迁有关的锗的线状光谱。在讨论杂质的一节中来讨论激子也许有些不合乎逻辑，因为激子是主体晶体的特性，和不完整性的存在无关。但激子能级的某些性质和杂质能级相似，并且把这两种情形进行比较是有趣的，特别是，两者都引起出现在禁带中的能级。

1) *Phys. Rev.* (1955), **100**, 1689.

2) *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.* (1953), **90**, 745.

3) *J. Phys. Radium* (1956), **17**, 817.

4) *Phys. Rev.* (1957), **108**, 1377; (1958), **111**, 1245.

5) *Proc. Phys. Soc.* (1958), **71**, 863.

6) *Phys. Rev.* (1958), **109**, 2207.

第四章 热平衡中的载流子浓度

4.1 电子在各能级中的分布

上两章中我们讨论了在半导体晶体中电子可能占据的各个能级。在大多数问题中，我们可以不考虑比价带深的那些能级。然而对于某些问题，例如在 X 射线的吸收问题上，就必须考虑这些深的能级。可是在我们将要讨论的所有问题中，这些低能级可以认为是全被电子填满着的，因而可以忽略不计。事实上，只有价带中较高的能级，导带中较低的能级，以及由于杂质引起的任何中间能级，才有重要意义。我们的问题是要考虑所有那些电子，它们在对应于绝对零度的最低能量情况下应正常地占据价带和任何杂质能级；并要看一看对于绝对温度的任何值 T ，它们是如何分布在各种不同的能级上的。为了解决这个问题，必须采用统计力学中的一个基本方程，它给出任意一个能级被一个电子占据的几率的表达式。令 E 代表某一特定能级的能量，它从某一任意但固定的能量基点算起，则这个能级被一个电子占据的几率 $P_e(E)$ 为

$$P_e(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1}, \quad (1)$$

E_F 是一个常数，它是由令预期的电子总数和实际包含的电子总数相等而决定的。方程(1)中的函数给出所谓费米-狄拉克分布，它只对遵从泡利¹⁾原理的粒子(如电子)才适用。方程(1)又可以写成下列形式：

$$P_e(E) = f[(E - E_F)/kT], \quad (1a)$$

1) 费米-狄拉克函数在所有量子统计力学的优秀教科书中都有推导。简短而精辟的说明可参看 E. 薛定谔，统计热力学(科学出版社，1964)，第七章。

其中

$$f(x) = 1/(e^x + 1). \quad (2)$$

函数 $f(x)$ 叫做费米-狄拉克函数, 在图 4.1 中被作为 x 的函数表示出来。在推导出方程(1)时, 假定了每一个能级都是非简并化的。如果一个能级具有简并度 g , 并且一个简并能级被电子占据了并不影响其他简并能级的占据, 则我们应有

$$P_e(E) = gf[(E - E_F)/kT]. \quad (3)$$

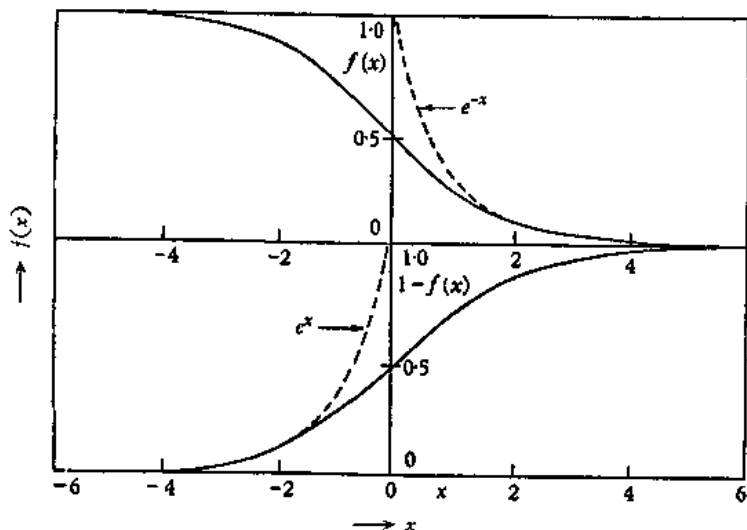


图 4.1 费米-狄拉克函数 $f(x)$ (虚线表示 e^x 函数及 e^{-x} 函数)

如果我们将这组能级看作 g 个非常靠近的分开的能级, 立即可以得到(3)式。完整晶体中电子的容许能级就是属于这种类型; 每一能级可以认为是双重简并的, 这对应于自旋的两个容许值。一个这样的能级被具有某一自旋的电子占据后并不妨碍这个能级被另一个具有相反自旋的电子占据, 但是不容许具有相同自旋的另一个电子去占据。可是, 当我们考虑杂质能级时, 我们就必须考虑这样的简并的能级: 它被一个电子占据后就根本不再容许第二个电子占据。

可以看出, 函数 $f(x)$ 具有如下的性质: 如果 x 很大而且是正

的, 则 $f(x)$ 很小, 因此如果 $(E - E_F) \gg kT$, 则能级 E 被占据的几率是很小的。但是, 如果 x 很大而且是负的, 则 $f(x) \approx 1$, 因而如果 $(E - E_F) \ll -kT$, 则这个能级几乎肯定是被占据的。我们还可以注意到 $f(0) = \frac{1}{2}$, 因此如果 $E = E_F$, 则 $P_e(E) = \frac{1}{2}$ 。如果

有一个容许能级为 $E = E_F$, 则它被占据或者空着有相同的几率。总而言之, 所有 $E > E_F$ 的能级空着的可能性大于被占据的可能性, 而所有 $E < E_F$ 的能级被占据的可能性大于空着的可能性。对应于 E_F 的能级叫做费米能级, 它的上述性质就可用作 E_F 的定义。实际上 E_F 是和热力学势联系着的, 因而对于一个由几个不同“相”组成的系统而言, 例如两块不同的半导体相接触, E_F 是一个常数(参看前引文献)。对于大而正的 x 值, 函数 $f(x)$ 近似地等于 e^{-x} ; 因而, 当 $(E - E_F) \gg kT$ 时, 我们有

$$P_e(E) = \exp[-(E - E_F)/kT] = A \exp[-E/kT], \quad (4)$$

式中 A 是一个归一化常数。方程(4)正是未采用泡利原理的经典统计力学所给出的 $P_e(E)$ 值。由此可见, 当 E 值使 $(E - E_F)$ 稍微大于 kT 时, 费米-狄拉克统计就趋近于经典统计。在这种情况下, 这个系统就叫做非简并化的。

一个能级未被电子占据的几率显然是

$$P_h(E) = 1 - P_e(E) = \frac{1}{\exp[(E_F - E)/kT] + 1}. \quad (5)$$

函数 $P_h(E)$ 给出一个能级被正空穴占据的几率, 由此我们再次看出正空穴和电子的相似性, 只要我们对于电子和空穴的能量采取相反的度量方向。当 $(E - E_F) \ll -kT$ 时, 我们有

$$P_h(E) \approx \exp[(E - E_F)/kT].$$

4.2 本征半导体

现在让我们应用上节的方程来确定本征半导体中电子的分布。本征半导体的禁带宽度为 ΔE , 在禁带中不含杂质能级。我们选择导带中最低容许能级的能量作为能量的零点。令 $N_c(E)dE$

为单位体积中容许能量值处于导带中 E 到 $E + dE$ 之间的能级数目。类似地, $N_v(E)dE$ 是对价带定义的相应的数目。于是, 导带中能量在 E 和 $E + dE$ 之间的电子数为

$$n(E)dE = 2N_c(E)P_c(E)dE, \quad (6)$$

其中包含因子 2 是由于考虑了每一能级的自旋简并, 也就是说, 自旋相反的两个电子可以占据同一能级。单位体积中导带里的电子总数由

$$n_i = 2 \int_0^{E_i} N_c(E)P_c(E)dE \quad (7)$$

给出, 其中 E_i 是和导带顶对应的能量。同样地, 价带中占据 E 和 $E + dE$ 之间的电子能级的空穴数目(单位体积)为

$$p(E)dE = 2N_v(E)P_h(E)dE. \quad (8)$$

价带中总的空穴数(单位体积) p_i 由

$$p_i = 2 \int_{E_b}^{-\Delta E} N_v(E)P_h(E)dE \quad (9)$$

给出, 其中 E_b 是和价带底对应的能量。对于本征半导体来说, 导带中的电子总数必须和价带中的空穴总数相等, 因为它们总是成对地产生或消灭的, 因而 $n_i = p_i$ 。这个关系式决定了费米能量 E_F , 从而也决定了几率函数 $P_c(E)$ 和 $P_h(E)$ 。

如想进一步计算, 就必须知道函数 $N_c(E)$ 及 $N_v(E)$ 的形式。让我们首先考虑最简单的半导体, 它的导带具有球面对称性并且只有一个极小值, 因而只有一个标量电子有效质量 m_c ; 同样, 在价带中也只有一个具有球对称的极大值, 其空穴有效质量为 m_h , 这和 §2.3 中所讨论的一样。按照 §2.3 中的(47)式, 若 E 和 $(-\Delta E - E)$ 的值都不大, 我们分别有

$$N_c(E)dE = 2\pi(2m_c)^{3/2}h^{-3}E^{1/2}dE, \quad (10)$$

$$N_v(E)dE = 2\pi(2m_h)^{3/2}h^{-3}(-\Delta E - E)^{1/2}dE. \quad (11)$$

很明显, 由于物理的原因, 如果 $\Delta E/kT$ 很大的话, 则导带和价带中的能级分别被电子和空穴占据的几率将是很小的。因此, 为了确定 E_F , 我们假定在导带和价带中都存在非简并情况, 然后考察这个假定能够成立的条件。将(10)式中 $N_c(E)$ 的值代入(7)式,

我们得到

$$n_i = 4\pi(2m_c)^{3/2}h^{-3} \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2}dE}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1}. \quad (12)$$

在这个式子中,我们已作了一些近似。我们假定了(10)式对所有 E 值都有效,而这个假定只有在 $(E - E_F) \gg kT$,以致只有较小的 E 值才对积分有显著贡献时,才能被证明为正确。由于同样的理由,我们已将上限延伸到 $+\infty$ 。同样地,我们得到

$$p_i = 4\pi(2m_h)^{3/2}h^{-3} \int_{-\infty}^{-\Delta E} \frac{(-\Delta E - E)^{1/2}dE}{\exp[(E_F - E)/kT] + 1}. \quad (13)$$

现在我们可以近似地将(12)及(13)式中的费米-狄拉克函数用指数函数来代替,因为我们假定在(12)中 $(E - E_F)/kT \gg 1$,在(13)中 $(E_F - E)/kT \gg 1$ 。

设在(12)中令 $x = E/kT$, 则

$$n_i = 4\pi(2m_c)^{3/2}h^{-3}(kT)^{3/2}\exp(E_F/kT) \int_0^{\infty} x^{1/2}e^{-x}dx, \quad (14)$$

$$= 2(2\pi m_c kT/h^2)^{3/2}\exp[E_F/kT], \quad (15)$$

$$= N_c \exp[E_F/kT]. \quad (15a)$$

同样,在(13)中令 $x = (-\Delta E - E)/kT$, 我们有

$$p_i = 4\pi(2m_h)^{3/2}h^{-3}(kT)^{3/2}\exp[-(E_F + \Delta E)/kT] \int_0^{\infty} x^{1/2}e^{-x}dx$$

$$= 2(2\pi m_h kT/h^2)^{3/2}\exp[-(E_F + \Delta E)/kT], \quad (16)$$

$$= N_v \exp[-(E_F + \Delta E)/kT]. \quad (16a)$$

令 p_i 和 n_i 相等,我们得

$$m_c^{3/2}\exp[E_F/kT] = m_h^{3/2}\exp[-(E_F + \Delta E)/kT],$$

或

$$E_F = -\frac{\Delta E}{2} + \frac{3}{4}kT \ln\left(\frac{m_h}{m_c}\right). \quad (17)$$

如果 $m_h = m_c$, 费米能级刚好处于价带和导带的中间,而且对于大多数半导体,在通常温度下和中间的偏离是很小的。然而,对于有

* 原文令 $x = \frac{E - E_F}{kT}$, 恐有誤。——译者注

些半导体,例如 InSb, $m_h/m_e \approx 20$, $\Delta E \approx 0.2$ 电子伏,在室温下 ($kT \approx 0.025$ 电子伏)费米能级将移近导带。

将(17)式中的 E_F 值代入(15)式,则得

$$n_i = p_i = 2(2\pi kT/h^2)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp[-\Delta E/2kT]. \quad (18)$$

如果将 h 及 k 的数值代入(18),则可将(18)式写成

$$n_i = p_i = 4.82 \times 10^{15} T^{3/2} \left(\frac{m_e m_h}{m^2} \right)^{3/4} \exp[-\Delta E/2kT] \text{厘米}^{-3}. \quad (18a)$$

在图 4.4 中画出了锗的 n_i 和 $1/T$ 的函数关系 [曲线(1)], 由此得到 $\Delta E \approx 0.785$ 电子伏 (见 §10.1.3). 可以看出,在对数图中 n_i 随 $1/T$ 的变化是很象直线性的。实际上微小的曲率是存在的,那是由因子 $T^{3/2}$ 而来的,但在图 4.4 的尺度上简直看不出来。在这个例子中,对导带而言, $(E - E_F) > 15kT$, 而对价带而言,则 $(E_F - E) > 15kT$, 因此非简并近似是很恰当的。

如果上面我们所做的指数近似不允许时,则 n_i 可以写成下式:

$$n_i = 4\pi(2m_e kT/h^2)^{3/2} F_{1/2}[E_F/kT], \quad (19)$$

其中函数 $F_n(\zeta)$ 由下列积分定义:

$$F_n(\zeta) = \int_0^\infty \frac{x^n dx}{\exp[(x - \zeta)] + 1}.$$

这些函数曾被 J. McDougall 和 E. C. Stoner¹⁾ 计算并列成表 (对于 n 为小的半整数的情形)。

同样可得

$$p_i = 4\pi(2m_h kT/h^2)^{3/2} F_{1/2}[-(E_F + \Delta E)/kT]. \quad (20)$$

因此费米能 E_F 可由下式确定:

$$m_e^{3/2} F_{1/2}[E_F/kT] = m_h^{3/2} F_{1/2}[-(E_F + \Delta E)/kT]. \quad (21)$$

一般说来,这个方程必须用数值计算法求解。当 $\zeta > 5$ 时,函数 $F_{1/2}(\zeta)$ 近似地等于 $\frac{2}{3} \zeta^{3/2}$, 这系统便称为完全简并,但这情况只适

1) *Phil. Trans. A* (1938), **237**, 67.

用于金属，并不适用于正常的半导体。当 ζ 很大而且是负值时， $F_{1/2}(\zeta)$ 近似等于 $\frac{1}{2} \pi^{1/2} e^{\zeta}$ ，则我们得到非简并的情况。W. Ehrenberg¹⁾ 曾提出下列近似式：

$$F_{1/2}(\zeta) = 2\pi^{1/2} e^{\zeta} / (4 + e^{\zeta}). \quad (22)$$

分别采用指数近似，Ehrenberg 近似以及用 (19) 的准确式子所计算得到的 n_i/N_c 值，都作为 E_F/kT 的函数画在图 4.2 中。可以看出，当 $E_F/kT < -1$ ，也就是只要费米能级在导带下面距离导带底至少是 kT ，因而对应于 $n < 0.4N_c$ 的范围内，经典近似实际上是相当好的。对于较大的 n 值，则简并化将引起很大的差别。可以看出，Ehrenberg 近似一直到 $E_F/kT = 2$ 都是适用的。

如想计算 N_c 及 N_v 的准确数值[见公式(15a)及(16a)]，必须

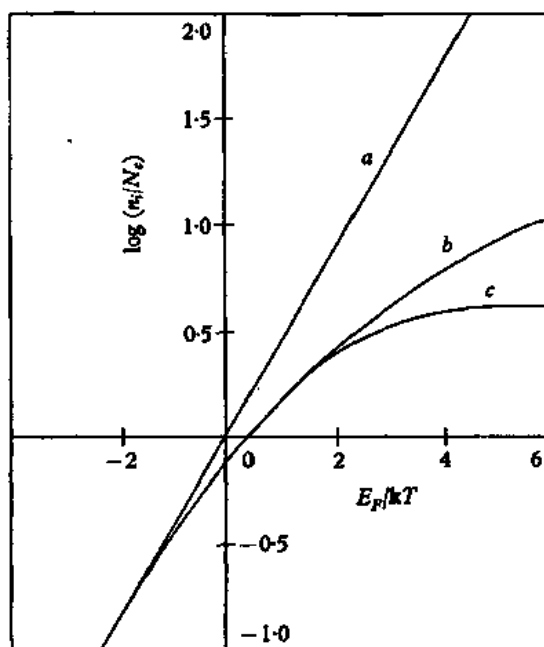


图 4.2 导带中电子浓度作为 E_F/kT 的函数的准确值和近似值。
(a) 经典近似；(b) 准确值；(c) Ehrenberg 近似值

1) *Proc. Phys. Soc. A* (1950), **63**, 75.

先有关于量 m_c 及 m_h 的数据, 但后者对于大多数半导体是不知道的。然而, 当知道了 ΔE 以后, n_i 及 p_i 的数量级是可以确定的。

或者, 我们也可以利用 n_i 的变化来确定 ΔE 。最简单的办法当然是观察本征电导率随温度的变化。假如 ΔE 相当大, 则电导率变化的绝大部分来自载流子数目的变化。因此, 假设电导率 σ 是和 n_i 成正比的(因为 $n_i = p_i$), 如果作 $\ln \sigma$ 对 $1/T$ 的函数图, 从(16)式可以看出, 我们将获得一条直线(如果忽略 $T^{3/2}$ 项的影响), 其斜率是 $\Delta E/2k$ 。这方法曾被广泛地采用, 但是如果不加鉴别地滥用也会发生混乱。例如, 我们必须能够肯定所观察到的的确是本征导电, 而这并不是毫无困难的。在 §9.2 中我们还要仔细地讨论各种测定 ΔE 的方法。

如果导带中有若干个等价的极小值或价带中有若干个等价的极大值, 如象 §2.3 中所讨论过的那样, 则对这些极值都要加以积分。每一个积分都给出同样的贡献, 因此我们将(15)式中的 n_i 值乘以导带的极小值的个数 M_c 。同样地, (16)式的 p_i 也必须乘以价带中极大值的个数 M_v 。在这种情况下, 通常在 k 空间中不再有球对称。假如导带中电子的有效质量张量可以写成对角线形式, 从而等能面是旋转椭球, 电子有效质量为 m_L 和 m_T , 则我们可以采用 §2.3 中的方程(48)作为 $N(E)$ 。根据适当的比较, 可以看出(15)式变成

$$n_i = 2m_L^{1/2}m_T M_c h^{-3} (2\pi kT)^{3/2} \exp[E_F/kT]. \quad (23)$$

我们可以将(23)式写成和(15)式相同的形式, 为此只要引进一个电子的“状态密度”有效质量 m_{dc} :

$$m_{dc}^3 = m_L m_T^2. \quad (24)$$

如果在 $k=0$ 处的价带是简并的(锗和硅就是如此), 则等能面就变得非常复杂, 因此精确的计算是颇为冗繁的¹⁾。然而, 假如我们近似地以两个具有有效质量 m_{h1} 及 m_{h2} 的球面等能面来代替实际的等能面, 则计算仍不难进行。我们只要对和每一个面对应

1) B. Lax 和 J. G. Mavroides 曾对 Ge 和 Si 作了这样的计算, 见 *Phys. Rev.* (1955), **100**, 1650.

的各个状态分别积分,就可以得到

$$p_i = 2(m_{h1}^{3/2} + m_{h2}^{3/2})h^{-3}(2\pi kT)^{3/2} \exp[-(\Delta E + E_F)/kT]. \quad (25)$$

于是,“状态密度”有效质量由 $m_{dh}^{3/2} = m_{h1}^{3/2} + m_{h2}^{3/2}$ 给定. 在任何情形下,费米能量 E_F 都是象前面所说的那样令 n_i 和 p_i 相等而得到.

因为(15)和(23)式都可以写成(15a)式的形式:

$$n_i = N_c \exp[E_F/kT], \quad (26)$$

在这种近似下,导带可以认为是一个位于导带底部的单能级,它具有简并度 N_c . 这个结果是很自然的,只要我们在公式(3)的近似中令 $E = 0$, 并且 $-E_F \gg kT$, 就可以看出. 在这种情形下,占据 $E = 0$ 的简并能级的平均电子数目是 $g \exp[E_F/kT]$, 而由(26)式可见 $g = N_c$. 同样地,公式(16)或(25)可以写成

$$p_i = N_v \exp[-(\Delta E + E_F)/kT]. \quad (26a)$$

由此,价带可以看作是在 $E = -\Delta E$ 处的一个简并的单能级,它具有简并度 N_v . 因为对于本征半导体必须有 $n_i = p_i$, 在非简并的条件下,于是有

$$n_i^2 = N_c N_v \exp[-\Delta E/kT]. \quad (27)$$

用 N_c 和 N_v 来表示,费米能级就由下式确定:

$$E_F = -\frac{1}{2}\Delta E + \frac{1}{2}kT \ln(N_v/N_c). \quad (28)$$

4.3 有杂质能级的半导体

现在我们要考虑在价带和导带之间可能存在的杂质能级,这时我们立刻便会遇到一个困难. 在写出一个杂质能级上的电子数目的表达式时,我们必须考虑这样一个事实: 虽然自旋许可有两个值,但是能级不能认为是双重简并的,原因是在某一能级上有了一个电子后就阻止另一个电子来占据这个能级. 如此可以发生许多不同的情况,我们将仔细地讨论其中的一些. 我们可以注意到,在 §4.2 中求得导带中电子数目所采用的分析方法在这里仍然适用,只要费米级在导带底之下并且和导带底的距离大于(例如) $2kT$, 因而这个带中的电子是非简并的. 于是,导带中的电子浓度

n 仍旧由公式(15a)给出:

$$n = N_c \exp[E_F/kT], \quad (29)$$

但是 E_F 不再由(28)式或者和它等价的式子给定, 而是依赖于杂质浓度。同样地, 假如价带中空穴浓度是非简并的, 则价带中的空穴浓度 p 由下式表示:

$$p = N_v \exp[-(E_F + \Delta E)/kT]. \quad (30)$$

因此, 在非简并的情况下, 我们仍得到下列的关系:

$$np = N_c N_v \exp[-\Delta E/kT] = n_i^2 \quad (31)$$

(可以和(27)式比较)。这是一个最重要的方程, 它表示乘积 np 和杂质的浓度或分布是无关的, 只要分别在导带和价带中形成的电子和空穴浓度不是简并化的。

可以用另一个有启发性的但较简单的方法得到(31)式。假如我们把电子(e)和空穴(h)的结合看作是形成晶体中一个正常原子或离子(N)的化学反应, 则我们可以将此反应写成



式中(N)代表晶体中的原子或离子数。质量作用定律给出[参看§1.3.1 公式(2)及(3)]

$$np = K(T), \quad (33)$$

其中 $K(T)$ 具有 $[F(T)]^2 \exp[-\Delta E/kT]$ 的形式, 而 $F(T)$ 是一个 T 的缓变函数。公式(33)和(31)是等价的, 后者给出 $F(T)$ 的函数形式。如果我们知道了导带中的电子数目, 我们立刻就能看出半导体是否是简并的。例如, 当 $T = 300^\circ\text{K}$ 时, 假如 $m_e \approx m_h \approx m$, 则 N_c 近似等于 2.5×10^{19} 厘米⁻³。由此, 假如 n 的值小于 10^{19} 厘米⁻³, 我们将有 $E_F < -2kT$; 反之, 如果 n 的值接近于 2×10^{19} 厘米⁻³, 则将有 $E_F > -2kT$, 因而非简并的近似便不适用, 于是导带中的电子变成是简并化的。如果 $m_e \ll m$ (例如 InSb), 导带中的电子甚至在浓度 n 很小时就成为简并化的了。

在处理比较复杂的情形之前, 我们先讨论一种简单的情形: 一块半导体在单位体积内含有 N_d 个施主, 施主能级刚好位于导带底下面, 杂质的电离能是 ϵ_s , 它比禁带宽度要小得多。我们已经看

到,这种能级是很普遍的,例如,在锗中 $\varepsilon_n \approx 0.01$ 电子伏,而 $\Delta E \approx 0.75$ 电子伏。我们可假定费米能级在导带下面离导带底很远,也就是说, $E_F \ll -kT$ 。在这种情形下,基本上所有的杂质都电离了,因而在导带中产生了自由电子,首先让我们估计一下当这条件严重地违反时杂质究竟有多少? 先假定 $N_d \gg n_i$, 因此我们可以忽略本征电子,即从价带激发出来的电子。于是我们就有 $n = N_d$ 。在这种情形下,导带中的电子数并不显著地随温度变化,我们就得到所谓饱和杂质电导,这种半导体就称为 n 型非本征半导体。

在这情形下的费米能级是由下式给出的:

$$n = N_d = N_c \exp[E_F/kT],$$

即

$$E_F = kT \ln(N_d/N_c). \quad (34)$$

公式(34)只有在 $E_F < -kT$, 也就是说,只有在 N_d 大致小于 $\frac{1}{2}N_c$ 时才是良好的近似。对 $T = 300^\circ\text{K}$ 下的锗而言, N_d 必须小于 10^{19} 厘米⁻³, 但如果 $N_d < 10^{14}$ 厘米⁻³, 则本征电子就不再可以忽略。由此可见,在室温时能够满足饱和杂质电导条件的 N_d 的范围是很大的。

从公式(34)又可以看出,当 N_d 增加时,费米能级将从禁带中点附近上升,直到 N_d 接近于 N_c 时,费米能级趋近于导带底,并与后者相距数量级为 kT 。当 $N_d \geq N_c$ 时,导带中的电子将成为简并的,此时就必须用类似于公式(21)的方程来确定费米能级的位置,而半导体也就表现出金属的性质。

现在来研究一下比较一般的情形,即 N_d 和 n_i 的数量级相同,但 $N_d \ll N_c$ 的情形。很明显的,如果 $\Delta E \gg kT$, 则费米能级将远离导带底很远,因而我们可以假定所有的杂质都是电离了的。于是 n 和 p 之间将有一个很简单的关系

$$n - p = N_d, \quad (35)$$

这也表示了电中性条件。上式和公式(31)联合起来,就可以分别将 n 和 p 用 n_i 和 N_d 表示出来,即

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{1}{2} N_d [1 + (1 + 4n_i^2/N_d^2)^{1/2}], \\ p &= \frac{2n_i^2}{N_d} [1 + (1 + 4n_i^2/N_d^2)^{1/2}]^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

假如 $N_d \gg n_i$, 但同时 $N_d < N_c$, 则近似地有

$$\left. \begin{aligned} n &= N_d + n_i^2/N_d, \\ p &= n_i^2/N_d. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

我们注意到, 在这种情形下, 空穴数比在本征情形下的要小得多 (小 n_i/N_d 倍). 例如, 设 $n_i = 2.37 \times 10^{13}$ 厘米⁻³ (相应于锗的情形), 同时 $N_d \approx 10^{16}$ 厘米⁻³, 则 $n \approx 10^{16}$ 厘米⁻³, $p \approx 5.6 \times 10^{10}$ 厘米⁻³. 在这种情形下, 电子就称为多数载流子, 而空穴则称为少数载流子. 虽然少数载流子密度可以比多数载流子密度小得多, 少数载流子仍是非常重要的. 另一方面, 如果 $N_d \ll n_i$, 则近似地有

$$\left. \begin{aligned} n &= n_i + \frac{1}{2} N_d, \\ p &= n_i - \frac{1}{2} N_d. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

现在假定单位体积内有 N_a 个受主杂质, 而不是施主杂质, 它们的能级刚好处于价带的上面. 我们仍假定费米能级在价带顶上面而且距离至少是几倍于 kT . 于是所有的受主都被电子所占据, 也就是说“电离”了, 由此在价带中留下大约 N_a 个自由空穴, 此时我们有

$$p = N_a = N_v \exp [-(\Delta E + E_F)/kT]. \quad (39)$$

如果 N_a/N_v 大致不小于 $\frac{1}{2}$, 则(39)式只是很近似地适用. 然而,

可以看出, 当 N_a 从零增加到接近于 N_v 时, 费米能级将从禁带中点附近下降, 最后将趋近于价带.

显然, 这时将有和(35)式类似的公式

$$p - n = N_a. \quad (40)$$

将(40)式和(31)式联合起来, 即得

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{2n_i^2}{N_a} [1 + (1 + 4n_i^2/N_a^2)^{1/2}]^{-1}, \\ p &= \frac{1}{2} N_a [1 + (1 + 4n_i^2/N_a^2)^{1/2}]. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

假如 $N_a \gg n_i$, 我们再近似地得到

$$\left. \begin{aligned} n &= n_i^2/N_a, \\ p &= N_a + n_i^2/N_a. \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

如果 $n_i \gg N_a$, 则近似地有

$$\left. \begin{aligned} n &= n_i - \frac{1}{2} N_a, \\ p &= n_i + \frac{1}{2} N_a. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

现在我们假设同时存在着施主和受主。先假定 $(N_d - N_a)^2 \gg n_i^2$ 。当 $N_a = 0$ 时, 费米能级将处于禁带中点以上很高的位置。加入受主后受主将有很大的几率被电子占据, 即被“电离”, 因为受主能级远在费米能级之下。填充受主能级的电子必定来自施主能级 (或者来自导带), 每一个受主接受一个电子。因为费米能级还是很高的, 所以自由空穴的数目是不大的。有效施主数目等于 $N_d - N_a$, 而费米能级由下式给出:

$$n = N_d - N_a = N_c \exp[E_F/kT]. \quad (44)$$

然而, 当 N_a 增加而接近于 N_d 时, 受主将和施主中和, 则费米能级将移向趋近于本征的位置。当 $N_a > N_d$ 时, 我们同样将有 $N_a - N_d$ 个有效受主, 所有从施主来的电子填充了受主, 费米能级向下移动接近于价带。图 4.3 表示了费米能级随浓度变化而改变的情况, 曲线的实际形状则依赖于温度。图 4.4 则表示对于不同的 $N_d - N_a$ 值而得出的各种不同的 n 及 p 的曲线, 两者都是对锗而言的。

直到现在, 我们假定了施主和受主能级分别和导带及价带很靠近, 但是实际上它们和导带底及价带顶是分别隔开着的, 相距分别为 ϵ_d 和 ϵ_a 。当 ϵ_d 和 ϵ_a 很小时, 则除了在极低温, 或者 $|N_d - N_a| > N_c$ 或 N_v 以外, 所有的杂质都是电离了的。现在我们必须

考虑一个非常重要的情形,即当温度很低以致杂质不能全部电离,并且也要考虑施主及受主能级分别和导带及价带的距离不是比

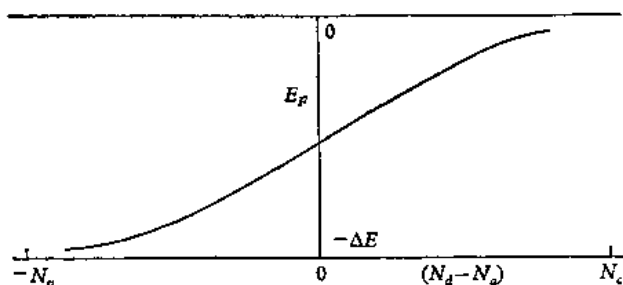


图 4.3 费米级的位置作为施主和受主浓度的函数

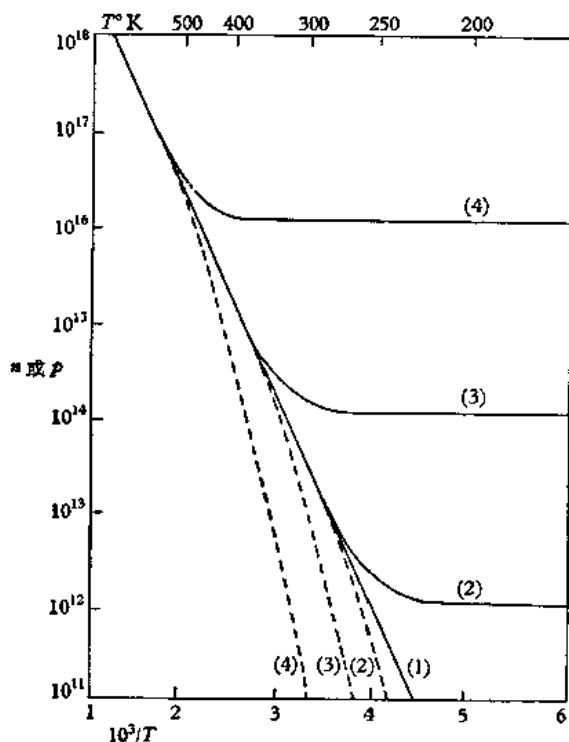


图 4.4 Gc 的 n 和 p 随温度的变化(实线是 n , 虚线是 p).
(1) $N_d - N_a = 0$ (本征线); (2) $N_d - N_a = 10^{12}$ 厘米 $^{-3}$;
(3) $N_d - N_a = 10^{14}$ 厘米 $^{-3}$; (4) $N_d - N_a = 10^{16}$ 厘米 $^{-3}$

ΔE 小很多的情形。为了处理这个较复杂的情况，我们必须考虑能级的简并化。

假如每一能级可以接受两个自旋各不相同的电子，则它被任一自旋的电子所占据的几率由公式(1)给定，其中 E 被 $-\varepsilon_d$ 或 $-\Delta E + \varepsilon_d$ 代替。在施主能级上的平均电子数为

$$n_d = \frac{2N_d}{\exp[(-\varepsilon_d - E_F)/kT] + 1} \quad (45)$$

但是这样的情况对于半导体中的施主和受主是很少出现的。较普遍的是下面两种情况：

(i) 一个杂质能级可以接受具有任一自旋的一个电子，或者不能接受电子。

(ii) 一个杂质能级可以有两个成对的电子，或任一自旋的一个电子。这种情况也可以用空穴来表示成情况(i)的形式。

当情况(i)适用时可以证明能级被任一自旋的电子占据的几率为

$$P(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (46)$$

情况(i)适用于 IV 族半导体中的具有五个价电子的 V 族施主。四个电子在价键中具有成对的自旋，它们成束缚状态，而第五个电子则可以取任一自旋。假如我们单纯地有 N_d 个施主杂质，则未电离的(即中性的)施主数目为

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (47)$$

其中 $E = -\varepsilon_d$ 。

如果情况(ii)适用时，则也可以证明能级被成对的两个电子(自旋各相反)占据的几率是

$$P(E) = \frac{1}{1 + 2 \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (48)$$

情况(ii)适用于 IV 族半导体中的 III 族受主离子，当它接受一个额

外的电子时(电离情况)就共拥有四个电子,它们的自旋是成对的。未电离的(中性)受主数目是

$$n_a = N_a(1 - P(E)) = \frac{N_a}{1 + \frac{1}{2} \exp[(E_F - E)/kT]}, \quad (49)$$

其中 $E = -\Delta E + \varepsilon_a$ 。现在,公式(47)和(49)的相似性(分别用电子和空穴来表达)是很显然的。已经有人采用了各种不同方法来推导公式(46)和(48),以及和它们等价的其他公式,其中有用自由能的¹⁾,用绝对活度的²⁾,也有用质量作用定律³⁾的。这些公式和公式(1)同样是基本的,而且都可以采用同样方法从费米-狄拉克统计出发推出⁴⁾。

在从 $P(E)$ 的公式推出公式(47)和(49)时,我们假定了只有一个单能级。然而我们已知道杂质能级也可以有激发状态,因此公式(47)也必须以适当的几率把它们包括进去。于是我们有

$$n_a = N_d \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{1 + g_r^{-1} \exp[(E_r - E_F)/kT]}, \quad (50)$$

其中 E_r 是第 r 个激发态的能量; g_r 是标志简并度和自旋的一个常数,对接受一个电子的施主离子而言, $g_0 = 2$, $E_0 = -\varepsilon_d$ 。对于受主也有类似的公式。对于实际应用中最重要的一种情况,激发态并没有很大的意义。第一种情况发生于 $(E_0 - E_F)/kT \gg 1$ 时,在公式(50)中所有各项此时都很小,因而 n_d/N_d 也很小,即几乎所有杂质能级都是电离的。第二种情况发生于极低温时,如果 $(E_1 - E_0)/kT \gg 1$, 公式(50)中第一项将起主要作用,因而(47)式就是很好的近似。以后我们就将一概忽略激发态;激发态的影

1) P. T. Landsberg, *Proc. Phys. Soc. A* (1952), **65**, 604.

2) E. A. Guggenheim, *Proc. Phys. Soc. A* (1953), **66**, 121.

3) F. W. G. Rose, *Proc. Phys. Soc. B* (1957), **70**, 801.

4) 例如见 A. H. Wilson, *The Theory of Metals* (Cambridge University Press, 2nd ed. 1954), pp. 326—8.

响曾被 K. S. Shifrin¹⁾ 和 E. Burstein, E. E. Bell, J. W. Davisson 及 M. Lax²⁾ 等详尽地处理过。

为了要计算电子和空穴的浓度 n 及 p , 我们先考虑一个半导体, 它含有 N_d 个施主杂质, 其能级都在导带底下面 ε_d 处, 同时又含有 N_a 个受主杂质, 其能级在价带顶上面 ε_a 处。表示电中性条件并能确定费米能级的方程是

$$n + n_d + N_a = p + N_d + n_a. \quad (51)$$

应用公式(29),(30),(47)及(49), 电中性条件就可以用 E_F 表示出来, 这给出一个 $\exp[E_F/kT]$ 的四次方程。如要获得简单的解式, 必须做一些在某些条件下适用的近似假定。首先我们假定 $|N_d - N_a| \ll N_c$ 或 N_v , 再认为费米能级处在导带底及杂质能级下面若干倍 kT 处, 但在本征费米能级之上, 这时我们考查一下将有何样的结果呢? 我们可以看到 n_a 较 N_a 小得多, 因而在(51)式中可以将它忽略。只要费米能级不接近于 $-\varepsilon_d$, n_d 也比 N_d 小得多。实际上, 如果受主都获得了电子而且施主都电离了, 就属于上述的情况, 这时我们有

$$N_c \exp[E_F/kT] - N_v \exp[-(\Delta E + E_F)/kT] = N_d - N_a. \quad (52)$$

由于我们假定了费米能级处于本征费米能级之上, 以致(52)式的右端为正, 因此(52)式只有在 $N_d > N_a$ 时才成立。当然, 如果费米能级在本征费米能级之下, 使 $N_a > N_d$, 我们也可以有类似的方程式。公式(52)和公式(35)是等价的, 只是后者中的 N_d 换成了 $N_d - N_a$, 并且, (52)式也导致以前所讨论的结果。在高温时, 公式(52)的左边各项起主要作用, 因而就趋向于本征情况。可是, 当温度下降时, 左边代表自由空穴的第二项就比第一项小得多, 于是我们有

$$E_F = kT \ln \frac{N_d - N_a}{N_c}. \quad (53)$$

对于足够小的 T 值, 费米能级远在施主能级之下的假定不再成立,

1) J. Tech. Phys., Moscow (1944), 14, 43.

2) J. Phys. Chem. (1953), 57, 849.

因而这个近似也就不再适用，当温度递降时，费米能级上升而趋近于施主能级，从而施主就开始部分地被电子填充着。

幸而，在这情形下我们可以忽略自由空穴的贡献，同时 n_a 也很小，我们不再作 $n_a \ll N_d$ 的假定，由此得到确定费米能级的方程

$$n = N_d - N_a - \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp[-(\varepsilon_d + E_F)/kT]}, \quad (54)$$

令 $n = N_c \exp[E_F/kT]$ ，我们可得一个 $\exp[E_F/kT]$ ——即 n ——的二次方程

$$n^2 + n(N_a + N'_c) - N'_c(N_d - N_a) = 0, \quad (55)$$

其中我们已再令 $N'_c = \frac{1}{2} N_c \exp[-\varepsilon_d/kT]$ 。方程(55)有用的解是

$$n = -\frac{1}{2}(N_a + N'_c) + \frac{1}{2}\{(N_a + N'_c)^2 + 4N'_c(N_d - N_a)\}^{1/2}. \quad (56)$$

当 $\varepsilon_d/kT \gg 1$ 时， N'_c 是很小的，我们可取(56)式的近似解。但必须注意，只有在 $N'_c \ll N_d$ 时才容许把方程展开为 N'_c 的级数，因此这样的近似只对部分补偿的半导体适用。于是近似地我们有

$$n = \frac{N'_c(N_d - N_a)}{N_a} = \frac{N_d - N_a}{2N_a} N_c \exp[-\varepsilon_d/kT]. \quad (57)$$

如果 N_a 很小，因而 $N_d \ll N'_c \ll N_d$ ，我们近似地有

$$n = (N'_c N_d)^{1/2} = \left(\frac{N_d N_c}{2}\right)^{1/2} \exp[-\varepsilon_d/2kT]. \quad (58)$$

这两个方程曾被 J. H. de Boer 和 W. C. van Geel¹⁾ 用相似的方法得到过。它们也可以由使电子从施主中心激发的自由能为极小的条件获得，就象 N. F. Mott 和 R. W. Gurney²⁾ 所证明的那样。我们注意到，根据上述的近似条件，由 $\ln n$ 对 $1/T$ 作图所获得的

1) *Physica* (1936), 2, 186.

2) *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Oxford University Press, 1940), pp. 156—60; 中译本：离子晶体中的电子过程(科学出版社, 1959), pp. 175—179.

直线的斜率是 ϵ_d/k 或是 $\epsilon_d/2k$ 。这一结果曾被用来求得锗和硅中施主的电离能 ϵ_d 之值,但是,采用此法时,显然必须小心地去确定实验情况究竟是符合哪一种条件(参看 §9.6.1)。同样也可以获得半导体中以受主杂质为主的相应的方程。

方程(57)和(58)表明当温度无限地降低时所有的自由载流子都将消失。在液态氢和液态氦温度范围内通常都发现载流子浓度大大地降低,从而就可获得其斜率给出 ϵ_d 或 $\epsilon_d/2$ 值的曲线。但是在最低的温度下,发现并不是象简单理论所预示的那样所有自由载流子都消失。这种现象一般叫做杂质带电导,我们将留在 §9.6.2 中去讨论。如果忽略这种效应,我们可看出,多数载流子浓度作为 T^{-1} 的函数的曲线的一般形状就如图 4.5 所示。

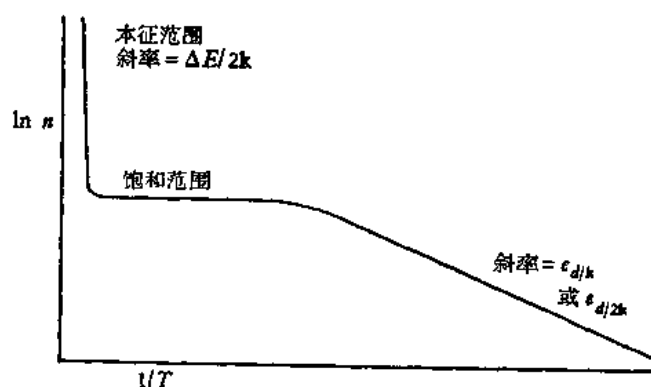


图 4.5 n 型半导体中载流子浓度在低温时的变化

在获得方程(57)的条件下费米能级的位置由下式决定:

$$E_F = -\epsilon_d + kT \ln \left(\frac{N_d - N_a}{2N_a} \right). \quad (59)$$

因而它位于稍微高于能级 $E = -\epsilon_d$ 之处。对于方程(58)所适应的条件,即 $N_a = 0$, 则有

$$E_F = -\frac{1}{2} \epsilon_d + \frac{1}{2} kT \ln(N_d/2N_c). \quad (60)$$

由此可见,如果半导体中只含有施主杂质,则费米能级大约位于施

主能级和导带底的中间。对于 $N_a > N_d$ 的情况也可以获得类似的方程。此时,费米能级或者稍低于受主能级,或者在受主能级和价带顶的中间。图 4.6 表示费米能级随温度而变化的一般情况。上面的计算假定了半导体是非简并的,如果在某个温度范围内半导体是简并的,则计算¹⁾将很复杂。在足够低的温度下由于电子从导带中消除,因而简并也会消除。

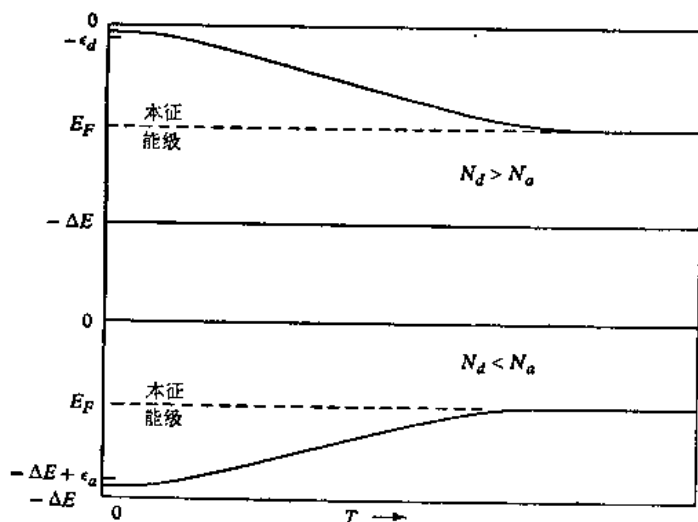


图 4.6 费米能级随温度的变化

1) 例如见 K. Lark-Horowitz and V. A. Johnson, *Phys. Rev.* (1946), **69**, 258; (1947), **71**, 374, 909.

第五章 电子输运现象

5.1 与晶体不完整性的碰撞——弛豫时间 τ

在本章中我们将考虑半导体中电子和空穴在电场和磁场的作用下的运动所引起的各种输运现象。我们的讨论是以 § 2.5 中所引进的有效质量概念为基础的,并利用了下列的基本方程:

$$\dot{\mathbf{p}} = \hbar \dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F}, \quad (1)$$

式中 $\mathbf{F}$ 是作用在一个电子上的力。同样的方程对正空穴也适用(参看 § 2.5)。为了简便起见,我们先只考虑在 x 方向的运动,并假设导带有一个极小值在 $\mathbf{k} = 0$ 处以及有一个单一的极大值在布里渊区的边界 $k_x = k_d$ 处。在 $k_x = 0$ 附近有效质量 m^* 是正的,我们有

$$m^* \frac{dv_x}{dt} = F_x. \quad (1a)$$

如果 $F_x > 0$, 则电子将在 x 方向得到加速。在力 F_x 的作用下, k_x 的值将不断地增长,直到它等于 k_d 。这时电子即从第一区流出去,我们可以认为电子又从 $k = -k_d$ 进入第一区,并再在第一区通过。当 k_x 接近 k_d 时,有效质量成为负的(参看 § 2.5),而且电子将被减速,直到 $k_x \rightarrow k_d$ 时停止下来(因为 $k = k_d$ 时 $v_x = 0$)。此后,电子将向相反方向加速,直到 k_x 再等于零时,电子又静止下来。这正是电子波在晶面间的布拉格反射。电子好象在 x 方向时而向前时而向后地振荡。实际上并非如此。这是因为实际的晶体中含有很多不完整性(包括晶格振动),使得 k_x 的值在得到显著增长之前电子就必然会遭遇到很多次碰撞。只有在很强的电场中才

* 为了描述载流子的散射(碰撞)过程,通常可以引进两个不同的时间常数:平均自由时间或弛豫时间。仅在等能面是球形、而且散射是各向同性的弹位散射时,这两者才是一致的。例如可参看黄昆、谢希德,《半导体物理学》(科学出版社,1958),第110—112页。——译者注

有可能使所有电子的平均 k 值得到显著的改变。然而，各个单独的电子，可以由于碰撞而显著地改变其 k 值。电子授给重离子的能量是很小的，并且也可证明，电子授给晶格振动的能量也是很小的（参看 §5.5）。在弹性碰撞中，可以认为电子在 k 空间内从同一等能面上一点到另一点改变它的 k 矢量。电子在晶体中的运动就好象气体中的分子一样，当没有外加电场时，电子作毫无规则的运动，在相继两次碰撞中描绘出一个自由路程。在外场的作用下，电子就发生漂移运动，颇象气体中发生一阵风。电子实际描绘的曲折路程的长度比电子在场中漂移的定向距离要大得多，它的实际运动速度也比漂移速度大得多。这情况由图 5.1 表明。

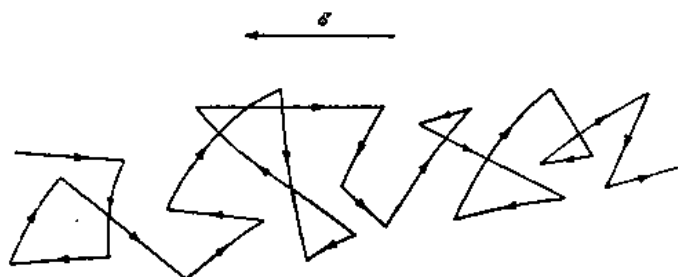


图 5.1 晶体中一个电子在电场 E 作用下的路程

为了使描述碰撞过程方便起见，先要定义几个量。在碰撞的量子理论中，通常采用的量是有效截面¹⁾，它量度某一类型碰撞的几率。例如，我们可以定义量 $\sigma(\theta, \phi)d\omega$ 为某一碰撞的几率，该碰撞使得沿 $\theta = 0$ 方向运动的电子转入方向为 (θ, ϕ) 的小立体角 $d\omega$ 中； θ 和 ϕ 是球极坐标。由此又可定义总截面 σ_t ：

$$\sigma_t = \int \sigma(\theta, \phi) d\omega. \quad (2)$$

其他有用的量是平均自由时间 τ 和平均自由路程 $l = v\tau$ ； v 是速度。假如我们有 n 个电子在某给定的方向以速度 v 运动，则在时间间隔 dt 内的碰撞次数将和 n 和 dt 成正比。在时间 t 时还没有

1) 例如看 N. F. Mott and H. S. W. Massey, *Theory of Atomic Collisions* (Oxford Univ. Press, 1933).

受到碰撞的电子数 $n(t)$ 满足下列方程:

$$dn = -\frac{ndt}{\tau(\nu)}, \quad (3)$$

式中 $\tau(\nu)$ 是一个和 t 无关的量,以后我们将看到,它是连续两次碰撞之间的平均时间。于是从式(3)

$$n = n_0 \exp[-t/\tau], \quad (4)$$

可得在 $t = 0$ 时, $n = n_0$ 。于是,一个电子没有遭到碰撞的几率为 n/n_0 , 并且即等于 $\exp[-t/\tau]$ 。两次碰撞之间的时间的平均值为

$$\bar{t} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} t \exp[-t/\tau] dt = \tau. \quad (5)$$

由此可见, τ 正是上面所定义的平均自由时间。平均自由路程即 $l(\nu) = \nu\tau(\nu)$, 不难看出, $1/l = N\sigma_i$, 其中 N 是单位体积内散射中心的数目,因此 $1/\tau = N\sigma_i\nu$ 。

讨论起来最为简单的例子是各向同性散射,即刚经散射后的电子在任何方向都有相等的几率。在这种情况下,从电场获得的漂移速度散射后全部消失。下面 (§ 5.4.1) 我们将看到,热振动的散射正是这样的。对于另外一些散射,特别是被电离杂质中心的库仑场的散射,小角度的散射占优势。这时公式(2)所定义的总截面 σ_i 就不很有用,而必须将 $\sigma(\theta, \phi)$ 乘上一个权重因子,以计及碰撞时漂移速度的改变,从而得到一个截面 σ_c 。

设一电子开始时以速度 ν_{x0} 在 z 方向($\theta = 0$)运动,碰撞后被散射到 (θ, ϕ) 方向。起始方向和终止方向的夹角为 θ , 在 z 方向速度的改变 $\delta\nu_z$ 由下式给出:

$$\delta\nu_z = \nu_{x0}(1 - \cos\theta). \quad (6)$$

假如 $\sigma(\theta, \phi)$ 只依赖于 θ , 则每次碰撞引起 ν_z 的改变的平均值为

$$\overline{\delta\nu_z} = \nu_{x0} \int_0^{\pi} (1 - \cos\theta) \sigma(\theta) \sin\theta d\theta / \int_0^{\pi} \sigma(\theta) \sin\theta d\theta. \quad (7)$$

设我们用下式来定义截面 σ_c :

$$\sigma_c = 2\pi \int_0^{\pi} (1 - \cos\theta) \sigma(\theta) \sin\theta d\theta, \quad (8)$$

则我们得到

$$\overline{\delta v_x} = v_{x0} \sigma_c / \sigma_i. \quad (9)$$

所以平均需要 σ_i / σ_c 次碰撞才能完全消除原来的漂移速度 v_{x0} 。一个电子在 dt 内遇到一次碰撞的几率是 $N \sigma_c dt$ ，而作一次消除速度的碰撞的几率是 $N \sigma_c dt$ ；由此可见， σ_c 才是输运问题中应该采用的截面，因此我们也可以定义一个有效弛豫时间 τ_c ：

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau} \overline{(1 - \cos \theta)}, \quad (10)$$

式中

$$\overline{(1 - \cos \theta)} = \sigma_c / \sigma_i.$$

现在我们将只考虑完全消除了漂移速度的那种碰撞，而用 σ_c 和 τ_c 来计及其他的条件。假设电场 $\mathcal{E}$ 沿 x 方向，设一个电子恰好在 $t = 0$ 时受到了碰撞；在时间 t ，假如它未曾受到另一次碰撞，则它的速度的 x 分量为

$$v_x = v_{x0} - \mathcal{E} e t / m_e, \quad (11)$$

式中 v_{x0} 是 $t = 0$ 时的 v_x 值， m_e 是有关的有效质量。我们须将式 (11) 对所有的时间 t 求平均，这时我们采用表达式 $\exp[-t/\tau] dt / \tau$ 为在 t 时刻以后的 dt 间隔内发生一次碰撞的几率，于是我们得到

$$\begin{aligned} \overline{v_x} &= \overline{v_{x0}} - \frac{\mathcal{E} e}{\tau m_e} \int_0^\infty t \exp[-t/\tau] dt \\ &= \overline{v_{x0}} - \mathcal{E} e \tau / m_e. \end{aligned} \quad (12)$$

由于我们曾经假设过，平均地讲，碰撞消除了任何以前的漂移速度，所以我们有 $\overline{v_{x0}} = 0$ ，于是

$$\overline{v_x} = - e \mathcal{E} \tau / m_e. \quad (13)$$

在这个近似内，我们看出平均漂移速度 $\overline{v_x}$ 是和电场 $\mathcal{E}$ 成正比的，式 (13) 可写成

$$\overline{v_x} = - \mu_e \mathcal{E}, \quad (14)$$

式中 μ_e (正量) 是电子在单位电场中产生的漂移速度的数值，称为电子迁移率：

$$\mu_e = e \tau / m_e. \quad (15)$$

同样,对正空穴有

$$\overline{v_x} = e\tau\mathcal{E}/m_h, \quad (16)$$

而空穴迁移率为

$$\mu_h = e\tau/m_h. \quad (16a)$$

我们现在可以看一看这些量的数值。对于纯锗,在室温时, $\mu_e = 3900$ 厘米²/伏·秒。(在实际计算时用 MKS 单位制的值 0.39 米²/伏·秒更方便些。)如我们取 $m_e = 0.3m$, $e/m_e \approx 6 \times 10^{11}$ 库仑/千克,可得 $\tau = 6 \times 10^{-13}$ 秒。同样,对于均方速度 $\overline{v^2}$ 我们有

$$\frac{1}{2}m_e\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT,$$

因为平均速度 $\bar{v}$ 和 $[\overline{v^2}]^{\frac{1}{2}}$ 相差不大,所以有

$$\bar{v} \approx \left(\frac{3kT}{e}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{e}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (17)$$

在 $T = 300^\circ\text{K}$ 时, $kT/e \approx 1/40$ 伏,于是 $\bar{v} \approx 2.5 \times 10^5$ 米/秒,所以 $l = 1.5 \times 10^{-7}$ 米 $= 1.5 \times 10^{-5}$ 厘米,可见平均自由路程延伸及几百个晶格间距。平均说来,一个电子在每秒钟内描绘长为 $\bar{v}$ 的路程,即 2.5×10^7 厘米,而在 1 伏/厘米的电场中电子漂移的距离只为 μ_e , 即 3.9×10^3 厘米,这比前者小了约 10^4 倍。

5.2 恒定的弛豫时间 τ

电子和空穴的 τ 值不一定相同,同时我们必须记住,一般地讲 τ 是速度 v 的函数,因此我们应当对各个有关的 v 值求平均值。然而,我们将首先考虑较简单的情形,即认为 τ 是常数,因而式 (13), (16) 可以适用于导带中的所有电子和价带中所有空穴。我们在 §1.3.1 中已经看到,其他的电子则不参与导电。

5.2.1 电导率

设导带中有 n 个电子,价带中有 p 个空穴。在 x 方向的电流密度为

$$J_x = -en\overline{v_x} + ep\overline{v_x} \quad (18)$$

$$= e(n\mu_e + p\mu_h)\mathcal{E}. \quad (18a)$$

电导率由下式定义:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathcal{E}. \quad (19)$$

由此得到

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h). \quad (20)$$

这个联系电导率和迁移率及载流子浓度的关系是非常重要的,以后将要广为应用.

对于具有球面等能面而且只有一个标量有效质量的半导体,上式对于晶体中任何方向都适用,因而 σ 也是标量. 但如假定一个 n 型半导体 ($n \gg p$) 具有非球面等能面,在 $\mathbf{k} = 0$ 处导带有一个极小,对于小的 k 值,能量可用下式表示:

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[\frac{k_x^2}{m_1} + \frac{k_y^2}{m_2} + \frac{k_z^2}{m_3} \right] \quad (21)$$

$$= \frac{1}{2} [m_1 v_x^2 + m_2 v_y^2 + m_3 v_z^2] \quad (21a)$$

[参看 §2.3 中的(39)式]. 可以选择坐标轴,使有效质量张量对角化,若电场沿这些轴的分量为 $(\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y, \mathcal{E}_z)$, 则运动方程为

$$\left. \begin{aligned} m_1 \dot{v}_x &= -e\mathcal{E}_x, \\ m_2 \dot{v}_y &= -e\mathcal{E}_y, \\ m_3 \dot{v}_z &= -e\mathcal{E}_z. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

结合前面的分析,显然可写出

$$\left. \begin{aligned} J_x &= ne\mu_1 \mathcal{E}_x, \\ J_y &= ne\mu_2 \mathcal{E}_y, \\ J_z &= ne\mu_3 \mathcal{E}_z, \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

式中 $\mu_1 = e\tau/m_1$, $\mu_2 = e\tau/m_2$, $\mu_3 = e\tau/m_3$. 因此电导率也是张量,在上式中由于选了特殊的坐标轴,因而它是对角化的. 假如我们写成

$$J_r = \sum_s \sigma_{rs} \mathcal{E}_s, \quad (24)$$

其中

$$r, s = x, y, z, \quad \text{我们有}$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= ne\mu_1, \\ \sigma_{yy} &= ne\mu_2, \\ \sigma_{zz} &= ne\mu_3, \end{aligned} \right\} \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0. \quad (25)$$

这样我们便得到一个各向异性的导体,除了沿轴线方向以外,电流 $\mathbf{J}$ 和电场是不平行的。晶体常常有一个对称轴,我们可以选此轴为一个特殊的坐标轴,另外两个坐标轴则可以是任何两条互相垂直的、并同对称轴正交的直线。假如我们选 z 轴沿对称轴,则有 $m_1 = m_2$, 因此 $\mu_1 = \mu_2$, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_T$, 以及 $\sigma_{zz} = \sigma_L$ 。令电流矢量 $\mathbf{J}$ 和 z 轴成一角度 θ 。如果我们取 y 轴垂直于电流方向及 z 轴,于是电场分量为 $\mathcal{E}_x = J \sin \theta / \sigma_T$, $\mathcal{E}_y = 0$, $\mathcal{E}_z = J \cos \theta / \sigma_L$ 。而平行于 $\mathbf{J}$ 的电场分量则为

$$\frac{J \sin^2 \theta}{\sigma_T} + \frac{J \cos^2 \theta}{\sigma_L}.$$

由此我们有

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\sin^2 \theta}{\sigma_T} + \frac{\cos^2 \theta}{\sigma_L}. \quad (26)$$

砷就是这样的一种半导体, $\sigma_T = 1.95\sigma_L$ (参看 §10.4)。

假如导带中有若干个等价的极小值,如象图 2.5(b) 或(c)所表示的那样,则必须对所有极小值上的电子求和。如设有 M 个这样的对称配置的极小值;则在单位体积中在每个极小上有 n/M 个电子。于是电流密度由下面的对称表达式表示:

$$\left. \begin{aligned} J_x \\ J_y \\ J_z \end{aligned} \right\} = \frac{1}{3} ne(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3) \left\{ \begin{aligned} \mathcal{E}_x, \\ \mathcal{E}_y, \\ \mathcal{E}_z \end{aligned} \right. \quad (27)$$

因为对称关系,当电场是沿 x 轴时, $J_y = J_z = 0$ 。于是我们又得一标量电导率,因而可以写成

$$\mathbf{J} = \sigma \mathcal{E},$$

而

$$\sigma = \frac{1}{3} ne(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3). \quad (28)$$

如写成 $\sigma = ne\mu_c$ 的形式,则可称 μ_c 为电导迁移率,并且我们有

$$\mu_c = \frac{1}{3}(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3). \quad (29)$$

再次,如写成

$$\mu_c = \frac{e\tau}{m_c}, \quad (30)$$

则可称 m_c 为电导有效质量,而且有

$$\frac{1}{m_c} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right). \quad (31)$$

如果晶体具有立方对称性,则在每一极小值附近的等能面是旋转椭球(参看 §2.3),每一旋转椭球可用一对角化的有效质量张量来表示,这个张量有两个相等的分量 m_T 及第三个分量 m_L . 每一个旋转椭球的 m_T 和 m_L 的数值都是相等的,但相应于晶体中不同的方向. 当我们对所有的旋转椭球进行求和时,我们可发现又得到式(30),并且

$$\frac{1}{m_c} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_L} + \frac{2}{m_T} \right). \quad (32)$$

有效质量 m_c 和状态密度有效质量 m_d (由 §4.2 中式(24)定义)是有所不同的.

假如等能椭球不是沿着 $\langle 100 \rangle$ 轴(这轴可取为坐标轴),而是沿着其他的对称方向,例如 $\langle 111 \rangle$, 则每一个椭球有一个对角元素不等于零的电导率张量. 当我们对所有的等价椭球求平均时,将会发现所有非对角元素都等于零,并且对角元素又都是相等的,因此又获得一各向同性的标量电导率. 以后我们将看到在有磁场存在的情况下,上述结论就不再正确,因为磁阻将是各向异性的.

5.2.2 霍耳效应

当有一方向与电流成直角的磁场作用于一带电流的导体时,则在导体的两侧产生一电动势,其方向同时垂直于电流和磁场. 这个现象被称为霍耳效应¹⁾, 是霍耳 (E. H. Hall) 于 1879 年在薄

1) *Amer. J. Maths.* (1879), **2**, 287; *Amer. J. Sci.* (1880), **19**, 200.

金属箔上发现的；它已成为研究半导体电学性质的有力工具。在高温时，电导率中除了电子的贡献外，还有一离子电导成分，不过由于离子运动而产生的霍耳效应很小，所以可以忽略。

为了简便起见，可考虑一无限大半导体，它带有一在 x 方向的电流密度 J ，磁场则在 z 方向。我们先分析一具有球面等能面的 n 型半导体。

假如我们考虑磁场对于在平行于 xy 平面的电场中电子漂移速度的影响，可以发现必有一垂直于电流方向 (x 方向) 的电场分量来平衡由于磁场而产生的横向力。漂移速度 v_x 等于 $-J/ne$ ，作用于电子上的在 y 方向的横向力的平均值就等于 eBv_x ，而和它平衡的电场则由下式给出：

$$e\mathcal{E}_y = eBv_x = -BJ/n, \quad (33)$$

式中 B 是磁感应强度。电场分量 $\mathcal{E}_x$ 是平行于电流的，由方程

$$J = ne\mu_c\mathcal{E}_x \quad (34)$$

给定。

电流和合成电场之间的夹角 θ 于是为¹⁾

$$\tan\theta = \mathcal{E}_y/\mathcal{E}_x = -B\mu_c; \quad (35)$$

θ 角(图 5.2)称为霍耳角。

在测量霍耳效应中的电压时，通常采取厚度和宽度比长度小得多的矩形长条样品，如图 5.3 所示。选取长的方向为 x 轴，宽的方向为 y 轴。霍耳效应是由测量样品两侧建立起来的电压而观察到的；此即等于使电流完全在 x 方向流通所需的外加电压。霍耳效应是用霍耳常数 R 来描述的，它用电流密度 J 由下式定义：

$$\mathcal{E}_H = RJB, \quad (36)$$

式中 $\mathcal{E}_H$ 即霍耳电场。设 t 为样品的厚度，而宽度为 W (参看图 5.3)， V_H 为霍耳电压， I 为电流，则

$$V_H = RIB/t, \quad (37)$$

1) 注意，乘积 $B\mu_c$ 是无量纲量。初看起来这是不明显的； μ_c 的量纲是厘米²/伏·秒，而在 MKS 单位制中 B 的量纲是韦伯/米²，若用电荷 Q 来表示，则 μ_c 的量纲为 QT/M ， B 的量纲为 M/QT 。

或

$$R = iV_H / IB, \quad (38)$$

由此,在此近似下得到

$$\mathcal{E}_H = R \sigma \mathcal{E}_x B \approx -B \mu_c \mathcal{E}_x,$$

即

$$R = -\mu_c / \sigma = -1 / ne. \quad (39)$$

以后我们将看到, 这个方程只有在 τ 不是速度(或能量)的函

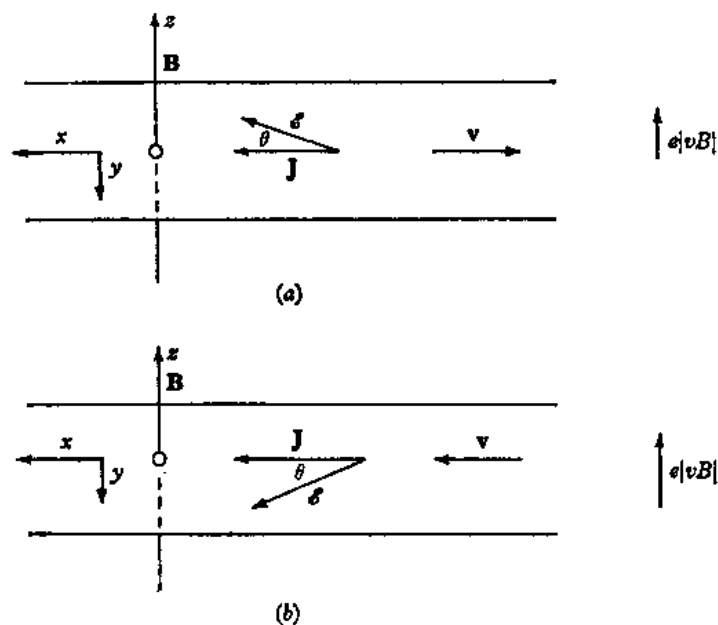


图 5.2 弱场霍尔效应

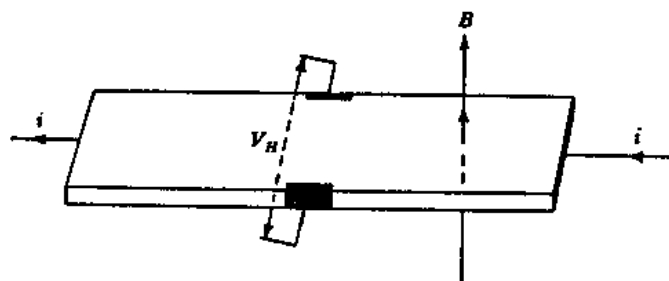


图 5.3 测量霍尔效应的安排

数的情形下才是准确的。一般地说,我们还必须包括一个数字因子 r , 其数值在 1 和 2 之间, 由起主导作用的散射以及导带中的简并度而定。不过, 除了这一点不能肯定外, 若测量了霍耳效应, 再应用公式(39), 就可以获得导带中电子的数目。同样地, 如果样品以正空穴为主, 则近似地有

$$R = 1/pe, \quad (40)$$

或更准确地

$$R = r/pe. \quad (40a)$$

霍耳系数的符号可告诉我们样品是 n 型的还是 p 型的。从方程(39)可看出霍耳常数 R 的量纲是 L^3/Q , Q 代表电荷。在 MKS 单位制中, R 的单位就是米³/库仑。因为 n 通常以厘米⁻³表示, 所以 R 通常也可以用厘米³/库仑来表示。但如果应用公式(37), B 以韦伯/米²表示, 则必须换成米³/库仑。若长度单位用厘米, I 和 V 用安培及伏特表示, 以及 B 用高斯表示, 则在式(38)的右边必须包含一个因子 10^{18} 。

从方程(39)及(40), 我们注意到

$$|R|\sigma = \mu. \quad (41)$$

这个关系也只有在 $r = 1$ 时才是准确的; 一般地则有

$$|R|\sigma/r = \mu. \quad (42)$$

然而我们可以定义一个量纲为迁移率的量 μ_H :

$$|R|\sigma = \mu_H, \quad (43)$$

μ_H 称为霍耳迁移率。用电导率定义的迁移率我们则写作 μ_c 。于是, 当 r 为常数时, $\mu_c = \mu_H$, 否则 $\mu_H = r\mu_c$ 。以后我们将计算几个不同的 r 值。

现在我们来对一典型半导体的霍耳电压值作一估计。设一 n 型锗样品的厚度为 1 毫米, 宽为 1 厘米, $n = 5 \times 10^{14}$ 厘米⁻³。由式(39)可得霍耳常数 R 近似等于 10^4 厘米³/库仑。这是 R 常用的单位。为了计算电压, 最好变换为 MKS 单位, 则 $R = 10^{-2}$ 米³/库仑。设 $B = 10^3$ 高斯 = 10^{-1} 韦伯/米², 电流为 1 毫安, 由式(37)

* 原文误为 10^9 。——译者注

得 $V_H = 1$ 毫伏。

假如同时存在着电子和空穴，则必须小心进行计算。先写下霍耳效应引起的电流的横向成分。因为对于空穴*有 $\tan\theta_h = B\mu_h$ ，并注意空穴和电子向同一边偏转，所以电子和空穴的横向电流有相反的符号。假定 θ_h 及 θ_e 都很小， $\tan\theta_h, \tan\theta_e$ 可用 θ_h 及 θ_e 代替，于是我们可得总的横向电流密度为*

$$J_y = -en\mu_e\theta_e\mathcal{E}_x - ep\mu_h\theta_h\mathcal{E}_x. \quad (44)$$

如要将这横向电流消滅为零，则必存在一电场 $\mathcal{E}_y$ ，使

$$\sigma\mathcal{E}_y + J_y = 0, \text{ 即}$$

$$\mathcal{E}_H \equiv \mathcal{E}_y = -J_y/\sigma \quad (45)$$

所以

$$\mathcal{E}_y = e(p\mu_h^2 - n\mu_e^2)BJ_x/\sigma^2, \quad (46)$$

由此可得

$$R = \frac{1}{e} \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{(p\mu_h + n\mu_e)^2} \quad (47)$$

当 $p = 0$ 时，式(47)就简化成式(39)；而当 $n = 0$ 时，则简化成式(40)。特别有意义的是本征材料的霍耳常数，此时 $n = p = n_i$ ，因此得

$$R_i = \frac{1}{en_i} \frac{\mu_h - \mu_e}{(\mu_h + \mu_e)}. \quad (48)$$

若引进电子和空穴的迁移率比值 $b = \mu_e/\mu_h$ ，式(47)就可写成

$$R = \frac{1}{e} \frac{p - b^2n}{(nb + p)^2}. \quad (49)$$

因此，当 $p = b^2n$ 时， $R = 0$ ；我们可注意乘积 $R\sigma$ 是比值 p/n 的函数。本征霍耳常数可写成

$$R_i = -\frac{1}{en_i} \frac{b - 1}{b + 1}. \quad (50)$$

通常的情形是 $b > 1$ ， R_i 是负的，即以电子导电为主。

在导出上面几个公式时，我们假定了空穴和电子的 θ 都很小，也就是说 $B\mu_e$ 和 $B\mu_h$ 都很小。不过我们也可以直接解运动方程

* 空穴霍耳角的符号原文取为负。——译者注

而消除这个限制。现在我们就来做这种推导。电子的运动方程如下：

$$\begin{cases} \dot{v}_x = -(e/m_e)\mathcal{E}_x - \omega v_y, \\ \dot{v}_y = -(e/m_e)\mathcal{E}_y + \omega v_x, \end{cases} \quad (51)$$

式中 $\omega = eB/m_e$, $\omega/2\pi$ 正是 §2.5 中引进的迴旋共振频率。方程(51)描述电子在彼此垂直的电场和磁场中的运动。假如我们采用复变数 $Z = v_x + iv_y$ 及 $z = x + iy$, 方程(51)可写成

$$\dot{Z} - i\omega Z = -(e/m_e)(\mathcal{E}_x + i\mathcal{E}_y). \quad (52)$$

式(52)的一般解为

$$Z = Z_0 e^{i\omega t} + (e/m_e)(\mathcal{E}_x + i\mathcal{E}_y)(1 - e^{i\omega t})/i\omega, \quad (53)$$

式中 $Z_0 = v_{x0} + iv_{y0}$; 在 $t = 0$ 时, $Z = Z_0$ 。现在对所有碰撞时间求 Z 的平均值, 并且和以前一样, 取 $\bar{Z}_0 = 0$, 于是可得

$$\begin{aligned} \bar{Z} &= \overline{v_x} + i\overline{v_y} = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty Z \exp[-t/\tau] dt \\ &= (-e/m_e)(\mathcal{E}_x + i\mathcal{E}_y)\tau/(1 - i\omega\tau). \end{aligned} \quad (54)$$

分别取实数和虚数部分, 并令 $J_x = -en\overline{v_x}$ 等, 我们就得电流密度 J_x 及 J_y 如下:

$$J_x = \frac{ne^2}{m_e} \left\{ \frac{\tau \mathcal{E}_x}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{\omega \tau^2 \mathcal{E}_y}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\}, \quad (55)$$

$$J_y = \frac{ne^2}{m_e} \left\{ \frac{\tau \mathcal{E}_y}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\omega \tau^2 \mathcal{E}_x}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\}. \quad (56)$$

条件 $J_y = 0$ 给出

$$\mathcal{E}_y/\mathcal{E}_x = -\omega\tau. \quad (57)$$

电流 J_x 和合电场 $\mathcal{E}$ 之间的夹角 θ 于是由下式给定:

$$\tan\theta = -\omega\tau = -B(e/m_e)\tau = -B\mu_e. \quad (58)$$

这就是公式(35), 这也说明了采取简单处理来推导这个公式是可行的。将式(57)中的 $\mathcal{E}_y$ 代入(55), 即得

$$J_x = \frac{ne^2\tau\mathcal{E}_x}{m_e} = ne\mu_e\mathcal{E}_x = \sigma\mathcal{E}_x, \quad (59)$$

式中 $\mu_e = e\tau/m_e$ 。可见我们得到和前面完全一样的结果。我们注意到, 在以上所作的球面等能面及恒定 τ 的假定下, 横向磁场不

引起任何电阻的改变。同时有

$$R = -\frac{1}{ne}. \quad (60)$$

这个不依赖于磁场的结果，当有两种载流子(电子和空穴)同时存在时就不再成立了。对于空穴，只要在式(55)及(56)中改变 ω 的符号，并将 n 换成 p ，就可得 $R = \frac{1}{pe}$ 。但是如果电子和空穴同时存在，则必须考虑它们对 J_x 和 J_y 的贡献，并且我们假设电子和空穴的平均自由时间 τ_e 和 τ_h 是不相同的，我们可以将公式(55)及(56)写成如下形式：

$$\left. \begin{aligned} J_x &= A\mathcal{E}_x - D\mathcal{E}_y, \\ J_y &= A\mathcal{E}_y + D\mathcal{E}_x, \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

因此，如令 $J_y = 0$ 并进行如前的计算，则得

$$\left. \begin{aligned} -BR &= D/(A^2 + D^2), \\ \sigma &= (A^2 + D^2)/A. \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

当有两种载流子时，则方程式可写成以下形式：

$$\left. \begin{aligned} J_x &= (A_1 + A_2)\mathcal{E}_x - (D_1 + D_2)\mathcal{E}_y, \\ J_y &= (A_1 + A_2)\mathcal{E}_y + (D_1 + D_2)\mathcal{E}_x. \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

令 $J_y = 0$ ，则有

$$\mathcal{E}_x = -(A_1 + A_2)\mathcal{E}_y/(D_1 + D_2), \quad (64)$$

将此 $\mathcal{E}_x$ 代入，就得

$$BR = \frac{-(D_1 + D_2)}{(A_1 + A_2)^2 + (D_1 + D_2)^2}. \quad (65)$$

如果分别只有一种载流子时电导率和霍尔常数分别为 σ_1 , σ_2 及 R_1 , R_2 ，则 A_1 , A_2 , D_1 , D_2 可用这些量来表示：

$$\begin{aligned} A_1 &= \sigma_1/(1 + \sigma_1^2 B^2 R_1^2), \\ D_1 &= -\sigma_1^2 B R_1/(1 + \sigma_1^2 B^2 R_1^2), \text{等.} \end{aligned}$$

经过一些代数运算，式(65)可化成如下形式：

$$R = \frac{R_1 \sigma_1^2 (1 + \sigma_2^2 B^2 R_2^2) + R_2 \sigma_2^2 (1 + \sigma_1^2 B^2 R_1^2)}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \sigma_1^2 \sigma_2^2 B^2 (R_1 + R_2)^2}. \quad (66)$$

式(66)是由 R. G. Chambers¹⁾得到的;可以证明,即使 τ 是 v 的函数以及对于任何两种载流子,式(66)都是正确的。从(59)及(60)代进 σ_1 及 R_1 , 以及代入空穴的类似的量 σ_2 , R_2 , 则得

$$R = \frac{1}{e} \frac{(p - nb^2) + b^2 \mu_h^2 B^2 (p - n)}{(bn + p)^2 + b^2 \mu_h^2 B^2 (p - n)^2}. \quad (67)$$

可是,公式(67)只有在 τ 是恒定的时(见 §5.3.4)才是严格准确的。当

$$p = nb^2(1 + \mu_h^2 B^2)/(1 + b^2 \mu_h^2 B^2) \quad (68)$$

时,霍耳常数等于零。因此 $R = 0$ 时的 p/n 比值随磁场而变,除非 $\mu_h B$ 比 1 小得多。对锗而言, $b\mu_h = 0.39$ 米²/伏·秒,若 $B = 10^3$ 高斯 = 0.1 韦伯/米²,则 $bB\mu_h = 0.039$ 。因此, R 随 B 的变化很小。然而,若 $B = 10^4$ 高斯,和低场时的值的差别就很显著了。有必要指出,当 B 很大时

$$R \rightarrow \frac{1}{e(p - n)}. \quad (69)$$

在上面的计算中,我们假定了电流的横向分量为零。实际上,电子和空穴可在样品表面上复合,因此可以有 $J_y \neq 0$ 的情况。这个效应曾由 P. C. Banbury, H. K. Henisch 及 A. Many²⁾ 以及 R. Landauer 及 J. Swanson³⁾ 研究过,并且证明,如果采取适当的谨慎措施,在实际测量中并不致于发生很大的差别。

5.2.3 横向磁阻

我们已经看到,如果 τ 是常数并且只有一种载流子,则具有球面等能面的半导体不显示横向磁阻。如有两种载流子,这个结论就不再成立了。从公式(63), (64), 我们有

$$\sigma = J_x / \mathcal{E}_x = (A_1 + A_2) + (D_1 + D_2)^2 / (A_1 + A_2). \quad (70)$$

再从式(65),于是我们有

1) *Proc. Phys. Soc. A* (1952), **65**, 903.

2) *Proc. Phys. Soc. A* (1953), **66**, 753.

3) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 555.

$$R\sigma = -(D_1 + D_2)/B(A_1 + A_2) \\ = \frac{R_1\sigma_1^2(1 + \sigma_2^2 B^2 R_2^2) + R_2\sigma_2^2(1 + \sigma_1^2 B^2 R_1^2)}{(\sigma_1 + \sigma_2) + B^2\sigma_1\sigma_2(\sigma_1 R_1^2 + \sigma_2 R_2^2)}, \quad (71)$$

由此可得

$$\sigma = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \sigma_1^2\sigma_2^2 B^2(R_1 + R_2)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2) + B^2\sigma_1\sigma_2(\sigma_1 R_1^2 + \sigma_2 R_2^2)}. \quad (72)$$

因为 τ 是常数时 σ_1 和 σ_2 不依赖于 B ，所以展开到 B^2 的一次项为止，我们得

$$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0 B^2} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0 B^2} = \frac{-\sigma_1^2\sigma_2^2(R_1 + R_2)^2}{\sigma_0^2} + \frac{\sigma_1\sigma_2(\sigma_1 R_1^2 + \sigma_2 R_2^2)}{\sigma_0}, \quad (73)$$

式中 $\Delta\sigma$ 是电导率 σ 和它的无场值 σ_0 的差 ($\sigma_0 = \sigma_1 + \sigma_2$)，同样， $\Delta\rho$ 是电阻率 ρ 和它的无场值 ρ_0 的差。将对应于电子和空穴的 σ_1 ， R_1 ， σ_2 ， R_2 值代入，我们得

$$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0 B^2} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0 B^2} = \frac{np\mu_e\mu_h(\mu_e + \mu_h)^2}{(n\mu_e + p\mu_h)^2} \quad (74)$$

$$= \frac{npb\mu_h^2(1+b)^2}{(nb+p)^2}. \quad (74a)$$

采用公式(49)所表示的弱场霍耳常数 R_0 ，则式(74a)可写成

$$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \xi R_0^2 \sigma_0^2 B^2, \quad (75)$$

式中

$$\xi = \frac{npb(1+b)^2}{(p-nb^2)^2}. \quad (76)$$

量 ξ 一般称为横向磁阻系数。若 $n=0$ 或 $p=0$ ，则 $\xi=0$ 。由此可见，某种半导体当它是单纯 n 型或单纯 p 型时，不具有横向磁阻，但当它在混合导电范围时就可以有磁阻。因为 J_x 与 B 无关，所以它不显示纵向磁阻。

5.3 弛豫时间是 E 或 v 的函数

现在必须考虑弛豫时间 τ 随速度而变化的效应。我们首先处理具有球面等能面的非本征半导体。有两种处理的方法。比较基本的是采用玻耳兹曼方程，它表明分布函数在外加场中如何对平

衡值(费米-狄拉克分布)有扰动。这个方法已在若干高级固体理论书籍中讨论过¹⁾。按照另一种方法,可以求解运动方程[式(55)及(56)],并采取适当的权重函数以求平均²⁾。可能最初会设想,如果是电子,只要用

$$N(E)f[(E - E_F)/kT]$$

为权重函数将运动方程平均,就会给出每单位能量间隔内被占据状态的数目来,可是这是不正确的。因为这没有考虑到这样的事实,即当相邻的状态被占据之后,就阻止了向这些状态的跃迁。即使系统是非简并的也不正确,因为没有给予能量较大的电子以足够的权重。对非简并的情形,正确的权重函数应当是

$$EN(E)f[(E - E_F)/kT],$$

其中函数 f 可用指数函数。为了说明这个论点,我们引进了玻耳兹曼方法,可是我们只用它来讨论最简单的例子,而解复杂的问题时仍将回到运动方程。

5.3.1 玻耳兹曼方程

在平衡时,给出各个能级被占据的几率的分布函数可以用 §4.1 所概括的步骤来确定。设这个函数为 $f_0(\mathbf{k})$ 。当有外加电磁场或有温度梯度存在时,分布将受到扰动。我们的问题便是求出这个被扰动的函数 $f(\mathbf{k})$ 。暂时先假定分布函数不依赖于坐标,即是不存在温度梯度而且材料是均匀的。分布函数的总的改变率可以写成

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial k_x} \frac{dk_x}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k_y} \frac{dk_y}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k_z} \frac{dk_z}{dt}. \quad (77)$$

令 $dk_x/dt = F_x/\hbar$ (见 §2.5), (77) 式可改写成

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \hbar^{-1} \left(\frac{\partial f}{\partial k_x} F_x + \frac{\partial f}{\partial k_y} F_y + \frac{\partial f}{\partial k_z} F_z \right). \quad (78)$$

1) 例如看 A. H. Wilson, *The Theory of Metals* (Cambridge University Press, 2nd Ed.), ch. 8.

2) 这个方法曾被 H. Brooks 采用, *Advances in Electronics and Electron Physics* (Academic Press Inc., New York, 1955), 7, 85.

现在假定 f 也和 f_0 一样可以表示为能量 E 的函数, 则

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \hbar^{-1} \frac{\partial f}{\partial E} (\mathbf{F} \cdot \nabla_k E). \quad (79)$$

这个式子给出了外场所引起的 f 的变化。另外还有一种趋向于使 f 回复到其平衡值的机制在起作用, 即电子和晶体中不完整性的碰撞。由于碰撞而引起的 f 的变化率可写为 $(df/dt)_c$ 。在稳定态时 $\partial f/\partial t = 0$, 由此我们得

$$\hbar^{-1} \frac{df}{dE} (\mathbf{F} \cdot \nabla_k E) = \left. \frac{df}{dt} \right|_c. \quad (80)$$

要普遍地计算方程(80)右边的各种碰撞的效果将是极艰巨的工作。然而, 如果和平衡状态的偏离不大, 则通常可以假定, 在不存在外力的作用时, 由于碰撞而引起的 f 的改变率和 f 的偏差成正比, 即

$$\left. \frac{df}{dt} \right|_c = - \frac{f - f_0}{\tau}, \quad (81)$$

式中 τ 是弛豫时间, 以后将证明它就是前面已经引进过的 τ^* 。方程(81)的解是†

$$f = f_0 \exp[-t/\tau]. \quad (82)$$

由此可见, 当外力除去之后, 分布就将以指数形式趋向于其平衡值, 而时间常数是 τ 。我们将假定式(82)在下列的假设下成立, 即有一个弛豫时间 τ 存在, 并且它是能量 E 的函数。式(80)的玻耳兹曼方程就可写成

$$\hbar^{-1} \frac{df}{dE} (\mathbf{F} \cdot \nabla_k E) = - \frac{f - f_0}{\tau}. \quad (83)$$

5.3.2 电传导

现在要应用上节的方程(83)来确定一个具有球面等能面的半导体在平行于 x 方向的外电场作用下的分布函数。

* 指 §5.1 中引进的平均自由时间, 参看 §5.1 的译者注。——译者注

† 应为 $(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0} e^{-t/\tau}$ 。——译者注

假定对于分布函数的扰动是微小的,因此在式(83)左边的 f 可以用 f_0 来代替。再令 $F_x = -e\mathcal{E}$, $F_y = F_z = 0$, 并应用 $\frac{\partial E}{\partial k_x} = \hbar v_x$, 于是有

$$f = f_0 + \tau e \mathcal{E} v_x \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (84)$$

总电流密度 J_x 由

$$J_x = -e \int n(\mathbf{k}) f v_x d\mathbf{k} \quad (85)$$

确定,积分是对于所有有关的矢量 $\mathbf{k}$ 值进行的; $n(\mathbf{k})d\mathbf{k}$ 是单位体积内 $\mathbf{k}$ 值处于 $d\mathbf{k}$ 内的所有状态的数目。在 §2.1 中已看到¹⁾ $n(\mathbf{k}) = 1/4\pi^3$, 因此

$$J_x = -\frac{e^2 \mathcal{E}}{4\pi^3} \int \tau v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k}. \quad (86)$$

将费米-狄拉克函数进行微分,不难看出

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -f_0(1-f_0)/kT. \quad (87)$$

因此我们有

$$J_x = \frac{e^2 \mathcal{E}}{4\pi^3 kT} \int \tau v_x^2 f_0(1-f_0) d\mathbf{k}. \quad (88)$$

对于一个具有球面等能面的半导体

$$\int v_x^2 g(E) d\mathbf{k} = \frac{1}{3} \int v^2 g(E) d\mathbf{k} = \frac{2}{3m_c} \int E g(E) d\mathbf{k}.$$

于是,方程(88)可写成

$$J_x = \frac{e^2 \mathcal{E}}{6\pi^3 m_c kT} \int E \tau(E) f_0(1-f_0) d\mathbf{k}. \quad (89)$$

我们现在来考虑两种特殊情况。第一,假定是非简并情况,即在导带中 $f_0 \ll 1$, 利用 $d\mathbf{k} = \text{常数} \times E^{1/2} dE$, 式(89)中的积分就可以写成如下形式:

$$\frac{\int \tau(E) E f_0 d\mathbf{k}}{\int f_0 d\mathbf{k}} = \frac{\int_0^\infty \tau(E) E^{3/2} f_0 dE \times \int E^{3/2} f_0 dE}{\int_0^\infty E^{3/2} f_0 dE \times \int E^{1/2} f_0 dE}. \quad (90)$$

1) 参看 §2.1 中的式(21), 包含因子 2 是为了计及自旋。

因为 $f_0 = \text{常数} \times \exp[-E/kT]$, 所以积分可以延伸到无限大而不致有很大错误. 我们又有

$$\frac{1}{4\pi^3} \int f_0 d\mathbf{k} = n; \quad (91)$$

以及

$$\int_0^\infty E^{3/2} f_0 dE / \int_0^\infty E^{1/2} f_0 dE = 3kT/2. \quad (92)$$

若令

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty \tau(E) E^{3/2} f_0 dE / \int_0^\infty E^{3/2} f_0 dE \quad (93)$$

$$= \int_0^\infty \tau(E) E^{3/2} \exp[-E/kT] dE / \int_0^\infty E^{3/2} \exp[-E/kT] dE, \quad (93a)$$

则有

$$J_x = ne^2 \mathcal{E} \langle \tau \rangle / m_e. \quad (94)$$

平均漂移速度 $\langle v_x \rangle$ 等于

$$\langle v_x \rangle = - \frac{J_x}{ne} = - e \mathcal{E} \langle \tau \rangle / m_e. \quad (95)$$

假如 τ 是常数, $\langle \tau \rangle = \tau$, 则我们可证明 τ 即为平均自由时间(参看 §5.1). 如果在求 $\tau(E)$ 的平均时, 我们用权重函数 $E^{3/2} f_0$ (它是和 $EN(E)$ 成正比例的, 其中 $N(E)dE$ 是能量间隔 E 到 $E + dE$ 内的能级数目), 则我们可以采取和 τ 为常数时相同的分析. 电子的电导迁移率 μ_{ce} 于是为

$$\mu_{ce} = e \langle \tau \rangle / m_e. \quad (96)$$

如果不能采用 f_0 的经典形式, 我们就必须回到方程(89), 它可以写成

$$J_x = - \frac{2e^2 \mathcal{E} n}{3m_e} \int_0^\infty \tau(E) E^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial E} dE / \int_0^\infty f_0 E^{1/2} dE. \quad (97)$$

在强简并近似下, $f_0 = 1$, $E < E_F$; 而 $f_0 = 0$, $E > E_F$. 因此含有 $\partial f_0 / \partial E$ 的积分只有在 $E = E_F$ 的附近才有贡献, 而别的项就可以取出积分号外. 由此可得

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \tau(E) E^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial E} dE &\approx - \tau(E_F) E_F^{3/2}, \\ \int_0^\infty f_0 E^{1/2} dE &\approx \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = \frac{2}{3} E_F^{3/2}, \end{aligned}$$

因此,我们近似得到

$$J_x = e^2 \mathcal{E} n \tau(E_F) / m_e. \quad (98)$$

由此可见,似乎所有的电子都参加导电,只是弛豫时间是和费米能级的能量相对应的弛豫时间。初看起来,式(94)和(98)之间的相似性很令人惊奇。有人可能会认为在简并情形下式(88)中的因子 $(1 - f_0)$ 会使每一个电子对于电流的平均贡献大大地降低。然而这样想是不正确的,只要我们并不是针对着几乎满的带,并且能量仍可近似地用我们已经应用过的二次式来表示。因子 $(1 - f_0)$ 唯一的效果是将对 τ 求平均的能量区域从非简并情形下 $E = 0$ 附近的 kT 范围移到简并情形下 $E = E_F$ 附近的 kT 范围。因为只有能量接近于 $E = E_F$ 的电子才能参与弛豫,所以只有对应于 $E \approx E_F$ 的 $\tau(E)$ 值才是重要的。在简并情形下只有能量在 $E = E_F$ 附近 f 才有显著的改变,因而只有具有这样的能量的电子才对净的传导电流有贡献。虽然所有电子都能有规则地被外加场改变它们的 k 值,可是只有那些能量接近于费米能级的电子才能无规律地跃迁到相邻的状态中去。然而,在费米能级附近即使只空出少数能级,由于不相容原理,也可以影响大量其他电子的运动,从而容许它们改变 k 值。当一个带填充到如此程度以致所采用的能量近似表达式已不适用时,式(98)就也不再有效。如果带是全满的,则 $J_x = 0$ 。

当等能面不是球面时,求平均用的权重函数必须修改。现在我们只考虑非简并情形。因此 f_0 可以用指数近似。假设等能面是椭圆 (§2.1)。我们现在包括在 (x, y, z) 方向有分量的外场。修正的 f 函数由下式给出[方程(84)]:

$$f = f_0 + e\tau(\mathbf{v} \cdot \mathcal{E}) \frac{\partial f_0}{\partial E}, \quad (99)$$

而电流密度矢量 $\mathbf{J}$ 为

$$\mathbf{J} = -\frac{e^2}{4\pi^2} \int \tau(\mathbf{v}) \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathcal{E}) \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k}. \quad (100)$$

由对称性我们看到,假如 τ 是 E 的函数,电导率张量的非对角分量为零。对角分量可从和公式(94)(它只适用于电流密度的 x 分量)

相似的方程得到。因为对于非简并情形 $f_0 \ll 1$, 我们有

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{4\pi^3 k T} \int \tau(E) v_x^2 f_0 d\mathbf{k}. \quad (101)$$

选取新的变数:

$$\left. \begin{aligned} m^{-1/2} k'_x &= m_1^{-1/2} k_x, \\ m^{-1/2} k'_y &= m_2^{-1/2} k_y, \\ m^{-1/2} k'_z &= m_3^{-1/2} k_z, \end{aligned} \right\} \quad (102)$$

并将积分写成如方程(90)的形式, 则很容易证明

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= n(e^2/m_1) \langle \tau \rangle, \\ \sigma_{yy} &= n(e^2/m_2) \langle \tau \rangle, \\ \sigma_{zz} &= n(e^2/m_3) \langle \tau \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (103)$$

式中 $\langle \tau \rangle$ 是如象式(93)中所定义的平均值。由此可见, 权重函数 $E^{3/2} f_0$ 在非球面情形中仍可应用。公式(103)与 τ 是常数时的式(25)相同, 只要用平均值 $\langle \tau \rangle$ 代替 τ 即可。相应的迁移率为

$$\left. \begin{aligned} \mu_{c1} &= (e/m_1) \langle \tau \rangle, \\ \mu_{c2} &= (e/m_2) \langle \tau \rangle, \\ \mu_{c3} &= (e/m_3) \langle \tau \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (104)$$

电导有效质量公式(31)也仍适用, 正如在 §5.2.1 中对于具有立方对称的晶体所做的推导一样。

5.3.3 τ 随能量 E 的变化

对于一个具有球面等能面的半导体, 可以证明晶格振动散射的平均自由路程与电子速度无关(参看 §5.4.3), 因此我们有 $\tau_i \propto v^{-1}$ 或 $\tau_i \propto E^{-1/2}$ 。对于电离杂质中心的散射, 则可证明 $\tau_i \propto E^{3/2}$ (参看 §5.4.4)。由此可见, 对于这两种不同的散射可以得出完全不同的平均。在杂质散射中, 极慢的电子或空穴是主要的。但是在晶格振动散射中, 快的电子或空穴就得到较大的权重。当两种散射都存在时, 我们应该按照下式相加而得到总的 τ^D

1) 这并不是严格正确的, 因为 τ_i 及 τ_i 和能量的关系不同。H. Jones, *Phys. Rev.* (1951), **81**, 149; V. A. Johnson 和 K. Lark-Horowitz, 同上(1951), **82**, 977, 曾用 $\tau_i \propto E^{-1/2}$ 对各种大小的杂质散射求了平均。E. M. Conwell, *Proc. IRE* (1952), **11**, 1327, 对两种不同的散射相加的问题也作了进一步讨论。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_r}, \quad (105)$$

因为总的散射截面是两者的和 (参看 §5.1). 在很大的能量范围内, 发现对于多数半导体, 可以写成 $\tau = aE^{-s}$, 其中 s 是一常数, 而 a 则可随温度变化. s 的数值一般可以从观察迁移率随温度的变化而得到. 对于非简并的情形, 如用 $\tau = aE^{-s}$, 则

$$\langle \tau \rangle = a \int_0^\infty E^{3/2-s} \exp[-E/kT] dE / \int_0^\infty E^{3/2} \exp[-E/kT] dE. \quad (106)$$

当 s 是分数时, 式(106)中分子的积分可用 Γ 函数来表示:

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt;$$

由上式很容易证明 $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$. 当 n 是整数时, $\Gamma(n+1) = n!$. 当 $x = \frac{1}{2}$ 时, 则

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty t^{-1/2} e^{-t} dt = 2 \int_0^\infty e^{-y^2} dy = \pi^{1/2}.$$

因此, 如令 $t = E/kT$, 则有

$$\langle \tau \rangle = a(kT)^{-s} \Gamma\left(\frac{5}{2} - s\right) / \Gamma\left(\frac{5}{2}\right). \quad (107)$$

对于晶格散射, $s = \frac{1}{2}$, 可以写成 $\tau = l/v$; 其中 l 是和 v 无关的平均自由路程, 形式为 $l = A/T$, A 是一个常数 [参看 §5.4.3 式(272)], 于是我们有

$$\langle \tau \rangle = \frac{4m_e^{1/2} l}{3(2\pi kT)^{1/2}} \quad (108)$$

和

$$\mu_l = \frac{e\langle \tau \rangle}{m_e} = \frac{4el}{3(2\pi m_e kT)^{1/2}} \quad (109)$$

因为 $l = A/T$, 可以将 μ_l 写成

$$\mu_l = BT^{-3/2}, \quad (110)$$

式中 B 是常数.

对于电离杂质散射我们有

$$\langle \tau \rangle = 8a(kT)^{3/2}/\pi^{1/2}, \quad (111)$$

在这情形中,我们近似有

$$a = C/\ln(dT),$$

其中 C 及 d 是常数(参看 §5.4.4); 由此

$$\mu_i = DT^{3/2}/\ln(dT), \quad (112)$$

其中 D 及 d 是常数.

当我们将这两种散射结合时,可以得

$$\frac{1}{\mu_c} = \frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_i}, \quad (113)$$

即我们按照弛豫时间相加的方法来相加迁移率¹⁾. 由此可见,在高温时晶格散射为主导,但是在足够低的温度(依赖于电离杂质中心的密度)下,杂质散射将起而为主. 这种转变一般可以在迁移率随温度变化的曲线中看出来,在转变处,曲线与通常在高温时遵从的简单的幂次规律有所偏离. 往往发现,即使在高温时,公式(110)也不适用,原因是对公式(110)作了球面等能面的假设. 我们将在 §5.4.3 中再讨论这一问题.

对于单纯的晶格散射,并且是强简并情形,我们有

$$\langle \tau \rangle = \tau(E_F) = \tau_0 E_F^{-1/2}, \quad (114)$$

因此 $\langle \tau \rangle/\tau_0$ 只随 T 缓慢地变化,可以认为是常数. 由于 τ_0 和 T 成反比*, 所以

$$\mu_c = \mu_0(T_0/T). \quad (115)$$

由此,如果我们有一 n 很大且又恒定的非本征半导体,则有

$$\sigma = ne\mu_0(T_0/T) = \sigma_0(T_0/T); \quad (116)$$

即电阻率和温度 T 成正比. 于是,这个半导体的性质好象金属,它的电阻率的变化除了在极低温时外都是如此. 这一事实表明,原来将凡是电导率随温度而增加的导体都归之为半导体的判据是不可靠的. 此判据只在接近于本征范围时才成立,此时 n 或 p 随温度的增加远超过了迁移率随温度的降低. 对于导致电导迁移率

1) 但请参看第 116 页的注.

* 参看 §5.4.3 的式(272). ——译者注

$T^{-3/2}$ 规律的晶格散射,我们就可从 §4.2 中式(18)得到本征范围内电导率随温度的变化关系

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\Delta E/2kT], \quad (117)$$

式中 σ_0 是常数。

甚至当我们获得了非常纯的半导体使杂质散射可以忽略时(例如纯的锗和硅),也发现电子或空穴迁移率不符合 $T^{-3/2}$ 规律。对于锗和硅中的电子而言,目前认为这是由于导带有若干个极小或“谷”,电子可以在谷与谷之间发生散射作用所致。这个效应可以使 $T^{-3/2}$ 规律有所修正。虽然 τ 不能在很大的能量范围内得到一个简单的幂次规律,但可找到一个 s 值使 $\tau = \tau_0 E^{-s}$ 规律在相当大的范围内有效,并且可以采用这个形式来计算各种量,例如电导率,霍耳常数等。我们将在 §5.4.6 中再来讨论这个所谓“谷间”散射问题。

假如等能面不是球面,我们可用公式(103)为电导率张量, τ 的平均值则仍和 §5.3.2 中所表示的相同。§5.2.1 中关于这个情形的讨论仍旧适用,这时只要我们采用 τ 的平均值。在 §5.3.2 的讨论中我们假定了 τ 只依赖于速度的量值。采用 τ 的张量形式以计入 τ 随晶体方向的变化,便可以将此分析推广到一般情形,就象 C. Herring 和 E. Vogt¹⁾ 所做过的那样。

对于在稳定场中的输运问题, τ 的各向异性效应是使有效质量张量的每一个分量都要用弛豫时间张量的相应的分量作为权重,也即是说,各个量 m_i/τ_i 出现在各个输运方程中。

5.3.4 具有球形等能面的半导体的霍耳效应

在研究磁场对半导体中电子和空穴运动的影响时有两种方法可供我们采用。在第一种方法中,在玻耳兹曼方程中加入一项代表磁场作用的力分量,由此来求得任何高度近似的解。这种方法无疑是最合逻辑和最严格的,曾经广泛地在处理金属和半导体中

1) *Phys. Rev.* (1956), **101**, 944.

运输现象的高级专著中加以应用,例如 A. H. Wilson¹⁾ 便应用过。第二种方法是将电子的运动方程先对碰撞时间求平均,并且再对作为 v 或 E 的函数的 τ 求平均值。前面已看到,在玻耳兹曼方程中所应取的弛豫时间与两次碰撞之间的碰撞平均自由时间本质上是相同的。第二种方法给出和第一种方法相同的最后结果,同时它给平均过程以比较直观的物理图象。此方法曾被(例如) H. Brooks²⁾ 采用来讨论锗和硅的霍耳效应和磁阻,我们也将采用这样的处理方法。

因此我们又回到方程(55)及(56),它们给出在恒定磁感应 B 作用下的电流密度 J_x 和 J_y ,假定 B 是在 z 方向。先假设 $\omega = eB/m_e$ 很小,对所有重要的 τ 值 $\omega\tau \ll 1$,因而在方程(55)及(56)分母中的 $\omega^2\tau^2$ 项都可以忽略。这两个方程是对于只有一种载流子而且等能面是球面的情形才适用。于是,采用式(93)的权重函数,对所有 E 值求平均,就得到

$$\left. \begin{aligned} J_x &= \frac{ne^2}{m_e} [\langle \tau \rangle \mathcal{E}_x - \omega \langle \tau^2 \rangle \mathcal{E}_y], \\ J_y &= \frac{ne^2}{m_e} [\langle \tau \rangle \mathcal{E}_y + \omega \langle \tau^2 \rangle \mathcal{E}_x]. \end{aligned} \right\} \quad (118)$$

条件 $J_y = 0$ 给出霍耳角 θ :

$$\tan \theta = \frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_x} = -\omega \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle}. \quad (119)$$

仍忽略包含 ω^2 的各项,也可得

$$\mathcal{E}_y = -\frac{B}{ne} \frac{\langle \tau^2 \rangle J_x}{\langle \tau \rangle^2} = RB J_x. \quad (120)$$

由此,霍耳常数由下式给定:

$$R = -\frac{r}{ne}, \quad (121)$$

1) *The Theory of Metals* (Cambridge University Press, 2nd ed., 1953), chs. 8, 9.

2) *Advances in Electronics and Electron Physics* (Academic Press, New York, 1955), 7, 85.

式中

$$r = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2. \quad (122)$$

式(121)是当 τ 为 E 的函数时式(39)的推广。对于正空穴则有

$$R = \frac{r}{pe}, \quad (123)$$

式中 r 仍由式(122)给定,但须采取对空穴适用的 τ 值。

如果我们考虑的是晶格散射,此时 $\tau = aE^{-1/2}$, 则

$$\begin{aligned} \langle \tau^2 \rangle &= a^2 \int_0^\infty E^{1/2} \exp[-E/kT] dE / \int_0^\infty E^{3/2} \exp[-E/kT] dE \\ &= 2a^2/3kT. \end{aligned} \quad (124)$$

结合从式(107)中得到的 $\langle \tau \rangle$, 就得 $r = 3\pi/8 = 1.18$ 。由此

$$R = -\frac{3\pi}{8} \frac{1}{ne} \text{ 或 } \frac{3\pi}{8} \frac{1}{pe}. \quad (125)$$

更一般地,当 $\tau = aE^{-s}$, 我们有

$$\begin{aligned} \langle \tau^2 \rangle &= a^2 \int_0^\infty E^{3/2-2s} \exp[-E/kT] dE / \int_0^\infty E^{3/2} \exp[-E/kT] dE \\ &= a^2 (kT)^{-2s} \Gamma\left(\frac{5}{2} - 2s\right) / \Gamma\left(\frac{5}{2}\right). \end{aligned} \quad (126)$$

结合式(107)的 $\langle \tau \rangle$, 就得

$$r = \Gamma\left(\frac{5}{2} - 2s\right) \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) / \left[\Gamma\left(\frac{5}{2} - s\right) \right]^2. \quad (127)$$

对于电离杂质散射, $s = -3/2$, 则 $r = 315\pi/512 = 1.93$ 。如果半导体是简并的, $\langle \tau^2 \rangle = [\tau(E_F)]^2$, 则我们有 $r = 1$, 和 τ 是常数的情形一样。对于很大的 B 值, 如以前所说, $R \rightarrow -1/ne$ 或 $1/pe$, 这在公式(118)中让 ω 很大就可看出。

假如我们有几种不同的载流子, 则我们必须将方程(118)对各种类型求和。特别是, 如果我们同时有电子和空穴, 则必须把它们的贡献计入总电流中。设想空穴及电子的弛豫时间与能量 E 有同样的关系, 则采用和 §5.2.2 中相同的计算, 立刻可看出

$$R = \frac{r}{e} \frac{p - b^2 n}{(p + bn)^2}, \quad (128)$$

r 仍由公式(127)给定。

如果不容许略去方程(55), (56)分母中的 $(\omega\tau)^2$ 项, 我们可将平均电流密度写成

$$\begin{cases} J_x = A\mathcal{E}_x - D\mathcal{E}_y, \\ J_y = D\mathcal{E}_x + A\mathcal{E}_y, \end{cases} \quad (129)$$

式中

$$A = \frac{ne^2}{m_e} \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right\rangle, \quad (130)$$

$$D = \frac{ne^2\omega}{m_e} \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \right\rangle. \quad (131)$$

如果 $\tau = aE^{-1/2}$, 则有

$$A = \frac{4ane^2}{3\pi^{1/2}m_e(kT)^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}e^{-x}dx}{x^{2s} + a^2\omega^2(kT)^{-2s}}, \quad (132)$$

$$D = \frac{4a^2ne^2\omega}{3\pi^{1/2}m_e(kT)^{1/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}e^{-x}dx}{x^{2s} + a^2\omega^2(kT)^{-2s}}. \quad (133)$$

用 A, D 来表示, 则霍耳常数等于[参看式(62)]

$$R = -D/(A^2 + D^2)B, \quad (134)$$

对于 $s = 1/2$ 的晶格散射, 令 $\mu_{c0} = e\langle\tau\rangle/m_e$, 则有

$$A = ne\mu_{c0}I_2(\alpha), \quad (135)$$

$$D = \frac{3\pi^{1/2}}{4} ne\mu_{c0}^2 B I_{3/2}(\alpha), \quad (136)$$

式中

$$\alpha = \frac{9\pi}{16} B^2 \mu_{c0}^2 \quad (137)$$

及

$$I_s(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^s e^{-x} dx}{x + \alpha}. \quad (138)$$

于是我们有

$$R = -\frac{3\pi^{1/2}}{4ne} I_{3/2}(\alpha) / \left\{ I_2^2(\alpha) + \frac{9\pi}{16} \mu_{c0}^2 B^2 I_{3/2}^2(\alpha) \right\}. \quad (139)$$

如 $B \rightarrow 0$, $I_2 \rightarrow 1$, $I_{3/2} \rightarrow \pi^{1/2}/2$, 则和我们预期的一样

$$R \rightarrow -3\pi/8ne.$$

当我们有混合电导时, 可用方程(65), 并采取适合于每种载流子的 A 和 D 的值. 对于空穴, D 的符号必须改变, 由此得

$$R = -\frac{3\pi^{1/2}}{4e} \times \frac{nb^2I_{3/2}(\alpha_n) - pI_{3/2}(\alpha_p)}{\{nbI_2(\alpha_n) + pI_2(\alpha_p)\}^2 + \alpha_p\{nb^2I_{3/2}(\alpha_n) - pI_{3/2}(\alpha_p)\}^2}, \quad (140)$$

其中 α_n 及 α_p 是适合于电子及空穴的 α 值, b 是电子和空穴的 μ_0 的比值. 对于很大的 B 值, 有 $R \rightarrow 1/e(p-n)$. V. A. Johnson 和 W. J. Whitesell¹⁾ 曾对 $s = 1/2$ 及 $s = -3/2$ 做了更普遍的处理, R. K. Willardson, T. C. Harman 和 A. C. Beer²⁾ 则将其应用到锗上.

5.3.5 具有多个能量极值的半导体的霍耳效应

假如导带有若干个等价的极小或价带有若干个等价的极大, 则我们必须将上节的处理作适当的推广. 为了简单起见, 我们只讨论极值是在三个互相垂直的轴上的情形, 硅的导带就是那样. 首先我们考虑简单的椭球等能面和磁场在 z 方向的情形. 令 x, y, z 方向的有效质量分量各为 m_1, m_2, m_3 . 假定 τ 是各向同性的, 并且只依赖于 E . 从电导率的讨论中我们已经知道, 在这种情况下我们可采用和前面相同的权重函数. 将运动方程写成下式:

$$\begin{cases} \dot{v}_x = -(e/m_1)\mathcal{E}_x - \omega_1 v_y, \\ \dot{v}_y = -(e/m_2)\mathcal{E}_y + \omega_2 v_x. \end{cases} \quad (141)$$

为了求解这两个方程, 可将第一式乘上 $\omega_1^{1/2}$, 第二式乘上 $\omega_2^{1/2}$, 并令

$$Z = \omega_1^{1/2} v_x + i\omega_2^{1/2} v_y,$$

方程(141)于是可写成

$$\dot{Z} = -e \left(\frac{\omega_2^{1/2}}{m_1} \mathcal{E}_x + i \frac{\omega_1^{1/2}}{m_2} \mathcal{E}_y \right) + i\omega_1^{1/2}\omega_2^{1/2}Z. \quad (142)$$

上式的合适的解是

$$Z = Z_0 e^{i\omega t} + e \left(\frac{\omega_2^{1/2} \mathcal{E}_x}{m_1} + \frac{i\omega_1^{1/2} \mathcal{E}_y}{m_2} \right) (1 - e^{i\omega t}) / i\omega, \quad (143)$$

式中将 $\omega_1\omega_2$ 写成 ω^2 . 如象在 §5.2.2 中那样, 对各种碰撞时间 τ 的

1) *Phys. Rev.* (1953), **89**, 941.

2) 同上(1954), **96**, 1512.

值求平均,就得到

$$\bar{Z} = -\tau e \left\{ \frac{\omega_2^{1/2} \mathcal{E}_x}{m_1} + \frac{i\omega_1^{1/2} \mathcal{E}_y}{m_2} \right\} / (1 - i\omega\tau), \quad (144)$$

分开实数及虚数部分,则得

$$-\overline{e v_x} = e^2 \left\{ \frac{\tau \mathcal{E}_x}{m_1(1 + \omega^2 \tau^2)} - \frac{\omega_1 \mathcal{E}_y \tau^2}{m_2(1 + \omega^2 \tau^2)} \right\}, \quad (145)$$

$$-\overline{e v_y} = e^2 \left\{ \frac{\tau \mathcal{E}_y}{m_2(1 + \omega^2 \tau^2)} + \frac{\omega_2 \mathcal{E}_x \tau^2}{m_1(1 + \omega^2 \tau^2)} \right\}. \quad (146)$$

我们将忽略含 B^2 的各项以求得弱场霍耳常数,并且对 τ 进行通常的平均计算。假如我们沿 x, y, z 轴线有多个等价椭圆,我们必须将所有椭圆的贡献都相加起来,并对有效质量 m_1, m_2, m_3 进行排列。于是得

$$-\overline{e \Sigma v_x} = \frac{ne^2}{3} \left\{ \langle \tau \rangle \mathcal{E}_x \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right) - eB \langle \tau^2 \rangle \mathcal{E}_y (m_1 + m_2 + m_3) / m_1 m_2 m_3 \right\}, \quad (147)$$

$$-\overline{e \Sigma v_y} = \frac{ne^2}{3} \left\{ \langle \tau \rangle \mathcal{E}_y \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right) + eB \langle \tau^2 \rangle \mathcal{E}_x (m_1 + m_2 + m_3) / m_1 m_2 m_3 \right\}. \quad (148)$$

令 $J_y = -e \Sigma v_y = 0$, 并略去含 B^2 的各项,得

$$J_x = -ne m_1 m_2 m_3 \langle \tau \rangle^2 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right)^2 \mathcal{E}_y / 3B \langle \tau^2 \rangle \times \\ \times (m_1 + m_2 + m_3). \quad (149)$$

于是霍耳常数为

$$R = -\frac{1}{ne} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \frac{3(m_1 + m_2 + m_3)}{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right)^2 m_1 m_2 m_3}. \quad (150)$$

如果 $m_2 = m_3 = m_T, m_1 = m_L$, 并令 $K = m_L/m_T$, 则我们有

$$R = -\frac{r}{ne} \frac{3K(K+2)}{(2K+1)^2}, \quad (151)$$

式中 r 和以前一样代表 $\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$ 。这个公式对任何具有立方对称

性的晶体,例如锗[参看 §5.3.7 中公式(230)]¹⁾,都是适用的. 如果和前面一样,用 $\sigma = ne\mu_c$ 来定义电导迁移率 μ_c , 用 $R\sigma = \mu_H$ 来定义霍尔迁移率 μ_H , 则

$$\mu_H/\mu_c = 3rk(K+2)/(2K+1)^2. \quad (152)$$

可见每一对主轴的弱场霍尔系数都相同. 由此,当电流在任何方向而磁场与之垂直时,测量到的弱场霍尔系数都给出相同的值. 这可以这样来看:当磁场是在 z 方向时,如果忽略含有磁场的二次项,我们可将电流密度方程写成如下形式:

$$\left. \begin{aligned} J_x &= \sigma \mathcal{E}_x + R\sigma^2 \mathcal{E}_y B_z, \\ J_y &= \sigma \mathcal{E}_y - R\sigma^2 \mathcal{E}_x B_z, \\ J_z &= \sigma \mathcal{E}_z. \end{aligned} \right\} \quad (153)$$

当磁场是在 x 或 y 方向时,也可以写出两组类似的电流密度方程. 经过适当的排列,它们也会和式(153)一样,具有相同的系数 σ 和 $R\sigma^2$. 现在联系电流密度和电场、磁场(只包含 $\mathcal{E}$ 和 B 的一次项)的方程是

$$J_r = \sigma \mathcal{E}_r + \sum_{st} A_{rst} \mathcal{E}_s B_t, \quad (154)$$

在这个近似中 σ 是标量. 从式(153)以及相关的二组方程,依次令 $B_x = B_y = 0$, $B_x = B_z = 0$, $B_y = B_z = 0$, 可看出 $A_{rrr} = 0$, 除非 $r \neq s \neq t$; 如果 $r \neq s \neq t$, 则 $|A_{rst}| = R\sigma^2$; 并且 $A_{rst} = -A_{rts}$, 等等. 由此可将式(154)写成矢量形式

$$\mathbf{J} = \sigma \mathcal{E} + R\sigma^2 \mathcal{E} \times \mathbf{B}. \quad (155)$$

这和各向同性导体的电流有相同的形式,它表明弱场霍尔效应也具有各向同性的行为. 当磁场很大以致包含 B^2 的项必须计入时,上述结论就不一定再正确了. 对于很大的 B 值,从方程(145),(146)立刻可看出,也是对于电子 $R \rightarrow -1/ne$, 对于空穴 $R \rightarrow 1/pe$.

对于混合传导,我们可以将电子和空穴的 R_1 , R_2 值代入式(66). 忽略含 B^2 的各项,就有

1) 更普遍的处理可看 B. Abeles 和 S. Meiboom, *Phys. Rev.* (1954), **95**, 31; C. Herring, *Bell Syst. Tech. J.* (1955), **34**, 237.

$$R = \frac{R_1\sigma_1^2 + R_2\sigma_2^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}, \quad (156)$$

$$= -\frac{1}{e} \frac{\mu_{He}\mu_{ce}n - \mu_{Hh}\mu_{ch}p}{(n\mu_{ce} + p\mu_{ch})^2}, \quad (157)$$

$$= -\frac{1}{e} \frac{r_e b^2 n - r_h p}{(bn + p)^2}, \quad (158)$$

式中 $r_e = \mu_{He}/\mu_{ce}$, $r_h = \mu_{Hh}/\mu_{ch}$, μ_{He} , μ_{ce} 分别为电子的霍尔迁移率和电导迁移率, 而 μ_{Hh} , μ_{ch} 则是空穴的霍尔迁移率和电导迁移率。当 τ 随 B 的变化是 $\tau = aE^{-s}$ 的形式, 并且对于空穴和电子 s 具有相同的值, 式(158)就化成(128)的形式, 而 $b = \mu_{ce}/\mu_{ch} = \mu_{He}/\mu_{Hh}$ 。实际上发现, 对于许多半导体, 空穴和电子的 s 值并不完全相同, 因此, 必须采用较普遍的式(158)。对于很大的 B 值, 我们有 $R \rightarrow R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$, 再次给出 $R \rightarrow 1/e(p - n)$ 。

5.3.6 具有球形等能面的半导体的磁阻

当 τ 是 B 的函数时, 我们可以再用方程(55)和(56)来得到磁场引起的电阻改变。我们将只考虑 B 的二次效应, 因此在 J_x 展开式中只需保留到 B 的二次项为止。设等能面为球面, 我们有

$$J_x = \frac{ne^2}{m_e} [\tau \mathcal{E}_x - \omega \tau^2 \mathcal{E}_y - \omega^2 \tau^3 \mathcal{E}_x], \quad (159)$$

$$J_y = \frac{ne^2}{m_e} [\tau \mathcal{E}_y + \omega \tau^2 \mathcal{E}_x]. \quad (160)$$

采用通常的权重函数并对所有容许的 E 值求平均, 再令 $J_y = 0$, 则得

$$J_x = \frac{ne^2}{m_e} \mathcal{E}_x [\langle \tau \rangle + \omega^2 \langle \tau^2 \rangle^2 / \langle \tau \rangle - \omega^2 \langle \tau^3 \rangle]. \quad (161)$$

设令

$$\sigma_0 = 1/\rho_0 = (ne^2/m_e) \langle \tau \rangle, \quad (162)$$

$$\sigma = \sigma_0 (1 - \Delta\sigma/\sigma_0), \quad (163)$$

$$\rho = \rho_0 (1 + \Delta\rho/\rho_0), \quad (164)$$

当 $\Delta\sigma/\sigma_0 \ll 1$ 时, 我们就得

$$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{e^2 B^2}{m_e^2} \frac{\langle \tau^3 \rangle \langle \tau \rangle - \langle \tau^2 \rangle^2}{\langle \tau \rangle^2}. \quad (165)$$

设 R_0 为弱场霍耳系数[参看方程(121),(122)], 式(165)可写成

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \xi R_0^2 \sigma_0^2 B^2, \quad (166)$$

式中 ξ 是磁阻系数, 它由下式给定:

$$\xi + 1 = \langle \tau^3 \rangle \langle \tau \rangle / \langle \tau^2 \rangle^2. \quad (167)$$

对于只有晶格散射的非简并半导体, $\tau \propto E^{-1/2}$, 我们有 $\xi + 1 = 4/\pi$, 因而 $\xi = 0.275$; 用式(93)那样的积分(可化为 Γ 函数)来表示平均值, 便很容易得到这一结果. 对于电离杂质散射, $\tau \propto E^{3/2}$, $\xi + 1 = 32,768/6615\pi$, 因而 $\xi = 0.57$. 可以证明, $\langle \tau^3 \rangle \langle \tau \rangle$ 总是大于或等于 $\langle \tau^2 \rangle^2$ 的, 因此 $\xi \geq 0$. 当 $\tau \propto E^{-\nu}$, 我们有

$$\xi + 1 = \Gamma\left(\frac{5}{2} - 3\nu\right) \Gamma\left(\frac{5}{2} - \nu\right) / \left[\Gamma\left(\frac{5}{2} - 2\nu\right) \right]^2. \quad (168)$$

当 τ 为常数时, $\xi = 0$, 如我们在 §5.2.3 中所见到的那样. 实际上这代表简并半导体的情形. 正如在 §5.3.2 中看到的, 我们可以将费米能级上的 τ 值作为平均值. 对于有球面等能面的非简并半导体, 我们有由式(165)表示的横向磁阻, 但是没有纵向磁阻, 因为 J_z 不受沿 z 方向的磁场影响.

再回到方程(55)和(56), 我们可看到, 对于很大的 B 值, 由求平均可得

$$J_x = \frac{ne^2}{m_e} [-\mathcal{E}_y / \omega], \quad (169)$$

$$J_y = \frac{ne^2}{\omega^2 m_e} \mathcal{E}_y \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle + \omega \mathcal{E}_x. \quad (170)$$

令 $J_y = 0$, 则有 $\mathcal{E}_x = -\mathcal{E}_y \langle 1/\tau \rangle / \omega$, 因此

$$J_x = \frac{ne^2}{m_e} \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle^{-1} \mathcal{E}_x. \quad (171)$$

假如令 σ_∞ 代表强场电导率, ρ_∞ 为强场电阻率, 则

$$\sigma_0 / \sigma_\infty = \langle 1/\tau \rangle \langle \tau \rangle = \rho_\infty / \rho_0. \quad (172)$$

由此可见, 随着磁场增强, 电阻率将增长到一个饱和值 ρ_∞ . 对 $\tau \propto E^{-\nu}$ 的散射, 我们有

$$\rho_{\infty}/\rho_0 = \Gamma\left(\frac{5}{2} + s\right) \Gamma\left(\frac{5}{2} - s\right) / \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\right]^2. \quad (173)$$

对于 $s = 1/2$ 的晶格散射, 有 $\rho_{\infty}/\rho_0 = 32/9\pi \approx 1.13^*$, 而对于 $s = -3/2$ 的电离杂质散射, 则有 $\rho_{\infty}/\rho_0 = 32/3\pi \approx 3.4^*$.

对于混合传导, 我们可采用每种载流子的电导率 σ_1 和 σ_2 , 再加上方程(72), 就可获得对于任意 B 值的 σ . 对于很大的 B 值, 显然有

$$\sigma_{\infty} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (R_1 + R_2)^2}{\sigma_1 R_1^2 + \sigma_2 R_2^2}, \quad (174)$$

$\sigma_1, \sigma_2, R_1, R_2$ 分别取其 B 很大时的值. 如果 σ_1, R_1 对应于电子, σ_2, R_2 对应于空穴, 并用方程(172), 又令 R_1, R_2 的值分别为 $-1/ne$ 和 $1/pe$, 则

$$\frac{\sigma_{\infty}}{\sigma_0} = \frac{\rho_0}{\rho_{\infty}} = \frac{(n-p)^2}{(\sigma_{0e} + \sigma_{0h})(\sigma_1^{-1} p^2 + \sigma_2^{-1} n^2)}, \quad (175)$$

$$= \frac{(n-p)^2}{\left(n \frac{\langle \tau_e \rangle}{m_e} + p \frac{\langle \tau_h \rangle}{m_h}\right) \left(n m_e \left\langle \frac{1}{\tau_e} \right\rangle + p m_h \left\langle \frac{1}{\tau_h} \right\rangle\right)}. \quad (176)$$

假如令

$$\sigma_{\infty e} = \frac{ne^2}{m_e} \left\langle \frac{1}{\tau_e} \right\rangle^{-1} = ne\mu_{\infty e}, \quad (177)$$

$$\sigma_{\infty h} = \frac{pe^2}{m_h} \left\langle \frac{1}{\tau_h} \right\rangle^{-1} = pe\mu_{\infty h}, \quad (178)$$

就可将式(176)写成

$$\frac{\sigma_{\infty}}{\sigma_0} = \frac{\rho_0}{\rho_{\infty}} = \frac{(n-p)^2}{(n\mu_e + p\mu_h)(n/\mu_{\infty e} + p/\mu_{\infty h})}; \quad (179)$$

$\mu_{\infty e}$ 和 $\mu_{\infty h}$ 可分别称为电子和空穴的强场迁移率. 因为它们依赖于 $1/\tau$ 的平均值, 如果存在不止一种散射机制, 对于强场电阻的各种贡献都可简单地相加. 对于强场, 我们不必分别定义霍耳迁移率和电导迁移率, 因为对于每种载流子都有 $R_{\infty}\sigma_{\infty} = \mu_{\infty}$. 对于本征半导体, 强场霍耳常数为零, 而按照式(179), 电阻率的强场极限值

* 原文这两个数值误为 2 和 6. ——译者注

是无限大。但是必须指出,使 $\omega\tau$ 大于 1 的磁场不是很容易获得的,而且,当 $\omega\langle\tau\rangle \gg 1$ 时强场极限值所依据的那些方程也不严格适用,因为它们忽略了磁量子化的效应。我们以后还要讨论这个问题(参看 §7.9)。如果用磁感应强度和电导迁移率来表示 $\omega\langle\tau\rangle$, 则有 $\omega\langle\tau\rangle = B\mu_c$ 。对于很大的 μ_c 值,例如 10 米²/伏·秒, (在低温时可达)以及 $B = 10$ 韦伯/米²(10^5 高斯), 可得 $\omega\langle\tau\rangle = 100$, 这时强场条件就可适用。

为了获得混合传导的弱场磁阻,我们或者采用方程 (159), (160) 以及由于其他种类的载流子存在而相加的项;也可以采用对于可变和恒定的 τ 同样有效的式 (72)。当我们展开到含有 B^2 的一级项时,我们必须在式(73)中也包括 σ_1 和 σ_2 的一级项。这样,如果令 Δ_1 代表 $\Delta\sigma_1/\sigma_1 B^2$, 等等,则有

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0 B^2} = \frac{\Delta_1\sigma_{10} + \Delta_2\sigma_{20}}{\sigma_{10} + \sigma_{20}} - \frac{\sigma_{10}\sigma_{20}(\sigma_{10}R_{10}^2 + \sigma_{20}R_{20}^2)}{\sigma_{10} + \sigma_{20}} + \frac{\sigma_{10}^2\sigma_{20}^2(R_{10} + R_{20})^2}{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2}. \quad (180)$$

如果 σ_1 和 σ_2 分别对应于电子和空穴,最后二项可化简为

$$- \frac{n\mu_{ce}\mu_{ch}(\mu_{He} + \mu_{Hh})^2}{(n\mu_{ce} + p\mu_{ch})^2}. \quad (181)$$

这和当 τ 为常数时式(74)的值相同,因为这时有 $\mu_{ce} = \mu_{He} = \mu_c$, $\mu_{ch} = \mu_{Hh} = \mu_h$ 。第一项则可写成

$$- \frac{n\mu_{ce}\mu_{He}\xi_e + p\mu_{ch}\mu_{Hh}\xi_h}{n\mu_{ce} + p\mu_{ch}}, \quad (182)$$

式中

$$1 + \xi_e = \langle\tau_e^3\rangle\langle\tau_e\rangle/\langle\tau_e^2\rangle^2, \\ 1 + \xi_h = \langle\tau_h^3\rangle\langle\tau_h\rangle/\langle\tau_h^2\rangle^2.$$

由此我们可将 $\Delta\sigma/\sigma_0$ 的完全表达式写成

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = -B^2\mu_{Hh}^2 \left\{ \frac{npb(1+b')^2}{(nb+p)^2} + \frac{nb b'^2 \xi_e + p \xi_h}{(nb+p)} \right\}, \quad (183)$$

式中 $b = \mu_{ce}/\mu_{ch}$, $b' = \mu_{He}/\mu_{Hh}$ 。式(183)右端二项都代表对于 $\Delta\sigma$ 的负贡献。第一项是由于混合传导,并且当 $n=0$ 或 $p=0$

时消失。第二项是电子和空穴各自对磁阻的贡献；如果对两种载流子 τ 都是常数，则这项也将消失。

对于混合传导，由方程

$$\xi = -\Delta\sigma/\sigma_0^2 R_0^2 B^2 \quad (184)$$

定义的量 ξ ，可以从表达 R 的方程 (157) 获得。结合方程 (183) 和 (184)，有

$$\xi + 1 = \frac{(nb + p)\{nb'b'^2(\xi_e + 1) + p(\xi_h + 1)\}}{(bb'n - p)^2} \quad (185)$$

用 τ 的各种幂次的平均值来表示，式 (185) 可写成

$$\xi + 1 = \frac{(n\langle\tau_e\rangle/m_e + p\langle\tau_h\rangle/m_h)(n\langle\tau_e^3\rangle/m_e^3 + p\langle\tau_h^3\rangle/m_h^3)}{(n\langle\tau_e^2\rangle/m_e^2 + p\langle\tau_h^2\rangle/m_h^2)^2} \quad (186)$$

5.3.7 具有椭球等能面的半导体的磁阻

对于具有椭球等能面的半导体的磁阻的完满理论是很复杂的。它由 S. Mcleboom 和 B. Abeles¹⁾ 以及 M. Shibuya²⁾ 给出。这里我们只涉及少数简单情形。首先，假定只有一个极小值在 $k=0$ 处，并且椭球等能面的主轴在 x, y, z 方向。设磁场在 z 方向。将式 (145), (146) 展开至 B^2 项，对 τ 求平均，则我们得

$$\left. \begin{aligned} J_x &= ne^2 \left[\frac{\langle\tau\rangle}{m_1} \mathcal{E}_x - \frac{eB\langle\tau^2\rangle}{m_1 m_2} \mathcal{E}_y - \frac{e^2 B^2 \langle\tau^3\rangle}{m_1^2 m_2} \mathcal{E}_x \right], \\ J_y &= ne^2 \left[\frac{\langle\tau\rangle}{m_2} \mathcal{E}_y + \frac{eB\langle\tau^2\rangle}{m_1 m_2} \mathcal{E}_x \right]. \end{aligned} \right\} \quad (187)$$

和以前一样，令 $J_y = 0$ ，则

$$J_x = ne^2 \left[\frac{\langle\tau\rangle}{m_1} + \frac{e^2 B^2 \langle\tau^2\rangle^2}{m_1^2 m_2 \langle\tau\rangle} - \frac{e^2 B^2 \langle\tau^3\rangle}{m_1^2 m_2} \right] \mathcal{E}_x, \quad (188)$$

从而可得

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = -\frac{e^2 B^2}{m_1 m_2} \xi \langle\tau^2\rangle^2 / \langle\tau\rangle^2, \quad (189)$$

1) *Phys. Rev.* (1954). **95**, 31.

2) 同上 (1954), **95**, 1388.

式中 ξ 由式(167)给定。

假若有若干个旋转轴和坐标轴一致的等能椭球面, 则在方程(187)中必须计入每一个椭球的贡献。我们设 $m_1 = m_L$, $m_2 = m_3 = m_T$, $K = m_L/m_T$; 在后面 (§10.1.3) 将看到, 这样的处置对硅是适用的。公式(188)中第二项总可以写成 $B^2 R_0^2 \sigma_0^3$, 当加上其他椭球的相应项时, 仍应得相同的结果, 只是 R_0 必须采取适当的值, 由此我们得

$$\sigma_0 = \frac{ne^2 \langle \tau \rangle}{3} \left(\frac{2}{m_T} + \frac{1}{m_L} \right),$$

$$J_x = \mathcal{E}_x \left[\sigma_0 + R_0^2 \sigma_0^3 B^2 - ne^4 B^2 \langle \tau^3 \rangle \left(\frac{1}{m_L m_T^2} + \frac{1}{m_T m_L^2} + \frac{1}{m_T^3} \right) \right]. \quad (190)$$

用公式(150)的 R_0 , 式(190)可写成

$$J_x = \mathcal{E}_x \left[\sigma_0 + R_0^2 \sigma_0^3 B^2 - \frac{R_0^2 \sigma_0^3 (K^2 + K + 1)(2K + 1) \langle \tau^3 \rangle \langle \tau \rangle}{K(2 + K)^2 \langle \tau^2 \rangle^2} \right], \quad (191)$$

我们就得

$$-\frac{\Delta \sigma}{\sigma_0} = R_0^2 \sigma_0^3 B^2 \{ (1 + \xi) F(K) - 1 \}, \quad (192)$$

式中 ξ 由式(167)给定, 并且

$$F(K) = (K^2 + K + 1)(2K + 1)/K(K + 2)^2. \quad (193)$$

当 $m_L = m_T$ 时, 则 $K = 1$, $F(K) = 1$, 于是式(192)就变成式(166)。

在这种情形下的磁阻系数通常写成 ζ_{100}^{m} :

$$\zeta_{100}^{\text{m}} = (1 + \xi) F(K) - 1, \quad (194)$$

下标表示电流方向, 上标表示磁场方向, 因为在这种情形下我们也有

$$J_x = \sigma_0 \mathcal{E}_x, \quad (195)$$

由此

$$\zeta_{001}^{\text{m}} = 0, \quad (196)$$

也即是说, 在 $\langle 100 \rangle$ 方向没有纵向磁阻。下面我们将看到, 对于立方对称的晶体有三个独立的磁阻系数, 因此对于任何方向的电流

和磁场我们需要再有一个 ζ 值才能计算出磁阻来。当电流和磁场都在(110)方向时, 即 $H_x = H_y$, $H_z = 0$; $J_x = J_y$, $J_z = 0$ 时, 求解适当的运动方程式并求平均, 即可计算出磁阻系数

$$\zeta_{110}^0 = (1 + \xi) \frac{(K-1)^2(2K+1)}{2K(K+2)^2}. \quad (197)$$

如果我们只考虑 $\mathcal{E}$ 的一次项和 $\mathbf{B}$ 的一次项及二次项, 我们就可以用电场矢量 $\mathcal{E}$ 和磁感应强度 $\mathbf{B}$ 来得到一个电流矢量 $\mathbf{J}$ 的普遍表达式

$$\mathbf{J} = \sigma_0 \mathcal{E} + R_0 \sigma_0^2 \mathcal{E} \times \mathbf{B} + M \mathcal{E} \mathbf{B} \mathbf{B}, \quad (198)$$

式中 M 是四阶张量。头二项从方程(155)而来, 第三项是一个对于 $\mathcal{E}$ 为线性和对于 $\mathbf{B}$ 为二次的十分普遍的式子。如果用在三个互相垂直的轴(x, y, z)方向的矢量分量来表示, 并用下标 $r, s, t = 1, 2, 3$ 来代表这三个轴向, 则有

$$J_r = \sigma_0 \mathcal{E}_r + R_0 \sigma_0^2 (\mathcal{E}_s B_t - \mathcal{E}_t B_s) + M_{ruvw} \mathcal{E}_u B_v B_w, \quad (199)$$

这里采用求和惯例, 即重复的下标表示要求和。对于具有立方对称的晶体, 张量 M 的许多元素都是零, 这只要考虑在几个对称位形中改变一个矢量的方向而引起的效果就可以看出。这样一来, 一般地就只有下列几种不为零的元素:

$$M_{rrrr}, M_{rrss} (r \neq s), M_{rrss} (r \neq s).$$

若将下标 r, s, t 加以排列, 可以看出, 这些元素仍旧不变。我们将 M_{rrss} 包括在 M_{rrrr} 内, 因为它给出相同的项。由此, 在式(199)中的二次项中有三个独立的常数。如果等能面是在 x, y, z 轴上的旋转椭球, 则又有 $M_{rrrr} = 0$, 因为, 在任一个坐标轴上的纵向磁阻系数都等于零。但如果椭球的轴在 $\langle 111 \rangle$ 方向, 则我们可以看出, 没有一个方向可以使纵向磁阻系数为零, 因此 $M_{rrrr} \neq 0$ 。

如果我们令 $M_{rrrr} = S$, $M_{rrss} = P$, $M_{rrss} = Q$, 方程(199)就变成

$$J_r = \sigma_0 \mathcal{E}_r + R_0 \sigma_0^2 (\mathcal{E}_s B_t - \mathcal{E}_t B_s) + S \mathcal{E}_r B^2 + P \mathcal{E}_r (B_s^2 + B_t^2) + Q (\mathcal{E}_s B_r B_t + \mathcal{E}_t B_r B_s). \quad (200)$$

可以看出, 上式和 F. Seitz¹⁾ 在任意立方对称晶体的普遍基础上得

1) Phys. Rev. (1950), 79, 372.

到的方程

$\mathbf{J} = \sigma_0 \mathcal{E} + \alpha \mathcal{E} \times \mathbf{B} + \beta \mathcal{E} B^2 + \gamma \mathbf{B}(\mathcal{E} \cdot \mathbf{B}) + \delta T \mathcal{E}$ (201)

是等价的, 式中 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 是常数, T 是对角张量, 它的对角元素是 B_x^2, B_y^2, B_z^2 . 和式(200)比较, 不难看出

$$\alpha = R_0 \sigma_0^2, \quad \beta = P, \quad \gamma = Q, \quad \delta = S - P - Q.$$

在进行磁阻测量时, 通常将电流值固定, 观察加上磁场时电势差的改变. 将方程(201)反过来, 我们可以得到 $\mathcal{E}$ 作为电流密度 $\mathbf{J}$ 的函数. 展开到 $\mathbf{B}$ 的一次项, 就有

$$\mathcal{E} = \mathbf{J}/\sigma_0 - R_0 \mathbf{J} \times \mathbf{B}. \quad (202)$$

将此式代替式(201)中 $\mathbf{B}$ 的一次项中的 $\mathcal{E}$, 又用 $\mathbf{J}/\sigma_0$ 代替二次项中的 $\mathcal{E}$, 我们就有

$$\mathcal{E} = \sigma_0^{-1} \mathbf{J} - R_0 \mathbf{J} \times \mathbf{B} + b \mathbf{J} B^2 + c \mathbf{B}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{B}) + d T \mathbf{J};$$

在变换时采用了 $\mathbf{B} \times (\mathbf{J} \times \mathbf{B}) = \mathbf{J} B^2 - \mathbf{B}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{B})$ 的关系式.

电阻率 ρ 由 $(\mathcal{E} \cdot \mathbf{J})/J^2$ 给定, 因此

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \rho}{\rho_0 B^2} &= \frac{(\mathcal{E} \cdot \mathbf{J}) - \rho_0 J^2}{B^2 (\mathcal{E}_0 \cdot \mathbf{J})} \\ &= b + c(\mathbf{J} \cdot \mathbf{B})^2/J^2 B^2 + d(J_x^2 B_x^2 + J_y^2 B_y^2 + \\ &\quad + J_z^2 B_z^2)/J^2 B^2, \end{aligned} \quad (203)$$

式中

$$b = -R_0^2 \sigma_0^2 - \beta/\sigma_0 = -R_0^2 \sigma_0^2 - P/\sigma_0,$$

$$c = R_0^2 \sigma_0^2 - \gamma/\sigma_0 = R_0^2 \sigma_0^2 - Q/\sigma_0,$$

$$d = -\delta/\sigma_0 = (P + Q - S)/\sigma_0,$$

S, P, Q 就是上面引进的 $M_{xxxx}, M_{yyyy}, M_{zzzz}$ 等值. 如果 i, j, k 是确定电流方向的方向余弦, 而 l, m, n 是磁场的方向余弦, 则

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0 B^2} = b + c(il + jm + kn)^2 + d(i^2 l^2 + j^2 m^2 + k^2 n^2). \quad (204)$$

这个由 J. Bardeen 建议的方程是由 G. L. Pearson 和 H. Suhl¹⁾ 给出的; 他们在对 Si 和 Ge 的磁阻测量作讨论时曾采用了这个方程 (参看 §10.1.7). 在测定磁阻随晶体取向的变化时, 这个方程极

1) Phys. Rev. (1951), 83, 768.

为有用.

如果等能面是旋转椭球,其轴在 x, y, z 轴上,则 $S = 0$, 而 P 和 Q 可以用磁阻系数 ζ 来表示. 例如, 如果 B 在 z 方向, J 在 x 方向, 则有 $\Delta\sigma/\sigma_0 B^2 = -b$, 由此

$$R_0^2 \sigma_0^3 + P = \Delta\sigma/B^2, \quad (205)$$

或

$$\frac{\Delta\sigma}{R_0^2 \sigma_0^3 B^2} = 1 + P/R_0^2 \sigma_0^3 = -\zeta_{100}^{001}. \quad (206)$$

于是, 我们有

$$M_{rrs} = P = -R_0^2 \sigma_0^3 (\zeta_{100}^{001} + 1), \quad (207)$$

$$= -R_0^2 \sigma_0^3 (1 + \xi)(K^2 + K + 1)(2K + 1)/K(K + 2)^2. \quad (208)$$

如果再令 $B_x = B_y$, $B_z = 0$, 及 $J_x = J_y$, $J_z = 0$, 就有

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0 B^2} &= -(b + c + d/2) \\ &= \frac{1}{2} (P + Q)/\sigma_0. \end{aligned} \quad (209)$$

用 ζ_{110}^{110} 表示, 则

$$\frac{1}{2} (P + Q) = -R_0^2 \sigma_0^3 \zeta_{110}^{110}, \quad (210)$$

因此

$$M_{rrs} = Q = R_0^2 \sigma_0^3 (\zeta_{100}^{001} - 2\zeta_{110}^{110} + 1), \quad (211)$$

$$= 3R_0^2 \sigma_0^3 (1 + \xi)(2K + 1)/K(K + 2)^2. \quad (212)$$

从而我们有

$$M_{rrs}/M_{rrs} = Q/P = -3K/(K^2 + K + 1). \quad (213)$$

这样一来, 系数 b, c, d 可以通过下列方程而用这些 ζ 来表示:

$$\left. \begin{aligned} b &= R_0^2 \sigma_0^3 \zeta_{100}^{001}, \\ c &= R_0^2 \sigma_0^3 (2\zeta_{110}^{110} - \zeta_{100}^{001}), \\ d &= -2R_0^2 \sigma_0^3 \zeta_{110}^{110}. \end{aligned} \right\} \quad (214)$$

在 §10.1.7 中我们将讨论这些结果对 Si 的应用.

等能面的另一种对称配置形式是等价的旋转椭球沿 $\langle 111 \rangle$ 轴. Ge 的导带便是这样配置的一个例子 (参看 §10.1.7). 为了处理这个问题, 我们必须将 §5.3.5 的分析扩展到有效质量张量不是对角

化的情形。让我们选择坐标轴(x, y, z)在晶体的 $\langle 100 \rangle$ 方向上。首先设想一等能面是旋转轴在 (111) 方向的旋转椭球, 它的横向有效质量是 m_T , 纵向有效质量是 m_L 。又选取一新的坐标系 (x', y', z'), 并令 x' 轴具有方向余弦 $(1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3})$, 也即是说在 (111) 方向, y' 轴则垂直于 x' 轴并有方向余弦 $(1/\sqrt{2}, 0, -1/\sqrt{2})$, z' 轴和其他二轴垂直, 并有方向余弦 $(-1/\sqrt{6}, 2/\sqrt{6}, -1/\sqrt{6})$ 。选择这样的坐标轴后, 和能量 E 对应的椭球方程是

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} [k_z'^2/m_L + (k_y'^2 + k_x'^2)/m_T], \quad (215)$$

现在用下列的变换矩阵将(x', y', z')变换到(x, y, z):

	x	y	z
x'	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
y'	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
z'	$-1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$

这样就可得到等能面椭球方程

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_T} + \frac{1}{m_L} \right) (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) - \frac{2}{3} \left(\frac{1}{m_T} - \frac{1}{m_L} \right) (k_x k_y + k_y k_z + k_z k_x) \right]. \quad (216)$$

如果令

$$\frac{1}{m_c} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_T} + \frac{1}{m_L} \right), \quad (217)$$

$$\frac{1}{m_d} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_T} - \frac{1}{m_L} \right), \quad (218)$$

m_c 是以前曾经采用过的电导率有效质量, 对于有效质量张量我们有

$$m_{xx} = m_{yy} = m_{zz} = m_c,$$

$$m_{xy} = m_{xz} = m_{yz} = -m_d.$$

当磁场沿 z 轴时, 我们有运动方程[§2.5, 方程(61)]

$$\left. \begin{aligned} \dot{v}_x &= -\frac{e}{m_c}(\mathcal{E}_x + Bv_y) + \frac{e}{m_d}(\mathcal{E}_y - Bv_x) + \frac{e\mathcal{E}_z}{m_d}, \\ \dot{v}_y &= -\frac{e}{m_c}(\mathcal{E}_y - Bv_x) + \frac{e}{m_d}(\mathcal{E}_x + Bv_y) + \frac{e\mathcal{E}_z}{m_d}, \\ \dot{v}_z &= -\frac{e}{m_c}\mathcal{E}_z + \frac{e}{m_d}(\mathcal{E}_x + Bv_y) + \frac{e}{m_d}(\mathcal{E}_y - Bv_x). \end{aligned} \right\} \quad (219)$$

如令 $\omega_c = eB/m_c$, $\omega_d = eB/m_d$, 上面的方程可写成

$$\left. \begin{aligned} \dot{v}_x + \dot{v}_y &= -e\left(\frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_d}\right)\mathcal{E}_x - e\left(\frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_d}\right)\mathcal{E}_y \\ &\quad + \frac{2e}{m_d}\mathcal{E}_z + (\omega_c - \omega_d)(v_x - v_y), \\ \dot{v}_x - \dot{v}_y &= -e\left(\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_d}\right)\mathcal{E}_x + e\left(\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_d}\right)\mathcal{E}_y \\ &\quad - (\omega_c + \omega_d)(v_x + v_y). \end{aligned} \right\} \quad (220)$$

因为方程(220)有如下的形式*:

$$\left. \begin{aligned} \dot{v}_x + \dot{v}_y &= F + \omega_1(v_x - v_y), \\ \dot{v}_x - \dot{v}_y &= G - \omega_2(v_x + v_y), \end{aligned} \right\} \quad (221)$$

所以现在我们可以象在 §5.3.4 那样从方程(220)中解出 $(v_x + v_y)$ 和 $(v_x - v_y)$, 并和以前一样对时间求平均; 式(221)中 $\omega_1 = \omega_c - \omega_d$, $\omega_2 = \omega_c + \omega_d$. 令 $\Omega^2 = \omega_1\omega_2 = \omega_c^2 - \omega_d^2$, 并和方程 (145), (146)比较, 可见结果为

$$\left. \begin{aligned} \overline{v_x + v_y} &= F \left\langle \frac{\tau}{1 + \Omega^2 \tau^2} \right\rangle + \omega_1 G \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \Omega^2 \tau^2} \right\rangle, \\ \overline{v_x - v_y} &= G \left\langle \frac{\tau}{1 + \Omega^2 \tau^2} \right\rangle - \omega_2 F \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \Omega^2 \tau^2} \right\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (222)$$

由此得出

$$\left. \begin{aligned} \overline{v_x} &= \frac{1}{2}(F + G) \left\langle \frac{\tau}{1 + \Omega^2 \tau^2} \right\rangle - \frac{1}{2}(\omega_2 F - \omega_1 G) \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \Omega^2 \tau^2} \right\rangle, \\ \overline{v_y} &= \frac{1}{2}(F - G) \left\langle \frac{\tau}{1 + \Omega^2 \tau^2} \right\rangle + \frac{1}{2}(\omega_2 F + \omega_1 G) \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \Omega^2 \tau^2} \right\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (223)$$

* 我们将 ω_1 的符号改变, 因此公式 (221), (222), (223), (225), (226), (227), (234) 中符号都和原文不同, 这样做可以消除原文中这几个公式的符号不一致。

——译者注

因为 ω_1, ω_2, Q 和磁感应强度 B 成正比, 我们可以展开为 B 的幂次, 并得到

$$\begin{aligned}\overline{v_x} &= \frac{1}{2}(F + G)\langle\tau\rangle - \frac{1}{2}(\omega_2 F - \omega_1 G)\langle\tau^2\rangle - \\ &\quad - \frac{1}{2}(F + G)Q^2\langle\tau^3\rangle,\end{aligned}\quad (224)$$

$$\overline{v_y} = \frac{1}{2}(F - G)\langle\tau\rangle + \frac{1}{2}(\omega_2 F + \omega_1 G)\langle\tau^2\rangle. \quad (225)$$

现在我们对等价椭球求平均。这可以这样来完成: 按照排列依次用 $\pm m_d$ 代替 m_{xy}, m_{yz}, m_{zx} , 这样就可看到(设 $\mathcal{E}_x = 0$)

$$\begin{aligned}\bar{F} &= -\frac{e}{m_c}(\mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y), \\ \bar{G} &= -\frac{e}{m_c}(\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_y), \\ \overline{\omega_1 F} &= -e^2 B \left(\frac{1}{m_c^2} - \frac{1}{m_d^2} \right) (\mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y), \\ \overline{\omega_1 G} &= -e^2 B \left(\frac{1}{m_c^2} - \frac{1}{m_d^2} \right) (\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_y), \\ \overline{Q^2 F} &= -\frac{e^3 B^2}{m_c} \left(\frac{1}{m_c^2} - \frac{1}{m_d^2} \right) (\mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y), \\ \overline{Q^2 G} &= -\frac{e^3 B^2}{m_c} \left(\frac{1}{m_c^2} - \frac{1}{m_d^2} \right) (\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_y).\end{aligned}$$

这样一来, 令 $J_x = -ne\overline{v_x}$, 等等, 我们就有

$$\begin{aligned}J_x &= ne^2 \left\{ \frac{\langle\tau\rangle}{m_c} \mathcal{E}_x - eB \left(\frac{1}{m_c^2} - \frac{1}{m_d^2} \right) \langle\tau^2\rangle \mathcal{E}_y - \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^2 B^2}{m_c} \left(\frac{1}{m_c^2} - \frac{1}{m_d^2} \right) \langle\tau^3\rangle \mathcal{E}_x \right\},\end{aligned}\quad (226)$$

$$J_y = ne^2 \left\{ \frac{\langle\tau\rangle}{m_c} \mathcal{E}_y + eB \left(\frac{1}{m_c^2} - \frac{1}{m_d^2} \right) \langle\tau^2\rangle \mathcal{E}_x \right\}. \quad (227)$$

从上面这些式子立刻就可得到

$$\sigma_0 = ne^2\langle\tau\rangle/m_c, \quad (228)$$

$$R_0 = -\frac{1}{ne} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} m_c^2 \left(\frac{1}{m_c^2} - \frac{1}{m_d^2} \right). \quad (229)$$

令 $K = m_l/m_T$, 可得 $m_c = 3m_l/(2K+1)$, $m_d = 3m_l/(K-1)$; 代入(229)式可得

$$R_0 = -\frac{1}{ne} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \frac{3K(K+2)}{(2K+1)^2}. \quad (230)$$

σ_0 及 R_0 的这两个公式和等能面椭球轴沿 $\langle 100 \rangle$ 方向的半导体的相应公式相同。

从方程(226)可见磁阻由下式给出:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = R_0^2 \sigma_0^2 B^2 - \frac{ne^4 B^2}{m_c \sigma_0} \langle \tau^3 \rangle \left(\frac{1}{m_c^2} - \frac{1}{m_d^2} \right), \quad (231)$$

因此,

$$-\frac{\Delta\sigma}{R_0^2 \sigma_0^2 B^2} = \frac{\langle \tau^3 \rangle \langle \tau \rangle}{\langle \tau^2 \rangle^2} \frac{(2K+1)^2}{3K(K+2)} - 1. \quad (232)$$

这样一来,

$$1 + \zeta_{100}^{001} = (2K+1)^2(1+\xi)/3K(K+2), \quad (233)$$

从方程(223)我们也可得 $B \rightarrow \infty$ 时 σ 的极限值。我们有

$$\frac{\sigma_0}{\sigma_\infty} = \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle \langle \tau \rangle m_d^2 \left(\frac{1}{m_d^2} - \frac{1}{m_c^2} \right), \quad (234)$$

$$= \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle \langle \tau \rangle \frac{(2K+1)^2}{3K(K+2)}, \quad (235)$$

而且和以前一样, 又得到 $R_\infty = -1/ne$ 。

对于其他方向; ζ 和 σ 的值计算起来更冗长, 它们是¹⁾

$$\zeta_{100}^{100} = 2(\xi+1)(K-1)^2(2K+1)/3K(K+2)^2, \quad (236)$$

$$\zeta_{110}^{110} = \frac{1}{2} \zeta_{100}^{100}. \quad (237)$$

我们又有

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_\infty} \right)_{100}^{100} = (2K+1)(K+2)/9K, \quad (238)$$

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_\infty} \right)_{110}^{110} = (2K+1)^2/3K(K+2). \quad (239)$$

1) H. Brooks, *Advances in Electronics and Electron Physics* (1955), 7, 85.

可以注意,在这种情形下 ζ_{100}^{001} 不等于零,因此,当磁场和电流都在 $\langle 100 \rangle$ 的某一方向时,我们就有随磁场而改变的电阻变化。我们将在 §10.1.7 中再讨论这个结果对 Gc 的应用。

方程(199)中的系数 M_{rrs} 可以从 ζ_{100}^{001} , ζ_{100}^{100} , ζ_{110}^{110} 的值计算出来。如同以前[方程(207)]一样,我们有

$$M_{rrs} = P = -R_0^2 \sigma_0^3 (\zeta_{100}^{001} + 1), \quad (240)$$

$$= -R_0^2 \sigma_0^3 (1 + \xi) (2K + 1)^2 / 3K(K + 2). \quad (241)$$

对于确定 ζ_{110}^{110} 的条件,则有

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0 B^2} = -\left(b + c + \frac{1}{2}d\right) = \frac{1}{2}(P + Q + S), \quad (242)$$

所以,

$$P + Q + S = -2R_0^2 \sigma_0^3 \zeta_{110}^{110} = -R_0^2 \sigma_0^3 \zeta_{100}^{100}. \quad (243)$$

对于确定 ζ_{100}^{100} 的条件,则有

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0 B^2} = -(b + c + d) = S/\sigma_0, \quad (244)$$

所以,

$$M_{rrr} = S = -R_0^2 \sigma_0^3 \zeta_{100}^{100}, \quad (245)$$

$$= -2R_0^2 \sigma_0^3 (1 + \xi) (K - 1)^2 (2K + 1) / 3K(K + 2)^2. \quad (246)$$

由此又可得出 $P = -Q$, 因此

$$M_{rrs} = -M_{rrs}. \quad (247)$$

现在,我们可以用这些 ζ 来表示常数 b, c, d :

$$\left. \begin{aligned} b &= R_0^2 \sigma_0^3 \zeta_{100}^{001}, \\ c &= -R_0^2 \sigma_0^3 \zeta_{100}^{001}, \\ d &= R_0^2 \sigma_0^3 \zeta_{100}^{100}. \end{aligned} \right\} \quad (248)$$

我们将在 §10.1.7 中用这些式子来讨论 Gc 的导带的性质。

5.4 散射机制

现在我们有必要简略地考虑一下各种散射机制,以便确定弛豫时间 τ 的平均值,以及在电导率、霍耳常数和磁阻等公式中出现的各种 τ 的幂次。确定作为波矢量 k 函数的 τ 的问题基本上是个牵涉到碰撞过程的量子理论的问题,但这需要比较高深的波动力

学处理,因此不准备在这里细谈,而只给出有关各种类型散射的波动力学的一些理论文献。虽然为了求出和每种散射相联系的 τ 的绝对值必须引用全面的量子力学处理,可是在有些例子中,例如当 τ 可以表示为 E 的函数时,只需要简单的论证便可以求出 τ 随 E 的变化。例如,当弛豫时间不依赖于电子在晶体中的运动方向时,就是这样的情形。正如在 §5.3.4 中所表明的, τ 的方向性变化在某些情况下又可以通过调整有效质量值来实现。除了在电导率的表达式中包含 $\langle \tau \rangle$ (或在强磁场下包含 $\langle \tau^{-1} \rangle$) 以外,所有 §5.3 中的公式都只和 $\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$, $\langle \tau^3 \rangle \langle \tau \rangle / \langle \tau^2 \rangle^2$ 等比值有关,因此它们不依赖于 τ 的绝对值而只依赖于 τ 随 E 的变化关系。因此,我们的主要问题就是要确定这个关系。

5.4.1 晶格振动散射

完整晶体中的原子常被认为占据着形成周期性晶格的座位,可是我们必须明确了解,所谓占据这样的座位究竟是什么意思。很明显,这并不是说在任何时刻晶体中原子的位置都形成一个完整的周期晶格。在平常的温度下,由于热骚动,原子将在平衡位置作振动,并且振动的平均能量是由能量均分原理给定。按照经典力学,它们在绝对温度零度时应占据平衡位置,那时才可认为它们处在完整晶格的格点上。然而,按照量子理论,在绝对零度时它们仍在平衡位置作微振动,就象分子中的原子那样。这现象叫做零点振动[参看方程(252)]。可是,这样的零点振动就象晶体中原子的排列一样,是有序的,因而对于散射并无贡献。因此,我们对“占据”这个名词可以如此定义,即认为对于比振动周期长得多的时间求平均而得到的完整晶体中每一个原子的平均位置就是完整周期晶格的一个点。在绝对零度时,将原子看作在它们的晶格座位上静止着是一个不坏的近似,而在高温时则可将它们的无规位移看作是格点为中心的无规振动,这样的振动目前一般称为晶格振动。其实,这一术语是不大正确的,因为晶格只是在空间中固定的点列成的几何位形,本身自然是固定的,并不作振动。然而这一术语已在

文献中被通用了。这种振动的平均振幅,除了在极低温度下以外,是和 $T^{1/2}$ 成正比的,因为每一个原子的能量在一级近似中等于 $3kT$,其中 T 是绝对温度。这就导致有名的杜隆-珀替(Dulong-Petit)定律,即单原子晶体的原子比热在平常温度下约为 $3R$ 。在低温时,量子理论对此作了重大的修正,得出比热的值应和 T^3 成正比。

对于晶体中原子在平衡点的振动理论有两个等效的处理方法。第一个是微振动的经典方法。含有 N 个原子的晶体可以认为是有 $3N$ 个自由度的力学系统。因此它可以用 $3N$ 个简正坐标 Q_r ($r = 1, 2, \dots, 3N$) 来描述; Q_s 是位置坐标 (x_s, y_s, z_s) ($s = 1, \dots, N$) 的函数,这些位置坐标代表 N 个原子对于它们平衡位置的位移。每一个简正坐标代表一种以周期 $T_s = 2\pi/\omega_s$ 作简谐运动的振荡位形。这样的振荡称为简正模式,而周期 T_s 称为简正周期。坐标 Q_s 于是满足下列方程:

$$\ddot{Q}_s + \omega_s^2 Q_s = 0 \quad (s = 1, \dots, 3N), \quad (249)$$

这些简正坐标可使量子理论的应用大为简化,因为每一个坐标 Q_s 都是独立的。微振动的一般运动就是各个简正模式的运动的线性迭加。方程(249)是一个简谐振子的运动方程,在量子力学中有其对应的解,这时只有某些能量 E_{n_s} 是容许的:

$$E_{n_s} = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \omega_s = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \nu_s, \quad (250)$$

式中 n 是整数而 ν_s 是第 s 个简正振荡的频率。假如 $n_1, n_2, \dots, n_s, \dots$ 是一系列的整数,则晶体的总振动能 E_v 为

$$E_v = \hbar \sum \left(n_s + \frac{1}{2} \right) \nu_s, \quad (251)$$

可注意,第 s 个简正模式的最低振动能是 $\frac{1}{2} \hbar \nu_s$, 这就是某一特定模式的零点能。整个晶体的零点能为

$$W_{0v} = \frac{1}{2} \hbar \sum \nu_s. \quad (252)$$

对应于零点能的波函数展布在平衡位形附近的小区域内,并代表一微小但有一定振幅的振动。因此,在量子论中每个原子在平衡

位置上靜止的状态是不容许的。

微振动问题的另一个处理方法是采用波动方法,即用位移波来表示晶体中每一个原子的运动,设一原子的平衡位置在 $\mathbf{r}$, 位移为 $\mathbf{R}$, 则位移波可用下式表示:

$$\mathbf{R} = \mathbf{A} \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)], \quad (253)$$

式中 $\mathbf{K}$ 是波数矢量。 $\mathbf{K}$ 和 ω 之间的关系由晶体位形决定,并能由此得出晶体的色散定律。加上适当的边界条件以后,我们会发现只有某些 ω 值是容许的,而且正如预期的那样,这些值正是等于和简正模式相联系的 ω_s 。此外,在方程(253)中和 ω_s 相对应的 $\mathbf{A}$,也和简正坐标 Q_s 密切相关¹⁾。和每个 ω_s 值相联系的波长 λ_s 等于 $2\pi/K_s$;对于对应于长波长的小的 $\mathbf{K}$ 值,式(253)所表示的波就是晶体中通常的声波。 ω 和 $\mathbf{K}$ 之间的关系和晶体中电子的 $E-k$ 关系很相似。由于晶格的周期性, $\mathbf{K}$ 也受到和电子的波矢量 $\mathbf{k}$ 相同的限制,它的值也可以限制在第一布里渊区内。 $\mathbf{K}$ 的容许值也决定了 ω 的容许值;对于无限的晶体,它的容许值也可采用与决定 $\mathbf{k}$ 的容许值相同的方法(参看 §2.2)求得。对于原胞中有 N_s 个原子的晶体, $\omega-K$ 曲线分裂成 $3N_s$ 个带,而不是象电子那样分成无限个。在图 5.4 中画出了原胞中有两个原子的晶体(例如锗或硫化铅)的一个方向上的 $\omega-K$ 曲线;图中画了两个带,由 A 和 O 表示,并且可以看出这两个带是由 $\omega_{\max}^A$ 与 $\omega_{\min}^O$ 两个角频率之间的一个频带所隔开的。当 $\mathbf{K}$ 等于第一布里渊区中某一特定方向(图 5.4 中 K_x 方向)上区边缘的值 K_{xm} 时,曲线的切线平行于 $\mathbf{K}$ 轴,这一情况对于在 $\mathbf{K}=0$ 处的 O 支也是正确的;而 A 支在 $\mathbf{K}=0$ 处则形成一直线,其斜率为 u_s 。位移波的相速度为 ω/K ;在 $\mathbf{K}=0$ 处, A 支的值为 u_s 。群速度则等于 $d\omega/dK$,在 A 支接近于 $\mathbf{K}=0$ 处也趋向于 u_s 。因此,对于小 $\mathbf{K}$ 值, A 支就对应于通常的声波,它的波速度正好等于晶体中的声速 u_s 。由固体介质中声波的宏观理论可知,在各向同

1) 用这种方法来处理线性晶格已在许多教科书中给出。三维的处理要复杂些,例如,可看 R. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, 1955), ch. I. 较简单的处理已在本书作者的“结晶固体的波动力学”(Chapman and Hall, 1961)一书中给出。

性的介质中有两种波,一种对应于固体的压缩和膨胀,另一种对应于切应变的传播。前者是纵波,即固体中质点的运动和传播方向一致,而后者是横波,质点的运动方向和传播方向互相垂直。后者可以在两个互相垂直的方向分解成两组独立的切变横波。由此,位移 R 的普遍形式可以写成

$$R = \sum R_i = \sum_i \sum_j A_{ij} \exp[i(\mathbf{K}_{ij} \cdot \mathbf{r} - \omega_{ij}t)], \quad (254)$$

式中 i 取值 1, 2, 3, 对应于纵的和两个横的振荡模式。一般地讲,三种模式的 ω - K 曲线是各不相同的,但是在各向同性的固体中,

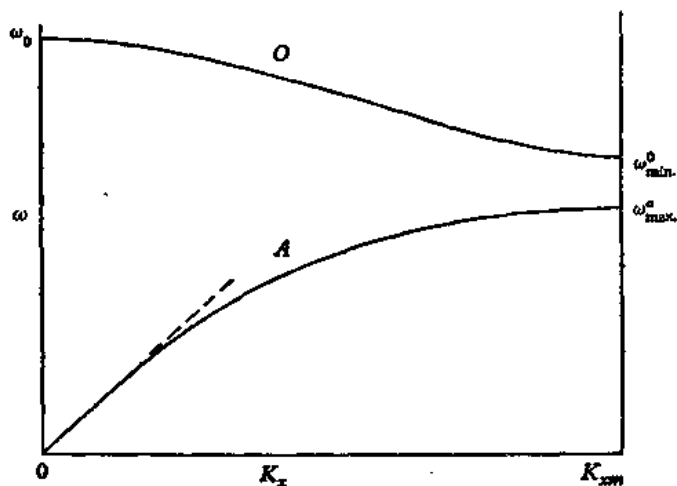


图 5.4 原胞中有两个原子的晶体的晶格振动的色散曲线

两个横切变模式是简并的,具有相同的 ω 值。这种情况对于晶体中某一具有高级对称性的特定方向也是正确的。图 5.5 表明了这种情况,标明 A_i, O_i 的曲线对应于纵向模式,而 A_i, O_i 则对应于横切变模式。这两组曲线通常相交于 $K = 0$ 处。很明显,为什么 A 支称为声学模式,因为如前所述,它们在小 K 值时正对应于声学波。在这一情形下,对于长波,原胞中的两个原子沿同一方向运动,并和好多邻近原胞中原子的运动方向相同。 O 支则对应于原胞中两个原子朝相反方向运动的模式; $K = 0$ 时的情况对应于这样一

种振荡,即晶体中所有原胞中的甲类原子以相同的位相运动,而所有乙类原子则以另一种位相运动,这两类的运动方向相反。显然,这是一驻波,由图 5.4 或图 5.5 中容易验证,在 $K=0$ 处 O 支的群速度 $d\omega/dK$ 等于零。这种振荡称为光学模式,因为它和电磁波(红外)的耦合很强;假如原胞中两个原子有相反的电荷,如极性晶体,当电荷向相反的方向位移时便产生一强的偶极矩,它能与电场耦合。

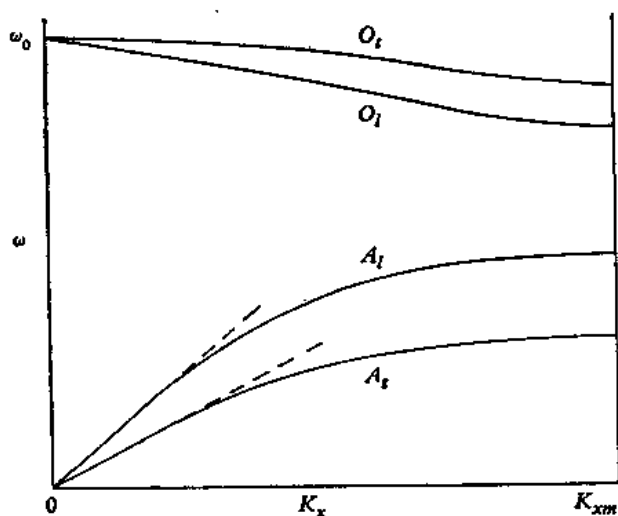


图 5.5 纵向模式及简并切变模式的色散曲线

在 $K=0$ 处的频率 ω_0 一般在远红外区,因而对应的波长比原子间距要大得多。所以,只有对于小的 K 值这个耦合才有一定的强度,而当 $2\pi/K$ 比红外辐射的波长小得多时,这个耦合一经平均便消失;因此在频率等于 $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ 时,极性晶体中就有一强的吸收,这个频率称为残余射线频率。当 K_x 值接近于 K_{xm} 时,这两种形式的振荡的区别就变得不很明显,但是光学支和声学支可以由 K 值很小时的性质来区别。值得注意的是,当 K 值接近于布里渊区边缘的对应值时,如象电子一样,再得到零值的群速度 ($d\omega/dK=0$),这再一次表明只能有驻波。前面曾用 $\omega_{\max}^0$ 等来表示的对应于布里渊区边缘的 ω 值,在某些半导体中的电子的红外吸收理论中有

重要的意义。

用前进波来描述的振荡，其量子化也可以用如以前所述的方式来实现。对每一个下标 i 我们恰好有 N 个容许的频率，因而和前面一样，总共得到 $3N$ 个频率。能量也和前面一样，由公式(250)给出。当晶体的振动状态和外辐射场交换能量时，只能以 $h\nu_i$ 为单元来进行， ν_i 是容许的频率之一。显然，在电子和晶格振动间交换能量时，也存在同样的情况。这使人想到在和辐射场交换能量时伴随有单个光子的产生或消灭。在下节中我们将看到光子和晶格振动有极密切的类似性。

5.4.2 声子

现在我们考虑一个由式(253)所代表的前进波对导带中电子运动的影响，我们首先考虑压缩波，这样的波将使晶格间距周期地变化，从而使晶体电势发生一弱的周期性微扰。这种扰动在晶体中的传播速度在小 K 值时等于声速 ($\sim 10^5$ 厘米/秒)。在平常的温度下，一个电子的平均速度的数量级是 10^7 厘米/秒，因此可能引起电子散射的周期势以比电子波慢得多的速率在运动。在发生散射时，电子波的频率将受到一小的多普勒(Doppler)移动，相应地在能量上将有一小的改变，我们现在就要来计算这一改变。

设在散射前具有波矢量 $\mathbf{k}$ 的电子，它的波函数可写成下式：

$$\psi_i = u(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)], \quad (255)$$

其能量等于 $\hbar\omega$ 。下面将看到，我们主要感兴趣的是长位移波，因此我们可取 $u(\mathbf{r})$ 的平均值，并认为它是常数。

设在散射后的波矢量为 $\mathbf{k}'$ ，则散射后的波函数为

$$\psi_s = u'(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega' t)]. \quad (256)$$

由位移波(253)引起的压缩及稀疏的极大值处于相隔距离等于 $\lambda_s = 2\pi/K_s$ 的一组平面上。因此发生强反射的条件即是熟知的布拉格条件：

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{K}_s. \quad (257)$$

对这条件也可以这样来理解：设想在散射之前电子运动方向和矢

量 $\mathbf{K}_s$ (即散射平面的法线) 的夹角为 ϕ , 于是有 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{K}_s = k K_s \cos \phi$. 同样地, 设散射后电子运动方向和 $\mathbf{K}_s$ 的夹角为 $\pi - \phi$, 因此 $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{K}_s = -k' K_s \cos \phi$, 这里 k, k', K_s 分别为矢量 $\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{K}_s$ 的数值 (参看图 5.6). 为了使从同一平面上各点散射的所有子波同位相, 则必须有 $k \sin \phi = k' \sin \phi$. 如果在图 5.6 中令 PO 代表矢量 $\mathbf{k}$, OQ 代表矢量 $\mathbf{k}'$, OQ' 代表矢量 $-\mathbf{k}'$, 并且 OS 在 OPQ' 平面中垂直于 $\mathbf{K}_s$, 则从上面的关系式, PQ' 垂直于 OS , 由此我们可以写成

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = A \mathbf{K}_s, \quad (258)$$

式中 A 是一常数. 现在, 为了使从间隔为 λ_s 的相继的平面反射的波能够同位相, 必须有 $A = 1$, 因为, 如果设 $\phi = 0$ 的情形, 可以容易看出必须有

$$(k + k') = 2\pi/\lambda_s = K_s,$$

因此 $A = 1$. 由此可见, 散射条件是由式 (257) 给定的. 电子的散射角 θ 为 $(\pi - \phi - \phi)$. 因为多普勒移动很小, 可设 $k' \approx k, \phi \approx \phi$, $\theta \approx \pi - 2\phi$, 因此

$$K_s = |k' - k| = 2k \sin \frac{1}{2} \theta. \quad (259)$$

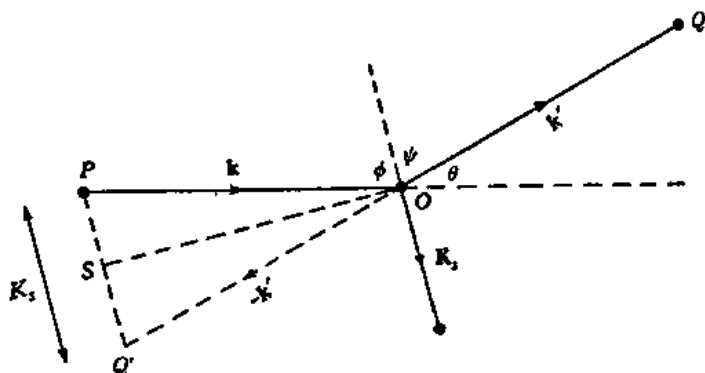


图 5.6 被一组平行平面散射的波

现在, 考虑随同散射波运动的某一点. 为了使在该点的入射波和反射波之间的位相关系恒定 (这是发生反射的一个条件), 式 (255) 及 (256) 必须有相同的位相. 令 $\mathbf{r} = (\mathbf{K}_s/K_s)ut$, $u = \omega_s/K_s$,

则

$$\frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{K}_s)u}{K_s} - \omega = \frac{(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{K}_s)u}{K_s} - \omega', \quad (260)$$

这正是决定反射波中多普勒移动的方程,由此得出

$$\omega - \omega' = [(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{K}_s]u/K_s, \quad (261)$$

或者,采用式(259),

$$\omega - \omega' = K_s u = \omega_s, \quad (262)$$

同样地,对于在相反方向传播的前进波,则有

$$\omega - \omega' = -K_s u = -\omega_s, \quad (263)$$

由此, $(\omega - \omega')$ 的两个可能的值为

$$\omega - \omega' = \pm \omega_s, \quad (264)$$

上式乘上 $\hbar$, 就得电子能量的改变

$$E - E' = \pm \hbar \omega_s, \quad (265)$$

由此可见,电子在被散射时可以损失或者获得一份能量 $\hbar \omega_s$, 这也就是晶体可以改变的能量。

还需要验证电子被散射时改变的能量要比电子的总能量小得多, 因而可得 $k \approx k'$. 结合公式(259)及(265), 可以看到电子散射角为 θ 时的能量增加近似为

$$\delta E = E' - E \simeq \pm 2m\upsilon u \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (266)$$

式中 υ 是电子速度, 正号表示能量吸收, 负号表示能量发射. 可以看出, $\theta = \pi$ 时将发生最大能量改变, 此时 $|\delta E|/E = 4u/\upsilon$. 因 u/υ 是小量 ($u =$ 声子速度), 所以除了在低温时外这个比值一般是很小的。

现在来考虑电子的“准动量” $\mathbf{P}$ 的改变. 从公式(257)可知

$$\mathbf{P} - \mathbf{P}' = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \hbar \mathbf{K}_s, \quad (267)$$

因此可解释 $\hbar \mathbf{K}_s$ 为由于电子的散射而使晶格增加的动量, 而能量的增加则为 $\hbar \omega_s$. 动量增益也可写成 $\hbar/\lambda_s$. 这和产生一个能量为 $\hbar \omega$ 、动量为 $\hbar/\lambda$ 的光子的情形完全相似. 我们把和晶格中原子相互作用而产生的晶格振动的量子称为声子, 因而在这里所描述的

过程称为单声子过程。实际上在一次散射中也可能有多于一个声子参与吸收或发射。因为振动并不能完全用简谐波来描述,而非简谐效应就引进了频率为 $2\nu_s$ 等的项。但这样的过程其发生几率一般比单声子过程要小得多,因此我们不预备多谈。

现在我们可以看出为什么零点振动不能散射电子。在绝对零度附近晶格振动处于最低状态,因此没有能力给予电子以一个能量量子 $h\nu_s$ 。同样地,电子也不具备足够的能量来产生声子,因而也不能改变自己的 k 值。下面我们还要考虑声子在红外吸收中的重要地位,这种吸收过程是将半导体中的电子从满带激发到导带(参看 §7.2.3)。下节我们将更仔细地考虑晶格振动对电子的散射,从而找出弛豫时间随电子能量和晶体温度的变化关系。

5.4.3 晶格散射的弛豫时间

一个电子以与法线成角 ϕ 的方向入射到一位移波,这个电子或者被后者散射,或者不受影响。假如发生散射,则散射角为 $2\pi - \phi$ 的几率是很大的。但是,并非所有在这方向前进的位移波都能引起这种散射,而只有频率 ν_s 满足式(266)的那些位移波才有此可能。与此有关的 ν_s 的最大值由 $h\nu_s/E_e = 4u/v$ 给定,其中 E_e 是电子能量。设 $E_e = kT$, 并设 $T = 300^\circ\text{K}$, 则 $h\nu_s \approx kT/10 = k\theta_s$, 即 $\theta_s \approx 30^\circ\text{K}$ 。晶格振动频谱的声学支上限一般对应于能量 $k\theta$, 其中 θ 约为 $100-300^\circ\text{K}$, 因此和这种散射有关的振动远在声学支的低频部分,因而其波长比晶格间距大得多。

因为位移波向各个方向传播,可见散射将是各向同性的,这只要在各方向上都有相同的机会找到所需要的声子。根据细致平衡原理,在热平衡下吸收和发射声子的几率是相同的;并且吸收一个声子的几率是和存在的声子数目成正比。我们需要各种不同能量的声子,它们的能量从几乎是零直到极大值 E_m 。具有能量极大值 E_m 的声子的数目和能量几乎为零的声子的数目的比值是 $\exp[-E_m/kT]$ 。除了在低温时以外, $E_m/kT \ll 1$, 所以在以各种角度散射所需要的能量范围内声子密度并没有多大变化;因此,在这样

的情况下散射是各向同性的。然而,在极低的温度下,大角度的散射可能要减少些,因为缺乏能量足够大的声子;但是在这样的温度下杂质散射总要更占优势。

被位移波所建立的弱周期势散射的电子波的振幅是和此势成正比的,而后者又和位移波的振幅成正比。散射几率和电子波振幅平方成正比,因而又和位移波振幅的平方成正比;后一振幅则是和位移波所载的能量成正比。如果是长声学波,后者的能量约为 kT 。于是散射截面 σ_i 和 T 成正比,因此纵声学模式散射的平均自由路程 l 就由下式给定:

$$1/l = B_l T, \quad (268)$$

其中 B_l 是一常数。

计算常数 B_l 需要全面的波动力学处理; W. Shockley 和 J. Bardeen 曾做了这样的计算¹⁾, 并且证实了上面用简单论证所得到的结论。对于具有球面等能面的半导体, 平均自由路程的值为

$$l = \frac{\rho u_l^2 \hbar^4}{16\pi^3 m_e^2 E_1^2 kT}, \quad (269)$$

其中 ρ 是密度, u_l 是晶体中长压缩波的速度, E_1 是由下式定义的一个能量:

$$\Delta E_c = E_1 \Delta V / V_0; \quad (270)$$

这里 ΔE_c 是和原来体积 V_0 作一小的改变 ΔV 而引起的导带底的升降相对应的能量变化。弛豫时间 $\tau = l/v$ 于是等于

$$\tau = \frac{\rho u_l^2 \hbar^4}{8\pi^3 (2m_e)^{3/2} kT E_1^2 E^{1/2}}. \quad (271)$$

由此可见, τ 有如下的形式:

$$\tau = a E^{-1/2} T^{-1}, \quad (272)$$

式中 a 是常数。这个关系在讨论晶格散射的弛豫时间时已经用过。

当等能面不是球面时有效质量 m_e 必须被一适当的平均值代替。公式 (271) 中的因子 $E^{1/2} m_e^{3/2}$ 正是来自于电子可能被散射进

1) *Phys. Rev.* (1949), **77**, 407; 同上 (1950), **80**, 72.

去的状态的密度。前已知道，对于具有单个导带极小值并且等能面是椭球的半导体，这个因子应该用 $E^{1/2}(m_1 m_2 m_3)^{1/2}$ 来代替（参看 §4.2）。对于具有立方对称性并有旋转椭球等能面的半导体，则此因子为 $E^{1/2} m_T m_L^{1/2}$ 。

公式 (272) 立即导致这样的结果，即晶格迁移率 μ_i 具有这样的形式： $\mu_i = \mu_0 (T_0/T)^{3/2}$ ，其中 μ_0, T_0 是常数。采用公式 (108) 的 τ 的平均值 $\langle \tau \rangle$ ，即得

$$\mu_i = \frac{2^{3/2} \pi^{1/2} e \hbar^4 \rho u_i^2}{3 m_e^{5/2} E_1^2 (\hbar T)^{3/2}} \quad (273)$$

同样的处理也适用于正空穴的散射。空穴的 μ_i 公式和式 (273) 相同，只不过要采用空穴的有效质量和对应于价带的相应量的 E_{1v} 。对于价带和导带都是球等能面的半导体，我们有

$$\frac{\mu_{ei}}{\mu_{hi}} = \left(\frac{m_h}{m_e} \right)^{5/2} \left(\frac{E_{1h}}{E_{1e}} \right)^2. \quad (274)$$

假如 $E_{1h} \approx E_{1e}$ ，则有

$$\mu_{ei}/\mu_{hi} \approx (m_h/m_e)^{5/2}. \quad (275)$$

这个关系常常在文献中被引用，而没有指出其适用范围。

我们已经看到，对于椭球等能面，在用 τ 表示 μ 时[比较 (29) 式]，必须用

$$\frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right)$$

来代替 $1/m_e^{5/2}$ 。在目前情形下，我们必须用

$$\frac{1}{m_e^{5/2}} = \frac{1}{3(m_1 m_2 m_3)^{1/2}} \left[\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right] \quad (276)$$

来代替方程 (273) 中的 $1/m_e^{5/2}$ 。对于立方对称性和旋转椭球等能面，上式就化为

$$\frac{1}{m_e^{5/2}} = \frac{1}{3 m_T m_L^{1/2}} \left[\frac{2}{m_T} + \frac{1}{m_L} \right]. \quad (277)$$

横切变模式的散射也必须考虑进去。它随温度及能量的变化和纵向模式是相似的，但是 τ_i 的绝对值的表达式要稍微复杂些。

C. Herring¹⁾ 曾对这种散射以及光学模式的散射进行了理论讨论。Herring 所引用的 E. Vogt 的计算表明,在 Si 和 Ge 中横向模式的散射和纵向散射相比也颇为可观。对于具有球面等能面的半导体,则相对的贡献就比较小些。我们不再详细讨论光学模式的散射;在这种散射中涉及能量相当大的声子,过去曾经有人认为,除了在高温时以外,在非极性晶体中这种散射是不重要的。Herring 的研究¹⁾表明这结论并不完全正确。

5.4.4 杂质散射

电子在电离杂质原子的库仑场中的散射可以用经典力学或波动力学来讨论,两种方法给出相同的结果²⁾。以散射角为 θ 而进入立体角 $d\omega$ 的散射截面为

$$\sigma(\theta)d\omega = 4R^2 \text{cosec}^4\left(\frac{1}{2}\theta\right) d\omega, \quad (278)$$

式中

$$R = Ze^2/4\pi\epsilon m_e v^2,$$

ϵ 是电容率³⁾。我们可以看到,这种散射是高度各向异性的,小角度的散射特别有利。为了求得弛豫时间 τ ,我们必须对各个散射角求平均值,如象 §5.1 中方程(8)所指出的那样。可是,假如我们将以上的 $\sigma(\theta)$ 的表达式代入式(8)并对 θ 进行积分以求得 σ_c ,我们就得到一无限大的传导散射截面,这显然不代表晶体中的实际情况。这是由于,电离杂质中心的库仑场并不是从中心延伸到很大的距离而不改变的。事实上,正是碰撞参数(即假设粒子未被中心的场偏转时和中心的最近距离)大的碰撞才导致 σ_c 的积分发散。在晶体中杂质中心的库仑场会受到相邻电离杂质的影响而有所改变,同时,也会因电子和空穴的存在而改变。曾经提出来两个修正库仑场的方法。E. M. Conwell 和 V. F. Weiskopf⁴⁾ 假定库仑场

1) *Bell System Tech. J.* (1955), **34**, 237.

2) 例如看, N. F. Mott 和 H. S. W. Massey, *Theory of Atomic Collisions* (Oxford University Press, 1933), ch. 3.

3) 注意,分母中因子 4π 是由于采用 MKS 单位制的结果。

4) *Phys. Rev.* (1950), **77**, 388.

在半径等于或大于 r_m 时便不再起作用; r_m 则由 $(2r_m)^{-3} = N_I$ 决定, N_I 是单位体积中电离杂质的数目, 因此 r_m 等于杂质间的平均距离的一半. 对应于碰撞参数 r_m 的偏转角 θ_m 由下式给定:

$$\tan(\theta_m/2) = R/r_m. \quad (279)$$

为了得到传导散射截面, 可将公式(278)中的 $\sigma(\theta)$ 代入 §5.1 的方程(7)中, 并从 $\theta = \theta_m$ 积分到 $\theta = \pi$, 即得

$$\begin{aligned} \sigma_c &= 2\pi \int_{\theta_m}^{\pi} (1 - \cos\theta) \sigma(\theta) \sin\theta d\theta \\ &= -4\pi R^2 \ln \sin\left(\frac{1}{2}\theta_m\right) \\ &= 2\pi R^2 \ln(1 + r_m^2/R^2). \end{aligned} \quad (280)$$

令 $r_m/R = 2E/E_m$, 其中 $E_m = Ze^2/4\pi\epsilon r_m$ 是电子在杂质场中离中心距离为 r_m 时的势能. 可以估计一下 E_m 的数值. 设

$$N = 10^{15} \text{ 厘米}^{-3}, \quad 2r_m = 10^{-5} \text{ 厘米},$$

如果取 $\epsilon/\epsilon_0 = 10$, 则有 $E_m = 1.35 \times 10^{-3}$ 电子伏. 设 $T = 300^\circ\text{K}$,

$E = \frac{3}{2} kT = 0.037$ 电子伏. 因此 $r_m/R \approx 50$, 可见在平常温度下 r_m^2/R^2 是很大的. 为了要求得弛豫时间 τ , 可以采用(参看 §5.1)

$$\tau_I^{-1} = N_I \sigma_c v,$$

从而可得

$$\frac{1}{\tau_I} = \frac{Z^2 e^4 N_I}{16\pi (2m_e)^{1/2} \epsilon^2 E^{3/2}} \ln[1 + (2E/E_m)^2], \quad (281)$$

如前所述, 式中 E_m 等于电子和杂质相距为 r_m 时的势能相差一个符号.

为了求出电离杂质散射对迁移率的贡献, 我们必须计算 $\langle \tau_I \rangle$, 它等于

$$\begin{aligned} \langle \tau_I \rangle &= \frac{16\pi (2m_e)^{1/2} \epsilon^2}{Z^2 e^4 N_I} \int_0^\infty E^3 \exp[-E/kT] \\ &\quad [\ln\{1 + (2E/E_m)^2\}]^{-1} dE / \int_0^\infty E^{3/2} \exp[-E/kT] dE. \end{aligned} \quad (282)$$

式中对数项变化缓慢, 因此可取出积分号外, 并将 E 换成它在被积式中可能取的最大值 $3kT$. 由此即得

$$\mu_i = \frac{e}{m_e} \langle \tau_i \rangle = \frac{64\pi^{1/2}\epsilon^2(2kT)^{3/2}}{N_i Z^2 e^3 m_e^{1/2}} \left[\ln \left\{ 1 + \left(\frac{12\pi\epsilon kT}{Z e^2 N_i^{1/3}} \right)^2 \right\} \right]^{-1}, \quad (283)$$

式(283)通常称为 Conwell-Weisskopf 公式¹⁾。

另一种处理库仑场截止问题的方法是由 R. B. Dingle²⁾ 和 H. Brooks³⁾ 提出的。这个方法计入了自由电子和空穴对于电离杂质中心的库仑场的屏蔽作用。带电中心的场改变了附近的平均电荷密度。设 n' 为距离中心 r 处的密度, n 为距离较大之处的密度。如假设为球对称, 则中心附近的静电势 ϕ 必须满足泊松方程

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\phi)}{dr^2} = e(n' - n)/\epsilon. \quad (284)$$

假定是非简并的, 则从玻耳兹曼方程, 我们必须也有

$$n' = n \exp[e\phi/kT]. \quad (285)$$

代入方程(284), 得到

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\phi)}{dr^2} = ne\epsilon^{-1}(\exp[e\phi/kT] - 1). \quad (286)$$

前已看到, 当距离的数量级为 r_m 时, 屏蔽作用已显得重要, 在此处 $e\phi \ll kT$, 而且如果作了这个近似, 则(286)式就成为

$$\frac{d^2(r\phi)}{dr^2} = \frac{e^2 n}{\epsilon kT} (r\phi). \quad (287)$$

合适的解为

$$\phi = \phi_0 e^{-r/d}/r,$$

式中 $d^2 = \epsilon kT/e^2 n$ 。当 $r \rightarrow 0$ 时, $\phi \rightarrow Ze/4\pi\epsilon r$, 由此

$$\phi = \frac{Ze}{4\pi\epsilon r} e^{-r/d}. \quad (288)$$

长度 d 是熟知的德拜长度。(由式(288)所表示的势也给出电解质中一个离子附近的场。)

1) 此处采用了 MKS 单位制, 所以与通常引用的公式不同, 即 e 被 $4\pi e$ 代替了, 因库仑力在 MKS 制中等于 $Ze^2/4\pi\epsilon r$ 。

2) *Phil. Mag.* (1955), **46**, 831.

3) *Advances in Electronics and Electron Physics* (1955), **1**, 85. N. F. Mott 曾把类似的方法应用于金属中的杂质, *Proc. Camb. Phil. Soc.* (1936), **32**, 281.

从这个势 ϕ 导出的场的微分散射截面为¹⁾

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{4} R^2 \left[\sin^2 \frac{1}{2} \theta + \hbar^2 / (2m_e v d)^2 \right]^{-2}, \quad (289)$$

式中 R 是用方程(278)定义的。采用了 $\sigma(\theta)$ 的这种形式，我们就可以从 $\theta = 0$ 到 $\theta = \pi$ 进行积分而得到 σ_c ，于是有

$$\begin{aligned} \sigma_c &= 4\pi R^2 \int_0^\pi \frac{\sin^3\left(\frac{\theta}{2}\right) d\left[\left(\sin \frac{\theta}{2}\right)\right]}{\left[\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + (\hbar/2m_e v d)^2\right]^2} \\ &= 2\pi R^2 [\ln(1 + \beta^2) - \beta^2/(1 + \beta^2)], \end{aligned} \quad (290)$$

式中

$$\begin{aligned} \beta^2 &= \hbar^2 / 4m_e^2 v^2 d^2 \\ &= \hbar^2 e^2 n / 8m_e \epsilon k T E; \end{aligned} \quad (291)$$

在一般情况下 β^2 是相当大的，因此式(290)可以近似地写成

$$\sigma_c = 2\pi R^2 \ln \beta^2, \quad (292)$$

于是弛豫时间 τ_I 由下式给出：

$$\frac{1}{\tau_I} = \frac{Z^2 e^4 N_I \ln \beta^2}{16\pi (2m_e)^{1/2} E^{3/2} \epsilon^2}; \quad (293)$$

假定 $n = N_I$ ，再对 E 求平均，就可得

$$\begin{aligned} \mu_I &= \frac{e}{m_e} \langle \tau_I \rangle = \frac{64\pi^{1/2} \epsilon^2 (2kT)^{3/2}}{N_I Z^2 e^3 m_e^{1/2}} \times \\ &\times \left[\ln \left\{ \frac{e^2 \hbar^2 N_I}{24m_e k^2 T^2 \epsilon} \right\} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (294)$$

如果电离施主和电离受主杂质同时存在，并且数量也很相近，则方括号外的 N_I 必须被总的电离杂质数代替（注意用适当的电荷量为权重，例如，如果 $Z = 1$ ，则 $N_{I\#} = N_{ID} + N_{IA}$ ），而括号内的 N_I 则被总的自由载流子数代替。在简并条件下的电离杂质散射曾由 R. Mansfield²⁾ 讨论过，他还研究了在这些条件下电离杂质散射和晶格散射相结合的散射问题。

由方程(283)和(294)所表示的 μ_I 的式子的主要差别在于对

1) L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, 2nd ed., 1955), p. 170.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), 69, 76.

数因子不同。如果令 $r'_m = \beta R$, 于是 r'_m 就是第二种计算方法中的等价“截止”距离。设 $E = 3kT$, 则有

$$\begin{aligned} r_m'^2 &= Z^2 e^2 m_e / 24 \pi^2 \varepsilon \hbar^2 N_I \\ &= Z^4 (m_e/m) / 6 \pi (\varepsilon/\varepsilon_0) a_0 N_I \quad (a_0 = 0.53 \times 10^{-8} \text{ 厘米}). \end{aligned}$$

取 $Z = 1$, 并设 $m_e = m$, $\varepsilon/\varepsilon_0 = 10$, 如果 N_I 以厘米⁻³计, 则我们有

$$r_m'^2 \approx 10^6 / N_I \text{ 厘米}^2.$$

采用数量级为 10^{15} 的 N_I 值, 就可看出 $\ln(r_m'^2/R^2)$ 和 $\ln(r_m^2/R^2)$ 之间并没有多大差别。一般而言, 式(294)所表示的 μ_i 式是应当优先选用的, 因为它有较好的理论基础, 而且可以经适当修改以计入在低温时许多杂质不一定电离的事实; 而低温恰好正是杂质散射最重要的范围。

如果等能面不是球面, 那末要准确计算电离杂质散射的弛豫时间 τ_i 是困难的。因为大部分贡献是从小角度散射而来, 我们应该预料到, 如果等能面是椭球, 而运动又是在主轴方向, 则式(294)中的因子 $(m_e^{-1/2})$ 将被 $(m_1^{-1/2})$, $(m_2^{-1/2})$ 等所代替。对于一个具有立方对称性的半导体, 我们还不清楚究竟应如何求平均才能获得迁移率, 但是在方程(283)或(294)中采用由

$$\frac{3}{(m^*)^{1/2}} = \frac{1}{m_1^{1/2}} + \frac{2}{m_2^{1/2}} \quad (295)$$

所给出的有效质量 m^* , 大概不至于有太大的错误。实际上, 如果全面计入散射的各向异性, 就应该采用张量形式的 τ_i 。F. Ham¹⁾ 曾指出, 在使有效质量张量对角化的表象中 τ_i 也应该是一个对角化张量。M. Glickman²⁾ 曾指出, 为了解释 n 型 Ge 中电离杂质散射的效应, 这样的改进可能是必要的。

至今我们只考虑了电离杂质的效应。虽然可以预期, 中性杂质对散射的贡献比电离杂质要小些, 但它们的效应仍不能忽略, 特别是在低温时更是如此。在低温下, 中性杂质的数目可以比电离

1) *Phys. Rev.* (1955), **100**, 1251.

2) 同上 (1957), **108**, 264.

杂质大得多。在 §3.3.1 中我们已看到，束缚于杂质中心的电子轨道要延伸及很多个晶格间距，因此只有在很大的距离上，电子才会将杂质中心的电场屏蔽。中性杂质的散射效应曾由 J. Bardeen 和 G. L. Pearson¹⁾ 讨论过。他们证明了，这样的散射可以象电子被中性氢原子散射的计算那样来进行计算。可以发生两种重要的过程：直接的弹性散射和交换散射，后者是入射电子和杂质中的电子交换位置。在这种情况下，通常采用的计算原子散射截面的近似方法并不适用，H. S. W. Massey 和 B. L. Moiseiwitsch²⁾ 提出的对于慢中子和原子碰撞的处理方法曾被 C. Erginsoy³⁾ 应用到这问题上。他曾证明，假如 $E < \frac{1}{4} E_i$ (E_i 是杂质的电离能)，则散射截面是

$$\sigma_c = 20a_1/k, \quad (296)$$

式中 k 是被散射的电子的波数， $a_1 = (m/m_e)(\epsilon/\epsilon_0)a_0$ 是中性杂质中心的外电子的第一玻尔轨道半径。中性杂质散射的弛豫时间 τ_N 由下式决定：

$$\frac{1}{\tau_N} = \frac{20a_1 v N_s}{k} = \frac{20a_1 \hbar N_s}{m_e}, \quad (297)$$

式中 N_s 是中性杂质密度。由此可见，中性杂质散射弛豫时间和温度无关，并且不随入射电子（或空穴）的能量而变化，至少在所采用的近似中是如此；因此它在极低温下就特别重要了。在计算具有旋转椭球等能面的半导体的 a_1 时，有效质量 m_e 应被 $(m_L m_T^2)^{1/3}$ 代替，而在其他因子中则应采用迁移率有效质量。

5.4.5 位错散射

位错引起的晶格形变将使电子和空穴受到散射。D. L. Dexter 和 F. Seitz⁴⁾ 曾对这种散射作了理论探讨，并指出，除非位错密度

1) *Phys. Rev.* (1949), **75**, 865.

2) 同上 (1950), **78**, 180.

3) 同上 (1950), **79**, 1013.

4) 同上 (1952), **86**, 964.

超过了 10^8 厘米⁻², 一般贡献是很小的。W. T. Read¹⁾ 曾提出并在理论上处理了另一种位错散射机制, 在这一机制中, 位错可作为受主中心(参看 §3.1.3)。在 n 型晶体中, 位错将表现为一条负的线电荷, 并且将有正的空间电荷围绕着它(参看 §8.9); 这就会排斥入射的电子而引起散射。因此一个位错可以看成是一直径为 R 的圆柱体, Read 指出, 在锗中如果电子浓度为 10^{15} 厘米⁻³ 的数量级, R 的值将约为 3×10^{-5} 厘米。这样的圆柱体的散射应该是高度各向同性*的, 当电子运动方向和圆柱体垂直时散射为极大, 而平行时则为零。范性弯曲可使位错排成平行的阵列(参看 §3.1.3), 因此可以预料在这情形下可看到各向异性的散射。

对于各个方向进行平均, Read 证明了位错散射可由弛豫时间 τ_d 来描述, 如果电子速度为 v ,

$$\tau_d = 3/8RNv, \quad (298)$$

其中 N 是单位面积的位错数。设 $v = 10^7$ 厘米/秒, $R = 3 \times 10^{-5}$ 厘米, $N = 10^6$ 厘米⁻², 则 $\tau_d = 1.25 \times 10^{-9}$ 秒。可以看出, τ_d 和晶格散射弛豫时间 τ_l 具有相同的速度依赖关系。并且 Read 还指出, 尽管位错散射是各向异性的, 它仍然可以按照通常的方式和晶格散射相加, 即弛豫时间的倒数相加。用上式计算出来的 τ_d 值比室温下晶格散射的 τ_l 值大了将近 10^3 倍, 因此在平常温度下位错散射不会有很大的重要性, 除非 N 高达 10^9 厘米⁻², 但这将对应于极度应变的材料; 可是在极低温度下位错散射就变得很重要了。关于位错散射的实验数据还不多, 但 G. L. Pearson, W. T. Read 和 F. J. Morin²⁾ 的实验似乎给出了一些证据; 但对于实验数据的阐释还有很多可疑之处。最近 E. G. S. Paige³⁾ 对于锗的测量表明, 即使在低温下位错密度一直达到 10^6 厘米⁻² 仍不见这种散射。

1) *Phil. Mag.* (1954), **45**, 775, 1119; 同上(1955), **46**, 111.

2) *Phys. Rev.* (1954), **93**, 666.

3) 私人通讯。

* 似应为各向异性。——译者注

5.4.6 其他类型的散射

在某些情况下光学模式的晶格振动散射也可能很重要。由于在极性晶体中光学模式建立了很强的偶极矩，电子和光学模式间的耦合可能较之在非极性晶体中强烈得多。因此，对于极性晶体，光学模散射可能是很重要的。H. Fröhlich 和 N. F. Mott¹⁾，D. Howarth 和 E. Sondheimer²⁾，以及 F. E. Low 和 D. Pines³⁾，曾给出了光学模散射对迁移率贡献的近似公式。这些公式曾被 R. L. Petritz 和 W. W. Scanlon⁴⁾ 应用来讨论极性半导体，他们也提出了某些修正建议。电子和光学模式之间的相互作用强度是用耦合常数 α 来标志的， α 由下式定义：

$$\alpha = \frac{e^2}{2\hbar} \left(\frac{m}{2\hbar\nu_e} \right)^{1/2} \left(\frac{m_e}{m} \right)^{1/2} \frac{(\epsilon - \epsilon')}{\epsilon\epsilon'} \quad (299)$$

频率 ν_e 等于 $(\epsilon/\epsilon')\nu_0$ ，这里 ν_0 是对应于 $k=0$ 的横光学模式的残余频率，而 ϵ' 是高频电容率。 ϵ 和 ϵ' 的差别是由于 ϵ' 没有包括离子运动产生的极化而来的。在非极性晶体中 $\epsilon - \epsilon'$ 是很小的，因而 α 也很小，但对于极性晶体 α 值可能稍小于 1。Fröhlich 和 Mott 的理论，以及 Howarth 和 Sondheimer 的进一步的发展，都只在 $\alpha < 1$ 时有效。Low 和 Pines 的颇为精致的处理则在 $\alpha > 1$ 时有效，但并没有给出低温范围以外的弛豫时间的明显表达式。Petritz 和 Scanlon 给出的光学模散射对迁移率的贡献表式为

$$\frac{1}{\mu_0} = \frac{3\pi^{3/2}\alpha m(\hbar\nu_e)^{3/2}}{4\hbar^2\epsilon_0 e(kT)^{1/2}} [f(z)]^{-1}, \quad (300)$$

式中

$$f(z) = \chi(z)[e^z - 1],$$

$$z = \hbar\nu_e/kT;$$

$\chi(z)$ 是 z 的缓慢变化的函数，当 $z=0$ 及 $z \approx 3$ 时，函数的值为

1) *Proc. Roy. Soc. A*, (1939), **171**, 496.

2) 同上 (1953), **219**, 53.

3) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 193.

4) 同上 (1955), **97**, 1620.

1.0; 当 $\alpha = 1$ 时, 其值大约下降为 0.6. 由于 $f(\alpha)$ 中的指数因子, 可以看出在低温时 $1/\mu_0$ 变得很小; 之所以如此, 就因为光学模的激发需要数量级为 $\hbar\nu_0$ 的能量, 而低温时这是没有来处的. 我们将在 §11.6.2 中再讨论将上述公式用于诸如 PbS 之类的晶体中以获得电子的迁移率.

在某些不止有一个导带极小值的半导体中, 另有一种颇为重要的散射形式, 叫做“谷间散射”. 波矢 $\mathbf{k}$ 在某一极小值(对应的波矢为 $\mathbf{k}_1$)附近的一个电子, 它的波矢可变到另一极小值(对应的波矢为 $\mathbf{k}_2$)附近而成为 $\mathbf{k}'$. 可是, 如果 $\mathbf{k}_1$ 和 $\mathbf{k}_2$ 不是很相近的话, 那么就会涉及到相当大的准动量的改变. 这个动量改变近似地等于 $\hbar(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$, 为了完成这个改变, 就必须吸收或放射一个高能声子. 于是, 散射将是高度非弹性的, 因而在低温时不大可能发生, 因为在低温时, 或者是没有足够数量的高能声子存在以提供能量, 或者是电子不具备足够的能量来产生声子. 这种散射对于 n 型 Ge 和 Si 中电子迁移率的影响曾由 C. Herring¹⁾ 仔细地研究过. 他将 τ 写成如下形式:

$$\tau^{-1} = W_a + W_e, \quad (301)$$

式中

$$\begin{aligned} W_a &= W \frac{(1 + E/\hbar\omega)^{1/2}}{\exp[\hbar\omega/kT] - 1}, \\ W_e &= W \frac{(E/\hbar\omega - 1)^{1/2} \exp[\hbar\omega/kT]}{\exp[\hbar\omega/kT] - 1} \quad (E \geq \hbar\omega), \\ &= 0 \quad (E < \hbar\omega). \end{aligned}$$

W_a 对应于一个声子的吸收, 而因子

$$[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$$

正比于温度为 T 时能量为 $\hbar\omega$ 的声子数目 N_p . W_e 对应于一个声子的发射, 其中相应的因子 $[\exp(-\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$ 则和 $(1 + N_p)$ 成正比. 频率 $\omega/2\pi$ 恰好使 $\hbar\omega$ 对应于在二个极小值间波矢改变所涉及的振动能量差. 由此可见, 当 $\hbar\omega \gg kT$ 时, W_a 将很小, 因

1) Bell Syst. Tech. J. (1955), 34, 237.

而在这情形下 W_c 的贡献也将很小; 因为当 $E < \hbar\omega$ 时 ($\hbar\omega$ 比 kT 大得多), $W_c = 0$. 我们可以注意到, 在这情形下不能以简单的幂次规律来表示 τ 随 E 的变化. 我们把进一步的讨论推迟到 §10.1.4 中去进行, 在那里将讨论 Ge 和 Si 中的谷间散射对于电子迁移率的影响.

电子和电子之间的碰撞对于迁移率的确定一般说来是不重要的, 除非是在高度简并的情况. 即使在高度简并的情况下, 它的贡献也是很小的; 这样的碰撞对于金属的电阻没有什么影响这一事实就是很好的说明. 然而, 电子间以及电子和空穴间的碰撞对于在强电场中建立稳定态却起很重要的作用. 由于碰撞粒子的质量大小相近, 它们之间的能量交换就较之电子和杂质或晶格振动之间的交换要更为迅速. 这个事实曾由 H. Fröhlich 和 B. V. Paranjape¹⁾ 在电解质的击穿理论中讨论过. 电子间碰撞对迁移率的影响曾由 H. Fröhlich, B. V. Paranjape, C. G. Kuper 和 S. Nakajima²⁾ 以及 M. S. Sodha 和 P. C. Eastman³⁾ 研究过. 也讨论了原则上可以将电子间散射和其他的散射分开来的实验; 然而, 直到现在还没有关于电子间散射强度大小的实验证据.

5.5 强场效应

在所有前面各节中, 我们假定了电流 J 和电场 $\mathcal{E}$ 成正比. 我们现在必须考察在什么条件下这个假定才能成立, 并且也必须考虑比例关系不再成立时将发生什么事情. 假如 J 和 $\mathcal{E}$ 不成正比, 则发生对欧姆定律的偏离; 我们已经知道这样的偏离在半导体中是常有的, 虽然这种偏离一般起因于表面效应以及载流子密度的变化. 我们现在要考虑的效应是一个更基本的、发生在均匀半导体中的效应. J 和 $\mathcal{E}$ 的关系对线性关系的偏离意味着迁移率不再和电场无关, 因此如果我们只考虑电流及电场的—个分量

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 21.

2) 同上 *B* (1956), **69**, 842.

3) *Z. Phys.* (1958), **150**, 242.

$$J = ne\mu\mathcal{E}, \quad (302)$$

那末如果 J 不和 $\mathcal{E}$ 成正比, 则 μ 必是 $\mathcal{E}$ 的函数。W. Shockley¹⁾ 在 1951 年曾指出在半导体中要比在金属中更容易发生强电场中对欧姆定律的背离。这原因是, 在半导体中电子平均能量若有数量级为 kT (在室温时为 1/40 电子伏) 的改变, 则在非简并的半导体中就代表一很大的电子平均能量的改变 (平均能量为 $3/2 kT$), 而在金属中则仅为很难观察到的改变 (金属中电子平均能量约为几个电子伏)。前已看到, 晶格散射中能量的改变是微小的, 但是它提供了一种将电场给予电子的能量转移给晶格的机制, 即通过的电流在晶体中产生了欧姆热。这种转移方法的效率是不高的, 因而电子可能由电场而增加其平均能量。下面将可看到, 在良好的单晶中, 数量级为 kT 的改变是可能发生的。在半导体中这将代表电子有效温度的很大改变。[假如电子仍近似地具有麦克斯韦分布, 平均速度为 $(2kT_e/m_e)^{1/2}$, 平均能量为 $3kT_e/2$, 则有效温度 T_e 便可以被定义。]于是能量大为增长的电子被描述为“热”电子, 并且和晶格脱离热平衡。只有当 $(T_e - T) \ll T$ 时, 才能说迁移率 μ 和 $\mathcal{E}$ 无关; 因为 μ 依赖于电子的平均速度, 因而也依赖于 T_e , 并且也依赖于晶格温度 T 。

现在我们必须更仔细地考虑由于散射以及由于电场而获得的能量。暂时只先考虑晶格散射, 因为杂质散射是高度弹性的并且只在低温下才是重要的。由于发射或吸收一个声子的散射而获得的能量, 已由 §5.4.2 中式(266)给定。但在这里, 这个公式不够精确了, 必须有一个有效到 (u/v) 的二次幂的式子; 其中 u 是晶体中声速, 而 v 是散射前电子的速度。令 ϵ_p 为被发射或吸收的声子的能量。这时发射或吸收的散射角只对于 (u/v) 的一次幂才是相等的。设令 θ' 代表吸收一个声子的散射角, θ 为发射声子的散射角, 则从 §5.4.2 中公式(257)及(265), 并忽略高于二次的含 (u/v) 的各项, 得

1) *Bell Syst. Tech. J.* (1951), **30**, 990.

$$\varepsilon_p = 2m_e v^2 (u/v) \sin \frac{\theta'}{2} \left[1 + (u/v) \sin \frac{\theta'}{2} \right], \quad (303)$$

以及

$$\varepsilon_p = 2m_e v^2 (u/v) \sin \frac{\theta}{2} \left[1 - (u/v) \sin \frac{\theta}{2} \right]. \quad (303a)$$

公式(303), (303a)和 §5.4.2 中给出 $\delta E (= \varepsilon_p)$ 的公式(266)相比是更好一些的近似。

为了估计散射的平均能量增益, 我们必须知道发射声子的散射和吸收声子的散射的相对几率。在量子理论中已熟知这两种几率的比值是¹⁾ $(N_p + 1)/N_p$, 其中

$$N_p = \frac{1}{\exp(\varepsilon_p/kT) - 1}. \quad (304)$$

将发射几率 p_e 和吸收几率 p_a 归一化, 使它们的和等于 1, 并假定 $\varepsilon_p \ll kT$, 则我们有

$$\left. \begin{aligned} p_e &= \frac{1}{2} [1 + \varepsilon_p/kT], \\ p_a &= \frac{1}{2} [1 - \varepsilon_p/kT]. \end{aligned} \right\} \quad (305)$$

一个电子通过 θ 角散射而进入立体角 $d\omega$ 中, 它发射一个声子而遭到的能量损失为

$$\frac{\varepsilon_p}{2} [1 + \varepsilon_p/kT] \frac{d\omega}{4\pi}. \quad (306)$$

为了得到吸收声子的散射(通过角度 θ) 的类似表达式, 必须先将角度改变进行校正, 即我们必须用 $\varepsilon_p \sin \frac{\theta}{2} / \sin \frac{\theta'}{2}$ 代替 ε_p , 和用 $\sin \theta d\theta d\omega / \sin \theta' d\theta'$ 代替 $d\omega$ 。平均能量增益即等于

$$\begin{aligned} \overline{\delta E}(\theta) d\omega &= \frac{d\omega}{8\pi} \left[-\varepsilon_p (1 + \varepsilon_p/kT) + \varepsilon_p (1 - \varepsilon_p/kT) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(\sin \frac{\theta}{2} \sin \theta d\theta / \sin \frac{\theta'}{2} \sin \theta' d\theta' \right) \right]. \end{aligned} \quad (307)$$

1) 这结果和光子的情形完全相同。

从公式(303), (303a)立即可近似地得

$$\sin \frac{\theta'}{2} = \sin \frac{\theta}{2} \left[1 - 2(u/v) \sin \frac{\theta}{2} \right], \quad (308)$$

因而

$$\sin \frac{\theta'}{2} \sin \theta' d\theta' = \sin \frac{\theta}{2} \sin \theta d\theta \left[1 - 8(u/v) \sin \frac{\theta}{2} \right]. \quad (309)$$

将这些关系代入式(307), 并用 θ 来表示 ε_p , 最后略去高于二次的含 (u/v) 的各项, 则得

$$\overline{\delta E}(\theta) d\omega = 8m_e u^2 \left[1 - \frac{m_e v^2}{4kT} \right] \sin^2 \frac{\theta}{2} \frac{d\omega}{4\pi}. \quad (310)$$

对各个角度求平均, 我们就得散射的平均能量增益为

$$\overline{\delta E} = 4m_e u^2 \left[1 - \frac{E}{2kT} \right], \quad (311)$$

其中 $E = \frac{1}{2} m_e v^2$ 是散射前电子的动能。我们可注意, 如果 $E > 2kT$, 则平均地讲电子将要损失能量。

现在假定电子的速度具有麦克斯韦分布, 对应的温度为 T_e , 因此在 v 至 $v + dv$ 的速度范围内电子数目为

$$N(v)dv = A \exp[-m_e v^2/2kT_e] v^2 dv, \quad (312)$$

常数 A 是归一化因子。当 $T_e = T$ 时, 式(312)就给出非简并情形下的热平衡分布。式(311)可用来求出 δE 对各种速度的平均值。但是我们最感兴趣的量是由于碰撞而使电子能量增长的速率。具有速度 v 的电子的平均碰撞速率是 $1/\tau = v/l$, l 是恒定的晶格散射平均自由路程。电子能量增加的平均速率是 $v\overline{\delta E}/l$, 而所有电子的平均增长率则为

$$\begin{aligned} \left(\frac{dE}{dt} \right)_s &= 4m_e u^2 l^{-1} \int_0^\infty v^3 \left[1 - \frac{m_e v^2}{4kT} \right] \exp[-m_e v^2/2kT_e] dv \div \\ &\quad \div \int_0^\infty v^2 \exp[-m_e v^2/2kT_e] dv \\ &= 8u^2 (2\pi m_e kT_e)^{1/2} (T - T_e) / \pi l T. \end{aligned} \quad (313)$$

由此可见, 在热平衡时, 若 $T_e = T$, 则 $\left(\frac{dE}{dt} \right)_s$ 等于零, 即电子在碰

撞中平均沒有能量增益。

可是，当有电场 $\mathcal{E}$ 时，电子就以 $\left(\frac{dE}{dt}\right)_f$ 的增长率获得能量，而

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_f = \text{力} \times \text{平均速度}.$$

假如我们用下列关系来定义电场强度 $\mathcal{E}$ 下的迁移率 μ ：

$$\text{平均速度} = \mu \mathcal{E},$$

则

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_f = e\mu \mathcal{E}^2. \quad (314)$$

在稳定态中，我们必须有

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_f + \left(\frac{dE}{dt}\right)_i = 0, \quad (315)$$

由此方程式就可得出有效温度 T_e 作为电场 $\mathcal{E}$ 的函数的表达式。

为了将 μ 表示成新的平均速度或 T_e 的函数，我们注意到弛豫时间仍由 $\tau = l/v$ 给定。当我们象在 §5.3.3 中那样对速度分布求平均时，就得到

$$\mu = \frac{4el}{3(2\pi m_e k T_e)^{1/2}} = \mu_0 \left(\frac{T}{T_e}\right)^{1/2}, \quad (316)$$

而不是公式(109)，其中 μ_0 是弱场迁移率。因此迁移率 μ 有如下的形式：

$$\mu = B/T_e T^{1/2}, \quad (317)$$

式中 B 是和式(109)中相同的常数。将 $\left(\frac{dE}{dt}\right)_f$ 和 $\left(\frac{dE}{dt}\right)_i$ 的值代入式(315)，就获得电子有效温度的二次方程

$$(T_e/T)^2 - (T_e/T) = (3\pi/32)(\mu_0 \mathcal{E}/u)^2. \quad (318)$$

这个方程是 W. Shockley 得到的(参看第 161 页的文献)。

当漂移速度 $\mu_0 \mathcal{E}$ 比声速 u 小得多时，可看出 T_e 和对应于晶格振动的温度 T 很接近。对于锗中的电子，在 $T = 300^\circ\text{K}$ 时， $\mu_0 = 0.39$ 米²/伏·秒， $u = 5.4 \times 10^3$ 米/秒；如果 $\mathcal{E} = 10^4$ 伏/米，则我们有 $\mu_0 \mathcal{E} \approx u$ 。因此可以预期， $\mathcal{E}$ 和 $(\mu \mathcal{E})$ 之间的关系对线性关系的偏离可发生在相当小的电场中。从方程(318)可以解出

$$T_e/T = \frac{1}{2} [1 + \{1 + (3\pi/8)(\mu_0 \mathcal{E}/u)^2\}^{1/2}], \quad (319)$$

如果 $\mathcal{E} \ll u/\mu_0$, 我们还可将式(319)写成近似形式

$$T_e = T[1 + (3\pi/32)(\mu_0 \mathcal{E}/u)^2]. \quad (320)$$

在这条件下, $T_e > T$, 并且 $T_e - T$ 和 $\mathcal{E}^2$ 成正比。由此可见, 电子有效温度上升到稍高于平衡值, 但这是二级效应, 因而通常假定 $T_e = T$ 是行得通的。将式(320)中的 T_e 代入式(316), 得

$$\mu = \mu_0[1 - \alpha \mathcal{E}^2], \quad (321)$$

其中 $\alpha = 3\pi\mu_0^2/64u^2$ 。由此可见, $(\mu - \mu_0)$ 也和 $\mathcal{E}^2$ 成正比, 而且如果 $\mathcal{E} \ll u/\mu_0$, 则假定 μ 和 $\mathcal{E}$ 无关且等于 μ_0 是一个不坏的近似。

当 $\mathcal{E}$ 从很小的值增长时所引起的 μ 相对于恒定值的二次式偏离曾被 J. B. Arthur, A. F. Gibson 和 J. W. Granville¹⁾ 在 n 型锗中用实验证实过, 虽然得到的 α 值比式(321)所预言的值要小一个数量级。尽管如此, 测量方法是非常灵敏的, 即使在低到 10^3 伏/米的电场中也能观察到 μ 相对于弱场值的不小的偏离。上面的分析是基于有效质量 m_e 是标量的模型, 但是可以认为, 采用张量有效质量(象锗所需要的那样), 在通常温度下, 对电子和晶格之间的能量交换的平均速率也不会有太大的影响²⁾。因此我们必须假设必定还存在着别的散射机制, 它在通常温度下也能大为促进能量交换。这不大可能是杂质散射, 因为它是高度弹性的。它的效应主要是改变 τ 随 ν 的变化关系, 这就改变了 $\left(\frac{dE}{dt}\right)$ 的表达式。J. B. Gunn³⁾ 总结了理论和实验的现况, 他曾分别考虑了电离杂质散射以及电离杂质散射和晶格散射的混合。如只有电离杂质的散射, 式(321)中的 α 值是负的, 因此开始时迁移率随 $\mathcal{E}$ 增加而增长, 但是根据实验条件, 观察到的小的 α 值显然不可能是由于晶格和杂质散射的偶然抵消而引起的。

1) J. Electron. (1956), 2, 145.

2) 例如看, M. Shibuya, Phys. Rev. (1955), 99, 1189.

3) Progress in Semiconductors, 2, 213 (Heywood and Co., 1957).

当 $\mathcal{E}$ 继续增加时我们应该预期 μ 将显著地偏离恒定值, 当 $\mathcal{E} \gg u/\mu_0$ 时, 我们可将式(319)表为下列近似式:

$$T_e/T = (3\pi/32)^{1/2}(\mu_0\mathcal{E}/u), \quad (322)$$

将此值代入(316), 则得

$$\mu = (32/3\pi)^{1/4}(\mu_0 u)^{1/2}\mathcal{E}^{-1/2}. \quad (323)$$

平均漂移速度 $v_d = \mu\mathcal{E}$ 由下式给定:

$$v_d = (32/3\pi)^{1/4}(\mu_0 u\mathcal{E})^{1/2}, \quad (324)$$

v_d 随 $\mathcal{E}^{1/2}$ 而增长, 而不是象欧姆定律所要求的那样随 $\mathcal{E}$ 而增长.

式(324)不适用于无限大的 $\mathcal{E}$ 值, 因为在大的 $\mathcal{E}$ 值下将有其他效应出现而产生显著的改变. 直到如今我们还未考虑品格振动的光学模式的散射. 这些模式需要能量 $\hbar\nu_0$ 才能激发, 这里 ν_0 是对应于 $K=0$ 的光学模式的频率, 因此当 v_d 值达到使 $1/2 m_e v_d^2$ 和 $\hbar\nu_0$ 可以比拟时, 光学模式将开始被激发. 在这情形下电子的大部分动能可被发射掉, 因此这一过程是高度非弹性的. 如果我们假设光学模式未被热激发到足以使吸收几率和发射几率可相比拟的程度, 则当电子能量接近 $\hbar\nu_0$ 时, 它的速度就可能因激发一个光学声子而降低到很小的值. 假如 τ_0 是这一过程的弛豫时间, 并且忽略光学声子的吸收, 则有

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_i = -\hbar\nu_0/\tau_0. \quad (325)$$

同时我们又有

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_f = e^2\tau_0\mathcal{E}^2/m_e, \quad (326)$$

将这些值代入式(315), 即得

$$\tau_0 = (\hbar\nu_0 m_e)^{1/2}/e\mathcal{E}. \quad (327)$$

从此我们可以计算出饱和漂移速度 v_s 为

$$v_s = e\tau_0\mathcal{E}/m_e = (\hbar\nu_0/m_e)^{1/2}. \quad (328)$$

于是, 通过样品的电流密度将达到饱和值

$$J_s = nev_s = ne(\hbar\nu_0/m_e)^{1/2}. \quad (329)$$

这个结果是 W. Shockley 在理论上预见到的(前引文献), 而实验

上则由 E. J. Ryder¹⁾ 观察到, 后来, 又由 J. B. Gunn²⁾ 采用更为精巧的实验技术而观察到。Gunn 发现电流在电场从 4.5 到 9.0×10^5 伏/米时是恒定的, 相应的 v_d 值为 5.2×10^4 米/秒。Ryder 以及 Arthur, Gibson 和 Granville (前引文献) 各自得到的相应的值分别为 6.2×10^4 米/秒及 6.5×10^4 米/秒。如设 $m_c = m/5$, $h\nu_0 = kT_0$, $T_0 = 550^\circ\text{K}$, 则式(328)给出的 v_d 值为 1.7×10^5 米/秒。由此可见, 实验和简单的光学模式散射理论之间的符合情况似乎比对于弱场值的情况稍优, 但是理论的 v_d 值仍大了约一倍。如果我们考虑到假定有效质量 m_c 为 $0.2m$ 所作的简化, 这个差异也就不足为怪了(参看 §10.1.3)。

图 5.7 表示漂移速度 v_d 随电场 $\mathcal{E}$ 的变化情况。曲线是 Gunn

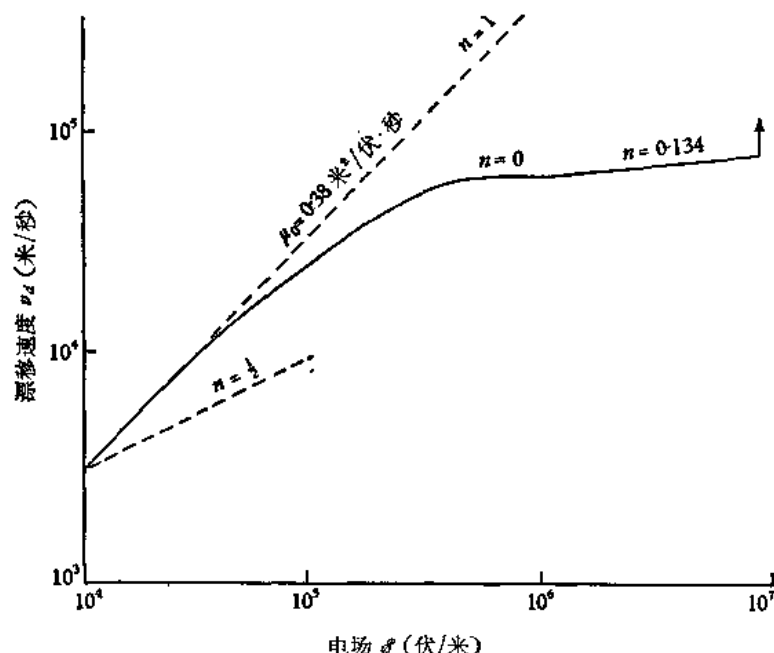


图 5.7 漂移速度 v_d 随电场 $\mathcal{E}$ 的变化。数字 n 代表 $v_d \propto \mathcal{E}^n$ 形式的变化 (根据 J. B. Gunn, *J. Electron.* (1956), 2, 87)

1) *Phys. Rev.* (1953), 90, 766.

2) *J. Electron.* (1956), 2, 87.

得到的。可以看出,当 $\mathcal{E}$ 值大于 9×10^5 伏/米时漂移速度又开始增长。这可能意味着有些电子可以达到比激发光学声子所需的速度还要高的值。这是可以预料到的,因为,虽然一旦 $1/2 m_e v^2 > \hbar \nu_0$ 发射光学声子的散射几率就可以很大,但毕竟不是 1, 因此总有些电子在强场中能达到高得多的能量(而未发射声子)。事实上也的确有很好的实验证据证明确是如此,因为可以在某些半导体 p-n 结中观察到光的发射¹⁾,而在这些结中存在着数量级为 10^7 伏/米的强电场;这些光被认为是这些快电子和空穴复合时发出的。最近在硅中也发现了类似的光发射现象²⁾。

由图 5.7 中曲线的形状可看出,在电场为 8×10^5 伏/米处 v_d 突然有一很大增长,实际上看到的则是电流的突然增长。这表明有一个新的现象发生,而且是由于过去我们一直假定为恒定的载流子数目的突然增加而引起的。这个增加是由于晶体中原子的电离,并由此也提供了可以存在着能量远超过 $\hbar \nu_0$ 的电子的证据。因为这是一种雪崩过程,所以开始时并不需要很多的电子,每一个电子可以产生许多个次级电子,而这些次级电子又再可以被加速而产生更多的次级电子,如此倍增。一个电子为产生一个电子-空穴对所需具备的最低能量要略大于禁带宽度 ΔE , 这是因为动量和能量都必须守恒。如设电子和空穴的质量相等,则这个最低能量为 $3/2 \Delta E$, 对于锗,这相当于 1.05 电子伏的能量,已远超过 $\hbar \nu_0$ (0.04 电子伏)。有关锗和硅的雪崩电离的更多的实验数据将在 §8.9.2 中讨论。

1) R. Newman, *Phys. Rev.* (1955), **100**, 700; A. G. Chynoweth and K. G. McKay, 同上 (1956), **102**, 369.

2) J. A. Burton, 同上 (1957), **103**, 1342.

第六章 半导体中的热效应

6.1 热 导 率

在前一章中我们曾讨论了半导体中由于电场和磁场而引起的电荷的输运；在现在这一章中我们将讨论由于温度梯度所引起的某些效应。假如有温度梯度，则描写电子按波矢 $\mathbf{k}$ 的不同值在容许能级间分布的平衡分布函数 $f(\mathbf{k})$ ，将被扰动而离开其平衡值。这样将会引起输运现象，而且电效应和热效应明显地会相互作用。在最简单的情形下，当没有外电场时，我们会获得动能的输运，它是由于具有一定能量的电子的数目沿着温度梯度的改变而引起的；这就是热传导现象。

当有温度梯度时， f 函数也会随空间坐标(用 $\mathbf{r} \equiv x, y, z$ 表示)而改变，因此在玻耳兹曼方程 [§5.3.1 中的方程(83)] 中我们必须包含对这些坐标所取的导数，于是现在我们得到[参照 §5.3.1 的式(79)]

$$\begin{aligned} \frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial k_x} \frac{dk_x}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k_y} \frac{dk_y}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k_z} \frac{dk_z}{dt} \\ + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{dz}{dt}. \end{aligned} \quad (1)$$

于是玻耳兹曼方程变为[参照 §5.3.1(83)式]

$$\hbar^{-1} \frac{df}{dE} (\mathbf{F} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} E) + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f = -(f - f_0)/\tau, \quad (2)$$

在这里，同以前一样， f_0 是平衡态的分布函数。和 §5.3.1 一样，我们可以用 f_0 代替式(2)左边的 f 。如果我们假设仅在 x 方向有 T 的变化，并且唯一的力是沿这个方向的一个电场 $\mathcal{E}_x$ 所引起的力，方程(2)简化为[参照 §5.3.2 式(84)]

$$f = f_0 + \tau e \mathcal{E}_x v_x \frac{\partial f_0}{\partial E} - \tau v_x \frac{\partial f_0}{\partial x}. \quad (3)$$

并且,我们有

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{dT}{dx}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E - E_F}{T} \right) \frac{\partial f_0}{\partial E}, \quad (5)$$

因此 $\frac{\partial f_0}{\partial x}$ 可以写成

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = - \left\{ T \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{E}{T} \frac{dT}{dx} \right\} \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (6)$$

所以方程(3)变为

$$f = f_0 + \tau v_x \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[e \mathcal{E}_x + T \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \frac{dT}{dx} + \frac{E}{T} \frac{dT}{dx} \right], \quad (7)$$

应该把此方程和 §5.3.2 的式(84)加以比较, 和 §5.3.1 一样, 可以用弛豫时间的平均值 $\langle \tau \rangle$ 以及类似的量来写出电流密度 J_x . 首先, 我们处理以一种载流子为主的情形, 这种载流子具有单一标量有效质量 m_e . 和 §5.3.2 方程(94)相比较, 我们可得

$$J_x = \frac{ne}{m_e} \left[e \mathcal{E}_x + T \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{E_F}{T} \right) \right] \langle \tau \rangle + \frac{ne}{T m_e} \frac{dT}{dx} \langle \tau E \rangle. \quad (8)$$

把 $v_x E$ 对所有容许的 k 值取平均, 就可得到热流; 和方程(8)比较, 我们就可得热流密度 W_x

$$W_x = - \frac{n}{m_e} \left[e \mathcal{E}_x + T \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{E_F}{T} \right) \right] \langle \tau E \rangle - \frac{n}{m_e T} \frac{dT}{dx} \langle \tau E^2 \rangle. \quad (9)$$

假设没有电流流过, 我们就可消去 $\mathcal{E}_x$ 而得到一个 W_x 的表达式 (注意, 假如 $\frac{dT}{dx} \neq 0$, $\mathcal{E}_x \neq 0$); 按这个方法, 我们得

$$W_x = - \frac{n}{m_e T} \frac{dT}{dx} \frac{\langle \tau \rangle \langle E^2 \tau \rangle - \langle E \tau \rangle^2}{\langle \tau \rangle}. \quad (10)$$

由电子引起的热导率 κ_e 则为

$$\kappa_e = - W_x / \frac{dT}{dx} = \frac{n [\langle \tau \rangle \langle E^2 \tau \rangle - \langle E \tau \rangle^2]}{T m_e \langle \tau \rangle}. \quad (11)$$

因为电导率等于 $ne^2 \langle \tau \rangle / m_e$ 我们得

$$\kappa_e = L\sigma T = \mathcal{L}(k^2/e^2)\sigma T, \quad (12)$$

式中

$$\mathcal{L} = \frac{\langle \tau \rangle \langle E^2 \tau \rangle - \langle E \tau \rangle^2}{k^2 T^2 \langle \tau \rangle^2}. \quad (13)$$

$\mathcal{L}$ 是一纯数, $L = \mathcal{L}(k^2/e^2)$ 称为洛伦兹数。对于具有 $\tau = aE^{-s}$ 的非简并化半导体, 我们可得*

$$\left. \begin{aligned} \langle \tau \rangle &= a(kT)^{-s} \Gamma\left(\frac{5}{2} - s\right) / \Gamma\left(\frac{5}{2}\right), \\ \langle \tau E \rangle &= a(kT)^{1-s} \Gamma\left(\frac{7}{2} - s\right) / \Gamma\left(\frac{5}{2}\right), \\ \langle \tau E^2 \rangle &= a(kT)^{2-s} \Gamma\left(\frac{9}{2} - s\right) / \Gamma\left(\frac{5}{2}\right). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

因 $\Gamma(1+x) = x\Gamma(x)$, 我们可得 $\mathcal{L} = \frac{5}{2} - s$ 。对于 $s = \frac{1}{2}$ 的声模散射, 其 $\mathcal{L} = 2$ (由经典电子论导出的这个值是 $\mathcal{L} = 3$)。

对于一个完全简并的半导体, 必须采用比以前用来求 $\langle \tau \rangle$ 的更好的近似; 按以前的近似, 方程(13)使得 $L = 0$, 因为只取 E_F/kT 的一次项时

$$\langle E \tau \rangle = E_F \tau(E_F) \text{ 和 } \langle E^2 \tau \rangle = E_F^2 \tau(E_F)$$

[参看 §5.3.2 式(98)]。为了计算现在以方程

$$\langle \tau \rangle = -E_F^{-3/2} \int_0^\infty \tau E^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \quad (15)$$

给出的 $\langle \tau \rangle$, $\langle E \tau \rangle$ 和 $\langle E^2 \tau \rangle$ [参看 §5.3.2 式(97)], 我们用比以前所用的 $\phi(E_F)$ 更好的近似来求下面积分:

$$-\int_0^\infty \phi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE.$$

把 $\phi(E)$ 展开为 $(E - E_F)$ 的级数, 可得

$$\begin{aligned} \phi(E) &= \phi(E_F) + (E - E_F)\phi'(E_F) + \\ &+ \frac{1}{2}(E - E_F)^2\phi''(E_F) + \dots \end{aligned}$$

进行积分, 我们也可得到以下数值

* 原书式(14)有误。——译者注

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial f_0}{\partial E} dE = -1,$$

$$\int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE = 0,$$

$$\int_0^{\infty} (E - E_F)^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} dE = -\frac{\pi^2}{12} k^2 T^2.$$

于是我们得到

$$-\int_0^{\infty} \phi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE = \phi(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \phi''(E_F) + \dots \quad (16)$$

把方程(16)中的 $\phi(E)$ 的适当数值代入相应的 $\langle \tau \rangle$, $\langle E\tau \rangle$, $\langle E^2\tau \rangle$ 中, 经过一些代数运算后, 我们得

$$\langle \tau \rangle \langle E^2\tau \rangle - \langle E\tau \rangle^2 = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 T^2 \langle \tau \rangle^2, \quad (17)$$

因此 $\mathcal{L} = \frac{1}{3} \pi^2$. 相当于弱简并化的中间情形, 对这积分必须数值求积; 假如 $\tau = aE^{-s}$, 设 $s < \frac{3}{2}$, 我们得

$$\frac{\langle E^n \tau \rangle}{\langle \tau \rangle} = \frac{\left(\frac{3}{2} + n - s\right) F_{\frac{1}{2} + n - s}}{\left(\frac{3}{2} - s\right) F_{\frac{1}{2} - s}}, \quad (18)$$

式中

$$F_r(E_F) = \int_0^{\infty} E^r f_0 dE. \quad (19)$$

J. McDougall 和 E. C. Stoner¹⁾ 曾把 r 为某些半整数的 F 函数列成表, 而 P. Rhodes²⁾ 曾把 r 为某些整数的情形列成表。 $s = \frac{1}{2}$ 时的对于不同 E_F/kT 的 $\mathcal{L}$ 的数值已计算出来, 如图 6.1 所示。

对于 p 型半导体, 采用空穴分布函数 $f_0(E)$ 较为方便些, $f_0(E)$ 的定义为

$$f_0(E) = 1 - f_0(E). \quad (20)$$

1) *Phil. Trans. A* (1938), **237**, 67.

2) *Proc. Roy. Soc. A* (1950), **204**, 396.

假如我们写出 $E'_F = -\Delta E - E_F$, 这里 ΔE 是禁带宽度; 又设 E' 是一个空穴的动能, 因此空穴所代表的空着的能级的能量 E 等于 $-\Delta E - E'$, 我们可得

$$f'_0(E', E'_F) = f_0(E, E_F).$$

于是, 对应于方程(7), 对于空穴可得

$$f' = f'_0 - \tau_h v_x \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \left[e\mathcal{E}_x - T \frac{\partial}{\partial x} (E'_F/T) - \frac{E'}{T} \frac{dT}{dx} \right]. \quad (21)$$

现在如果假设 $\tau_h = a' E'^{-s'}$, 我们得到电流密度 J_x 的表达式

$$J_x = p\mu_h \left\{ e\mathcal{E}_x - \left[T \frac{\partial}{\partial T} (E'_F/T) + k \left(\frac{5}{2} - s' \right) \right] \frac{dT}{dx} \right\}. \quad (22)$$

为了求热流, 我们必须把 $E v_x = -(\Delta E + E') v_x$ 对价带积分, 于是得到

$$\begin{aligned} W_x = \frac{p\mu_h \left(\frac{5}{2} - s' \right) kT}{e} \left\{ e\mathcal{E}_x - \left[T \frac{\partial}{\partial x} (E'_F/T) + \right. \right. \\ \left. \left. + k \left(\frac{7}{2} - s' \right) \right] \frac{dT}{dx} \right\} + \frac{p\mu_h \Delta E}{e} \left\{ e\mathcal{E}_x - \left[T \frac{\partial}{\partial T} (E'_F/T) + \right. \right. \\ \left. \left. + k \left(\frac{5}{2} - s' \right) \right] \frac{dT}{dx} \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

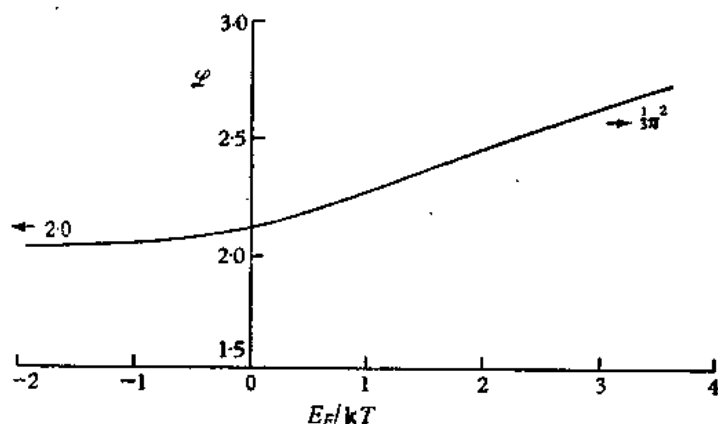


图 6.1 洛伦兹数 L 的数字因子 $\mathcal{L}$ 作为 E_F/kT 的函数, 其中 $\tau = aE^{-1/2}$

方程(23)中第二项代表电子和空穴复合能的输运, 当空穴电流为零时, 它等于零. 令 $J_x = 0$, 并代入 $e\mathcal{E}_x$, 则

$$\kappa_h = -W_x / \frac{dT}{dx} = p\mu_h \left(\frac{5}{2} - s' \right) k^2 T / e. \quad (24)$$

于是我们得到

$$\kappa_h = \left(\frac{5}{2} - s' \right) (k^2 / e^2) \sigma T, \quad (25)$$

κ_h 和 κ_e 的差别仅只在于在这里 s' 代替了 s .

在混合导电时, 会发生一种非常有趣的情形, 因为, 当总电流为零时, 空穴电流将不是零. 假如按通常情形 $\Delta E \gg kT$, 则方程(23)的第二项对于热导率的贡献将会相当大. 为了计算总电流和总热流, 现在我们必须把为方程(8), (9), (14), (22), (23) 所确定的贡献相加起来. 当我们这样作了并消去 $\mathcal{E}_x$ 后, 假如忽略由于 ΔE 随 T 变化而引起的小的贡献, 则得到由电子和空穴混合传导而引起的热导率 κ_m :

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_m}{\sigma T} = & \frac{k^2 \left(\frac{5}{2} - s \right) n\mu_e + k^2 \left(\frac{5}{2} - s' \right) p\mu_h}{e^2 (n\mu_e + p\mu_h)} + \\ & + \frac{k^2 [5 - s - s' + \Delta E / kT]^2 n p \mu_e \mu_h}{e^2 (n\mu_e + p\mu_h)^2}. \end{aligned} \quad (26)$$

假如令 $s = s' = \frac{1}{2}$, 并包括晶格贡献部分 κ_L , 则总热导率 κ 由下式求得:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\kappa_L}{\sigma T} + \frac{2k^2}{e^2} + \left(4 + \frac{\Delta E}{kT} \right)^2 \frac{k^2 n p \mu_e \mu_h}{e^2 (n\mu_e + p\mu_h)^2}, \quad (27)$$

这个结果是 E. H. Putley¹⁾ 引证的. 方程(27)右边第一项给出晶格的贡献, 第三项代表由于混合导电而引起的贡献; 当 $\Delta E \gg kT$ 和 $n \approx p$ 时, 后者可能非常大. 这个现象曾被 H. Fröhlich 和 C. Kittel²⁾ 及 P. J. Price³⁾ 讨论过. 此现象未能解释在低温下就

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1955), **58**, 35.

2) *Physica* (1954), **20**, 1086.

3) *Phys. Rev.* (1954), **95**, 596A.

某些半导体所观察到的热导率的相当大的增加，无疑地，这是声子输运引起的效应(见 §5.4.2)，G. Busch 和 M. Schneider¹⁾ 曾通过实验研究了 InSb 的情形；D. ter Haar 和 A. Neaves²⁾ 也进行过理论研究。

半导体的传导电子和空穴对其热导率的贡献一般是非常小的；例如，假如我们令 $\mathcal{L} = 2$ ，在 $T = 300^\circ\text{K}$ 时，我们可得 $\kappa_e = 2(k^2/e^2)\sigma T = 4.4 \times 10^{-6}\sigma$ (假如 σ 以欧姆⁻¹·厘米⁻¹为单位，则 κ_e 以瓦/米·度为单位)。让我们考虑两种非常极端情形。对于优良的单晶 Ge，

$\kappa = 0.15$ 卡/秒·厘米·度， ≈ 60 瓦/米·度。于是，对于电阻率为 1 欧姆·厘米的锗($\sigma = 100$ 欧姆⁻¹·米⁻¹)，我们得 $\kappa_e = 4.4 \times 10^{-4}$ 瓦/米·度，因此 $\kappa_e/\kappa \sim 10^{-5}$ 。对于 $\kappa = 6 \times 10^{-3}$ 卡/秒·厘米·度 = 2.4 瓦/米·度且 $\sigma = 10^5$ 欧姆⁻¹·米⁻¹ 的 Bi_2Te_3 ，我们得 $\kappa_e = 0.45$ 瓦/米·度，因此 $\kappa_e/\kappa = 0.2$ 。

A. V. 约飞和 A. F. 约飞³⁾ 曾就有关半导体热导率的著述作过评论。

6.2 温差电动势率

我们知道，当沿着半导体有温度梯度时，即使没有电流流过，仍有电动势建立起来。对于 n 型半导体，令方程(8)中的 $J_x = 0$ ，则我们看出电场 $\mathcal{E}_x$ 为

$$\mathcal{E}_x = T \frac{d}{dT} \left[\frac{\langle E\tau_e \rangle - E_F \langle \tau_e \rangle}{eT \langle \tau_e \rangle} \right] \frac{dT}{dx}. \quad (28)$$

电场 $\mathcal{E}_x$ 和汤姆逊(Thomson)系数 $\mathcal{S}$ 由下列方程联系起来⁴⁾：

-
- 1) *Physica* (1954), **20**, 1084.
 - 2) *Advances in Physics* (Phil. Mag. Supplement) (1956), **5**, 241.
 - 3) *C. R. Akad. Sci. U. R. S. S.* (1954), **98**, 757. 也见于 A. F. Joffe, *Canad. J. Phys.* (1956), **34**, 1342.
 - 4) 例如见 R. A. Smith, *The Physical Principles of Thermodynamics*, pp. 84—6 (Chapman and Hall, 1952).

$$\mathcal{E}_x = -\mathcal{T} \frac{dT}{dx}, \quad (29)$$

因此我们可得

$$\mathcal{T} = -T \frac{d}{dT} \left[\frac{\langle E\tau_c \rangle - E_F \langle \tau_c \rangle}{eT \langle \tau_c \rangle} \right]. \quad (30)$$

同样地,假如 $\frac{\partial T}{\partial x} \neq 0^*$, 则 $W_x \neq 0$, 但和 J_x 成正比. 这就是所谓的汤姆逊热效应, 它是和温差电效应密切相关的. 通常用来描述这些效应¹⁾ 的量是温差电动势率 $\mathcal{P}_{ab}$, 此量和 a 及 b 所标记的两种材料有关. 如图 6.2 所示, 假如我们有一回路, 包括两个接头 A, B , 它们分别处于温度 T_2 和 T_1 , 材料 b 在 C 点断开, C 点的温度是 T_0 , 则 C 处的开路电势¹⁾ $\mathcal{V}_0$ 为

$$\mathcal{V}_0 = \int_{T_1}^{T_2} \mathcal{P}_{ab}(T) dT. \quad (31)$$

假如 $T_2 = T_1 + \Delta T$, 当 ΔT 为小量时, 我们可得

$$\mathcal{V}_0 = \mathcal{P}_{ab} \Delta T. \quad (32)$$

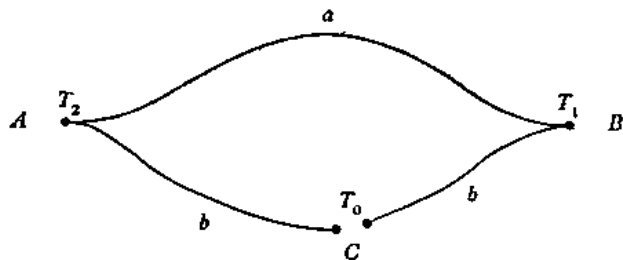


图 6.2

假如 $\mathcal{T}_a, \mathcal{T}_b$ 是两种材料的汤姆逊系数, 可得(见 R. A. Smith, 前引文献)

$$\mathcal{T}_a - \mathcal{T}_b = T \frac{d\mathcal{P}_{ab}}{dT}. \quad (33)$$

假如我们选择其一材料 b 使之 $\mathcal{T}_b = 0$ (一般选铅), 并且把相对

1) 见第 175 页脚注.

* 原文误为 $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$. — 译者注

于这种材料的温差电动势率写成 $\mathcal{D}_{ab} = \mathcal{D}_a$, $\mathcal{D}_a$ 有时称为绝对温差电动势率。在这种情形下,得

$$\mathcal{T}_a = T \frac{d\mathcal{D}_a}{dT}. \quad (34)$$

把这方程和方程(30)比较,可看出

$$\mathcal{D} = \frac{E_F \langle \tau_c \rangle - \langle \tau_c E \rangle}{eT \langle \tau_c \rangle}. \quad (35)$$

对于一个标量有效质量为 m_c , 弛豫时间 τ 的形式为 $\tau = aE^{-s}$ 的半导体,则可得

$$\mathcal{D} = - \left\{ \left(\frac{5}{2} - s \right) - E_F/kT \right\} \left(\frac{k}{e} \right). \quad (36)$$

因为在假设条件下 $E_F/kT < 0$, 而且一般 $s < \frac{5}{2}$ (假如 $s > \frac{5}{2}$, 对 $\langle \tau \rangle$ 的积分是发散的), 所以 $\mathcal{D}$ 是负的。对于任意两种材料 a, b , 则可得

$$\mathcal{D}_{ab} = \mathcal{D}_a - \mathcal{D}_b. \quad (37)$$

若 a, b 两种材料同样是 n 型半导体, 但其 n 的数值不同, 则可得 [§4.3 的方程(29)]

$$E_F^{(a)} = -kT \ln(N_c/n_a), \quad E_F^{(b)} = -kT \ln(N_c/n_b),$$

因此

$$\mathcal{D}_{ab} = - (k/e) \ln(n_b/n_a). \quad (38)$$

方程(36)也可以用电子密度 n 写成以下形式:

$$\mathcal{D} = - (k/e) \left[\left(\frac{5}{2} - s \right) + \ln(N_c/n) \right], \quad (39)$$

式中 $N_c = 2(2\pi m_c kT/h^2)^{3/2}$. 因 $k/e \approx 100$ 微伏/度, 半导体的温差电动势率是很大的, 具有 1 毫伏/度的数量级, 而金属的 $\mathcal{D}_{ab}$ 只是几个微伏/度的数量级。因此, 对于半导体和金属的接头, 其 $\mathcal{D}_{ab}$ 近似等于半导体的绝对温差电动势率 $\mathcal{D}_a$.

对于一 p 型非简并化的半导体, 由方程(22)我们可得

$$\mathcal{D} = \left[\frac{\langle E \tau_h \rangle - E_F' \langle \tau_h \rangle}{eT \langle \tau_h \rangle} \right],$$

假如

$$\tau = a'E'^{-s'},$$

$$\mathcal{D} = (k/e) \left[\left(\frac{5}{2} - s' \right) - E_F/kT \right], \quad (40)$$

$$= (k/e) \left[\left(\frac{5}{2} - s' \right) + E_F/kT + \Delta E/kT \right], \quad (40a)$$

$$= (k/e) \left[\left(\frac{5}{2} - s' \right) + \ln(N_v/p) \right], \quad (40b)$$

式中

$$N_v = 2(2\pi m_h kT/h^2)^{3/2}.$$

在假设情况下 $E_F/kT < 0$, 因为一般 $s' < \frac{5}{2}$, 所以 $\mathcal{D}$ 是正的.

因此, 温差电动势率的符号提供了一简单而直接的判断半导体是 n 型还是 p 型的判据.

在混合导电时, 把方程(15)和(22)结合起来, 我们可得到表示 $\mathcal{E}_x$ 的方程

$$\mathcal{E}_x = T \frac{d}{dT} \times \left[\frac{n \langle E \tau_e \rangle / m_e - n E_F \langle \tau_e \rangle / m_e - p \langle E' \tau_h \rangle / m_h + p E_F' \langle \tau_h \rangle / m_h}{eT(n \langle \tau_e \rangle / m_e + p \langle \tau_h \rangle / m_h)} \right], \quad (41)$$

因此

$$\mathcal{D} = \frac{(n/m_e)(E_F \langle \tau_e \rangle - \langle E \tau_e \rangle) - (p/m_h)(E_F' \langle \tau_h \rangle - \langle E' \tau_h \rangle)}{eT(n \langle \tau_e \rangle / m_e + p \langle \tau_h \rangle / m_h)}, \quad (42)$$

$$= -\frac{k}{e} \left[\frac{n\mu_e \left(\frac{5}{2} - s - E_F/kT \right) - p\mu_h \left(\frac{5}{2} - s' - E_F'/kT \right)}{n\mu_n + p\mu_h} \right], \quad (43)$$

这里假设了 $\tau_e = aE^{-s}$, $\tau_h = a'E'^{-s'}$. 设用 $\mathcal{D}_e, \sigma_e$ 代表在沒有空穴的情形下电子对电导率和温差电动势率的贡献, 同样地, 设用 $\mathcal{D}_h, \sigma_h$ 代表在沒有电子时空穴对温差电动势率和电导率的贡献, 于是

$$\mathcal{D} = \frac{\mathcal{D}_e \sigma_e + \mathcal{D}_h \sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h}. \quad (44)$$

这样,我们看出,两者贡献的组合方式就好像温差电动势是并联的,每个温差电动势由一发电机产生,发电机的导纳正比于由单一能带产生的电导率. 把 E_F 及 E'_F 用 n 和 p 表示,则

$$\mathcal{D} = -\frac{k}{e} \times \left[\frac{n\mu_c \left(\frac{5}{2} - s \right) + \ln(N_c/n) - p\mu_h \left(\frac{5}{2} - s' \right) - \ln(N_v/p)}{n\mu_c + p\mu_h} \right]. \quad (45)$$

当在单一能带中有一种以上的载流子时(例如在 p 型 Ge 中),不同类型的载流子对 $\mathcal{D}$ 的贡献可象上面一样适当地改变符号而组合起来.

当半导体是完全简并的时,由方程(16)我们可得

$$\begin{aligned} \langle \tau \rangle &= \tau + \left(\frac{1}{6} \pi^2 \right) (kT)^2 (\tau E^{3/2})''_{E_F} + \dots \\ &= \tau \left[1 + A \left(\frac{3}{2} - s \right) \left(\frac{1}{2} - s \right) \right] + \dots, \\ \langle E\tau \rangle &= \tau E_F \left[1 + A \left(\frac{5}{2} - s \right) \left(\frac{3}{2} - s \right) \right] + \dots, \\ \langle E^2\tau \rangle &= \tau E_F^2 \left[1 + A \left(\frac{7}{2} - s \right) \left(\frac{5}{2} - s \right) \right] + \dots, \end{aligned}$$

式中

$$A = \frac{\pi}{6} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2.$$

在这些方程的右边, τ 对应于 $E = E_F$ 时的值. 从这些方程我们又得到以下方程:

$$\frac{\langle \tau E \rangle - E_F \langle \tau \rangle}{\langle \tau \rangle} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{3}{2} - s \right) \frac{k^2 T^2}{E_F}. \quad (46)$$

所以对于电子我们得

$$\mathcal{D}_e = -\frac{\pi^2 k}{e} \left(\frac{kT}{E_F} \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} s \right). \quad (47)$$

在假设条件下 $E_F/kT > 0$, 因此 $\mathcal{D}_e$ 又是负的. 对于空穴我们得

$$\mathcal{D}_h = \frac{\pi^2 k}{e} \left(\frac{kT}{E'_F} \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} s' \right), \quad (48)$$

因在假设条件下 $E_F/kT > 0$, 所以 $\mathcal{P}_h$ 又是正的。对于混合导电, 我们再应用方程(44), 我们看到, 比之于非简并化情形, $\mathcal{P}_e$ 和 $\mathcal{P}_h$ 的数值是大大减小了, 因为我们曾假设 $E_F/kT \gg 1$ 和 $E_F'/kT \gg 1$ 。对于部分简并的中间情形, $\langle \tau \rangle$, $\langle E\tau \rangle$ 等量必须用 f_0 的准确数值来估算。应用方程(18)可得

$$\left. \begin{aligned} \langle E\tau_e \rangle / \langle \tau_e \rangle &= \left(\frac{5}{2} - s \right) F_{\frac{3}{2}-s} / \left(\frac{3}{2} - s \right) F_{\frac{1}{2}-s}, \\ \langle E\tau_h \rangle / \langle \tau_h \rangle &= \left(\frac{5}{2} - s' \right) F_{\frac{3}{2}-s'} / \left(\frac{3}{2} - s' \right) F_{\frac{1}{2}-s'}. \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

对于电子导电, 我们得到方程

$$\mathcal{P}_e = \frac{k}{e} \left[\frac{E_F - \left(\frac{5}{2} - s \right) F_{\frac{3}{2}-s} / \left(\frac{3}{2} - s \right) F_{\frac{1}{2}-s}}{kT} \right], \quad (50)$$

对于空穴则得到

$$\mathcal{P}_h = \frac{k}{e} \left[\frac{-E_F' + \left(\frac{5}{2} - s' \right) F_{\frac{3}{2}-s'} / \left(\frac{3}{2} - s' \right) F_{\frac{1}{2}-s'}}{kT} \right], \quad (51)$$

式中函数 $F_s(E_F)$ 由方程(19)确定。这些式子和 J. Tauc¹⁾ 所给的表达式是等价的。对于混合导电, 方程(44)仍然成立, 只是其中 $\mathcal{P}_e$ 和 $\mathcal{P}_h$ 采用上述数值。

在电离杂质散射和晶格散射同时存在的情形下, 弛豫时间 τ 不再能用 $\tau = aE^{-s}$ 来表示, 而是具有 $\tau = aE^{-\frac{1}{2}}/(1 + cE^{-2})$ 的形式 (见 §5.3.3)。在这种情形下 $\langle \tau \rangle$ 和 $\langle E\tau \rangle$ 的积分必须用数值方法求值。V. A. Johnson 和 K. Lark-Horowitz²⁾ 曾对不同的决定晶格散射和电离杂质散射比值的 c 值进行过 $\mathcal{P}$ 值的计算。

现在我们有必要考虑非标量有效质量的影响。电流密度 J_x 的表达式 [方程(18)] 在两个地方包含了有效质量。第一个地方是在 ne/m_c 因子中, 第二个地方是在费米能级 E_F 中。第一个因子的影响和我们在电导中所得到的恰好相同, 和在 §2.1 及 §3.2 中所讨论

1) *Phys. Rev.* (1954), **95**, 1394.

2) *Phys. Rev.* (1953), **92**, 226.

过的一样,它使得迁移率的表达式包含质量张量的不同分量。对于单能带导电,在温差电动势率的表达式中并不出现迁移率,因此这些表达式不必修正。对于混合导电,质量张量的影响反映到迁移率中,只要采用适当的数值,所得到的方程仍旧成立。现在我们还必须考虑对 E_F 的影响。在 §4.2 中我们已看到,我们必须用“状态密度”有效质量,并且还必须考虑能带中可以具有一个以上极大值或极小值的事实。对于具有旋转椭球形等能面和具有立方对称的 n 型半导体,我们可得

$$N_c = 2m_L^{\frac{3}{2}}m_T M_c h^{-3} (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}}, \quad (52)$$

式中 m_L 和 m_T 是纵向有效质量和横向有效质量,而 M_c 是能带中等价极小值的数目。用这个 N_c 值时,方程(39)仍成立。

以上方程能很好地描述常温下就半导体测量所得的数值,然而不能用来说明在极低温度下对某些纯材料所观测到的温差电动势率绝对值的巨大增加,例如 H. P. R. Frederikse¹⁾ 以及 T. H. Geballe 和 G. W. Hull²⁾ 就对锗测到过这种增加。Frederikse (见前引文献)以及其他许多作者³⁾⁴⁾⁵⁾ 曾从理论上讨论过这种效应,并证明这是由电子-声子相互作用引起的,正如在涉及到热导率时已讨论过的一样(见第 175 页)。这现象称为“声子牵引”。当样品内存在温度梯度时,比较起来,有更多的声子携带能量从样品的热端到冷端。因此,电子的散射将不再是各向同性的(见第 148 页),而是有更多的电子被声子驱赶向热端,因此建立起一个电场,并且迭加到已讨论过的由于温度梯度而建立起来的电场上。这个效应使温差电动势率在低温下显著地增加。在较高温度时,声子-声子散射倾向于恢复各向同性分布,使得这效应变小。C. Herring³⁾ 曾对 Ge 的已有的实验数据作了一个非常完满的分析,证明测量的结果很好

1) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 491; 同上(1953), **92**, 248.

2) *Phys. Rev.* (1954), **94**, 1134.

3) C. Herring, *Phys. Rev.* (1953), **92**, 857; 同上 (1954), **96**, 1163.

4) E. H. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc. A* (1956), **234**, 391.

5) D. ter Haar and A. Neaves, *Advances in Physics (Phil. Mag. Supplement)* (1956), **5**, 241.

地为理论描述。V. A. Johnson¹⁾ 曾对半导体中温差电动势率的最近的理论工作进行了评述,并且和可利用的实验数据进行了比较。对于许多半导体的实验测量将在后面描述。

6.3 热磁效应

现在我们有必要来考虑在电场和温度梯度两者同时存在的情况下加磁场所引起的许多现象。假设磁场的方向沿着 z 轴,并且只考虑在 xy 平面中的电场和温度梯度。在这种情形下有许多现象出现,最重要的现象是所谓横向效应。设电场在 x 方向,则一个温度梯度和一个电场(霍耳电场)便建立在 y 方向。在以前处理霍耳效应时,我们曾忽略了这点。我们已得到的霍耳电压是适合于等温条件的,在这条件下 $\frac{\partial T}{\partial y}$ 等于零,相应于一般所谓的等温霍耳效应。在绝热条件下,温度梯度 $\frac{\partial T}{\partial y}$ 会建立起来,相应的温差电动势便迭加到霍耳电势差上。在这种条件下所测得的电势差就给出绝热霍耳效应的度量。在霍耳效应的测量中把电流和磁场两者反向,通常可以消去假的温差电动势。然而这种方法不能消去上述效应,即所谓的爱廷豪森(Ettingshausen)效应。我们将会看到,温度梯度是和总热导率成反比的。当我们计入晶格对热导率的贡献时,半导体的热导率和电导率之比和金属相比是很大的。另一方面,半导体的温差电动势率也是很大的。即使这样,在对半导体进行测量时,爱廷豪森效应引起的电势差通常小于霍耳电势差的1%,因此在半导体中绝热霍耳效应和等温霍耳效应的区别一般是很小的。当用频率大于50周/秒的交流电测量霍耳效应时,温度梯度不可能建立起来,这时测到的是等温霍耳电势差。

这效应的简单的物理解释如下。由于磁场加到一个电子上的力是和电子的速度成正比的,所以有一趋势把较快的电子赶到样品的边沿,使它们在那里积累起来产生霍耳电势差。因此,一个 n

1) *Progress in Semiconductors*, 1, 63 (Heywood and Co., 1956).

型样品带负电的边会变得更热些。因为 n 型材料的温差电动势率是负的,爱廷豪森效应所产生的电势差便迭加到霍耳电势差上;显然,对于 p 型材料这种情形也会发生。

当在 x 方向由于有温度梯度而产生热流时(但没有电流),在 y 方向就会有一电场产生。这是和霍耳效应相似的热效应,称为能斯脱(Nernst)效应。从热端到冷端有一净的较快电子的电子流,这些电子由于磁场的驱使而偏向一边,产生一横向电场。在这种情形下,在 y 方向也会产生温度梯度。这效应称为里纪-勒杜克(Righi-Leduc)效应,是和爱廷豪森效应相似的热效应。

要研究这些效应就需要修正玻耳兹曼方程,计入磁场所产生的力的项;假设磁场的磁感应强度为 $(0, 0, B)$ 。在方程(2)中,必须用 $\mathcal{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ 代替 $\mathcal{E}$,然后我们对应于任何 B 值,对这个方程进行求解,如 A. H. Wilson¹⁾ 所表明的那样;然后,和以前一样推导电流和热流的公式。另一个求解的方法是,我们注意到,倘如我们用 $\mathcal{E}'$ 代替电子的 $\mathcal{E}$,用 $\mathcal{E}''$ 代替空穴的 $\mathcal{E}$,当没有温度梯度时,这方程在一级近似下是相同的;在这里

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} + \left\{ \frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial T} (E_F/T) + \frac{E}{eT} \right\} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (53)$$

$$\mathcal{E}'' = \mathcal{E} - \left\{ \frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial T} (E_F'/T) + \frac{E'}{eT} \right\} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (54)$$

把由公式(7)和(21)所给出的经过修正的分布函数 f 的近似解和 §5.3.2 中式(84)所给的解相比较时,明显地证明了这个关系式。现在我们可以采用上述在有磁场情形下的对于电导的解,这个解从运动方程求得,其电流密度 J_x, J_y 则由 §5.3.4 式(118)给出。在这里,我们将只考虑磁场的线性影响,因而略去 $\omega_c^2 \tau^2$ 级次的各项,其中如同以前一样, $\omega_c = eB/m_e$ 。因此,对于电子我们可得

$$J_x = \frac{ne^2}{m_e} [\tau_e \mathcal{E}'_x - \omega_c \tau_e^2 \mathcal{E}'_y], \quad (55)$$

1) *The Theory of Metals*, p. 210 (Cambridge University Press, 1954).

$$J_y = \frac{ne^2}{m_e} [\tau_e \mathcal{E}_y + \omega_e \tau_e^2 \mathcal{E}'_x], \quad (56)$$

为了求电子热输运方程,可令 E 代替 $-e$, 则得

$$W_x = -\frac{ne}{m_e} [E \tau_e \mathcal{E}'_x - \omega_e \tau_e^2 E \mathcal{E}'_y], \quad (57)$$

$$W_y = -\frac{ne}{m_e} [E \tau_e \mathcal{E}'_y + \omega_e E \tau_e^2 \mathcal{E}'_x]. \quad (58)$$

要计算空穴的热输运,须把方程(55), (56)中的 e 用 $E' + \Delta E'$ 代替,并先用 $-\omega_h$ 代替 ω_e ; 在此, $\omega_h = eB/m_h$. 于是我们得到方程

$$J_x = \frac{pe^2}{m_h} [\tau_h \mathcal{E}''_x + \omega_h \tau_h^2 \mathcal{E}''_y], \quad (59)$$

$$J_y = \frac{pe^2}{m_h} [\tau_h \mathcal{E}''_y - \omega_h \tau_h^2 \mathcal{E}''_x]; \quad (60)$$

$$\begin{aligned} W_x = & \frac{ne}{m_h} [E' \tau_h \mathcal{E}''_x + \omega_h E' \tau_h^2 \mathcal{E}''_y] + \\ & + \frac{ne\Delta E}{m_h} [\tau_h \mathcal{E}''_x + \omega_h \tau_h^2 \mathcal{E}''_y], \end{aligned} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} W_y = & \frac{ne}{m_h} [E' \tau_h \mathcal{E}''_y - \omega_h E' \tau_h^2 \mathcal{E}''_x] + \\ & + \frac{ne\Delta E}{m_h} [\tau_h \mathcal{E}''_y - \omega_h \tau_h^2 \mathcal{E}''_x]. \end{aligned} \quad (62)$$

现在来求对于 E 的通常的平均; 所出现的量具有 $\langle E^* \tau \rangle$ 的形式, 这我们已在 §6.1 和 §6.2 用过, 也还有 $\langle E^* \tau^2 \rangle$ 的形式; 方程(59)–(62) 均可用这些量来表示. 首先, 让我们把它们写成以下形式:

$$J_x = \sigma_{11} \mathcal{E}_x + \sigma_{12} \mathcal{E}_y + \alpha \frac{\partial T}{\partial x} + \beta \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (63)$$

$$J_y = -\sigma_{12} \mathcal{E}_x + \sigma_{11} \mathcal{E}_y - \beta \frac{\partial T}{\partial x} + \alpha \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (64)$$

$$W_x = \gamma \mathcal{E}_x + \delta \mathcal{E}_y + \kappa_{11} \frac{\partial T}{\partial x} + \kappa_{12} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (65)$$

$$W_y = -\delta \mathcal{E}_x + \gamma \mathcal{E}_y - \kappa_{12} \frac{\partial T}{\partial x} + \kappa_{11} \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (66)$$

(由方程的形式可以看出某些系数的等同性.)把这些方程和(59)---(62)比较,我们看出,对于电子可得

$$\sigma_{11} = e^2 n \langle \tau_e \rangle / m_e = ne\mu_e = \sigma_e, \quad (67)$$

$$\sigma_{12} = -\omega_e e^2 n \langle \tau_e^2 \rangle / m_e = -B(ne\mu_e)^2 r / en = \sigma_e^2 R_e B, \quad (68)$$

$$\alpha = \frac{en}{Tm_e} \langle E\tau_e \rangle + \frac{Ten}{m_e} \frac{d}{dT} (E_F/T) \langle \tau_e \rangle, \quad (69)$$

$$\beta = -\frac{en\omega_e}{m_e T} \langle E\tau_e^2 \rangle - \frac{en\omega_e T}{m_e} \frac{d}{dT} (E_F/T) \langle \tau_e^2 \rangle, \quad (70)$$

$$\gamma = -\frac{en}{m_e} \langle E\tau_e \rangle, \quad (71)$$

$$\delta = \frac{en\omega_e}{m_e} \langle E\tau_e^2 \rangle, \quad (72)$$

$$\kappa_{11} = -\frac{n}{m_e T} \langle E^2 \tau_e \rangle - \frac{nT}{m_e} \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \langle E\tau_e \rangle - \kappa_L, \quad (73)$$

$$\kappa_{12} = \frac{n\omega_e}{m_e T} \langle E^2 \tau_e^2 \rangle + \frac{n\omega_e T}{m_e} \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \langle E\tau_e^2 \rangle. \quad (74)$$

在 κ_{11} 中包括了晶格对热导率贡献的部分 κ_L 。在 σ_{12} 的方程中量 r 等于 $\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$, 也就是在霍耳常数 R 公式中出现的因子; 当 τ 的形式是 aE^{-s} 时, r 由 §5.3.4 的方程(127)求得。对于一个这种形式的弛豫时间, 从方程(14)我们也可求得

$$\left. \begin{aligned} \langle E\tau_e \rangle &= \left(\frac{5}{2} - s \right) kT \langle \tau_e \rangle, \\ \langle E^2 \tau_e \rangle &= \left(\frac{7}{2} - s \right) \left(\frac{5}{2} - s \right) k^2 T^2 \langle \tau_e \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

同样地, 我们可得

$$\left. \begin{aligned} \langle E\tau_e^2 \rangle &= \left(\frac{5}{2} - 2s \right) kT \langle \tau_e^2 \rangle = \left(\frac{5}{2} - 2s \right) kT r \langle \tau_e \rangle^2, \\ \langle E^2 \tau_e^2 \rangle &= \left(\frac{7}{2} - 2s \right) \left(\frac{5}{2} - 2s \right) k^2 T^2 \langle \tau_e^2 \rangle \\ &= \left(\frac{7}{2} - 2s \right) \left(\frac{5}{2} - 2s \right) k^2 T^2 r \langle \tau_e \rangle^2. \end{aligned} \right\} \quad (76)$$

对于空穴可得

$$\sigma_{11} = e^2 p \langle \tau_h \rangle / m_h = p e \mu_h = \sigma_h, \quad (77)$$

$$\sigma_{12} = \omega_h e^2 p \langle \tau_h^2 \rangle / m_h = \sigma_h^2 R_h B, \quad (78)$$

$$\alpha = -\frac{ep}{Tm_h} \langle E\tau_h \rangle - \frac{ep\Delta E}{Tm_h} \langle \tau_h \rangle + \frac{Tep}{m_h} \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \langle \tau_h \rangle, \quad (79)$$

$$\beta = -\frac{ep\omega_h}{m_h T} \langle E\tau_h^2 \rangle - \frac{ep\omega_h \Delta E}{m_h T} \langle \tau_h^2 \rangle + \frac{ep\omega_h T}{m_h} \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \langle \tau_h^2 \rangle, \quad (80)$$

$$\gamma = \frac{ep}{m_h} \langle E\tau_h \rangle + \frac{ep\Delta E}{m_h} \langle \tau_h \rangle, \quad (81)$$

$$\delta = \frac{ep\omega_h}{m_h} \langle E\tau_h^2 \rangle + \frac{ep\omega_h \Delta E}{m_h} \langle \tau_h^2 \rangle, \quad (82)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{11} = & -\frac{p}{m_h T} \langle E^2 \tau_h \rangle - \frac{2p\Delta E}{m_h T} \langle E\tau_h \rangle - \frac{p\Delta E^2}{m_h T} \langle \tau_h \rangle + \\ & + \frac{pT}{m_h} \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \langle E\tau_h \rangle + \frac{pT\Delta E}{m_h} \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \langle \tau_h \rangle - \kappa_L, \end{aligned} \quad (83)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{12} = & -\frac{p\omega_h}{m_h T} \langle E^2 \tau_h^2 \rangle - \frac{2p\omega_h \Delta E}{m_h T} \langle E\tau_h^2 \rangle - \frac{p\omega_h \Delta E^2}{m_h T} \langle \tau_h^2 \rangle + \\ & + \frac{p\omega_h T}{m_h} \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \langle E\tau_h^2 \rangle + \frac{p\omega_h T \Delta E}{m_h} \frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{T} \right) \langle \tau_h^2 \rangle. \end{aligned} \quad (84)$$

在写出这些方程时,曾利用 $E'_F = -E_F - \Delta E$ 的关系把 E'_F 改写为 E_F , 并忽略了 ΔE 随 T 的改变. 在求平均值时,我们取消了 E 上的一长划, 因为它的含意是清楚的. 又, $\langle E\tau_h \rangle$ 表示一个正的量. 混合导电的方程则是把方程(77)–(84)和(67)–(74)相加起来求得, 但 κ_L 只计算一次. 注意, 热导率 κ 用以下方程表示:

$$\kappa = -\kappa_{11} + \alpha\gamma/\sigma_{11} \quad (85)$$

6.3.1 爱廷豪森效应

爱廷豪森效应一般是在 x 方向没有温度梯度情形下得到的, 所以我们令 $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, 并且假设 $J_y = W_y = 0$. 用方程(64)和(66)

消去 E_y , 并求解 $\frac{\partial T}{\partial y}$, 于是我们可得

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{(\delta - \sigma_{\text{II}}\gamma/\sigma_{\text{II}})\mathcal{E}_x}{\kappa_{\text{II}} - \alpha\gamma/\sigma_{\text{II}}}. \quad (86)$$

如取 B 的一级近似, 则方程(86)中可用近似公式 $E_x = J_x/\sigma_{\text{II}}$; 把方程(67)–(74)所定的其他各量代入, 则可得

$$\frac{\partial T}{\partial y} = -\frac{\mu_c J_x}{\kappa e} \left[\frac{\langle E\tau_c^2 \rangle}{\langle \tau_c \rangle^2} - \frac{\langle \tau_c^2 \rangle \langle E\tau_c \rangle}{\langle \tau_c \rangle^3} \right]. \quad (87)$$

我们用以下方程定义爱廷豪森系数 P :

$$\frac{\partial T}{\partial y} = -PB J_x, \quad (88)$$

因此, 对于 n 型导电我们可得

$$P_c = \frac{\mu_c}{e\kappa} \left[\frac{\langle E\tau_c^2 \rangle}{\langle \tau_c \rangle^2} - \frac{\langle \tau_c^2 \rangle \langle E\tau_c \rangle}{\langle \tau_c \rangle^3} \right]. \quad (89)$$

当 τ 具有 $\tau = aE^{-s}$ 形式时, 我们得到 $\left(r = \frac{\langle \tau_c^2 \rangle}{\langle \tau_c \rangle^2} \right)$

$$P_c = -\frac{rskT\mu_c}{e\kappa}. \quad (90)$$

对于纯晶格散射, 其 $s = \frac{1}{2}$, 因而 $r = \frac{3}{8}\pi$, 所以

$$P_c = -\frac{3\pi kT\mu_c}{16e\kappa}. \quad (91)$$

我们应注意, 除非 μ_c 随 n 有变动, P 是不随 n 改变的。

对于 p 型导电, 同样可证明

$$P = \frac{\mu_h}{e\kappa} \left[\frac{\langle E\tau_h \rangle^2}{\langle \tau_h \rangle^2} - \frac{\langle \tau_h^2 \rangle \langle E\tau_h \rangle}{\langle \tau_h \rangle^3} \right]. \quad (92)$$

注意, 和温差电动势率一样, P 是不变符号的。当 τ_h 具有 $a'E'^{-s'}$ 形式时, 我们可得 $\left(r' = \frac{\langle \tau_h^2 \rangle}{\langle \tau_h \rangle^2} \right)$

$$P_h = -\frac{r's'kT\mu_h}{e\kappa}, \quad (93)$$

因此对于晶格散射, 其 $s' = \frac{1}{2}$,

$$P_h = -\frac{3\pi kT\mu_h}{16e\kappa}. \quad (94)$$

对于两种类型的导电,电势差产生的情形如图 6.3 所示。可以看出,由爱廷豪森效应引起的温差电动势和霍耳电动势是同方向的。在某些已发表的关于这个效应的论文中,公式(91)和(94)被写成这样的形式,其中 κ 假设是电子贡献的热导率。这是不对的,在方程(89)——(94)中出现的 κ 量是总的热导率, E. H. Putley¹⁾曾在有关硒化铅的测量中指出过这点。

假如 $\tau = aE^{-1}$, 爱廷豪森系数正比于 s [方程(90)]; 这表明, 对于纯声学模晶格散射($s = \frac{1}{2}$), 它是负的, 而对于电离杂质散射($s = -\frac{3}{2}$), 它是正的。对于混合散射, 符号的正负由晶格和杂质散射比决定。在低温时, 假如在半导体中是以杂质散射为主, 使得 P 为一正值, 随着温度升高, 当变为以晶格散射为主时, P 的符号

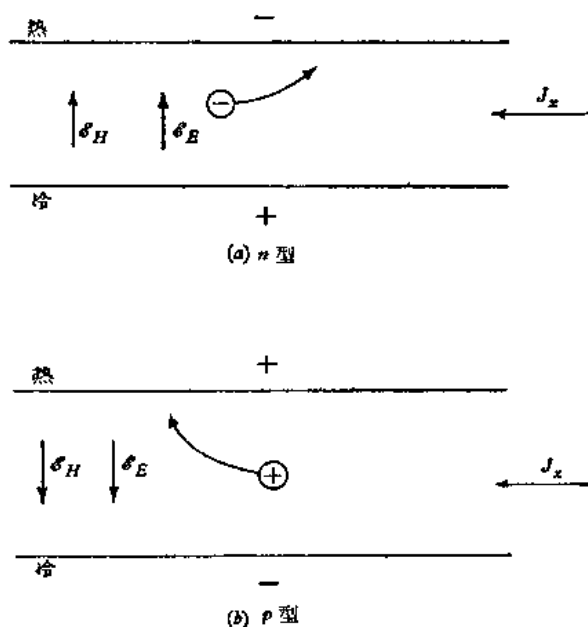


图 6.3 等温霍耳效应和爱廷豪森效应所产生的电势差。

1) E. H. Putley, *Proc. Phys. Soc. B* (1955), **58**, 35.

发生改变。现在我们将讨论由于混合导电引起的变号。

对于混合导电，其 P 值可把方程(64)及(66)分别和空穴导电相对应的方程相加起来而得， σ_{11} 和 α 等量则由方程(77)–(84)得到。和以前一样，令 $W_y = J_y = 0$ ，求出 $\frac{\partial T}{\partial y}$ 。对于一般情形 P 的表达式是很复杂的，这里将不引证；当 $s = s' = \frac{1}{2}$ 时，E. H. Putley¹⁾ 曾求得 P 值的形式如下：

$$P = - \frac{3\pi kT}{16 e} \frac{(n^2 \mu_s^3 + p^2 \mu_h^3) - np \mu_c \mu_h (\mu_c + \mu_h) (7 + 2 \Delta E / kT)}{\kappa (n \mu_c + p \mu_h)^2} \quad (95)$$

在这情形下，可以看出，当 $n = p$ 时，因为包含 $\Delta E / kT$ 的项的数值很大，对于接近本征性质的材料， P 将变成正的。这个效应曾由 Putley 观察到(见前引文献)。

6.3.2 能斯脱效应

等温能斯脱效应是在 $J_x = 0$ 和 $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$ 的情形下得到的；我们还假设了 $J_y = 0$ 。用方程(63)和(64)我们可消去 $\mathcal{E}_x$ ，并解出 $\mathcal{E}_y$ ；因 $\sigma_{12}^2 \propto B^2$ 项可忽略，因此可得

$$\mathcal{E}_y = \frac{\sigma_{11} \beta - \alpha \sigma_{12}}{\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \quad (96)$$

能斯脱系数 Q 由下式定义*

$$E_y = QB \frac{\partial T}{\partial x} \quad (97)$$

代入 σ_{11} , σ_{12} , α , β ，我们可得

$$Q_c = - \frac{\mu_c}{T e} \left[\frac{\langle E \tau_c^2 \rangle}{\langle \tau_c \rangle^2} - \frac{\langle \tau_c^2 \rangle \langle E \tau_c \rangle}{\langle \tau_c \rangle^3} \right] \quad (98)$$

当 $\tau = a E^{-r}$ 时，我们可得

1) 见第 188 页脚注。

* 原文误为 $\frac{\partial T}{\partial y}$ 。——译者注

$$Q_c = -\frac{k\mu_c r s}{e}; \quad (99)$$

对于 $s = \frac{1}{2}$ 的特殊情形

$$Q_c = -\frac{3\pi k\mu_c}{16e}. \quad (99a)$$

对于 p 型导电, 按同样方式可证明

$$Q_h = -\frac{\mu_c}{Te} \left[\frac{\langle E\tau_h^2 \rangle}{\langle \tau_h \rangle^2} - \frac{\langle \tau_h^2 \rangle \langle E\tau_h \rangle}{\langle \tau_h \rangle^3} \right]. \quad (100)$$

当 $\tau_h = a'E'^{-s'}$ 时, 我们可得

$$Q_h = -\frac{k\mu_h r' s'}{e}; \quad (101)$$

对于 $s' = \frac{1}{2}$,

$$Q_h = -\frac{3\pi k\mu_h}{16e}. \quad (102)$$

由方程(98)和(100)可看出, 在这种情形下, 我们可写成

$$Q = \kappa P/T. \quad (103)$$

这是 P. W. Bridgman¹⁾ 用经典热力学推得的非常著名的关系式, 并且是一个非常普遍的热力学关系式. 因此混合导电的 Q 值可以从爱廷豪森系数求得.

我们看出, 当电离杂质散射为主时, 能斯脱系数可能变号; 由于混合导电, 它也可能变号. 当 $n \approx p$ 时, 由方程(95)可看出, 其条件为

$$\frac{b^3 + 1}{b(b+1)} < 7 + 2\Delta E/kT, \quad (104)$$

式中 $b = \mu_c/\mu_h$. 除非 b 很大, 一般地这条件将满足.

在讨论热导率和温差电动势率时曾提及的“声子牵引”现象, 也影响能斯脱系数的数值. J. E. Parrott²⁾ 曾对这个效应进行过理论讨论, 他证明, 在某些条件下它也能使能斯脱系数变号, 特别是

1) *Thermodynamics of Electrical Phenomena in Metals* (Macmillan, 1934).

2) *Proc. Phys. Soc.* (1958), **71**, 82.

在低温时是这样。这种效应容易和由于混合导电而引起的变号区分开,因为混合导电变号一般在高温时发生。

和对于霍耳效应一样,对于能斯脱效应和爱廷豪森效应也可以区别出等温系数和绝热系数,虽然对于半导体这个区别是非常小的。在实验工作中通常是用等温的定义,虽然严格地说等温情形是不能维持的。

6.3.3 里纪-勒杜克效应

当 $J_x = 0$ 时,得到里纪-勒杜克效应,我们也令 $J_y = W_y = 0$ 。横向温度梯度 $\frac{\partial T}{\partial y}$ 和纵向温度梯度 $\frac{\partial T}{\partial x}$ 通过里纪-勒杜克系数 S 按以下方程联系起来:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = SB \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (105)$$

对于 n 型导电,我们用方程(64)和(66)消去 $\mathcal{E}_y$, 并求出以 $\frac{\partial T}{\partial x}$ 表示的 $\frac{\partial T}{\partial y}$ 。因为对于 B 的一级近似,可令 $\mathcal{E}_x = -\alpha \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) / \sigma_{11}$, 我们得方程

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial x} \left[-\kappa_{12} + \frac{\beta\gamma + \alpha\delta}{\sigma_{11}} - \frac{\alpha\gamma\sigma_{12}}{\sigma_{11}^2} \right]. \quad (106)$$

把 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 等的数值代入方程(106),可得 S_c 的值

$$S_c = -\frac{n\mu_e^2}{T\epsilon\kappa} \left[\frac{\langle E^2\tau_e^2 \rangle}{\langle \tau_e \rangle^2} + \frac{\langle E\tau_e \rangle^2 \langle \tau_e^2 \rangle}{\langle \tau_e \rangle^4} - \frac{2\langle E\tau_e^2 \rangle \langle E\tau_e \rangle}{\langle \tau_e \rangle^3} \right]. \quad (107)$$

假如 $\tau_e = aE^{-s}$, 方程(107)简化为以下形式:

$$S_c = -\pi k^2 \mu_e^2 T r (5 - 4s + 2s^2) / 2\epsilon\kappa. \quad (108)$$

对于 $s = \frac{1}{2}$ 的晶格散射,可得 $r = \frac{3\pi}{8}$, 因而

$$S_c = -21\pi k^2 T n \mu_e^2 / 32\epsilon\kappa. \quad (109)$$

对于 p 型导电,按同样的方式可证明

$$S_h = \frac{p\mu_h^2}{T\epsilon\kappa} \left[\frac{\langle E^2\tau_h^2 \rangle}{\langle \tau_h \rangle^2} + \frac{\langle E\tau_h \rangle^2 \langle \tau_h^2 \rangle}{\langle \tau_h \rangle^4} - \frac{2\langle E\tau_h^2 \rangle \langle E\tau_h \rangle}{\langle \tau_h \rangle^3} \right]. \quad (110)$$

当 $\tau_h = a'E'^{-s'}$ 时,可得

$$S_h = p k^2 \mu_h^2 T r' (5 - 4s' + 2s'^2)/2e\kappa; \quad (111)$$

当 $s' = \frac{1}{2}$, 我们得 $r' = \frac{3\pi}{8}$, 因此

$$S_h = 21\pi k^2 T p \mu_h^2 / 32e\kappa. \quad (112)$$

要注意, 对于电子导电 S 是负的, 对于空穴导电 S 是正的, 当 τ 不随 E 改变时 ($s = 0$), 量 R (霍尔系数) 和 S 不为零, 而在这种条件下, P 和 Q 两者都是零。

6.4 简并化的情形

当处于强简并化的情形下时, P, Q, S 的数值可用方程(18)展开 $\langle E^n \tau \rangle$ 及 $\langle E^n \tau^2 \rangle$ 等量求得。因为对于零级近似 P, Q 为零, 我们还需要计入 $k^2 T^2 / E_F^2$ 级次的项。对于一级近似我们得

$$\begin{aligned} \langle \tau^2 \rangle &= \tau^2 \left[1 + A \left(\frac{3}{2} - 2s \right) \left(\frac{1}{2} - 2s \right) \right], \\ \langle \tau^2 E \rangle &= \tau^2 E_F \left[1 + A \left(\frac{5}{2} - 2s \right) \left(\frac{3}{2} - 2s \right) \right], \\ \langle \tau^2 E^2 \rangle &= \tau^2 E_F^2 \left[1 + A \left(\frac{7}{2} - 2s \right) \left(\frac{5}{2} - 2s \right) \right], \end{aligned}$$

式中 $A = \frac{1}{6} \pi^2 (kT/E_F)^2$ 。用这个关系我们可得到爱廷豪森系数 P_e , 其数值为

$$P_e = - \frac{\pi^2 s k^2 T^2 \mu_e}{3 E_F e \kappa}. \quad (113)$$

同样地, 可得 P_h 的数值

$$P_h = - \frac{\pi^2 s' k^2 T^2 \mu_h}{3 E_F' e \kappa}. \quad (114)$$

表明 P 和能斯脱系数 Q 之间关系的方程(103)仍然成立, 因此可得

$$Q_e = - \frac{\pi^2 s k^2 T \mu_e}{3 e E_F}, \quad (115)$$

$$Q_h = - \frac{\pi^2 s' k^2 T \mu_h}{3 e E_F'}. \quad (116)$$

我们看到, P 和 Q 相对于它们的非简并化数值大约减小了一个因子 kT/E_F 或 kT/E'_F . 对于里纪-勒杜克系数同样可得

$$S_c = - \frac{\pi^2 n \mu_c^2 k^2 T}{3 e \kappa}, \quad (117)$$

$$S_h = \frac{\pi^2 p \mu_h^2 k^2 T}{3 e \kappa}. \quad (118)$$

在文献中引用的这些系数的公式有时简化成这样的形式, 相当于把上面式子的 κ 用 κ_c 或 κ_h 代替. 当 $\kappa \approx \kappa_c$ 时, 这些系数适用于金属, 但不适用于半导体. 在半导体的情形所用的 κ 值是包括 κ_L 的总热导率. 方程(113)–(118)所定的公式只能用于强简并化的情形, 即是 $E_F/kT \gg 1$ 或 $E'_F/kT \gg 1$ 的情形; 对于中间情形, $\langle E^n \tau \rangle$, $\langle E^n \tau^2 \rangle$ 等量必须用方程(49)所给出的形式的积分以求其数值.

6.5 强 磁 场

当磁场足够大, 使得 $\omega \tau$ 比之于 1 不能再忽略时, 方程(55)–(58) 必须用 §5.3.2 中相应的方程(55)和(56)代替. 然后把式(55)–(58)中右边各项都乘以因子 $1/(1 + \omega^2 \tau^2)$, 在求平均中, 必然会包括这个因子. 于是, 象 $\langle E^n \tau \rangle$ 这些量就要用 $\langle E^n \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \rangle$ 代替, 等等. 当 $\tau = aE^{-1}$ 时的 $\langle E \tau \rangle$, $\langle \tau \rangle$ 等之间的十分简单的关系现在不再成立了, 在非简并化情形, 每个平均值的计算必须用以下形式的积分:

$$K_n = \int_0^\infty \frac{\tau^n E^n \exp[-E/kT] dE}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (119)$$

在这种情形下, 对于某特定 s 数值, 必须用数值方法去计算积分的数值. 也必须注意计入含 B^2 级次的项, 在推导以上 P , Q , S 的公式时我们曾忽略了这些含 B^2 级次的项; 并且, 应该用方程(63)–(66)去求具有 α , β , γ 等修正值的系数. 最后的公式是相当复杂的¹⁾, 这里不写出来.

1) 例如见 A. C. Beer, J. A. Armstrong and I. N. Greenberg, *Phys. Rev.* (1957), **107**, 1506.

6.6 磁效应的相对大小

当主要是一种类型的载流子导电时，等温霍耳效应所产生的电势差 V_H 和爱廷豪森效应所产生的电势差 V_E 之比可表示为下式：

$$V_E/V_H = \mathcal{D}P/R. \quad (120)$$

假如我们令 $P = qk/e$ ，这公式可表示为下式：

$$V_E/V_H = Aq(\kappa_c/\kappa), \quad (121)$$

式中 A 是一个数字因子（对于 $s = \frac{1}{2}$ ， $A = 4$ ）。我们也可把里纪-勒杜克系数 S 表示为以下形式：

$$S = C\mu(\kappa_c/\kappa), \quad (122)$$

式中 C 是一个数量级为 1 的常数（当 $s = \frac{1}{2}$ ， $C = 21\pi/64$ ）。让我们计算一下具有下面所给大小和性质的一块半导体样品的各个量：

长度 l	1 厘米 = 10^{-2} 米
宽度 w	1 毫米 = 10^{-3} 米
厚度 t	0.1 毫米 = 10^{-4} 米
电流 I	10^{-3} 安
电流密度 J_x	10^4 安/米 ²
热导率 κ	50 瓦/米·度
磁感应强度 B_z	10^3 高斯 = 0.1 韦伯/米 ²
电导率 σ	1 欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹ = 100 欧姆 ⁻¹ ·米 ⁻¹
电子迁移率 $\mu_e \approx R\sigma$	2000 厘米 ² /伏·秒 = 0.2 米 ² /伏·秒
温差电动势率	-500 微伏/度
$\frac{\partial T}{\partial x}$	10^3 度/米

由以上数据近似计算得以下各量：

霍耳常数 R	2×10^{-3} 米 ³ /库仑
霍耳电势差 V_H	2 毫伏
能斯脱系数 Q	-10^{-5} 米 ² /秒·度

能斯脱电势差 V_N	1 微伏
电子热导率 κ_e	5×10^{-4} 瓦/米·度
κ_e/κ	10^{-5}
爱廷豪森系数 P	-6×10^{-5} 度·米 ³ /焦尔
dT_E/dy	6×10^{-2} 度/米
T_E (由于爱廷豪森效应引起 的样品两端温度的改变)	$5 \times 10^{-5}^\circ\text{C}$
爱廷豪森电势差 V_E	0.025 微伏
V_E/V_H	10^{-5}
里纪-勒杜克系数 S	2×10^{-6} 米 ² /伏·秒
$\frac{\partial T_{RL}}{\partial y} / \frac{\partial T}{\partial x} = SB$	2×10^{-7}
由里纪-勒杜克效应引起的 温度改变 ΔT_{RL}	$2 \times 10^{-7}^\circ\text{C}$
里纪-勒杜克电势差 V_{RL}	10^{-10} 伏

可以看到,在这种情形下,爱廷豪森效应和里纪-勒杜克效应都产生很小的横向电势差。这些电势差近似地和电导率 σ 成正比。对于一个 $\sigma=10^5$ 欧姆⁻¹·米⁻¹和 $\kappa=5$ 瓦/米·度的半导体,爱廷豪森效应所产生的电势差近似为霍耳电势差的 10%。由方程(121)和(122)也可明了为什么在金属中($\kappa_e \approx \kappa$)这些效应是如此重要。

第七章 半导体中的光学效应和高频效应

7.1 半导体的光学常数

许多半导体在外表上几乎和金属没有区别，它们具有抛光的金属的特征光泽；其所以如此，是由于这些半导体具有高的反射率。类似于金属，在光谱的可见范围内，它们通常能强烈地吸收光能，具有数量级为 10^5 厘米⁻¹ 的吸收系数。许多半导体的光学常数已在宽广的波长范围内测量过了；所有纯净半导体的特性，通常是在近红外或中红外区域内的一定波长处吸收系数迅速下降，因而在较长的波长下材料就变成很好的透明体了。吸收的这种显著下降被称为基本吸收边界，在文献中有时把它称为“晶格吸收边界”，但是这个术语是不妥当的，因为“晶格吸收”是指激发晶格振动所引起的吸收，而基本吸收边界是由于电子的跃迁引起的。仅当半导体被提纯到使自由载流子的吸收小到足以显露出基本吸收时，在超过基本吸收边界的波长处它们的透明才常常是明显的；在不纯净的状态下，它们通常从紫外一直到无线电波长都是不透明的。

常常用复数折射率 n^* 来描述材料的光学性质， n^* 可以用实数部分和虚数部分写成下面形式¹⁾：

$$n^* = n(1 - ik), \quad (1)$$

n^* 的意义是：一个沿 x 方向通过材料传播的频率为 ν 和波长为 λ 的平面电磁波具有下面形式：

$$\phi = A \exp\{2\pi i \nu [t - n^* x/c]\}, \quad (2)$$

c 是自由空间中光的速度。将 n^* 用其实部和虚部写出，我们有

1) 式(1)中所用的 k 不应与 $k = 2\pi/\lambda$ 相混淆。

* 在本章中，电子密度和实折射率都用 n 表示，不要把两者混淆了。——译者注

$$\phi = A \exp \left\{ -\frac{2\pi\nu n k x}{c} \right\} \exp \{ 2\pi i \nu [t - nx/c] \}. \quad (3)$$

相速度 V 等于 c/n , 当衰减不太大时, 波长 λ 等于 $c/\nu n$. 利用 λ , 我们有

$$\phi = A \exp[-\alpha x/2] \{ \exp 2\pi i \nu (t - x/V) \}, \quad (4)$$

式中

$$\alpha = 4\pi k/\lambda = 4\pi n k/\lambda_0, \quad (5)$$

λ_0 是频率为 ν 的自由空间的波长; k 通常被称为吸收指数, 而 α 被称为吸收系数¹⁾. 利用经典电磁理论, 我们可以将 n^* 同由下式定义的复数电容率 ϵ^* 联系起来:

$$\epsilon^* = \epsilon - i\sigma/2\pi\nu, \quad (6)$$

式中 ϵ 是通常的电容率, σ 是电导率. 复数折射率 n^* 与 ϵ^* 通过下式联系起来:

$$n^* = (\epsilon^*/\epsilon_0)^{1/2}, \quad (7)$$

ϵ_0 是自由空间的电容率; ϵ/ϵ_0 等于介电常数 K . 式(7)可以从电磁波在导体介质中传播的方程立刻得到. (注意: 式(6)是用的 MKS 单位制, 同用 CGS 单位制比较起来, 它在第二项中包含有一因子 $1/4\pi$.) 取式(7)的实数部分和虚数部分, 我们有

$$\epsilon = \epsilon_0 n^2 (1 - k^2), \quad (8)$$

$$\sigma = 4\pi n^2 k \nu \epsilon_0, \quad (9)$$

而且由式(5)和(9), 若 $\sigma > 0$, 我们有

$$\alpha = \sigma/n^2 \lambda \nu \epsilon_0 = \sigma/n c \epsilon_0. \quad (10)$$

为了描述一种材料的光学性质, 常常把量 $n^2(1 - k^2)$ 和 $2n^2k$ 作成图. 它们可以由反射系数的测量而得到. 对于垂直入射, 反射系数 R 由下式给出:

$$\begin{aligned} R &= \left| \frac{1 - n^*}{1 + n^*} \right|^2 \\ &= \frac{(1 - n)^2 + n^2 k^2}{(1 + n)^2 + n^2 k^2} \end{aligned} \quad (11)$$

1) 在我们用 $n k$ 的地方, 有些作者用 k .

我们能够看出,若 n 和 k 都很大,则 R 与 1 相差不很多。对于其他非垂直的入射角,反射系数与偏振状况有关。在不同的入射角下进行观察,当 k 不是太小时, n 和 k 都可以被确定。D. G. Avery 和 P. L. Clegg¹⁾ 对半导体作过典型的测量,他们利用从一块大的单晶体表面上的反射,在 0.35 和 1.3 微米之间的波长范围内决定了 Ge 的 n 和 k 的值。他们发现这个范围内 α 有很大变化,但对于大于 0.6 微米的波长, $n^2(1 - k^2)$ 几乎保持恒定;而对于较短的波长,它迅速下降。正如 K. Lark-Horowitz 和 K. W. Meissner²⁾ 所证明的那样,对于约大于 2 微米的波长,Ge 和 Si 的反射系数 R 一直到大约 150 微米的波长都明显地保持恒定,Ge 的反射系数在这个区域内约为 0.36, Si 的约为 0.30; 这些值是相当典型的,但更高一些的值也观察到过。以后我们将要比较详细地讨论个别半导体的光学性质。从这些测量中获得的介电常数 K 的值,对于 Ge 是 16,对于 Si 是 12 (最近的数值,对于 Ge 是 16,对于 Si 是 11.5,参看 § 10.1.9)。对于具有数量级为 3—5 的实数折射率的半导体而言,这些数据是具有代表性的。对于比相应于基本吸收边界的波长更短一些的波长,数量级为 10^5 厘米⁻¹ 的 α 值是普遍的,在 $\lambda = 1$ 微米时,这与数量级为 1 的 k 值相对应。对于高纯度的半导体,如 Ge,当波长刚大于相应于基本吸收边界的波长时,吸收可下降到明显地低于 0.1 厘米⁻¹ 的数值(参看 § 7.2.3)。

当入射辐射的波长不够短,不足以使电子由价带激发到导带时,我们可以预料到,光学效应是由在一个带中的跃迁所引起的。正如我们将要看到的,在这种情形下,辐射同自由载流子的作用可以近似地用计入电子和空穴有效质量的经典电磁理论来处理。然而,在辐射能够把电子由价带激发到导带时,显著的量子效应就要发生;在这种情况下,可以预料到吸收有一个大的增加,这种现象已被观察到了。通常所观察到的吸收形式在图 7.1 中被作为波长的函数表示出来。从图中会看到,吸收系数通过一个其数值与杂

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1953), **66**, 512.

2) *Phys. Rev.* (1949), **76**, 1530.

质浓度有关的极小值,对于最纯的样品,此极小值的数值最小,相应于基本吸收边界的波长 λ_c 和频率 ν_c 近似地由下式给出:

$$hc/\lambda_c = h\nu_c = \Delta E, \quad (12)$$

式中 ΔE 是禁带宽度,因为 ΔE 是把电子由价带顶激发到导带底所需要的能量。正如我们将看到的,如果不涉及有其他能量的改变,这种跃迁并不总是可能的,因而式(12)不得不加以修改;然而,除非有很精确的测量可供利用,公式(12)仍是一个非常好的近似。正如从图 7.1 看到的,吸收边界的精确位置并不是很好地被决定的;它的近似位置通常可以确定到约 0.1 电子伏的精确程度,而没有太大困难,但是为了得到更高的精确度,必须更加详细地去考虑所涉及的电子的跃迁形式。由图 7.1 的曲线形状也可清楚地看出,为了获得吸收边界位置的精确值,应该利用纯度最高的样品。

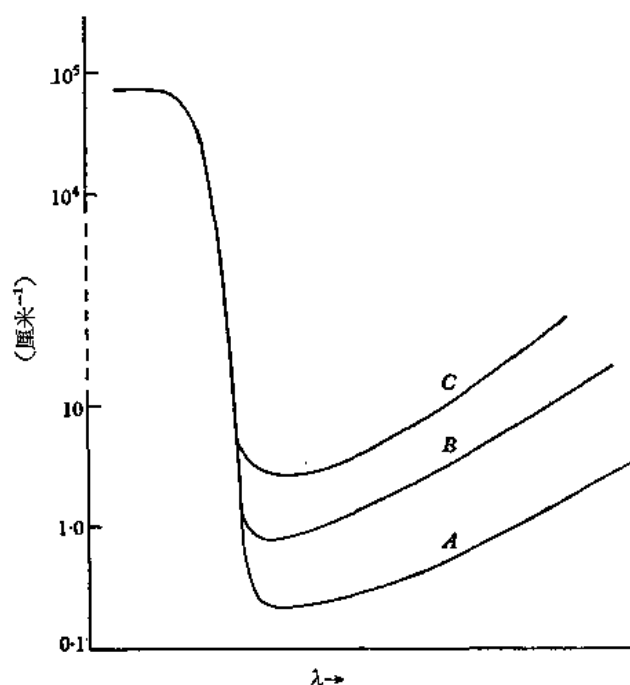


图 7.1 对于不同纯度的样品在基本吸收边界附近吸收随波长的变化(曲线 A 表示最纯的样品)

如果可能的话,样品还应该是高质量的单晶体,因为应变有使边界模糊不清的趋势。仅在少数情况下,为了获得 ΔE 的很精确的值,才对吸收曲线足够详细地进行了分析。

在吸收边界的短波方面,吸收系数迅速上升,并且可达到几倍于 10^4 厘米⁻¹的数量级的值。而后,在宽广的波长范围内,它可以保持恒定,但有时显示出进一步的升高,直到超过 10^5 厘米⁻¹的数值。边界本身也可以呈现出精细结构。在考察实验结果以前,我们现在必须考虑基本吸收的理论。

7.2 基本吸收

正如我们看到的,当一个电子被光子(辐射量子)激发时,发生基本吸收。这时必须区别两种类型的跃迁:在一种跃迁中,仅只涉及一个光子;在另一种跃迁中,在光子被吸收的同时,能量或者由晶格所供给,或者交给晶格,即有一个或多个声子被吸收或者被发射。前者被称为直接跃迁,后者被称为间接跃迁,其理由将来就会明白,我们也必须把两种类型的半导体加以区别,因为它们的行为颇不相同。第一种类型包含这样一些半导体,它们导带中的最低能量状态的波矢量 k 的值

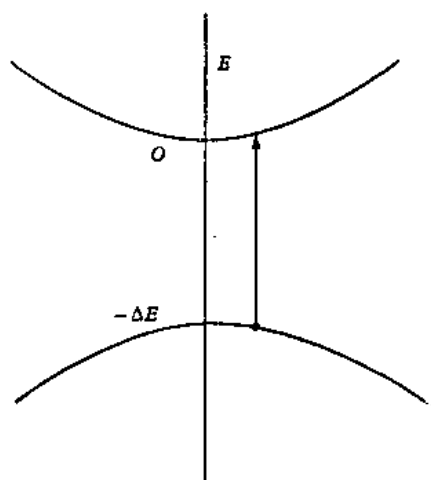


图 7.2 直接跃迁, $k_{\min} = k_{\max}$

最低能量状态的波矢量 k 的值 $k_{\min}$ (通常在 $k = 0$ 处)同价带中最高能量状态的波矢量的值 $k_{\max}$ 相同;除此以外的半导体都属于第二种类型。Si 和 Ge 是第二类的代表,而且确实存在许多证据,证明大多数半导体都属于第二类。很好地被肯定为第一种类型的仅有的例子是金属间化合物 InSb, 在第一类中引起基本吸收的跃迁要比第二类的稍微简单些,因此我们将首先考虑这种类型的半导

体。开始,我们假设具有如图 7.2 所示的非简并的带,图中我们取 $k_{\min} = k_{\max} = 0$ 。

7.2.1 直接跃迁, $k_{\min} = k_{\max}$

在一个吸收过程中,准动量必须守恒(参看下面)。入射的光子所放出的动量 P_p 等于 $(h/\lambda)\mathbf{i}$, 其中 $\mathbf{i}$ 是光子被吸收以前的运动方向上的单位矢量, λ 是入射辐射的波长。表示动量守恒的方程则为

$$\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_1 = (h/\lambda)\mathbf{i}, \quad (13)$$

式中 $\mathbf{P}_1$ 与 $\mathbf{P}_2$ 是与吸收前和吸收后电子所占据的状态相联系的准动量。若 λ_1 是与准动量为 $\mathbf{P}_1$ ($|\mathbf{P}_1| = h/\lambda_1$) 的电子相联系的波长,于是,对于一个能量数量级为 kT 的电子,且 $T = 300^\circ\text{K}$, 则 λ_1 的数量级是 5×10^{-7} 厘米;若 λ 相应于近红外的波长,比如说 $\lambda = 10^{-4}$ 厘米,则 $\lambda \gg \lambda_1$ 。于是, $|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|$ 同 $|\mathbf{P}_1|$ 比较起来非常小,我们可以取 $\mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_2$ 。

准动量守恒是量子力学的一个必然结论。在微扰 F 作用下,发生跃迁的几率正比于矩阵元 M_{if} , 这里

$$M_{if} = \int \phi_i F \phi_f^* d\mathbf{r}, \quad (14)$$

而 ϕ_i 和 ϕ_f 是初始波函数和最终波函数。在这种情形下, F 有下面形式:

$$F = A \exp[-2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{i})/\lambda],$$

并且

$$\phi_i = U_{k_1}(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})], \quad (15)$$

$$\phi_f = U_{k_2}(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r})] \quad (16)$$

(参看 § 2.2)。所以积分包含有因子

$$\exp[i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - 2\pi\mathbf{i}/\lambda) \cdot \mathbf{r}],$$

它迅速地而且周期性地变化着,除非

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - 2\pi\mathbf{i}/\lambda = 0, \quad (17)$$

除非方程(17)被满足,不然矩阵元 M_{if} 就是很小的。由于 $\mathbf{k} =$

$2\pi P/\hbar$, 用 $\hbar/2\pi$ 乘方程(17)的两边, 我们便得到式(13)。

于是我们看出, 在由一个带到另一个带的跃迁中, 仅只垂直跃迁是“容许的”, 我们有一个可以表示为 $\Delta k = 0$ 的选择定则。这一点表示在图 7.2 中。值得注意的是, 倘若一个电子处在满带中动量为 P_1 的状态中, 当它跳进导带中动量为 P_2 的状态时, 便在满带中留下一个空穴。空穴的速度等于 $-P_1/m_k$ (参看 § 2.5), 因而电子和空穴向相反的方向运动。在这种情况下, 可以发生这样的直接跃迁的最小频率严格地由式(12)决定, 因此, 倘若在此频率区域内没有其他形式的跃迁是重要的, 吸收边界就从这个频率处开始。去确定靠近吸收边界的短波方面的作为波长函数的吸收曲线的形状是很有意义的。吸收曲线的形状同除动量条件以外跃迁是否是被容许的有关, 即与式(15)和(16)中的函数 $U_{k_1}(r)$, $U_{k_2}(r)$ 的形式有关。倘若这些函数是给出容许跃迁的函数, 那么, 在这样两个状态之间的跃迁几率 P_k 就几乎与 k 无关。让我们考虑从价带中 k 值在 k 至 $k + dk$ 间隔内的状态起始的跃迁。引起跃迁所必需的光子能量, 这时由下式决定:

$$\hbar\nu = E_c(k) - E_v(k), \quad (18)$$

在频率间隔 $d\nu$ 内的一个量子被吸收的几率则正比于价带中能量在 $-\Delta E - E'$ 与 $-\Delta E - E' - dE'$ 之间的状态数。让我们暂时假设导带在 $k = 0$ 附近是平坦的, 即 $E_c(k)$ 是常数。于是, 如果我们写 $E_v(k) = -\Delta E - E'$, 我们有

$$\hbar d\nu = dE'. \quad (19)$$

在 $d\nu$ 间隔内的跃迁数 $N_i d\nu$ 则由下式给出:

$$N_i d\nu = P_k N(E') dE',$$

式中 $N(E') dE'$ 是 E' 在 E' 至 $E' + dE'$ 间隔内的状态数; 正如我们看到的

$$N(E') = AE'^{3/2}, \quad (20)$$

式中 A 是一常数(参看 § 2.3)。由于从式(18) $E' = \hbar\nu - \Delta E$, 所以吸收系数 α_d 可写成下面形式:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_d &= A' P_k (h\nu - \Delta E)^{1/2}, & h\nu > \Delta E, \\ &= 0, & h\nu \leq \Delta E, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

式中 A' 是一常数。倘若导带不是平坦的, 我们有

$$h d\nu = \frac{\partial E_c}{\partial k} dk - \frac{\partial E_v}{\partial k} dk,$$

所以, 其效果是用一个常数去乘吸收系数; 对于容许的跃迁, 由于 P_k 是常数, 我们可以写

$$\left. \begin{aligned} \alpha_d &= B (h\nu - \Delta E)^{1/2}, & h\nu > \Delta E, \\ &= 0, & h\nu \leq \Delta E, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

式中 B 是一常数。这个公式仅对数值 $(h\nu - \Delta E)$ 的一个有限范围成立。对于较大的值, 吸收上升到一个仅随 ν 而缓慢变化的值, 变化曲线的准确的斜率与带的形状有关。

对于 $(h\nu - \Delta E)$ 的那些能够同激子结合能(参看 § 3.4) 相比较的值, G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington 和 V. Roberts¹⁾ 证明了当计入自由空穴和电子之间的库仑相互作用时, 公式(22)必须加以修改。当 $h\nu \rightarrow \Delta E$ 时, 吸收不趋近于零, 而趋近于一个稳定值。对于 $h\nu < \Delta E$, 则此吸收连续地合并到由激子的较高激发态所引起的吸收里。这已在图 7.3 中表示出来了(还参看第 206 页和图 7.6)。

例如, 若价带波函数是由单个原子的 s 状态引导出来的, 而导

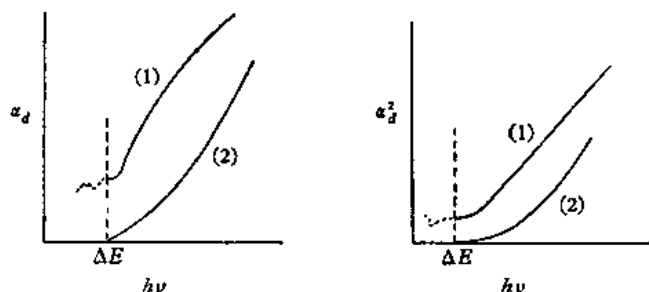


图 7.3 直接跃迁的吸收系数随频率的变化[曲线(1)属于“容许的”跃迁, 曲线(2)属于“禁止的”跃迁]

1) *Proc. Phys. Soc.* (1958), **71**, 863.

带波函数是由 p 状态引导出来的,则发生容许的跃迁;又例如,若后者是由 d 状态引导出来的,则跃迁就不被容许。在这种情况下,容易证明,当 $k=0$ 时, $P_k=0$, 而当 k 不等于零时,跃迁几率正比于 k^2 ,即正比于 $(h\nu - \Delta E)$ 。于是,我们可以写出

$$P_k = \text{常数} \times (h\nu - \Delta E), \quad (23)$$

因而,吸收系数 α'_d 由下式给出:

$$\alpha'_d = C(h\nu - \Delta E)^{3/2}, \quad (24)$$

式中 C 是一常数。 B 和 C 的值可以利用量子力学来求得,它们已由 J. Bardeen, F. J. Blatt 和 L. H. Hall¹⁾ 所给出。 B 可以表示为下面形式:

$$B = \frac{e^2(2m_r)^{3/2}}{nc\hbar^2 m_c \epsilon_0} f_{if}, \quad (25)$$

式中 n 是折射率的实数部分, m_r 是由下式给出的折合质量:

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_h}; \quad (26)$$

f_{if} 是一个数量级为 1 的因子,称为跃迁的振子强度。式(25)不同于 Bardeen, Blatt 和 Hall 所给出的式子,在他们的公式中的 m_h 现在由 m_r 所代替,式(25)计入了导带中 E 随 k 的变化,此外,由于利用了 MKS 单位制,在分母中包含了一个额外的因子 $4\pi\epsilon_0$ 。若取 $m_c = m_h = m$, 对于 $n=4$ 我们求得

$$\alpha_d = 2.05 \times 10^4 (h\nu - \Delta E)^{1/2} \quad \text{厘米}^{-1}, \quad (27)$$

上式中 $h\nu$ 用电子伏表示,用相同的表示方法,式(24)中的 C 值由下式给出:

$$C = \frac{2}{3} B(m_r/m_h)/h\nu. \quad (28)$$

在这种情况下我们有

$$\alpha'_d = 1.35 \times 10^4 \frac{(h\nu - \Delta E)^{3/2}}{h\nu} \quad \text{厘米}^{-1}, \quad (29)$$

1) *Proceedings of Atlantic City Photo-Conductivity Conference* (1954), p. 146 (John Wiley and Sons and Chapman and Hall, 1956).

若 $h\nu = 0.5$ 电子伏和 $(h\nu - \Delta E) = 0.05$ 电子伏, 我们有 $\alpha_d = 4 \times 10^3$ 厘米⁻¹和 $\alpha'_d = 3 \times 10^2$ 厘米⁻¹.

若作 α_d^2 随 $h\nu$ 而变化的图形, 对于容许的直接跃迁我们应该得到一条直线, 把它外推到 $\alpha_d = 0$ 可获得 ΔE ; 对于其他的跃迁则不如此. 通常是作 α_d 随 $h\nu$ 而变化的图形. 对于容许的和禁止的直接跃迁, 用这种方法得到的曲线形状如图 7.3 所示. 在观察到了直接跃迁的大多数情形里, 此变化更接近于遵从 $3/2$ 次方规律, 而不是遵从容许跃迁的 $1/2$ 次方规律.

对于非常纯的 InSb, 在吸收中显示一个陡峭的上升, 并且还由于其他的证据 (参看 § 11.2), InSb 被认为是我们所讨论的这种类型的半导体; 虽然由于

价带的简并化, 情况可能是复杂的. 然而, V. Roberts 和 J. E. Quarrington¹⁾ 所发现的吸收曲线显示出一个长波“尾巴” (参看图 7.4). 引起这一现象的有各种原因, 例如, 引起晶格扭曲的应力; 然而, 这些实验是用高质量的单晶体进行的, 这种原因似乎是靠不住的. 也提出了涉及有声子的跃迁可能是引起这种尾巴的原因; 我们把这点讨论推迟到我们论述了 $k_{\min} \approx k_{\max}$ 的半导体以后.

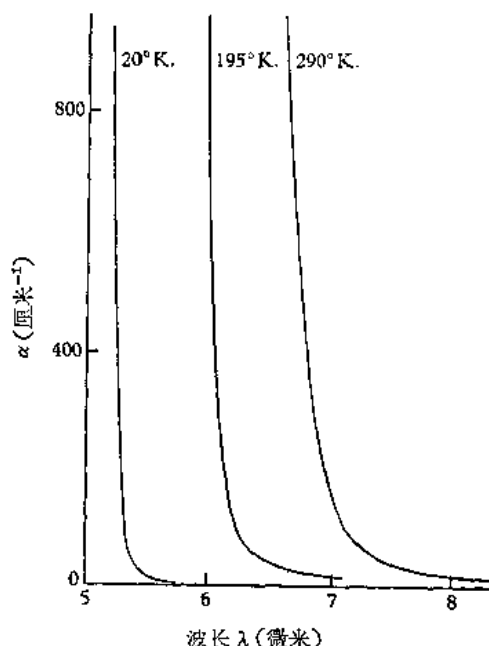


图 7.4 InSb 的基本吸收 (根据 V. Roberts and J. E. Quarrington, *J. Electron.* (1955), 1, 152)

1) *J. Electron.* (1955), 1, 152.

7.2.2 直接跃迁, $k_{\min} \approx k_{\max}$

当导带最低能量状态不具有同价带最高能量状态相同的 k 值时, 直接跃迁仍然可以发生, 但是它们不是相应于可能引起带间跃迁的 $h\nu$ 的最低数值的跃迁。这由图 7.5 来说明, 在图中 $k_{\max}$ 取在

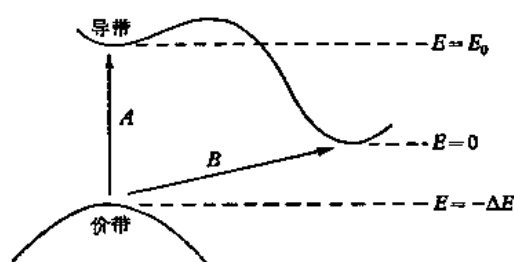


图 7.5 直接跃迁和间接跃迁, $k_{\max} \approx k_{\min}$

$k=0$ 处, $k_{\min}$ 接近于晶体特定方向上的第一布里渊区边界; 如象对于 Ge (参看 § 10.1.3) 那样, $k_{\min}$ 实际上可以等于相应于区域边界上的 k 值 k_z , 但是并不是必须如此。倘若相应于导

带底的能量 E_c 的值很低于 $k=0$ 处的能量值 E_0 , 则投入到“垂直”或者直接跃迁(在图 7.5 中由 A 标志)中的能量就要比投入到间接跃迁(在图 7.5 中由 B 标志)中的能量大些。W. C. Dash 和 R. Newman¹⁾ 使用很薄的单晶所获得的纯净 Ge 的吸收, 在相应于 0.80 电子伏的 $h\nu$ 值附近显示出一个陡峭的上升, 而且被解释为是由在 $k=0$ 处从价带到导带的直接跃迁所引起的。光谱的这一区域已经由 G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington 和 V. Roberts²⁾ 以较高的光谱分辨本领在一宽广的温度范围内考察过了。他们证明, 吸收的陡峭上升不仅同直接的带到带的跃迁有关, 而且也同激子线有关; 他们已经能够把激子线从连续吸收中分离出来。在 20°K 时的吸收曲线的形状由图 7.6 所表示。我们看到, 当 $h\nu \rightarrow \Delta E_0$ 时, 连续吸收并不趋近于零, 而趋近于一个常数值; 这里, ΔE_0 是在 $k=0$ 处的被禁止的能量间隙的值。而且, 曲线的形状很明显地背离了 $\alpha \propto (h\nu - \Delta E)^{1/2}$ 规律。计入由于跃迁而产生的电子与自由空穴之间的库仑作用后, 获得了同所观察到

1) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 1151.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1958), **71**, 863.

的吸收随 $h\nu$ 的变化很一致的规律。激子线也被 S. Zwerdling, Laura M. Roth 和 B. Lax 观察到了,他们研究了它在强磁场中的变化¹⁾。

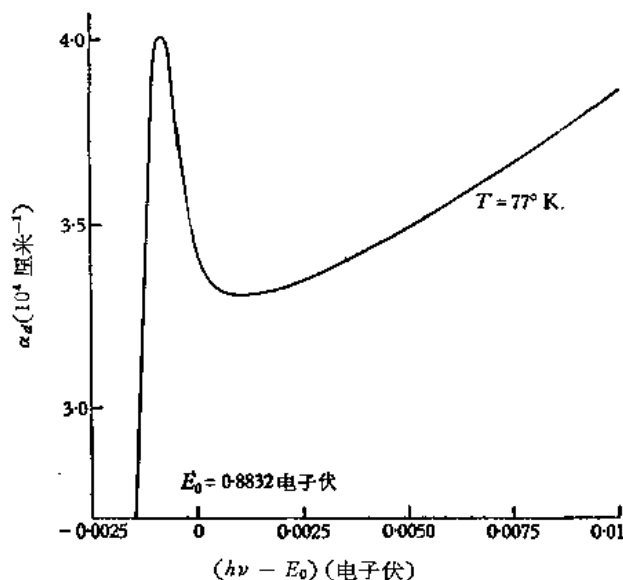


图 7.6 Ge 中由于在 $k=0$ 处的“垂直”跃迁所引起的吸收(根据 G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts, *Proc. Phys. Soc.* (1958), **71**, 863)

在更长的波长处的吸收是由于 B 型的间接跃迁所引起的, 后者的长波限相应于真实的吸收边界, 但是能量关系现在由于下述事实而复杂化了: 跃迁 B 不能作为一直接跃迁而发生, 因为动量守恒很远, 为了使动量守恒, 必须以发射或吸收一个或多个声子的形式把动量从晶格中取出或者交给晶格。容易证明, 多声子的过程比起涉及单声子的过程来是更不可能的, 所以, 我们将只考虑单声子过程。

7.2.3 间接跃迁, $k_{\min} \approx k_{\max}$

如象以前一样, 令 P_1 为跃迁前电子的准动量, P_2 为跃迁后的

1) *Phys. Rev.* (1958), **109**, 2207.

动量;略去被吸收的光子的动量,则大小为 $(P_2 - P_1)$ 的动量必须由晶格来补偿。这可以通过两种途径来达到:或者是吸收一个动量为 $(P_2 - P_1)$ 的声子,或者是发射一个动量为 $(P_1 - P_2)$ 的声子。为了简单起见,让我们取 $k_1 = 0$, $k_2 = P_2/\hbar = k_{\min}$; 于是,一个波矢量为 $k_{\min}$ 的声子*必须被吸收或者被发射。利用从晶格振动谱中(参看 § 5.4.2)所得到的声子的能量与波矢量的关系,可以获得相应于 $k_{\min}$ 的声子的能量 E_p 。代替公式(12), B 类型的跃迁可以发生的最小频率现在由下面的式子给出:对于吸收一个声子的情形为

$$h\nu = \Delta E - E_p; \quad (30)$$

对于发射一个声子的情形为

$$h\nu = \Delta E + E_p. \quad (31)$$

对于这种类型的跃迁, $h\nu$ 的最低值由式(30)给出,它限定了基本吸收带的边界(暂不考虑涉及吸收多于一个声子的很不可能的跃迁)。由于 E_p 比起 ΔE 来一般是很小的,对于 $h\nu$ 在 ΔE 附近的那些值而言,两种类型的跃迁都影响吸收曲线的形状。

对于涉及单声子的发射和吸收的跃迁,吸收系数的值在理论上已由 J. Bardeen, F. J. Blatt 和 L. H. Hall¹⁾ 论述过了,他们给出了包含一个电子-声子相互作用常数的吸收系数的公式,该常数可以用与晶格散射相联系的弛豫时间来求出。跃迁被当作通过一个虚状态而发生,该状态被认为寿命很短。在到虚状态的跃迁中,能量不是守恒的,但是动量守恒;能量仅在整个跃迁中是守恒的。这样的双跃迁已由 W. Heitler²⁾ 在理论上讨论过了。对于一个声子的发射或吸收,双跃迁可以通过两种途径来实现(参看图 7.7)。第一种途径,一个电子可以从价带顶($k = 0$)附近保持波矢量 k 无显著变化地而被激发,而且留下一个 $k = 0$ 的空穴;电子

* 原文误为光子。——译者注

1) *Proceedings of Atlantic City Photo-Conductivity Conference*, p. 146 (John Wiley and Sons and Chapman and Hall, 1956).

2) *Quantum Theory of Radiation* 3rd ed. p. 140 (Oxford University Press, 1954).

跳到导带一个具有相同 k 值的状态里 (在图 7.7 中的跃迁 1), 由于该状态具有比导带极小值稍高的能量, 电子迅速地跃迁到能量接近于该带极小能量的状态, 随之发射或吸收一个动量差不多等于 $\hbar k_{\min}$ 的声子 (图 7.7 中的跃迁 2)。在中间状态中电子的寿命被认为是如此之短, 以致于能量不是很确定的, 而且仅在双跃迁中才是守恒的。另一种途径是, 一个电子可以从价带深处“垂直地”被激发到 k 值接近等于 $k_{\min}$ 的状态, 在价带深处留下一个正空穴 (图 7.7 的跃迁 3); 而后, 这个空穴跃迁到能量接近于该带极大能量的状态, 即 $k \approx 0$ 的状态, 随之发射或吸收一个声子, J. Bardeen, F. J. Blatt 和 L. H. Hall 给出了包括两种跃迁类型的吸收系数公式, 但是没有把来自声子的发射和吸收的贡献分开来。为了解释 Ge 和 Si 吸收曲线的形状, 如 G. G. Macfarlane 和 V. Roberts¹⁾ 所指出的那样, 把两部分贡献分开来是必需的, 如由式 (30) 和 (31) 所看到的, 这两部分贡献事实上具有不同的长波限。

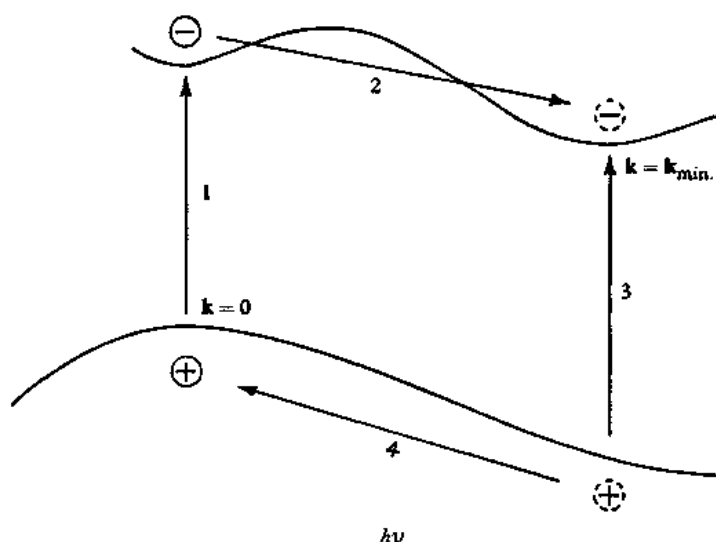


图 7.7 由价带到导带的间接跃迁

1) *Phys. Rev.* (1955), **97**, 1714; 同前 (1955), **98**, 1865.

倘若我们把由于间接跃迁所引起的吸收系数 α_i 写成下面形式:

$$\alpha_i = \alpha_c + \alpha_a, \quad (32)$$

α_c 和 α_a 分别是由于声子的发射和吸收所引起的贡献, 则我们有

$$\alpha_c = 0, \quad \hbar\nu < \Delta E + E_p, \quad (33)$$

$$\alpha_a = 0, \quad \hbar\nu < \Delta E - E_p. \quad (34)$$

从很简单的考虑我们可以确定出吸收曲线的形状 (但不是数值)。倘若波矢量 $k_{\min}$ 同 $k = 0$ 离得很开, 则 k 值小的且位于价带顶附近的状态与 $k = k_{\min} - k'$ 的且位于导带底附近的状态之间的跃迁几率 ($k \ll k_{\min}$ 及 $k' \ll k_{\min}$) 将不随 k 和 k' 作很快的变化, 作为第一级近似, 可以取作常数。于是, 吸收系数依赖于跃迁可以由之发生的那些状态的状态密度, 以及声子发射和吸收的相对几率。显然, 能量 E_p 也可以取为常数, 且等于相应于 $k_{\min}$ 的能量。对于直接跃迁, 若初始状态的 k 值被固定, 则最终状态的 k 值就被固定了。对于间接跃迁则不如此, k' 可以变化, 动量的差别由动量与相应于 $k' = 0$ 的动量稍微不同的声子所吸取。由于能量守恒的条件, 我们有

$$\hbar\nu = \Delta E \pm E_p + E + E', \quad (35)$$

式中 E 是电子在导带最终状态中的能量, $-\Delta E - E'$ 是电子在满带的初始状态中的能量; 和以前一样, 能量零点取在导带底。现在假设我们固定 E' 的值。于是, 倘若频率 ν 在间隔 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间, 我们有 $dE = \hbar d\nu$ 。在此间隔内的状态数等于

$$N_c(E)dE = aE^{1/2}dE = a(\hbar\nu - \Delta E \mp E_p - E')^{1/2}dE,$$

式中 a 是一常数。为了找出频率在 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间的、跃迁可以在其间发生的状态对的总数, 我们必须对 E' 在价带的满足式(35)的部分内积分。 E' 的最大可能值 E'_m 由下式给出:

$$E'_m = \hbar\nu - \Delta E \pm E_p, \quad (36)$$

上式中对于声子发射取负号, 对于声子吸收取正号。价带中在 dE' 间隔内的状态数 $N_v(E')dE'$, 我们可以写为 $a'E'^{1/2}dE'$ 。当频率在 ν 至 $\nu + d\nu$ 间隔内时跃迁可以在其间发生的那些状态对的总数 $Nd\nu$ 由下式给出:

$$N(\nu)d\nu = aa'h d\nu \int_0^{E'_m} (E'_m - E')^{1/2} E'^{1/2} dE' \\ = DE'_m{}^2 d\nu, \quad (37)$$

式中 D 是一常数, 所以, 伴随有一个声子吸收的跃迁的吸收系数正比于 $(h\nu - \Delta E + E_p)^2$, 它也正比于已有的能量为 E_p 的声子数 N_p ; N_p 由下式给出(参看 § 5.5):

$$N_p = 1/[\exp(E_p/kT) - 1]. \quad (38)$$

所以, 对吸收系数的贡献 α_d 由下式给出:

$$\alpha_d = \frac{A(h\nu - \Delta E + E_p)^2}{[\exp(E_p/kT) - 1]} \quad (h\nu > \Delta E - E_p), \\ = 0 \quad (h\nu \leq \Delta E - E_p), \quad (39)$$

式中 A 是 ν 的一个缓变函数. 我们已经看到, 发射一个声子同吸收一个声子的几率之比等于 $(N_p + 1)/N_p$ (参看 § 5.5). 所以, 对吸收系数的贡献 α_e 由下式给出:

$$\alpha_e = \frac{A(h\nu - \Delta E - E_p)^2}{[1 - \exp(-E_p/kT)]} \quad (h\nu > \Delta E + E_p), \\ = 0 \quad (h\nu \leq \Delta E + E_p). \quad (40)$$

因此, 如果我们写 $A' = A\Delta E^2$, 则由间接跃迁所引起的吸收系数 α_i 具有下面的值:

$$\alpha_i = \frac{A'}{\Delta E^2} \left\{ \frac{(h\nu - \Delta E - E_p)^2}{1 - \exp(-E_p/kT)} + \frac{(h\nu - \Delta E + E_p)^2}{\exp(E_p/kT) - 1} \right\} \quad (h\nu > \Delta E + E_p), \\ = \frac{A'(h\nu - \Delta E + E_p)^2}{\Delta E^2 [\exp(E_p/kT) - 1]} \quad (\Delta E - E_p < h\nu \leq \Delta E + E_p), \\ = 0 \quad (h\nu \leq \Delta E - E_p). \quad (41)$$

到目前为止我们仅考虑了一种类型的声子, 但实际上应该同时计入纵向和横向的声学模式, 以及计入光学模式. 当计入了两种声学模式后, 吸收系数 α_i 可以写成下面形式:

$$\alpha_i = \alpha_{ci} + \alpha_{al} + \alpha_{et} + \alpha_{at}; \quad (42)$$

α_{el} 和 α_{cl} 由类似于(40)的式子所给出, 不过其中的 A 要分别用 A_l 和 A_c 来代替, 且 E_p 要用 E_{pl} 和 E_{pc} 来代替; α_{al} 和 α_{ac} 由类似于(39)的式子所给出, 而其中的 A 要分别用 A_l 和 A_c 来代替, 且 E_p 要用 E_{pl} 和 E_{pc} 来代替. 在这种情况下, 吸收曲线断裂成四段不同的部分, 它们被由 $(\Delta E - E_{pl})$ 、 $(\Delta E - E_{pc})$ 、 $(\Delta E + E_{pl})$ 、 $(\Delta E + E_{pc})$ 所给出的 $h\nu$ 值所分开.

为了简单起见, 让我们首先考虑仅只单个声子是重要的情形. 若作 $\alpha_a^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的关系图形, 我们就得到一条在 $h\nu = \Delta E - E_p$ 处交于 $h\nu$ 轴的直线, 而且直线的斜率为 $A^{1/2}[\exp(E_p/kT) - 1]^{-1/2}$. 对于很低的温度, $E_p/kT \gg 1$, 斜率趋近于零; 这由图 7.8 所表示. 所以, 当 T 趋于零时 α_a 的贡献趋于零; 其原因在于, 在低温下只有极少数声子被激发, 所以声子的吸收是很不可能的. 我们注意到 ΔE 是 T 的函数, 因此在 $h\nu$ 轴上的截距将随温度而变化. 倘若我

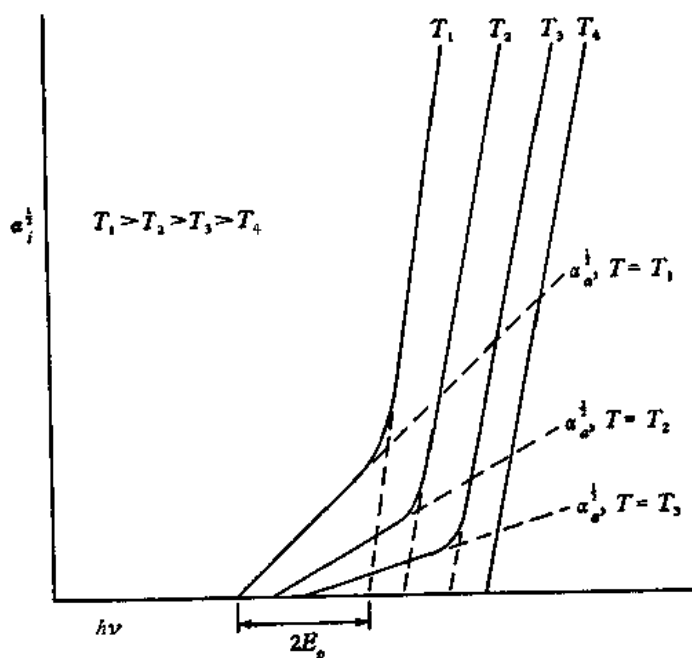


图 7.8 $\alpha_i^{1/2}$ 随温度的变化. 虚线表示 $\alpha_a^{1/2}$ 和 $\alpha_e^{1/2}$, 实线表示 $\alpha_i^{1/2} = (\alpha_a + \alpha_e)^{1/2}$

们作 $\alpha_s^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的关系图形,我们将得到一条直线,其斜率为

$$A^{1/2}[1 - \exp(-E_p/kT)]^{-1/2};$$

此斜率在低温时趋于常数值 $A^{1/2}$,当温度增加时稍微有些增加,相应于 $\alpha_s^{1/2}$ 的直线也在图 7.8 中用虚线表示出来了(斜率较陡的直线)。我们注意到,对于一给定的温度,表示 $\alpha_s^{1/2}$ 和 $\alpha_a^{1/2}$ 的直线的截距之差等于 $2E_p$,而相应于 ΔE 的 $h\nu$ 的值是在两截距之间的中点。图 7.8 中的实线表示 $\alpha_t^{1/2}$ 。

Ge 和 Si 的纯净单晶的吸收系数,已由 G. G. Macfarlane 和 V. Roberts¹⁾ 在基本吸收边界附近仔细地测量过了,并用上述方法进行了分析。他们指出,吸收曲线可以很好地用上面形式的表达式来描述。这种吻合的条件是很严的。 A 可以由显示出没有 α_a 贡献的低温曲线来确定,于是,来源于 α_a 部分的斜率就由单个的量 E_p/kT 所决定。而且,对于直线 $\alpha_s^{1/2}$ 和 $\alpha_a^{1/2}$ 而言,截距的差必须等于 $2E_p$ 。曾经发现,这是能够用 E_p 的一个单一的数值来作到的,对 Ge 而言,它等于 0.022 电子伏;对于 Si,等于 0.0515 电子伏。习惯上是用由等式 $E_p = k\theta$ 定义的等价温度 θ 来表示声子的能量;等价的 θ 值,对于 Ge 是 260°K,对于 Si 是 600°K。由 Macfarlane 和 Roberts 所发现的 A' 值,对于 Ge 等于 1.15×10^3 厘米⁻¹,对于 Si 等于 5.0×10^3 厘米⁻¹。Ge 和 Si 的禁带宽度的非常正确的值已经用这种方法从吸收曲线的分析中得到了(参看 § 10.1.3)。倘若价带最高状态之间的跃迁在早已讨论过的意义下是“被禁止的”,则在 α_c 和 α_a 的表达式中要引入一个额外的因子 $(h\nu - \Delta E \pm E_p)$,正如对于直接跃迁 ($E_p = 0$) 所作过的那样。这种变化类型至今还未被观察到过。

以稍高的光谱分辨本领对 Ge 和 Si 最近所作的测量,已由 G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington 和 V. Roberts 报导过²⁾。对这些测量的分析需要式(42)形式的 α_i 的表达式,并且要显示出与晶格振动谱的纵向和横向声学模式相联系的声子对

1) *Phys. Rev.* (1955), **97**, 1714; 同前 (1955), **98**, 1865.

2) *Phys. Rev.* (1957), **103**, 1137; 同前 (1958), **111**, 1245.

于吸收的贡献。对于 Ge, 导带最低状态被认为是在 $\langle 111 \rangle$ 方向上, 而且出现在第一布里渊区的边界处。所以, 在导带中有四个等价的极小值(参看 § 10.1.3)。对于 Ge, 为了与吸收测量一致, 同晶格振动谱的横向和纵向声学支的带边界能量相对应的 E_{pt} 和 E_{pl} 的值分别是 0.008 电子伏($\theta_t = 90^\circ \text{K}$)和 0.027 电子伏($\theta_l = 320^\circ \text{K}$)。 θ_t 的数值很低, 说明了为什么 Macfarlane 和 Roberts (前引文献)用一种类型的声子曾得到了很合适的结果。 θ_t 和 θ_l 的这些值同谢毓章¹⁾在理论上从金刚石型晶格振动谱的形式中所计算出来的数值不很一致, 他估计 $\theta_t = 150^\circ \text{K}$, $\theta_l = 350^\circ \text{K}$ 。特别是对于 θ_l , 这里所推断出来的值比谢毓章的值低很多。鉴于在导出晶格振动谱的形式时所作的近似, 这种不一致性是不足为奇的。B. N. Brockhouse 和 P. K. Iyengar²⁾ 用中子散射对于晶格振动谱所作的最新测量, 已完全证实了由红外吸收测量所推断出来的 θ_t 和 θ_l 的值。也可以预料到, 由于相应于光学模式的振动谱的带边界极限并不是在纵声学模式上面很远的地方, 光学模式也应该对吸收有

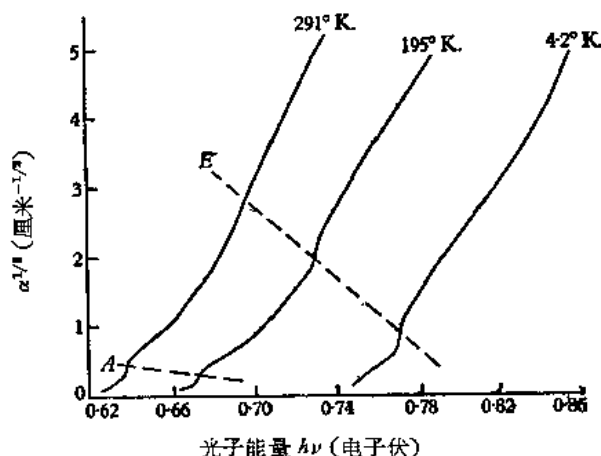


图 7.9 Ge 的高分辨本领的吸收曲线 (根据 G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts, *Phys. Rev.* (1957), **108**, 1377)

1) *J. Chem. Phys.* (1954), **22**, 306.

2) *Phys. Rev.* (1957), **108**, 894.

贡献。在 Ge 中,由光学声子所引起的吸收是很弱的,因为在 $\langle 111 \rangle$ 方向上带边界处的对称状况引起一定的选择定则,它有使涉及光学声子的跃迁成为不可能的趋势¹⁾。

对于 Si,声学声子和光学声子都对吸收有明显贡献,并且为了与利用高的光谱分辨本领所得到的实验曲线相吻合,对于每种声子而言,纵向和横向的振动形式都是需要考虑的。相应于 $k = k_{\max}$ 的声子能量和 θ 的相应值如下:

声学声子 $E_{ps} = 0.0185$ 电子伏, $E_{pl} = 0.0575$ 电子伏;

$\theta_t = 212^\circ\text{K}$, $\theta_l = 670^\circ\text{K}$;

光学声子²⁾ $E_{ps} = 0.120$ 电子伏, $E_{pl} = 0.091$ 电子伏;

$\theta_t = 1420^\circ\text{K}$, $\theta_l = 1050^\circ\text{K}$ 。

这些测量所利用的高分辨本领,在 Ge 和 Si 的吸收中都显示出了一些尖锐的上升,它们不能用带间的间接跃迁理论来解释。图 7.9 中表示出 Ge 的几条实验曲线,图 7.10 中表示出 Si 的几条实验曲线。吸收曲线中的尖锐上升,被 G. G. Macfarlane, T. P. McLean, V. Roberts 和 J. E. Quarrington 解释为是由于激子的形成而引起的(参看 § 3.4)。后面,我们将讨论由于激子的形成所引起的吸收。

一个圆满的量子力学处理涉及到对于可以发生跃迁的各种不同途径的考虑;在 Bardeen, Blatt 和 Hall 等人最初的论述中(前引文献),没有把不同的途径分开,并且没有计入声子的能量。吸收系数的一个比较正确的表达式已由范绪筠³⁾给出,他在一篇极丰富的评论性文章中讨论了 Ge 和 Si 吸收的所有形式。涉及声子发

1) F. Herman 的私人通讯。也可参看 R. J. Elliott, *Phys. Rev.* (1957), **108**, 1384。

2) 这里所作的关于 Si 的声子的解释,现在对其正确性存在有怀疑。现在认为, $\theta = 212^\circ\text{K}$ 的声子确实是 TA 声子(横向声学声子),但是 $\theta = 670^\circ\text{K}$ 的声子相应于光学声子(O 声子);而 $\theta = 1050^\circ\text{K}$ 和 $\theta = 1420^\circ\text{K}$ 被认为相应于组合 TA + O 和 O + O (参看 B. N. Brockhouse, *J. Phys. Chem. Solids* (1959), **8**, 400; F. A. Johnson, *Proc. Phys. Soc.* (1959), **73**, 265)。如果是这样的话,则意味着在 Si 中 LA 声子(纵向声学声子)没有被观察到。

3) *Rep. Progr. Phys.* (1956) (London Physical Society), **19**, 107。

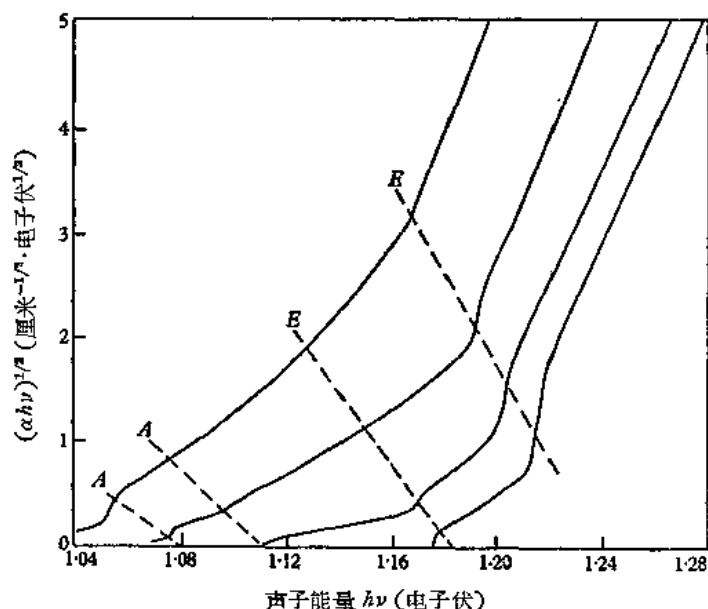


图 7.10 Si 的高分辨本征的吸收曲线 (根据 G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts, *Phys. Rev.* (1958), 111, 1245)

射的跃迁对吸收系数的贡献 α_e 可写成下面形式:

$$\alpha_e = \frac{1}{2} \left\{ \frac{A_c(E_0 + \Delta E)}{h\nu(E_0 + \Delta E - h\nu)^2} + \frac{A_b(E_1 + \Delta E)}{h\nu(E_1 + \Delta E - h\nu)^2} \right\} \times (h\nu - \Delta E - E_p)^2(N_p + 1) \quad (43)$$

$$= 0 \quad (h\nu \leq \Delta E + E_p).$$

第一项来源于由价带中相应于 $k=0$ 的态的“垂直”激发, 第二项来源于由相应于 $k=k_{min}$ 的态的“垂直”激发, E_0 是导带中相应于 $k=0$ 的态的能量, $-\Delta E - E_1$ 是价带中相应于 $k=k_{min}$ 的态的能量。对于涉及声子吸收的相应的吸收系数, 我们有

$$\alpha_a = \frac{1}{2} \left\{ \frac{A_c(E_0 + \Delta E)}{h\nu(E_0 + \Delta E - h\nu)^2} + \frac{A_h(E_0 + \Delta E)}{h\nu(E_1 + \Delta E - h\nu)^2} \right\} \quad (44)$$

$$= 0 \quad \begin{matrix} (h\nu > \Delta E - E_p), \\ (h\nu \leq \Delta E - E_p). \end{matrix}$$

倘若我们令 $E_p = 0$, $A_c = A_h$, $E_1 = E_0$, 并在 $(E_0 + \Delta E - h\nu)$ 这一项中用 ΔE 代替 $h\nu$, 把 α_c 和 α_a 的表达式加在一起, 我们就得到 Bardeen, Blatt 和 Hall 所给出的表达式, 即

$$\alpha_i = \frac{A_c(E_0 + \Delta E)}{h\nu E_0^2} (h\nu - \Delta E)^2 (2N_p + 1). \quad (45)$$

A_c 的值由下式给出(用 MKS 单位):

$$A_c = \frac{Mge^2}{4\pi c\epsilon_0 h L (2N_p + 1)}, \quad (46)$$

式中 M 是导带中等价的极小值的数目; g 是一个由下式表示的数字因子:

$$g = \frac{(m_e^* m_h^*)^{3/2}}{m_c^2 m} f_{ij}; \quad (47)$$

式中 f_{ij} 是数量级为 1 的“振子强度”, m_e^* 和 m_h^* 是导带和价带的“状态密度”质量, m_c 是导带的电导质量, n 是折射率. 量 $L(2N_p + 1)$ 与声子散射的平均自由程有关; 对于能量为 E_p 的声子, 我们有由下面形式的式子所给出的平均自由程 L (参看 § 5.5):

$$1/L = a(2N_p + 1), \quad (48)$$

式中 a 是一常数. 对于那些满足 $E_p \ll kT$ 的声子, 我们有 $2N_p + 1 \approx 2kT/E_p$, 所以

$$1/L = 2akT/E_p. \quad (49)$$

令 L_0 为由晶格散射推导出来的在温度 T_0 时的平均自由程, 我们有

$$1/L = T/T_0 L_0, \quad (50)$$

因此

$$a = E_p / 2kT_0 L_0, \quad (51)$$

及

$$1/L(2N_p + 1) = E_p / 2kT_0 L_0. \quad (52)$$

所以,我们可以把 A_c 写成下面形式:

$$A_c = \frac{N g e^2 E_p}{8 n c \epsilon_0 \hbar k T_0 L_0}. \quad (53)$$

若用价带的值 m_h 代替 m_e , L'_0 代替 L_0 , 则得到 A_h . 实验值在数量级上与这些结果一致.

7.2.4 间接跃迁, $k_{\min} = k_{\max}$

当 $k_{\min} = k_{\max}$ 时, 涉及声子发射和吸收的间接跃迁, 和直接“垂直”跃迁一样, 也可以发生. 然而, 间接跃迁的几率却比直接跃迁的小很多. 若我们取 $k_{\min} = k_{\max} = 0$, 则仅仅 k 很小的声子是重要的. $k \approx 0$ 的声学声子具有很小的能量, 可以不必考虑. 然而, $k \approx 0$ 的光学声子的发射或吸收却是可能的, 晶格振动频率为残余射线频率(reststrahl frequency) ν_0 . 当发射这样一个声子时, 吸收将发生在直接跃迁吸收限的短波方面, 并将几乎一定被后者所引起的更强烈的吸收所掩盖. 然而, 对于光学声子的吸收, 合成的吸收应发生在直接跃迁吸收限的长波方面; W. Dumke¹⁾ 曾提出, 在 InSb 吸收边界的长波方面的一个小“尾巴”(参看图 7.4), 可能就是由于这种原因所引起的. 在光学声子未被激发的低温下, 这样的吸收应该变得可以忽略不计, 但有一些证据表明, 即使在最低温度下也仍然有一个小的“尾巴”.

7.3 激子吸收

我们早已在 § 3.4 中讨论了激子的形成, 并且也看到, 当其直接与直接跃迁相结合时, 它们就会在基本吸收边界的长波方面引起线

1) *Phys. Rev.* (1957), **108**, 1419.

状吸收谱。考虑一下应用到激子形成时的动量守恒定律，并把所涉及的这种吸收过程同由于带到带的跃迁所引起的吸收过程相比较，将是有意義的。激子的动量是由其重心的运动而来。若激子重心的运动用波矢量 $\mathbf{K}$ 来描述，则激子的能量 E_{ex} 就由下式表示：

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2}{2m_r} K^2 - W_{ex}^n, \quad (54)$$

式中 W_{ex}^n 是在第 n 个状态中的激子的结合能，它由 § 3.4 中的公式 (10) 给出；而 m_r 由 (26) 式给出。

当激子由于直接跃迁而形成时，容易证明，必须有 $\mathbf{K} \approx 0$ 。我们已经看到，当一个被分开的空穴-电子对形成时，为了动量守恒，电子和空穴沿着相反的方向以正比于初始状态波数 $\mathbf{k}$ 的速度而运动；对于一个激子，电子和空穴被束缚着，它们必须沿着相同的方向在晶体中运动。这些条件仅当 $\mathbf{k} \approx 0$ 亦即 $\mathbf{K} \approx 0$ 时才能被满足。所以激子的能量很明确地被决定，因而有线状的吸收谱。在 $\mathbf{k}$ 值很小的地方，存在有有限的跃迁几率，从而导致谱线的变宽。

G. Dresselhaus¹⁾ 及 R. J. Elliott²⁾ 论述了强度随量子数 n 而变化的理论处理。这与所涉及的光跃迁在 § 7.2 中讨论过的意义下是“容许的”还是“被禁止的”有关。还证明了，吸收强度比对于自由原子集合的相应的激发态的要小，其比值为 $(d/r_{ex})^3$ ；这里 d 是晶格间距， r_{ex} 是激子的轨道半径（参看 § 3.4）。这比值大约等于 10^{-5} 。我们也许应该指出，观察到类氢线状谱并不总是激子形成的证据，因为由一定类型的杂质所引起的吸收也引起线状谱（参看 § 3.3.2）。

正如在 § 3.4 中我们已看到了的，激子所引起的线状谱已在一些禁带宽度很大的半导体中观察到了。已经观察到了激子线状谱的具有正常禁带宽度的半导体，只有 Cu_2O （参看 § 3.4）和 Ge（参看 § 7.2.2 和图 7.6）。Ge 的激子线状谱终于被观察到了，这是非常

1) *Phys. Rev.* (1957), **106**, 76.

2) *Phys. Rev.* (1957), **108**, 1384.

令人满意的事情,因为这种材料有可能在很高的纯度状态下利用,以致于不大可能使激子吸收同浅杂质能级的吸收相混淆。

激子也可以由于伴随有声子的发射和吸收的间接跃迁而形成。仅在能量最大的声子发射的情形下,激子吸收才位于间接的带到带的跃迁所引起的吸收的长波方面。正如我们将看到的,激子吸收光谱的变化不同于产生自由电子-空穴对的吸收光谱的变化,这使得有可能使这种吸收与由于带到带的跃迁而引起的吸收区别开来。

G. Dresselhaus¹⁾ 及 R. J. Elliott²⁾ 已经给出了伴随有声子的发射和吸收的激子形成的理论。我们现在在跃迁可以由之发生的初始状态的选择上有了一个额外的自由度,因为激子重心的动量 $\hbar\mathbf{K}$ 可以由被发射和被吸收的声子的动量所补偿。因此,我们现在有一个具有确定下限的激子带光谱,而不是线光谱。若 $E_{\min}$ 是激子形成所需要的最小能量,并且和前面一样, E_p 表示声子的能量,我们则得到由于激子形成所引起的吸收系数 α_{ex} , 此系数对于“容许的”跃迁为

$$\alpha_{ex} = D(\hbar\nu - E_{\min} \pm E_p)^{1/2}, \quad (55)$$

对于“禁止的”跃迁为

$$\alpha_{ex} = G(\hbar\nu - E_{\min} \pm E_p)^{3/2}; \quad (56)$$

这里 D 和 G 近似地为常数。对于在第 n 个状态中的激子,吸收光谱的长波限由下式给出:

$$\hbar\nu = \Delta E - W_{ex}^n - E_p. \quad (57)$$

对于这类跃迁,至今,我们只观察到与处在最低状态中的激子相对应的吸收,所以我们将略去指标 n 。若 W_{ex} 是最低状态中的激子的结合能,则可以观察到相应的跃迁的 $\hbar\nu$ 的最小值为

$$\hbar\nu = \Delta E - E_p - W_{ex}. \quad (58)$$

若 E_p 相应于在间接跃迁中所涉及的能量最大的声子,则上式表示

1) *J. Phys. Chem. Solids* (1956), **1**, 15.

2) *Phys. Rev.* (1957), **108**, 1384.

吸收连续区的真实下限。激子吸收将稳定地(但在 $h\nu = \Delta E - E_p$ 处斜率改变)过渡到由于带到带的跃迁所引起的吸收。在非常低的温度下,在光谱的 $\Delta E - E_p - W_{ex} < h\nu < \Delta E - E_p$ 范围内应该没有自由载流子产生。在较高温度下,激子差不多一定要被热分解,所以在光谱的这一范围内就和对于 $h\nu$ 的较高值一样,自由载流子应该被形成。

观察同间接跃迁相联系的激子吸收的最直接的方法,是把这种吸收的光谱变化同带到带的跃迁所引起的吸收光谱的变化相比较。如果我们画出 $\alpha^{1/2}$ 作为 $h\nu$ 的函数图,则带到带的跃迁应该给出一系列的直线,然而,对于一个下限在 $h\nu = E_m$ 处的容许的激子带,我们有

$$\alpha_{ex}^{1/2} \propto (h\nu - E_m)^{1/4}. \quad (59)$$

这应该在吸收中给出一个急速的上升,并且是容易认出的。这样的急速上升已被 G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarington 和 V. Roberts¹⁾ 在 Ge 中观察到了(参看图 7.9),并且被他们解释为是由于伴随有纵向声学声子的发射和吸收而形成的激子所引起的,声子所携带的能量 E_{pl} 具有 § 7.2.3 中给出的值。在图 7.9 中,由发射所引起的上升用 E 标志,由吸收所引起的上升用 A 标志。两个比较不太快的上升被解释为是由于伴随有横向声学声子的发射和吸收的激子形成所引起的。在这种情况下,随 $h\nu$ 的变化要求这样的跃迁是被禁止的,即 $\alpha_{ex}^{1/2} \propto (h\nu - E_m)^{3/4}$, 因此,在由带到带的跃迁所引起的吸收的顶上,它们不是很容易被观察到的。我们注意到,仍有很小的剩余吸收(数量级为 10^{-2} 厘米⁻¹)发生在 $h\nu$ 的值小于最低激子吸收带的下限的地方。还不清楚这是由于未被完全消除的自由载流子吸收或者其他吸收所引起的小的剩余实验误差呢,还是由于某些更高级的跃迁所引起的吸收。

在各种情况下所求得的激子结合能都等于 0.005 电子伏,这个值与理论所预期的值完全符合(参看 § 3.4)。对于 Si, 发现有四

1) *Phys. Rev.* (1957), **108**, 1377.

个上升¹⁾，它们相应于由公式(59)所给出的 $\alpha^{1/2}$ 的变化(参看图7.10)。在 Ge 中， $k_{\min}$ 被认为是在 $\langle 111 \rangle$ 方向上的区域边界处；然而在 Si 中， $k_{\min}$ 被认为是在 $\langle 100 \rangle$ 方向上离区域边界有一定距离的地方(参看 § 10.1.3)。在 Si 的情形下，对称状况不同，涉及纵向声子和横向声子的跃迁似乎都是“容许的”；并且在 Ge 中使光学声子贡献很小的选择定则对于 Si 也不再成立；由光学声子的发射和吸收所引起的吸收也被观察到了，关于吸收的突然增加是由激子的形成所引起的这一看法的进一步的证据，是观察到了这样一种现象：在很低的温度下，没有相应的光电导的突然增加，但在室温下，光电导却随着吸收的变化而变化。

7.4 光 电 导

通过吸收辐射引起带到带的跃迁而形成自由电子和自由空穴对，将会增加两种类型载流子的数目。在未研究逆的复合过程之前(参看 § 8.4)，我们不可能去计算稳定情况下的额外载流子数。我们用 Δn 表示每单位体积中的额外电子数，用 Δp 为表示额外空穴数。倘若电子和空穴的陷阱作用没有差别，我们有 $\Delta n = \Delta p$ (参看 § 8.3)，这时电导率 σ 由下式表示：

$$\sigma = e(n_0 + \Delta n)\mu_e + e(p_0 + \Delta p)\mu_h, \quad (60)$$

式中 n_0 和 p_0 为给出电导率 σ_0 的平衡载流子密度；于是，我们有

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{\Delta n\mu_e + \Delta p\mu_h}{n_0\mu_e + p_0\mu_h}, \quad (61)$$

$$= \frac{(1+b)\Delta n}{n_0b + p_0}, \quad (62)$$

式中 $b = \mu_e/\mu_h$ 。我们将会发现，对于小的照射强度，则有 $\Delta n \propto I$ ， I 为入射辐射的强度，所以 $\Delta\sigma \propto I$ 。

如果暂不考虑在间接跃迁中激子的形成，我们看到，本征光电导的长波限应同基本吸收边界一致。在间接跃迁中当涉及了激子后，光电导的长波限在通常温度下应同激子吸收的长波限一致，因

1) G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts, *Phys. Rev.* (1958), **111**, 1245.

为激子的结合能很小,它们可能会迅速分解,而后产生自由电子和空穴对。然而在非常低的温度下,光电导应从比激子吸收长波限稍高的频率处开始。在绝缘体中,这曾经是我们推想吸收中的某一部分是由于激子所引起的主要理由。

对于大多数半导体,由于其基本吸收长波限在 1.5 电子伏以下,因此,光电导发生在光谱的红外区域内。这使得禁带宽度小的半导体,如铅盐 PbS , PbSe , PbTe 和金属间化合物 InSb , 可以被用来作为红外探测器。由带到带的跃迁所引起的光电导被称为本征光电导,以区别于由杂质所引起的光电导。本征光电导已在各种物质中被广泛地加以研究了¹⁾。有许多物质,用纯单晶去进行工作是不可能的,很多有用的知识是从蒸发薄膜中得到的。现在知道,这种薄膜中的光电导过程是非常复杂的,以后我们将联系到红外探测器一起来讨论。R. A. Smith²⁾ 在两篇评论性文章中已讨论了红外光电导材料 PbS , PbSe , PbTe 的本征性质; Ge 和 Si 的本征性质已由 E. Burstein, G. S. Picus 和 N. Sclar³⁾ 以及 G. A. Morton, E. E. Hahn 和 M. L. Schultz⁴⁾ 叙述过了。我们以后将要比较详细地讨论某些较重要的光电导材料的性质。

电子-空穴对的产生,在一定情况下会引起光生电压,它出现在横跨被照射的半导体材料的样品上。这一现象是由于材料的不均匀性或表面效应所引起,我们把各种原因的讨论留在以后来进行。

7.5 光磁效应

当一块半导体材料在它的一边用波长稍短于相应于基本吸收

- 1) 例如参看: T. S. Moss, *Photo-conductivity in the Elements* (Butterworth, 1952); 还有 *Atlantic City Photo-conductivity Conference* (John Wiley and Sons, and Chapman and Hall, 1956)。
- 2) *Advances in Physics* (*Phil. Mag. Supplement*) (1953), 2, 321; *Physica* (1954), 20, 910。
- 3) *Proceedings of Atlantic City Photo-conductivity Conference*, p. 353 (John Wiley and Sons, and Chapman and Hall, 1956)。
- 4) 同上, p. 556。

边界的波长的辐射来照射时, 由于高的吸收系数值 ($\alpha \sim 10^4$ 厘米 $^{-1}$), 所以电子-空穴对在表面附近形成。这些载流子将向样品内部扩散, 若平行于照射表面加一磁场, 载流子将向样品相对的两边漂移, 产生一光生电压; 对于不太大的磁场, 光生电压正比于磁场强度。这种效应被称为光磁效应, 它首先被 I. K. Kikoin 和 M. M. Noskov¹⁾ 在 Cu_2O 中观察到, 并由 J. Frenkel²⁾ 加以讨论; 最近, 已在高纯度的 Ge 单晶³⁾ 和其他材料中研究了这一现象。我们把这种效应推迟到在论述电子-空穴对的复合时(参看 § 8.4) 再作进一步讨论。

7.6 自由载流子吸收

当入射辐射的频率不够高, 不足以引起带到带的跃迁或形成激子时, 吸收由晶格振动的激发或者由在单个带中的状态之间的跃迁所引起; 我们将首先论述后一种情况。显然, 对于完全填满的带, 这种跃迁是不可能的。对于导带, 在非简并情况下, 吸收正比于自由电子数, 并且, 正如我们将看到的, 还存在有附加的正比于价带中自由空穴数的吸收。自由载流子的吸收可以用和前面讨论间接跃迁相同的方法来处理, 因为在改变所涉及的初始状态的 k 值的跃迁中, 一个光子的吸收和一个声子的发射或吸收同时被牵涉进去。这样的处理已被很多作者给出来了, 其中包括范绪箴和 M. Becker⁴⁾ 和 J. Bardeen⁵⁾。除了能带属于简并情况(如 p 型 Ge) 以外, 半经典的处理给出了实质上 and 量子理论相同的结果。由于半经典处理更简单, 我们就采用这种方法。在此方法中, 吸收系数

1) *Phys. Z. Sowjet.* (1934), **5**, 586.

2) *Phys. Z. Sowjet.* (1935), **8**, 185.

3) 例如参看 T. S. Moss, L. Pincherle and Alica M. Woodward, *Proc. Phys. Soc. B* (1953), **66**, 743; 还有 P. Aigrain and H. Bulliard, *C. R. Acad. Sci., Paris* (1953), **236**, 595.

4) *Semiconducting Materials* (ed. H. K. Henisch), p. 132 (Butterworth, 1951).

5) *Phys. Rev.* (1950), **79**, 216. 也可参看 H. Y. Fan (范绪箴), *Rep. Progr. Phys.* (1956) (London Physical Society), **19**, 107.

由高频电导率推导出来。

我们现在必须考虑，当有一交变电场施加于半导体时，对于 § 5.3.2 中给出的电导率的处理要作怎样的修改。在一个频率为 $\omega/2\pi$ 且沿 x 方向的电场中，电子的运动方程由下式给出：

$$m^* \dot{v}_x = -e \mathcal{E}_x e^{-i\omega t} \quad (63)$$

（现在 ω 不应与 eB/m^* 相混淆，以后我们将把后者写为 ω_0 ）。相应的解为

$$v_x = v_{x0} + \frac{e \mathcal{E}_x}{i\omega m^*} (1 - e^{-i\omega t}). \quad (64)$$

用 $\frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$ 乘方程(64)的右边，象 § 5.3.3 中所做的那样取平均，若令 $\bar{v}_{x0} = 0$ ，我们得到

$$\bar{v}_x = - \left\{ \frac{e\tau}{m^*(1 + \omega^2\tau^2)} - \frac{ie\omega\tau^2}{m^*(1 + \omega^2\tau^2)} \right\} \mathcal{E}_x, \quad (65)$$

式中 τ 是能量为 E 的电子的弛豫时间。电流密度 J_x 是通过对所有能量 E 的容许值取平均而得到，我们有

$$J_x = \frac{ne^2}{m^*} \left\{ \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right\rangle - i\omega \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \right\rangle \right\} \mathcal{E}_x. \quad (66)$$

代替由式(6)所定义的复数电容率 ϵ^* ，我们可以用方程 $J_x = \sigma^* \mathcal{E}_x$ 来定义一个复数电导率 σ^* 。和式(6)相比较，我们有

$$\sigma^* = i\omega\epsilon_s^* = \sigma + i\omega\epsilon_e, \quad (67)$$

式中，我们把电子对电容率的贡献写成了 ϵ_e 。还存在由于晶格原子的极化以及在极性晶体中由于原子离开它们的平衡位置的运动而引起的贡献，我们将这部分贡献用 ϵ_L 来表示。因此，对于总的电容率 ϵ ，我们有

$$\epsilon = \epsilon_L + \epsilon_e. \quad (68)$$

从方程(66)我们有

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right\rangle \quad (69)$$

$$= \sigma_0 \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right\rangle / \langle \tau \rangle, \quad (70)$$

式中 σ_0 是低频电导率; 我们还有

$$\epsilon = \epsilon_L - \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\rangle \quad (71)$$

$$= \epsilon_L - \sigma_0 \langle \tau \rangle \{ \langle \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) \rangle / \langle \tau \rangle^2 \}. \quad (72)$$

当 $\omega \langle \tau \rangle \ll 1$ 时, 若计算到 ω 的一次项, 我们有 $\sigma = \sigma_0$ 和

$$\epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_L - \sigma_0 \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle, \quad (73)$$

式中 σ_0 和 ϵ_1 分别是电导率和电容率的低频值。我们早已在有关霍耳效应的问题中用过 $\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$ 这个量 (参看 § 3.4), 并且把它写成 r 。因此, 我们有

$$\epsilon_1 = \epsilon_L - r \sigma_0 \langle \tau \rangle. \quad (74)$$

我们注意到, 电子对电容率的一级贡献是负的, 并且不依赖于频率。计入到次一级近似后, 我们有

$$\sigma = \sigma_0 (1 - a \omega^2 \langle \tau \rangle^2), \quad (75)$$

式中

$$a = \langle \tau^3 \rangle / \langle \tau \rangle^3; \quad (76)$$

我们还有

$$\epsilon = \epsilon_1 + b \sigma_0 \omega^2 \langle \tau \rangle^3, \quad (77)$$

式中

$$b = \langle \tau^4 \rangle / \langle \tau \rangle^4. \quad (78)$$

直接测量 $\langle \tau \rangle$ 并由此导出有效质量数值的最早的方法之一是由 T. S. Benedict 和 W. Shockley¹⁾ 提出的。该方法所依靠的是把非常纯净的物质的介电常数 ϵ/ϵ_0 同包含已知载流子数目的样品的介电常数加以比较。开始的实验是用 Ge 进行的, 使用一个在微波范围内的频率。曾经取了一个恒定的弛豫时间 τ , 但这对于观察到的 ϵ 的变化的数量级不应该引起很大的差异。求得作为温度的函数的 τ 值, 对于 n 型 Ge 中的电子为

$$\tau_e = 1.3 \times 10^{-12} (T/300)^{-\frac{3}{2}} \text{ 秒}; \quad (79)$$

对于 p 型 Ge 中的空穴为

$$\tau_h = 7.2 \times 10^{-13} (T/300)^{-2.3} \text{ 秒}. \quad (80)$$

1) *Phys. Rev.* (1953), **89**, 1152; 也可参看 T. S. Benedict, *Phys. Rev.* (1953), **91**, 1565.

求得有效质量为 $m_e^* = 0.6m$ 和 $m_h^* = 0.3m$ 。在作这些测量的时候, Ge 的能带结构还不知道, 取了一个标量的有效质量。这些值, 对于 n 型 Ge 应该相应于“电导”质量 $3(2/M_L + 1/M_T)^{-1}$, 对于 p 型 Ge 应该近似地相应于“重”空穴的质量(参看 § 10.3.1)。只需把上面的方程同对于有非标量有效质量张量的半导体在低频下所导出的方程加以比较, 就可以看出上述关系来。

当 $\omega\langle\tau\rangle \gg 1$ 时, 则出现另一种极端情况。对于 10 微米的波长, $\omega = 2 \times 10^{14}$ 弧度/秒, 如果我们取 $T = 300^\circ\text{K}$, 则由(79)式所给出的 $\omega\tau_e$ 的值为 260。因此, 除了在非常低的温度下可能例外, 该条件显然在近红外区域内成立。利用这一假设, 并以电导率有效质量 m_c 代替 m^* , 我们有

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_c\omega^2} \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle = \frac{g}{\omega^2\langle\tau\rangle^2} \frac{ne^2\langle\tau\rangle}{m_c}, \quad (81)$$

$$= \frac{g\sigma_0}{\omega^2\langle\tau\rangle^2}, \quad (81a)$$

式中

$$g = \langle\tau\rangle \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle, \quad (82)$$

若 τ 具有 $A E^{-s}$ 的形式, 我们有

$$g = \Gamma\left(\frac{5}{2} - s\right) \Gamma\left(\frac{5}{2} + s\right) / \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \right]^2 \quad (82a)$$

[参看 § 3.6 方程(137)]。我们也可以把方程(81)写成下面形式:

$$\sigma/\sigma_0 = g(e^2/\omega^2\mu_c^2)/m_c^2, \quad (83)$$

式中 μ_c 是从直流电导率推导出来的迁移率。利用方程(10), 可以导出吸收系数 α , 我们有

$$\alpha = \sigma_0 g(e^2/\omega^2\mu_c^2)/m_c^2 c \epsilon_0 n, \quad (84)$$

式中 n 是折射率; 也可以把这个式子写成下面形式:

$$\alpha = n\lambda_0^2 g e^3 / 4\pi^2 \epsilon_0 m_c^2 c^3 n \mu_c, \quad (85)$$

上式分子中的 n 是导带中的电子浓度(注意, 不要和分母中和其他地方出现的折射率 n 相混淆! ——译者注)。我们看到, 吸收系数 α 正比于自由载流子数 n 和自由空间中的波长 λ_0 的平方, 反比于

电导迁移率, 对于很多半导体而言, 通过在波长大于基本吸收边界的红外区域内测量它们的自由载流子吸收, 证实了公式(85). 在图 7.1 中的吸收曲线的极小值, 是由于随波长而减小的基本吸收同按照 λ^2 而增加的自由载流子吸收相结合而引起的; 在极小值处的吸收数值随着自由载流子数目的增加而增加. 一个值得注意的例外是 p 型 Ge, 我们把它留在以后来讨论. 对于 n 型 Ge, 一度曾认为方程(85)所给出的吸收过小, 大约小 100 倍¹⁾; 这是在 Ge 的能带结构被说明以前或者说在用迴旋共振实验去确定有效质量以前的事情; 对于 n 型 Ge, 因子 $g(m/m_e)^2$ 大约为 70, 从而使得公式(85)同实验相一致. 倘若从电极处注入载流子(参看 § 8.5.3)或者用光注入(用光产生电子-空穴对)来人为地增加载流子浓度, 则由电子和空穴所引起的吸收被证明是累加起来的. 空穴的吸收系数也是由含有 g , m_e 和 μ_e 相应数值的公式(85)所给出.

倘若 $\omega\langle\tau\rangle \ll 1$, 对于吸收系数我们有

$$\alpha = \sigma_0 \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}} / \epsilon_0 c, \quad (86)$$

$$= 375 (\epsilon_0/\epsilon_1)^{\frac{1}{2}} \sigma_0 \text{ 米}^{-1}, \quad (86a)$$

这里 σ_0 是用欧姆⁻¹·米⁻¹来表示的(或者, 如果 σ 用欧姆⁻¹·厘米⁻¹来表示, α 就用厘米⁻¹来表示). 这一公式已被 A. F. Gibson²⁾ 在高达 39 千兆周/秒的频率下 ($\lambda_0 = 8.3$ 毫米)加以证实了.

对于具有数量级为 0.1 欧姆⁻¹·厘米⁻¹的电导率和数量级为 10 的高介电常数的材料而言, 电子对介电常数的贡献是很小的. 例如, 若 $\langle\tau\rangle = 10^{-12}$ 秒, 我们有 $\epsilon_e/\epsilon_0 \approx 1$; 然而, 对于电导率较高的材料, ϵ 可以变成负的. 如果我们有高电导率的材料, 则 $|\epsilon_e| \gg \epsilon_L$, 我们近似地有

$$\epsilon = -r\sigma_0\langle\tau\rangle. \quad (87)$$

复数电容率 ϵ^* 则由下式给出:

- 1) 例如参看 M. Becker 和 H. Y. Fan (范绪筠), *Semiconducting Materials* (ed. H. K. Henisch), p. 132 (Butterworth, 1951); A. F. Gibson, *Proc. Phys. Soc. B* (1953), **66**, 588.
- 2) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 488.

$$\epsilon^* = -\sigma_0 \tau \langle \tau \rangle - i\sigma_0 / \omega. \quad (88)$$

利用 n 和 k , 我们则有

$$n^2(1 - k^2) = -\sigma_0 \tau \langle \tau \rangle / \epsilon_0, \quad (89)$$

$$2n^2 k = \sigma_0 / \omega \epsilon_0. \quad (90)$$

从这些式子我们得到一个关于 k 的方程, 即

$$\frac{2k}{k^2 - 1} = \frac{1}{\tau \langle \tau \rangle \omega}. \quad (91)$$

我们假设 $\omega \langle \tau \rangle \ll 1$, 则 $k \approx 1$. 这给出 n 的值为

$$n = (\sigma_0 / 2\omega \epsilon_0)^{\frac{1}{2}}, \quad (92)$$

而吸收系数为

$$\alpha = (2\sigma_0 \omega / \epsilon_0 c^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (93)$$

在这种条件下的材料, 其行为如金属, 有熟知的趋肤效应存在, 辐射透入的深度反比于频率的 $1/2$ 次方和电导率的 $1/2$ 次方.

对于 p 型 Ge, 不服从自由载流子吸收的 λ^2 的变化规律, 在 2 微米与 10 微米之间的一个很明显的结构已被 H. Briggs 和 R. C. Fletcher¹⁾ 以及 W. Kaiser, R. J. Collins 和范绪筌²⁾ 观察到了. 在这种情况下, 吸收系数比同等纯度的 n 型 Ge 的大约大 10 倍. 考虑到构成 Ge 的价带的各个重迭带之间的跃迁, A. H. Kahn³⁾ 已能够详细地说明观察到了的结构. 所涉及的跃迁的类型在图 7.11 中表示出来了. 该图也表示出了 Ge 的价带结构; 我们相信, Ge 的价带包括两个在 $k = 0$ 处简并的接近于“球面”的带, 和另一个与

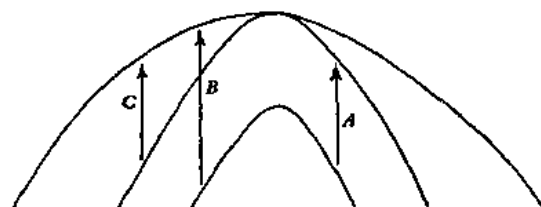


图 7.11 重迭带之间的跃迁

1) *Phys. Rev.* (1952), **87**, 1130; 同前 (1953), **91**, 1342.

2) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 230; 同前 (1953), **91**, 1380.

3) *Phys. Rev.* (1955), **97**, 1647.

它们分裂开的带。若裂距取为等于 0.28 电子伏，则与吸收测量相一致。对于 *p* 型 Si，未观察到类似的精细结构，它很好地服从 λ^2 的规律¹⁾。在这种情况下，能带的裂距被认为是更小一些 (~ 0.05 电子伏)，但是，没有由于各带之间的跃迁而引起的结构出现是意想不到的。

7.7 等离子体共振

当条件 $\omega\langle\tau\rangle \gg 1$ 满足时，电容率 ϵ 由下式表示：

$$\epsilon = \epsilon_L - \frac{ne^2}{m_e\omega^2}, \quad (94)$$

这里 n 是电子密度；电导率 σ 由式(83)来表示。 $\epsilon = 0$ 的情形是特别有意义的，因为这时折射率 $n = 0$ ，并且衰减常数为无穷。发生这种情况的频率 ω_p 由下式给出：

$$\omega_p = e(n/m_e\epsilon_L)^{\frac{1}{2}}, \quad (95)$$

ω_p 被称为等离子体频率；它是这样一个频率：在该频率下，电子和正离子的无阻尼的等离子体能够作为一个整体而振荡。当 $\omega\langle\tau\rangle$ 不很大时，共振既不是很尖锐的，吸收系数也不是无限大的。从方程(71)和(73)很容易证明，共振不是非常尖锐的，除非在共振时 $\omega\langle\tau\rangle$ 很明显地大于 1，比如说 $\omega\langle\tau\rangle \sim 10$ 。

7.8 磁场中的高频效应

当磁场存在时，我们必须看看电导率的方程在高频下需要作些什么修改。当 $\omega\langle\tau\rangle \ll 1$ 时，弱场霍耳系数的公式是不变的。H. E. M. Barlow²⁾ 在高达 10 千兆周/秒的频率下测量了 Ge 的霍耳系数，发现了实际上与直流测量相同的数值。

为了得到在磁场中电子的运动方程，我们分两步进行是比较

1) 范绪筠, M. L. Shepherd and W. Spitzer, *Proceedings of Atlantic City Photo-conductivity Conference*, p. 184 (John Wiley and Sons, and Chapman and Hall, 1956)。

2) *Proc. Instn. Elect. Engrs* (1954), **102B**, 179, 186; 同前 (1957), **104C**, 35。

简单的。在磁场不存在时，对各种碰撞时间取平均后的电子的运动方程可写成下面形式：

$$m^* \frac{d\bar{v}_x}{dt} + m^* \frac{\bar{v}_x}{\tau} = -e\mathcal{E}_x. \quad (96)$$

对于稳定的场，上式是完全有效的，我们得到稳定状态的解为

$$\bar{v}_x = -(e\mathcal{E}_x/m^*)\tau. \quad (97)$$

对于交变场，我们有

$$\bar{v}_x = -\frac{\tau e\mathcal{E}_x}{m^*(1+i\omega\tau)}. \quad (98)$$

上式与式(65)是严格等价的，于是，我们可以对作为能量 E 的函数的 τ 的各种数值取平均。当我们有一沿 z 方向的磁场时，对于在 (x, y) 平面内的运动，相当于式(96)的方程为

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\bar{v}_x}{dt} + \frac{\bar{v}_x}{\tau} &= -\frac{e}{m^*}\mathcal{E}_x - \omega_0\bar{v}_y, \\ \frac{d\bar{v}_y}{dt} + \frac{\bar{v}_y}{\tau} &= -\frac{e}{m^*}\mathcal{E}_y + \omega_0\bar{v}_x, \end{aligned} \right\} \quad (99)$$

式中 $\omega_0 = eB/m^*$ ，我们现在可以利用这些方程去求出 $\bar{v}_x$ 和 $\bar{v}_y$ 。

7.8.1 回旋共振

我们利用方程(99)去处理我们在 § 2.5 中早已讨论过的、没有计入弛豫效应的回旋共振。如果我们考虑一个圆偏振的电场，处理是比较简单的。对于右旋圆偏振，我们有

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{E}_x &= \mathcal{E} \cos \omega t, \\ \mathcal{E}_y &= \mathcal{E} \sin \omega t, \end{aligned} \right\} \quad (100)$$

用 i 乘方程(99)的第二个式子，并与第一式相加，我们有

$$\frac{d}{dt}(\bar{v}_x + i\bar{v}_y) + \left(\frac{1}{\tau} - i\omega_0\right)(\bar{v}_x + i\bar{v}_y) = -\frac{e\mathcal{E}}{m^*}e^{i\omega t}. \quad (101)$$

相应于受迫振荡的方程(101)的解为

$$(\bar{v}_x + i\bar{v}_y) = -\frac{\tau e(\mathcal{E}_x + i\mathcal{E}_y)/m^*}{1 + i(\omega - \omega_0)\tau}. \quad (102)$$

所以平均速度与外场的位相不同，除非 $\omega = \omega_0$ 。和方程(65)，

(69), (71)相比较, 我们看出

$$\sigma_r = \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} \right\rangle, \quad (103)$$

$$\epsilon_r = \epsilon_L - \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} \right\rangle; \quad (104)$$

对于左旋圆偏振, 我们类似地有

$$\sigma_l = \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega + \omega_0)^2 \tau^2} \right\rangle, \quad (105)$$

$$\epsilon_l = \epsilon_L - \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau^2}{1 + (\omega + \omega_0)^2 \tau^2} \right\rangle. \quad (106)$$

倘若 $\omega_0 \langle \tau \rangle = B \mu_c \gg 1$, 则当 $\omega = \omega_0 = eB/m^*$ 时, 对于右旋圆偏振, 我们显然有一尖锐的共振。这就是在 § 2.5 中早已讨论过了的迴旋共振。倘若 $\omega_0 \langle \tau \rangle \gg 1$, 则在共振时 σ 的值等于其直流数值, 而在两边则下降到很低的数值。所以在接近共振时吸收系数有一显著的增加; 共振宽度为 $1/\langle \tau \rangle$ 弧度/秒的数量级, 如果不满足 $\omega_0 \langle \tau \rangle \gg 1$, 共振就是很平坦的。由于对于数量级为 0.1 韦伯/米² (10^3 高斯) 的场 ω_0 进入微波范围 (对于 $m^* = m$, $\omega/2\pi = 2.8$ 千兆周/秒), τ 就必须要比 10^{-10} 秒稍大一些; 这一要求仅只在低温下对于纯的单晶才能够达到。尖锐的共振的条件 $\omega_0 \langle \tau \rangle \gg 1$ 是很容易了解的, 它就是粒子在碰撞之前可以绕其周期性轨道运动多次的条件, 而碰撞使其与激发场的位相不同。当粒子维持同位相时, 它可以由交变场取得能量。共振频率仅与有效质量 m^* , 电子电荷和磁感应强度 B 有关。因此, 我们有了一种直接测量 m^* 的方法。我们已经论述了有效质量为标量的简单情形。后面, 我们将要推广到有效质量具有较一般的张量形式的情形。

我们可以注意到, 仅只右旋圆偏振产生共振, 而左旋圆偏振不产生共振。这两种偏振的电容率的不同, 导致两个稍微不同的折射率 n^+ 和 n^- 。这就引起了入射在晶体上的平面偏振辐射的偏振平面的法拉第旋转, 并且在 Ge 中, 在微波频率下已被 R. R. Rau 和 M. E. Caspari¹⁾ 观察到了。上面对电子作了计算, 对于正空

1) *Phys. Rev.* (1955), **100**, 632.

穴, 必须用 $-\omega_0$ 代替 ω_0 , 于是, 我们就得到左旋圆偏振的共振. 这种现象已被用来鉴别同特定共振相联系的载流子的符号. 观察共振吸收的另一个条件, 是交流场必须能够透入到样品的内部, 也就是吸收系数 α 在工作频率下不应该太高, 这个条件早已讨论过了.

至今, 迴旋共振现象仅对于半导体 InSb, Si 和 Ge 在微波频率范围内观察到了. 利用很高的磁场, 在远红外区, 这种现象已在 InSb 中被 E. Burstein, G. S. Picus 和 H. A. Gebbie¹⁾ 观察到了, 并且也在 InSb 和 InAs 中被 R. J. Keyes, S. Zwerdling, S. Foner, H. H. Kolm 和 B. Lax²⁾ 观察到了. Ge 和 Si 的迴旋共振已被详细地研究过了. 结果这两种半导体在极值附近的能带结构完全被确定下来.

当我们有许多个封闭的等能面时, 例如对于 n 型 Ge, 电子的运动方程变得非常复杂. 幸而, 每个等能面可以独立地加以处理, 因为除磁场沿一定方向以外, 对于每个等能面而言, 共振将在不同的频率下发生. 为了得到共振频率, 我们可以假设 $\langle \tau \rangle$ 为无穷大, 并且只去寻找在静磁场中电子和空穴周期性运动的条件; 其迴旋频率也就是共振频率. 让我们取 x, y, z 轴沿着等能椭球面之一的主轴方向上, 有效质量的主值为 m_1, m_2, m_3 . 在一恒定的磁场中, 电子的运动方程为

$$\left. \begin{aligned} m_1 \frac{dv_x}{dt} &= -eB_x v_y + eB_y v_z, \\ m_2 \frac{dv_y}{dt} &= -eB_x v_z + eB_z v_x, \\ m_3 \frac{dv_z}{dt} &= -eB_y v_x + eB_x v_y. \end{aligned} \right\} \quad (107)$$

式中 B_x, B_y, B_z 为磁感应强度在这些轴上的分量. 对于在封闭轨道中频率为 $\omega/2\pi$ 的周期性运动, 我们可以取 v_x, v_y, v_z 每个都正比于 $e^{i\omega t}$. 代入到方程(107), 我们得到 v_x, v_y, v_z 的三个齐次

1) *Phys. Rev.* (1956), **103**, 825.

2) *Phys. Rev.* (1956), **104**, 1804.

方程。仅当 v_x, v_y, v_z 的系数行列式为零时，它们才有非零解，这时有两个解：

$$\omega = 0, \quad (108)$$

或者

$$\omega^2 = \frac{e^2}{m_1 m_2 m_3} \{m_1 B_x^2 + m_2 B_y^2 + m_3 B_z^2\}. \quad (109)$$

对于第一个解，我们有 $v_x:v_y:v_z = B_x:B_y:B_z$ ，这表示沿平行于磁场方向上的匀速运动。当磁场方向沿着等能椭球面的主轴之一时，我们有

$$\left. \begin{aligned} \omega &= \omega_1 = \frac{eB}{(m_2 m_3)^{\frac{1}{2}}}, \\ \omega &= \omega_2 = \frac{eB}{(m_1 m_3)^{\frac{1}{2}}}, \\ \omega &= \omega_3 = \frac{eB}{(m_2 m_1)^{\frac{1}{2}}}. \end{aligned} \right\} \quad (110)$$

若磁场相对于主轴的方向余弦为 (l, m, n) ，我们有

$$\omega = \{l^2 \omega_1^2 + m^2 \omega_2^2 + n^2 \omega_3^2\}^{\frac{1}{2}}. \quad (111)$$

已用这种方法研究过 Ge 和 Si 的导带，并且发现共振频率与 $m_2 = m_3$ 时的(111)形式的公式很一致。曾发现，这些物质的价带行为近似地好象它们具有球形等能面，并且有两种质量的空穴存在。然而，由于在 $k = 0$ 处两个简并能带的相互作用，所以有很复杂的能带形状；在 § 10.1.3 中给出了实际结构的详细情况。

为了能够计算出共振曲线的形式，就需要有比较精确的近似¹⁾。J. M. Luttinger²⁾ 已利用量子力学把迴旋共振作为两个能级之间的跃迁而对其进行了论述；L. Gold, W. M. Bullis 和 R. A. Campbell³⁾ 利用依赖于能量的弛豫时间对“多能谷”情形作了透彻

1) 例如参看 J. M. Luttinger and R. R. Goodinan, *Phys. Rev.* (1955), **100**, 673.

2) *Phys. Rev.* (1956), **102**, 1030.

3) *Phys. Rev.* (1956), **103**, 1250.

地分析, 而 H. J. Zeiger, B. Lax 和 R. N. Dexter¹⁾ 论述了如象在 p 型 Si 和 p 型 Ge 中所发现的扭曲等能面的情形。

7.9 磁量子化

我们在前面已经指出, 当 $\omega_0\langle\tau\rangle \gg 1$ 时, 我们曾经给出的关于在强磁场中电子运动的论述预期将不再适用; 条件 $\omega_0\langle\tau\rangle \gg 1$ 也可以用 $B\mu \gg 1$ 的形式来表示。在这种情况下, 我们应该预料到电子是在周期性轨道中运动, 因此是量子化的。这也正好是迴旋共振应该被观察到的条件。幸而, 对于共振频率而言, 运动的量子化引导出和 § 7.8 中的半经典论述相同的数值; 这可以用如下的初等方法来证明。一个在半径为 r 的圆轨道上以周期 $2\pi/\omega_0$ 而运动的电子具有角动量 $m^*r^2\omega_0$, 这里 $\omega_0 = eB/m^*$; 而按照初等的量子理论, 角动量应等于 $n\hbar$, 这里 n 是大于或者等于 1 的整数; 于是, 我们有

$$r^2 = n\hbar/m^*\omega_0. \quad (112)$$

电子的动能 E 由下式给出:

$$E = \frac{1}{2} m^* r^2 \omega_0^2 = \frac{1}{2} n\hbar\omega_0, \quad (113)$$

因此, 导带中的最低能量现在不再等于零, 而是 $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$; 所以, 导带底被升高, 升高的大小正比于磁场。朗道²⁾所作的纯量子力学处理证明, 对于自由电子, 只有 n 的奇数值是许可的; 因此, 容许能级由下式给出:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0, \quad (114)$$

现在, 式中 n 是任意整数, 这些能级通常被称为朗道能级。若磁场指向 z 轴方向, 则量子化仅涉及 x 和 y 方向上的运动, 粒子平行于 z 轴的运动是自由的。导带中电子的能量则由下式给出:

1) *Phys. Rev.* (1957), **105**, 495.

2) *Z. Phys.* (1930), **64**, 629.

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 + (\hbar^2/2m^*)k_z^2. \quad (115)$$

在量子数 n 和 $(n+1)$ 两个能级之间的跃迁, 可以利用具有量子能量 $\hbar\omega_0$ 的辐射来激发, 因而频率为 $\omega_0/2\pi$; 这正好就是回旋频率。

7.9.1 磁场引起的能带移动

当 m_e 很小的时候 ω_0 很大, 这时导带底位置的移动将很大。对于 InSb, 其 $m_e = 0.013m$, 若 $B = 1$ 韦伯/米², 导带底的移动则相当于 3.85×10^{-3} 电子伏。对于价带, 由于 m_h 的值更大一些, 由空穴所引起的类似的移动就更小。这种效应在 InSb 中已被 E. Burstein, G. S. Picus, H. A. Gebbie 和 F. Blatt¹⁾ 观察到了, 因为当施加一个高达差不多 6 韦伯/米² 的磁感应强度时, 基本吸收边界发生了移动。这一效应, 也在 InSb 和 InAs 中被 S. Zwerdling, R. J. Keyes, S. Foner, H. H. Kolm 和 B. Lax²⁾ 利用 B 的值高达 25 韦伯/米² 的脉冲磁场观察到了。所发现的移动的值, 在强场下稍低于由式(114)所预期的值; 这似乎表示, 电子的有效质量随能量的增加而增加。

7.9.2 振荡磁吸收效应

由于在强磁场下载流子的能级有压缩成窄带的趋势, 在吸收光谱中出现一定的结构应该是预料得到的。如果不是由于在 z 方向上的运动而引起能量的扩展, 预期应该有线状谱; 然而实际上, 光谱却变宽成为一系列的极大值和极小值。预料这种效应最容易在直接跃迁中观察到, 因为在间接跃迁中, 能级的聚集 (bunching) 效应有被在声子中间的动量分布所掩盖的趋势。S. Zwerdling 和 B. Lax³⁾ 使用非常薄的单晶样品, 已在 Ge 的由价带到导带的直接跃迁中观察到了这种效应(参看 § 7.2.2), 并且称之为振荡的磁吸

1) *Phys. Rev.* (1956), **103**, 826.

2) *Phys. Rev.* (1956), **104**, 1805.

3) *Phys. Rev.* (1957), **106**, 51. 也可参看 S. Zwerdling, B. Lax and Laura M. Roth, *Phys. Rev.* (1958), **108**, 1402.

收效应。用这种方法所得到的吸收曲线之一如图 7.12 所示。在磁场中能级的聚集效应也引起如象在金属中已观察到的德哈斯-范阿芬 (de Hass-van Alphen) 效应¹⁾。这种效应至今还没有在半导体中观察到过。

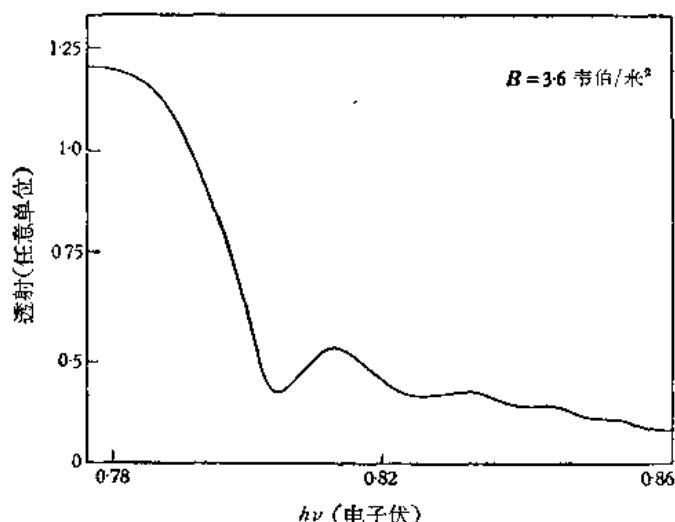


图 7.12 在 Ge 中的振荡磁吸收 (根据 S. Zwerdling and B. Lax, *Phys. Rev.* (1957), **106**, 51)

通过画出吸收极大值的位置变化作为磁场的函数图, Zwerdling 等人已能获得 Ge 的在 $k = 0$ 处的能带间隙的非常精确的值。在 $T = 300^\circ\text{K}$ 时, 所得到的数值为 0.803 ± 0.001 电子伏; 由此给出 E_0 的值为 0.14 电子伏, E_0 为在 $k = 0$ 处导带超过它的最小值的能量。在 Ge 中由轻空穴所引起的精细结构也已经被观察到了。

7.10 杂质吸收

杂质中心的各种光跃迁可以由适当频率的入射辐射所诱导, 而引起吸收光谱。若 E_1 是在导带下面的一个杂质能级的深度, 于是, 若 $h\nu > E_1$, 则由于电子从杂质中心到导带的激发而引起连续

1) 例如参看 D. Shoenberg, *Phil. Trans. A* (1952), **245**, 1; 也可参看 *Progr. Low. Temp. Phys.* **2**, 226 (North Holland Publ. Co., 1957)。

吸收;若 E_i 比较小,则只在低温下当大部分杂质中心未被电离时,才能够观察到这种吸收。类似地,电子可以被激发到接近于价带的、未电离的受主中心上。正如我们在 § 3.3.1 中看到的,杂质中心具有激发态,在 Ge 和 Si 中的 III 族和 V 族杂质有一系列的类氢能级。从杂质中心的基态到激发态的激发,可以引起线状吸收谱。在大多数半导体中,多数的施主和受主状态很接近于导带和价带,因此,相应于这些过程的吸收出现在远红外区域内;例如在 Ge 中, V 族施主的基态在导带下大约 0.01 电子伏的地方,电离极限大约在 100 微米处。然而对于 Si, V 族施主的基态在导带下大约 0.05 电子伏的地方,所以吸收出现在光谱的更近一些的区域內。在研究 Si 中杂质的光吸收以及把测量结果同理论相比较方面,已作了许多工作。至少,关于这方面工作的三篇内容很丰富的总结文章是有价值的¹⁾。

范绪筠和 M. Becker²⁾, E. Burstein, J. J. Oberly, J. W. Davisson 和 B. V. Henvis³⁾, 以及 B. V. Rollin 和 E. L. Simmons⁴⁾ 在液态氮和液态氢的温度下所进行的观测,证明了在 Ge 和 Si 中光电导可以作为杂质光电离的结果而产生。在 Si 中,由于杂质能级的光电离和激发而引起的吸收,最先由 E. Burstein, E. E. Bell, J. W. Davisson 和 M. Lax⁵⁾ 观察到;对于在 Si 中的 Al 杂质中心,一条典型的吸收曲线由图 7.13 所表示,图中,在由杂质中心光电离所引起的连续吸收开始之前,由于从基态的激发而引起的三条吸收线是明显的。H. J. Hrostowski 和 R. H. Kaiser⁶⁾ 最近的工

1) E. Burstein and P. H. Egli, *Advances in Electronics and Electron Physics*, **7**, 1 (Academic Press Inc., New York, 1955); E. Burstein, G. S. Picus and N. Sclar, *Proceedings of Atlantic City Photo-conductivity Conference*, p. 353 (John Wiley and Sons; Chapman and Hall, 1956); W. Kohn, *Solid State Physics*, **5**, 257 (Academic Press Inc., New York, 1957).

2) *Phys. Rev.* (1950), **78**, 178.

3) *Phys. Rev.* (1951), **82**, 764.

4) *Proc. Phys. Soc. B* (1952), **65**, 995.

5) *J. Phys. Chem.* (1953), **57**, 849.

6) *Bull. Amer. Phys. Soc.* (1955), **2**, 66.

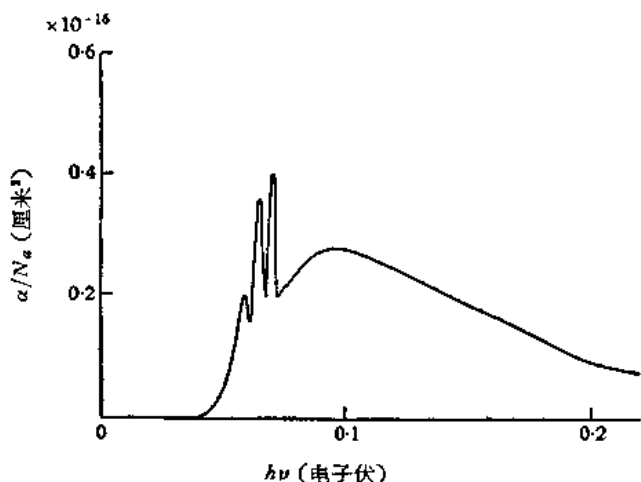


图 7.13 在 Si 中的 Al 杂质中心所引起的吸收 [根据 E. Burstein and P. H. Egli, *Advances in Electronics and Electronic Physics* (1955), 7, 1]

作证明, 有不少于七个由 B 的受主状态所引起的激发能级存在。对于激发态, 特别是施主杂质的激发态, 激发能级的位置和基于简单氢模型理论所预言的位置是非常一致的, 正如从第 240 页上的数据 (由 Harvey Brooks 所引用, *Advances in Electronics and Electronic Physics* (1955), 7, 85) 将会看到的那样。对于基态, 和预言的数值之间的一致性不是这样好, 因为预料对于不同的杂质是没有变化的, 可是却有很大变化。这是不足为奇的, 因为由杂质所引起的库仑场一直到其中心还适合的假设是不成立的, 而这对于基态的影响要比对于激发态的更大, 因为基态的轨道比较小。例如 B 在 Si 中的受主能级, 是在价带上 0.045 电子伏处, 然而 In 的却在价带上 0.16 电子伏处。由一些深能级所引起的光电导已在掺有杂质 Au 和 Cu 的 Ge 中观察到了¹⁾; 金的能级相应于一个在价带上 0.15 电子伏的受主能级, 和一个在导带下 0.2 电子伏的施主能级²⁾。已经观察到的各种杂质能级在 § 10.1.8 中列成了表。

1) 例如参看 W. W. Tyler, R. Newman and H. H. Woodbury, *Phys. Rev.* (1955), 98, 461.

2) W. C. Dunlap, *Phys. Rev.* (1955), 97, 614.

状态	理 论* (电子伏)	B (电子伏)
1s	0.0460	0.0460
2p	0.0115	0.0116
3p	0.0051	0.0062
4p	0.0029	0.0029

(氢模型, $m^* = 0.45 m$)

杂质吸收也应该发生在相应于从价带到接近于导带的空施主能级的跃迁中;类似地,从被电子占据的受主能级的激发也应引起吸收,这应该刚好在基本吸收边界的长波方面,由这种原因所引起的吸收,除非杂质浓度很高,一般都非常弱,并且通常都被自由载流子的吸收所掩盖。确定基本吸收边界形状的实验,通常都是利用可能达到的最高纯度的晶体去进行,使这类吸收观察不到。对于稍微深些的施主能级,杂质吸收和基本吸收就会很好的分离开来,并且施主杂质空着的机会也较小。应该注意到,这种吸收光谱具有线状谱的形式,各谱线的位置近似地同对于激子光谱所预期的位置相同,有些曾经被解释为激子光谱的吸收谱,可能是由于具有一系列氢能级的杂质所引起的。

7.10.1 杂质的自旋共振

如果有被单个电子所占据的杂质中心,则去观察由于交变磁场使自旋反转方向所引起的顺磁自旋共振现象,在原则上是可能的。由于电子的自旋,杂质能级将具有被磁场分裂成两个分离能级的能量状态,其裂距为 $\mu g B$; 这里 μ 是电子的磁矩(在 MKS 单位中等于 $e\hbar/2m$), B 是磁感应强度, g 是一个很接近于 2 的因子;由于与晶场的相互作用, g 与 2 稍有差别,两个状态之间的能量差 δE 可表示成下面形式:

$$\delta E = g e \hbar B / 2m = (g/2) \hbar \omega_c, \quad (116)$$

式中 ω_c 是自由电子的迴旋频率(若 $B = 1$ 韦伯/米², 则 $\omega_c = 28$ 千兆周/秒)。如果 $B \approx 0.1$ 韦伯/米², 则由这种类型的跃迁所引起的吸收,发生在光谱的微波范围内;这种吸收非常弱,但吸收线却是很尖锐的,把样品放在共振腔中就可以观察到。

对于 Si 中的施主状态,自旋共振已被 R. C. Fletcher 等¹⁾和其他一些人²⁾观察到了;至今,对于 Si 中的受主状态或者 Ge 中的施主或受主状态,似乎还没有观察到过自旋共振现象,对于这方面的研究,可能会引导出关于杂质能级的很有价值的知识;的确,吸收线不是单一的,而是显示出有意义的精细结构,对于它的研究,应该会给出有关晶格中近邻原子对杂质能级的影响的知识。

7.11 晶格吸收

由晶格振动的激发而引起的吸收一般比较小,除非存在有强的残余射线吸收。强的残余射线吸收仅在极性晶体中才发生。关于 Ge 和 Si 的晶格吸收,已作了许多工作,这已由范绪筠³⁾所总结;而在非极性晶体中的这种吸收的理论,则已被 M. Lax 和 B. Burstein⁴⁾讨论过。对于 Si,已在 7 至 18 微米之间观察到各种吸收峰。出现在 9.1 微米处的一个比较强一些的吸收峰,一度认为它是由晶格吸收所引起,现在才知道它是由于包含在晶体中的氧所引起的⁵⁾。对于 Ge,各种吸收峰出现在 15 至 30 微米之间;对于 InSb,有两个强的吸收峰,一个接近于 28 微米,一个接近于 52 微米⁶⁾。这些结果与特定的晶格振动模式之间的一一对应关系至今还是不肯定的。至今,对于禁带宽度小的极性半导体,在残余射线频率的确定方面所作的工作还非常少。

7.12 半导体的红外发射

相应于我们所讨论过的各种类型的吸收,也应该有红外发射;

- 1) R. C. Fletcher, W. A. Yager, G. L. Pearson, A. N. Holden, W. T. Read and F. R. Merritt, *Phys. Rev.* (1954), **94**, 1392; R. C. Fletcher, W. A. Yager, G. L. Pearson and F. R. Merritt, 同前 (1954), **95**, 844.
- 2) 例如参看 A. Honig and A. F. Kip, *Phys. Rev.* (1954), **95**, 1686; A. Honig, 同前 (1954), **96**, 234; G. Fcher, 同前 (1956), **103**, 834.
- 3) *Rep. Progr. Phys.* (London Physical Society) (1956), **19**, 107.
- 4) *Phys. Rev.* (1955), **97**, 39.
- 5) H. J. Hrostowski and R. H. Kaiser, *Phys. Rev.* (1957), **107**, 966.
- 6) W. Spitzer 和范绪筠, *Phys. Rev.* (1955), **99**, 1891.

仅在由带到带的跃迁所引起的很强的吸收的情况下,其相应的发射才可能强到足以被观察到的程度。在具有大的禁带宽度的材料中,如在 CdS 以及其他许多被称为磷光体这一类材料中,由杂质中心所引起的光发射是很普遍的。但是,这类材料很难归类于典型的半导体,我们这里就不对它们进行讨论。与基本吸收边界相联系的发射,已被 L. N. Galkin 和 N. V. Korolev¹⁾ 以及 G. F. J. Garlick 和 M. J. Dumbleton²⁾ 从 PbS 中观察到了。InSb 的类似的发射,已由 T. S. Moss³⁾ 报告过。

关于这种类型的辐射的最广泛的实验,有由 J. R. Haynes 和 H. B. Briggs⁴⁾ 所做的工作。这类辐射表示,由于电子从导带中的状态到满带中的空状态的跃迁,从而引起电子和空穴的复合。在这些实验中, Si 和 Ge 的红外发射,在靠近相应于基本吸收边界的波长处被观察到了。Ge 的辐射也被 J. B. Gunn⁵⁾ 和 R. Newman⁶⁾ 观察到了。在 J. R. Haynes⁷⁾ 后来所做的采用比较高的光谱分辨本领的实验里,在波长 1.75 和 1.52 微米的地方观察到了两个发射峰。它们相应于 0.685 和 0.790 电子伏的能量,并且被解释为是由于从导带最小值的间接跃迁和从 $k = 0$ 处的次极小值的直接跃迁所引起。J. R. Haynes, M. Lax 和 W. Flood⁸⁾ 最近对于 Si 所作的测量,显示出了许多发射峰,它们与涉及到光学声子和声学声子的发射和吸收的间接跃迁相对应,这种跃迁已经在吸收中观察到了(参看 § 7.2.3)。

1) *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.* (1953), **92**, 529.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1954), **67**, 442.

3) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 133 (London Physical Society).

4) *Phys. Rev.* (1952), **86**, 647.

5) *Proc. Phys. Soc. B* (1953), **66**, 330.

6) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 1313.

7) *Phys. Rev.* (1955), **98**, 1866.

8) 在下列会议上报告过: American Physical Society's Spring Conference, January 1958, and London Physical Society's Summer Conference, May 1958.

第八章 电子和正空穴的扩散

8.1 非均匀半导体

在第四章中我们讨论了均匀半导体中的平衡条件, 现在我们必须将这一处理推广到包括非均匀的材料. 这种非均匀材料的主要形式, 是其中有由杂质浓度不同的部分所构成的“结”, 在半导体技术中占有重要的地位. 在非均匀半导体中, 电子浓度 n 和空穴浓度 p 随位置而改变, 因而是位置坐标 (x, y, z) 的函数. 在平衡时, 我们可以定义一个在整个材料内保持恒定的费米能级; 这是由于费米能量和热力学势之间有一定的关系(见 § 4.1), 而在恒定压强下, 平衡条件是热力学势保持恒定.

因为电子和空穴的浓度随坐标 (x, y, z) 而改变, 所以就会有电子和空穴的扩散电流. 在单位时间内沿 x 方向通过单位横截面积的电子数 n_x^d 可由浓度梯度 $\frac{\partial n}{\partial x}$ 表示为下式:

$$n_x^d = -D_e \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (1)$$

量 D_e 称为电子扩散系数. 由扩散而产生的电子电流密度 J_{ex}^d 于是由下列方程给出:

$$J_{ex}^d = eD_e \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (2)$$

同样可定义空穴扩散系数 D_h ; 在单位时间内沿 x 方向通过单位截面积的空穴数是

$$p_x^d = -D_h \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (3)$$

由扩散而产生的空穴电流密度 J_{hx}^d 由下式给出:

$$J_{hx}^d = -eD_h \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (4)$$

在平衡情况下,显然不能有电流(不管是电子电流还是空穴电流),因此在非均匀材料中必然存在着一个静电场以抵消扩散电流。在一般情况下来计算这个电场的值是很复杂的,但在若干特殊情况下的解却是不难得到的,这将在下面讨论。方程(1)–(4)可以写成矢量形式,这样可给出任何方向的扩散电流。因此,总的电子电流密度是传导电流(或漂移电流)加上扩散电流:

$$\mathbf{J}_e = ne\mu_e \mathcal{E} + eD_e \nabla n, \quad (5)$$

同样,总的空穴电流是

$$\mathbf{J}_h = pe\mu_h \mathcal{E} - eD_h \nabla p. \quad (6)$$

总电流则等于

$$\mathbf{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\mathcal{E} + e(D_e \nabla n - D_h \nabla p). \quad (7)$$

在这里来考察一下为什么扩散电流在半导体中很重要而在金属中则不重要,是很有益的。理由是,在半导体中 n 和 p 可以显著地变化而不改变总的电荷密度。在下面我们看到,任何电荷密度的改变必然随之而产生一个大的电场,这是泊松方程的一个自然结果。可是在金属中,电子密度基本上是恒定的。

8.2 爱因斯坦关系

在平衡时,电子电流密度必须等于零。设取电场方向为 x 方向,则必须有

$$n\mu_e \mathcal{E}_x = -D_e \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (8)$$

如令 ϕ 为静电势,则有

$$\mathcal{E}_x = -\frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (9)$$

一个电子的势能则为 $-e\phi$ 。对于非简并情况,电子浓度 n 遵从玻耳兹曼方程,因而

$$n = \text{const.} \times \exp[e\phi/kT], \quad (10)$$

从而

$$\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{e}{kT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (11)$$

将 $\mathcal{E}_x$ 及 $\frac{\partial n}{\partial x}$ 代入方程(8), 则得

$$D_e = (kT/e)\mu_e \quad (12)$$

这个方程叫做爱因斯坦关系, 它以电导迁移率 μ_e 表示出了扩散系数 D_e ; 它对于在电场中扩散的任何粒子都是普遍地成立的。对于空穴也有同样的关系

$$D_h = (kT/e)\mu_h \quad (13)$$

这是由于, 在平衡条件下, 总的空穴电流密度也必须等于零, D_e 和 D_h 的量纲是米²/秒或者厘米²/秒, 这由 μ 的量纲是米²/伏·秒或者是厘米²/伏·秒而定, 例如, 如设 $\mu = 10^3$ 厘米²/伏·秒, 则 $D = 25$ 厘米²/秒, 方程(12)只在非简并情况下才成立, 但是可以推广到简并的情形。

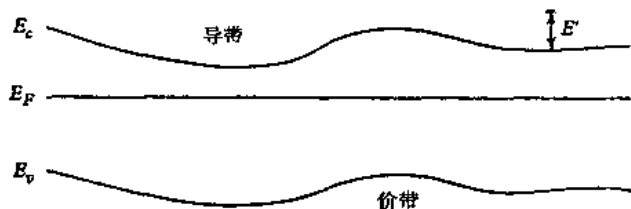


图 8.1 非均匀材料的能带

非均匀材料的能带形状表示在图 8.1 中, 这时选择导带底为能量原点就不很方便, 因为导带底在恒定的费米能级上的高度是可变的, 令 E_c 表示导带的最低能量, E_v 表示价带的最高能量, 则

$$E_c - E_v = \Delta E; \quad (14)$$

其中 ΔE 是禁带宽度, 我们假定它不依赖于杂质含量, 因而在整个材料内是常数, 令 E 为任一电子能级的能量, E_1 为这能级自导带底算起的高度, 则 $E = E_c + E_1$, 于是分布函数可写成

$$f_0 = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1} = \frac{1}{\exp[(E_1 + E_c - E_F)/kT] + 1}, \quad (15)$$

而电子浓度为

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E - E_c) f_0 dE = \int_0^{\infty} N(E_1) f_0 dE_1. \quad (16)$$

显然,象以前一样, E_1 可以看做电子的动能,而电子的势能则除了一任意常数之外就是 E_c ; 由此 E_c 可以和静电势 ϕ 联系起来

$$E_c = \text{const.} - e\phi. \quad (17)$$

在 x 方向的电场 $\mathcal{E}_x$ 则由下式给定:

$$\mathcal{E}_x = - \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{1}{e} \frac{\partial E_c}{\partial x}. \quad (18)$$

现在我们有

$$\frac{\partial n}{\partial E_c} = \int_0^{\infty} N(E_1) \frac{\partial f_0}{\partial E_1} dE_1, \quad (19)$$

因此利用式(18)可得

$$\frac{\partial n}{\partial x} = e\mathcal{E}_x \int_0^{\infty} N(E_1) \frac{\partial f_0}{\partial E_1} dE_1. \quad (20)$$

代入式(8),得

$$eD_c = -\mu_c \int_0^{\infty} N(E_1) f_0 dE_1 / \int_0^{\infty} N(E_1) \frac{\partial f_0}{\partial E_1} dE_1, \quad (21)$$

这显然可化成式(12)所表示的爱因斯坦关系,如果 f_0 具有适应非简并情况的 $Ce^{-E_1/kT}$ 的形式。我们已看到, $N(E_1)$ 常常可写成 $N(E_1) = AE_1^{1/2}$ 的形式。在式(21)中对分母进行分部积分表明,这个方程可以化成下列形式:

$$eD_c = (2\mu_c kT) F_{1/2}[-(E_c - E_F)/kT] \div F_{-1/2}[-(E_c - E_F)/kT], \quad (22)$$

其中 $F_r(x)$ 是在 § 4.2 中对不同 r 值定义的函数。

8.3 对热平衡的偏离

我们已知道,当有外电场作用于一半导体时,热平衡就被破

坏, 因此需要一个新的分布函数来描写电子在各种能态间的分布状况. 在这种情况下, 我们就不能再用图 8.1 所表示的具有恒定费米级的能级图. 当外电场 $\mathcal{E}_x$ 加到均匀的半导体上时, f_0 的改变是很小的. 在非简并状态中[参看 § 5.3.2 的式(84)]我们有

$$f = f_0 \left(1 - \frac{e v_x \mathcal{E}_x \tau}{kT} \right), \quad (23)$$

其中电压 $v_x \tau \mathcal{E}_x$ 和 $T = 300^\circ\text{K}$ 时的 kT/e 比起来是很小的, 除非 $\mathcal{E}_x$ 是 10^3 伏/厘米的数量级. 无论如何, 对所有的 v_x 值积分可发现 n 的数值和平衡值没有改变. 然而, 我们还是可以用其他方法获得 n 和 p 的很大的改变: 这可以通过用波长短到足够引起带与带之间的跃迁的光照射半导体来达到(一般称为光注入), 或者通过加一适当符号的电压于注入电极(参看 § 8.5.3)而得到(电注入). 令改变后的电子浓度 n 等于 $n_0 + \Delta n$, 其中 n_0 是电子的平衡浓度; 同样, 令 $p = p_0 + \Delta p$, p_0 是空穴的平衡浓度. 除非 $\Delta n = \Delta p$, 否则就会引起一个空间电荷 ρ , 对于均匀材料 ρ 由下式给出:

$$\rho = e(\Delta p - \Delta n). \quad (24)$$

现在我们要证明, 除非有一个极强的电场存在着, 否则 Δn 和 Δp 就必然近于相等. 这是一个对我们极为重要的事实. 有强电场存在这一情况只能在表面上或者在杂质浓度变化很快因而有一个很大的浓度梯度的区域内才发生. 根据泊松方程, 我们有

$$\text{div } \mathcal{E} = \rho/\epsilon = e(\Delta p - \Delta n)/\epsilon, \quad (25)$$

其中 ϵ 为电容率. 例如, 设 $p = 10^{12}$ 厘米 $^{-3} = 10^{18}$ 米 $^{-3}$, $(\Delta p - \Delta n) = 0.01p$, $\epsilon = 10\epsilon_0 \approx 10^{-10}$ 法拉/米; 如果在 $x = 0$ 点 $\mathcal{E}_x = 0$, 则 $\mathcal{E}_x = 10^7 x$ 伏/米. 因而在 $x = 1$ 厘米之处, $\mathcal{E}_x = 10^5$ 伏/米.

我们也可以考虑在大块材料中的 ρ 随时间的变化(这里暂且忽略扩散). 电流的连续性方程是

$$\text{div } \mathbf{J} = \text{div } \sigma \mathcal{E} = - \frac{\partial \rho}{\partial t} = e \frac{\partial}{\partial t} (\Delta n - \Delta p), \quad (26)$$

因而, 采用式(25), 可得

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Delta n - \Delta p) = -\frac{\sigma}{\epsilon} (\Delta n - \Delta p); \quad (27)$$

此方程的解是

$$(\Delta n - \Delta p) = (\Delta n - \Delta p)_{t=0} e^{-t/\tau_0}, \quad (28)$$

其中 $\tau_0 = \epsilon/\sigma$ 。设 $\sigma = 100 \text{ 欧姆}^{-1} \cdot \text{米}^{-1}$ ，则有 $\tau_0 = 10^{-12}$ 秒，可见在大块材料内若有空间电荷建立起来也会很快地就衰减；这似乎表明，在任何情况下空间电荷都不能持续存在的。然而，以后所作的更精确的计算表明，如果将扩散现象也考虑进去，则可以有极微小的空间电荷持续着，而且这微小的空间电荷可以产生很大的内部电场。我们在前面对非均匀半导体的讨论指出，只要施主和受主浓度有变化，就会有空间电荷及电场存在。在目前我们将假定 $\Delta n = \Delta p$ 。

8.4 电子-空穴复合

现在我们必须考虑一个半导体当它的载流子浓度对平衡值有所偏离时它的行为是怎样的。设 Δn 、 Δp 为载流子浓度偏离于平衡值的改变量，很明显，当引起这个偏离的原因除去之后，经过一定的时间，载流子浓度便会回复到平衡值。令 Δn_0 和 Δp_0 代表 $t=0$ 时的 Δn 和 Δp 值 ($\Delta n_0 = \Delta p_0$)，并设电子-空穴对的 (恒定的) 产生率为 $\mathcal{R}_0$ ；我们可以用下列方程来表示 n 和 p 的变化率：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d\Delta n}{dt} = \mathcal{R}_0 - \frac{n}{\tau_n}, \quad (29)$$

其中 τ_n 是一个可以随 p 而改变的量。在平衡时， $\frac{d\Delta n}{dt} = 0$ ，并且 $n = n_0$ ，因此 $\mathcal{R}_0 = n_0/\tau_{n_0}$ ，这里 τ_{n_0} 是 $n = n_0$ 时的 τ_n 值。式(29)于是可以写成

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{n_0}{\tau_{n_0}} - \frac{n}{\tau_n}; \quad (30)$$

同样地

$$\frac{d\Delta p}{dt} = \frac{p_0}{\tau_{p_0}} - \frac{p}{\tau_p}. \quad (31)$$

当 $n \gg p$ 时便发生一个极为重要的情况, 这时 p 就称为少数载流子浓度。如果 $|\Delta p| \gg p$, n 的变化是不大的, 因为 $|\Delta n| = |\Delta p| < p$; 在这情况下 τ_p 将不显著地依赖于 n , 因而可以认为是恒定的, 由此我们得到

$$\frac{d\Delta p}{dt} = -\frac{\Delta p}{\tau_p}, \quad (32)$$

而 $\mathcal{R}_0 = p_0/\tau_p$, 方程(32)的解是

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-t/\tau_p}; \quad (33)$$

我们可以看出, 经过时间 τ_p 后, 过剩空穴浓度就将衰减成为在 $t = 0$ 时的值的 $1/e$ 。因此, τ_p 就被叫做少数载流子空穴的寿命。我们注意到, 我们同时也必须有

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau_p}, \quad (34)$$

因此, τ_p 也代表过剩电子-空穴对的平均寿命。在平衡时, $\mathcal{R}^c$ 生率 $\mathcal{R}_0$ 等于 p_0/τ_p ; 但当 n 不是比 p 大得多时, 就出现较复杂的情况, 这将在以后再讨论。 τ_p 的数值范围可以从几个毫秒 (对于高纯度的 Ge 和 Si) 到小于 10^{-8} 秒。当 $p \gg n$ 时, 也可同样地定义一个量 τ_n (少数载流子电子的寿命)。必须注意不要将 τ_n , τ_p 和电子、空穴的弛豫时间 τ_e , τ_h 及空间电荷弛豫时间 τ_0 相混淆。这些量的数量级也是大不相同的; 在室温时 τ_e , τ_h , τ_0 的数量级是 10^{-12} 秒, 而 τ_n , τ_p 一般比这大得多。

8.5 非本征材料 ($n \gg p$ 或 $p \gg n$) 中的扩散和漂移

现在我们可以讨论在电场和磁场的作用下, 当 n 和 p 与它们的平衡值有很大的偏离时电子和空穴的流动。我们首先考虑一维运动, 设电场和浓度梯度都是沿着 x 方向。假定我们的材料是 n 型的, 并且是掺杂较多的, 即 $n \gg p$; 对于 p 型材料的分析则完全相同。我们又假定不存在空间电荷, 即 $\Delta n = \Delta p$, 并且材料是均匀的; 以后我们将看到, $n \gg p$ 或 $p \gg n$ 的条件正是使上述(电中性)近似假定得以成立的条件。

8.5.1 连续性方程

电流理论中的连续性方程表达了在材料体内没有电荷积累的条件。连续性方程一般可写成

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}, \quad (35)$$

这里我们必须表达没有电子或空穴积累的条件，因此式(35)必须分别用电子和空穴的浓度表示出来。我们又必须加上一项来计入电子-空穴对的产生和复合。在这里我们只要一个空穴的方程就够了，因为只要 p 知道了， n 就可以从

$$n = n_0 + p - p_0 \quad (36)$$

计算出来，这是由条件 $\Delta n = \Delta p$ 而来的。对于空穴的完全的连续性方程就成为

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{(p - p_0)}{\tau_p} - \frac{1}{e} \operatorname{div} \mathbf{J}_p, \quad (37)$$

其中 $\mathbf{J}_p$ 是空穴电流密度，由方程(6)给定。将 $\mathbf{J}_p$ 的值代入并限制各量在 x 方向变化，即得

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{(p - p_0)}{\tau_p} - p\mu_h \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} - \mathcal{E}\mu_h \frac{\partial p}{\partial x} + D_h \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}, \quad (38)$$

n 的变化速率可用类似的方程来表示；但是在写出从复合而来的一项时必须小心；这时我们有

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{p_0}{\tau_p} - \frac{n}{\tau_n} + n\mu_e \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} + \mathcal{E}\mu_e \frac{\partial n}{\partial x} + D_e \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (39)$$

虽然在本节中我们不需用这个方程，但可注意，如将式(36)代入就可看出方程(39)和方程(38)不相容。原因就在于我们作了 $\Delta n = \Delta p$ 的近似假定，这个假定在 $n \gg p$ 时对于(38)是适用的，但对(39)就不适用。下面我们将在各种限制条件下求解方程(38)。

8.5.2 弱电场

首先我们考虑电场如此小，以致少数载流子的漂移电流可以

忽略的情形;这时我们就只有近乎单纯扩散的运动,方程(38)就成为

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = -\frac{\Delta p}{\tau_p} + D_h \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2}. \quad (40)$$

若我们考虑的是稳定态,即 $\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = 0$, 并设在 $x = 0$ 处有一空穴源,它在 $x = 0$ 处保持 $\Delta p = \Delta p_0$; 则 Δp 的稳定态方程为

$$D_h \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0. \quad (41)$$

假定半导体材料是半无限大的,即它从 $x = 0$ 延伸到 $x = \infty$. 对此,可用的解是

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-x/L_p}, \quad (42)$$

其中 $L_p^2 = D_h \tau_p$; 由此,在等于几倍 L_p 的距离内就达到了平衡条件. 长度 L_p 称为少数载流子的扩散长度;例如,设 $\mu_h = 10^3$ 厘米²/伏·秒, $D_h = 25$ 厘米²/秒,当 $\tau_p = 10^{-4}$ 秒时则有 $L_p = 0.05$ 厘米.

稳定态只有靠在 $x = 0$ 处流入材料的一个空穴流才能维持;在 $x = 0$ 处的空穴电流 J_{h_0} 由下式给出:

$$J_{h_0} = -D_h e \left. \frac{\partial \Delta p}{\partial x} \right|_{x=0} = e D_h \Delta p_0 / L_p, \quad (43)$$

而总电流密度 J 遵从方程(35),因而是恒定的. 现在引进一个叫做注入比的量 γ ; 在 $x = 0$ 处的空穴电流用 γ 来表示为

$$J_{h_0} = \gamma J, \quad (44)$$

由此可得在 $x = 0$ 处的电子电流为

$$J_{e_0} = (1 - \gamma)J. \quad (45)$$

假如 $\gamma = 1$, 则在 $x = 0$ 处的全部电流是由空穴负载的;另一方面,很明显的,如果 $x \gg L_p$, 则实际上全部电流是电子电流. 为了使电子电流能在 $x = 0$ 处为零,就必须有电场存在,但是我们将看到,这电场可以是很小的. 从公式(43)及(44)可得

$$\Delta p_0 = \gamma J L_p / e D_h \quad (46)$$

$$= (\gamma J / e) (\tau_p / D_h)^{1/2}, \quad (46a)$$

因此,如果 $J > 0$, 即总电流在 $x = 0$ 处流入材料, 则 $\Delta p_0 > 0$; 因此, 除非 $\gamma = 0$, 即除非在 $x = 0$ 处全部电流是由电子所负载的, 少数载流子浓度将有增长。(有一个小的空穴漂移电流, 但我们已予忽略。) 另一方面, 如果 $J < 0$, 则 $\Delta p < 0$, 因而少数载流子将减少。除非 γ 很小, 在 $x = 0$ 处空穴电流的大小可以和电子电流相比拟; 但是, 在下面将看出, 在距离等于若干倍 L_p 之处, 几乎全部电流是电子电流。这是因为

$$J_h = \gamma J e^{-x/L_p}, \quad (47)$$

因此

$$J_c = J - J_h = J[1 - \gamma e^{-x/L_p}]. \quad (48)$$

图 8.2 表示了 J_h 和 J_c 。现在我们可以计算电场 $\mathcal{E}$ 。因为 $\Delta n = \Delta p$, 所以电子扩散电流等于 $eD_e \frac{\partial \Delta p}{\partial x}$; 又因为 $D_e/D_h = \mu_e/\mu_h = b$, 所以电子扩散电流就等于 $-bJ_h$ 。因为我们已假定 $\Delta p \ll n$, 所以电子漂移电流近似等于 $en_0\mu_e\mathcal{E}$, 其中 $\mathcal{E}$ 是电场。电子漂移电流又近似等于 $\sigma\mathcal{E}$, 因为 $n \gg p$, 于是总的电子电流为

$$J_c = \sigma\mathcal{E} - bJ_h e^{-x/L_p}, \quad (49)$$

因此

$$J = \sigma\mathcal{E} - (b-1)\gamma e^{-x/L_p}, \quad (50)$$

并且

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_\infty[1 + (b-1)\gamma e^{-x/L_p}], \quad (51)$$

其中 $\mathcal{E}_\infty = J/\sigma$ 是 $x \gg L_p$ 时的电场值。 $x = 0$ 时, $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0$, 而

$$\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_\infty[1 + (b-1)\gamma]. \quad (52)$$

图 8.2 也表示了 $\mathcal{E}$ 随 x 的变化: 如果象通常情形一样 $b > 1$, 在 $x = 0$ 处电场为最大; 如果 $\gamma = 1$, $\mathcal{E}_0/\mathcal{E}_\infty = b$, 而如果 $\gamma = 0$, 则 $\mathcal{E}$ 是常数并等于 $\mathcal{E}_\infty$ 。

现在, 我们可以考察一下空穴电流主要是扩散电流的假设。空穴漂移电流等于 $e(p + \Delta p)\mu_h\mathcal{E}$, 而如果

$$\mathcal{E}\mu_h \ll D_h/L_p, \quad (53)$$

也即是

$$e\mathcal{E}L_p \ll kT, \quad (53a)$$

则在 $x = 0$ 处(此处 $\mathcal{E}$ 为最大)空穴漂移电流将比扩散电流小得多; 这里 $e\mathcal{E}L_p$ 表示电子在电场 $\mathcal{E}$ 中经过距离等于 L_p 的途程而

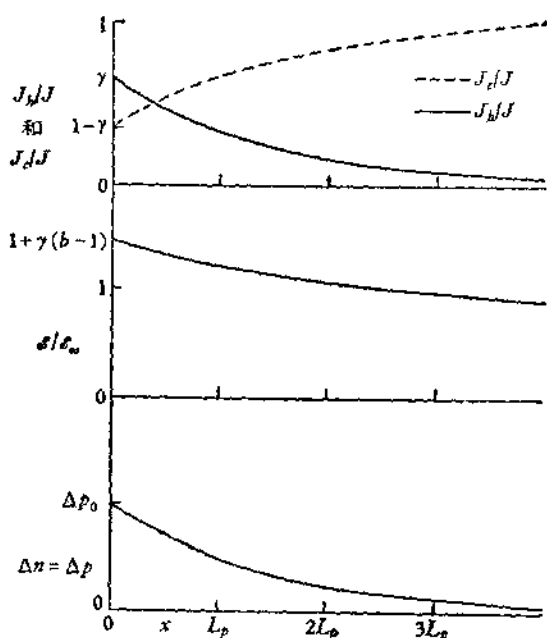


图 8.2 电子电流 J_e 及空穴电流 J_h , 电场 $\mathcal{E}$, 以及载流子密度 $\Delta n, \Delta p$ 的增长(弱电场 $\mathcal{E}$)

从电场获得的能量, 我们可以用下式来定义一临界电场 $\mathcal{E}_c$:

$$\mathcal{E}_c = kT/eL_p, \quad (54)$$

于是, 只要 $\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_c$, 空穴电流就主要是扩散电流, 如果 $\mathcal{E}_\infty = J/\sigma \ll \mathcal{E}_c$, 情况就是如此; 例如, 如设 $L_p = 0.05$ 厘米 $= 5 \times 10^{-4}$ 米, 则 $\mathcal{E}_c = 50$ 伏/米。

8.5.3 载流子的注入(弱电场 $\mathcal{E}$)

这时我们对扩散过程中常涉及到的各个量的大小来获得一个概念是很重要的。假定我们取 $n = 3 \times 10^{20}$ 米⁻³, $p = 3 \times 10^{18}$ 米⁻³, 因而 $n = 100p$; 设 $\mu_h = 0.10$ 米²/伏·秒及 $b = 2$, 则有 $\sigma_\infty \approx 10$ 欧姆⁻¹米⁻¹; 又设 $\mathcal{E}_\infty = 0.1$ 伏/米, $\mathcal{E}_c = 5$ 伏/米, 因而 $J = 50$

安/米² = 5 毫安/厘米²。对于 Δp_0 我们有

$$\Delta p_0 = \frac{\gamma J L_p}{e D_h} = \frac{\gamma n_0 \mu_c L_p \mathcal{E}_\infty}{D_h} = \gamma b \left(\frac{\mathcal{E}_\infty}{\mathcal{E}_c} \right) n_0. \quad (55)$$

因为我们已假定 $\mathcal{E}_\infty \ll \mathcal{E}_c$, 因而 $\mathcal{E}_0 \ll \mathcal{E}_c$, 所以 $\Delta p_0 \ll n_0$ 。另一方面, Δp_0 并不一定要和 p_0 相比较, 若取 $\gamma = 0.5$, 则我们有 $\Delta p_0 = 0.15 n_0 = 15 p_0$ 。由此可见, 一个很小的外加正电压, 就可以使少数载流子密度有很大的增加; 在上例中总的载流子密度增加将为 $2\Delta p_0 = 0.3 n_0$ 。这个现象称为少数载流子的注入, 对于 n 型材料, 当电极相对于材料为正时, 并且 $\gamma \neq 0$, 便发生注入现象。 γ 愈接近于 1, 则注入过程愈有效; 而且我们可注意, 除非 γ 极端的小, 我们总可以得到一些空穴的注入。事实上要使 γ 小于 0.01 是很困难的, 而有时候这是很必需的。以后将看到, 为了要达到此目的, 我们还必须采取特殊的措施。对于 n 型材料, 正常的金属-半导体焊接接触所具有的 γ 值通常大约在 0.5 和 0.1 之间。

和注入过程有关的有两点需要特别注意。对于每一个注入的空穴, 同时也必有一个过剩电子注入以保证 $\Delta n = \Delta p$, 因此电导率的改变为

$$\Delta \sigma = e \Delta p (1 + b) \mu_h. \quad (56)$$

第二点是, 如果注入是在弱场下得到的, 即 $\mathcal{E}_\infty \ll \mathcal{E}_c$, 则电导率的改变 $\Delta \sigma$ 将限制在距离注入接触约为扩散长度 L_p 的区域内, 但以后将看到, 如果采用较强的注入电场, 则这个限制可以在一定程度上被消除。少数载流子的注入正是晶体管作用的基础 (参看 § 12.3)。

8.5.4 载流子的抽出(弱电场 $\mathcal{E}$)

现在我们必须考虑空穴浓度降低的相应的现象。在这种情形下, 电流从电极流出, 因此 J 和 Δp 都是负的; 这个现象被称为载流子的抽出¹⁾。我们立刻看出此现象和上述的载流子注入现象有一

1) 例如看 G. G. E. Low, *Proc. Phys. Soc. B* (1955), 68, 310.

个重要的区别：在抽出中有限制条件 $|\Delta p| \leq p_0$ ，而在注入中则没有这个限制。扩散能负载的最大空穴电流为 $e p_0 D_h / L_p$ ，当这个最大值达到之后，如电流再进一步增加，势必要改变 γ 的值。在上面的处理中我们曾假定 γ 和 J 无关，但这只是在 J 不大的时候才是正确的。可是我们可看到，对于某些 γ 和 1 相差不远的接触，可以得到极大的空穴的空乏。这个现象曾被 P. C. Banbury¹⁾ 在丝状 PbS 上以及 S. J. Angello 和 T. E. Ebert²⁾ 在 Ge 上研究过。

对于 p 型材料，上述的情况刚好相反。 $\gamma \approx 0$ 的接触如对于其相邻的材料有负的电势，则可给出良好的电子注入。

8.5.5 强电场 ($\mathcal{E} > 0$)

现在考虑在强电场下扩散电流可以忽略的与上面相反的情况；当 $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_c$ 时就发生这种情况。在稳定态时，方程(38)就简化为

$$\mathcal{E} \mu_h \frac{d\Delta p}{dx} + \frac{\Delta p}{\tau_p} \approx 0, \quad (57)$$

这里假定 $\mathcal{E}$ 是恒定的。首先设想 $\mathcal{E}$ 是正的；有关的解为

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-x/L_{d_0}}, \quad (58)$$

其中

$$L_{d_0} = \mathcal{E} \mu_h \tau_p = (\mathcal{E}/\mathcal{E}_c) L_p. \quad (59)$$

L_{d_0} 叫做强场下的顺流扩散长度，它和电场 $\mathcal{E}$ 成正比；如果 $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_c$ ， L_{d_0} 就比 L_p 大得多。空穴可达到距注入点平均距离为 L_{d_0} 之处，此距离也就是空穴在电场 $\mathcal{E}$ 中在时间 τ_p 内漂移的距离。假使 $D_h/L_{d_0} \ll \mu_h \mathcal{E}$ ，也即是假使 $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_c$ ，空穴扩散电流就比空穴漂移电流小得多；电子的扩散电流和漂移电流相比也是可忽略的。

为了使空穴电流和总电流的比值在 $x=0$ 处等于 γ ，必须有

$$\gamma = \frac{p_0 + \Delta p_0}{b(n_0 + \Delta p_0) + p_0 + \Delta p_0}. \quad (60)$$

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1953), **66**, 50.

2) *Phys. Rev.* (1954), **96**, 221.

因为 $p_0 \ll n_0$, 这就简化为

$$\gamma = \frac{p_0 + \Delta p_0}{bn_0 + (1+b)\Delta p_0}. \quad (61)$$

因此, 除非 γ 很小, 譬如说小于 0.1, 我们在 $x=0$ 处不再有 $n \gg p$ 或者 $\mathcal{E}$ 为恒定, 从而就违反了上面简单处理所依据的假设. 因此强电场情形的处理必须在不采用这个假设的条件下进行, 在下节中我们就要这样做. 当 γ 很小时, 我们近似地有

$$\Delta p_0 = b\gamma n_0 - p_0, \quad (62)$$

在这种情形下, 增加的空穴密度从棒的一端延伸到数量级约为 L_{d_0} 的距离. 例如在上面所举的例子中, 设令 $\mathcal{E} = 10\mathcal{E}_c = 500$ 伏/米, 则有 ($L_p = 0.05$ 厘米) $L_{d_0} = 0.5$ 厘米; 由此空穴被扫入半导体内很长一个距离. 当 $\mathcal{E}$ 为负时, 就不存在象(58)那样的解, 在这情形下就必须将漂移和扩散同时加以考虑.

在我们对 $n \gg p$ 的情形进行一般求解之前, 我们必须考虑在方程(38)中包含电场梯度 $\partial\mathcal{E}/\partial x$ 的一项的相对大小. 对于弱场情形我们从方程(58)得到

$$\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial x} = [(b-1)\gamma\mathcal{E}_\infty/L_p]e^{-x/L_p}, \quad (63)$$

在 $x=0$ 处 $\partial\mathcal{E}/\partial x$ 为最大, 我们有

$$p\mu_h \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial x} = (p_0 + \Delta p_0)\mu_h\gamma\mathcal{E}_\infty/L_p. \quad (64)$$

我们必须将这个来和扩散项 $(D_h/L_p^2)\Delta p_0$ 进行比较; 如果 $\mathcal{E}_\infty \ll D_h/\gamma\mu_h L_p = \mathcal{E}_c/\gamma$, 则后者将是较大的. 因此, 除非 $\gamma \approx 0$, 情况是和上面所假设的相同的. 对于强场的情形, 我们有

$$\mathcal{E}_x = J/(\sigma + \Delta\sigma), \quad (65)$$

其中 $\Delta\sigma = e(1+b)\Delta p\mu_h$, 并且在 $x=0$ 处近似地有

$$-\frac{1}{\mathcal{E}} \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial x} = \frac{\Delta p_0}{L_{d_0}[bn_0 + (b+1)\Delta p_0]}. \quad (66)$$

现在要比较 $p\partial\mathcal{E}/\partial x$ 和 $\mathcal{E}(\partial p/\partial x)$ 两项的大小; 如果

$$\frac{p_0 + \Delta p_0}{bn_0 + (b+1)\Delta p_0} \ll 1, \quad (67)$$

则在 $x = 0$ 处 (在此处 $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x}$ 为最大) 前者将小于后者. 因为 $p_0 \ll n_0$, 因而如果 $\Delta p_0 \ll n_0$, 则(67)将成立, 这情况正是和前述的相同. 由此可见, 只要我们有 $p_0 \ll n_0$ 并限制 Δp_0 的值足够的小而使总的载流子数目改变很小, 则我们可以忽略方程(38)中的 $\partial \mathcal{E} / \partial x$ 一项. 在下面对于扩散和漂移的贡献可以相比的情况的处理中, 我们将假定上述条件是成立的.

8.5.6 普遍解 ($p \ll n$)

现在, 为了决定稳定态而必须求解的方程是

$$D_h \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \mathcal{E} \mu_h \frac{d \Delta p}{dx} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0. \quad (68)$$

在上面所讨论的情形中, 电场 $\mathcal{E}$ 可以假定为是恒定的, 于是解的普遍形式为

$$\Delta p = A e^{-x/L_1} + B e^{-x/L_2}; \quad (69)$$

$\lambda_1 = 1/L_1$ 及 $\lambda_2 = 1/L_2$ 是下列二次方程的二个根:

$$\lambda^2 + \lambda(\mathcal{E}/\mathcal{E}_c)/L_p - 1/L_p^2 = 0, \quad (70)$$

其中和前面一样 $\mathcal{E}_c = kT/eL_p$. 我们要注意, 方程(70)中的一个根必须是正的, 而另一个则必须是负的, 但两个都是实数. 对于半无限的棒状样品, 于是只有一个根是可用的. 方程(70)的根为

$$\lambda = -\frac{\mathcal{E}}{2\mathcal{E}_c} - \frac{1}{L_p} \pm \frac{1}{2L_p} \left\{ \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_c} \right)^2 + 4 \right\}^{1/2}. \quad (71)$$

假如 $\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_c$, 则有 $\lambda = \pm 1/L_p$, 正根适用于 $x \geq 0$ 的半无限的棒; 这给出低场情形. 如果 $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_c$, 两个根近似等于

$$\lambda_1 = -\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_c} \frac{1}{L_p} = -\frac{e\mathcal{E}}{kT}, \quad (72)$$

$$\lambda_2 = \frac{\mathcal{E}_c}{\mathcal{E}} \frac{1}{L_p} = \frac{1}{L_{d_0}}. \quad (73)$$

对应于 λ_1 的解必须在 $\mathcal{E} < 0$ 时采用, 这给出

$$\Delta p = \Delta p_0 \exp \left[-\frac{e|\mathcal{E}|x}{kT} \right]; \quad (74)$$

这正对应于在一减速场中空穴的玻耳兹曼分布。对应于 λ_2 的解在 $\mathcal{E} > 0$ 时适用，而且和前面所得到的结果相同[方程(58)]；这表示在方程(71)中当 $\mathcal{E} < 0$ 时应取负号，而当 $\mathcal{E} > 0$ 时应取正号。

现在我们可以用下列两个方程来定义两个量 L_d 和 L_u ：

$$\frac{1}{L_d} = \frac{1}{2L_p} \left\{ \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_c} \right)^2 + 4 \right\}^{1/2} - \frac{|\mathcal{E}|}{2L_p \mathcal{E}_c}, \quad (75)$$

$$\frac{1}{L_u} = \frac{1}{2L_p} \left\{ \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_c} \right)^2 + 4 \right\}^{1/2} + \frac{|\mathcal{E}|}{2L_p \mathcal{E}_c}, \quad (76)$$

它们分别称为顺流扩散长度及逆流扩散长度；于是我们有

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-x/L_d} \quad (\mathcal{E} > 0), \quad (77)$$

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-x/L_u} \quad (\mathcal{E} < 0). \quad (78)$$

我们可注意到，当 $\mathcal{E} = \mathcal{E}_c$ 时，有 $L_d = 2L_p/(\sqrt{5} - 1)$ 及 $L_u = 2L_p/(\sqrt{5} + 1)$ 。现在考虑一长而均匀的薄半导体样品，并且暂时忽略表面效应。在棒的中点 ($x = 0$) 设想加一电极，从这电极可以自一低电压的源将空穴注入棒中，因此在 $x = 0$ 处维持一过剩空穴浓度 Δp_0 ；在棒的两端加一电势差使棒中产生一沿棒长方向的电场，于是很明显的，我们有

$$\left. \begin{aligned} \Delta p &= \Delta p_0 e^{-x/L_d} & (x \geq 0), \\ &= \Delta p_0 e^{x/L_u} & (x < 0). \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

图 8.3 表示了对于各种不同 $\mathcal{E}$ 值空穴在棒中的分布。当 $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_c$ 时，如果 L_p 不是太小，则空穴被扫到下游极远之处，但很少向注入点的左边 ($x < 0$) 渗透。

设想一短的空穴脉冲在 $t = 0$ 时开始注入，并在 $t = \Delta t$ 时终止；这个脉冲将被电场沿棒扫向一端并随它离注入点的距离而衰减。对于 $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_c$ ，空穴以速度 $\mu_h \mathcal{E}$ 运动，因而我们可以预期脉冲也是以这个速度移动。我们注意到，为了保持空间电荷的近似中性，空穴脉冲必然携带着一个电子脉冲，而且我们以后将看到，只有当 $n \approx p$ 时，电子脉冲的存在才会影响(空穴)脉冲的速度；但

是，如果 $n \gg p$ ，脉冲的速度就等于 $\mu_h \mathcal{E}$ 。这一事实现在已成为一个经典实验的基础，这个实验最早是由 J. R. Haynes 和 W. Shockley 为了直接测定锗中少数载流子的迁移率和寿命而提出的¹⁾。以后将看到，这个空穴脉冲可以在棒中任何一点被探测到，并且它的渡越时间及脉冲的幅度都可以作为离注入点的距离的函数测量出来。必须指出，所有上述在 n 型材料中得到的关于空穴的结果都可以同样地在 p 型材料中对于电子而获得；这里我们可以定义一电子的扩散长度 $L_n: L_n^2 = D_n \tau_n$ 。现在我们必须考虑非稳定态过程，这时要考虑 Δp 随时间的变化。

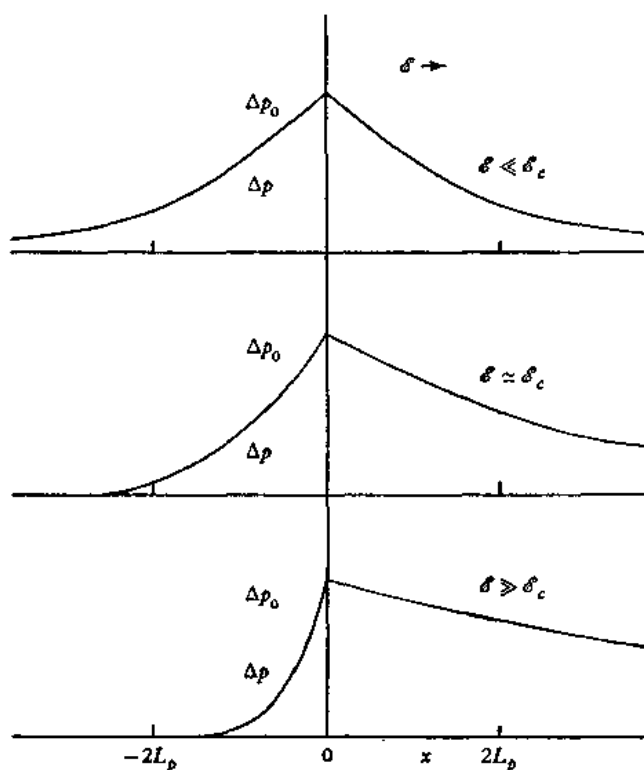


图 8.3 在薄的均匀棒状样品的一点上注入的空穴的分布

1) *Phys. Rev.* (1949), 75, 691.

8.6 少数载流子脉冲在电场中的漂移

假如我们忽略空穴和电子的复合,在无电场的情况下,空穴的一维连续性方程(38)就成为

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2}. \quad (80)$$

这个方程在热传导理论中出现过,它的解是大家熟知的;例如,假如在 $t = 0$ 时过剩空穴限制在 $x = 0$ 处一个极狭窄的区域内,在此后一个时刻 t 的解则为

$$\Delta p = B t^{-1/2} \exp(-x^2/4D_h t). \quad (81)$$

由此可见,在 t 时脉冲扩展的宽度约达 $4(D_h t)^{1/2}$. 假如脉冲中含有总数 N_p 个过剩空穴,将方程(81)从 $x = -\infty$ 到 $x = +\infty$ 积分,即得

$$B = N_p / (4\pi D_h t)^{1/2}.$$

为了计入复合,可作如下的变换:

$$\Delta p = f(x, t) e^{-t/\tau_p}; \quad (82)$$

代入方程(38),并令 $\mathcal{E} = 0$,就可得到和方程(80)形式相同的 $f(x, t)$ 的方程. 于是,考虑了复合效应的上述问题的解就成为

$$\Delta p = \frac{N_p}{(4\pi D_h t)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_p} - \frac{x^2}{4D_h t}\right\}, \quad (83)$$

它表明脉冲将象以前一样扩展,但是在 t 时的最大值降低了一个因子 e^{-t/τ_p} ; 并且在 t 时总的过剩空穴数目降为 $N_p e^{-t/\tau_p}$. 假如在 $t = 0$ 时我们不是有极狭的脉冲,而是有高斯式的脉冲

$$\Delta p = B e^{-x^2/x_0^2}, \quad (84)$$

我们仍可采用相同的解,只是要用 $t + t_0$ 来代替 t , 而 $t_0 = x_0^2/4D_h$.

现在设想有电场 $\mathcal{E}$, 并如同前面一样仍将忽略方程(38)中含有 $\partial \mathcal{E} / \partial x$ 的项. 设我们作如下的变换:

$$x' = x - \mathcal{E} \mu_h t. \quad (85)$$

$f(x, t)$ 的方程又将化成(80)的形式, 因而可得解

$$\Delta p = \frac{N_p e^{-t/\tau_p}}{(4\pi D_h t)^{1/2}} \exp\left\{-\left(x - \mathcal{E} \mu_h t\right)^2 / 4 D_h t\right\}. \quad (86)$$

这个解证明了前述的结果, 即脉冲沿电场的方向以速度 $\mu_h \mathcal{E}$ 运动. 在前进的同时, 脉冲的宽度也将不断扩展, 而且峰值也随时间以 e^{-t/τ_p} 的比值下降. 如果在脉冲发出后 t 时进行探测并观察其波形, 则我们可直接测定 μ_h , τ_p 及 D_h . 这样得到的迁移率叫做 **漂移迁移率**¹⁾. 当 $p \ll n$ 或者 $p \gg n$ 时, 漂移迁移率就分别等于空穴或电子的电导迁移率, 但是当 $p \approx n$ 时, 我们将(在下节中)看到这两种迁移率就不再相等.

8.7 近本征材料

由于在 $p \ll n$ 或者 $n \ll p$ 的情形下分析少数载流子的流动比在 $n \approx p$ 条件下简单得多, 所以前面我们对非本征半导体进行了比较详尽的分析. 在分析中我们假定了 $\Delta n = \Delta p$, 并且认为 $\partial \mathcal{E} / \partial x$ 可以忽略; 这两个假设事实上是互相联系着的, 因为 $\partial \mathcal{E} / \partial x$ 和 $(\Delta n - \Delta p)$ 由泊松方程连结着. 本节的目的就是要在消除这些限制的情况下研究载流子的运动. 我们已经指出过, 当注入 n 型材料的少数载流子使 Δp 可以和 n 相比时 (Δp 可以比 p 大得多), 以前的分析就不适用了.

首先让我们回到弱电场的情况, 这时电场为已知, 从而可以计算 $\Delta n - \Delta p$. 采用公式(51)中的 $\mathcal{E}$ 值, 再结合式(25)的泊松方程, 在 $x = 0$ 处我们有

$$(\Delta n - \Delta p) / p = \varepsilon(b - 1) \gamma \mathcal{E}_\infty / e L_p p. \quad (87)$$

取 $\varepsilon = 10 \varepsilon_0$, $L_p = 5 \times 10^{-4}$ 米, $p = 3 \times 10^{18}$ 米⁻³, 则和以前一样, 我们可得

$$(\Delta n - \Delta p) / p \approx 10^{-5} (\gamma \mathcal{E}_\infty / \mathcal{E}_c);$$

由此可见, 在此情形下 $\Delta n = \Delta p$ 是很好的近似. 对于强场情形,

1) 例如看 Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, p. 55 ff.

则

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} \approx \left(\frac{\Delta p_0}{n_0} \right) \frac{\mathcal{E}}{b L_{d_0}} = \left(\frac{\Delta p_0}{n_0} \right) \frac{\mathcal{E}_c}{b L_p} \quad (88)$$

[可参看(66)式], 由此可得

$$\frac{\Delta n - \Delta p}{p} = \left(\frac{\Delta p_0}{n_0} \right) \frac{\varepsilon \mathcal{E}_c}{e b p L_p} \quad (89)$$

$$= 10^{-5} (\Delta p_0 / n_0). \quad (89a)$$

在前面已看到, 当 $\Delta p_0 \approx n_0$ 时, 我们就不能忽略方程(38)中含有 $\partial \mathcal{E} / \partial x$ 的项; 然而, 看来 $\Delta n - \Delta p$ 比起 p 来还是很小的, 但是即使如此小的空间电荷也足以引起很大的电场. 因此, 作为很好的近似, 除了含有 $\partial \mathcal{E} / \partial x$ 的项以外, 在(38)及(39)的各项中都可以令 $\Delta n = \Delta p$; 在处理普遍情形时, 最好能将含 $\partial \mathcal{E} / \partial x$ 的项消除.

我们首先必须特别仔细地来考察那复合项. 在没有电场或浓度梯度时, 假定又不存在电子和空穴的缺陷, 因而它们成对地产生和复合, 则从式(38), (39)可得

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} = \mathcal{R}_0 - \frac{p}{\tau'_p} = - \frac{\Delta p}{\tau_p}, \quad (90)$$

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial t} = \mathcal{R}_0 - \frac{n}{\tau'_n} = - \frac{\Delta n}{\tau_n}. \quad (91)$$

$\mathcal{R}_0$ 是热产生率, p/τ'_p 是空穴的复合率, n/τ'_n 是电子的复合率; 量 τ_n 及 τ_p 正是由这些方程定义的(电子寿命及空穴寿命). 当 $n \gg p$ 时, 我们已看到 τ_p 是少数载流子寿命并且不依赖于 p . 令 τ_{p_0} , τ_{n_0} 分别代表在平衡条件下对应于浓度 n_0 及 p_0 的 τ_p 和 τ_n 的值, 则当 $n \gg p$ 时, $\tau'_p = \tau_p = \tau_{p_0} = p_0/\mathcal{R}_0$; 当没有这个限制时, 复合率 $\mathcal{R}_0$ 等于

$$\mathcal{R}_0 = p_0/\tau_{p_0} = n_0/\tau_{n_0}. \quad (92)$$

结合(91), (92), 我们有

$$\frac{1}{\tau_p} = - \left(\frac{p_0}{\tau_{p_0}} - \frac{p}{\tau'_p} \right) / (p - p_0), \quad (93)$$

$$\frac{1}{\tau_n} = - \left(\frac{n_0}{\tau'_{n_0}} - \frac{n}{\tau'_n} \right) / (n - n_0). \quad (94)$$

一般说来, τ_n 及 τ_p 将随 n 及 p 而变化, 变化的具体形式则依赖于哪种复合机制起主导作用. 对于辐射复合, 复合率与 n 及 p 都成正比, 因而

$$\frac{n}{\tau'_n} = \frac{p}{\tau'_p} = Anp = \mathcal{R}_0 np / n_0 p_0; \quad (95)$$

由此

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{\mathcal{R}_0(np - n_0 p_0)}{n_0 p_0 (n - n_0)}, \quad (96)$$

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{\mathcal{R}_0(np - n_0 p_0)}{n_0 p_0 (p - p_0)}. \quad (97)$$

为了使 $\partial n / \partial t = \partial p / \partial t$, 必须有 $(p - p_0) / \tau_p = (n - n_0) / \tau_n$; 方程(96), (97)中的值满足这个条件. 我们可以将方程(97)写成

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{\mathcal{R}_0}{n_0 p_0} \left(n_0 + p_0 \frac{\Delta n}{\Delta p} + \Delta n \right); \quad (98)$$

如果 $p_0 \ll n_0$, 并且 $\Delta n \ll n_0$, 则有

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{\mathcal{R}_0}{p_0}, \quad (99)$$

因此 τ_p 是常数. 同样地我们有

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{\mathcal{R}_0}{n_0 p_0} \left(p_0 + n_0 \frac{\Delta p}{\Delta n} + \Delta p \right). \quad (100)$$

如果我们可以将方程(98)及(100)中令 $\Delta n = \Delta p$ (下面将证明这是可以的), 则

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_p} = \frac{\mathcal{R}_0}{n_0 p_0} (n_0 + p_0 + \Delta p). \quad (101)$$

假如 Δp 不比 n_0 小, 则 τ_p 就不是常数, 并且不按照指数规律衰减至平衡值. 然而, 如果 $\Delta n = \Delta p$, 则 $\tau_n = \tau_p$ 是普遍结果, 这是从 $\partial n / \partial t = \partial p / \partial t$ 的条件而来的.

现在让我们回到连续性方程上来, 并将它们写成

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = - \frac{\Delta p}{\tau_p} + D_h \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} - \mu_h p \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} - \mu_h \mathcal{E} \frac{\partial \Delta p}{\partial x}, \quad (102)$$

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = -\frac{\Delta n}{\tau_n} + D_e \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} + \mu_e n \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} + \mu_e \mathcal{E} \frac{\partial \Delta n}{\partial x}. \quad (103)$$

我们还有第三个方程,即泊松方程

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} = e \frac{(\Delta p - \Delta n)}{\epsilon}, \quad (104)$$

由此可确定 Δn , Δp 及 $\mathcal{E}$. 将 $\partial \mathcal{E} / \partial x$ 代入(102)及(103),即得

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = -\frac{\Delta p}{\tau_p} + D_h \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} + \frac{\sigma_h}{\epsilon} (\Delta n - \Delta p) - \mu_h \mathcal{E} \frac{\partial \Delta p}{\partial x}, \quad (105)$$

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = -\frac{\Delta n}{\tau_n} + D_e \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} - \frac{\sigma_e}{\epsilon} (\Delta n - \Delta p) + \mu_e \mathcal{E} \frac{\partial \Delta n}{\partial x}, \quad (106)$$

其中 σ_h 及 σ_e 分别等于空穴部分及电子部分的电导率。现在,从前面 (§8.3) 的论证可见, $|\Delta n - \Delta p|$ 很小主要是由于因子 σ_e / ϵ 或 σ_h / ϵ 很大。所以,在那些含有这些大因子的项中令 $\Delta n = \Delta p$, 也即是略去空间电荷,是不好的近似。幸而我们可以消去这些项。将方程(105)乘以 σ_e , 方程(106)乘以 σ_h , 再相加,则得

$$\begin{aligned} \sigma_e \frac{\partial \Delta p}{\partial t} + \sigma_h \frac{\partial \Delta n}{\partial t} = & - \left(\frac{\sigma_e \Delta p}{\tau_p} + \frac{\sigma_h \Delta n}{\tau_n} \right) + \left(\sigma_e D_h \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} + \right. \\ & \left. + \sigma_h D_e \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} \right) + \sigma_h \mu_e \mathcal{E} \frac{\partial \Delta n}{\partial x} - \sigma_e \mu_h \mathcal{E} \frac{\partial \Delta p}{\partial x}. \end{aligned} \quad (107)$$

现在我们已消去了具有大系数的 $(\Delta n - \Delta p)$ 项,我们就更有理由作 $\Delta n = \Delta p$ 的近似。以后我们要计算 $(\Delta n - \Delta p)$ 并证明它很小,但是 $\frac{\sigma}{\epsilon} (\Delta n - \Delta p)$ 只是在一定条件下才是很小。现在,在(107)中令 $\Delta n = \Delta p$, 并以 $(\sigma_e + \sigma_h)$ 除之,则有

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = -\frac{\Delta p}{\tau_p} + D \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} - \mu \mathcal{E} \frac{\partial \Delta p}{\partial x}, \quad (108)$$

其中

$$D = \frac{\sigma_e D_h + \sigma_h D_e}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (109)$$

$$= \frac{n \mu_e D_h + p \mu_h D_e}{n \mu_e + p \mu_h}. \quad (109a)$$

利用爱因斯坦关系, (109a) 化为

$$D = \frac{n + p}{\frac{n}{D_h} + \frac{p}{D_e}} \quad (109b)$$

我们又有

$$\mu = \frac{\sigma_e \mu_h - \sigma_h \mu_e}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (110)$$

$$= \frac{n - p}{\frac{n}{\mu_h} + \frac{p}{\mu_e}} \quad (110a)$$

对于量 Δp 的运动, D 是一有效扩散系数, μ 是一有效迁移率; 这是由于方程(108)和我们在 § 8.5.6 中已详细讨论过的方程形式相同, 只是扩散系数和迁移率具有新的值. 仅在 $p \ll n$ 时 μ 才成为 μ_h , D 成为 D_h ; 同样地, 当 $n \ll p$ 时, μ 成为 $-\mu_e$, D 成为 D_e . 由此可见, 以前在方程(68)中用 μ_e , D_e 或 μ_h , D_h 是可行的, 也即是说, 我们在方程(38)中忽略含有 $\partial \mathcal{E} / \partial x$ 的项是正确的. 上面的处理方法和 W. van Roosbroeck¹⁾ 的处理很相近; J. B. Gunn²⁾ 也讨论了类似的方程式, 他采用了新变数 $N = (bn + p)/n_i$, $Q = (p - n)/n_i$, 并由此将方程化成一种使量 $(\Delta n - \Delta p)$ 的意义更为明显的形式.

最近在红外光电探测器的发展中, 近本征材料变得重要起来, 对此 E. S. Rittner 作了讨论³⁾. 在上面的处理中我们忽略了电子被深能级的俘获; Rittner 将分析推广到包括电子从陷阱中激发及被陷阱俘获的重要情形, 在下面讨论光电导时(参看 § 8.15.2)我们将包括陷阱能级. 近本征材料对某些类型晶体管也是极为重要的, J. B. Gunn (前引文献)也对此作了研究. 当 $n = p = n_i$ 时,

1) *Bell Syst. Tech. J.* (1950), **29**, 560; *Phys. Rev.* **91**, 282 (1953).

2) *J. Electron. Control* (1958), **4**, 17.

3) *Proc. of Atlantic City Photo-conductivity Conf.*, p. 215 (Chapman and Hall; John Wiley and Sons, 1956).

D 具有恆定值

$$D = \frac{2D_e D_h}{D_e + D_h} = \frac{2bD_h}{b+1} \quad (111)$$

当 b 很大时(如在 InSb 中), 近本征材料的有效扩散系数接近于空穴的扩散系数, 尽管电子的 D_e 值要大得多。

在近本征材料中我们也得到颇为奇异的 $\mu = 0$ 的结果。事实是, 迁移率 μ 并不代表粒子在电场中的漂移速度, 而代表一个扰动的漂移速度。假如材料是 n 型, 因而 μ 是正的, 则扰动将沿一正电荷所应运动的方向, 也即是说, 过剩空穴所应运动的方向而运动。如果材料是 p 型, 则扰动将沿相反方向, 即过剩电子应遵循的方向运动。由此可见, 扰动在电场中沿少数载流子所应遵循的方向运动¹⁾。假如 $n \gg p$ 或者 $p \gg n$, 扰动的漂移速度就等于少数载流子的漂移速度, 但是当 $n \rightarrow p$ 时, 对于给定的电场速度就变小了, 因此当最后 $n = p$ 时, 漂移速度就等于零。正是由于这种 μ 随 n 和 p 的变化, 所以我们必须区别漂移迁移率 μ 和电导迁移率 μ_e 及 μ_h 。

当 $n_0 \approx p_0$ 及 $\Delta n \approx \Delta p \ll n_0$ 时, 在方程(109), (110)中的 n 及 p 可用它们的平衡值来代替。由此, 对于小注入, μ 及 D 是恆定的, 以前的分析仍适用, 只要我们用 μ 代替 μ_h , 用 D 代替 D_h 就行了。我们仍可用方程

$$L^2 = D\tau \quad (112)$$

来定义扩散长度 L , 并且, 在这个近似下 $\tau_n = \tau_p = \tau$ 。在这情形下, D 及 L 分别被称为双极 (anbipolar) 扩散系数及双极扩散长度。方程(108)的定态解就成为

$$\Delta n = \Delta p = \Delta p_0 e^{-x/L'}, \quad (113)$$

其中 L' 是在电场 $\mathcal{E}$ 中的逆流扩散长度或顺流扩散长度。

1) 这结果是 C. Herring 得到的, *Bell Syst. Tech. J.* (1949), 28, 401, 这时复合可以忽略; 或者看 W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, p. 328 (van Nostrand, 1950)。

作为二级近似, 我们可写成

$$\Delta n = \Delta p + \eta, \quad (114)$$

并再回到方程(105)来估计空间电荷项的大小。为了使分析简单些, 可假定弱场条件并且只考虑扩散, 于是可令 $L' = L = (D\tau)^{1/2}$, 并得到

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_h \eta}{\varepsilon} &= \frac{\Delta p}{\tau_p} \left[1 - \frac{D_h}{D} \right] \\ &= \frac{\Delta p (b-1)}{\tau_p b} \frac{p}{[n+p]}. \end{aligned} \quad (115)$$

由此我们再次看到方程(105)中的空间电荷项只有在 $p \ll n$ 时才可忽略。我们又注意到方程(106)中与此类似的项在这条件下决不能忽略, 因为

$$\frac{\sigma_e \eta}{\varepsilon} = \frac{\Delta p}{\tau_p} (b-1) \frac{n}{(n+p)}, \quad (116)$$

而这是和 $\Delta p/\tau_p$ 可以比拟的。然而, 当 $p \ll n$ 时, 我们只需要方程(105)就够了, 在其中略去 $|\Delta n - \Delta p|$ 的项, 即只要 $\Delta n = \Delta p$ 的条件而不再需要方程(106); 同样地, 当 $n \ll p$ 时, 我们只需要方程(106)。和以前一样, 我们很容易用典型的数字例子来表明 $\eta/\Delta p \sim 10^{-5}$, 并且我们可以下结论说, 除非有非常强的电场(例如 10^7 伏/米)存在, 否则 $\Delta n \approx \Delta p$ 。当 n 和 p 的数量级相同时, 微小的空间电荷就足以产生足够强的电场而影响传导。

8.7.1 弱电场情形

现在我们假定 $n_0, p_0, n_0 - p_0$ 的大小相互是可比拟的, 而且 $n_0 > p_0$ 。当我们施加一小的电场因而 $\Delta p \ll n$ 或 p 时, 则量 D 及 μ 是常量, 但是和 D_e, D_h 及 μ_e, μ_h 是不同的。对于半无限棒的设 $\mathcal{E} > 0$ 的解, 是由方程(113)给出的, 其中要令 $L' = L'_d$; 这里 L'_d 是方程(75)中令 D 代替 D_h 而得到的顺流扩散长度。因此, 空穴电流等于

$$J_h = \gamma J = e\mu_h(p_0 + \Delta p)\mathcal{E} + \frac{eD_h}{L'_d} \Delta p. \quad (117)$$

在 $x = 0$ 附近, 我们可以近似写成

$$\mathcal{E} = J/e\mu_h[bn_0 + p_0 + (b+1)\Delta p_0], \quad (118)$$

而在 $x = 0$ 处, 则有

$$\gamma J = J \frac{p_0 + \Delta p_0}{bn_0 + p_0 + (b+1)\Delta p_0} + \frac{eD_h}{L'_d} \Delta p_0. \quad (119)$$

当 Δp_0 很小时, 我们可把上式写成

$$(\gamma - \gamma_0)J = \frac{eD_h}{L'_d} \Delta p_0, \quad (120)$$

其中

$$\gamma_0 = \frac{p_0}{bn_0 + p_0}. \quad (121)$$

当 $\gamma = \gamma_0$ 时我们有 $\Delta p = 0$, 这样的接触称为欧姆接触。假如 $\gamma > \gamma_0$, 则 $\Delta p > 0$, 我们就得到空穴注入; 对于强 n 型材料, 我们总可以应用这个条件, 除非 γ 实在太小。对于近本征材料我们很容易有 $\gamma < \gamma_0$, 则可看出, 这时我们就得到少数载流子的空乏。当 γ 非常小并有强的正电场加上时, 就出现一个非常有意义的局面。假如在方程(117)中忽略了扩散项, 我们看出当 $\gamma \rightarrow 0$ 时就有 $\Delta p \rightarrow -p_0$; 这意味着在 $x = 0$ 附近的少数载流子都被除去了。在强电场中 L'_d 很大, 载流子的空乏可以延伸到整个样品内部, 如果样品的长度比 L'_d 小的话; 这个现象称为载流子的排除。

8.7.2 载流子的排除

载流子的排除首先由 A. F. Gibson¹⁾ 报道, 以后又被 J. B. Arthur, W. Bardsley, M. A. C. S. Brown 和 A. F. Gibson²⁾ 以及 R. Bray³⁾ 等在锗中研究过(在原来的论文中, 这现象被称为载流子抽出, 但这名词容易和弱电场下的空乏效应相混淆)。这现象是很突出的。例如, 如 $n_0 = 1.1 n_i$, $p_0 = 0.9 n_i$, 被排除后剩余的载流子数目为 $0.2 n_i$, 假如 $b = 2$, 则电导率至少被降低 10 倍。甚

1) *Physica* (1954), **20**, 1058.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1955), **68**, 43.

3) *Phys. Rev.* (1955), **100**, 1047.

至更大的降低也观察到过，但要达到这样大的降低还必须满足一些必要的条件。

设想我们有一样品其长度为 l ；假如顺流扩散长度 L'_d 比 l 小得多，则载流子空乏不会深入到整个样品。在强电场条件下， $L'_d = \mu \mathcal{E} \tau_p$ ，而完全的排除条件则为

$$\mu \mathcal{E} \tau_p \gg l. \quad (122)$$

同时，在空乏情况下，绝大部分的空穴已被排除，所以我们有 $n \gg p$ ，因而 $\mu \approx \mu_h$ 。现在令 V_e 为使 $\mu_h \mathcal{E} \tau_p = l$ 的外加电势，于是，采用爱因斯坦关系，我们有

$$V_e = \frac{kT}{bc} \left(\frac{l}{L_p} \right)^2. \quad (123)$$

因此，为了达到完全的排除，外加电势就必须略大于 V_e 。

当 L_d 和 l 可以比拟时，其实我们应该采用这样的解式

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-x/L_d} + \Delta p_l e^{(x-l)/L_d}. \quad (124)$$

在强场条件下， $L_d \ll l$ ，因此只有在 $x = l$ 附近的浓度才受到影响。下面将看到，这情况只有在 $x = l$ 处接触的 r 很小时才对 Δp 值有显著的影响，因此我们这里就假定它的影响可以忽略。于是

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-x/L_d}; \quad (125)$$

我们又假定 $L_d \gg l$ 。现在让我们定义一渡越时间 t ，它为 $t = l/\mathcal{E}\mu$ ，从而 $L_d = l\tau_p/t$ ；因此上述假定就等于说 $t \ll \tau_p$ 。从方程(119)，其中略去扩散项，又设 $r \ll 1$ ，则我们有

$$\Delta p_0 = -p_0 + \gamma b(n_0 - p_0), \quad (126)$$

因此我们可把式(125)写成

$$p(x) = p_0 - [p_0 - \gamma b(n_0 - p_0)] e^{-x/L_d}. \quad (127)$$

在 $x = l$ 处我们近似有

$$p(l) = \gamma b(n_0 - p_0) + p_0 t/\tau_p, \quad (128)$$

而且为了使 $p(l) \ll p_0$ ，我们必须同时有

$$\gamma \ll b(n_0 - p_0)/p_0 \quad \text{及} \quad t \ll \tau_p;$$

第二个条件是和 $V \gg V_e$ 等价的，这里 V 是外加电势。以后我们将讨论获得小的 r 值的方法。

我们很容易看出当 γ 很小时为什么在强的正电场中会发生严重的载流子排除现象。在强电场下空穴被扫除出样品的速率大于热激发产生率或在正电极上的注入速率,如果 γ 值较大,则有足够的空穴注入使材料中的浓度维持一定。W. T. Read¹⁾ 曾对载流子排除问题进行了比上面的更完备的理论研究。

J. B. Arthur, W. Bardsley, M. A. C. S. Brown 和 A. F. Gibson²⁾ 等曾提出载流子排除的一种有意义的应用。他们应用这现象来研究当接近本征条件时漂移迁移率 μ 的变化情况,他们能够以此来验证方程(110a)。

8.7.3 载流子的积累

当 γ 很小,而且电场方向是将少数载流子(空穴)赶向 $x=0$ 处的电极时,就发生和载流子排除相对立的现象。因为 γ 很小,所以当浓度正常时,空穴不能以足够快的速率从样品流入电极,它们就积累起来而产生一较大的空穴密度。这里有用的解是

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-x/L_n}, \quad (129)$$

其中,对于强电场我们已知 $L_n = kT/e|\mathcal{E}|$ 。现在在 $x=0$ 附近我们有

$$\begin{aligned} \gamma J &= J_h = -e(p_0 + \Delta p_0)\mu_h|\mathcal{E}| + \Delta p_0 D_h/L_n \\ &= -e p_0 \mu_h |\mathcal{E}|, \end{aligned} \quad (130)$$

以及

$$\begin{aligned} (1-\gamma)J &= J_e = -e(n_0 + \Delta p_0)\mu_e|\mathcal{E}| - \Delta p_0 D_e/L_n \\ &= -e(n_0 + 2\Delta p_0)b\mu_h|\mathcal{E}|, \end{aligned} \quad (131)$$

因此

$$\gamma = \frac{p_0}{bn_0 + p_0 + 2b\Delta p_0}, \quad (132)$$

以及

$$\Delta p_0 = \frac{p_0(1-\gamma) - \gamma bn_0}{2b\gamma}. \quad (133)$$

1) *Bell Syst. Tech. J.* (1956), **35**, 1239.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1955), **68**, 43.

从式(133)可看出, 当 γ 很小时 Δp_0 可变得很大, 载流子积累现象曾被 J. B. Arthur, A. F. Gibson 及 J. B. Gunn¹⁾ 在锗中研究过. 这些作者不采用注入比 γ 来描述这种接触的性质, 而引进了一个叫做接触的泄漏速度的量 v_l , 它是由下式定义的:

$$ev_l \Delta p_0 = J_b = \gamma J, \quad (134)$$

因此有 $\gamma = ev_l \Delta p_0 / J$; γ 和 v_l 都不是和 J 无关的, 但当 v_l 很小时 γ 也很小. 至此我们考虑的一直都只是一维的流动, 对于点接触而言, 讨论径向流动的问题更恰当些, 这曾被 J. B. Gunn²⁾ 研究过.

8.8 各种接触现象的比较

到这时候我们来比较一下和半导体接触相联系的各种现象是非常有益的. G. G. E. Low³⁾ 曾列举并讨论了上面已涉及到的四种效应. 少数载流子的注入和抽出实际上是低场现象, 主要依赖于扩散; 前者发生于和 n 型材料的正接触上, 后者则发生在负接触上. 对于 p 型材料则刚好相反. 这两种现象在 n 型材料上和几乎等于 1 的 γ 联系着, 而在 p 型材料上则和几乎等于零的 γ 联系着, 并且主要发生在非本征半导体中. 载流子的排除和积累则是和较高的电场联系着的. 在稍呈 n 型的材料中, 前者发生在 γ 几乎等于零的正接触上, 后者则发生在负接触上; 对于弱 p 型材料, 排除发生在 γ 几乎等于 1 的负接触上, 而积累则发生在正接触上. 这四种效应中以少数载流子注入在技术上最为重要, 因为大多数晶体管 and 许多其他器件的工作都是建立在载流子注入现象的基础上的. 其他的效应在这些器件的工作细节上当然也有重要的作用, 并且也各有其特殊应用.

所有这些效应都曾被 N. J. Harrick⁴⁾ 采取极为精美的实验技

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 697.

2) *J. Electron. Control.* (1958), **4**, 17.

3) *Proc. Phys. Soc. B* (1955), **68**, 310.

4) *Phys. Rev.* (1956), **101**, 491; 同上 (1956), **103**, 1173.

术加以研究过,使一束很细的红外辐射线通过样品,选择适当的辐射波长,使大部分吸收是由于自由载流子吸收引起的(参看 § 7.6)。通过对吸收进行测量,就可以确定载流子浓度和它在整个样品内的变化情况。Harrick 用这种方法的确观察到了上面各节中所讨论的和低电场相联系的大多数现象;他也验证了对近本征材料所推导出的各个方程。

8.9 $p-n$ 结

现在我们必须讨论许多问题,在这些问题中,所讨论的材料不再是均匀的。在这种情形下,正如在 § 8.1 中所见到的,可以存在相当多的空间电荷,引起强的电场。这是和在均匀材料中的情形绝然不同的,在均匀材料中,在材料体内的空间电荷必须是小的。非均匀性的一个极端例子,是在一半导体中其施主和受主密度 N_d , N_a 这样变化,使得材料由 n 型变为 p 型。我们需着重说明,我们在这里所讨论的是单晶的情形,而不是两块不同类型的晶体相接触的情形。

举例说,如图 8.4 所示,假设在一定范围内施主密度和受主密度呈线性梯度,在过渡区的左边 $N_a > N_d$, 在过渡区的右边 $N_d > N_a$ 。在过渡区左边,半导体是 p 型的,其有效受主密度等于 $(N_a - N_d)$, 在过渡区右边是 n 型的,其有效施主密度等于 $(N_d - N_a)$ (见 § 4.3)。 n 型材料和 p 型材料之间的这种结称为 $p-n$ 结,在半导体的许多近代应用中它具有技术上的极端重要性。似乎早在 1938 年以前 B. Davidov¹⁾ 就讨论过这种结了,他研究了 $p-n$ 结的整流性质和光生伏特性质;虽然若干年来,它在技术上的意义看来是被遗忘了。在晶体管发明以前,例如 S. Benzer²⁾, M. Becker 和范绪筠³⁾ 都对 Ge 的 $p-n$ 结作过某些测量; L. Sosnowski, J. Starkiewicz 和 O. Simpson⁴⁾ 也曾讨论过 $p-n$ 结的光生伏特效应和 PbS

1) *J. Tech. Phys., Moscow* (1938), **5**, 79, 87.

2) *Phys. Rev.* (1947), **72**, 1267.

3) *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1631.

4) *Nature, Lond.* (1947), **159**, 818.

薄膜的光电导特性。对于如图 8.4 所示的这种 $p-n$ 结, 1949 年 W. Shockley 给出了其数学理论¹⁾。作为理论的结果, 他得以提出一个经过相当仔细考虑的结型晶体管的设计(见 § 12.3.3), 并且如预期的一样, 此晶体管工作得非常好。这使得 $p-n$ 结在晶体管工艺中站在了前列, 而且现在还继续占据着这个地位。



图 8.4 由 n 型区到 p 型区的过渡

把具有线性的施主密度梯度和受主密度梯度的结作数学处理是相当复杂的, 而且已证明, 在技术上最重要的结都有非常狭窄的过渡区域。在后面我们将看到, 把一个结看成是狭窄结用的是什么标准。为了许多实际的目的, 可以把结看成是从 n 型材料突然过渡成 p 型材料而引起的, 如图 8.5 所示。在 n 型区我们只画了

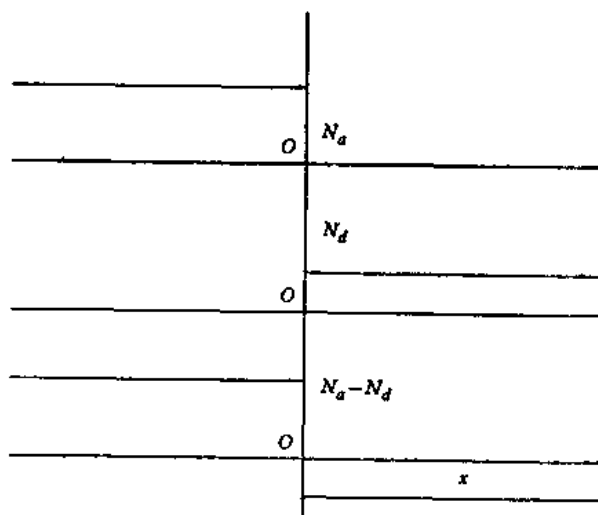


图 8.5 突变的 $p-n$ 结

1) *Fell Syst. Tech. J.* (1949), 28, 435.

施主中心，在 p 型区只画了受主中心；如果两种都存在，则我们仅只需把 N_d 和 N_a 代之以施主中心的有效数和受主中心有效数。假设施主和受主的能级各自离导带或满带很近，以致它们全部电离了。我们还假设 $N_a \gg n_i$ 和 $N_d \gg n_i$ 。在结的右边令 $n = n_n$ 和 $p = p_n$ ，在结的左边令 $n = n_p$ 和 $p = p_p$ 。我们设想暂时结还未形成；在结的右边，近似地应有 $n_n = N_d$ ， $n_n \gg p_n = n_i^2/N_d$ ，而在左边则 $p_p = N_a$ ， $p_p \gg n_p = n_i^2/N_a$ ；我们也可得 $n_n \gg n_p$ 和 $p_n \ll p_p$ 。假如现在我们想象结已形成，在结所在处，将存在电子和空穴的高密度梯度，电子将从 n 型材料向 p 型材料扩散，空穴将从 p 型向 n 型扩散，如图 8.6(a) 所示。这个问题可从另一方面即从能级图来考虑，如图 8.6(b) 所示。在形成结时， n 型材料的电子将降入 p 型材料中由空穴所代表的较低的状态上，于是空穴将从 p 型材料消失，好象它们迁移到 n 型材料去了。即使在非常低的温度，当施主和受主没有电离时，这种情形也会发生；电子从完全填满的施主下降去填充空着的受主。这个过程不可能无限制继续下去，因为每当电子从 n 型材料流出而空穴流入时，将建立起空间电荷；在 p 型材料中也将建立起同样的空间电荷。这些空间电荷将建立起强电场，其方向正好阻止电子和空穴的流动，并最后达到平衡。

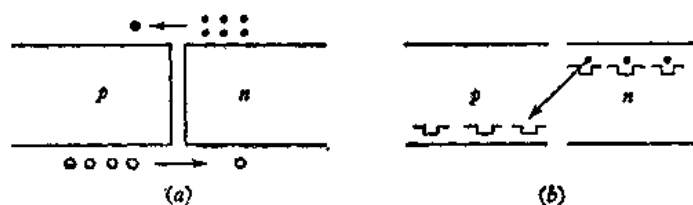


图 8.6 电子和空穴越过结的扩散

在平衡状态下， p 型材料的电子能级将被提高，因为它获得了负电荷。如注意到平衡条件就是在整个材料中费米能级为不变，则我们能容易地计算出能级必须升高的数量。假如我们把 p 型材料标以脚标 a ，把 n 型材料标以脚标 b ，则前者的能量必须提高的数量为 $(E_{Fa} - E_{Fb})$ ；这种情形如图 8.7 所示。

在 § 8.1 中我们已看到，静电势 ϕ 可以取为和能量 $-E_c/e$ 只

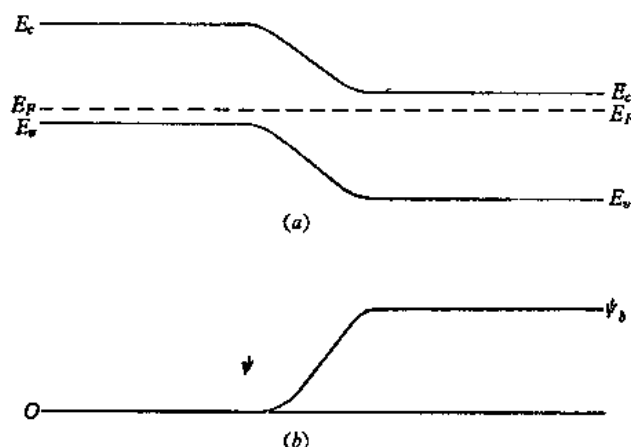


图 8.7 p - n 结的能带和静电势

差一个常数；因此假设我们以脚标 a 及 b 表示远离结区的各个量的值，则

$$E_{ca} - E_{cb} = E_{va} - E_{vb} = e(\phi_b - \phi_a). \quad (135)$$

并且对于非简并化的情形 (§ 8.1) 得

$$\left. \begin{aligned} n_n &= N_c \exp[(E_F - E_{cb})/kT], \\ p_n &= N_v \exp[(E_{vb} - E_F)/kT], \\ p_n &= N_v \exp[(E_{va} - E_F)/kT], \\ n_p &= N_c \exp[(E_F - E_{ca})/kT], \\ n_i^2 &= N_c N_v \exp[-(E_{ca} - E_{va})/kT] \\ &= N_c N_v \exp[-\Delta E/kT], \end{aligned} \right\} \quad (136)$$

N_c , N_v 是在 § 4.2 中所定义的量。用静电势表示则得 [由方程式 (135) 和 (136)]

$$n_p/n_n = p_n/p_p = \exp[e(\phi_a - \phi_b)/kT]; \quad (138)$$

我们也可得

$$E_{cb} - E_{ca} = -kT \ln(n_n/N_c) - kT \ln(p_p/N_v), \quad (139)$$

或者，用公式 (135) 得

$$e(\phi_b - \phi_a) = E_{ca} - E_{cb} = \Delta E + kT \ln(n_n p_p / N_c N_v). \quad (140)$$

当 n_n 和 p_p 两者都比 n_i 大很多时, 则我们近似得 $e(\phi_b - \phi_a) = \Delta E$ 。除非我们知道发生变化的范围在结的两侧有多远, 否则我们不可能估计在结处的电场强度。

流过结的电子流所产生的空间电荷 ρ 可从如下公式求得:

$$\rho = e(p - n + N_d - N_a). \quad (141)$$

假如我们这样选择静电势的零点, 使得当电子具有能量 E_{ca} 时, 其静电势 $\phi = 0$, 也就是 $\phi_a = 0$, 则空穴和电子浓度可以表示为以下形式:

$$p = N_a \exp[-e\phi/kT], \quad (142)$$

$$n = N_d \exp[e(\phi - \phi_b)/kT]. \quad (143)$$

结合公式(141), (142), (143), 我们就得到用 ϕ 表示的 ρ 的表达式。于是泊松方程可写成一维形式

$$e \frac{d^2\phi}{dx^2} = -\rho(\phi). \quad (144)$$

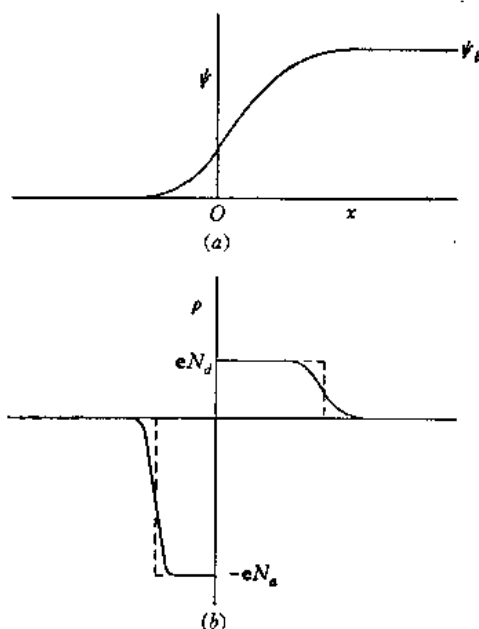


图 8.8 p - n 结的空间电荷

按所得的 $\rho(\phi)$ 所具有的形式, 这是一个很难精确求解的方程, 然而照下面的办法可以求近似解¹⁾。我们要注意载流子密度 n 是随 ϕ 作指数式变化的, 所以当 $(\phi - \phi_b)$ 变为负值时, n 很快地变小, 同时 p 将很快增加。在这个区域, 在结的左边, 电荷密度很快地达到 eN_d 值; 在结的右边, 很快地达到 $-eN_a$ 值。这种情形如图 8.8 所示, 图中显示

1) 在这节中 p - n 结的近似处理方法和 A. F. Gibson 博士于 1954 年在 Royal Radar Establishment (Malvern) 所开课程中的处理方法非常相近。

了 ρ 和 ϕ 的变化。如果从 $x = -d_a$ 到 $x = 0$ 取 ρ 为常数并令其等于 $-eN_a$, 从 $x = 0$ 到 $x = d_b$ 取 ρ 为一常数并等于 eN_d , 而其他地方 ρ 为零, 我们可以看出, 这是一个很好的近似。长度 d_a 和 d_b 仍由泊松方程确定, 这方程现在可写成以下形式:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2\phi}{dx^2} &= 0 & (-\infty < x < -d_a) \\ &= \left(\frac{e}{\varepsilon}\right)N_a & (-d_a \leq x < 0) \\ &= -\left(\frac{e}{\varepsilon}\right)N_d & (0 \leq x < d_b) \\ &= 0 & (d_b \leq x < \infty). \end{aligned} \right\} \quad (145)$$

必须满足的边界条件为

$$\begin{aligned} \phi &= 0 & (x = -d_a), \\ \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) &= 0 & (x = -d_a), \\ \phi &= \phi_b & (x = d_b), \\ \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) &= 0 & (x = d_b), \end{aligned}$$

并且在 $x = 0$ 处, $\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)$ 是连续的(见图 8.9)。显然, 为了保持电中性, 必定有

$$d_a N_a = d_b N_d. \quad (146)$$

对于电场 $\mathcal{E}$ 则有

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{E} &= -\frac{\partial\phi}{\partial x} = -\frac{e}{\varepsilon}N_a(d_a + x) & (-d_a < x \leq 0) \\ &= \left(\frac{e}{\varepsilon}\right)N_d(x - d_b) & (d_b \geq x > 0) \\ &= 0 & \text{其他地方.} \end{aligned} \right\} \quad (147)$$

在 $x = 0$ 处 $\mathcal{E}$ 的连续性就相当于公式(146)。积分公式(147), 并利用在 $x = -d_a$ 和 $x = d_b$ 处的边界条件, 则得

$$\left. \begin{aligned} \phi &= (e/2\varepsilon)N_a(d_a + x)^2 & (-d_a \leq x < 0) \\ &= \phi_b - (e/2\varepsilon)N_d(d_b - x)^2 & (0 \leq x \leq d_b). \end{aligned} \right\} \quad (148)$$

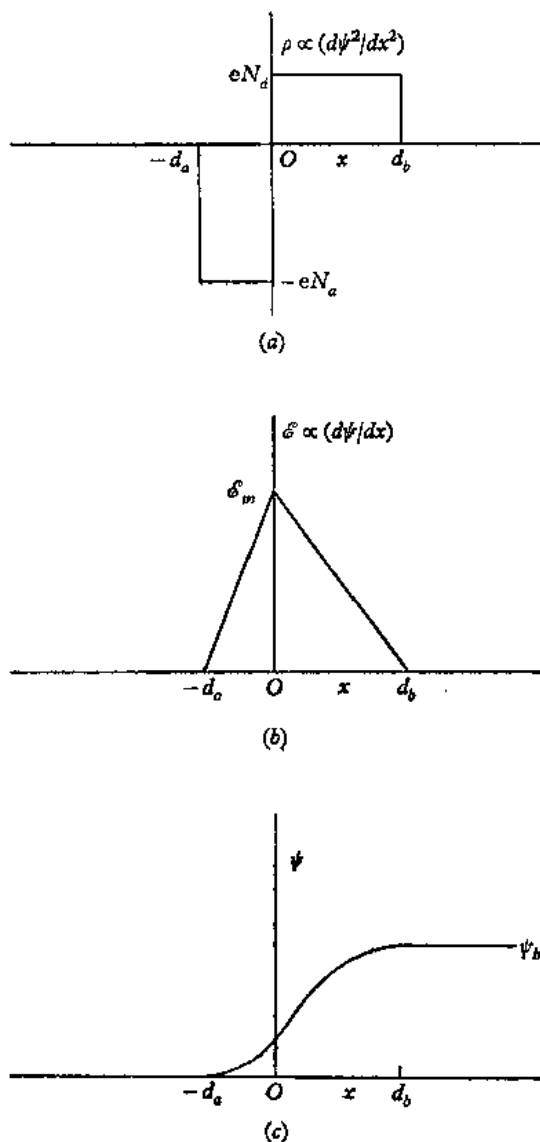


图 8.9 突变 p - n 结的空间电荷、电场和静电势

由在 $x = 0$ 处 ψ 的连续性可得

$$\psi_b = (e/2\varepsilon)(N_d d_b^2 + N_a d_a^2), \quad (149)$$

因我们已知 ϕ_b , 由公式(146)和(149)就可确定 d_a 和 d_b .

假如结的一边比起另一边是很不纯的, 这些公式可以稍微简化些. 例如, 我们假设 $N_a \gg N_d$, 这种结通常称为 p^+-n 结, 由公式(146)我们可看出 $d_a \ll d_b$, 并可令其为零, 于是

$$d_b^2 = \frac{2\varepsilon}{eN_d} \phi_b \approx \frac{2\varepsilon\Delta E}{e^2N_d} \quad (150)$$

(注意 $\phi_b > 0$). 举例说, 假如我们令 $\Delta E = 1$ 电子伏, $N_d = 10^{21}$ 米⁻³, $\varepsilon/\varepsilon_0 = 10$, 则 $d_b \approx 10^{-4}$ 厘米, 于是电场 $\mathcal{E}$ 的最大值为 2×10^6 伏/米. 由此可以看出, 在结的附近可以建立起相当大的电场.

现在我们可更精确地说明什么是狭窄结. 假如 $p-n$ 结在一个距离 d 内由 n 型变为 p 型, 而 d 远小于由理想结所计算得的距离 $d_a + d_b$, 则此 $p-n$ 结接近于已讨论过的理想情形, 可称为狭窄结. 如果一个结不是这样的, 一般称为缓变结, 这就需要更仔细地来处理¹⁾.

8.9.1 势垒层电容

从上面的考虑可以明白, $p-n$ 结的电阻比之于和空间电荷层具有相同面积和厚度的 n 型材料或 p 型材料的薄片的电阻来, 是很大的, 而且这个结可以象一个电容器一样起作用, 因为它具有两片被一低电导区隔开的高电导材料的“极板”. 单位面积的电容 C_b 称为势垒层电容, 可由以下公式求得:

$$C_b = \frac{\varepsilon}{d_a + d_b}. \quad (151)$$

当 $N_a \gg N_d$ 时, 我们有

$$C_b = \frac{\varepsilon^{1/2} e^{1/2} N_d^{1/2}}{(2\phi_b)^{1/2}} \approx \frac{\varepsilon^{1/2} e N_d^{1/2}}{(2\Delta E)^{1/2}}. \quad (152)$$

按以上所讨论的数值, 我们可得 $C_b = 0.01$ 微法/厘米².

8.9.2 伏安特性

现在假设在结上加一外电压 V_0 , V_0 的正值相当于使 p 型一

1) 见 W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.* (1949), 28, 435.

边为正。因为从 $x = -d_a$ 扩展到 $x = d_b$ 的空间电荷层具有高的电阻率，电压降几乎完全发生在这一区域。因此作为一个相当好的近似，静电势可取以下数值(见图 8.10)：

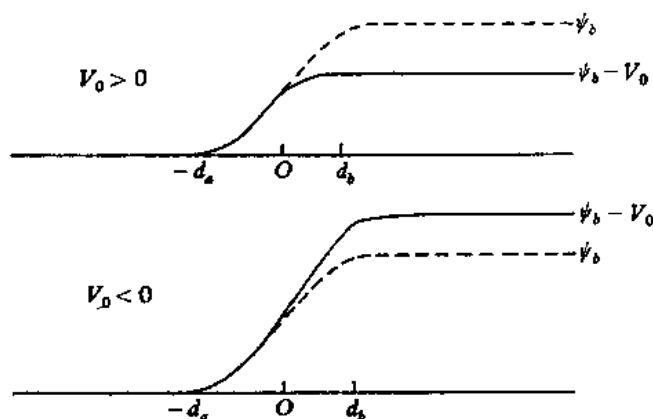


图 8.10 在 p - n 结势垒上加电压的效应

$$\left. \begin{aligned} \phi &= 0 & (x \leq -d_a) \\ &= \phi_b - V_0 & (x \geq d_b) \end{aligned} \right\} \quad (153)$$

因为加电压后已不再处于平衡状况，费米能级不再具有一不变数值。对于非简并化的情形，当处于稳定状态时，我们必须用 $\phi - V_0$ 代替 ϕ ，于是我们可得[参照公式(138)，其中 $\phi_a = 0$]

$$\frac{p_n}{p_p} = \frac{n_p}{n_n} = \exp[-e(\phi_b - V_0)/kT]. \quad (154)$$

因此在 $x = d_b$ 处的过剩空穴浓度 Δp_0 为

$$\Delta p_0 = p_n [\exp(eV_0/kT) - 1]; \quad (155)$$

同样地，在 $x = -d_a$ 处的过剩电子浓度 Δn_0 为

$$\Delta n_0 = n_p [\exp(eV_0/kT) - 1]. \quad (156)$$

我们假设所加电场不是太大，这时过剩载流子浓度仅在结左右两旁数量级为 L_p 和 L_n 的距离以內存在。我们已看到，在任何情况下，大部分的电压降都发生在空间电荷区，因此在结附近电流主要由扩散引起。假设 L_p 和 L_n 比 d_a 或 d_b 大很多，并令 Δn_0 和 Δp_0

为在结两边的过剩少数载流子浓度,我们注意到,当 $V_0 > 0$ 时,两者皆相当于少数载流子浓度的增加。

利用公式(155)和(156),我们可以容易地计算出在结的右边空穴产生的电流和在结的左边电子产生的电流;于是从公式(155),(156)我们可得

$$J_c = \frac{en_p D_c}{L_n} [\exp(eV_0/kT) - 1] \quad (x < 0), \quad (157)$$

$$J_h = \frac{ep_n D_h}{L_p} [\exp(eV_0/kT) - 1] \quad (x > 0). \quad (158)$$

因为空间电荷区是如此狭窄,我们可以有理由认为在空间电荷区没有显著的复合发生;假如不是这样,这个处理必须进行修正。所以在结处,空穴电流和电子电流可各自看为是连续的,并且总电流密度 J 可写成

$$J = J_s [\exp(eV_0/kT) - 1], \quad (159)$$

式中

$$J_s = e \left(\frac{p_n D_h}{L_p} + \frac{n_p D_c}{L_n} \right), \quad (160)$$

L_p, D_h 是在 n 型材料中空穴的扩散长度和扩散系数; D_c, L_n 是在 p 型材料中电子的相应的量。当 $V_0 > 0$ 时,这电流随 V_0 迅速增加;另一方面,当 $V_0 < 0$ 时,电流密度达一饱和值 $-J_s$ 。公式(159)最初是由萧克莱 (W. Shockley)¹⁾ 导得的,常常称为萧克莱方程。此方程表明,结具有强的整流作用,事实上其行为象一个理想的整流器。(大多数整流器的伏安特性可用以下形式的公式来表示:

$$J = A [\exp(\beta eV_0/kT) - 1], \quad (161)$$

式中 A 和 β 是常数;一个整流器当其 $\beta = 1$ 时,称为理想的。)许多工作者曾用实验验证过公式(159),倘若按以上所讨论的含义过渡区是狭窄的,则理论和实验符合得非常好,公式(159),(160)也可以用结的 n 型部分和 p 型部分的电导率 σ_n, σ_p 和材料的本征电

1) *Bell Syst. Tech. J.* (1949), 28, 435.

导率 σ_i 来表示,按这种方式处理可得

$$\left. \begin{aligned} \sigma_n &= e(bn_n + p_n)\mu_h \approx ebn_n\mu_h = ebn_n^2\mu_h/p_n, \\ \sigma_p &= e(bn_p + p_p)\mu_h \approx ep_p\mu_h = en_p^2\mu_h/n_p, \end{aligned} \right\} \quad (162)$$

$$\sigma_i = en_i(b+1)\mu_h. \quad (163)$$

利用爱因斯坦关系,则我们可得饱和电流 J_s 为

$$J_s = \frac{b\sigma_i^2}{(1+b)^2} \left[\frac{1}{\sigma_n L_p} + \frac{1}{\sigma_p L_n} \right] \frac{kT}{e}. \quad (164)$$

当 $N_a \gg N_d$ 和 $N_a \gg n_i$ 时,发生一特别有意义的情形。在处于这种情形时, $\sigma_p \gg \sigma_n$ 且 $J_c \ll J_h$, 这时这种结称为 p^+-n 结,因为 $\gamma \approx 1$, 这就形成了一非常有效的空穴注入接触。然而,我们要注意, $\gamma \approx 1$ 的条件就是 $\sigma_p L_n \gg \sigma_n L_p$, 即是在高掺杂 p 型区中扩散长度 L_n 应不太小;实际上通常这意味着高掺杂不应该降低 τ_n 太多。现在可以看出,饱和电流 J_s 为

$$J_s = \frac{bkT\sigma_i^2}{e(1+b)^2\sigma_n L_p}, \quad (165)$$

而且结的性质完全由 n 型区决定。

注入比 γ 由以下公式求得:

$$\gamma = J_h/J = \sigma_p L_n / (\sigma_p L_n + \sigma_n L_p). \quad (166)$$

假如 $\sigma_p L_n \ll \sigma_n L_p$, 则 $\gamma \approx 0$, 于是结变成向 p 型材料注入电子的有效接触, n 型区为注入电极,相对于 p 型区它是加负偏压的。这种类型的结称为 n^+-p 结,和 p^+-n 结有相似的性质。

把公式(157)——(164)更多地从物理意义上来加以讨论是有益的。正向电流是由注入 n 型材料的空穴和注入 p 型材料的电子所产生,从图 8.10 可清楚地看出这种情形是如何发生的。图中在平衡时所建立起来的势垒用实线画出;在势垒 n 型区包含了大多数的电子,在势垒 p 型区包含了大多数的空穴。在加正向电压 V_0 时,势垒高度降低 V_0 的数量,如图 8.10 中虚线所示。于是更多的电子由 n 型区进入 p 型区,产生正向电子电流;同样地,有更多的空穴由 p 型区进入 n 型区,而产生正向空穴电流。另一方面,当 $V_0 < 0$ 时,势垒高度增加,在这个方向的电流减少,而仅只遗留下

反向电流。当 V_0 很大而且是负值时, 没有电子由 n 型区流向 p 型区, 仅有的电荷流动是由于电子由 p 型区向势垒扩散所引起的电子流(电子越过势垒而降入 n 型区), 以及类似的空穴由 n 型区向势垒扩散的空穴流。考虑这些扩散电流的数值, 可以容易地估计出饱和电流密度的数量级。在 n 型区空穴由于热激发以每单位体积中 p_n/τ_p 的速率而产生, 并且从距势垒为 L_p 数量级的地方向着势垒扩散, 所以空穴电流的数量级为 $eL_p p_n/\tau_p$, 它和公式(160)所给出的量 $e p_n D_h/L_p$ 相当; 同样地, 饱和电子电流为 $e n_p D_e/L_n$ 。

我们注意到, p^+-n 结的反向饱和电流是和 n 型区的少数载流子密度 p_n 成正比的, 所以饱和电流可用来测量少数载流子密度。假如人为地增加少数载流子, 例如用光照办法或从其他接触进行注入, 饱和电流将会相应地增加。在 n 型材料上作一个小的 p^+-n 结形式的接触, 并加以负偏压, 则此接触称为收集结接触, 因为它能收集在其附近的少数载流子; 并且, 其饱和电流可用来测量少数载流子密度。例如, 这种结可以用来检出流经它的空穴“脉冲”, 如 § 8.6 所解释的, 当光照时, 这种类型的接触表现出显著的光电导效应, 以这种方式来使用的这种接触就称为光电二极管(见 § 12.4)。

实际上, 当反向电压无限增加时, 反向电流并不是保持不变, 而是增加得相当慢, 直至达到一临界电压 $-V_b$, 电流迅速增加。这个电压有时称为齐纳电压, 因为据认为在这个电压下电场能够把一个满带中的电子激发到导带中去而产生电子空穴对, 而这是一个称为齐纳效应的过程。在此电压时电流的大量增加, 现在认为, 在大多数情况下是由于碰撞电离和形成雪崩而引起的(见 § 5.5)。击穿特性是完全可逆的, 能按许多方法利用这个效应来做成电压稳定器等等(见 § 12.2.2)。图 8.11 所示是一典型的伏安特性曲线, 改变较低掺杂部分的组成, V_b 的数值可以改变。

在结处最大电场 $\mathcal{E}_m$ 的数值由公式(147)给出, 代入 d_b 的数值, 则可得

$$\mathcal{E}_m^2 = \frac{2e|V_t|N_d}{\epsilon} = \frac{2|V_t|\sigma_n}{\epsilon\mu_n}, \quad (167)$$

式中 V_i 是结上的总电压降, 当 $|V_0|$ 比 ΔE 大时, V_i 近似等于 V^0 . 假如 $\mathcal{E}_a$ 是雪崩电场, 则我们可由以下公式求得最大电压 V_m :

$$V_m = \varepsilon \mathcal{E}_a^2 \mu_n / 2\sigma_n, \quad (168)$$

由这公式我们应注意到 $V_m \propto \sigma_n^{-1}$. 假如我们令 $\varepsilon = 10\varepsilon_0$, $\mathcal{E}_a = 10^7$ 伏特/米, $\sigma_n = 10^2$ 欧姆 $^{-1} \cdot$ 米 $^{-1}$, $\mu_n = 0.2$ 米 ^{2} /伏特 $\cdot$ 秒, 则 $V_m = 10$ 伏.

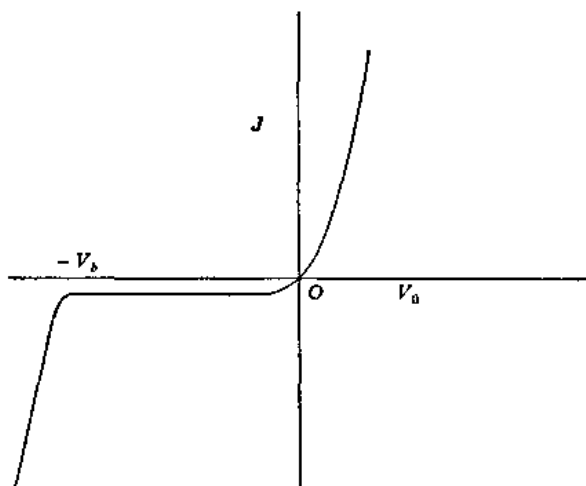


图 8.11 p - n 结二极管的伏安特性曲线

反向饱和电流和 σ_i^2 成正比, 对于具有大禁带宽度因而相应地其 σ_i 值小的材料, 饱和电流是小的; 例如, Si 的饱和电流比 Ge 的小得多, 这使得 Si 成为一种非常吸引人的制造整流器的材料. p - n 结现在正迅速地取代所有其他形式的整流器(见 § 12.2).

利用公式(159), (164), 我们可以计算结的电导. 假如 i 是电流, A 是结的面积; 则

$$i = AJ_s [\exp(eV_0/kT) - 1], \quad (169)$$

$$= i_s [\exp(eV_0/kT) - 1], \quad (169a)$$

式中 i_s 是饱和电流. 微分电导 G 由以下公式求得:

$$G = \frac{\partial i}{\partial V_0} = \frac{ei_s}{kT} \exp[eV_0/kT]. \quad (170)$$

令 $V_0 \rightarrow 0$, 可得到低电流时的值 G_0

$$G_0 = ei_s/kT \quad (171)$$

$$= \frac{Ab\sigma_i^2}{(1+b)^2} \left[\frac{1}{\sigma_n L_p} + \frac{1}{\sigma_p L_n} \right]. \quad (172)$$

对于一 p^+-n 结, 则有

$$G_0 = \frac{Ab}{(1+b)^2} \left(\frac{\sigma_i}{L_p} \right) \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_n} \right); \quad (173)$$

这比长度为 L_p 的本征材料的电导小一数量级为 (σ_i/σ_n) 的因子。

8.9.3 p - n 结的高频行为

在 § 8.9.1 中我们曾看到, p - n 结有一个由公式(152)定出的势垒层电容, 它将和电导 G 组成分路。然而, 公式(152)必须在某一方面进行修正, 当电压 V_0 加到结上时, 结的静电电压降的改变为 $\phi - V_0$, 所以对于一个 p^+-n 结, 现在我们的

$$C_b = \frac{A\epsilon^{1/2}e^{1/2}N_d^{1/2}}{2^{1/2}(\phi_b - V_0)^{1/2}} \quad (174)$$

因此加反向偏压时, 势垒层电容减小; 在这种情形下 G 是小的, 因而电容比正向时更为重要。

此外, 还有另一种效应把一容抗项引进和 p - n 结相联系的阻抗中, 电子和空穴的扩散需要时间, 并有贮存效应, 我们将会看到, 这效应相当于结具有一电容, 该电容和 C_b 并联。假如外加电压的形式为 $V = V_0 e^{i\omega t}$, 我们可假设一具有时间周期性的扩散方程的解, 因此可得

$$D_h \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} = \left(\frac{1}{\tau_p} + i\omega \right) \Delta p. \quad (175)$$

倘若我们用 $L_p/(1 + i\omega\tau_p)^{1/2}$ 代替 L_p , 这个方程的解和以前我们所得的解有相同的形式; 所以电流 i 的公式为

$$i = i_s [\exp(eV_0 e^{i\omega t}/kT) - 1] (1 + i\omega\tau_p)^{1/2}, \quad (176)$$

假如 $eV_0 \ll kT$ 和 $\omega\tau_p \ll 1$, 近似可得

$$i = G_0 V_0 [\exp(i\omega t)] \left(1 + \frac{1}{2} i\omega\tau_p \right), \quad (177)$$

假如我们令 C_d 代表扩散电容, 因此可得

$$C_d = \frac{1}{2} G_0 \tau_p, \quad (178)$$

小电流时结的导纳等于

$$G_0 + i\omega(C_b + C_d).$$

到现在为止, 我们仅只考虑了平面结, 而点接触形式的结的情形是更为复杂的, 但这种结可近似假设为是球面对称的, 并利用合适的扩散方程计算扩散电流。在这种情形下, 结附近材料的电阻是更为重要的, 这些材料决定了所谓的分布电阻, 对于一个半径为 r_0 的半球面接触, 分布电阻等于 $\frac{1}{2} \pi \sigma r_0$ 。当电流是正向时, 因为注入使 σ 改变, 这个电阻会发生可查觉的改变, 继而会改变空间电荷区的电压降; 根据这个结果, 伏安特性将和公式(159)所给的有所偏离。H. K. Henisch¹⁾ 曾对整流接触作了广泛的论述, 以讨论各种不同情况。随着晶体管的发展, 业已有了非常大量的关于 $p-n$ 结的文献, 这些结在晶体管工作时所起的作用将在 § 12.3.3 中讨论。

8.10 n^+-n 结和 p^+-p 结

具有重大技术意义的另一种类型的结是发生在半导体的具有相同导电类型的两区域间的结, 这两个区域具有非常不同的有效施主密度数值或有效受主密度数值。当其一区域比另一区域掺杂更高时, 这样的结就是所谓的 n^+-n 结或 p^+-p 结。图 8.12 所示为这种 n 型结处于平衡状态时的能级图的形式。和以前一样, 我们用 a, b 表示结的左边和右边, 并假设 $N_{da} \gg N_{db}$ 。通过结的静电势 ϕ 的改变和对于 $p-n$ 结的一样求得。在这种情形下我们有

$$\left. \begin{aligned} N_{da} &= N_c \exp[-(E_{ca} - E_F)/kT], \\ N_{db} &= N_c \exp[-(E_{cb} - E_F)/kT], \end{aligned} \right\} \quad (179)$$

1) *Rectifying Semiconductor Contacts* (Oxford University Press, 1957).

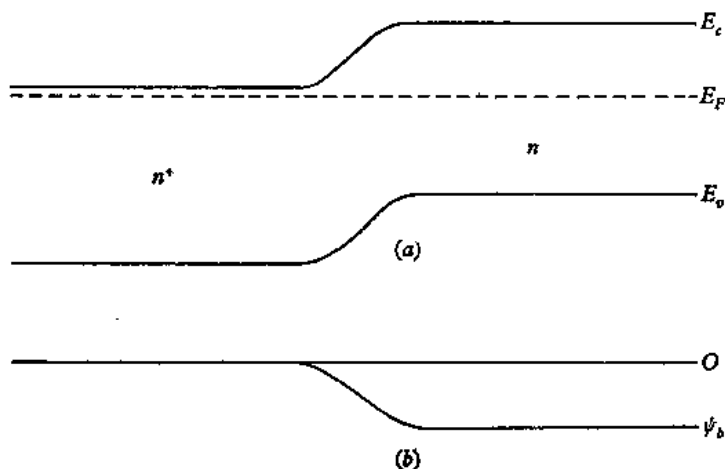


图 8.12 n^+-n 结的能带和静电势

因而

$$\phi_b - \phi_a = -\left(\frac{1}{e}\right)(E_{cb} - E_{ca}) = -\left(\frac{kT}{e}\right)\ln(N_{da}/N_{db}). \quad (180)$$

和以前一样,假如我们令 $\phi_a = 0$, 则可求得 ϕ_b 的数值

$$\phi_b = -\left(kT/e\right)\ln(N_{da}/N_{db}). \quad (181)$$

n^+-n 结在几个重要方面和 $p-n$ 结是有区别的。例如,对于 n^+-n 结在结处没有高电阻区,多数载流子密度从 N_{da} 平滑地变到 N_{db} 。所以,当外加电压时,电压降不象 $p-n$ 结那样主要发生在狭窄的区域。当加正向电压到结上时(n^+ 边加正),在这种情形下势垒趋于增高,并且在结的右边空穴从结处被赶开;空穴电流则由在结左边的空穴向结扩散而引起的电流组成。(在高电导的 n^+ 区,电场将非常小。)空穴电流密度可和对于 $p-n$ 结的一样地求得

$$J_h = \frac{e p_a L_{pa}}{\tau_{pa}} = \frac{e n_i^2 L_{pa}}{N_{da} \tau_{pa}}. \quad (182)$$

当 N_{da} 很大时, J_h 将非常小,因此对于这种结 $\gamma \approx 0$ 。当特别不希望向 n 型材料注入空穴时,这种类型的结是非常有用的接触;例如,这种结常常用来作为二极管基极接触。J. B. Arthur, W.

Bardsley, M. A. C. S. Brown 和 A. F. Gibson¹⁾ 在他们的关于载流子抽出的实验中, 也曾用这种类型的结来作为正接触(见 § 8.7.2)。

当 n^+-n 结加偏压时, 如 n^+ 区为负, 空穴将流向 n^+ 区, 但空穴电流不可能流入 n^+ 区, 除非过剩空穴密度很大使得电流可由扩散产生。在我们讨论载流子的积累时, 我们已看到一个 $r = 0$ 的接触如何能产生如此大的密度。假如 Δp_a 是结左边的过剩空穴浓度, Δp_b 是结右边的过剩空穴浓度, 我们必定得到

$$\frac{p_a + \Delta p_a}{p_b + \Delta p_b} = \frac{p_a}{p_b} = \exp[e\psi_b/kT], \quad (183)$$

因为在结上没有显著的电位降; 由此得到

$$\frac{\Delta p_a}{\Delta p_b} = \frac{p_a}{p_b} = \frac{N_{da}}{N_{db}}. \quad (184)$$

因此空穴电流密度 J_h 等于

$$J_h = -\frac{e\Delta p_a D_{ha}}{L_{pa}} = -\frac{e\Delta p_a L_{pa}}{\tau_{pa}}. \quad (185)$$

所以我们得到

$$\Delta p_a = |J_h| \tau_{pa} / e L_{pa} \quad (186)$$

和

$$\Delta p_b = (|J_h| \tau_{pa} / e L_{pa}) (N_{da} / N_{db}); \quad (187)$$

我们看到, 假如 $N_{da} \gg N_{db}$, Δp_b 可以非常大。假如我们引入由公式(134)所定义的泄漏速度 v_l , 则

$$v_{la} \Delta p_a = v_{lb} \Delta p_b, \quad (188)$$

从公式(185)我们看到, $v_{la} = D_{ha} / L_{pa} = (D_{ha} / \tau_{pa})^{1/2}$ 。例如, 假如 $D_{ha} = 25$ 厘米²/秒, $\tau_{pa} = 10^{-4}$ 秒, 则 $v_{la} = 500$ 厘米/秒。假如 v_d 是空穴在电场中向结漂移的漂移速度, 则

$$J_h = e v_d p_b = e v_{la} \Delta p_a = e v_{la} \Delta p_b (N_{db} / N_{da}), \quad (189)$$

因此

$$\Delta p_b / p_b = \left(\frac{v_d}{v_{la}} \right) \left(\frac{N_{da}}{N_{db}} \right). \quad (190)$$

1) Proc. Phys. Soc. B (1955), 68, 43.

以上 D_{ha} 数值相当于 $\mu_h = 10^3$ 厘米²/伏特·秒, 因此对于 $\mathcal{E}_b = 0.5$ 伏特/厘米, $v_d = v_{ia}$; 对于这种情形, 我们看到 $\Delta p_b/p_b = N_{da}/N_{db}$, 并且可以是非常大的。

J. B. Arthur, A. F. Gibson 和 J. B. Gunn¹⁾ 曾用实验研究过 n^+-n 结, 他们证明, 当 n^+-n 结用在某些晶体管结构中时, 它们给出巨大的电流增益; p^+-p 结具有完全相同的性质。J. B. Gunn²⁾ 曾作了 n^+-n 结和 p^+-p 结的完整的数学讨论。

8.11 半导体的表面性质

现在我们来讨论金属和半导体之间的接触。人们发现, 这种接触的性质在很大程度上依赖于半导体表面的状况。对于压接触这是没有什么可奇怪的, 因为氧化层和其他表面沾污是可能会影响接触的。然而, 所有的金属和半导体接触的表面效应都比两种金属相接触的表面效应更重要些, 并对接触的整流特性和注入特性具有显著的影响。当我们考虑熔化接触和焊接接触时, 情形是更为复杂些, 因为在形成接触时, 几乎常常会改变在接触邻近处半导体的性质。 $p-n$ 结或 n^+-n 结接触因是单晶的一部分, 它们更便于控制些。

所以, 在讨论金属和半导体接触之前, 我们必须讨论半导体表面的某些性质。表面最重要的特性是它总在满带和导带之间的禁带中引进能级; 即使在一完整晶体中, 也由 I. Tamm³⁾ 观察到了这种表面能态, 这种表面能态是由于晶体的边界效应引起的。然而, 实际中遇到的表面能态一般是由于杂质在表面的吸附引起的, 负电性杂质, 例如氧, 所起的作用好象是电子受主。也有许多事实证明, 在表面也可能存在着空穴陷阱。这些表面能态一般其能级显著地比导带低, 或显著地比满带高, 这些能级甚至可以散布到整个能带中。

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 697, 705.

2) *J. Electron. Control.* (1958), **4**, 17.

3) *Z. Phys.* (1932), **76**, 849.

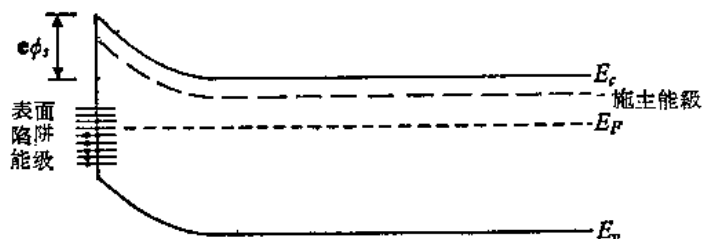


图 8.13 在 n 型半导体表面上电子陷阱的影响

例如,让我们考察一下,当在表面的受主能态有许多比材料体内的费米能级低时,在施主能级非常接近于导带的 n 型半导体中会出现什么情形,这情形如图 8.13 所示.假如温度是很低,施主没有全部电离,从导带来的电子或从施主能级来的电子将会填充在费米能级下面的表面能态.令 N_s 表示在费米能级以下的单位面积的有效表面状态数,则在单位面积的表面上将获得数量为 $-eN_s$ 的负表面电荷.和我们已看到的 p - n 结的情况一样,这将产生一耗尽区域,几乎所有的电子都从该区移开了,该区具有一近似等于 eN_d 的正空间电荷,在这里 N_d 是施主浓度.这结果是产生一强电场,其方向指向表面,因而会阻止更多的电子流入表面能态.结果,表面能量相对于材料体内的能量是提高了,如图 8.13 所示.假如在表面导带上升的数量用 $e\phi_s$ 表示,则 ϕ_s 称为表面势.为了计算 ϕ_s ,我们必须求解具有合适的边界条件的泊松方程.假设从 $x = 0$ (表面)到 $x = d$ (在这里 $d = N_s/N_d$) 空间电荷 ρ 等于 eN_d ,我们可和 p - n 结一样得到一近似处理方法,这样我们再求解泊松方程,边界条件是在 $x = d$ 处 $\mathcal{E} = 0$, 在 $x = 0$ 处 $\mathcal{E} = -eN_s/\epsilon$. 求解是完全直接了当的,于是得到

$$\mathcal{E} = -\frac{eN_d}{\epsilon}(d-x) = -\frac{eN_s}{d\epsilon}(d-x). \quad (191)$$

如令在 $x = d$ 处 $\phi = 0$, 对于静电势 ϕ 我们得到

$$\phi = -\frac{eN_d}{2\epsilon}(d-x)^2. \quad (192)$$

当 $x = 0$ 时表面势 ϕ_s 显然等于 $-\phi$, 所以可得

$$\phi_s = \frac{eN_d d}{2\epsilon} = \frac{eN_s^2}{2\epsilon N_d}. \quad (193)$$

在表面处能带上升的数量 E_s 由以下公式求得:

$$E_s = e\phi_s = e^2 N_s^2 / 2\epsilon N_d. \quad (194)$$

例如, 假如 $\epsilon = 10\epsilon_0 \approx 10^{-10}$ 法拉/米, $N_d = 2 \times 10^{21}$ 米⁻³ 和 $N_s = 10^{15}$ 米⁻² = 10^{11} 厘米⁻², 则 $\phi_s = 0.5$ 伏。

R. H. Kingston 和 S. F. Neustadter¹⁾ 曾更仔细地处理过这个问题, 包括用泊松方程来求表面附近的电荷分布; 仅有的假设是在 n 型区施主是全部电离的, 并且可用玻耳兹曼方程求电子密度。他们的结果是以数字形式写出的。

假如表面能态俘获空穴, 其结果会使对应于能带边缘的电子能级降低。当表面曝露在各种不同气氛中时, 需要用电子和空穴陷阱去解释所发现的各种现象。对于 p 型材料, 当空穴被表面俘获时, 能带也会被降低; 当电子被俘获时, 则会升高。当表面曝露在气氛中时, 要控制表面是很困难的, 因此在进行研究时常常把表面曝露在电解质中。W. H. Brattain 和 C. G. B. Garrett²⁾ 曾用这种方法广泛地研究了 Ge, 证明如利用适当的电解质可得到 p 型表面或 n 型表面。W. H. Brattain 和 J. Bardeen³⁾ 曾运用经典的 Kelvin 方法研究过 Ge 表面的接触电势, 用这种方法可以容易地观察到 ϕ_s 的改变。 ϕ_s 随气氛的改变也被研究过, 并发现这种改变是相当大的。循环地改变气氛, 接触电势能连续地由低数值变到比较高的数值。光照表面的效应也曾被研究过。

假如对于 n 型半导体, ϕ_s 相当大, 足以使满带和导带上升使得满带距费米能级比导带距费米能级更近, 我们得到的实际上是一接近于表面的 p 型层; 假如满带距费米能级很近, 空穴密度将很大。这种型式的层称为反型层, 如图 8.14 所示。这种层在半导体工艺技术中占有重要的地位。例如, 在一条有 $p-n$ 结的条形样

1) *J. Appl. Phys.* (1955), **26**, 718.

2) *Physica* (1954), **20**, 885; *Bell Syst. Tech. J.* (1955), **34**, 129.

3) *Bell Syst. Tech. J.* (1953), **32**, 1.

品上如有 p 型表面层, 则结的性质会有很大的改变。

值得注意的是, 正是 J. Bardeen¹⁾ 对表面能态的研究导致了晶体管作用的发现。Bardeen 发现, 为了解释所观察到的金属和半导体接触的整流特性很少随金属的性质而改变, 但却显著地随半导体表面状态而改变, 必须假设这种能态的存在。他也发现这种能态能解释称为场效应的现象, 这现象我们将在下面进行讨论。这些考虑引导到一反型层的概念, 然后引导到空穴注入的概念。

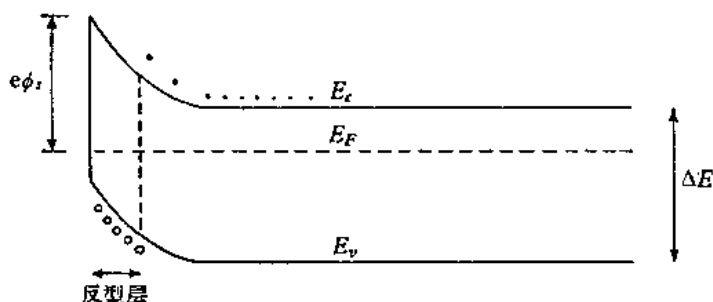


图 8.14 在 n 型半导体上的 p 型反型层

8.11.1 场效应

假如一平行板电容器的一个极板由一层 n 型半导体构成, 另一极板为金属; 金属板带正电, 半导体就带负电, 因而半导体将有比平衡数值更多的电子。可以预期这些电子将和正常处于导带中的电子一样参与导电, 所以当电容器带电后, 可以看到半导体电导率的增加。1948 年, W. Shockley 和 G. L. Pearson²⁾ 在美国贝尔电话实验室曾作过这种实验, 以后证明这是发明晶体管的一个决定性步骤。预期的效应是发现了, 但数值上只有预期数值的十分之一。为了解释这一现象, J. Bardeen 认为过剩电子的 90% 被表面能态所俘获, 而不能自由参与导电³⁾。

1) *Phys. Rev.* (1947), **71**, 717.

2) *Phys. Rev.* (1948), **74**, 223.

3) W. Shockley 在他所著的 *Electrons and Holes in Semiconductors* 一书的 § 2.1 中, 曾对场效应在晶体管研究的早期所起的作用作了有益的说明。

近年来场效应成为研究半导体表面的有力工具。人们发现,当加一垂直于表面的电场时所引起电导率的改变,显著地依赖于表面势 ϕ_s , 而且这种改变可正可负;另外还发现,这种改变不能持久,当电场一直加上时,电导率会恢复到原来的数值,其时间常数为 τ_f 。关于这一效应已有大量的论文发表,其中主要是关于 Ge 和 Si 表面的观察结果。G. G. E. Low¹⁾ 曾对用此效应来求各不同表面参数的数值进行了全面的讨论。1956 年在美国的一次讨论会上曾提出了涉及这个题目的一系列评论性论文,这些论文经 R. H. Kingston²⁾ 加以编辑,而以“半导体表面物理”的名称出版;这个论文集是关于这个题目的最近工作的一个卓越总结。L. R. Godefroy³⁾ 也有一篇关于场效应的评论性论文。这些研究的主要结果是,在半导体中一般似乎有两种不同类型的表面能态,它们因具有非常不同的 τ_f 数值而被区别开来。称为“慢”态的表面能态,其 τ_f 值由几秒到几分,并且被认为是处于半导体氧化层之外的表面上, τ_f 的数值较大和电子穿过这一层所需的时间相联系⁴⁾。S. R. Morrison (见 *Semiconductor Surface Physics* 中的论文, p. 169) 曾广泛地研究了这种能态。另一种类型的表面能态称为“快”态,其 τ_f 数值的范围由几微秒到几毫微秒,并且被认为存在于半导体和氧化层之间的表面上;它们是主要引起电子及空穴在表面处进行复合的能态⁵⁾(见 § 8.13.5)。

半导体表面的反型层在决定半导体在高电场中的击穿性质方面占重要的地位。这方面曾被 G. C. B. Garrett 和 W. Brattain⁶⁾ 研究过,他们证明击穿是由于雪崩过程引起的,并且强烈地受表面势数值的影响。

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 1331.

2) *Semiconductor Surface Physics*, ed. R. H. Kingston (Pennsylvania University Press; Oxford University Press, 1957).

3) *Progress in Semiconductors*, **1**, 195 (Heywood and Co., 1956).

4) 例如见 M. Jasser, C. Wysocki and B. Bernstein, *Phys. Rev.* (1957), **105**, 491.

5) 例如见 A. Many and D. Gerlich, *Phys. Rev.* (1957), **107**, 404.

6) *J. Appl. Phys.* (1956), **27**, 229.

8.12 金属-半导体接触

从以上的讨论我们对如下事实应当毫不感到惊奇，即半导体表面状态对于金属-半导体接触特别是对于小面积接触有显著的影响。然而我们值得去看看对于一个清洁的金属和半导体间的接触我们能预期些什么。对于一个施主能级接近导带的 n 型非本征半导体，倘如半导体的功函数 W_s 小于金属的功函数 W_m ，在形成接触时电子将流入金属；这种情形如图 8.15 所示。似乎这个条件通常是能满足的，所以我们预期在接触处半导体的能级会升高，如图 8.15 所示，能级上升的数量由金属和半导体功函数之差决定。现在如果表面电势 ϕ_s 和以前一样定义，我们预期 ϕ_s 近似等于 $W_m - W_s$ ；然而，实验证明并不是这样的， ϕ_s 的数值几乎和 W_m 无关，因此 ϕ_s 的数值主要决定于表面能态，而几乎和金属无关。所以，为了使金属和半导体的费米能级取相同的数值，在表面处的绝缘层中必须存在一电场。

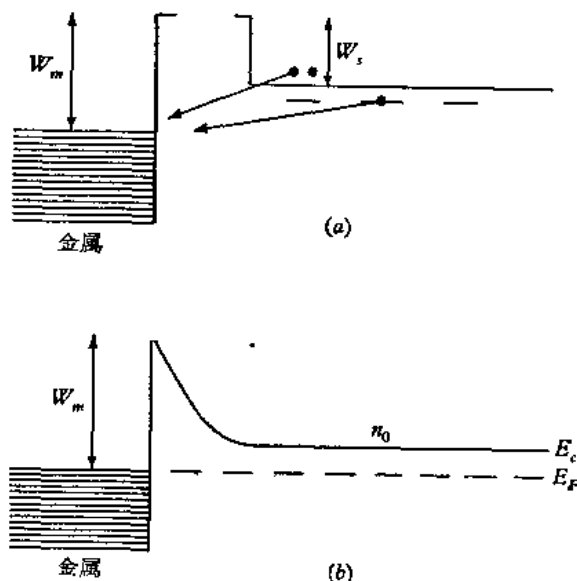


图 8.15 金属-半导体接触

加上一个电压,使金属相对于半导体(n 型)带正电,这时阻止电子由半导体流向金属的势垒将降低,从而电子容易流向金属。(在金属中只有非常小的电压降发生。)当金属相对于半导体带负电时,电子到达金属必须克服的势垒高度将会升高,实质上这种电子流是中断了,仅只剩下很小的电子流由金属流到半导体。这可以定量地表示如下。令 $-J_s$ 表示由金属流到半导体的电流,这是和外加电压无关的,而仅只和势垒顶超过费米能级的高度有关。假如我们假设电压降 V_0 大部分发生在空间电荷区(见图 8.16),势垒

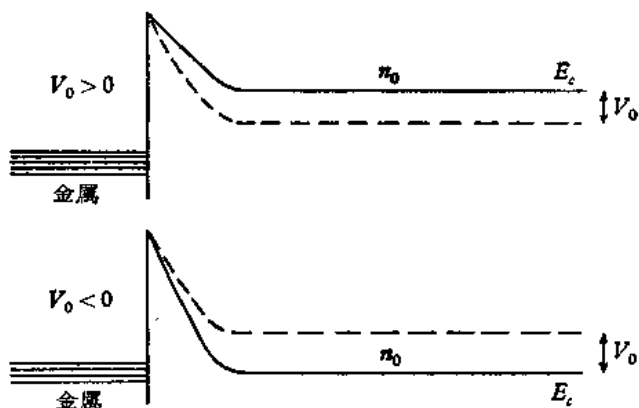


图 8.16 金属-半导体接触上施加电压的效应

的有效高度为 $e(\phi_s - V_0)$, 由半导体到金属的电子电流密度 $-J_s$ 可以用以下形式表示:

$$-J_s = A \exp[-e(\phi_s - V_0)/kT].$$

当 $V_0 = 0$ 时, 我们有 $J_s = J_{s0}$, 所以

$$-J_s = A \exp[-e\phi_s/kT]. \quad (195)$$

所以总电流密度 J 为

$$J = -J_s - J_c = J_{s0} [\exp(eV_0/kT) - 1], \quad (196)$$

这形式和 $p-n$ 结的相同。然而, 饱和电流密度 J_{s0} 的数值不是如此容易求得的。

人们曾建立了各种不同的理论, 使得能够计算 J_{s0} ; H. K.

Henisch¹⁾ 曾讨论了这些理论适用的条件及限制。不同理论之间的主要差别影响的是空间电荷层的宽度以及电子和空穴在穿过这一层时的碰撞几率。当这层很薄时,可用所谓二极管理论,设电子的有效质量为 m_e , 这给出 A 的数值为

$$A = ne(kT/2\pi m_e)^{1/2}. \quad (197)$$

这个理论曾被推广到包含氧化层的情形,并用来考虑在半导体中作用到电子上的电象力,以及用到其他方面。也考虑过电子穿过势垒的隧道效应。N. F. Mott 和 R. W. Gurney²⁾ 曾讨论了这些问题,并讨论了有关这论题的直到 1940 年的工作。

从较近的对整流器的处理,包括 H. K. Henisch (前引文献)对于金属和半导体接触的处理,现在可以看出,计算这种整流接触的伏安特性的问题是极其复杂的。例如,在以前所作的简单处理中,曾假设少数载流子是不占主要地位的;另一方面,我们已明白如何能形成反型层,并已知某些金属-半导体(p 型)接触具有十分高的注入比 γ 。很少有金属和半导体的接触具有公式(196)所决定的伏安特性,伏安特性常常适合的公式的形式,其中用 $\beta e/kT$ 代替了公式中的 e/kT , β 因子一般和 1 相差很大。这种复杂性和 p - n 结型整流器的简洁性形成强烈的对比。由于这个理由,在制作熔焊的金属和半导体接触的过程中,倾向于使它们形成所需要的 p^+-n 结或 n^+-n 结;实际上结的形式为金属- p^+-n 结或金属- n^+-n 结,和金属接触的 p^+ 区或 n^+ 区有非常低的电阻。这种接触是由金属中掺入少量的 III 族或 V 族元素而作成。例如,假如一个用金丝和 n 型 Ge 作成的接触需要高的 γ 值,便要在金中掺入 In 或 Ga;在焊接或熔化金丝到 Ge 上时,In 或 Ga 扩散到 Ge 中一小段距离,并形成 p^+-n 结,我们已知其 $\gamma \approx 1$ 。假如需要一无注入的接触,则用金-锑合金,制成一 $\gamma \approx 0$ 的 n^+-n 结。在过去的研

1) *Rectifying Semiconductor Contacts*, pp. 68—220 (Oxford University Press, 1957).

2) *Electronic Processes in Ionic Crystals*, p. 176 (Oxford University Press, 1940).

究工作中曾无意地用这种方法制成了许多金属和半导体的接触,现在如果用 p^+-n 和 n^+-n 结来说明,则它们的性质便能更好地被了解了。

在晶体管发展的早期,当这种接触广泛地被应用时,曾广泛地研究了金属和半导体接触的少数载流子的注入, W. Shockley, G. L. Pearson 和 J. R. Haynes¹⁾ 以及 B. Valdes²⁾ 曾发展了测量注入比 γ 的方法,这我们将在 § 9.8 中讨论, J. B. Gunn³⁾ 和 P. C. Banbury⁴⁾ 曾提出了金属和半导体接触的注入和整流理论; C. A. Hogarth⁵⁾ 曾对小面积接触的 γ 值随表面状况和随光照的改变进行了实验研究, H. K. Henisch⁶⁾ 曾研究过大面积接触。

假如我们假设 γ 由比值 $p/(nb + p)$ 求得(这里 n 和 p 是在接触附近的载流子密度),用玻耳兹曼方程计算 n 和 p , 我们可容易证明

$$\gamma = \frac{1}{1 + b \exp[(\Delta E - 2e\phi_s)/kT]}. \quad (198)$$

Hogarth (前引文献)曾得到过这种形式的表达式,但除了对于一非常有限的 ϕ_s 值范围外,该式表明 γ 总是几乎接近于 1 或 0. Henisch (见前引文献 p. 230) 得到了一个类似的表达式(但包括扩散常数和少数载流子寿命),该式基本上也引导到相同的结论,特别是表明了,除非 $\phi_s < \frac{1}{2} \Delta E$, γ 的确是非常地小. 曾经发现, γ 随表面状况的变化不是这样快,而且两个公式所表明的 γ 随 ϕ_s 的改变都太快了. 人们还发现,对于一真实的金属-半导体接触其 γ 值小于 0.1 是很不寻常的, n 型材料的 γ 值一般在 0.1 到 0.5 之间, p 型材料的 γ 值一般在 0.5 到 0.9 之间. 对于一空穴注入接触,其

-
- 1) *Bell Syst. Tech. J.* (1949), **28**, 344.
 - 2) *Proc. Inst. Radio Engrs.* (1952), **40**, 1420.
 - 3) *Proc. Phys. Soc. B* (1954), **67**, 575.
 - 4) 同上 *B* (1953), **66**, 833.
 - 5) *Proc. Phys. Soc. B* (1953), **66**, 845.
 - 6) 同上 (1953), **66**, 841.

γ 由 0.5 增加到 1.0, 在一定电流情况下, 这相当于其总的过剩载流子浓度增加四倍, 因为每个过剩空穴总连带着一个过剩电子。如以上所讨论的, 合金接触的 γ 值接近于 1, 所以当用来进行注入时, 合金接触比纯金属-半导体接触有相当多的优点。

要下一个定义来说明什么是“欧姆”接触是非常困难的。用不是十分精确的说法, 我们可以说欧姆接触是这样一种接触, 它不会扰乱在其附近的平衡载流子浓度到任何可觉察的程度。这种接触是非整流接触, 并且 $\gamma = \gamma_0 = p_0/(n_0 b + p_0)$ 。要制造这种型式的接触是非常困难的, 除非 $n_0 \gg p_0$ 或 $p_0 \gg n_0$, 而且即使这样, 也必须相当小心。F. A. Kröger, G. Diemer 和 H. A. Klassens¹⁾ 曾讨论过这个问题, 他们曾推断, 制造这种接触的仅有的令人满意的方法, 是使金属接触到半导体的高掺杂部分, 然后利用 n^+-n 或 p^+-p 结的性质。

8.13 复合机制

现在我们必须更为仔细地考虑各种复合机制, 当平衡被扰乱后电子和空穴就通过这些复合机制进行复合以恢复平衡。这些复合机制可分为主要的三种: (a) 直接复合, (b) 通过陷阱*的复合, (c) 表面复合。在第一种机制中, 电子和空穴通过一个电子以单一的跃迁由导带中的一个能态下降到一满带的空能态中而进行复合。数量为 ΔE 的过剩能量必须以某种方式释放掉, 最简单的过程是通过辐射进行释放。这种辐射可以包括也可以不包括声子的发射或声子的吸收, 这两种过程都曾观察到(见 § 7.12)。另一方面, 大多数能量也可能被放出以产生晶格振动, 当 $\Delta E/kT$ 很大时, 这相当于发射许多声子; 和辐射过程相比, 这过程认为是非常不可能的。

第二种复合机制是这样一种机制, 电子经过两个步骤由导带跳到满带, 这两个步骤之间可能以比较大的时间间隔隔开(这种过程应当同与间接跃迁一起讨论的双跃迁过程明确区分开; 双跃迁

1) *Phys. Rev.* (1956), **103**, 279.

* 本书所说的陷阱包括通常文献中的复合中心和陷阱。——译者注

的两个跃迁彼此相连得如此之快，以致中间态的能量不能明确地确定），例如，一个电子可以被陷入一深陷阱中，此陷阱能级接近于禁带中央；随后，被占据的陷阱可以俘获一个空穴，于是复合过程就完成了。我们将会看到，当辐射的能量增加时，辐射跃迁几率会迅速地减小，因此，把跃迁过程分为两个步骤，则每个步骤释放的能量就会有相当大地减少，从而这种过程会比单步骤过程更可能发生得多。上面所列第三种过程和第二种非常相似，只是此时陷阱处于半导体表面。

8.13.1 辐射复合

首先我们将考虑辐射复合，为了决定复合速率，我们不需要区别直接跃迁或间接跃迁，因为复合速率仅只和由能带到能带跃迁的吸收系数有关。令 $\alpha(\nu)$ 为频率为 ν 时的吸收系数，则频率为 ν 的光子在产生由能带到能带的跃迁之前的平均自由路程就是 α^{-1} 。因此，这样一个光子的平均寿命 $\tau(\nu)$ 就等于 $(\alpha V_g)^{-1}$ ；这里 V_g 是光子穿过介质的速度，显然，这就是群速度，即是一群光子在介质中移动的速度。 V_g 等于 $d\nu/d(1/\lambda) = \frac{cd\nu}{d(n\nu)}$ ，这里 n 是折射率，所以我们可得

$$\frac{1}{\tau(\nu)} = \frac{\alpha c d\nu}{d(n\nu)}. \quad (199)$$

用吸收率 κ 表示， $\alpha = 4\pi\nu n\kappa/c$ （见 § 7.1），因此

$$\frac{1}{\tau(\nu)} = \frac{4\pi\nu n\kappa d\nu}{d(n\nu)}. \quad (200)$$

为了得到在热平衡时在 ν 至 $\nu + d\nu$ 频率范围内的产生率，我们必须把 $\frac{1}{\tau(\nu)}$ 乘以在这频率范围内的光子数。这个数目由著名的普朗克公式给出，通常是用波长表示的，因为在这种情形下它和折射率无关。波长在 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 范围内的光子数由以下公式求得：

$$N'(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{d\lambda}{\exp(h\nu/kT) - 1}, \quad (201)$$

由这公式我们可容易求得频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 间隔内的光子数 $N(\nu)d\nu$ 。我们知 $\lambda = c/\nu$, 所以

$$-d\lambda = \frac{c}{\nu^2} \frac{d(\nu)}{d\nu} d\nu, \quad (202)$$

把这个值代入公式(201), 则

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 \left[n^2 \frac{d(\nu)}{d\nu} \right] d\nu}{c^3 [\exp(h\nu/kT) - 1]}. \quad (203)$$

在处于热平衡时, 在每个 $d\nu$ 间隔内复合率等于产生率, 假如我们用 $\mathcal{R}(\nu)d\nu$ 表示复合率, 则

$$\mathcal{R}(\nu)d\nu = \frac{N(\nu)}{\tau(\nu)} d\nu = \frac{32\pi^2 n^3 \nu^3 \kappa d\nu}{c^3 [\exp(h\nu/kT) - 1]}. \quad (204)$$

这个表达式给出辐射的频谱密度, 它可在发射中观察到。

为了求得总复合率 $\mathcal{R}$, 我们必须对所有 ν 值积分。用这种方法我们求得其值为

$$\mathcal{R} = \frac{32\pi^2 \kappa^4 T^4}{c^3 h^4} \int_0^\infty \frac{\kappa n^3 x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (205)$$

式中 $x = h\nu/kT$; 积分外的因子可用数值表示成如 $1.785 \times 10^{28} (T/300)^4$ 米³·秒⁻¹。这公式由 W. van Roosbroeck 和 W. Shockley¹⁾ 求得, 并曾被他们用来计算锗的辐射复合速率。因为当 ν 增大时 e^x 迅速地增加, 并且当 ν 小于对应于吸收限的 ν 值时 κ 迅速地减小, 所以公式(205)仅只在基本吸收限附近很窄的范围内成立。因此, 我们看出, 相当于直接复合的发射将只会产生在与基本吸收限相对应的波长附近一非常窄的波长范围内。

现在我们可以计算少数载流子的寿命。因为非平衡复合率 $\mathcal{R}'$ 正比于 p 和 n , 我们可以写为 $\mathcal{R}' = A p n$; 在非简并化条件下, 当处于热平衡时, 我们还有 $n p = n_i^2$, 所以 $A = \mathcal{R}'/n_i^2$ 。假如我们写出 $p = p_0 + \Delta p$, $n = n_0 + \Delta n$, 当 $p_0 \ll n_0$ 和 $\Delta p \ll n_0$ 时, 根据 τ_p 的定义我们可得

1) *Phys. Rev.* (1954), **94**, 1558.

$$\begin{aligned}\mathcal{R}' - \mathcal{R} &= \frac{\Delta p}{\tau_n} = \frac{\mathcal{R}}{n_i^2} (np - n_i^2) \\ &= \frac{\mathcal{R} n_0 \Delta p}{n_i^2},\end{aligned}\quad (206)$$

因此我们有

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{\mathcal{R}}{p_0}. \quad (207)$$

对于本征材料, 当 $\Delta p = \Delta n \ll n_i$ 时, 我们可得

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{2\mathcal{R}}{n_i}, \quad (208)$$

因此

$$\tau_p / \tau_i = 2p_0 / n_i. \quad (209)$$

van Roosbroeck 和 Shockley 求出在 300°K 时锗的复合率为 $1.57 \times 10^{19} \text{ 米}^{-3} \cdot \text{秒}^{-1}$; 并且求得 τ_i 值为 0.75 秒, 这个值比到现在为止所观察到任何寿命都大三个数量级。用同样方法, W. W. Scanlon¹⁾ 发现, 用他所测得的 PbS 的 κ 值在 $T = 300^\circ\text{K}$ 时 $\tau_i = 63$ 微秒, 这比所测得 PbS 单晶的时间常数大了许多。D. W. Goodwin 和 T. P. McLean²⁾ 求得在 300°K 时 InSb 的 τ_i 值等于 0.36 微秒, 这也比所观测到的值大一些, 观测值不超过 10^{-7} 秒。不过, 在这里这个差别比对于具有大禁带宽度的半导体是小多了。由公式 (205) 可看出, 当 ΔE 减小时, $\mathcal{R}$ 迅速地增加; 由于有 $\exp(h\nu/kT)$ 因子, $\mathcal{R}$ 也随温度迅速地增加。所以, 可以看出, 在室温和室温以上, 在小禁带宽度的半导体中, 这种类型的复合可能是重要的; 在低温时, 它就不见得那么重要了。在低温时, 电子和能级接近于导带的施主中心的复合将是重要的; 同样地, 对于空穴, 可以有和能级接近于满带的受主中心的复合。

由以上分析可以看出, 辐射复合速率依赖于在任何给定频率 ν 处带和带间跃迁的总贡献。直接跃迁和间接跃迁贡献的相对大

1) *Phys. Rev.* (1958), **109**, 47.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 689.

小仅只当知道了跃迁几率后才能求得。W. P. Dumke¹⁾曾计算了 Ge, Si 和 InSb 的直接跃迁和间接跃迁的贡献, 他也讨论了所发射的辐射被再吸收而产生电子-空穴对的作用。T. Landsberg²⁾曾观察了简并化对辐射复合的影响。

8.13.2 通过陷阱的复合

W. Shockley 和 W. T. Read³⁾曾提出通过陷阱中心复合的理论, 下面是他们的理论的简单陈述。首先我们计算从导带俘获电子的速率, 此速率将正比于 n 和 $(1 - f_t)$, 这里 f_t 是在全部陷阱中被电子占据的陷阱的比值, 于是俘获速率 $\mathcal{R}_c$ 可以写成以下形式:

$$\mathcal{R}_c = C_n n (1 - f_t), \quad (210)$$

式中 C_n 为当所有陷阱是空着时每个电子的俘获率, C_n 将正比于陷阱密度 N_t , 从陷阱发射出电子的发射率 $\mathcal{R}_e$ 将正比于 f_t , 并可写成以下形式:

$$\mathcal{R}_e = C'_n f_t, \quad (211)$$

处于平衡时 $\mathcal{R}_c = \mathcal{R}_e$, 因此

$$C'_n = C_n n_0 (1 - f_{t0}) / f_{t0},$$

式中 n_0 和 f_{t0} 是 n 和 f_t 的平衡值, f_{t0} 由费米函数求得, 且

$$(1 - f_{t0}) / f_{t0} = \exp[(E_t - E_F) / kT], \quad (212)$$

式中 E_t 是陷阱能级能量 (暂时我们考虑单一能级)。对于非简并化情形⁴⁾我们有

$$n_0 = N_c \exp[E_F / kT] \quad (213)$$

[§ 4.3 公式(29)], 因此

$$C'_n = C_n N_c \exp(E_t / kT) = n_1 C_n, \quad (214)$$

式中 n_1 是当费米能级和陷阱能级重合时导带中的电子数。所以,

1) *Phys. Rev.* (1957), **105**, 139.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1957), **70**, 282.

3) *Phys. Rev.* (1952), **87**, 835.

4) T. Landsberg 曾讨论过简并化的影响, *Proc. Phys. Soc. B* (1957), **70**, 282.

电子的淨俘获率 $\mathcal{R}_n$ 可写成以下形式:

$$\mathcal{R}_n = C_n[(1 - f_i)n - n_1 f_i], \quad (215)$$

用完全相同的方法, 我们可得空穴的淨俘获率, 并可写成以下形式:

$$\mathcal{R}_p = C_p[f_i p - p_1(1 - f_i)]. \quad (216)$$

假如现在我们有一以不变速率 $\mathcal{R}$ 产生电子-空穴对的干扰存在, 当建立了稳定状态时, 电子和空穴将以相同的速率被俘获, 因为它们是成对地复合的, 因此可得 $\mathcal{R}_n = \mathcal{R}_p = \mathcal{R}$. 这使我们得到一个决定被占据的陷阱比值 f_i 的公式(一般说来, 这和平衡值 f_{i0} 不同). 令 $\mathcal{R}_n$ 和 $\mathcal{R}_p$ 相等, 我们则有

$$f_i = \frac{nC_n + p_1C_p}{C_n(n + n_1) + C_p(p + p_1)}. \quad (217)$$

所以, 复合率 $\mathcal{R}$ 由以下公式求得:

$$\mathcal{R} = \frac{C_n C_p (pn - n_i^2)}{C_n(n + n_1) + C_p(p + p_1)}, \quad (218)$$

因为我们有 $n_1 p_1 = n_i^2$. 假如我们写出 $n = n_0 + \Delta p$, $p = p_0 + \Delta p$, 并假定 $\Delta n = \Delta p$, 则

$$\mathcal{R} = \frac{n_0 \Delta p + p_0 \Delta p + \Delta p^2}{C_p^{-1}(n_0 + n_1 + \Delta p) + C_n^{-1}(p_0 + p_1 + \Delta p)}; \quad (219)$$

同时, 假如我们以公式 $\mathcal{R} = \Delta p / \tau$ 定义 τ , 则我们有

$$\frac{1}{\tau} = \frac{n_0 + p_0 + \Delta p}{C_p^{-1}(n_0 + n_1 + \Delta p) + C_n^{-1}(p_0 + p_1 + \Delta p)}. \quad (220)$$

当 Δp 很小以及 $n_0 \gg p_0$ 和 $n_0 \gg n_1$ 时,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{p0}} = C_p. \quad (221)$$

同样地, 假如 $p_0 \gg n_0$ 和 $p_0 \gg p_1$, 则

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{n0}} = C_n. \quad (222)$$

由此我们可把公式(220)写成以下形式:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{n_0 + p_0 + \Delta p}{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta p) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta p)}; \quad (223)$$

当 Δp 很小时, 我们有

$$\tau = \tau_{p0} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \tau_{n0} \frac{p_0 + p_1}{n_0 + p_0}. \quad (224)$$

对于高掺杂 n 型和 p 型材料, τ_p 和 τ_n 为常数, 那就是, 它们不随载流子浓度改变; 这和辐射复合不同, 因后者的 τ_p 正比于 p_0^{-1} .

对于 Δp 值小的情形, 寿命随载流子浓度的改变如公式(224)所给出, 并如图 8.17(a) 所示. 在 n_0 值处, τ 达极大值, n_0 值依赖于 n_1 . 假如 $\tau_{n0} = \tau_{p0}$, 当 $n_0 = p_0 = n_i$ 时会发生极大值, 并且我们可得

$$\tau = \tau_{p0} \left[1 + \frac{n_1 + p_1}{n_0 + p_0} \right]. \quad (225)$$

当 $n = n_i$ 时,

$$\tau_i = \tau_{p0} \left[1 + \frac{n_1 + p_1}{2n_i} \right], \quad (226)$$

$$= \tau_{p0} \{ 1 + \cosh [(E_i - E_i)/kT] \}, \quad (227)$$

式中 E_i 是本征材料的费米能级. 因此我们看出, 假如 $(E_i - E_i) \gg kT$, 则 $\tau_i \gg \tau_{p0}$; 而且当 $E_i = E_i$ 时, $\tau_i = 2\tau_{p0}$.

J. A. Burton, G. W. Hull, F. J. Morin 和 J. C. Severiens¹⁾ 曾研究了 n 型和 p 型锗样品的 τ 随载流子浓度的变化, 发现与公式(224)符合得很好. n 和 p 的变化是在锗晶体中掺以 Sb 和 In 得到的, 而陷阱浓度用掺 Cu 和 Ni 来改变, Cu 和 Ni 形成深复合中心, 其能级在禁带中央附近. 在这种情形下发现 $\tau_{p0}/\tau_{n0} \approx 0.1$.

当 N_i 比之于 n_0 或 p_0 不小时, 假设 $\Delta n = \Delta p$ 是不正确的; 实际上我们有

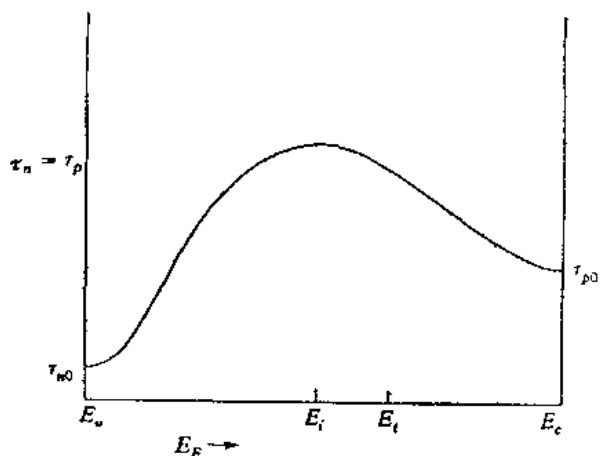
$$\Delta n = \Delta p - N_i \Delta f_i. \quad (228)$$

而且, 此时我们还不能令 $\tau_n = \tau_p$, 我们有

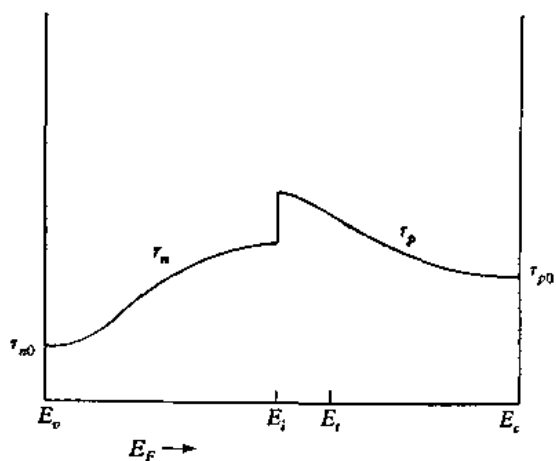
$$\mathcal{R} = \frac{\Delta p}{\tau_p} = \frac{\Delta n}{\tau_n}. \quad (229)$$

当 $n > p$ 时, 我们一般讨论 τ_p , 而当 $n < p$ 时, 我们一般讨论 τ_n .

1) J. Phys. Chem. (1953), 57, 853.



(a)



(b)

图 8.17 由于通过陷阱复合寿命随载流子浓度的变化

现在我们将仅讨论 Δn 和 Δp 值小的情形, 但并不忽略 Δf_t . 由 $\mathcal{R}_n$ 和 $\mathcal{R}_p$ 相等我们得[公式(215), (216)]

$$\begin{aligned} C_n[(1 - f_t)\Delta n - (n_0 + n_1)\Delta f_t] = \\ = C_p[f_t\Delta p + (p_0 + p_1)\Delta f_t], \end{aligned}$$

因此

$$\Delta f_i = \frac{\tau_{p0}(1 - f_i)\Delta n - \tau_{n0}f_i\Delta p}{\tau_{n0}(p_0 + p_1) + \tau_{p0}(n_0 + n_1)}. \quad (230)$$

对于这一级近似,我们可用 f_i 的平衡值,即

$$f_i = n_0/(n_0 + n_1) = 1 - p_0/(p_0 + p_1),$$

由此得到

$$\Delta f_i = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1)p_0\Delta n - \tau_{n0}(p_0 + p_1)n_0\Delta p}{(n_0 + n_1)(p_0 + p_1)[\tau_{n0}(p_0 + p_1) + \tau_{p0}(n_0 + n_1)]}. \quad (231)$$

由此我们看出 $N_i\Delta f_i \ll \Delta n$ 或 Δp , 假如 $N_i \ll (n_0 + n_1)$ 或 $(p_0 + p_1)$ 的话。把用 Δp 表示的 Δf_i 和 Δn 代入公式(218), 我们得到

$$\tau_p = \frac{\tau_{p0}(p_0 + p_1) + \tau_{p0}[(n_0 + n_1) + N_i n_1/(n_1 + n_0)]}{n_0 + p_0 + N_i n_1 n_0/(n_1 + n_0)^2}, \quad (232)$$

$$\tau_n = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1) + \tau_{n0}[(p_0 + p_1) + N_i p_1/(p_1 + p_0)]}{n_0 + p_0 + N_i p_1 p_0/(p_1 + p_0)^2}. \quad (233)$$

当 n_0 或 $p_0 \rightarrow n_i$ 时,我们不再有 $\tau_p \rightarrow \tau_n$ 。假如我们对于 $n > n_i$ 的情形作 τ_p 的图,对于 $n < n_i$ 的情形作 τ_n 的图,我们得到一曲线,其形式如图 8.17(b) 所示。又 τ_n 的极大值和 τ_p 的极大值相互靠近,但对于本征情形并不一定这样。

公式(232)和(233)所给出的寿命是由稳定条件推得的。当包括 N_i 的项变得重要时,就不能再认为可以求得和瞬时状态相同的寿命。当在陷阱中的电子数改变时, Δn 的改变率并不一定等于 Δp 的改变率。在决定光照切断后光照光电导衰退率方面,这个效应可能是重要的,我们将在 § 8.15 中讨论。

8.13.3 在位错处的复合

和位错有关的陷阱是特别有意义的一种陷阱;正如我们在 § 3.1.3 中所看到的一样,由于在位错处存在的未饱和键,位错提供了晶体中的陷阱线。S. R. Morrison¹⁾ 曾观察到和位错有关的空间

1) *Phys. Rev.* (1956), **104**, 619.

电荷的效应,他证明,这些电荷对复合常数 C_n , C_p 有显著的影响. J. P. McKelvey¹⁾ 用经过范性形变的锗晶体做实验证明,当刃型位错密度超过 10^4 厘米⁻²时,刃型位错的存在影响 n 型材料的寿命; G. K. Wertheim 和 G. L. Pearson²⁾ 也曾发现这个现象;根据这些测量,在锗中位错对少数载流子寿命的贡献可用以下形式表示:

$$\left. \begin{aligned} \tau_{pd} &= 2.5/N \text{ 秒} & (n \text{ 型}), \\ \tau_{nd} &= 0.7/N \text{ 秒} & (p \text{ 型}), \end{aligned} \right\} \quad (234)$$

式中 N 是以厘米⁻²表示的位错密度.

F. W. G. Rose 和 D. J. Sandiford³⁾ 曾经利用质量作用定律以求自由电子、空穴和被陷电子浓度的公式而得到另一种推导公式(232)和(233)的方法.

8.13.4 在低温下同施主或受主的复合

在低温下, n 型材料的空穴数如此之小,以致于可以忽略,这时我们只需考虑被激发电子回到施主的衰减率. 我们可以假设陷阱中心就是施主本身,并且 p_0 和 p_1 可忽略,而且有 $n = (1 - f_i) N_d$; 于是电子和施主的复合率由 $\mathcal{R}_n$ [公式(215)]给出. 假如我们假设 $n \ll N_d$, 因 C_n 正比于 $N_i (= N_d)$, 则

$$\mathcal{R}_n = B_d(n^2 - n_0^2), \quad (235)$$

式中 n_0 是平衡电子密度, B_d 为一常数;所以我们有

$$\frac{1}{\tau_n} = B_d(2n_0 + \Delta n). \quad (236)$$

在低温下, n_0 非常小,因此在载流子浓度有可察觉的增加时, $\tau_n^{-1} \propto \Delta n$, 且复合率正比于 Δn^2 , 而不是正比于 Δn ; 于是我们可得

$$\frac{d\Delta n}{dt} = - B_d \Delta n^2. \quad (237)$$

1) *Phys. Rev.* (1957), **106**, 910.

2) 同上 (1957), **107**, 694.

3) *Proc. Phys. Soc. B* (1955), **68**, 894.

这个方程的对应于在 $t = 0$ 时 $\Delta n = \Delta n_0$ 的解为

$$\Delta n = \frac{\Delta n_0}{1 + \Delta n_0 B_{dt}}, \quad (238)$$

所以过剩电子的衰减遵从双曲线规律，而不象更为普遍的情形那样遵从指数规律。

8.13.5 表面复合

除了在半导体体内的复合之外，电子和空穴还可扩散到表面并在那里复合；在某些情形下，表面复合率甚至会比体内复合率大很多。事实上，对于许多技术应用来说，必须特别注意保证表面复合率不是非常地高；例如，如果在一点接触附近表面复合率太高，它就会对接触的特性产生不利的影响。

在平衡时，流向 n 型晶体表面的空穴数必须等于从表面流走的空穴数，后一数目包括被反射的和被发射的空穴数；当平衡被扰乱后，这两个量就不再相等了。对于偏离平衡很小的情形，我们可预期发射数和偏离程度无关。设 r 为一个空穴碰到表面后的平均反射几率，则对于一个单位面积，空穴流向表面的速率等于 $\frac{1}{4} v_i p$ ，在这里 v_i 是平均热运动速度；空穴从表面流掉的速率为 $\frac{1}{4} r v_i p + S$ ，在这里 S 是单位面积的发射率。处于平衡时，我们有

$$\frac{1}{4} v_i p_0 = \frac{1}{4} r v_i p_0 + S_0, \quad (239)$$

因此

$$S_0 = \frac{1}{4} (1 - r) p_0 v_i. \quad (240)$$

于是表面吸收空穴的净速率 S_a 由以下公式求得：

$$S_a = \frac{1}{4} (1 - r) v_i (p - p_0), \quad (241)$$

并且这可写成以下形式：

$$S_a = s \Delta p, \quad (242)$$

式中 s 有速度的量纲,称为表面复合速度。显然,在处于稳定状态时,空穴被表面吸收的速率等于在表面处空穴和电子的复合率,否则表面会继续接受电荷。

我们已经讨论过已知存在于半导体的表面的两种类型的陷阱,即“慢态”陷阱和“快态”陷阱(见 § 8.2)。“快态”陷阱最靠近半导体体内,更容易起复合中心的作用。它们的能级在导带下和满带上,所以其作用象是 Shockley-Read 复合过程中的陷阱。许多作者曾研究过这些陷阱(见 § 8.2),但只是 W. H. Brattain 和 J. Bardeen¹⁾ 把它们当作复合中心特别研究过。他们证明,必须同时利用电子陷阱和空穴陷阱去解释就 Ge 所观察到的现象,并且电子陷阱并不在导带下很远处,或者空穴陷阱并不在价带上很远处。假如在公式(223)中 $n_1 \gg p_1$ 或 $n_1 \ll p_1$, 则

$$\mathcal{R} \propto (n_0 + p_0 + \Delta p),$$

而且即使两种陷阱皆起作用,这公式仍将近似正确,其中每一种陷阱都满足这个条件。把这个论证运用到表面陷阱,我们得到

$$s = B_s(n_0 + p_0 + \Delta p), \quad (243)$$

式中 B_s 是常数; Brattain 和 Bardeen 从更仔细的分析也曾得到过这种形式的公式。B. H. Schultz²⁾ 研究过 Ge 的 s 随 n_0 和 p_0 的变化,他发现结果和公式(243)符合得非常好。

表面复合对场效应的影响也曾得到相当多的注意。讨论表面复合的这一方面的许多评论性文章已收集在 *Semiconductor Surface Physics* 文集中(见第 293 页所引文献)。Brattain 和 Bardeen 发现,Ge 的表面复合速度由 10^6 变到 10^2 厘米/秒;假如到达表面的所有空穴都被吸收,则在 $T = 300^\circ\text{K}$ 时 $s \approx \frac{1}{4} v_t \approx 2 \times 10^6$ 厘米/秒。曾发现研磨表面和吹沙表面有较大的表面复合速度,而用合适的腐蚀液抛光的表面有较小的表面复合速度(见 § 10.1.14)。

1) *Bell Syst. Tech. J.* (1953), **32**, 1.

2) *Physica* (1954), **20**, 1031.

现在让我们看看, 表面复合如何影响平衡的恢复. 在距表面距离大于一个扩散长度的地方, 这个影响显然会变小. 让我们考虑一平坦的表面, 并令 x 为在半导体中一点距表面的距离; 假设在整个材料体内有均匀的过剩载流子产生, 其产生率为 $\mathcal{R}_e$; 然后再求解以下方程:

$$D_h \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} = \frac{\Delta p}{\tau_p} - \mathcal{R}_e. \quad (244)$$

在这个问题中, 表面复合作为一个在 $x = 0$ 处的边界条件而被引入; 在表面我们有

$$D_h \frac{\partial \Delta p}{\partial x} = s \Delta p. \quad (245)$$

作为第二个边界条件, 我们取当 $x \rightarrow \infty$ 时 $\Delta p \rightarrow \mathcal{R}_e \tau_p$. 公式 (244) 的合适解为

$$\Delta p = \Delta p_1 e^{-x/L_p} + \mathcal{R}_e \tau_p. \quad (246)$$

利用在 $x = 0$ 处的边界条件, 我们得到

$$- \frac{D_h \Delta p_1}{L_p} = s(\Delta p_1 + \mathcal{R}_e \tau_p); \quad (247)$$

按 $D_h/L_p = L_p/\tau_p$ 改写, 得

$$\Delta p_1 = -s \mathcal{R}_e \tau_p^2 / (L_p + s \tau_p). \quad (248)$$

所以我们得到

$$\Delta p = \mathcal{R}_e \tau_p [1 - s \tau_p e^{-x/L_p} / (L_p + s \tau_p)], \quad (249)$$

并且在 $x = 0$ 处 Δp 的数值 Δp_0 为

$$\Delta p_0 = \mathcal{R}_e \tau_p [1 - s \tau_p / (L_p + s \tau_p)]. \quad (250)$$

正如我们所预期的, 在表面附近 Δp 值的由于表面复合的减小仅达到距表面几倍 L_p 的距离. 减小的量依赖于比值 s/v_p , 这里 v_p 是一等于 L_p/τ_p 的速度; 当 $L_p = 0.05$ 厘米, $\tau_p = 100$ 微秒时 (对于锗这是一非常典型的数值), $v_p = 500$ 厘米/秒. 假如 $s \gg v_p$, Δp_0 会非常小, 并且在表面处过剩空穴浓度会大大减小. 我们将把这些考虑应用到 § 8.15.3 的光电导上.

8.14 在絲狀样品和薄片样品中的平均寿命

如考虑表面复合, 在一任意形状的均匀晶体中电子和空穴在电场下运动的问题的普遍解不能用初等的方法求得. W. van Roosbroeck¹⁾ 曾讨论过这类问题的某些数学上的困难, 并得了一些相当普遍的解. 然而, 对于一些简单的几何形状却可以得到简单的解, 从这些解可以看出表面复合的一般影响. 这样的一个例子是具有矩形横截面的长条或长丝. W. Shockley²⁾ 也讨论过这个问题, 他证明, 对于许多涉及到电子在丝状样品中运动的问题, 可以求得简单的解析解.

我们将处理一长而薄的片状样品的较为简单的问题, 此样品的长和宽都比其厚度大得多. 让我们取 z 轴沿长条的长度并平行其稜边, 取 y 轴在薄片的平面内, 取 x 轴垂直于此平面, 薄片的两个面为 $x = \pm a$ 平面, 所以薄片的厚度为 $2a$. 为了简单起见, 我们假设薄片两面的表面复合速度相同.

我们要讨论的第一个问题, 是求在材料体内以均匀速率 $\mathcal{R}_e$ 产生电子-空穴对的一个源所产生的平均过剩载流子密度; 例如, 这可能是由于光 (此光的吸收系数 α 比 a^{-1} 小很多) 对薄片的照射. 现在, 我们必须结合适用于在 $x = a$ 和 $x = -a$ 处的边界条件(245)来求解方程(244). 合适的解具有下列形式 (按对称性考虑):

$$\Delta p = A \cosh(x/L_p) + \mathcal{R}_e \tau_p. \quad (251)$$

利用边界条件, 我们得

$$\Delta p = \mathcal{R}_e \tau_p \left\{ 1 - \frac{s \tau_p \cosh(x/L_p)}{s \tau_p \cosh(a/L_p) + L_p \sinh(a/L_p)} \right\}. \quad (252)$$

Δp 的平均值 $\overline{\Delta p}$ 由下式给出:

$$\overline{\Delta p} = \mathcal{R}_e \tau_p \left\{ 1 - \frac{(L_p/a) s \tau_p \sinh(a/L_p)}{s \tau_p \cosh(a/L_p) + L_p \sinh(a/L_p)} \right\}. \quad (253)$$

1) J. Appl. Phys. (1955), 26, 380.

2) Electrons and Holes in Semiconductors, p. 318 (Van Nostrand, 1950).

用这方法我们可以利用公式 $\overline{\Delta p} = \mathcal{R}_e \bar{\tau}_p$ 来定义一平均值 $\bar{\tau}_p$ ，当 $a \ll L_p$ 时， Δp 近似为常数，且等于

$$\Delta p = \mathcal{R}_e \tau_p \left\{ \frac{a}{s\tau_p + a} \right\}, \quad (254)$$

于是我们可得

$$\frac{1}{\bar{\tau}_p} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{s}{a}. \quad (255)$$

求解具有矩形横截面的长条的问题是不容易的，因为应用非均匀边界条件有困难。假如矩形横截面的两个边长为 $2a$ 和 $2b$ ，并且 $a \ll L_p$ ， $b \ll L_p$ ，则可以证明，我们近似地有

$$\frac{1}{\bar{\tau}_p} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{s}{a} + \frac{s}{b}. \quad (256)$$

现在让我们考虑，在产生源除去后，起始的均匀过剩载流子浓度将如何随时间衰减。这时我们必须求解以下方程：

$$D_h \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} = \frac{\Delta p}{\tau_p} + \frac{\partial \Delta p}{\partial t}, \quad (257)$$

因而我们的解必定包括 t 和 x 。先前在 § 8.6 中所讨论的这个方程的解对于这个问题是不合适的，因为那些解不能表现起始均匀的分布。我们可寻求 $\Delta p = \exp(\alpha'x - \beta t)$ 形式的解，我们发现这种解是存在的。将此形式的解代入方程(257)，可求得 α' 和 β 的关系为

$$D_h \alpha'^2 = \frac{1}{\tau_p} - \beta. \quad (258)$$

物理上的考虑表明，衰减速度会比 $\frac{1}{\tau_p}$ 更快，因此 $\frac{1}{\tau_p} - \beta$ 为负值；所以我们得到一对于 x 变数为三角函数型的解，再根据对称性，我们选择以下形式的解：

$$\Delta p = A \cos \alpha x e^{-\beta t}. \quad (259)$$

现在 α 和 β 的关系为

$$D_h \alpha^2 = \beta - 1/\tau_p, \quad (260)$$

利用边界条件[方程(245)]可求得决定 α 的式子如下：

$$D_h \alpha a \sin \alpha a = a s \cos \alpha a, \quad (261)$$

方程

$$\eta \tan \eta = as/D_h \quad (262)$$

为超越函数方程,具有无限多数目的解 $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \dots$, 等; 对应于一个解 η_r , 我们可得 $\alpha_r = \eta_r/a$, 而 β 由下式求得:

$$\beta_r = 1/\tau_p + D_h(\eta_r/a)^2. \quad (263)$$

在 $x = 0$ 处 Δp 的起始值 Δp_0 可由以下形式的傅里叶级数组成:

$$\Delta p_0 = \sum A_r \cos \alpha_r x \quad (-a \leq x \leq a), \quad (264)$$

但我们不必为求常数 A_r 的值而苦恼, 因为我们注意到 $\eta_1 < \eta_2 < \eta_3 \dots$, 且由公式(259)我们看出, 较高级次的解比第一级解随时间衰减更快, 在起始“瞬时”状态之后高次解便可以忽略; S. Visvathan 和 J. F. Battey¹⁾ 曾研究过完全的解。假如我们写为 $\beta_1 = \frac{1}{\tau_1}$, 则 τ_1 是薄片的有效寿命, 我们有

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{\eta_1^2 D_h}{a^2}. \quad (265)$$

对于 s 值大的情形, 方程(262)的最小解趋于值 $\eta_1 = \frac{1}{2}\pi$, 于是我们有

$$\frac{1}{\tau_1} \rightarrow \frac{1}{\tau_p} + \frac{\pi^2 D_h}{4a^2}. \quad (266)$$

对于 s 值小的情形, $\eta_1^2 = as/D_h$, 因此

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{s}{a}; \quad (267)$$

这和 s 值小时所求得的 $\overline{\tau_p^{-1}}$ 值相同。然而, 一般而言, 寿命 τ_1 和 $\bar{\tau}_p$ 并不相等; τ_1 一般称为薄片寿命。

具有矩形截面的丝状样品的问题可用完全相同的方法²⁾ 进行处理。在这种情形下, 我们可得

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_p} + D_h \left(\frac{\eta_1^2}{a^2} + \frac{\xi_1^2}{b^2} \right), \quad (268)$$

1) J. Appl. Phys. (1954), 25, 99.

2) W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, p. 322 (Van Nostrand, 1950).

式中 ζ_1 是以下方程的最小解:

$$\zeta \tan \zeta = bs/D_h. \quad (269)$$

对于 s 值小的情形, 公式(268)简化为和式(256)一样的形式, 且 $\tau_p = \bar{\tau}_p$. 当电子是少数载流子时, 完全类似的公式也成立.

其次, 我们考虑在电场 $\mathcal{E}_z$ 影响下少数载流子沿着长片的运动. 现在, 对于稳定态, 我们必须求解以下方程:

$$D_p \left(\frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial z^2} \right) - \mu_h \mathcal{E}_z \frac{\partial \Delta p}{\partial z} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0. \quad (270)$$

由以前的考虑可见, 当 $z \rightarrow \infty$ 时必须趋于零的合适的解其形式为

$$\Delta p = e^{-\gamma z} \cos \alpha x. \quad (271)$$

对于衰减最慢的解, α 等于 η_1/a , 因此, 代入方程(270)可得

$$D_p(\gamma^2 - \alpha^2) + \mu_h \gamma \mathcal{E}_z - 1/\tau_p = 0.$$

假如按照 $\mathcal{E}_z$ 是正或是负我们写出 $\gamma = 1/L_{d1}$ 或 $1/L_{u1}$, 并且倘若我们用 τ_1 代替 τ_p , 我们可得到和 § 8.5.6 [式(75)和(76)]相同的方程. 特别是, 空穴的强场扩散长度 L_1 由下式给出:

$$L_1 = \mathcal{E}_z \mu_h \tau_1; \quad (272)$$

对于电子我们可得到类似的公式. 这个公式对于矩形横截面的丝状样品也是正确的. 用一收集接触 (§ 8.9.2) 沿着长片测量少数载流子浓度, 可容易求得 L_1 ; 把这个量和对厚片测得的、即相当于材料体内的值 L_d 相比较, 就可确定表面复合速度 s . 测量具有大表面复合速度的矩形截面的丝状样品的 τ_1 , 并利用其 $\eta_1 = \zeta_1 = \frac{1}{2}\pi$ 的公式(268), A. Many¹⁾ 曾经能够直接测量了电子和空穴的扩散常数 D_h 和 D_e .

8.15 光 电 导

在 § 7.4 中我们已讨论过光电导, 但那时我们还没有讨论载流子的复合, 因此还不能计算由于入射辐射所产生的过剩载流子浓

1) *Physica* (1954), 20, 989.

度。假设我们有一具有矩形平面表面和均匀厚度 d 的样品，辐射垂直照射到它的一个平面上。假如辐射是单色的，并且，其频率足够高，能够产生电子-空穴对。令 I 代表辐射强度，即在单位表面积上入射的功率。假如 I' 是在材料中的辐射强度，则单位时间内在单位体积中所吸收的功率等于 $\alpha I'$ ，这里 α 是吸收系数。于是在单位时间内在单位体积中产生的电子-空穴对等于 $q\alpha I'/h\nu$ ，在这里 q 是一常数，称为量子产额；假如每吸收一个量子便产生一电子-空穴对，并且除带到带的跃迁以外的其他跃迁皆可忽略，则 $q = 1$ 。量 I' 以相当复杂的方式依赖于样品的厚度；假如样品的厚度是如此薄，以致 $\alpha d \ll 1$ ，而且样品的前后表面是平行平面，则我们会得到由前表面反射的辐射和由后面反射的辐射之间的干涉，这时被样品所吸收的辐射的量将随波长迅速地变化。在大多数光学教科书¹⁾中都处理过这种干涉效应。假如样品有几个波长厚或表面不是非常平坦，干涉效应将不显著，这时从各个表面反射的辐射强度将会相加。

假如 $R I$ 是反射辐射强度， $T I$ 是透射辐射强度，容易证明

$$R = R_s \left\{ 1 + \frac{(1 - R_s)^2 e^{-2\alpha d}}{1 - R_s^2 e^{-2\alpha d}} \right\} \quad (273)$$

且

$$T = \frac{(1 - R_s)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R_s^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (274)$$

式中 R_s 是在一无限厚板的表面处的反射系数。在单位时间内被样品吸收的辐射总量等于 $I(1 - T - R)$ 。并且，如 $\alpha d \ll 1$ ，单位体积的平均吸收率等于 $(1 - T - R)/d$ 。当公式(273)和(274)成立时，如果 $\alpha d \ll 1$ ，则 $(1 - T - R) \rightarrow \alpha d$ ，于是辐射在整个样品中以单位体积 αI 的吸收率被均匀吸收。此时电子-空穴对的产生率 $\mathcal{R}$ 由下式给出：

$$\mathcal{R} = q\alpha I/h\nu, \quad (275)$$

1) 例如见 R. A. Smith, F. E. Jones and R. P. Chasmar, *The Detection and Measurement of Infra-red Radiation*, p. 385 (Oxford University Press, 1957).

在这种情况下,以上所提及的量 I' 等于 I 。另一方面,如 $\alpha d \gg 1$,正好在被照射表面的内部有 $I' = I(1 - R_r)$,而没有可察知的从背面反射的辐射;在这种情形下,我们可得

$$I' = I(1 - R_r)e^{-\alpha x}, \quad (276)$$

并且电子-空穴对的产生率 $\mathcal{R}$ 由下式给出:

$$\mathcal{R} = q\alpha I(1 - R_r)e^{-\alpha x}/h\nu. \quad (277)$$

在公式(273)和(274)皆成立的情形下, $\mathcal{R}$ 的普遍表达式为

$$\mathcal{R} = \frac{q\alpha I(1 - R_r)}{h\nu(1 - R_r^2 e^{-2\alpha d})} \{e^{-\alpha x} + R_r \exp[-\alpha(2d - x)]\}. \quad (278)$$

8.15.1 均匀吸收率

首先我们将考虑一薄样品,其 $\alpha d \ll 1$,因而过剩载流子在整个样品中是均匀地产生。我们将计算过剩载流子密度,而且将确定当沿着样品长度加上一电场时光电流的数值。假如我们可忽略表面复合,过剩载流子密度将是均匀的,因此在 n 型材料中过剩空穴密度所满足的公式为(见 § 8.3)

$$\frac{d\Delta p}{dx} + \frac{\Delta p}{\tau_p} = \mathcal{R}, \quad (279)$$

在这种情况下,式中 $\mathcal{R}$ 是常数,且由公式(275)给出。在稳定情形下,过剩载流子密度 Δp_0 由以下公式给出:

$$\Delta p_0 = \mathcal{R}\tau_p = q\alpha I\tau_p/h\nu. \quad (280)$$

让我们估计一典型例子的 Δp_0 值。假设 I 等于 1 毫瓦/厘米², 因为此时 $\lambda = 1$ 微米, $h\nu \approx 2 \times 10^{-19}$ 焦耳,因此这光通量相当于每秒通过一平方厘米的量子数为 5×10^{15} ; 假如我们取 $q = 1$, $\alpha = 100$ 厘米⁻¹ 和 $\tau_p = 200$ 微秒, 则 $\Delta p_0 = 10^{14}$ 厘米⁻³。对于 $n_0 = 10^{14}$ 厘米⁻³ 的半导体, 如 $p_0 \ll n_0$, 则我们有 $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = (1 + b)/b$, 因此假如 $b = 2$, 由于这光通量, 电导率将会增加 3/2 倍; 假如所加电压不随电流改变, 光电流将为暗电流的 3/2 倍。当 τ_p 非常大时, 可以看出, 事实上中等数值的光通量可以产生相当大的电导率

的改变；然而，我们一般所讨论的电导率的改变是比较小的，因此 $\Delta\sigma \ll \sigma$ ，因而 $\Delta p_0 \ll n_0$ 或 p_0 。

首先我们假设，陷阱数很少，以致于 $\Delta n = \Delta p$ （见 § 8.13.2）；于是电导率的改变 $\Delta\sigma_0$ 由以下公式求得：

$$\begin{aligned}\Delta\sigma_0 &= e\Delta p_0(1+b)\mu_h \\ &= e\mathcal{R}\tau_p(1+b)\mu_h,\end{aligned}\quad (281)$$

且光电流 i_p 由以下公式求得：

$$\begin{aligned}i_p &= e\omega d\mathcal{R}\tau_p(1+b)\mu_h\mathcal{E} \\ &= eq\omega d\alpha I\tau_p(1+b)\mu_h\mathcal{E}/h\nu,\end{aligned}\quad (282)$$

式中 ω 是样品的宽度。

假如 $\Delta p \ll p$ ，因而 τ_p 为常数，光电流正比于 I ，而对于 Δp 的值很大的情形， i_p 随 I 的改变依赖于复合规律。例如，假如我们如象辐射复合一样，有一形式为 $A np$ 的复合率，则

$$\Delta p/\tau_p = A(np - n_0 p_0),$$

而 Δp_0 由以下公式求得：

$$\Delta p_0^2 + (n_0 + p_0)\Delta p_0 = \mathcal{R}/A, \quad (283)$$

这里 n_0, p_0 为平衡载流子浓度。如 I 值如此之大，以致 $\Delta p \gg n_0$ 或 p_0 ，则 $\Delta p_0 \propto \mathcal{R}^{1/2}$ ，因此 $i_p \propto I^{1/2}$ 。对于通过陷阱的复合，我们可写为（见 § 8.13.2）

$$\tau_p = \tau_0(1 + a\Delta p)/(1 + c\Delta p), \quad (284)$$

因此

$$(1 + c\Delta p_0)\Delta p_0 = \mathcal{R}\tau_0(1 + a\Delta p_0). \quad (285)$$

我们看到，对于 Δp 值很大和很小两种情形， Δp_0 因而 i_p 皆正比于 I ，但在每种情形下有不同的比例常数。

现在让我们假设，在 $t = 0$ 时我们有一稳定状态，然后突然切断光照。当 Δp 值足够小，使得 τ_p 为常数时，则在切断以后的时间 t 我们有

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-t/\tau_p}, \quad (286)$$

同时我们也有

$$i_p = i_{p0} e^{-t/\tau_p}, \quad (287)$$

因此,光电导以 τ_p 为时间常数而指数式地衰减。

假如在 $t = 0$ 时 $\Delta p = 0$, 并且在 $t = 0$ 时开始光照, 而且由时间 $t = 0$ 到 $t = t_0$ 光照保持不变, 在 $t = t_0$ 时刻再切断光照, 则

$$\left. \begin{aligned} i_p &= i_{p0}[1 - e^{-t/\tau_p}] & (0 \leq t \leq t_0), \\ &= i_{p0}[1 - e^{-t_0/\tau_p}] \exp[-(t - t_0)/\tau_p] & (t \gg t_0). \end{aligned} \right\} (288)$$

i_p 随 t 的变化如图 8.18 所示; 由这些曲线, 可直接测得 τ_p 。然而, 我们将看出, 如果不把陷阱效应消去或考虑在内, 陷阱效应会改变衰减曲线的形状, 因而使得所求得的 τ_p 值有误差。

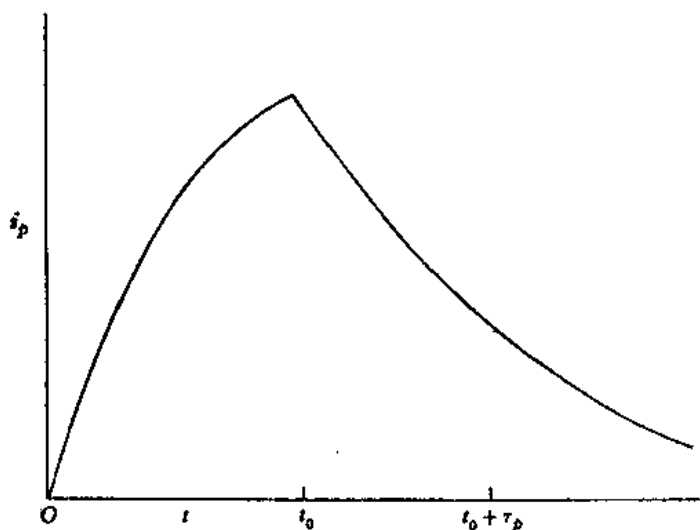


图 8.18 光电导的衰减(无陷阱作用)

8.15.2 陷阱效应

假如仅只有复合陷阱存在, 则只要陷阱密度不大得使 $\Delta p \approx \Delta n$, 并且瞬时衰减仍相当于以 τ_p 为时间常数的随时间的指数式变化, 上面的分析将不改变(见 § 8.13.2)。然而, 有许多证据表明, 在许多材料中存在另一种形式的陷阱, 当一个电子被俘获后, 陷阱未必要俘获一个空穴以引起复合。这种陷阱有时称为“安全”陷阱, 以便和复合中心区别开。

现在,我们将要在分析中引入许多时间常数。为了明确起见,我们将考虑 n 型材料中的空穴,令 τ_p 代表真实的少数载流子寿命, τ_1 为空穴在被俘入“安全”陷阱以前的平均寿命,令 τ_2 代表空穴被重新激发入价带之前在“安全”陷阱中所停留的时间,现在 Δp 所满足的公式为

$$\frac{d\Delta p}{dt} = \mathcal{R} - \frac{\Delta p}{\tau_p} - \frac{\Delta p}{\tau_1} + \frac{\Delta N_t}{\tau_2}, \quad (289)$$

式中 ΔN_t 为在“安全”陷阱中的过剩空穴浓度;同时我们有

$$\frac{d\Delta N_t}{dt} = \frac{\Delta p}{\tau_1} - \frac{\Delta N_t}{\tau_2}, \quad (290)$$

因此,平衡时

$$\Delta N_{t0} = (\tau_2/\tau_1)\Delta p_0, \quad (291)$$

且

$$\Delta p_0 = \mathcal{R}\tau_p. \quad (292)$$

所以“安全”陷阱的存在并不影响少数载流子的数目。现在,由空间电荷电中性条件可得

$$\Delta n = \Delta p + \Delta N_t, \quad (293)$$

因此在平衡时,从公式(291)可得

$$\Delta n_0 = \Delta p_0[1 + (\tau_2/\tau_1)], \quad (294)$$

于是,电导率 σ_0 的改变和稳态的光电流 i_{p0} 由以下公式求得:

$$\Delta\sigma_0 = e\mathcal{R}\tau_p[1 + b + b\tau_2/\tau_1]\mu_h, \quad (295)$$

$$i_{p0} = e\omega d\mathcal{R}\tau_p[1 + b + b\tau_2/\tau_1]\mu_h\mathcal{E}. \quad (296)$$

可以看出,假如 $\tau_2 \gg \tau_1$, 陷阱将使光电流有非常大的增加,并且,当这个条件成立时,“过剩”空穴在“安全”陷阱中度过的时间比在价带中度过的时间大很多。将公式(296)和公式(282)比较,可定义一等效寿命 τ'_p :

$$\tau'_p = \tau_p[1 + b + b\tau_2/\tau_1]/(1 + b). \quad (297)$$

假如 $\tau_2 \gg \tau_1$, 则 $\tau'_p \gg \tau_p$; 然而,等效寿命并不描写瞬时行为。

方程(289)和(290)的完全解是可以求得的,只是稍微复杂些;然而,假如 $\tau_2 \gg \tau_1$ 和 $\tau'_p \gg \tau_p$, 我们容易求得近似解。假如在稳态建立后,突然撤去光照,少数载流子浓度将以时间常数 τ_p 迅速

地减小,因为起始我们有 $\Delta p/\tau_1 = \Delta N_s/\tau_2$; 在这起始降落以后,我们近似地有

$$\frac{d\Delta N_s}{dt} = -\frac{\Delta N_s}{\tau_2}, \quad (298)$$

因而 ΔN_s 以时间常数 τ_2 减小。现在,过剩载流子(电子)数近似等于 ΔN_s , 因而我们可得 $\Delta n \approx \Delta N_s$, 且

$$i_{p0} = e v d \mathcal{R} \tau_p (b \tau_2 / \tau_1) e^{-t/\tau_2}. \quad (299)$$

被陷空穴是缓慢地释放出来的,当它们被陷时,它们使得多数载流子的过剩数等于被陷少数载流子数。在光照撤去后光电流的变化形式如图 8.19 所示; 光电流起始部分降落所占的分数等于 $(1 + b)/[1 + b + b(\tau_2/\tau_1)]$, 假如 $\tau_2 \gg \tau_1$, 此分数是很小的,因而可能观察不到。所以,当利用光电导衰减来测量 τ_p 时,必须小心,不要错测了 τ_2 ; 在 § 9.7 中将讨论必须注意的事项。

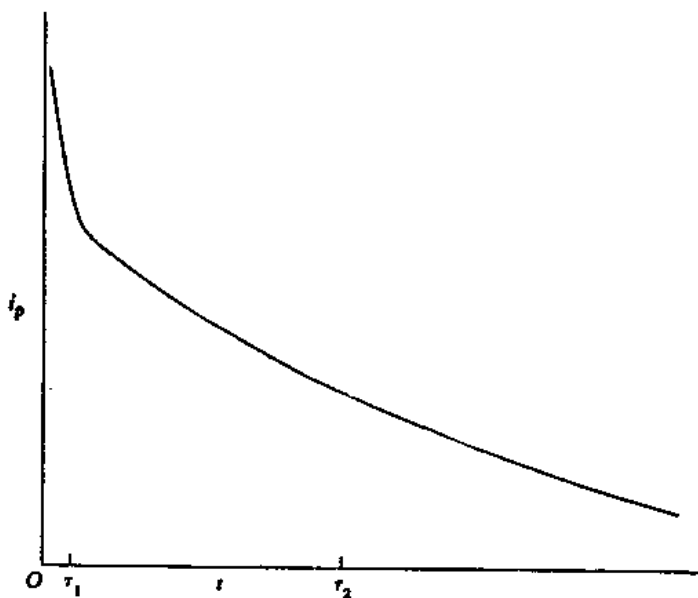


图 8.19 光电导的衰减(陷阱效应)

在半导体中,陷阱中心的分布常常比我们已讨论过的要复杂得多;例如,可能有几种陷阱存在,甚至它们之中的每一种可能不

是对应于单一能级,而是有一能级分布,虽然如此,我们所讨论的简单情形仍给有关寿命的测量指出了一些要点,并在一两种重要场合应用过。“安全”陷阱也可以处在半导体的表面上,在这种情形下需要作特殊处理,因为这时空间电荷建立起来了,它们在陷阱过程中起着重要的作用。A. Rose¹⁾ 以及 C. Herring²⁾ 曾讨论过陷阱效应的一般问题和陷阱效应对光电导的影响。

8.15.3 表面复合效应

到此为止我们一直忽略了表面复合,并假设在整个样品中 Δp 值是不变的;除非表面复合速度 s 等于零,在表面附近不会是这样的。在 § 8.14 中我们已讨论过这个问题,并求得一个相应于在整个样品中均匀吸收辐射的解。假如我们忽略陷阱效应,表面复合引进的改变仅只是在公式(280)中用 τ 代替 τ_p ,倘若厚度 d 比扩散长度 L_p 小很多(见 § 8.14),则在这里的 τ 为

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{2s}{d}. \quad (300)$$

光电导电流和 $s = 0$ 时的光电导电流之比等于 $1/(1 + 2s\tau_p/d)$,而且假如 $s\tau_p \ll d$,表面复合对光电流数值的影响将很小;另一方面,假如 $s\tau_p \gg d$,光电流的数值将和 τ_p 无关,而只和表面状况有关。而且,此时光电流比 $s = 0$ 时的小许多,两者的比值为 $d/2s\tau_p$ 。当 d 比起 L_p 来不是很小时,利用 § 8.14 的公式(253),我们得

$$i_p = eqwd\alpha I \tau_p (1 + b) \mu_h \mathcal{E} [1 - f(s)], \quad (301)$$

式中

$$f(s) = \frac{2s\tau_p(L/d) \sinh(d/2L_p)}{L_p \sinh(d/2L_p) + s\tau_p \cosh(d/2L_p)}.$$

1) *Progress in Semiconductors*, 2, 109 (Heywood and Co., 1957); *Proceedings of Atlantic City Photo-conductivity Conference*, p. 3 (John Wiley and Sons, and Chapman and Hall, 1956).

2) 同上, p. 81.

假如 $d \gg L_p$, 则

$$f(s) \rightarrow \frac{2s\tau_p}{L_p + s\tau_p} (L_p/d), \quad (302)$$

因此, 对于大的 s 值 $f(s) \rightarrow 2L_p/d$. 我们看出, 正如我们所预期的一样, 表面复合的影响是小的.

8.15.4 非均匀吸收率

现在我们必须考虑这样一种情况, 即厚度 d 比起 α^{-1} 来不是很小, 因此在整个样品中入射辐射不是以均匀的速率被吸收; 吸收率, 因而电子-空穴对产生率, 将随距照射表面的距离而改变. 对于普遍情况的分析是非常复杂的, 这主要是由于从非照射表面反射的辐射的影响; 所以, 为了简化起见, 我们假设 $\alpha d \gg 1$. 在这种情况下, 样品内的辐射强度 I' 由公式(276)给出. 现在, 如果忽略陷阱效应, 在 n 型样品中过剩载流子密度 Δp 满足如下方程:

$$D \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = -\mathcal{R}e^{-\alpha x}, \quad (303)$$

式中 $\mathcal{R} = q\alpha I(1 - \mathcal{R}_s)/h\nu$. 我们要注意, 扩散常数 D 和扩散长度 L 是双极扩散常数和双极扩散长度(见 § 8.7), 除非 $n \gg p$, 那时它们将分别等于 D_h 和 L_h .

首先让我们考虑一厚样品, 这时也有 $d \gg L$. 方程(303)的合适解为

$$\Delta p = A e^{-x/L} - \tau_p \mathcal{R} e^{-\alpha x} / (L^2 \alpha^2 - 1), \quad (304)$$

式中 A 为一常数, 由下列 $x = 0$ 处的边界条件决定:

$$D \frac{\partial \Delta p}{\partial x} = s \Delta p. \quad (305)$$

这条件给出

$$\begin{aligned} DA/L - \alpha L^2 \mathcal{R} / (\alpha^2 L^2 - 1) &= \\ &= -sA + s\tau_p \mathcal{R} / (\alpha^2 L^2 - 1), \end{aligned} \quad (306)$$

所以我们得

$$\Delta p = \left(\frac{\mathcal{R} \tau_p}{\alpha^2 L^2 - 1} \right) \left\{ \frac{\alpha L^2 + s\tau_p}{L + s\tau_p} e^{-x/L} - e^{-\alpha x} \right\}. \quad (307)$$

现在对 x 积分, 可得到光电流 i_p ; 用此方法我们得到 (308)

$$i_p = e\mathcal{E}(1+b)\mu_h w \int_0^\infty \Delta p dx$$

$$= \frac{eqwL I \tau_p \mu_h (1+b)(1-R_s)\mathcal{E}}{h\nu(L + s\tau_p)} \left\{ 1 + \frac{s\tau_p}{L} - \frac{1}{1 + \alpha L} \right\}. \quad (309)$$

我们要注意, 假如 $L\alpha \gg 1$, 过剩载流子透入的深度会比辐射透入深度大很多, 而且即使 $\alpha \rightarrow \infty$, 透入深度仍为 L 的数量级; 对于 $\alpha \rightarrow \infty$ 的情形, 我们有 $i_p = i_{p\infty}$, 在这里

$$i_{p\infty} = \frac{eqwL I \tau_p \mu_h (1+b)(1-R_s)\mathcal{E}}{h\nu(L + s\tau_p)}. \quad (310)$$

所以, 我们可以利用以下公式借 $i_{p\infty}$ 表示 i_p :

$$(i_p/i_{p\infty}) - 1 = \frac{s\tau_p}{L} \frac{1}{(1 + \alpha L)}. \quad (311)$$

假如 $s\tau_p \gg L$, 当 α 减小得足够多使得 $\alpha \approx L^{-1}$ 时, i_p 将会有一大量的增加. 产生这种情况的原因是, 当 $s\tau_p \gg L$ 时, 如在距表面的距离小于 L 处产生载流子, 它们将主要在表面复合; 而假如它们主要在距离大于 L 处形成, 则体内复合将为主, 相应地有较长的寿命. 当 α 足够小, 使得有一可察觉数量的辐射穿过样品时, i_p 又开始减小; 当 $\alpha d \ll 1$ 时, i_p 和 α 成正比. 普遍的情形要稍为复

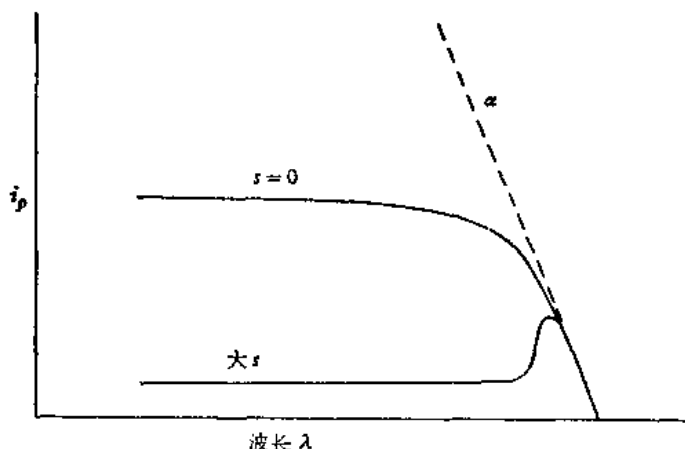


图 8.20 对于表面复合速度 s 很大和很小的情形光电流随波长的变化

杂些,但利用在 $x = 0$ 和 $x = d$ 处的合适的边界条件,可由公式 (303) 求得合适的解; O. Garreta, J. Grosvalet¹⁾ 和 H. B. de Vore²⁾ 曾求得 Δp 的解析式, W. Gärtner³⁾ 曾求得一系列数值计算的曲线. 光电流随波长变化的普遍形式如图 8.20 所示, 并和吸收系数 α 作比较. 可以看出, 当 s 很小时, 随着 α 的增加, 光电流升至某一数值, 然后保持不变. 然而, 当 s 很大时, 光电流先有一极大值, 然后趋于稳定值, 其数值小于 $s = 0$ 时的值; 图 8.21 所示为 D. W. Goodwin⁴⁾ 所得对于 InSb 的曲线, 并显示了这个效应.

当 α 非常大时, $\alpha L \gg 1$, 但 d 不比 L 大很多, 我们可略去公式

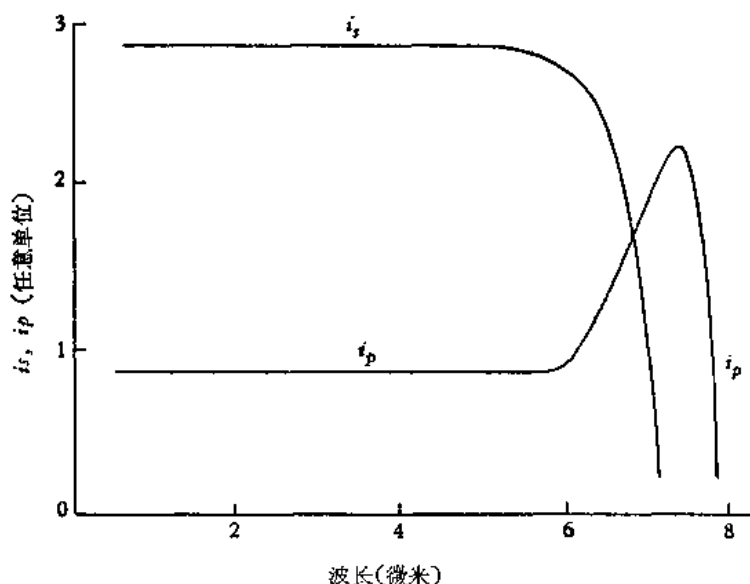


图 8.21 InSb 的光电导和光磁电流随波长的变化

[根据 D. W. Goodwin, *Report of Meeting on Semiconductors*, April, 1956, p. 137 (London Physical Society).]

- 1) *Progress in Semiconductors*, 1, 165 (Heywood and Co., 1956).
- 2) *Phys. Rev.* (1956), 102, 86.
- 3) 同上 (1957), 105, 823.
- 4) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 137 (London Physical Society).

(303)右边的一项,而代之以边界条件,这样可求得一解。因为所有的空穴都产生在表面附近,我们可以说,空穴电流密度在 $x = 0$ 处等于 $-se\Delta p_0 + eIq(1 - R_s)/h\nu$,而在 $x = d$ 处等于 $se\Delta p_d$ 。现在合适的解为

$$\Delta p = A \cosh \{(d-x)/L\} + B \sinh \{(d-x)/L\}, \quad (312)$$

式中 A 和 B 由两边界条件决定。求解 A 和 B , 我们可得

$$\Delta p = \frac{Iq(1-R_s)\tau_p}{h\nu} \left[\frac{s\tau_p \sinh \{(d-x)/L\} + L \cosh \{(d-x)/L\}}{(L^2 + s^2\tau_p^2) \sinh(d/L) + 2Ls\tau_p \cosh(d/L)} \right], \quad (313)$$

而光电流由以下公式给出:

$$i_p = i_{p\infty} \frac{[L \sinh(d/L) + s\tau_p \{\cosh(d/L) - 1\}](L + s\tau_p)}{(L^2 + s^2\tau_p^2) \sinh(d/L) + 2Ls\tau_p \cosh(d/L)}, \quad (314)$$

式中 $i_{p\infty}$ 由公式(310)求得;当 $d \ll L$ (但 $\alpha d \gg 1$) 时,则

$$i_p = \frac{eqwdI\mathcal{E}\tau_p\mu_h(1+b)(1-R_s)}{h\nu[2s\tau_p + d(1 + s^2\tau_p^2/L^2)]}. \quad (315)$$

假如 $s\tau_p \ll L$ (但不 $\ll d$), 当同样数量的辐射被吸收时,我们会有一和均匀吸收相同的 i_p 值, 即是, 公式(315)和对于均匀吸收的公式的差别仅只在于用 $I(1 - R_s)$ 代替了 $I\alpha d$; 假如 $s\tau_p$ 不比 L 小很多, 则光电流将进一步减小。在这种情形下, $s\tau_p \gg d$, 并且, 和 $s = 0$ 时的情形相比, 光电流有一非常大的下降。在适当条件下, 这些公式可用来推导 L 和 s 的值, 正如我们在 § 9.7 将要见到的一样。

8.16 横向光电压

当吸收系数 α 比之于 $1/d$ 并不很小时, 因为过剩少数载流子的非均匀分布, 将会有一扩散电流。就一般情形而言, 当电子和空穴的扩散常数不同时, 假如垂直于光照表面的总电流为零, 则必然存在一垂直于此光照表面的电场; 电流密度 J_x 由以下公式求得:

$$J_x = e(nb + p)\mu_h\mathcal{E}_x + e(b-1)D_h \frac{\partial \Delta p}{\partial x}. \quad (316)$$

令 $J_x = 0$, 假如 $\Delta p \ll n_0$, 则利用爱因斯坦关系可得

$$\mathcal{E}_x = - \left(\frac{kT}{e} \right) \frac{b-1}{nb+p} \frac{\partial \Delta p}{\partial x}. \quad (317)$$

所以光照面和暗面间的电势差为

$$V_t = \left(\frac{kT}{e} \right) \frac{(b-1)(\Delta p_0 - \Delta p_d)}{n_0 b + p_0}. \quad (318)$$

对于 $\alpha d \gg 1$ 和 $d \gg L$ 的情形, 由公式(307)我们可得

$$V_t = \left(\frac{kT}{e} \right) \frac{qI\alpha L\tau_p(1-R_s)(b-1)}{(n_0 b + p_0)(L + s\tau_p)(1 + \alpha L)}, \quad (319)$$

而且, 假如对于非常大的 α 值此电势差为 $V_{t\infty}$, 则

$$V_t = V_{t\infty} \left(\frac{\alpha L}{1 + \alpha L} \right). \quad (320)$$

V_t 称为横向光电压。

8.17 光磁效应

当平行于光照表面加一磁场时(z 方向), 在垂直方向(y 方向)将有一电流建立起来。倘若 $\mu_h B \ll 1$, 空穴和电子电流 J_{hy} , J_{ey} 由以下公式求得(见 § 5.2.2):

$$\left. \begin{aligned} J_{hy} &= \mu_h(e p \mathcal{E}_y + B J_{hx}), \\ J_{ey} &= \mu_e(e n \mathcal{E}_y - B J_{ex}), \end{aligned} \right\} \quad (321)$$

式中 B 为磁感应强度, J_{hx} 和 J_{ex} 为垂直于光照面的空穴电流和电子电流。在 § 8.16 中我们已看到, $J_{ex} = -J_{hx}$, 所以我们有

$$J_{hx} = e p \mu_h \mathcal{E}_x - e D_h \frac{\partial \Delta p}{\partial x}; \quad (322)$$

把公式(317)给出的 $\mathcal{E}_x$ 值代入, 我们可得空穴电流为

$$J_{hx} = -e D \frac{\partial \Delta p}{\partial x}, \quad (323)$$

式中 D 是双极扩散系数。

在某些关于光磁效应的早期论文中, 在 y 方向的产生开路光磁电压的电场是从设 $J_{hy} + J_{ey} = 0$ 条件求得的。然而, W. van

Roosbroeck¹⁾指出这是不正确的,因为这导致依赖于 x 的 $\mathcal{E}_y$ 值。假如 B 是常数,就不可能这样,因为 $\text{curl } \mathcal{E} = 0$,因为我们假设 $\frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial y} = 0$,我们必定也有 $\frac{\partial \mathcal{E}_y}{\partial x} = 0$ 。为了求 $\mathcal{E}_y$,我们应利用在 y 方向总电流为零的条件;这条件可用以下形式表示:

$$\int_0^d (J_{ey} + J_{hx}) dx = 0. \quad (324)$$

假如 $\Delta p \ll n_0$ 或 p_0 ,这公式变为

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_y &= -\frac{B(b+1)}{(n_0b + p_0)ed} \int_0^d J_{hx} dx \\ &= \frac{BD(b+1)}{d(n_0b + p_0)} \int_0^d \frac{\partial \Delta p}{\partial x} dx \\ &= -\frac{BD(b+1)}{d(n_0b + p_0)} [\Delta p_0 - \Delta p_d]. \end{aligned} \quad (325)$$

较为普遍的是测量由于光磁效应而产生的短路光电流;令公式(321)中的 $\mathcal{E}_x = 0$,并对 x 求积分,就可求得短路光电流 i_s 。因此我们可得

$$\begin{aligned} i_s &= \omega \mu_h (1+b) B \int_0^d J_{hx} dx \\ &= Dwe \mu_h (1+b) B [\Delta p_0 - \Delta p_d]. \end{aligned} \quad (326)$$

对于 $\alpha d \gg 1$, $d \gg L$ 的情形,我们可令 $\Delta p_d = 0$;同时从公式(307)可得

$$\Delta p_0 = \frac{\mathcal{R} L \tau_p}{(\alpha L + 1)(L + s\tau_p)} \quad (327)$$

$$= \frac{qI(1 - R_s)\tau_p}{h\nu(L + s\tau_p)} \left(\frac{\alpha L}{1 + \alpha L} \right), \quad (327a)$$

因而

$$i_s = \frac{we \mu_h (1+b) B q I (1 - R_s) L^2}{h\nu(L + s\tau_p)} \left(\frac{\alpha L}{1 + \alpha L} \right). \quad (328)$$

1) *Bull. Amer. Phys. Soc.* (1955), **30**, 10. 也可看 L. Pincherle, *Proceedings of Atlantic City Photo-conductivity Conference*, p. 307 (John Wiley and Sons, and Chapman and Hall, 1956).

假如 $\alpha L \gg 1$ 时的 i_r 值为 $i_{r\infty}$, 则

$$\frac{i_r}{i_{r\infty}} = \frac{\alpha L}{1 + \alpha L}. \quad (329)$$

由公式(309)和(328)我们可求得单位磁场的光磁电流和单位电场的光电导电流的比值的表达式为

$$\frac{i_r/B}{i_p/\mathcal{E}} = \frac{\alpha L^2}{(1 + \alpha L + s\tau_p/L)\tau_p}, \quad (330)$$

以及

$$\frac{i_{r\infty}/B}{i_{p\infty}/\mathcal{E}} = \frac{L}{\tau_p} = \frac{D^{1/2}}{\tau_p^{1/2}}. \quad (331)$$

因此, 假如由迁移率的测量我们已知扩散常数 D , 用公式(331)就能够由 $i_{r\infty}/i_{p\infty}$ 的测量去确定 τ_p ; 当半导体的 τ_p 太小, 不能用直接方法测量时, 一般便用此方法来确定 τ_p (见 § 9.7). 我们要注意, 当 αL 很小时, i_r 变小, 因此除非光子的大多数在光照表面下一个扩散长度以内就被吸收, 否则光磁效应是很小的. 当 s 很大时, 与光电导电流不同, 光磁电流在吸收限附近不显出一极大值. 当 α 减小时, 光磁电流稳定地减小, 并渐渐地比光电导电流更快地下降. D. W. Goodwin¹⁾ 曾得到 InSb 样品的光电导电流 i_p 和光磁电流 i_r 的光谱分布, 该样品具有大数值的表面复合速度 s ; 此分布如图 8.21 所示. 在这个例子中, 很好地显示出光电导电流的极大值.

假如 $\alpha L \gg 1$, 但 d 比之于 L 并不很大, 利用公式(313)可得

$$i_r = i_{r\infty} \frac{[s\tau_p \sinh(d/L) + L\{\cosh(d/L) - 1\}](L + s\tau_p)}{(L^2 + s^2\tau_p^2) \sinh(d/L) + 2sL\tau_p \cosh(d/L)}. \quad (332)$$

在这种情形下我们有

$$\frac{i_r/B}{i_p/\mathcal{E}} = \frac{L}{\tau_p} \frac{s\tau_p \sinh(d/L) + L\{\cosh(d/L) - 1\}}{\tau_p L \sinh(d/L) + s\tau_p\{\cosh(d/L) - 1\}}. \quad (333)$$

1) Report of Meeting on Semiconductors, April 1956, p. 317 (London Physical Society).

当 $d \ll L$ 时,我们可得一有意义的结果

$$\frac{i_s/B}{i_p/\mathcal{E}} = s. \quad (334)$$

假如 $d \ll L$, 对于小 s 的情形, 光磁效应是小的; 这给我们一验证对于薄片样品 s 的值很小的好方法, 只要我们能肯定 $d \gg a^{-1}$, 并且 $d \ll L$.

许多作者曾就各种情形下的光磁效应作过理论处理; 在 § 7.5 中已经讨论了这效应的实验研究工作. T. S. Moss, L. Pincherle 和 Alice M. Woodward¹⁾ 曾讨论过强光照的光磁效应, 因而其 $\Delta p \approx \Delta n \gg n_0$ 或 p_0 ; L. Pincherle²⁾ 曾讨论过强磁场的光磁效应, 其 $B\mu_h \gg 1$; W. van Roosbroeck³⁾ 曾作过全面的数学处理, 并对各种近似方法作了批判性的评述. W. Gärtner⁴⁾ 曾进行了数值分析, 并由此得到一系列曲线, 它们可用来确定在各种不同情形下的 i_p 和 i_s , 从而再由 i_p 和 i_s 随 α 和 s 的变化以确定 L 和 τ_p . O. Garreta 和 J. Grosvallet⁵⁾ 曾评论过这个问题, 他得到了 αd 不很大时的 i_s 和 i_p 的公式, 同时也讨论了在各种情况下公式的实验证明. D. W. Goodwin⁶⁾ 对 InSb 的研究工作是利用光磁效应去获得有关半导体特性的大量数据的一极好的范例.

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1953), **66**, 743.

2) *Proceedings of Atlantic City Photo-conductivity Conference*, p. 307 (John Wiley and Sons, and Chapman and Hall, 1956).

3) *Phys. Rev.* (1956), **101**, 1713.

4) 同上 (1957) **105**, 823.

5) *Progress in Semiconductors*, **1**, 166 (Heywood and Co., 1956).

6) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 137 (London Physical Society).

第九章 測定半导体特性的方法

9.1 能带结构

本章我们将讨论测定半导体特性的各种方法,主要是实验方法,但为了某些目的,理论和实验之间的结合也是很必要的。在本书范围内,不可能给出用在所讨论的大多数实验当中的仪器的详细装置,请读者参考原始文献,在那里可得到这些详情。我们将提到仪器装置的一些特点,但主要还是叙述实验所依据的基本原理。

假如我们没有很好地了解半导体能带结构的形式,我们就不能认为已对半导体有了很多的了解。遗憾的是,虽然关于少数金属间化合物和铅盐 PbS , PbSe , PbTe 等的能带结构我们已知道了一些情况,但只是对 Ge 和 Si 的能带结构才有了某种确切程度的了解。除此之外,关于半导体的能带结构就了解得很少了;虽然以前曾一度认为许多半导体在 k 空间 $k=0$ 附近具有简单的球形等能面的非简并能带,实际上这是不可靠的。

目前得到半导体能带结构的全面图象的唯一方法,是用量子理论对能带形状进行极其复杂的计算。近来,这些计算通过数字电子计算机的应用已变得切实可行,但是还只是对少数实例进行过计算。为了从理论上算出禁带宽度值,已经有人作了许多尝试,他们都假设导带极小值和价带极大值都发生在 $k=0$ 处。虽然在某些情况下能够得到与实验值符合得很好的结果,但是用我们现在的能带结构的知识来看(例如 Ge 和 Si 的情况),这种符合只能被认为是完全偶然的。

为了得到半导体的整个能带结构, Dorothy G. Bell, D. M. Hum, L. Pincherle, D. W. Sciamia 和 P. M. Woodward¹⁾ 在 1953

1) *Proc. Roy. Soc. A* (1953), **217**, 71.

年对 PbS 的能带首次作了认真的计算,得到了在那时看来是新奇的结果,那就是导带的极小值发生在 k 空间中第一布里渊区的沿晶体 $\langle 110 \rangle$ 方向的边界上,价带的极大值也发生在同一方向上,但完全在第一布里渊区的内部;并且,所得到的导带和价带之间的最小能隙值与实验符合得很好。最近关于能带结构方面的理论工作表明,虽然这些计算能够正确地给出能带的一般形状,但是禁带宽度对所采用的波函数的变化非常灵敏,以致借现有可用的方法所得到的理论值是不能信赖的。这一特定计算的重要意义是使我们注意到这样的事实:价带的极大值和导带的极小值不一定都出现在 $k = 0$ 处。长期以来,这种可能性一直为人们所重视,但是没有找到一个实际的例证。大约也在那个时候, W. Shockley¹⁾ 指出在 Ge 和 Si 中可能也存在若类似的情况,并建议通过磁阻测量和回旋共振实验来验证这件事。

此后, F. Herman²⁾ 对 Ge 和 Si, D. P. Jenkins³⁾ 对 Si 成功地完成了能带结构的量子理论计算。这些计算发现,价带的极大值在 $k = 0$ 处,但导带有好几个等价的极小值。已有强有力的证据表明,Ge 的这些极小值位于 $\langle 111 \rangle$ 方向,而 Si 的位于 $\langle 100 \rangle$ 方向。接着回旋共振实验证实了这个结论(见 § 10.1.3),这提供了一个理论与实验相结合而得到能带结构详情的说明的范例。对于 PbS,至今尚未进行过成功的回旋共振实验,所以它的能带结构的理论形状还没有被证实。

对于 Ge 和 Si,进一步的理论工作使得象简并价带的自旋-轨道劈裂这样的细节也已明了。在 § 10.1.3 中将详细讨论 Ge 和 Si 的能带结构。除了 F. Herman⁴⁾ 在他计算 Ge, Si 的基础上对某些金属间化合物和 Ge-Si 合金的能带结构所作的某些推测之外,以上所述即为至今已经完成的用量子力学详细计算半导体能带结构

1) *Phys. Rev.* (1953), **90**, 491.

2) *Phys. Rev.* (1954), **93**, 1214; *Physica's Grav.* (1954), **20**, 801.

3) *Physica*, (1954), **20**, 967. 也可参看 Dorothy G. Bell, Ruth Hensman, D. P. Jenkins and L. Pincherle, *Proc. Phys. Soc. A* (1954), **67**, 562.

4) *J. Electron.* (1955), **1**, 103; *Phys. Rev.* (1954), **95**, 847.

的全部知识。

只对很少几种半导体进行过回旋共振实验(见 § 7.8.1),但是只要可能时,回旋共振实验比任何其他实验能够给出更多的关于极值附近等能面形状的知识,由于有效质量张量可以被直接给出,因此可以得到极值附近的能带形状。磁阻实验能够给出极值附近能带对称性的某些说明,但是,要解释是较困难的。这些实验不能决定极值的精确位置,也不能确定禁带宽度的值。禁带宽度可用下面就要讨论的其他方法确定。关于导带和价带在其他点分开的情况(例如,对于 Ge 在 $k = 0$ 处)以及关于简并带的情况,可以从光吸收实验得到(见 §§ 7.2, 7.6, 7.9.2)。

9.2 禁带宽度 ΔE

我们已经看到,根据目前的理论水平还不可能由理论计算得到可靠的禁带宽度值 ΔE 。所幸的是,即使没有详细的能带结构的知识,禁带宽度可以用各种方法由实验得到,而且具有一定的精确度,下面我们就来讨论各种测量方法。虽然对极少几种半导体的能带结构我们已经有了确切的了解,但是,如果不知道一种半导体的禁带宽度值,那么我们仍然有理由说关于这种半导体我们实在是了解得很少,因为在决定半导体的性质方面,没有哪一个单独的参量象禁带宽度值 ΔE 那样重要。

获得 ΔE 值的原则上的最简单的方法,是观察本征电导率 σ_i 随温度的变化。用通常的写法(见 § 5.2.1),我们有

$$\sigma_i = n_i e (b + 1) \mu_h. \quad (1)$$

同时,对于非简并情况的本征载流子浓度 n_i 为[见 § 4.2, 式(27)]

$$n_i = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} \exp(-\Delta E / 2kT), \quad (2)$$

$$= AT^{3/2} \exp(-\Delta E / 2kT), \quad (2a)$$

式中 A 是常数,其值依赖于电子和空穴的有效质量。如果 $\Delta E \gg kT$, 指数因子的变化比其他任何因子的变化都快得多。画出 $\ln \sigma_i - \frac{1}{T}$ 的关系图,如果图形给出一条很好的直线,那么 ΔE 就可以从

斜率得到。可是这个方法有两个主要不确定的因素：第一，我们必须肯定所观察的确实是本征电导情况；第二个因素是由迁移率 μ_h 随温度的变化（这种变化不可忽略）以及由 ΔE 随 T 的变化而引起的。我们将会看到，这两个因素会导致严重的误差。

观察本征霍尔常数的变化是一个较好的方法，本征霍尔常数由下式给出（见 §§ 5.3.3, 5.3.4）：

$$R_i = \frac{r}{en_i} \frac{b-1}{b+1}. \quad (3)$$

如果我们画出 $\ln(RT^{3/2}) - \frac{1}{T}$ 的关系图，只要 ΔE 不随 T 变化，我们将得到一根直线，它的斜率等于 $\Delta E/2k$ 。如果 ΔE 随 T 线性地变化，且具有下列形式：

$$\Delta E = \Delta E_0 + \alpha T, \quad (4)$$

那么，从 $\ln(RT^{3/2})$ 对 $1/T$ 的曲线上所得到的斜率等于 ΔE_0 ，而不是等于 ΔE 。

当 ΔE 随温度的变化包含高次项时， $\ln(RT^{3/2}) - \frac{1}{T}$ 的关系图是曲线，在解释的时候需要非常小心。对于元素半导体，例如 Ge, Si，这种图形是很好的直线，但并不是对于所有半导体都是如此。R. A. Smith¹⁾ 曾经讨论过用这种方法得到 ΔE 的困难。应该注意，在某一温度的 ΔE 值不能由曲线在那个温度的斜率给出，除非 ΔE 是常数。

由于不能肯定半导体是在本征情况下被观测的，这就产生了一个更为严重的困难。通常对 n 型半导体观测到的霍尔常数随温度的变化表示在图 9.1 中，而对 p 型半导体的观测则表示在图 9.2 中。在足够高的温度下，所有样品的曲线都趋向一条所谓本征线，这条线被用来表示本征霍尔常数的变化。对于 Ge 和 Si，F. J. Morin 和 J. P. Maita²⁾ 用这种方法得到的 ΔE_0 值与用其他方法

1) *Physica*, (1954), 20, 910.

2) *Phys. Rev.* (1954), 94, 1525; 同上 (1954), 96, 28.

得到的值符合得很好;然而对于 PbS, E. H. Putley¹⁾得到的 ΔE 值比用光学方法得到的值要大得多。原因是这样的:虽然霍耳常数和电导率随温度变化的曲线在高温时都趋向于同一条曲线,而且这条曲线表征着基本材料的特性而与杂质浓度关系不大,但是它并不对应着本征导电的情况。当样品受热时,晶格中正、负离子空位的形成增加了新的施主和受主中心;因此 $\ln(RT^2) - \frac{1}{T}$ 关系曲线的斜率与晶格缺陷的形成能有关。这一点已为 W. W. Scanlon²⁾

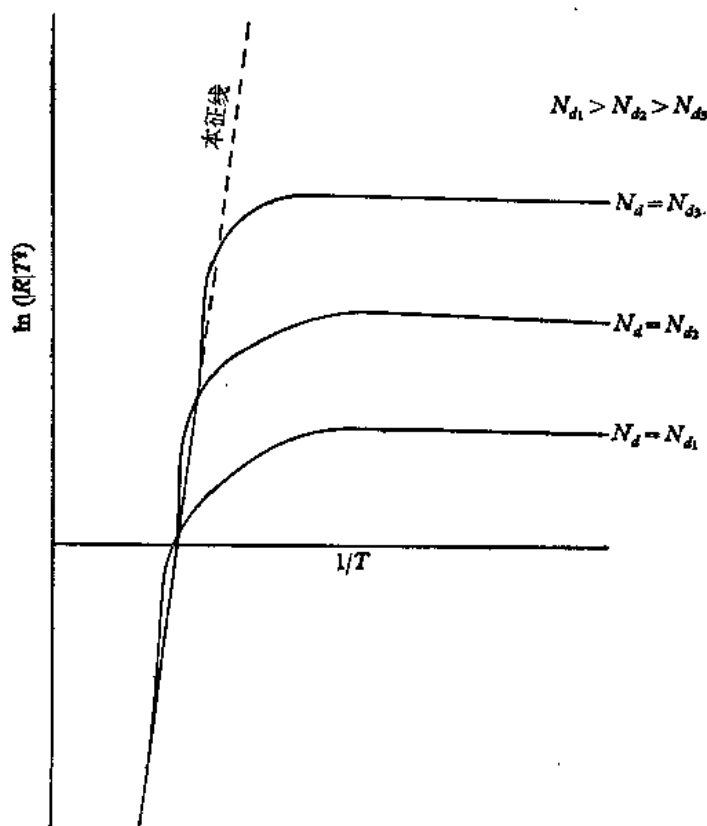


图 9.1 n 型半导体的霍耳常数随温度的变化

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1951), **65**, 388, 736, 992.

2) *Phys. Rev.* (1953), **92**, 1573.

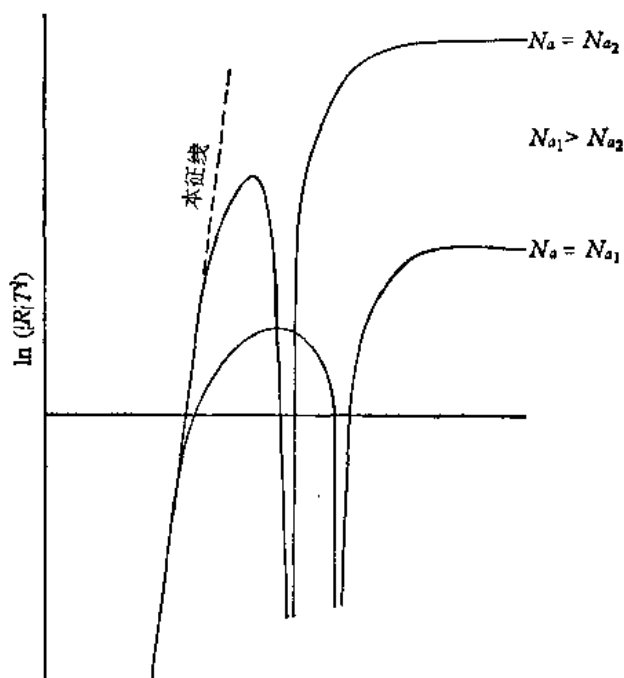


图 9.2 p 型半导体的霍尔常数随温度的变化

清楚地证实,并由 R. A. Smith¹⁾ 加以讨论。在元素半导体中,空穴似乎并不产生浅能级的施主和受主,所以并不发生这个困难。对于化合物半导体,特别是对于极性化合物半导体,这种困难总是在某种程度上存在的,Scanlon (前引文献)用这种方法在足够低的温度下进行工作,得到了与光学方法相符合的 ΔE 值,不过,这要求材料非常纯,或者材料的 n 型和 p 型杂质接近平衡,但这不是经常可能的,所以我们必须认为,将这种方法用于化合物半导体是可疑的,除非能用得到 ΔE 的其他方法来检验它。或许我们还应该再强调一下,这个方法只能给出 ΔE_0 , 即把 ΔE 线性外推到 $T = 0$ 时的值;一般说来,这个值不等于 $T = 0$ 时的 ΔE 值 $\Delta E(0)$ 。如果我们不是由其他方法,例如由基本吸收边界的位置

1) *Physica*, (1954), 20, 910; *Advances in Physics* (Phil. Mag. Supplement), (1953), 2, 321.

或光电导长波限随温度的变化关系知道了 dE/dT , 那么我们就不能求到 $\Delta E(T)$ 。

由于上述困难, 其他的测 ΔE 的方法趋向于代替以随温度的变化为基础的那些方法。已被采用的主要有两种方法: 观测光电导的长波限和观测基本吸收边界。 ΔE 和基本吸收边界之间的关系已在 § 7.2 中全面地讨论过了。光学方法的很大优点是它可以用来得任何给定温度下的 ΔE 值, 而“斜率”方法却需要在很大温度范围内的观测。R. A. Smith (前引文献) 曾经讨论过用来获得 ΔE 的光学方法的优点和困难, 他利用了 A. F. Gibson¹⁾ 对单晶 PbS, PbSe, PbTe 的光吸收的观测, 得到了在 4 到 500°K 之间的 ΔE 随 T 的变化。G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington 和 V. Roberts 详细地分析了 Si 和 Ge 的间接跃迁 (详见 § 7.2.3), 从而得到了它们的、对于任何其他半导体来说为最精确的 ΔE 值。他们指出, 在 T 值大约高于 90°K 时, 作为很好的近似 ΔE 是 T 的线性函数; 但当 T 值较低时, ΔE 随 T 作平方律变化, 并且当 $T \rightarrow 0$ 时 ΔE 趋近于一常数值。此常数值不等于把 $\Delta E-T$ 曲线的线性部分外推而得到的值。

为了从光吸收得到极其精确的 ΔE 值, 需要对基本吸收边界的“尾巴”作理论分析。对于 Ge, Si 以外的半导体, 至今只对半导体 InSb 作过这种分析。由吸收第一次开始陡峭上升处的 $h\nu$ 值也可以得到很好的 ΔE 值, 虽然对此值还有几分怀疑。同样, 观测光电导的长波限也可以得到 ΔE 的近似值, 不过这个方法也包含一些不确定因素。尽管如此, 当光电导长波限能够观测的时候, 它毕竟是一个快速得到 ΔE 近似值的最简单的方法, 只是一般没有光吸收观测方法可靠。

在某些情况下, 需要采取措施先肯定材料是非简并的, 因为简并时光吸收边界的位置可能随电子浓度变化。这个效应在 InSb 中很显著, 已被 M. Tannenbaum 和 H. B. Briggs²⁾ 和被 T. S.

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1952), **65**, 378.

2) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 1561.

Moss¹⁾ 观察到了。这是由于，当材料是简并化的时，导带的较低能级被填满或者价带的较高能级是空的，所以它们对吸收没有贡献，这正如 T. S. Moss (前引文献) 和 E. Burstein²⁾ (见 § 11.2.4) 所指出的那样。为了得到满意的结果，通常需要用单品形式的材料，因为已经证明，蒸发薄膜的吸收谱和单晶的吸收谱是大不相同的³⁾。P. D. Fochs⁴⁾ 论述了一种由观察粉末漫反射而得到本征吸收边界近似位置的方法，而且用这种方法已得到许多半导体的 ΔE 值。

9.3 电子和空穴的迁移率

测量电子和空穴的漂移迁移率 μ_d 的最直接的方法，是由 J. R. Haynes 和 W. Shockley⁵⁾ 的漂移实验(在 § 8.6 中已有讨论)引伸出来的，该实验后来又被 W. Shockley, G. L. Pearson 和 J. R. Haynes⁶⁾ 作了进一步发展。这个方法基本上是这样的：把一个很窄的少数载流子脉冲注入到细棒样品中，沿着丝状样品加一电场以扫动少数载流子脉冲。通常所采用的一种装置形式示于图 9.3 中。通过收集极(见 § 8.9.2)的脉冲用阴极射线示波器来观察，当产生电场 $\mathcal{E}$ 的正电压脉冲加到发射极上时，几乎立刻有一个相似的脉冲出现在收集极，延迟的时间相当于电磁脉冲在细棒中传播的时间。经过数量级为 $d/\mathcal{E}\mu_d$ 的时间之后(其中 d 是发射极和收集极之间的距离)，少数载流子的脉冲到达收集极下面，因为空穴改变了收集极电流，所以在输出中引起一个电压脉冲。如果带有指示装置的放大器有足够的带宽来复制脉冲且不引起可觉察的畸变，则第一个脉冲将能很好地摹写下加到注入电极上的脉冲；但是少

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1954), **67**, 775.

2) *Phys. Rev.* (1954), **93**, 632.

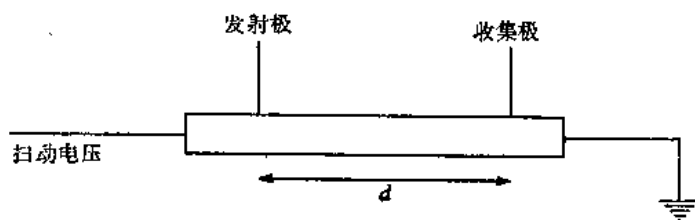
3) 例如可参看 R. A. Smith 的讨论, *Advances in Physics* (*Phil. Mag. Supplement*), (1953), **2**, 321.

4) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 70.

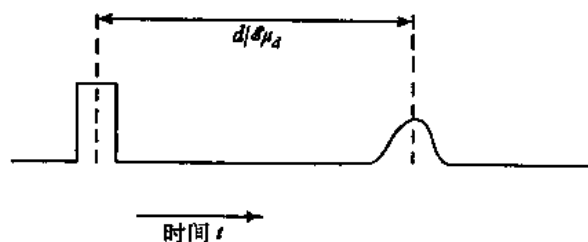
5) *Phys. Rev.* (1949), **75**, 691.

6) *Bell Syst. Tech. J.* (1949), **28**, 344.

少数载流子脉冲多少会因扩散而扩展开来,如图 9.3 所示。两个脉冲中点之间的时间 t 等于 $d/\mathcal{E}\mu_d$, 由此可以直接测量 μ_d (假定 $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_c$, 见 § 8.5.5)。对于 n 型 Ge, $\mu_{dh} = 1900$ 厘米²/伏·秒, 所以如果 $\mathcal{E} = 10$ 伏/厘米 (这是这个实验的典型值), 则有 $t = 30$ 微秒。如果少数载流子寿命比这个值大得多, 过剩载流子浓度由于复合而引起的衰减将是很小的。如果应用宽度是 1 微秒数量级的短注入脉冲 (这是目前一般采用的), 那末两个脉冲在时间上就能很好地分开来; 但是如果用一个很长的注入脉冲 (象原始的实验那样), 那末在收集极将观察到一个较复杂的波形, 分析波形可以给出少数载流子脉冲的渡越时间 t 。



(a)



(b) 收集极波形

图 9.3 漂移迁移率的测量

如果注入空穴的脉冲较大, 漂移电场就会变得不均匀, 脉冲的形状也就可能变得不对称; 这在确定脉冲的到达时间时要引起误

差。但是,用窄的脉冲和低的少数载流子浓度,可以得到十分精确的漂移迁移率值。正如我们在 § 8.7 中所看到的那样,在高掺杂材料中,漂移迁移率 μ_d 等于电导迁移率 μ_c , 但当材料接近本征时,它们之间有显著不同。改变细棒样品材料的杂质含量,用这种方法可以得到 μ_{ce} 和 μ_{ch} 以及它们随温度和杂质浓度的变化。实验装置具有许多不同的形式,例如, R. Lawrance 和 A. F. Gibson¹⁾ 应用了稳定的注入电流和脉冲的扫描电场。要使上述方法应用成功,要求顺流扩散长度 L_d 不小于 1 毫米。至今还只有 Ge 和 Si 这两种半导体的 L_d 有这样大的值,所以这种方法还只限于应用于这两种半导体,并且测量主要被限制在 $90^\circ\text{--}300^\circ\text{K}$ 的温度范围内。当温度大约低于 250°K 时,渐渐发生电子被陷阱的俘获,使这种方法变得不精确。R. Lawrance²⁾ 发现,用白光照射样品可以避免陷阱效应。用上述方法得到的 Ge, Si 漂移迁移率的变化将在 § 10.1.4 中讨论。

观察脉冲的扩展情况, 还可以直接测量扩散常数; R. Lawrance 和 A. F. Gibson (前引文献)曾用这种方法测定了 Ge 的扩散常数。同时,这一方法还被半导体训练班的人员用来验证爱因斯坦关系³⁾。观察少数载流子脉冲的幅度随 t 或 ϕ 的变化, 又可以直接测量细棒样品的寿命。对具有不同截面的样品进行测量,可以得到少数载流子寿命 τ_h 和 τ_e , 以及表面复合速度 s (见 § 8.14)。

对于 Ge, Si 以外的其他半导体,电子和空穴的迁移率值主要是从霍耳效应测量得到。霍耳迁移率 μ_H 的定义为 $\mu_H = R\sigma$, 它可以由霍耳常数 R 和电导率 σ 的测量得到。霍耳常数的测量已经在 § 5.2.2 中讨论过; 而 σ 的测量是很简单的,只是要注意避免接触电阻效应。为此,测量 σ 时常常应用的是势探针方法,有两个接触用来提供流过细棒样品的电流,另外两个接触用来测量电势。

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1952), **65**, 994.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1954), **67**, 18.

3) *Phys. Rev.* (1952), **88**, 1368.

因为这种测量应用了零示法,所以没有电流通过势探针;这个方法也被用来测量霍尔电压.对于非本征样品,电导迁移率和霍尔迁移率的关系为 $\mu_c = r\mu_H$, 其中 r 表示量 $\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$, 它已在 §5.3.4, 5.3.5 中讨论过. 如果我们还没有测量到漂移迁移率, r 就不可能直接得到. 为了计算 r , 我们需要知道各种散射的贡献. 在某些情况下, 对 r 作理论估计是可能的, 我们已经知道 r 的数值可在 $\frac{3}{8}\pi = 1.175$ 到 1.93 之间变化, 前者对应于声学模式的纯晶格散射, 后者对应于电离杂质散射.

曾经发现, 对于许多半导体, μ_H 在很宽的温度范围内可以表示成 $\mu_H = \mu_{H0}(T_0/T)^t$ 的形式. 即使我们假设弛豫时间 τ 可以表示成 $\tau = a(T)E^{-s}$, 如果不知道 $a(T)$ 随 T 的变化关系, 我们还是不能得到指数 t 和指数 s 的关系. 对于声学模式的晶格散射我们有 $a(T) \propto T^{-1}$, 所以 $t = 1 + s$. t 值大约在 1.5 到 2.3 之间变化, 这给出 s 值在 0.5 到 1.3 之间变化. 当 s 大于 1.25 时, 决定 r 的积分便不收敛了, 因此必须考虑 $s = -\frac{3}{2}$ 的杂质散射的情况. 此外, 当我们考虑非球形等能面时, 因子 r 还要被有效质量的各向异性所修正, 这时 r 必须用 $3rK(K+2)/(2K+1)^2$ 来代替, 其中 $K = m_L/m_T$ [见 § 3.4.5, 式(152)]. 如果 K 不知道, 那么 r 的任何计算还得加上这个不确定因素.

理论上, 我们能够从温差电动势率确定指数 s . 由 § 6.2 的公式(36)我们看到, 如果我们画出 n 型半导体的温差电动势率和 $\frac{1}{T}$ 的关系图, 并且外推到 $1/T \rightarrow 0$, 那么我们将得到 $\mathcal{D} = -(k/e) \times \left(\frac{5}{2} - s\right)$. 但是, 要使这种外推具有一定的精确度做起来实际上是很困难的, 所以这种方法并不十分可靠. 由 § 6.3 我们也看到, 热磁效应也是很灵敏地依赖于 s 值的, 因此从对热磁效应的研究也是能得到一些有用的知识的; 但是, 这种方法至今还没有得到任何应用. 如果对 r 值没有任何了解, 通常就取它等于 $\frac{3}{8}\pi$. 如果用

非本征霍耳常数确定载流子浓度，即 $n = -r/R_e$ 或 $p = r/R_e$ ，则 r 值不确定的主要后果是引起载流子浓度的相应的不确定。在电离杂质散射的极端情况下，这将引起相当于因子 1.65 的误差，当然，在很纯的半导体中未必能产生这样大的误差，但是，只要 r 值不是通过漂移迁移率测量或别的什么方法已经知道了，总是有某些不确定的因素存在的。

只有在极低温下混合电导不重要时，才能用上述方法得到 μ_h 和 μ_e 的值。对于高温情况，必须用下列公式进行分析：

$$\sigma = e(nb + p)\mu_h, \quad (5)$$

$$R = \frac{r(nb^2 - p)}{e(nb + p)^2}; \quad (6)$$

当电子和空穴的 r 不同时，则还要用更复杂的公式[见 § 5.4.3，式 (158)]。如果假定 r 是已知的，那么还有四个未知量： n, p, b, μ_h ；但是，如果再假定半导体是非简并的，我们还有一个关系式

$$np = n_i^2. \quad (7)$$

于是，现在只剩下三个待确定的量，还只需要一个方程了。已经提出的各种分析方法都依赖于对迁移率比值 b 所作的假设。直到最近，通常还都假设 b 是常数，对于 Ge, Si 来说，这肯定是不正确的，而对于其他半导体来说，也不一定是正确的。另外，也可以假设 $(n - p)$ 是常数，并等于非本征范围时的值；对于象 PbS 这样的半导体，除非在极低温下，这也是不正确的。通常所采用的方法是测定非本征范围的 $(n - p)$ 以及 μ_n 或 μ_p ，然后把迁移率的变化关系外推到相应于混合电导的温度范围。

如果假定 b 是常数，分析非本征范围的 n 型和 p 型样品就可以得到它的值。虽然对于纯样品来说 p 型样品中多数载流子的迁移率和同一温度下 n 型样品中少数载流子的迁移率是相同的，但在一般情况下并不一定是这样的。总之，试图从同一块样品得到 b 的想法看来是较好的，通常应用的方法有两种，首先来介绍第一种。当 $nb^2 = p$ 时， $R = 0$ ；如果 $T = T_0$ 是 $R = 0$ 时的温度，

σ_{ex} 是非本征电导率在 $T = T_0$ 处的外推值, 则我们有

$$\sigma_{ex} = eN_a\mu_{h0}, \quad (8)$$

式中 μ_{h0} 是在非本征范围测定的空穴迁移率在 $T = T_0$ 处的外推值。如果 σ_0 是电导率在 $T = T_0$ 处的值, 只要我们假设

$$p - n = N_a, \quad (9)$$

就很容易证明

$$\sigma_0 = e \frac{b}{b-1} N_a \mu_{h0}, \quad (10)$$

所以我们有

$$\frac{\sigma_{ex}}{\sigma_0} = \frac{b-1}{b}; \quad (11)$$

由这个比值就可决定 b 。决定 b 的另一个方法是观测 R 的极大值 R_m 。如果 b 是常数而且 $(p-n)$ 也是常数, 对于 p 型样品, 当 $bn = p$ 时 R 取极大值 R_m 。如果 R_c 是 R 在非本征范围的值, 则易证明

$$R_m/R_c = (b-1)^2/4b. \quad (12)$$

这种测定 b 的方法的优点是, 它不依赖于电导率的测量。当只有多晶样品可以利用时, 电导率的测量是很不可靠的, 由于晶粒间的势垒电阻的存在, 电导率的测量不代表材料体内的电导率。霍耳效应的测量在这种情况下虽然是比较可靠的, 但也还有一些可疑之处; 所以只要可能, 还是应该用单晶进行测量。另外也曾提出过许多其他的分析方法¹⁾, 它们或者假设 b 或 $(n-p)$ 是常数, 或者假设它们两者都是常数。

当用上述两种方法中的任何一种确定了 b 之后, 由式(6)和(9)可以解出 n 和 p ; 于是式(7)给出 n_i^2 , 式(5)可以给出混合导电范围的 μ_h 值, 而 μ_c 值则由 $b\mu_h$ 给出。另外, 我们可以把 μ_h 值外推到混合电导范围, 再假设 $(n-p)$ 或者 b 为常数, 便可以计算出 μ_c 。现在一般认为, 对于大多数半导体 b 不一定是常数, 因此以这

1) 例如可参看 W. C. Dunlap, *Phys. Rev.* (1950), **79**, 286; L. P. Hunter, *Phys. Rev.* (1953), **91**, 579; 同前 (1954), **94**, 1157.

个假设为基础的分析方法最好也只能给出混合导电范围内的 n 和 p 的近似值。而且，我们在应用式(6)时将问题过于简化了，因为电子和空穴的 τ 不一定相同；因此我们必须认识到，只有对于极少数半导体才有真正精确可靠的 n_i^2 值可资利用。R. A. Smith¹⁾ 已经详细地讨论过这种分析方法所存在的困难，他描述过某些较复杂的方法，在这些方法中不需要假设 b 是常数；并且，他还用这些方法分析了 PbS, PbSe, PbTe 的可资利用的实验数据。

对于电子迁移率 μ_e 很高的半导体来说， $B\mu_e$ 比 1 小得多的假设不再适用(B 是用来测量 R 的磁感应强度)，这一情况对于许多半导体都是适用的，例如 InSb 就是这样。在这种情况下，弱场方程(5), (6)不能应用，而必须应用象 § 5.3.4 中式(132)和(133)所给出的那样的积分。另一方面，由于 μ_e 较大，在本征范围内空穴的电导相对地说来将是不重要的。D. J. Howarth, R. H. Jones 和 E. H. Putley²⁾ 曾经用这些公式全面地分析了 InSb (在计算中应用了数字电子计算机³⁾)，他们发现，这样能够得到比用 $\mu_e B \ll 1$ 时的简单公式更为一致的对实验数据的解释。

我们也可以从磁阻测量导出迁移率的值，这只要知道了磁阻系数 ζ 的值就行了，因为我们有(见 § 5.3.6)

$$\mu_H^2 = -\Delta\sigma/\sigma B^2\zeta, \quad (13)$$

对于已知具有球形等能面的半导体，我们有 $\zeta = \xi$ ，这里 ξ 由 § 5.3.6 中的式(167)给出。 ξ 值依赖于 τ 随 B 的变化，一般不能以任何精确程度知道。某些作者由假设 ζ 由声学模式的晶格散射 ($s = \frac{1}{2}$) 的 ξ 值决定而用公式(13)去导出 μ_H 值。当有从霍尔系数测量所得到的 μ_H 值可采用时，它们很少有与用这种方法由公式(13)导出的值相一致的，这几乎是不足为奇的。当能带是简并的或者等能面是非球形时，情况是更为复杂了(见 § 5.3.7)，此时 ζ 还

1) *Physica*, (1954), **20**, 910.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1957), **70**, 124.

3) R. H. A. Carter, D. J. Howarth and E. H. Putley, *J. Sci. Instrum.* (1958), **35**, 115.

与各向异性因子 $K = m_L/m_T$ 有关。

在某些情况下，电子和空穴的迁移率都可以由光磁效应的观测确定，但是，这取决于对任何温度下本征载流子数目的了解；这种方法已在 § 8.17 中讨论过。

9.4 载流子浓度

我们已经看到，除了还要依赖于因子 r 以外，非本征半导体的载流子浓度可以从霍耳系数得到。如果迁移率比值 b 是已知的，则本征载流子浓度 n_i 便可以从本征霍耳系数得到（具有与 r 相同的不确定程度）。如果从漂移迁移率的测量知道了 r ，用这种方法便可以精确地得到 n_i ；在目前，还只有对于 Ge, Si 这才是可能的。

如果能带结构和各种有效质量值都是已知的，例如象 Ge, Si 那样，则任何温度下的 n_i 都可以由 § 4.2 的式(23)算出。如有效质量是未知的，当禁带宽度已知时，在 § 4.2 的式(18)中用自由电子的质量 m ，便只可以得到 n_i 大小的数量级。对于某些 b 很大的半导体（例如 InSb），如果知道了 μ_n ，而空穴对电导的贡献又极小，则 n_i 可以从本征样品的电导率推出。

对于 Ge 和 Si， n_i 在很宽温度范围内的数值已是很精确地知道了（见 § 10.1.5）。对于 InSb 和 InAs 也已得到了很精确的数值（见 § 11.2.3）；而对于 PbS, PbSe, PbTe，此数值的精确度就要差一些。直到现在，如果不计只知道 n_i 的数量级的那些半导体，已经知道其 n_i 值的就只有上面这一些半导体。

9.5 有效质量

决定有效质量张量形式的最精确的方法是观察回旋共振。在 § 7.8.1 中我们已对此作过讨论。我们知道，至今还只对极少几种半导体成功地应用了这种方法。关于有效质量张量对称性质的某些知识可以从磁阻的研究得到。另外一些测量方法则都是间接的；有些只能给出“状态密度”有效质量，并且其中大多数都依赖于简化假设，即假设有效质量可以用一个标量 m^* 来表示。

例如, 温差电动势率 $\mathcal{D}$ 就可以用来确定 m^* . 对于非简并的 n 型样品, 如果弛豫时间可以表示成简单的指数形式 $\tau = aE^{-s}$ [见 § 6.2, 式(36)], 则我们有

$$\mathcal{D} = - \left[\left(\frac{5}{2} - s \right) - E_F/kT \right] (k/e). \quad (14)$$

同时我们有 $E_F/kT = \ln(n/N_c)$, 而 N_c 可以用 m^* 来表示(见 § 4.2). 只有知道了 s 值之后我们才能得到 N_c , 然后再计算 m^* . 为此通常假设 $s = \frac{1}{2}$ 或 $s = 0$, 但是我们知道, 这不是普遍正确的, 所以这种方法只能给出一个近似值. 很多作者¹⁾在沒有其他方法可以利用时就利用这种方法来求得 m^* 值.

如果从霍耳效应测量(除因子 r 外)知道了本征载流子浓度, 只要再从光学测量知道 ΔE , 就能根据 n_i 和 ΔE 之间的关系得到量 $(m_c m_h)^{1/2}$; 将此量和关系式 $(m_c/m_h) = (\mu_h/\mu_c)^{2/5}$ 结合起来可得到 m_c 和 m_h . 关系式 $(m_c/m_h) = (\mu_h/\mu_c)^{2/5}$ 只对球形等能面和 $s = \frac{1}{2}$ 的晶格散射情况适用(见 § 5.3.3), 所以这个方法的适用性是可疑的.

当有效质量较小时, 可以观察到掺杂样品的吸收边界位置的移动(见 § 9.2). 移动的数量与有效质量有关, 所以可用来得到有效质量的值. 对于 n 型 InSb 所得到的值与从迴旋共振得到的值符合得很好.

对于简并化的样品, 电导率随费米能级 E_F 的变化可以与理论值相比较, 非本征载流子浓度 n 则由霍耳效应测量得到. 于是可得到 E_F 与 n 之间的关系, 根据这种关系可导出 m^* . R. J. Sladek²⁾ 曾对 InSb 和 InAs 应用过这种方法.

得到各种有效质量的“计权”值的另一种直接方法包括有 Benedict-Shockley 实验, 这个实验是观察介电常数随传导电子或空穴数目的变化. 在 § 7.6 中我们已讨论过这种方法, 并且指出此方

1) 例如可参看 F. A. Kröger and D. de Nobel, *J. Electron.* (1955), **1**, 190.
2) *Phys. Rev.* (1957), **105**, 460.

法给出“电导”有效质量¹⁾。因为反射率与有效介电常数有关，所以这种方法也可用来测定有效质量。W. G. Spitzer 和范绪筭²⁾在 5—35 微米的波长范围内应用了这个方法，他们发现对于已有回旋共振数据的大多数半导体，用此方法得到的值与由回旋共振数据计算出来的“计权”值能很好地符合；不过 *p* 型 Ge 是例外，这可能是由于 Ge 的价带结构(见 § 10.1.3)所引起的。

测量有效质量的另一个直接方法是利用在 § 7.9.2 中已经讨论过的振荡磁吸收效应。量子化能级的间隔距离是 $\hbar e B / m^*$ ，所以吸收极大值之间的距离可给出 m^* 的一个直接测定。在 S. Zwerdling 和 B. Lax³⁾ 报导的最初的实验工作中，当磁场较强时，用这种方法得到的有效质量和用回旋共振得到的有效质量之间表现出某些不一致；后来的分辨率更高的实验表明，上述矛盾大部分是不存在的⁴⁾。

9.6 杂质在“禁”带中引起的能级

现在我们来考虑不能作为本征型看待的半导体的某些性质，亦即纯材料所没有的那些性质。本节中我们将要讨论获得有关位于禁带中的能级的知识的方法，这些能级是由于晶体中的缺陷和杂质而引起的。获得这些能级相对于价带和导带的位置的主要方法有两种，即所谓热学方法和光学方法。前者依赖于载流子浓度随温度变化的测量，后者依赖于观察杂质所引起的光吸收。

9.6.1 热学方法

当温度足够低以致相当多的杂质中心都没有电离时，导带中由于施主引起的电子数目或满带中由于受主引起的空穴数目将随温度作指数律变化。在这种情况下，因从满带到导带的热激发而

1) 例如可参看 J. M. Goldey and S. C. Brown, *Phys. Rev.* (1955), **98**, 1761.

2) *Phys. Rev.* (1957), **106**, 882.

3) *Phys. Rev.* (1957), **106**, 51.

4) S. Zwerdling, B. Lax and Laura M. Roth, *Phys. Rev.* (1958), **108**, 1402.

产生电子-空穴对的过程通常是可以忽略的。因此,如果只有一种类型的杂质,那么 $\ln n$ 对 $\frac{1}{T}$ 的作图将得到一条直线,其斜率可以与杂质的电离能 E_1 联系起来。此直线的斜率与是否同时存在一定量的施主杂质和受主杂质有关;在这种情况下,载流子数目的表达式由 § 4.3 的式(57)和(58)给出。我们将会看到,从 $\ln n$ 对 $\frac{1}{T}$ 的关系图所得到的这条直线的斜率是 E_1/kT 还是 $E_1/2kT$,应由补偿程度决定。所以要决定哪一个公式适用必须细心谨慎。载流子浓度可由低温下霍耳常数的测量决定。

9.6.2 杂质带导电*

有许多杂质的能级非常接近于导带和满带,以致于即使在极低的温度下, n 或 p 随 T 的变化也是很小的。此外,由于杂质带导电,使得在极低温度的情况复杂化。所谓杂质带就是杂质能级形成的带,即使在极低温下这个带里也能发生导电,关于这种现象目前还没有完全了解。当 n 型杂质和 p 型杂质都存在时,很容易看出怎样通过部分填满的带中的空穴的运动而产生电导。这种现象最先由洪朝生和 J. R. Gliessman¹⁾ 加以描述,而由 H. Fritzsche²⁾ 进一步作了研究。一般说来,所发生的情况如下:当 T 值很小时,电导率趋于一个常数,而不是很快地下降(如果电导率与导带的电子或满带的空穴成比例,我们是会预期到电导率要很快地下降的);当温度变得很低时,霍耳常数也不是变得很大,而是通过一个极大值以后又重新下降到一个较小的常数值。霍耳常数极大值的位置与杂质含量有关,当杂质含量降低时,此极大值便在较小的温度下发生。Esther M. Conwell³⁾ 已经给出了杂质带的理论,而

* “杂质带导电”是较早期的名词;近期有一些工作表明(例如看 1960 年布拉格会议论文集),较好的名词应为“杂质导电”,因为在许多情况下杂质浓度很低,还不可能形成带,这时在局域的、稍微重迭的态之间的“跳跃”过程给电导以主要贡献。——译者注

1) *Phys. Rev.* (1954), **96**, 1226.

2) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 406.

3) *Phys. Rev.* (1956), **103**, 47.

N. F. Mott¹⁾ 曾讨论过一些未解决的困难; V. A. Johnson 和 K. Lark-Horowitz²⁾ 评述了实验数据, 并对这些数据作了解释. 杂质带导电限制了电离能 E_i , 这可以从研究霍尔常数和电导率随温度的变化得到.

9.6.3 多能级杂质

当有多能级的杂质存在时, 对测量的解释必须当心. 在这里我们指的不是杂质能级上一个电子的几个激发态, 而是指一个杂质原子的两个不同能态. 例如, 假设一个杂质原子能接受两个电子, 当它还没有电子时, 它可以相应于一个受主态, 具有刚刚位于满带之上的能级, 我们假定在这种情况下它是中性的; 当它接受一个电子之后, 它就变成一价负离子. 在这种情况下, 负离子还可以接受第二个电子, 但是结合能比接受第一个电子时要小得多. 所以当杂质原子具有两个电子的时候, 可以认为它是一个能级在导带下不远的施主杂质. 它是否表现出这种行为, 要看是不是有提供电子的其他源存在, 例如具有很小电离能的其他杂质的存在.

我们假设这种杂质的浓度是 N_a , 并且没有其他杂质存在. 在室温下, 将有 N_a 个一价负离子和 N_a 个在价带的正空穴. 如果降低温度, 空穴的数目将减少, 同时荷电中心的数目也将减少; 通过上面所讨论的那种类型的热学实验, 将看出在稍高于满带处有一个单一的能级. 现在假设样品掺入了 N_d 个电离能很小的施主杂质, 并且 $N_a < N_d < 2N_a$. 这时, 所有原来的杂质即使是在极低的温度下也至少会有一个电子. 在低温下, 将有 $(N_d - N_a)$ 个受主具有两个电子, 全部浅施主都是空的. 因此, 热学实验将表明有 $(N_d - N_a)$ 个具有相应于原来杂质的一价负离子的能量的施主杂质存在. 另一方面, 如果 $N_d > 2N_a$, 每个原来的杂质将得到两个

1) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 5 (London Physical Society).

2) *Progress in Low Temperature Physics*, 2, 187 (North Holland Publishing Co. 1957).

电子,那么热学实验将仅能表现出 $(N_d - 2N_a)$ 个施主的效应。

掺在 Ge 中的金是这种杂质的一个很好的实例,它曾被 W. C. Dunlap¹⁾ 和 H. H. Woodbury 及 W. W. Tyler²⁾ 作过较详细的研究。金原子可以下面几种状态存在于 Ge 中: Au^+ , Au , Au^- , Au^{2-} , Au^{3-} 。我们首先来考虑中性金原子,它的电离能刚刚小于 ΔE ; 所以它可以认为是一个深能级的施主杂质,于是一价正离子 Au^+ 相当于一个空的施主能级,其位置在满带上面 0.05 电子伏处。但是,中性金原子具有双重特性,它也可以起受主作用。已经知道 Ge 中 Au 的电子亲和势比 ΔE 小 0.15 电子伏,所以一个金原子也能表现受主行为,能级在满带上面 0.15 电子伏。 Au^- 离子还能再接受第二个电子,在这种情况下,电子的亲和势是 0.2 电子伏。所以, Au^- 既可以认为是一个填充了一个电子的受主,又可以认为是一个失去一个电子的施主。 Au^{2-} 离子的行为象能级在导带下 0.2 电子伏的被填充的施主,但是也发现 Au^{2-} 具有 0.04 电子伏的电子

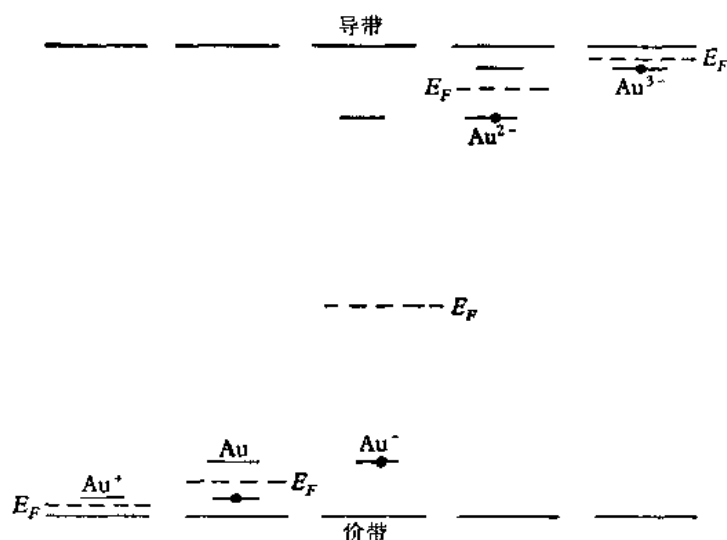


图 9.4 费米能级的变化对 Ge 中 Au 杂质能态的影响

1) *Phys. Rev.* (1955), **100**, 1629.

2) 同前 (1957), **105**, 84.

亲和势,所以 Au^{3+} 是可能存在的;于是 Au^{2+} 离子的作用又象能级在导带下 0.04 电子伏的受主。

W. Shockley 和 J. T. Last¹⁾ 已经讨论过具有多重能级的杂质的统计理论。能级的占据状态与费米能级的位置有关,适当地加入浅施主或浅受主杂质可以改变费米能级的位置;这就是所谓双掺杂过程,如图 9.4 所示。应该指出,掺入一种能级刚刚在满带之上的受主杂质,可以显露出对应于 Au^+ 的空施主能级。

9.6.4 光学方法

在 § 7.10 中我们已经讨论过由于半导体中存在杂质而观察到的吸收谱。相应的能级位置可以由对应于电离的吸收边界的频率来确定,或者由激发态引起的一系列能级确定。后者只能近似地给出电离能,因为我们已经看到,基态并不完全适合于给出激发态位置的理论公式。用这种方法已确定了许多杂质的能级。此方法有这样的优点,即原则上不管有多少种杂质都可以同时观察。实际上,由于杂质吸收很微弱,只有当杂质具有较大的数量时才能被观察到。同时,电离能比较高的杂质最容易观察,因为这时的吸收位于容易接收的频率范围内。目前,电离能低于 0.02 电子伏的杂质,即使在极低温度下也是很难观察到的,因为它们的吸收线出现在波长大于 50 微米的地方。为了在长波范围给出较高的分辨率和灵敏度,远红外光谱学有了极快的发展,以至于在不久的将来用这种方法观察浅能级杂质的吸收似乎是可能的。值得指出的是,在 Ge 中的 Au 的施主能级和受主能级都由它们的吸收而被观察到了²⁾。

杂质的光电离也引起光电导,这有时是可以观察到的,甚至在光吸收微弱到不能被探测时,它也可以用来测定杂质的电离能;由

1) *Phys. Rev.* (1957), **107**, 392.

2) W. C. Dunlap, *Proceedings of Atlantic City Photo-Conductivity Conference*, p. 393 (John Wiley and Sons, and Chapman and Hall, 1956); G. A. Morton, E. F. Hahn and M. L. Schultz, 同前, p. 556.

杂质引起的光电导已经在 § 7.4 中讨论过。这种效应似乎能够作为远红外辐射探测的一个工具，并且也可以用来改进当进一步应用光学方法来研究杂质时所需要的技术。

9.7 少数载流子寿命

我们已经知道了如何从漂移迁移率的实验测定少数载流子寿命 τ_n 和 τ_p ，也观察到了收集极电流脉冲随渡越时间的变化(见 § 9.3)。首先需要肯定收集极具有线性特性，也就是说，收集极电流要正比于少数载流子浓度；线性特性可通过保持渡越时间不变而改变注入比来检验。这种方法是测定 τ_n 和 τ_p 的最直接的方法之一。

在细棒样品中注入稳定的少数载流子电流，观察过剩少数载流子浓度沿细棒的变化，就可以测量扩散长度 L_n 和 L_p 。在稳定情况下，只要表面复合不在任何可以觉察的程度上影响“细棒寿命”(见 § 8.14)，过剩载流子浓度便以指数关系 e^{-x/L_p} 变化，其中 x 是离注入点的距离。为了肯定“细棒寿命”的确不受表面复合的影响，必须对各种不同大小的样品进行测量。如果需要的话，必须对寿命进行表面复合的修正，这在 § 8.14 中已经说明过。知道了 L_n 或 L_p 之后，如果 D_n 或 D_p 也已知，那么就可以导出 τ_n 或 τ_p 。上述方法需要制备有合适几何形状 of 细棒样品；C. A. Hogarth¹⁾ 曾经评述过用细棒状样品测量迁移率、寿命等所需要注意的事项和制备样品的方法。

F. S. Goucher²⁾ 描述过一种适用于试验 Ge 和 Si 的大块样品的改进过的方法。这个方法是这样的：在样品的平表面上用一束光注入载流子，用点接触方法测量收集极电流的变化与离光束距离的函数关系(见图 9.5)。这个方法有一点需要修正，那就是需要计入过剩载流子浓度的圆柱对称性，这时过剩载流子浓度不再随离光束的距离作指数下降。当表面复合可以忽略时，过剩空

1) *Progress in Semiconductors*, 1, 37 (Heywood and Co., 1956).

2) *Phys. Rev.* (1951), 81, 475.

穴浓度 Δp 可以写成

$$\Delta p = \Delta p_0 K_0(r/L_p)/K_0(r_0/L_p), \quad (15)$$

其中 Δp_0 是 $r = r_0$ 处的浓度, $K_0(z)$ 是零级贝塞耳函数, 当 z 值很大时它的渐近式为

$$K_0(z) \sim \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{1/2} e^{-z}; \quad (16)$$

这是柱坐标中扩散方程的解, 当 z 值很大时它趋近于零。函数 $K_0(z)$ 或与它有关的汉克耳函数有表可查¹⁾。当表面复合速度 s 不能忽略时, 发现 Δp 的变化很复杂。W. van Roosbroeck²⁾ 对这种情况作过理论处理, 并给出了对应于各种 s 值的 Δp 与 r 的关系曲线。收集极电流随 r 的变化可能与某一特定的 s 值的曲线相符, 这样就可以确定 L_p 和 s 。这种方法已广泛地用来测定 Ge 和 Si 中的寿命。将这种方法用于 Si 时会遇到过严重的困难, 例如 J. B. Arthur, W. Bardsley, A. F. Gibson 和 C. A. Hogarth³⁾ 曾指出, 要得到误差不大的寿命值, 必须非常细心谨慎。对于 Si, 收集极特性偏离线性很显著, 但是这可以用稳定光线照射收集点和借改变注入光照来加以克服。用来注入的光线散射到收集点附近的

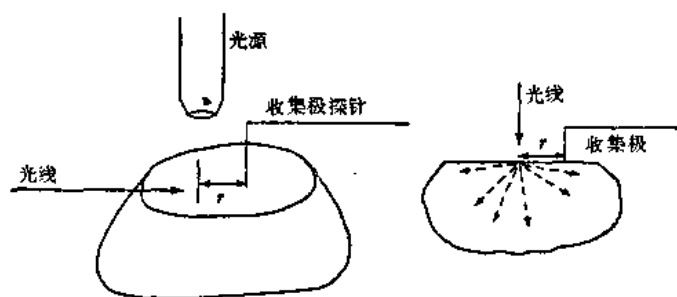


图 9.5 测量寿命的移动光点法

1) 例如可参看 E. Jahnke and F. Emde, *Tables of Functions*, 3rd edn, p. 236 (Dover Publications, 1943).

2) *J. Appl. Phys.* (1955), **26**, 380.

3) *Proc. Phys. Soc. B* (1955), **68**, 121.

晶体上也能引起严重误差,不过只要采用适当的措施,还是可以得到可靠的测量。C. A. Hogarth¹⁾ 描述过保证 ϵ 很小而可以忽略的方法,他用这种方法成功地得到了 Si 的 L_n 和 L_p 。B. Valdes²⁾ 也较详细地描述过这种方法,他还讨论过为了得到寿命的可靠测量而必须采取的各种措施。D. G. Avery 和 J. B. Gunn³⁾ 描述过此方法的一种推广应用,在他那里注入光是正弦调制的,测量的是收集极电流的相位和振幅。用这种方法可独立地测量寿命和扩散常数,因此可以得到漂移迁移率的值。

凡依赖于观察注入载流子(用电流脉冲向样品中注入)衰变率的各种方法都有了改进和发展,例如 D. Navon, R. Bray 和范绪筠⁴⁾所做的工作。A. Many⁵⁾ 发展出一种应用这种注入的适合于日常实验室测量的方法。样品作为电桥的一个臂,由于注入载流子脉冲的衰减,样品好象是一个具有旁路电容的电阻;在电桥的补偿臂中装有可变的电阻和电容,可以使电桥平衡,寿命就从指示仪器读出。现在这个方法广泛用于工业实验室。

同样,光电注入载流子的衰减率也可以用来测量 τ_p , 这个方法已经在 § 8.15.2 中作过某种程度的讨论,并且特别提到了陷阱效应。J. R. Haynes 和 J. Hornbeck⁶⁾ 以及 J. B. Arthur, W. Bardley, A. F. Gibson 和 C. A. Hogarth⁷⁾ 观察了 Si 寿命测量中的陷阱效应,他们发现,用恒定光通量的光线照射样品能大大降低这种效应。代替恒定光通量光照的另一方法,是用很短的强脉冲;如果脉冲长度 t_p 比一个电子被陷阱俘获的平均时间 τ_1 要小得多,那么在脉冲期间内陷阱的占据情况不会有显著的变化,因而对衰减

1) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 791.

2) *Proc. IRE* (1952), **40**, 1420.

3) *Proc. Phys. Soc. B* (1955), **68**, 918.

4) *Proc. IRE* (1952), **40**, 1342.

5) *Proc. Phys. Soc. B* (1954), **67**, 9.

6) *Phys. Rev.* (1953), **90**, 152; *Proceedings of Atlantic City Photo-Conductivity Conference*, p. 321 (John Wiley and Sons, and Chapman and Hall, 1956).

7) *Proc. Phys. Soc. B* (1955), **68**, 121.

率的确不起作用(见 § 8.15.2), 于是可以观察到真实的寿命 τ_n 或 τ_p 。现在通常都采用长度为 1 微秒数量级的脉冲来测量寿命。

原则上, 寿命可以从稳定光照期间电导的变化得到, 但由于陷阱效应, 载流子浓度的稳定值可能与没有陷阱存在时的值大不相同。尤其是, 当 § 8.15.2 中定义的量 τ_1 和 τ_2 满足 $\tau_2 \gg \tau_1$ 这样一个条件时, 得到的电导的变化值很高, 导出的 τ_n 或 τ_p 有很大的误差。许多作者曾用这种方法来得到 τ_n 或 τ_p , 但是如果未经其他方法验证过, 便不能确定已经得到的少数载流子寿命是真实的。

上述方法对于低于几微秒的寿命将完全失效; 例如, 如果 $D_h = 25$ 厘米²/秒, $\tau_p = 1$ 微秒, 则 $L_p = 50$ 微米, 因此依靠探针直接测量 L_p 的方法就不能应用。可以将宽度小于 1 微秒的脉冲电注入加到样品上, 但这样使得以后测量衰减率很困难。要产生宽度小于 1 微秒的光脉冲, 而且要求它具有足够的强度来测量寿命, 是不容易的。这些困难使得间接方法的应用变得重要起来。至今, 在普通温度范围已准确地确定寿命大于 1 微秒的半导体还只有 Ge 和 Si, 或许 PbS 的也可能大于 1 微秒 ($\tau < 10$ 微秒)。所以对于其他半导体必须应用间接方法。到现在为止, 这些间接方法中最有成效的方法是在光照下比较光电导电流和光磁电流。在 § 8.17 中我们已经看到, 只要电子-空穴对的量子产额随吸收系数 α 的变化不大, 光电导电流 i_p 和光磁电流 i_s 随 α 的变化就有以下形式:

$$\frac{i_p}{i_{p\infty}} - 1 = \frac{L_s}{D} \frac{1}{1 + \alpha L}, \quad (17)$$

$$\frac{i_s}{i_{s\infty}} = 1 + \frac{1}{\alpha L}, \quad (18)$$

$i_{p\infty}$ 和 $i_{s\infty}$ 是对应于大 α 值的相应的电流值。画出 $i_s/i_{s\infty}$ 作为 α 的函数的关系图, 就可得到双极扩散长度 L ; 如果我们知道了双极扩散系数 D 的值, 就可以从关系式 $L^2 = D\tau_p$ 得到 τ_p (或 τ_n)。

同时,画出 $i_p/i_{p\infty}$ 作为 α 的函数的关系图,我们就可得到表面复合速度 s 的值。同时我们还有

$$\frac{i_{s\infty}}{i_{p\infty}} = \frac{BL}{\mathcal{E}\tau_p}, \quad (18a)$$

所以可以得到比值 L/L_p , 如果 D 已知,就又可以得到 τ_p 。如果我们知道电子和空穴的迁移率以及本征和非本征载流子浓度,就能够计算 D 。此外,还能用从公式(18)得到的 L 值以及从公式(18a)得到的比值 L/τ_p 来求得 τ_p 。

L 和 s 的值也可以从 i_s 和 i_p 随样品厚度的变化求得,这种变化由 § 8.15.4 中公式(314)及 § 8.17 中公式(332)给出。但这里假设了 s 对所有样品都是相同的,如果采用了标准的腐蚀处理,这种假设并不是不合理的。

如果我们能从 n_i 和非本征载流子浓度的知识得到 n 和 p 的可靠值(对于 $b \gg 1$ 的半导体是可以做到的),而且 τ_p 和 L 已独立地得到,那么我们就可以由 D 值得到 b ; 在这种情况下, n_i 可从本征电导率值得到,因为空穴对电导的贡献很小。得到了 b 值之后,我们可以从两种类型的电导都很重要(即 $nb \sim p$)的 p 型样品的电导率得到 μ_h , 因为 $\sigma = e\mu_h(nb + p)$ 。于是,只要我们相当精确地知道了 n_i , 我们就可以从这种测量得到决定半导体电学性质的大部分主要参数。虽然 n_i 的测定限制了用此方法去得到迁移率,然而此方法对于得到寿命和扩散长度仍然是非常有用的。D. W. Goodwin¹⁾ 用这种方法研究了 InSb, 可以说是应用这种方法得到所有上述参量的一个范例。

表面复合速度可以根据苏耳效应 (Suhl effect)²⁾ 导出,由于此效应载流子被磁场赶向细棒样品的一边。与样品的一边相接触的收集极的电流随磁场的变化将与 s 值有关,此效应的这一理论便可用来根据这种变化以确定 s 。

1) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 137 (London Physical Society).

2) H. Suhl and W. Shockley, *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1617.

9.8 注 入 比

接触的注入比 γ 不能算作半导体的特征性质, 尽管如此, 因为知道 γ 值常常也是很重要的, 所以在结束这一章时我们对求得 γ 值的一些方法作一简短的介绍。在 § 8.5.3 中我们已经看到, 当电流 i 从截面积为 A 的均匀细棒的一端流进时, 在 n 型材料中在扩散情况下(弱场)所产生的过剩空穴密度 Δp 为

$$\Delta p = \frac{\gamma i \tau_p}{A e L_p} e^{-x/L_p}. \quad (19)$$

如果我们假定细棒比 L_p 长得多, 我们可以很容易计算出由于注入而引起的电导变化。细棒另一端的效应可以靠利用“欧姆”接触去消除, 或者用加在细棒中间的探针去测量电导。在 $x = 0$ 和 $x = l$ ($x = 0$ 对应于注入点)之间细棒的电阻为

$$R = \int_0^l (A\sigma)^{-1} dx. \quad (20)$$

如果电导的微小变化 ΔG 比 G_0 小得多 (G_0 是当 I 趋近于零时电导的值), 则我们有

$$\begin{aligned} \Delta G &= (G_0^2/\sigma_0^2) \int_0^l A^{-1} \Delta \sigma dx \\ &= \frac{e\mu_h(1+b)}{l^2} \int_0^l A \Delta p dx. \end{aligned} \quad (21)$$

所以电导的变化正比于 $x = 0$ 和 $x = l$ 之间的注入空穴的总数。如果 $l \gg L_p$, 则我们有

$$\Delta G = \gamma(1+b)\mu_h\tau_p I/l^2. \quad (22)$$

如果我们知道了 τ_p , γ 可以从 ΔG 的测量决定。

我们也可以应用强场条件, 而忽略扩散作用。假设在细棒中加有一扫动电场, 这将产生一电流 i_1 ; 注入接触又附加一电流 i_2 (见图 9.6), 在有注入电流和没注入电流这两种情况下测量两个小探针之间的电导, 设其值为 G 和 G_0 。如果假设扫动电场很强, 以致注入接触和探针之间的复合可以忽略, 我们可以导出用 γ , i_1 , i_2 表示的 G/G_0 的表达式。令 Δp 代表因注入而增加的空穴浓度; 注

入的空穴电流是 γi_2 , 于是我们有

$$\frac{G - G_0}{G} = \frac{\Delta p(1 + b)}{(n_0 + \Delta p)b + p_0 + \Delta p} = \frac{\gamma i_2}{i_1 + i_2}, \quad (23)$$

和

$$\gamma = \frac{\{1 - (G_0/G)\}(i_1 + i_2)}{(1 + b)i_2}. \quad (24)$$

对于 p 型材料, b 用 $1/b$ 代替. W. Shockley, G. L. Pearson 和 J. R. Haynes¹⁾ 论述过这种方法, 并用得到了各种类型的和 Ge 的接触的 γ 值. 当复合不能忽略时, 可改变探针和发射极之间的距离, 然后把 $\frac{G - G_0}{G}$ 的值外推到距离为零的情形.

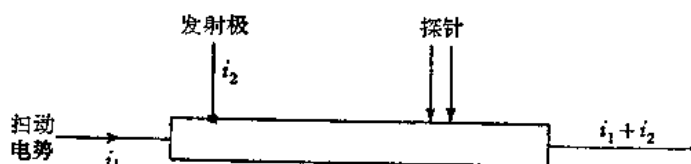


图 9.6 注入比的测量

A. Many²⁾ 曾指出, 他的测量寿命的电桥法(见 § 9.7)也可以用来得到 γ 值; 这个方法也还是应用公式(24), 只是 G 和 G_0 的值由电桥测量. Si 和 Ge 的不同接触类型的 γ 值已在 § 8.12 中讨论过. C. A. Hogarth³⁾ 也讨论过在各种情况下得到的 γ 值. 曾发现, 当发射极电流增加时, 对于 n 型材料和对于 p 型材料 γ 通常是减小, 但是随温度的变化却很小; 例如曾经发现, 对于 Ge 上的一定的接触, γ 值在 -100 到 20°C 之间几乎不改变.

1) *Bell Syst. Tech. J.* (1949), **28**, 344.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1954), **67**, 9.

3) 同上 (1953), **66**, 845.

第十章 元素半导体

10.1 锗 和 硅

在本章中我们将论述已经知道具有半导体特性的那些元素的某些性质。我们首先讨论锗和硅，因为我们对于它们远比对于其他任何半导体了解得多。锗和硅都具有金刚石型的晶体结构，并且在很多方面彼此很类似。但是，它们之间又有一些值得注意的差别，所以对比一下它们的性质是很有益的。

10.1.1 一般物理性质

为了便于查考，我们首先把Ge和Si的一些一般的物理性质列在表 10.1 里。这些值可以在许多物理常数表中查到，各处引用的值之间只有极小的差别。Ge 的熔点是一个例外，许多过去的表给

表 10.1

性质 \ 元素	Ge	Si
原子序	32	14
原子量	72.60	28.06
密度(25°C), 克/厘米 ³	5.33	2.33
熔点(°C)	937	1420
沸点(°C)	2700	2600
热导率(25°C), 焦耳/米·度	63	84
比热 ¹⁾ (25°C), 焦耳/千克·度	310	760
熔化潜热, 焦耳/千克	4.8×10^5	1.4×10^6
线胀系数 ²⁾ (°C ⁻¹)	6.1×10^{-6}	4.2×10^{-6}

1) 也可参看 §10.1.13.

2) M. E. Fine, *J. Appl. Phys.* (1953), **24**, 338.

出的是 928°C, 而最近用极纯的 Ge 得到的熔点是 937°C; 旧表的值无疑是由于某些杂质存在而降低了熔点。

A. Smakula, J. Kalnajs 和 V. Sils¹⁾ 十分精确地测定过 Si 和 Ge 的密度, 他们试图观察由于不完整性而引起的密度变化; 他们用流体静力学方法测定的密度实际上与由精确的 X 射线晶体结构测量 (见下面) 所得到的密度能很好地符合。所达到的精确度为 10^{-5} 的数量级; 对于 Ge, 在 $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 时的密度值为 5.32674 克/厘米³, 对于 Si, 则为 2.32902 克/厘米³。弹性常数的数据以及它们随温度的变化已经由 M. E. Fine²⁾ 给出。

10.1.2 晶体结构

Si 和 Ge 的金刚石型晶格可以按许多方式来描写。我们可以认为每个原子有四个最近邻, 它们位于一个正四面体的角顶上, 而该原子本身则位于四面体的中心。在 §3.2.2 中我们已经看到, 这种结构与立方结构是吻合的。晶体并不是由重复这样的立方单元而构成, 因为如果这样的话, 每个原子将有八个最近邻, 这将代表一简单的体心立方结构。在金刚石晶格中, 每一个这样的立方单元被大小相同而空着的立方体同近邻的立方单元分隔开。在这种情况下, 可以由四个上述的立方单元和四个空着的立方体组成一个较大的基元立方体。正是这种单元的无限重复, 才构成了金刚石晶格。大的立方单元的边长用 a 表示, 这个量称为晶格常数; 最近邻原子间的距离等于 $\sqrt{3}a/4$ 。显然, 当作平移 $(a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, 0, a)$ 时晶格自身重合, 所以晶格具有立方对称性; 上述平移可以取作产生晶格的三个独立晶格矢。但是, 它们不是能产生晶格的最小平移, 例如, 平移 $\left(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a\right)$ 将所有的格点移动到另一组格点上, 而平移 $\left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0\right)$ 的排列也能做到这一点; 后者是有

1) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 1744, 1747.

2) M. E. Fine, *J. Appl. Phys.* (1955), **26**, 862.

面心立方晶格的特点,研究一下模型或画出图形来就很容易看出,金刚石晶格可以看成是由两个晶格常数为 a 的面心立方晶格相互穿插而成,一个晶格的中心在 $(0, 0, 0)$ 点,而另一个晶格的中心在 $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$ 点。每一个边长为 a 的基元立方体可认为包含八个原子:有四个原子完全在立方体的内部;面心上的原子共有六个,每一个原子都由两个大立方单元共有,因此对每一单元总的贡献是三个原子;在外角顶上的有八个原子,每一个被八个立方单元所平分,所以只贡献出一个原子。单位体积内的原子数目是 $8/a^3$ 。对于 a 已有很多精确的测定,由 A. Smakula 和 J. Kalnajs¹⁾ 给出的最新的数据是

对于 Ge, $a = 5.65754 \times 10^{-8}$ 厘米;

对于 Si, $a = 5.43072 \times 10^{-8}$ 厘米,

误差为 10^{-5} 的数量级。这些数据与早先的测量²⁾ 能很好地符合。于是单位体积的原子数,对于 Ge 为 4.45×10^{22} 厘米⁻³; 对于 Si 为 5.00×10^{22} 厘米⁻³。

10.1.3 能带结构

Ge 和 Si 的能带结构主要是由能带结构方面的理论工作和回旋共振测量结合起来确定的。关于能带结构的理论工作已在 §9.1 中讨论过,关于回旋共振实验则已在 §7.8.1 中讨论过,两处都各给出了许多参考文献。F. Herman³⁾ 已对可资利用的数据作了评述。Ge 的导带有四个等价的极小值,位于布里渊区的 $\langle 111 \rangle$ 方向的边界上(后面我们将要讨论为什么只有四个这样的极小值而不是有八个)。对于 Si, 导带有六个等价的极小值,位于 $\langle 100 \rangle$ 方向 k 值等于 $0.8 k_{\max}$ 的点上,这里 $k_{\max}$ 是 k 在相应方向的布里渊区边界上的值。

1) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 1737.

2) 例如可参看 M. E. Straumanis and L. J. Aka, *J. Appl. Phys.* (1952), **23**, 330.

3) *Proc. IRE* (1955), **43**, 1703.

在 Ge 的导带中, 对应于极小值附近的 k 值的等能面是旋转椭球面, 它们的对称轴沿 $\langle 111 \rangle$ 方向。对于 Si 的导带, 对应于极小值附近的 k 值的等能面也是旋转椭球面, 它们的对称轴沿 $\langle 100 \rangle$ 方向。Ge 和 Si 的有效质量的纵向分量和横向分量值 m_L , m_T , 以及各向异性系数 $K = m_L/m_T$ 由表 10.2 给出。另外, 表中还给出了“电导”有效质量 $m_c = 3m_L/(2K + 1)$ 和“状态密度”有效质量 $m_d = (m_L m_T^2)^{1/3}$ 之值

表 10.2 Ge 和 Si 的纵向、横向、“电导”、“状态密度”有效质量 m_L 、 m_T 、 m_c 、 m_d 以及各向异性系数 K 的值

	m_L/m	m_T/m	m_c/m	m_d/m	K
Ge	1.64 ± 0.03	0.0819 ± 0.003	0.12	0.22	20.0
Si	0.98 ± 0.04	0.19 ± 0.01	0.26	0.33	5.1

表 10.2 中的数据取自 R. N. Dexter, H. J. Zeiger 和 B. Lax¹⁾ 的关于这个问题的最近论文, 与 Dresselhaus, Kip 和 Kittel 得到的值能很好地符合(见 §7.8.1)。从磁阻实验得到的 K 值多少有些不同; 例如 G. C. D. Pergola 和 D. Sette²⁾ 对 n 型 Ge 给出的 K 值上限为 15.7, 而 H. P. Furth 和 R. W. Wanick³⁾ 给出的为 17.2 ± 0.04 。但是, 从磁阻得到的各向异性系数的值包含了弛豫时间 τ 中的任何各向异性; 上述数值表明, 这种各向异性并不十分显著。

Ge 和 Si 价带的极大值发生在 $k = 0$ 的地方, 即发生在第一布里渊区的中心。但能带是简并的, 这导致比较复杂的结构。在一级近似下, 等能面可以表示成两组球面, 每一组球面对应于一个标量有效质量。两个有效质量中的一个 m_{h1} 比另一个要大得多, 相应的空穴通常称为“重”空穴; 较小的有效质量 m_{h2} 对应于所谓“轻”空穴。R. K. Willardson, T. C. Harman 和 A. C. Beer⁴⁾ 第一次从实验上发现 Ge 中有两种空穴存在, 他们发现, 用一种类型

1) *Phys. Rev.* (1956), **104**, 637.

2) 同上 (1956), **104**, 598.

3) 同上 (1956), **104**, 343.

4) 同上 (1954), **96**, 1512.

载流子不能解释 *p* 型 Ge 的霍耳系数的测量。尤其是, 他们发现霍耳系数发生变号的温度随磁场的变化, 就象弱磁场下霍耳系数值随磁场的变化一样。如果假设除了正常空穴之外还有一种高迁移率的空穴(“轻”空穴)存在, 它们的迁移率是 $1.5 \text{ 米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$ 的数量级, 浓度是正常空穴的 2.5%, 这样就可以解释上述两个现象。这个结论也很快被迴旋共振实验所证实; 对于 Ge, 有效质量 m_{h1}, m_{h2} 的值分别为 $0.28m$ 和 $0.044m$; 对于 Si 分别为 $0.49m$ 和 $0.16m$ 。

由于简并带之间在 $k = 0$ 处的相互作用, 等能面要发生畸变, 因而不是球形, 所以在某些情况下用两个标量有效质量而作的近似是很差的近似, 特别是它不能说明迴旋共振的观察结果。可以证明, 在 $k = 0$ 附近的能量可表示成以下形式:

$$E(k) = -\Delta E - \frac{\hbar^2}{2m} [Ak^2 \pm \{B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)\}^{\frac{1}{2}}], \quad (1)$$

式中和通常一样

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2.$$

能量的这种表达形式是 G. Dresselhaus, A. F. Kip 和 C. Kittel¹⁾ 以及 R. J. Elliot²⁾ 由理论分析导出的。如果我们忽略含有常数 C 的项, 公式(1)归结为对于两个分开的、具有标量有效质量 $m/(A+B)$ 和 $m/(A-B)$ 的球形能带所具有的形式。稍微好一些的近似则由下式给出:

$$\left. \begin{aligned} m/m_{h1} &= A - (B^2 + C^2/6)^{\frac{1}{2}}, \\ m/m_{h2} &= A + (B^2 + C^2/6)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

对 m_{h2} 来说, 这是一个很好的近似, 轻空穴带是很接近于球形的; 但是, 重空穴带的扭曲却很显著³⁾。前面引用的 m_{h1} 和 m_{h2} 的值就是从公式(2)导出的。常数 A, B, C 的值可从 Dexter, Zeiger 和 Lax (前引文献)的测量推出, 它们是

1) *Phys. Rev.* (1954), **95**, 568; 同前(1955), **98**, 368.

2) 同上 (1954), **96**, 268, 280.

3) 例如可参看 F. Herman, *Proc. IRE* (1955), **40**, 1703.

	A	B	C
Ge	13.1 ± 0.4	8.3 ± 0.6	12.5 ± 0.5
Si	4.0 ± 0.1	1.1 ± 0.4	4.1 ± 0.4

这些数据与其他观察者的测量能很好地符合,譬如与 Dresselhaus, Kip 和 Kittel 的测量(见 §7.8.1)相符合。

值得考虑的是,为什么在 *p* 型 Ge 或 Si 的漂移迁移率实验中没有观察到具有高迁移率的“轻”空穴。原来,两个能带之间的跃迁发生得很快,以致在这样的实验中“轻”空穴在短于漂移时间的时间内就失去了它们本身的个性;虽然它们生存的时间也长到能在强磁场中沿其轨道转好几个圈,就象在回旋共振实验中所显示的那样。同样,在霍耳效应的测量中,决定霍耳系数的是“轻”空穴的总浓度而不是个别空穴的行为。关于轻、重空穴注入脉冲运动的理论已由 E. S. Rittner¹⁾ 给出,他指出脉冲的运动基本上象一个重空穴脉冲。

如果不考虑自旋-轨道劈裂(见 §§7.6, 9.1), Ge 和 Si 的价带在 $k = 0$ 处将是三度简并的。自旋-轨道相互作用的影响是要降低其中一个带的能量,结果这个带就与已经讨论过的两个简并带分开来。因为这个带与其他两个简并带之间只有很小的相互作用,所以它的等能面接近于球形。如果我们用 E_{so} 表示自旋-轨道劈裂,对于被分出的能带就有

$$E(k) = -\Delta E - E_{so} - \frac{\hbar^2}{2m}(Ak^2), \quad (3)$$

A 是与式(1)中相同的常数,它给出第三种空穴的有效质量 m_{h3} ; 对于 Ge, 其值为 $0.077m$; 对于 Si, 为 $0.245m$ 。我们在下表中列出了各种空穴的有效质量,其中也包括了“状态密度”有效质量 m_{dh} 。必须注意,除了 m_{h3} 之外,这些值都是忽略了等能面的扭曲而得到的近似值。

	m_{h1}/m	m_{h2}/m	m_{h3}/m	m_{dh}/m
Ge	0.28	0.044	0.077	0.39
Si	0.49	0.16	0.245	0.55

1) *Phys. Rev.* (1956), **101**, 1291.

Ge 和 Si 的 E_{so} 值分别为 0.28 电子伏和 0.035 电子伏, 这些值是将 A. H. Kahn 给出的 p 型 Ge 和 Si 中自由载流子的红外吸收理论与 §7.6 中所讨论的实验数据作比较而确定的, Ge 的值比 Si 的值大得多, 而且也可靠得多。由于有能量间隔 E_{so} 存在, 在低温平衡情况下最低带几乎没有空穴。

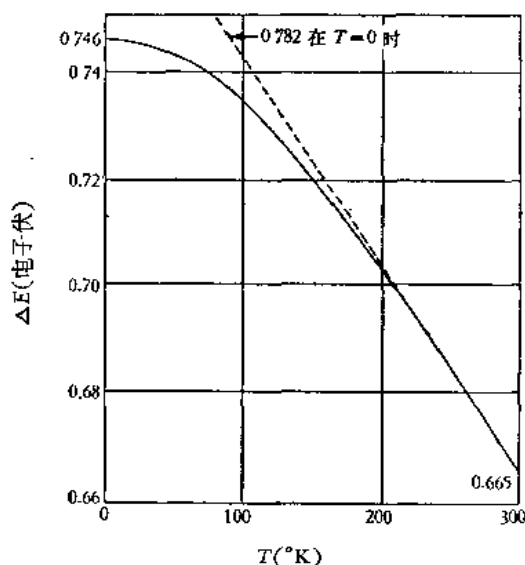


图 10.1 Ge 的禁带宽度 ΔE 随温度的变化

G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington 和 V. Roberts¹⁾ 由光吸收测量得到了在很宽的温度范围内的禁带宽度 ΔE 的最精确的值 (见 §7.2.3)。Ge 和 Si 的 ΔE 随绝对温度 T 的变化示于图 10.1 和图 10.2, 图中的温度是从 $T = 0^\circ\text{K}$ 到 $T = 300^\circ\text{K}$ 。图 10.1 所表示的 ΔE 值是从 Macfarlane 等的观测计算出来的, 取 Ge 中的激子结合能值为 0.005 电子伏 (见 §7.2.3)。图 10.2 是假设 Si 中激子的结合能为 0.01 电子伏而计算出来的 (见 §7.2.3)。我们看到, 在低温下 ΔE 趋近于一个常数, 随着温度的上升而以平方律

1) *Phys. Rev.* (1957), **108**, 1377; 同前 (1958), **111**, 1245.

下降；在高温下这种下降变成线性的，因此可以借外推法而得到 ΔE_0 值，此值也应该从霍耳常数随温度变化的实验中得到（见 §9.2）。在线性范围内从 ΔE 的光学值导出的 $d\Delta E/dT$ 为

$$\text{对于 Ge, } \frac{d\Delta E}{dT} = 3.9 \times 10^{-4} \text{ 电子伏/度；}$$

$$\text{对于 Si, } \frac{d\Delta E}{dT} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ 电子伏/度。}$$

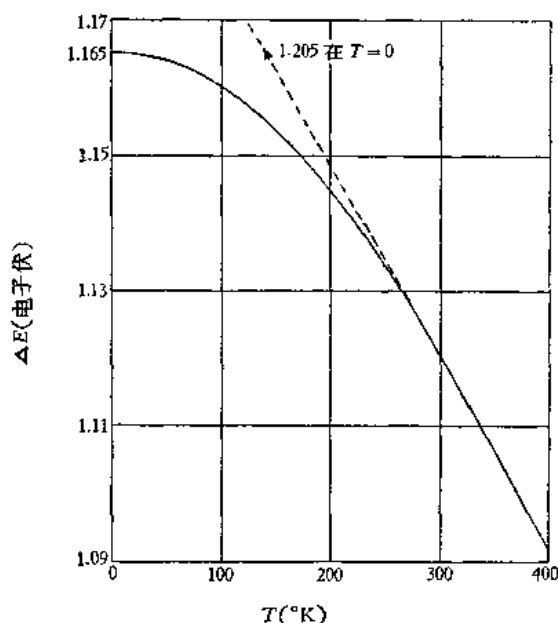


图 10.2 Si 的禁带宽度 ΔE 随温度的变化

Macfarlane 等指出，如果 Ge 的导带极小值的数目是四而不是八，那么 ΔE_0 的热学值和光学值就会符合得更好一些；这正意味着极小值发生在布里渊区的边界上（见 §2.3）。(G. G. Macfarlane 和 V. Roberts 的光吸收测量似乎表明有八个极小值，但后来代替起初所用的一个声子分析而改用两个声子的分析，证明这个结论是错误的——见 §7.2.3。) Esther M. Conwell¹⁾ 提供了支持具有四

1) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 1195.

个极小值的证据, C. Enz¹⁾ 以及 J. H. Crawford, H. C. Schweinler 和 D. K. Stevens²⁾ 的磁化率测量也支持这种看法; F. Herman 对能带结构的理论分析也表明选取四个极小值是更好一些 (见 §9.1)。

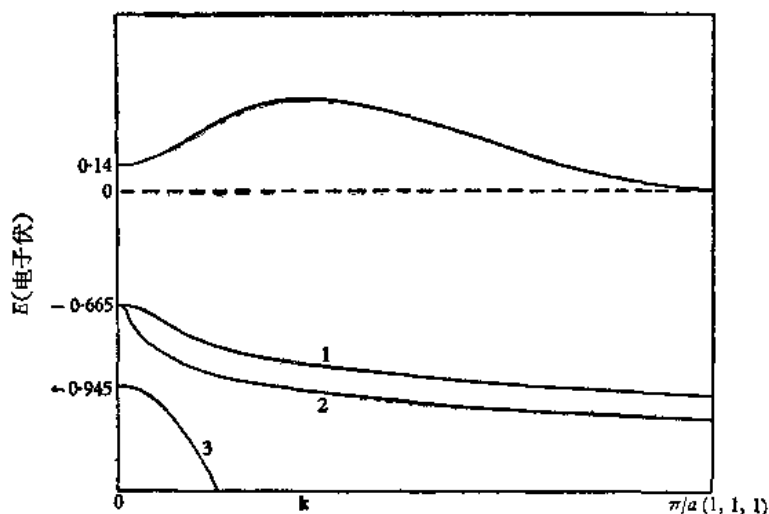


图 10.3 Ge 的能带 (根据 F. Herman, *Proc. Inst. Radio Engrs* (1955), **43**, 1703.) (图中的比例是不精确的)

另一方面, 有大量的迹象表明, 对于 Si, 其导带极小值不发生在布里渊区的边界上, 因此极小值的数目是六个。Macfarlane 等发现在间接跃迁中涉及有四个声子, 两个是光学声子, 两个是声学声子; 但是如果极小值发生在布里渊区的边界上, 就只应该观察到三个声子, 因为在 $\langle 100 \rangle$ 方向的布里渊区边界上纵向光学模式和声学模式是简并的³⁾。此外, ΔE_0 的热学值和光学值两者在有六个极小值时比有三个极小值时能更好地符合。能带结构的理论工作同样也支持具有六个极小值的假设 (见 §9.1)。

可以测定的另一个量是 $k=0$ 处的导带高于极小值的数值。

1) *Helv. Phys. Acta* (1955), **28**, 158.

2) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 1330.

3) 例如可参看 F. Herman, *Proc. IRE* (1955), **43**, 1703.

至今这个量的最精确测量是利用振荡磁吸收效应来获得的(见 §7.9.2),这给出 Ge 的值为 0.14 电子伏;对于 Si 这个值还不能确切知道,但有迹象表明它的值是相当大的,至少是 1.5 电子伏。到现在为止已经知道的 Ge 和 Si 的能带结构形式如图 10.3 和图 10.4 所示,图中所取的方向是导带极小值所在的方向。

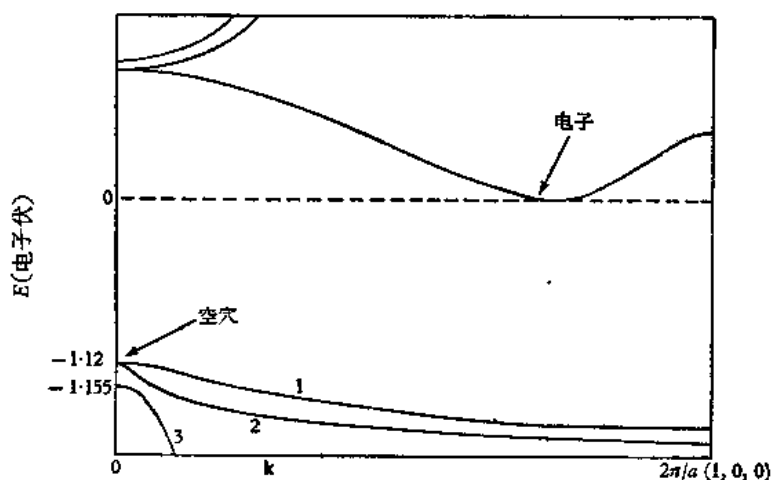


图 10.4 Si 的能带 (根据 F. Herman, *Proc. Inst. Radio Engrs* (1955), **43**, 1703.) (图中的比例是不精确的)

10.1.4 电子和空穴的迁移率

从某些早期的实验 (如 G. L. Pearson 和 J. Bardeen¹⁾ 以及 K. Lark-Horowitz²⁾ 和他的同事所做的实验) 所得到的 Ge 和 Si 的电子和空穴的迁移率值似乎表明, 在晶格散射占优势的高温范围, 电子迁移率 μ_e 与 $T^{-3/2}$ 成正比, 和理论所预期的 (见 §5.3.3) 一样。但后来的实验证明, 对于 Ge 中的电子, 结果与 $T^{-3/2}$ 规律有显著的偏离, 而对于其中的空穴, 甚至对于这个规律的近似服从也是不可能的。在早期用漂移法所作的对迁移率的测量 (例如 J. R. Haynes

1) *Phys. Rev.* (1949), **75**, 865.

2) 'The New Electronics', in *The Present State of Physics*, p. 57 (American Association for the Advancement of Science, 1954).

和 W. Shockley¹⁾所作的测量)中,测量主要限制在室温范围,所给出的值比霍尔迁移率值稍高,这也正是理论所预期的结果(见 §5.3.4)。现在已对 Ge 和 Si 的纯样品作了精确的漂移迁移率的测量,测量温度从 100°K 到 300°K, M. B. Prince²⁾ 对 Ge 所测得的漂移迁移率 μ_d 的值列在下表中;他对 Si 的测量³⁾则表明 $\mu_{dc} \propto T^{-1.5}$ 和 $\mu_{dh} \propto T^{-2.3}$, G. W. Ludwig 和 R. L. Watters⁴⁾ 更近一些时对 Si 的纯样品所做的实验表明 $\mu_{dc} \propto T^{-2.5}$ 和 $\mu_{dh} \propto T^{-2.7}$, 虽然他们在室温下得到的值与 Prince 得到的值(已列在下表中)能很好地符合,这些值只有对于 $\sigma < 10^{-1}$ 欧姆⁻¹·厘米⁻¹ 的良好的单晶样品才是正确的。

	$\mu_{dc}(T = 290^\circ\text{K})$ (厘米 ² /伏·秒)	$\mu_{dh}(T = 290^\circ\text{K})$ (厘米 ² /伏·秒)	$\mu_{dc}(T)$	$\mu_{dh}(T)$
Ge ²⁾	3900±100	1900±50	$T^{-1.6}$	$T^{-2.3}$
Si ³⁾	1350±100	480±15	$T^{-2.5}$	$T^{-2.7}$

R. Lawrance⁵⁾ 在 100—300°K 温度范围内也发现了对于 Ge 中空穴的 $\mu_{dh} \propto T^{-2.3}$ 的变化关系,他在实验中发现,陷阱效应使得迁移率在通过一个极大值之后在低温下又下降。虽然对 Si 来说陷阱效应是知道了的(见 §9.7),但对 Ge 这似乎是第一次观察到陷阱效应对迁移率的测量有影响;象对于 Si 一样,此陷阱效应可用白光照射样品来消除,利用适当的腐蚀也能使陷阱效应减小很多。陷阱效应表现为在低温下迁移率普遍降低,同时在漂移脉冲上引起一个拖在后面的“尾巴”;Lawrance 推断这是由于表面效应引起的,而不是由于材料体内的陷阱引起的。Ludwig 和 Watters (前引文献)发现,在 Si 中陷阱效应对漂移迁移率的测量也有影响。

我们看到,对 Si 我们有 $\mu_{dc} \sim T^{-2.5}$, 这与由声学模的纯晶格散射所预期的 $T^{-1.5}$ 变化关系有显著偏离;对于 Ge 我们有 $\mu_{dc} \sim T^{-1.6}$,

1) *Phys. Rev.* (1951), **81**, 835

2) 同上 (1953), **92**, 681.

3) 同上 (1954), **93**, 1204.

4) 同上 (1956), **101**, 1699.

5) *Phys. Rev.* (1953), **89**, 1295; *Proc. Phys. Soc. B* (1954), **67**, 18.

这与 $T^{-1.5}$ 的偏离较小,但仍然是很重要的。负指数的加大可以用 C. Herring¹⁾ 所证明的谷间散射来解释(见 §5.4.6)。对于 Ge 和 Si 价带中的空穴, μ_{dh} 的变化与由晶格散射所预期的变化显著不同;这可能与价带的简并有关。但是至今没有得到满意的解释,虽然曾有人,例如 C. Herring¹⁾ 和 J. M. Radcliffe²⁾ 等,曾作过各种尝试。

F. J. Morin³⁾ 在 50—250°K 的温度范围内测量了非本征样品的电导率随温度的变化,由于这时霍尔系数是常数,所以他能够观察到电导迁移率 μ_c 随温度的变化。因为此时不是 $n \gg p$ 就是 $p \gg n$, 并且多数载流子浓度是常数,所以电导率 σ 正比于 μ_c 。Morin 验证了 Prince 在 n 型 Ge 中发现的空穴的变化关系,并把它向低温推广到 50°K;对于 n 型 Ge 中的电子, Morin 发现 $\mu_{ce} \propto T^{-1.66}$, 此值也被 D. M. Evans⁴⁾ 在面结型晶体管实验中发现。

F. J. Morin 和 J. P. Maita⁵⁾ 从 Si 的电导率测量同样得到了 $\mu_{ce} \propto T^{-2.6}$ 和 $\mu_{ch} \propto T^{-2.3}$ 的关系,这与对于漂移迁移率得到的变化关系略有不同,但差别不大。调整电导迁移率的变化关系使之在室温下给出与漂移迁移率相同的值,于是可得电导迁移率 μ_c 的关系如下:

$$\text{Ge} \quad \mu_{ce} = 4.90 \times 10^7 T^{-1.66} = 3800(300/T)^{1.66},$$

$$\text{Ge} \quad \mu_{ch} = 1.05 \times 10^9 T^{-2.33} = 1800(300/T)^{2.33},$$

$$\text{Si} \quad \mu_{ce} = 4.0 \times 10^9 T^{-2.6} = 1450(300/T)^{2.6},$$

$$\text{Si} \quad \mu_{ch} = 2.5 \times 10^8 T^{-2.3} = 500(300/T)^{2.3}.$$

应该注意,迁移率 μ_d 和 μ_c 之间有一重要的区别; μ_{ce} 是对 n 型非本征材料进行测量得到的,而 μ_{de} 是对 p 型非本征材料从少数载流子脉冲的运动测量而得到的。 μ_{ch} 和 μ_{dh} 之间也存在着完全类似的关系。当杂质散射效应已被消除时,除了在近本征材料

1) *Bell Syst. Tech. J.* (1955), **34**, 237.

2) *Proc. Phys. Soc. A* (1955), **68**, 675.

3) *Phys. Rev.* (1954), **93**, 62.

4) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 845.

5) *Phys. Rev.* (1954), **96**, 28.

中之外, μ_{ce} 和 μ_{de} 应该相等, 而 μ_{ch} 和 μ_{dh} 也应该相等. 上述实验表明, 至少单就随温度的变化关系来说, μ_{ce} 和 μ_{de} 以及 μ_{ch} 和 μ_{dh} 确实是很接近一致的. 由于在联系霍耳常数和载流子数目的关系式中因子 r 是不确定的, 所以要在数值上对 μ_d 和 μ_c 作精确比较是很困难的.

在实验过程中, Morin 和 Maita (前引文献) 应用 Conwell-Weisskopf 公式(见 §5.4.4) 对于杂质散射修正了他们的迁移率值, 电离杂质的数目是从霍耳常数的测量得到的, 这个数目具有与 r 值相同的不确定性, 但在这里已是足够了. 他们发现, 在低温范围对上面给出的迁移率变化关系的偏离, 可以用电离杂质散射很好地加以解释. 杂质散射已被许多作者研究过, 所得结果不总是完全一致的, 这差不多可以肯定是由于很难精确知道存在着什么样的杂质以及(特别是)补偿程度如何而引起的. P. P. Debye 和 Esther M. Conwell¹⁾ 对 n 型 Ge 中的杂质散射作了广泛的研究, 他们测量的范围从 11 到 300 °K. 他们曾尝试着把迁移率的实验值与由 Conwell-Weisskopf 公式计算出来的值加以比较, 结果发现, 只有假设晶格散射按 $T^{-1.64}$ 规律变化, 实验值与计算值才能符合, 这与上面所描述的观测是一致的. 当作了上述假设之后, 再用 Erginsoy 的公式计及中性杂质散射(见 §5.4.4), 实验值和计算值能够很好地符合, 不过电离杂质散射的温度变化关系与理论符合得较差, 散射随温度增加的速率比理论预期的要慢. M. B. Prince²⁾ 在室温下研究了漂移迁移率随杂质浓度的变化, 他发现, 这个变化可以用电离杂质散射很好地加以说明. Ge 的漂移迁移率随电导率的变化示于图 10.5, 对于 Si 的这种关系示于图 10.6.

Morin 和 Maita (前引文献) 从霍耳常数和电导率的测量得到了电子和空穴的霍耳迁移率 μ_{He} 和 μ_{Hh} , 他们因此而能够得到量 $r = \mu_h/\mu_e$ 的值. 他们发现, 对于 Ge 中的电子, 在 50 到 250 °K 温

1) *Phys. Rev.* (1954), **93**, 693.

2) *Phys. Rev.* (1953), **92**, 681; 同前 (1954), **93**, 1204.

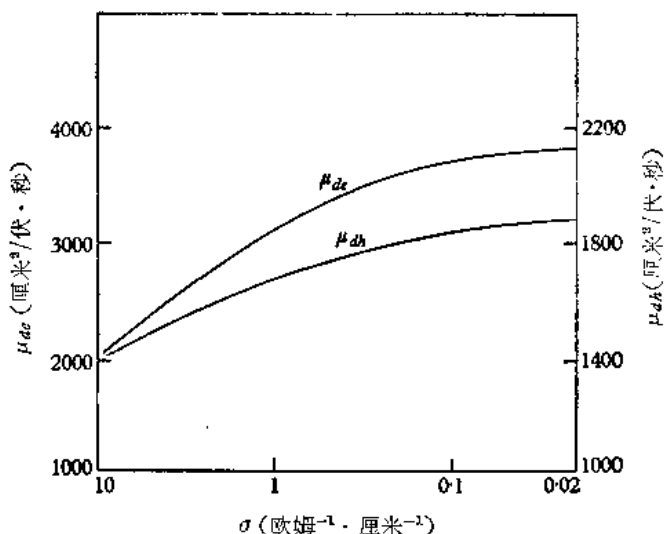


图 10.5 p 型 Ge 中电子的和 n 型 Ge 中空穴的漂移迁移率 μ_{de} 和 μ_{dh} 随电导率 σ 的变化(根据 M. B. Prince, *Phys. Rev.* (1953), 92, 681)

度范围内 r 值与 1.0 相差不大,但在此温度范围内,空穴的 r 值从 1.1 变到 1.65;对于 Si 中的电子,当温度从 150 变到 400°K 时, r 值从 1.0 变到 1.25,而空穴的 r 值从 0.8 变到 0.65。上述数值是可以修正的,有人报导过比上述值大得多的 r 值;而空穴的 r 值很低,也是很难从理论上加以解释的。对于电子,声学模晶格散射的 r 的理论值由 §5.3.5 的式(157)给出为

$$r = \frac{3\pi}{8} \frac{3K(2K+1)}{(K+2)^2}, \quad (4)$$

其中 $K = m_L/m_T$ 。利用 §10.1.3 中给出的迴旋共振的有效质量值,我们发现,对于 Ge 中的电子, $r = 0.93$;而对于 Si 中的电子, $r = 1.03$ 。

在室温下,Ge 的迁移率比值 b 为 2.1,而 Si 的为 2.9。 b 值随温度变化很大,决不象通常在分析霍耳常数的数据时所假设的那样是常数(见 §9.3)。所以,无论对于 Ge 或 Si,由假设 b 是常数而作的任何分析必定会引起很大的误差。

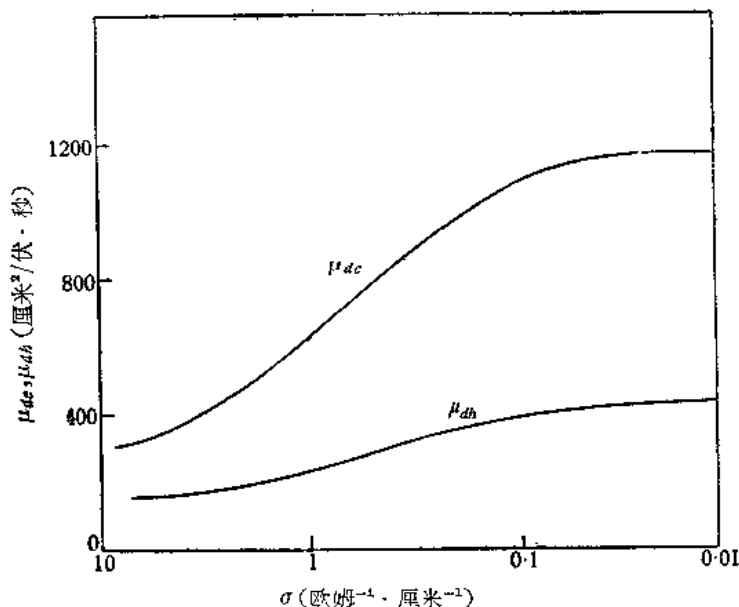


图 10.6 p 型 Si 中电子和 n 型 Si 中空穴的漂移迁移率 μ_{dc} 和 μ_{dh} 随电导率 σ 的变化 (根据 M. B. Prince, *Phys. Rev.* (1954), **93**, 1204)

10.1.5 n_i 和 σ_i 的值

F. J. Morin 和 J. P. Maita¹⁾ 把他们对电导率和霍尔常数的测量扩展到数量级为 1000°K 的温度范围, 从而得到了在很宽温度范围内的本征电子数目。他们的方法是这样的: 把 §10.1.4 中给出的迁移率变化关系外推到比实验时的温度高得多的温度范围, 也就是推广到混合导电范围, 再通过电导率的测量和应用 μ_e , μ_h 的外推值, 利用下式便可得到 n_i 值:

$$\sigma_i = en_i(\mu_h + \mu_e). \quad (5)$$

他们发现 n_i^2 可写成下列形式:

$$\begin{aligned} \text{Ge} \quad n_i^2 &= 3.10 \times 10^{32} T^3 \exp[-0.785/kT], \\ \text{Si} \quad n_i^2 &= 1.5 \times 10^{33} T^3 \exp[-1.21/kT] \end{aligned}$$

1) *Phys. Rev.* (1954), **94**, 1525; 同前 (1954), **96**, 28.

(式中 kT 用电子伏表示),这与理论预期的变化关系一致(见 §4.2)。此外,利用 n_i 值和从非本征范围内的霍耳常数测量导出的 N_c 和 N_v 值,可以计算出混合导电情况下的霍耳系数。霍耳常数的观测值和计算值在整个温度范围内符合得很好,这似乎表明迁移率值的外推是正确的。

Ge 和 Si 的 n_i^2 值可用 §4.2 中给出的理论公式计算。§4.2 中定义的量 N_c 和 N_v 为

$$N_c = 4.82 \times 10^{15} T^{3/2} M (m_{dc}/m)^{3/2} \text{ 厘米}^{-3},$$

$$N_v = 4.82 \times 10^{15} T^{3/2} (m_{dh}/m)^{3/2} \text{ 厘米}^{-3},$$

其中 M 是导带中极小值的数目, m_{dc} 和 m_{dh} 是“状态密度”有效质量(见 §10.1.3)。于是对于 Ge 我们有

$$N_c = 2.00 \times 10^{15} T^{3/2} = 1.04 \times 10^{19} (T/300)^{3/2} \text{ 厘米}^{-3},$$

$$N_v = 1.17 \times 10^{15} T^{3/2} = 6.10 \times 10^{18} (T/300)^{3/2} \text{ 厘米}^{-3};$$

对于 Si 我们有

$$N_c = 5.4 \times 10^{15} T^{3/2} = 2.8 \times 10^{19} (T/300)^{3/2} \text{ 厘米}^{-3},$$

$$N_v = 1.95 \times 10^{15} T^{3/2} = 1.02 \times 10^{19} (T/300)^{3/2} \text{ 厘米}^{-3}.$$

由上述 N_c 和 N_v 的值,利用 §4.3 中的公式(31) ($n_i^2 = N_c N_v \exp[-\Delta E/kT]$),可计算出 n_i 。Macfarlane 等人用光吸收方法测得了最精确的 ΔE 值,他们的结果示于图 10.1 和图 10.2 (见 §10.1.3)。利用他们的 $T = 300^\circ\text{K}$ 时的 ΔE 值,我们得到 n_i^2 的值如下:

	$n_i^2(300^\circ\text{K})^{(1)}$	$n_i^2(300^\circ\text{K})^{(2)}$
Ge	5.61×10^{26}	4.5×10^{26}
Si	1.9×10^{30}	4.75×10^{29}

(1) 根据 Morin 和 Maita 的测量。

(2) 用回旋共振有效质量和 Macfarlane 等人的光学禁带宽度算得。

对于 Ge, 用两种方法得到的 n_i^2 值符合得很好; 如果量 $(m_{dc}m_{dh})^{1/2}$ 增大 10% 的话, 它们就能精确地符合。Macfarlane 等人指出, 回旋共振值是在极低温度下得到的, 在室温下有效质量可能会增加。对于 Si, 在 300°K 时量 $(m_{dc}m_{dh})^{1/2}$ 增大的因子大约是 60%。

由 Morin 和 Maita 的 n_i 值给出的外推到 $T = 0$ 的禁带宽度等于指数中 $1/kT$ 的系数。对于 Ge, 此数值为 0.785 电子伏, 与

Macfarlane 等(见图 10.1)从光学数据得到的值 0.780 电子伏符合得很好。对于 Si, Morin 和 Maita 的值是 1.21 电子伏, 而从光学数据得到的值是 1.205 电子伏, 两者又一次得到很好的符合。由光学数据得到的 ΔE 随温度的变化率在线性范围内对于 Ge 是 3.8×10^{-4} 电子伏/度, 对于 Si 是 2.8×10^{-4} 电子伏/度。在低温下 $\ln n_i$ 的值不应随 $1/T$ 作线性变化, 但是在这个范围内 n_i 很小, 因此这种效应没有什么重要影响。

利用 Morin 和 Maita 的 n_i , μ_{ch} 和 μ_{ce} 值, 我们可以计算任何温度下的本征电导率。若 $T = 300^\circ\text{K}$, 我们有

$$\text{Ge} \quad \rho_i = \sigma_i^{-1}(300^\circ\text{K}) = 47 \text{ 欧姆} \cdot \text{厘米},$$

$$\text{Si} \quad \rho_i = \sigma_i^{-1}(300^\circ\text{K}) = 2.3 \times 10^5 \text{ 欧姆} \cdot \text{厘米}.$$

10.1.6 霍耳系数

我们在 §9.3 和 9.6.1 中讨论迁移率和杂质浓度的测定方法时, 已经讨论过有关的霍耳效应的测量。在 n 型 Ge 中霍耳效应表现得很符合理论所预期的结果。只要 $B\mu \ll 1$, 霍耳常数便与磁场无关。实际上这意味着只要 $B < 0.1$ 韦伯/米² (1000 高斯), R 就是常数。唯一的不确定因素是发生在 R 和载流子浓度关系式中的因子 r 上(见 §10.1.4)。强场行为也和对于具有 Ge 的能带结构的半导体所预期的相同。与此相反, p 型 Ge 的行为却迥然不同; 在很弱的磁场下, R 值就随磁场变化。尤其是, 对于一块给定的样品, 霍耳系数变号的温度随磁场而变化。R. N. Willardson, T. C. Harman 和 A. C. Beer¹⁾ 研究了 Ge 中的这种效应; 象我们已经在 §10.1.3 中看到的那样, 为了解释他们的观测结果, 他们假设除了一般的空穴之外, 还存在 2.5% 浓度的迁移率为 1.5×10^4 厘米²/伏·秒的轻空穴, 这些轻空穴的存在已经完全为回旋共振实验所证实(见 §10.1.3)。C. Goldberg, E. N. Adams 和 R. E. Davis²⁾ 最近也研究了这种效应, 他们用两种载流子模型也未能详

1) *Phys. Rev.* (1954), **96**, 1512.

2) 同上(1957), **105**, 865.

细说明他们的观测结果，而只能大致了解这种效应的特色。他们试图用等能面的扭曲(见 §10.1.3)来说明这些差异，但没有完全成功。所以直到现在，我们对 p 型 Ge 的霍耳系数随磁场变化的一些特征还没有完全了解。在 Si 中，弱场霍耳常数随磁场的变化没有这样显著；D. Long¹⁾ 的测量表明，在 77 到 300°K 温度范围内，在 B 值大约为 1.3 韦伯/米² 以下， R 值差不多与磁场无关。

在液态氢和液态氮的温度范围内，大多数半导体的霍耳系数所表现的行为并不与简单的理论一致，而是经过一个极大值之后在低温下减小。这个效应已经在包括 Ge, Si 和 InSb 在内的许多半导体中观察到；这是由于杂质带导电而引起的，已经在 §9.6.2

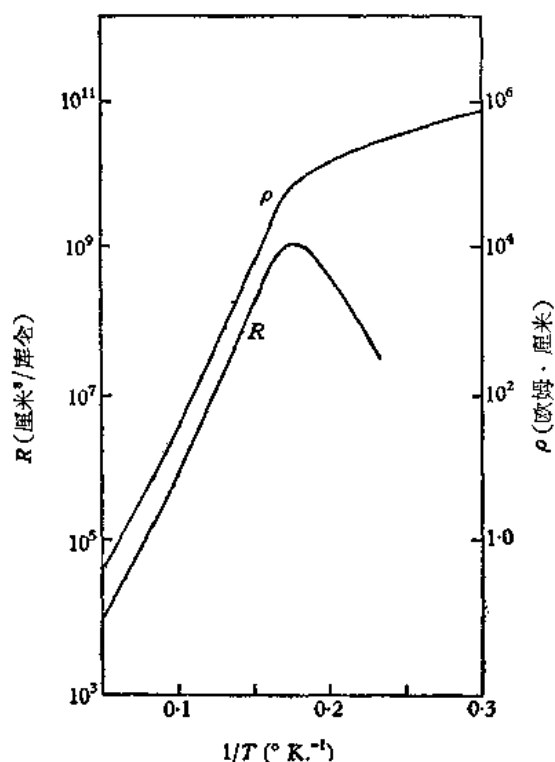


图 10.7 杂质导电范围内霍耳系数的变化

1) *Phys. Rev.* (1957), **107**, 672.

的与此有关的部分中讨论过,表示杂质带导电范围内霍耳常数 R 随温度变化的典型曲线示于图 10.7. 曲线的形状可以由如下假设而得到解释: 有两种不同类型的载流子存在, 一种具有较高的迁移率(导带电子), 其浓度随温度的降低而减小; 另一种具有较低的迁移率(杂质带电子), 其浓度大致与温度无关(见 §9.6.2).

10.1.7 磁阻

在 §5.3.7 中我们已经看到, 在具有多个能量极小值的半导体中, 磁阻系数的理论公式是颇为复杂的; 当有简并能带时, 情况也是这样的. 虽然在磁阻系数的测量方面已经有了许多工作, 但是理论和实验之间仍然有许多矛盾, 尤其在低温情况下更是如此. 对于 n 型 Ge 和 Si, 在通常温度下, 从具有上述能带结构的半导体所预期得到的一般特性都已发现. 特别是, 当电流在 $\langle 100 \rangle$ 方向时, Si 有较小的纵向磁阻, 而 Ge 在这些方向上却有较大的数值, 这就表明 Ge 的导带的能量极小值位于 $\langle 111 \rangle$ 对称轴上, 而不是象 Si 那样在 $\langle 100 \rangle$ 轴上. G. L. Pearson 和 H. Suhl¹⁾ 研究过 Ge 的磁阻, 而 G. L. Pearson 和 C. Herring²⁾ 研究过 Si 的磁阻. n 型 Ge 和 Si 的磁阻随磁场和电流之间夹角的变化示于图 10.8; 图中电流在 (100) 方向, 磁场垂直于 (010) 方向. 图 10.8 中的曲线是由 Pearson 和 Suhl 以及由 Pearson 和 Herring 所给出的曲线得到的, 但为了比较, 已将曲线简约, 所以有相同的最大值.

许多作者用 §5.3.7 中的公式测定了各向异性系数 K 的值, 例如 B. Abeles 和 S. Meiboom³⁾ 发现, n 型 Ge 的 $K = 20$, 与回旋共振值能很好地符合. 另一方面 G. B. Benedek, W. Paul 和 H. Brooks⁴⁾ 发现, 为了符合磁阻测量, 需要 K 值等于 14.5. 他们观察了 K 随压力的变化, 发现在 10^4 千克/厘米² 的压力下, K 值减小到

1) *Phys. Rev.* (1951), **83**, 768.

2) *Physica*, (1954), **20**, 975.

3) *Phys. Rev.* (1954), **95**, 31.

4) 同上 (1955), **100**, 1129.

13.2. 只有当散射是各向同性时, 磁阻公式中的 K 才代表有效质量的比值, 否则我们有 $K = (m_L/m_T)(\tau_T/\tau_L)$, 弛豫时间 τ_L 和 τ_T 是与有效质量张量具有相同对称性的一个张量的分量。Abeles 和 Meiboom 得到的 K 值似乎表明 τ 是各向同性的, 而 Benedek, Paul 和 Brooks 得到的 K 值则似乎表明 τ 表现出一些各向异性, 他们将此归因于杂质散射。其他工作者还发现了更低的 K 值, 例如 C. Goldberg, E. N. Adams 和 R. E. Davis¹⁾ 给出 $K = 11.9$, 较低的 K 值似乎是在较低的温度下得到的, 这时, 如果 τ 果真是各向同性的话, 那么应该预期到与回旋共振测定的 K 值会符合得较好。

由 Benedek, Paul 和 Brooks 的测量得到 n 型 Ge 的磁阻系数值为 $\zeta_{100}^{100} = 1.09$, $\zeta_{010}^{010} = 0.475$, $\zeta_{110}^{110} = 0.485$, $\zeta_{1\bar{1}0}^{1\bar{1}0} = 1.00$ 。根据磁阻系数之间的对称关系, 我们应有 $\zeta_{110}^{110} = \frac{2}{3}\zeta_{100}^{100}$, $\zeta_{1\bar{1}0}^{1\bar{1}0} = \frac{2}{3}\zeta_{100}^{100} + \zeta_{010}^{010}$ (见 §5.3.7)。我们看到, 磁阻系数以很高的精确度遵守这些关系。对于 Si, 由 Pearson 和 Herring (前引文献) 给出的 $T = 298^\circ\text{K}$ 时的数据计算出来的 ζ_{010}^{010} 的值为 0.7, 相应的 K 值等于 4.9, 可与回旋共振值 5.2 相比较。但是, 这个值与他们的图中所给出的数据不一致。M. Glicksman²⁾ 所作的最近的测量, 以 $\mu_H = 1570$ 厘米²/伏·秒的霍耳迁移率值为基础, 给出 n 型 Si 的磁阻系数值如下:

$\zeta_{100}^{100} = 0.05$, $\zeta_{010}^{010} = 0.65$, $\zeta_{110}^{110} = 0.45$, $\zeta_{1\bar{1}0}^{1\bar{1}0} = 0.25$ 。可以看出, 在 (100) 方向纵向磁阻值是较小的, 但不完全为零。由这些测量导出的 K 值是 5.5, 与回旋共振值符合得很好。Glicksman 也给出了 Ge-Si 合金的磁阻系数值。

对于 p 型 Ge 和 Si, 纵向磁阻比横向磁阻小得多。只要磁场垂直于电流, 横向磁阻随电流方向的变化不是很大的; 有一些变化, 发现是由等能面的扭曲引起的。Willardson, Harman 和 Beer 在讨论他们的实验结果时已指出, 不能用一种载流子模型去解释 p 型 Ge 的磁阻; 关于他们的实验结果, 联系到 p 型 Ge 的霍耳常数我们

1) *Phys. Rev.* (1955), **100**, 1146.

2) *Phys. Rev.* (1957), **105**, 865.

已经讨论过了(见 §10.1.6)。横向磁阻分量比用一种载流子模型所预期的要大 25 倍, Goldberg, Adams 和 Davis (前引文献) 的最近的实验表明, 具有球形等能面的两种载流子模型也不能解释所观察到的磁阻的所有特点, 但大部分特点能够根据简并能带之间的相互作用而引起的等能面的扭曲(见 §10.1.6)来解释。当我们要选取正确的轻空穴浓度值时, 我们还有一些怀疑。Willardson, Harman 和 Beer 认为, 正确的轻空穴浓度值是总空穴浓度的 2.5%, 但是如果根据 N_v 的表达式(见 §4.2)利用从迴旋共振得到的有效质量进行计算, 便得到轻空穴的浓度为 4.2%。另一方面, 如果取 4.2%, 我们发现轻空穴和重空穴的迁移率的比值太小; Willardson, Harman 和 Beer 得到这个比值为 7.5, 而如果假设轻空穴的浓度占 2 或 4%, 则由磁阻测量得到的比值只有 4.1 或 3.5。同时, 发现磁阻的纵向分量比横向分量小十倍, 而且两种分量在弱场下随磁场很快地变化, 所以 $\Delta\rho/\rho B^2$ 决不象 n 型材料那样是一常数, 对

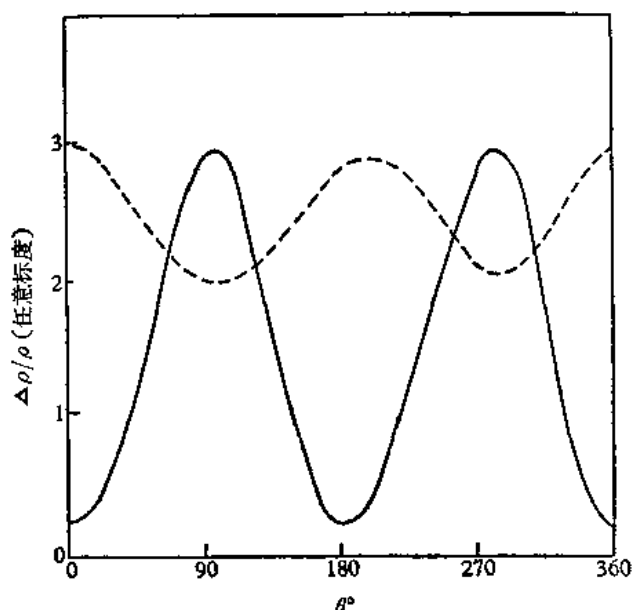


图 10.8 n 型 Ge 和 Si 的磁阻随电流 i 和磁感应 B 之间夹角 θ 的变化关系 [i 沿(100)方向, B 垂直于(010)方向]

于 n 型 Si 的相同精确程度的研究至今似乎还没有进行过。

L. Gold 和 Laura M. Roth¹⁾ 曾经讨论过当 $B\mu$ 不再比 1 小很多时 n 型 Ge 和 Si 的磁阻系数的行为, 曾发现, Ge 的行为与对于所假设的能带结构的磁阻理论相符合。关于强磁场下 Si 的行为, 已有的数据还不足以对理论作一合适的验证。

10.1.8 杂质能级

在 Ge 和 Si 中许多杂质引起的能级都已被测定过。通常采用的方法有两种: 一种是光学方法, 在此方法中观测杂质引起的光电导或光吸收; 另一种是热学方法, 此时在低温下观测霍耳常数随 $1/T$ 的变化 (见 §9.6)。表 10.3 中给出了已经测得的 III 族和 V 族杂质的电离能。表 10.3 是从 W. Kohn²⁾ 的关于 Ge 和 Si 中杂质能态方面工作的评论文章收集来的, 在他的文章中给出了原始测定的全部参考文献。在 §3.3.1 中我们已经将这些数值与从杂质能级的类氢模型所导出的数值作了比较。

表 10.3 Ge 和 Si 中 III 和 V 族杂质的电离能
(T 表示用热学方法测得的值, O 表示用光学方法测得的值)

杂质名称	施主或受主	电 离 能(电 子 伏)	
		Ge	Si
B	A	0.0104(T)	0.045(T), 0.046(O)
Al	A	0.0102(T)	0.057(T), 0.067(O)
Ga	A	0.0108(T)	0.065(T), 0.071(O)
In	A	0.0112(T)	0.16 (T), 0.154(O)
P	D	0.0120(T)	0.044(T), 0.046(O)
As	D	0.0127(T)	0.049(T), 0.056(O)
Sb	D	0.0096(T)	0.039(T), 0.043(O)
Bi	D	—	0.069(T), —

由其他杂质引起的能级一般位于离价带或导带更远一些的地

1) *Phys. Rev.* (1957), **107**, 358.

2) *Solid State Physics*, **5**, 262 (Academic Press, Inc., New York, 1957).

方。此外,我们在 §9.6.3 中已经看到,某些杂质,例如 Au, 它们具有多个能级。这些杂质的已被测定的某些能级示于表 10.4, 表中的值取自于 J. A. Burton¹⁾, H. H. Woodbury 和 W. W. Tyler²⁾ 以及 E. Burstein, G. S. Picus 和 N. Sclar³⁾ 所编的表以及在 §9.6.3

表 10.4 Ge 和 Si 中某些杂质的能级(电子伏)
(*T* 表示由热学方法测得的值, *O* 表示由光学方法测得的值)

杂质	施主或受主	能 级 (电 子 伏)	
		Ge	Si
Li	<i>D</i>	$E_c - 0.0093(T)$	$E_c - 0.033(T)$
Zn	<i>A</i>	$E_v + 0.03(T)$	$E_v + 0.092(T)$
		$E_v + 0.09(T)$	$E_v + 0.30(T)$
Cd	<i>A</i>	$E_v + 0.05(T)$	—
		$E_v + 0.16(T)$	—
Mn	<i>A</i>	$E_v + 0.16(T)$	—
		$E_c - 0.37(T)$	—
Ni	<i>A</i>	$E_v + 0.22(T)$	—
		$E_c - 0.30(T)$	—
Co	<i>A</i>	$E_v + 0.25(T)$	—
		$E_c - 0.31(T)$	—
Fe	<i>D</i>	$E_v + 0.35(T)$	—
		$E_c - 0.27(T)$	—
Cu	<i>A</i>	$E_v + 0.04(T)$	—
	<i>A</i>	$E_v + 0.33(T)$	—
	<i>D</i> 或 <i>A</i>	$E_c - 0.26(T)$	—
Pt	<i>A</i>	$E_v + 0.04(T)$	—
	<i>A</i>	$E_v + 0.25(T)$	—
	<i>D</i> 或 <i>A</i>	$E_c - 0.20(T)$	—
Au	<i>D</i>	$E_v + 0.05(T)$	—
	<i>A</i>	$E_v + 0.15(T, O)$	$E_v + 0.30(T)$
	<i>D</i> 或 <i>A</i>	$E_c - 0.20(T, O)$	$E_c - 0.30(T, O)$
	<i>A</i>	$E_c - 0.04$	—

1) *Physica*, (1954), **20**, 845.

2) *Phys. Rev.* (1955), **102**, 647.

3) *Proceedings of Atlantic City Photo-Conductivity Conference*, p. 353 (John Wiley and Sons, and Chapman and Hall, 1956).

中引用过的其他参考文献。在表 10.4 中可以看到, Ge 的数据比 Si 的多,同时也可以看到,有不少杂质具有多个能级。关于 Au 的情况已较详细地在 §9.6.3 中讨论过。

借助于高能粒子轰击可以在 Ge 和 Si 中引进缺陷。可能出现的缺陷有两种:一种是 Ge 或 Si 原子受到人为嬗变而成为替代式杂质;另一种是晶格点上的 Ge 或 Si 原子被移动而进入间隙位置——实际上一个局域的原子集团可被移动,同时产生一个空位集团。这种现象最先被 K. Lark-Horowitz¹⁾ 和他的同事们详细研究过,他们对这些缺陷的性质的研究作出了很大贡献。J. H. Crawford 和 J. W. Cleland²⁾ 在一篇评述性文章中详细地论述过这些性质,并且给出了一个全面的参考文献表。

轰击引进的杂质中心有很多都是由于晶格缺陷引起的,而不是由于嬗变引进的,这一事实可以用热处理能够消除这些中心来说明。在轰击下 Ge 和 Si 的行为稍有不同:*n* 型 Ge 转变成 *p* 型,并且随辐照时间进一步增长电导率上升;而 *n* 型和 *p* 型 Si 都随轰击时间增长而更接近于本征型。上述事实似乎表明,Ge 中的效应可以解释为正好在价带顶上方产生了受主中心,但是,实际情况很复杂,为了解释所观察到的结果,需要考虑具有多个能级的中心。对于 Si,显然是产生了深空穴陷阱和深电子陷阱。各种不同的轰击粒子(如 α 粒子、氦核、电子或中子)所产生的能级也各不相同,已经有许多工作测量过在各种不同轰击情况下所产生的能级[详细内容可参看 Crawford 和 Cleland 的文章(前引文献)]。

当杂质浓度超过一定数值时,它们就不能再被看成是独立无关的了;杂质能级中电子的波函数开始重迭,这引起电离能的减小。P. P. Debye 和 Esther M. Conwell³⁾ 研究了浓度对 *n* 型 Ge 中 V 族施主的电离能的影响。他们发现,对于数量级为 10^{13} 厘米⁻³ 的

1) 例如可参看 W. E. Johnson 和 K. Lark-Horowitz, *Phys. Rev.* (1949), 76, 442.

2) *Progress in Semiconductors*, 1, 67 (Heywood and Co., 1956).

3) *Phys. Rev.* (1954), 93, 693.

杂质浓度,电离能只有很小的变化;但对于高杂质浓度,电离能开始下降,并在杂质浓度刚超过 10^{17} 厘米⁻³ 时变为零。

10.1.9 光学性质

在 §7.1 中我们已经较详细地讨论过 Ge 和 Si 的光学性质,它们的现在通常引用的介电常数值分别为 16 和 11.5. H. B. Briggs¹⁾ 用纯材料的稜镜研究了 Ge 和 Si 的折射率随波长的变化,他发现,对于 Ge,当波长从 1.8 微米变到 2.6 微米时, n 值从 4.143 变到 4.068;对于 Si,当波长从 1.1 微米变到 2.6 微米时, n 值从 3.553 变到 3.443. 如果应用在光学著作中常常用到的公式

$$1/(n^2 - 1) = A - B/\lambda^2 \quad (6)$$

把这些值外推到长波情况,那么我们就可得到低频值 n_0 . 对于 Ge, $n_0 = 4.0$, 给出介电常数 $K = 16.0$; 对于 Si, $n_0 = 3.43$, 给出介电常数 $K = 11.8$.

Ge 和 Si 的光吸收以及它们的光电导、光磁性质已在第七章中全面地讨论过了. 由于电子-空穴复合而引起的辐射也已在 §7.12 中讨论过.

Ge 和 Si 的薄片现在已广泛地用于红外分光计中作为滤波器,能通过的波长分别大于 1.8 微米和 1.0 微米,短波则被吸收. 它们也可以被磨成具有很高光洁度的光学表面.

10.1.10 压力效应

W. Paul 和 H. Brooks²⁾ 研究了静水压力对 Ge 的电学性质的影响,而 W. Paul 和 G. L. Pearson 则研究了 Si³⁾, 结果发现 Ge 和 Si 的电阻率都随压力的增大而增大. Ge 是在下述条件下进行研究的:温度在 25 到 76°C 之间时压力加大至 3×10^4 千克/厘米², 和温度降低到 -195°C 时压力达到 7000 千克/厘米². 电阻增加是

1) *Phys. Rev.* (1956), **77**, 287, 727.

2) 同上 (1954), **94**, 1128.

3) 同上 (1955), **98**, 1755.

由于迁移率减小和禁带宽度增大而引起的。对于 Ge, 当温度为 25°C 时, 在较小的压力下迁移率为 $3900 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$, 在 $3 \times 10^4 \text{ 千克/厘米}^2$ 的压力下迁移率降低到 $900 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$ 。压力升至 $1.5 \times 10^4 \text{ 千克/厘米}^2$ 时, 禁带宽度 ΔE 增宽的速率为 $4.6 \times 10^{-6} \text{ 电子伏} \cdot \text{厘米}^2/\text{千克}$, 此后要稍慢一些。对于 Si, 增宽的速率为 $4.2 \times 10^{-6} \text{ 电子伏} \cdot \text{厘米}^2/\text{千克}$ 。Benedek, Paul 和 Brooks 研究了磁阻随压力的变化, 这在 §10.1.7 中已经讨论过。

C. S. Smith¹⁾ 研究了在单轴张力作用下 Ge 和 Si 的性质, 他发现对于某些结晶方向, Ge 和 Si 都有很大的压阻系数, 这不能用前面的已经知道的机制来解释, 因而被认为是导带中不同极小值的能量的相对值有移动而引起的, 这一点已被 Ge 和 Si 的不同特性所证实。F. J. Morin, T. H. Geballe 和 C. Herring²⁾ 较详细地研究过这一效应, 他们在 $5-350^{\circ}\text{K}$ 温度范围内对 Ge 作了测量, 在 $20-350^{\circ}\text{K}$ 范围内对 Si 作了测量。对于 *n* 型 Ge, 外应力沿 $\langle 110 \rangle$ 方向时效应最大; 对于 *n* 型 Si, 外应力沿 $\langle 100 \rangle$ 方向时效应最大。在所研究温度范围的大部分内, 发现压阻值正比于 T^{-1} 。显然, 在低温下, 两个能量极小值之间的微小差别将引起与这两个能量极小值有关的电子数目的很大差别: 许多电子从两个极小值中较高的一个转移到较低的一个上去, 这就在电子分布上引起了显著的各向异性。当电子温度与晶格温度不同时(见 §5.5), 压阻随 T^{-1} 的线性变化关系提供了一个估计电子温度的方法, 这是因为决定不同能量极小值之间电子分布的正是有效电子温度。

G. Weinreich 和 H. C. White³⁾ 在 Ge 中观察到一种有趣的压力效应, 即所谓电声效应。当一系列超声波在单晶样品中传播时, 它们产生一交变电动势; 这本质上就是压电效应。在 Ge 中这个电动势的值很大, 其原因与 Ge 的压电系数很大是相同的, 都是由于能带极值的对称分布发生了畸变。测量电声电动势并把它与

1) *Phys. Rev.* (1954), **94**, 43.

2) 同上 (1957), **105**, 525.

3) 同上 (1957), **106**, 1104.

G. Weinreich¹⁾ 导出的理论值比较, 可以对谷间散射的弛豫时间作出估计。G. Weinreich²⁾ 计算了由于自由载流子而引起的超声波的衰减, 他的计算值与 F. J. Blatt³⁾ 得到的测量值符合得很好。电声效应的研究, 特别是在低温情况下的研究, 似乎为进一步了解谷间散射过程提供了一个有力的方法。

10.1.11 温差电动势率

要给出 Ge 和 Si 的温差电动势率的精确值是不容易的, 因为它随样品的纯度和完整性变化很大。这种变化的原因是由于温差电动势率不但与载流子浓度有关, 而且随占优势的散射类型的不同变化很大 (见 §6.2)。V. A. Johnson 和 K. Lark-Horowitz⁴⁾ 在很宽的施主和受主浓度范围内研究了 *n* 型和 *p* 型 Ge 的温差电动势率。他们发现, 虽然实验点散布较广, 但当温度在 100°K 以上时温差电动势率的一般变化是符合 §6.2 中的公式 (44) 的。在散射规律 $\tau = aE^{-s}$ 中取 $s = 1/2$, 只能得到粗略的符合; 但如果把晶格散射和杂质散射都考虑进来, 则理论和实验之间可以有较好的符合。 $N_a = 6 \times 10^{15}$ 厘米⁻³ 的 *p* 型样品在 200°K 时有大约 0.8 毫伏/度的温差电动势率; 随着温度的升高, 此值很快地下降, 并在大约 400°K 时变为零。温度再升高, 温差电动势率变成负值, 最后趋向于本征值。

当温度低于 100°K 时, T. H. Geballe 和 G. W. Hull⁵⁾ 发现纯样品的温差电动势率在数值上有很大的增长, 所达到的值大大地超过了 §6.2 中公式 (36) 所给出的值。对于这样的样品, 当温度为 40°K 时, 温差电动势率达到极大值 5 毫伏/度, 随着温度进一步降低, 以后又下降到较低的值。图 10.9 中所示为在低温范围内 *p* 型 Ge 的温差电动势率变化的典型曲线, *n* 型 Ge 的行为也是相

1) *Phys. Rev.* (1956), **104**, 321.

2) 同上 (1957), **107**, 317.

3) 同上 (1957), **105**, 1118.

4) 同上 (1953), **92**, 226.

5) 同上 (1954), **94**, 1134.

似的(除去符号不同)。应该指出, 图 10.9 中纵轴表示的是 $\mathcal{P}T$, 在以 $\mathcal{P}$ 对 T 作图的曲线上, $T = 40^\circ\text{K}$ 处的极大值会更加显著。

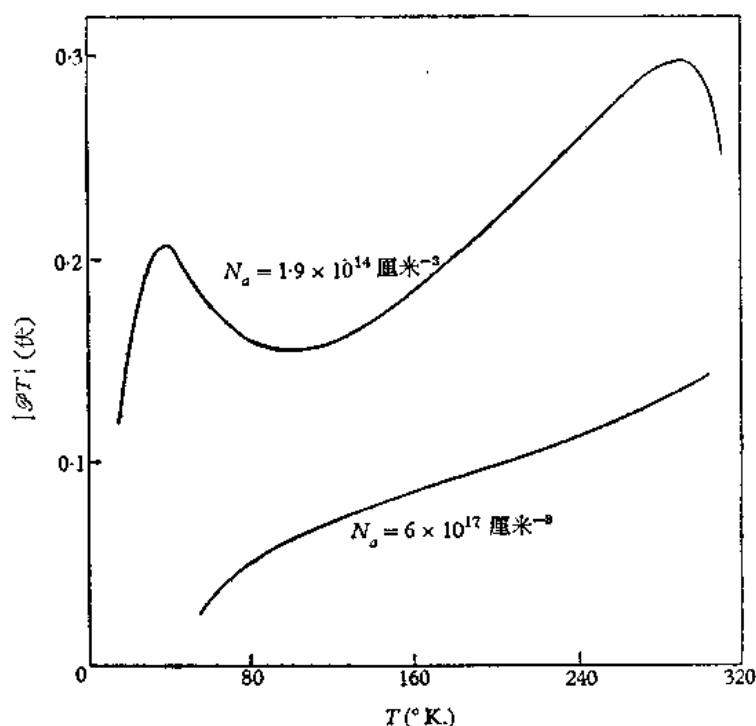


图 10.9 低温下 p 型 Ge 的温差电动势率
(根据 T. H. Geballe and G. W. Hull, *Phys. Rev.*
(1954), **94**, 1134)

图 10.10 表出了也是由 Geballe 和 Hull 测得的在高温范围内两种 n 型样品和两种 p 型样品的温差电动势率的行为。在低温下温差电动势率的值很大, 是由于 §6.2 中所讨论的声子牵引效应所引起的。G. A. Domenicali¹⁾ 研究了温度在 400 到 940°K 之间 Ge 的温差电动势率, 他测量了相对于 Pt 的 $\mathcal{P}$, 发现在此温度范围内 $\mathcal{P}T$ 随 T 线性地变化, 即 $\mathcal{P}$ 由下式给出:

$$\mathcal{P} = 0.14 - 2.8 \times 10^{-2} T^{-1} \text{ 毫伏/度.}$$

1) *Phys. Rev.* (1951), **84**, 367.

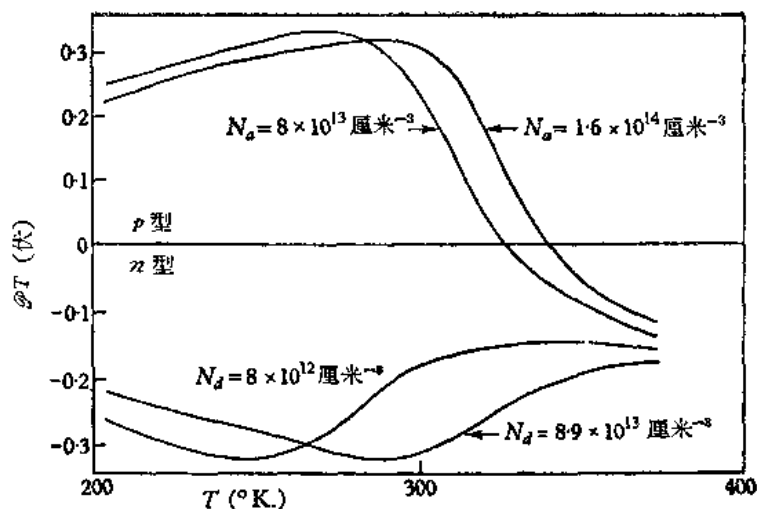


图 10.10 高温下 Ge 的温差电动势率
(根据 T. H. Geballe and G. W. Hull, *Phys. Rev.*
(1954), **94**, 1134)

M. C. Steele¹⁾ 研究了温差电动势率随磁场的变化,他发现,在 78 到 278°K 温度范围内,对于 *n* 型 Ge, $\mathcal{S}$ 随外场增加. 对于纯 Si 的了解没有这样详细,但对于中等纯度的 Si 样品,已观察到在 0—500°C 温度范围内温差电动势率高达约 1 毫伏/度;在此温度范围内,温差电动势率的行为和 Ge 很相似.

10.1.12 熔 Ge

R. W. Keyes²⁾ 曾研究过熔态 Ge 的性质,而最近 C. A. Domenicali³⁾ 也作过研究. 象金属一样,熔 Ge 的电阻率随温度上升而增加. Domenicali 给出液相的电阻率值为 6.3×10^{-5} 欧姆·厘米,并且发现在熔化时下降到 1/19. 液态的温差电动势率很小,绝对值接近于零;在熔点时相对于固态的温差电动势率是 +70 微

1) *Phys. Rev.* (1957), **107**, 367.

2) 同上 (1951), **84**, 367.

3) *J. Appl. Phys.* (1957), **28**, 749.

伏/度。

10.1.13 Si 和 Ge 的其他性质

J. H. Crawford, H. C. Schweinler 和 D. K. Stephens¹⁾ 以及 F. Hedgcock²⁾ 测量了 Ge 的磁化率; R. W. Hill 和 D. H. Parkinson³⁾ 以及 I. Estermann 和 J. R. Weertman⁴⁾ 测量了 Ge 的比热; N. Pearlman 和 P. H. Keesom⁵⁾ 测量了 Si 的比热; V. A. Johnson 和 K. Lark-Horowitz⁶⁾ 则对这些测量作了讨论。M. E. Fine⁷⁾ 在 1.7 到 80°K 之间测量了 Ge 的弹性常数。G. K. White 和 S. B. Woods⁸⁾ 在 2 到 150°K 之间测量了 Ge 和 Si 的热导率, Kathryn A. McCarthy 和 S. S. Ballard⁹⁾ 则在较高温度下进行了测量; 对于 Ge, 热导率近似线性地从 5°C 的 0.61 瓦/厘米·度变化到 95°C 的 0.50 瓦/厘米·度。上述测量代表了一些比较近期的测量, 在所引用的文章中可以找到关于早期工作的详细参考文献。

10.1.14 晶体生长和提纯

由于晶体管工业对纯的 Ge 和 Si 单晶的需要, 促使人们在纯的 Ge 和 Si 单晶的制备工艺方面做了大量的工作; 关于纯化材料的各种方法以及实验室和工厂中生长单晶的装置的设计方面, 已有了很多著述。W. G. Pfann¹⁰⁾ 最先提出了区域提纯方法, 同时, 他对已经应用的方法作了广泛的评述。本节我们只简单概述这些方法的基本原理。

-
- 1) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 1330.
 - 2) *J. Electron. Control* (1957), **2**, 513.
 - 3) *Phil. Mag.* (1952), **43**, 309.
 - 4) *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 972.
 - 5) *Phys. Rev.* (1952), **88**, 398.
 - 6) *Progress in Low Temperature Physics*, **2**, 187 (North Holland Pub. Co., 1957).
 - 7) *J. Appl. Phys.* (1955), **26**, 862.
 - 8) *Phys. Rev.* (1956), **103**, 569.
 - 9) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 1104.
 - 10) *Solid State Physics*, **4**, 424 (Academic Press Inc., New York, 1957).

为了得到一定纯度的可用于制造半导体器件或用于 Ge 和 Si 的基本性质的研究材料,必须在最后阶段应用物理提纯方法,但是在初始阶段则要用到化学方法。纯 Ge 通常从二氧化锗 GeO_2 或从四氯化锗 GeCl_4 制取。 GeO_2 先被制成白色的粉末, GeCl_4 则被制成无色的液体。氧化物用氢来还原,最后得到的锗被熔成锗锭。

到了这个阶段,接过来就要用物理方法。主要利用的物理方法是区域提纯法,此法所依据的是大多数杂质的溶解度在固态和液态中不相同这样一个事实;在大多数情况下杂质在固态中的溶解度较小。如果在棒状材料中有一窄的熔区沿棒移动,而熔态中的溶解度又是较大的,那么熔区就会沿棒将杂质扫除;使熔区沿棒反复通过,就可以除去大部分杂质。图 10.11 表出一典型的区域提纯装置。

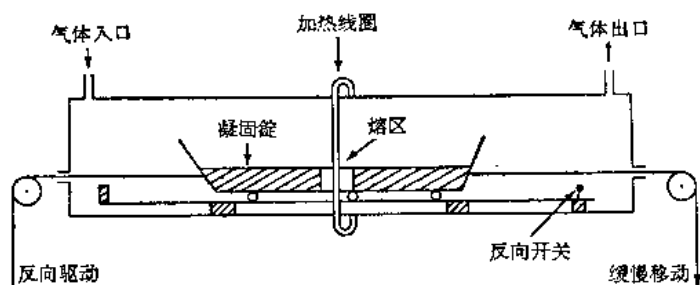


图 10.11 用区域提纯法提纯半导体的装置

为了除去某种杂质的大部分所需要的熔区通过的次数,取决于一个叫做分凝系数的量。如果 C_s 是饱和固溶体中的杂质浓度, C_l 是液态溶体中在相同温度下同种杂质的浓度,于是分凝系数等于比值 C_s/C_l 。对于 Ge 中的大部分 III 和 V 族杂质, C_s/C_l 比 1 小得多,因而这些杂质很容易用区域提纯法来清除。硼是一例外, $C_s/C_l \approx 20$, 因此它聚集在棒的熔区开始移动的一端。除了硼以外,在 Si 中的 III 和 V 族杂质也是容易用区域提纯法加以清除的。对于 Si 中的硼, $C_s/C_l = 0.68$, 因而为了使硼的含量有显著降低,必须使熔区通过很多次;所以必须采用特殊方法来清除起受主杂质作用的硼。确实,直到最近,单晶硅的电阻率可能达到的最高值

主要还是由硼的浓度决定的。表 10.5 中给出了 Ge 和 Si 中一些杂质的分凝系数, 这些值是从 J. A. Burton¹⁾ 和 R. N. Hall²⁾ 所给出的数值表得到的。Burton 还给出了一定温度范围内许多杂质的扩散系数, 对于不同的杂质, 扩散系数值变化很大。

表 10.5 Ge 和 Si 中的杂质的分凝系数

杂质	Ge 的 C_s/C_l	Si 的 C_s/C_l
B	20	0.68
Al	0.1	1.6×10^{-3}
Ga	0.1	4×10^{-3}
In	1.1×10^{-3}	3×10^{-3}
P	0.12	0.04
As	0.04	0.07
Sb	3×10^{-3}	0.002
Bi	4×10^{-5}	—
Li	0.01	—
Cu	1.5×10^{-5}	4×10^{-4}
Ag	1.0×10^{-4}	—
Au	3.0×10^{-5}	3×10^{-5}
Ni	5×10^{-6}	—

当材料达到所需要的纯度之后, 就可用它来制备单晶。在单晶生长过程中必须十分小心, 以避免杂质重新进入材料, 除非该杂质是有意识地以一定的控制量被掺入的; 这后一情形就是所谓材料的“掺杂”过程。区域提纯所应用的仪器也可用来制备单晶。如果将籽晶熔接在锭的一端, 然后使熔区处在籽晶和锭的交界面处, 沿棒缓慢地移动熔区, 在其后面就可得到单晶。I. G. Cressell 和 J. A. Powell³⁾ 用这种方法生长了至今所能得到的最完整而无应变的 Ge 单晶。这些作者还仔细地讨论了得到优质单晶所存在的问题和这个方法的优点。如果操作非常细心, 用这种方法可以不要籽晶而生长出单晶。但应用籽晶也有好处, 这样能够选择生长面。

1) *Physica* (1954), **20**, 845.

2) *J. Chem. Phys.* (1953), **57**, 836.

3) *Progress in Semiconductors*, **2**, 138 (Heywood and Co, 1957).

对于 Ge, 通常选择{111}面作为生长面, 虽然也用过其他方向。

普遍采用的生长单晶的方法是切克劳斯基 (Czochralski) 法。在此法中, 先将籽晶浸到熔融的材料中, 然后缓慢地从熔体中提拉上来, 通常在提拉时籽晶还同时旋转。这个方法长期以来就用于生长金属单晶, 但只是被 G. K. Teal 和 J. B. Little¹⁾ 第一次用来获得了优质的 Ge 单晶。G. K. Teal 和 E. Buchler²⁾ 用同样方法得到了 Si 单晶。现在这个方法广泛地用于实验室研究和工业生产。W. G. Pfann (见第 387 页的参考文献[10]) 曾经讨论过为了得到优良的单晶而必须采取的各种措施。图 10.12 中表出了一种典型的拉制单晶的仪器。

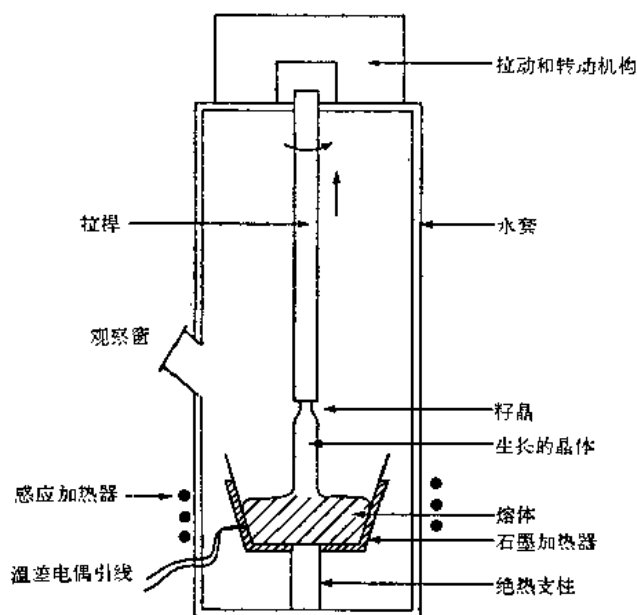


图 10.12 用切克劳斯基方法拉制单晶的仪器

对于 Ge, 通常用碳质坩埚来盛熔体, 只要坩埚的材料很纯, 一般是能使人满意的。但是熔融的 Si 将会与碳强烈作用, 所以对于

1) *Phys. Rev.* (1950), **78**, 647.

2) 同上 (1952), **87**, 190.

Si 通常用石英坩埚。当采用高频感应加热时，石英坩埚插在被涡电流加热的石墨容器里。熔态 Si 与石英(SiO_2)发生缓慢的作用，生成 SiO 和氧。这些氧要进入到熔态 Si 中，所以发现从石英坩埚中生长出来的晶体通常都含有大量的氧¹⁾。虽然作了很大的努力来生产纯的石英坩埚，但是对 Si 所要求的标准纯度，用石英坩埚是很难达到的，因为总不可避免地有一些杂质进入到熔融的 Si 中去。为了避免这种情况发生，P. H. Keck 和 W. van Horn²⁾ 提出了一种巧妙的晶体生长方法。由于 Si 的表面张力很大，在竖直棒中可以支持住 1 厘米直径的熔区而不需要任何形式的容器。反复地沿棒移动熔区，区域提纯就可以在不用坩埚的情况下进行。如果把籽晶放在棒的一端，也可以用此法生长单晶。目前得到的最好的 Si 单晶就是用这种方法生长的；已经得到了 3000 欧姆·厘米数量级的电阻率，少数载流子寿命大于 500 微秒（参看 N. B. Hannay³⁾ 的评述性文章，他详细地讨论了获得纯 Si 单晶的近代技术）。

Kaiser（前引文献）证明了，用浮区技术生长的硅单晶比用石英坩埚生长的硅单晶含氧量要低得多。氧的存在似乎对降低迁移率和少数载流子寿命没有什么不利的影响；实际上，当有一些其他杂质存在时，氧可能起有益的作用，它可以阻止其他杂质起降低少数载流子寿命的陷阱中心的作用。例如，G. W. Green, C. A. Hogarth 和 V. A. Johnson⁴⁾ 曾指出，在真空中用石英坩埚生长的硅晶体，在其表面层下几个毫米以内少数载流子的寿命很低。但当加上惰性气体使晶体在同样的条件下生长时，上述效应就不出现。这种现象被认为是当晶体在真空中生长时表面层内的氧从晶体内部扩散出来了。对于 Ge，C. A. Hogarth 和 P. J. Hoyland⁵⁾ 也

1) 例如可参看 R. A. Logan 和 A. J. Peters, *J. Appl. Phys.* (1957), **28**, 819; W. Kaiser, *Phys. Rev.* (1957), **105**, 1751.

2) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 512.

3) *Progress in Semiconductors*, **1**, 2 (Heywood and Co. 1956).

4) *J. Electron. Control* (1957), **3**, 171.

5) *J. Electron. Control* (1958), **4**, 60.

发现了完全类似的效应。另一种不活泼的杂质是氢，它似乎出现在许多 Ge 和 Si 的晶体中，但对电学性质没有显著的影响。例如，J. H. Crawford, H. C. Schweinler 和 D. K. Stevens¹⁾ 由化学分析发现，晶体中所含氢原子数目可多达 5×10^{19} 厘米⁻³，而对晶体的电学特性没有什么影响。

晶体生长好以后，根据实验的需要可切成各种形状。在实验室里通常用细线状的锯子来切割，当锯子往复运动时，细线通过水和金刚砂的混合泥浆。在切割制造半导体器件用的晶体时，通常是采用饱含金刚石粉末的旋转的轮子来进行。这样切割速度较快，但材料也较费。切割以后，必须将晶体仔细冲洗和磨光，以得到清洁的表面。新切割出的表面有很高的复合速度，所以通常表面要腐蚀。一般应用的腐蚀剂很多，其中应用最广泛的一种是 CP_4 腐蚀剂，它基本上是由硝酸 HNO_3 、氢氟酸 HF 和醋酸 CH_3COOH 按 50-30-30 c.c. 的比例组成，另外再加上大约十滴溴。腐蚀剂可以稀释成各种浓度，这样的腐蚀对切割后的清洁处理和抛光都是很有用的。经过 CP_4 腐蚀之后，表面复合速度 s 的数量级是 500 厘米/秒。如果需要特别低的表面复合速度，常常应用硝酸银腐蚀剂，它的组成是 1 克 AgNO_3 加 20 c.c. HF ，10 c.c. HNO_3 和 20 c.c. 水。热的双氧水也广泛地用来作为清洁处理的腐蚀剂。J. P. McKelvey 和 R. L. Longini²⁾ 曾论述过许多种通常应用的腐蚀剂的性质，以及用它们得到的表面复合速度的数值。

10.1.15 Ge-Si 合金

H. Stöhr 和 W. Klemm³⁾ 指出，Ge 和 Si 能够以任意比例形成混合晶体，但是当 Si/Ge 比值大约在 15% 到 95% 之间时，要制成大块单晶是困难的。这种混合晶体形成替代式合金，原子在晶格座位上的排列是混乱的。X 射线分析表明，合金的晶格常数

1) *J. Appl. Phys.* (1956), 27, 839.

2) *J. Appl. Phys.* (1954), 25, 634.

3) *Z. anorg. Chem.* (1939), 241, 305.

在纯 Ge 和纯 Si 的数值之间随着组分作线性变化。Stöhr 和 Klemm 的工作证明了这一点，同时 E. R. Johnson 和 S. M. Christian¹⁾ 的最近的测量也证实了这一点。F. Herman, M. Glicksman 和 R. A. Parmenter²⁾ 在一篇评述性文章中讨论了 Ge-Si 合金的性质，据称作为 J. A. Amick 测量的结果可以作出结论，在这种混合晶体中 Ge 和 Si 的填隙原子的数目是如此之少，以致用 X 射线方法不可能观察到。

禁带宽度 ΔE 是随组分改变的最值得注意的量之一。对于 Ge-Si 合金， ΔE 在纯材料的数值之间随组份的变化不是线性的。Johnson 和 Christian (前引文献) 指出，当 Si 的浓度较小时， ΔE 值随 Si 的浓度近似线性地增加，当 Si 的浓度达到 15% 时， ΔE 大约为 0.93 电子伏；当 Si 的浓度更高时， ΔE 的增加还是线性的，但增加的速率较低。这一行为被 Herman, Glicksman 和 Parmenter (前引文献) 解释如下： ΔE 随 Si 浓度增加的起初的速率是由 $\langle 111 \rangle$ 方向上导带极小值增大的速率决定的；同样，当 Ge 的浓度较小时， ΔE 随 Ge 浓度的增大而减小是由于 $\langle 100 \rangle$ 方向上导带极小值的减小而引起的。前者的速率比后者大，而且当 Si 的浓度为 15% 时，两组极值在价带之上有相等的高度。所以，当 Si 的浓度小于 15% 时， ΔE 由 $\langle 111 \rangle$ 方向的极小值决定；当 Si 的浓度大于 15% 时， ΔE 由 $\langle 100 \rangle$ 方向的极小值决定。

如所预料，在混合晶体中电子和空穴的迁移率比纯元素的值要小得多，这是因为晶格座位上原子的混乱排列引起了散射。作为例子，下面列出 M. Glicksman³⁾ 给出的电子霍尔迁移率值：

% Si	0	6	8	12	14	100
μ_H (厘米 ² /伏·秒)	4250	2300	2110	840	510	1570

Glicksman 也研究了电阻和磁阻随组分的变化。

1) *Phys. Rev.* (1954), **95**, 560.

2) *Progress in Semiconductors* (Heywood and Co. 1957), **2**, 1.

3) *Phys. Rev.* (1955), **100**, 1146.

10.2 金刚石和灰锡

在周期表第 IV 族中具有半导体性质的其他两种元素是 C 和 Sn, 当它们以金刚石和灰锡的形式出现时便具有半导体性质。金刚石在纯净状态时几乎不能归为普通半导体这一类, 而应该是绝缘体, 在室温下其电阻率达 10^8 欧姆·厘米的数量级。由基本吸收边界位置(在光谱的紫外区域)¹⁾测得的禁带宽度值大约为 5.6 电子伏。但是, 在某些类型的金刚石中, 由于杂质的存在使得它具有半导体性质。至今已经观察到的大多数杂质, 其能级位于满带以上 0.3 到 0.5 电子伏之间, 引起 *p* 型导电。

F. Herman²⁾ 对金刚石的能带结构从理论上作了讨论, 而 Helen M. J. Smith³⁾ 对晶格振动谱作了研究。已有的关于 Ge 和 Si 的能带结构的详细知识, 对于金刚石是没有用处的, 这主要是因为缺乏回旋共振的观测结果。但是, 似乎可以相信的是, 金刚石的能带结构与 Si 相似。

碳如果是具有结晶石墨的形式, 那可以说是禁带宽度为零的半导体⁴⁾。这意味着, 当温度为绝对零度时, 价带才刚刚填满。因为对于石墨没有激活能, 而且单晶的电导率是高度各向异性的, 所以石墨几乎不能划入普通半导体一类。

另外, 锡的同素异形体即所谓灰锡, 也具有半导体性质。它的禁带宽度很小, 稍小于 0.1 电子伏。至今只能得到很小的单晶, 而且提纯很困难, 因为这种材料只有在低于 13°C 的温度下才是稳定的。关于这种材料的大部分的有用知识, 都是用粉末或用多晶块得到的。

1) 例如可参看 R. Robertson, J. J. Fox and A. E. Martin, *Phil. Trans. A* (1934), **232**, 463.

2) *Phys. Rev.* (1952), **88**, 1210.

3) *Phil. Trans. A* (1948), **241**, 105.

4) 例如可参看 J. P. Howe, *J. Amer. Ceram. Soc.* (1952), **35**, 275.

10.2.1 IIb 型金刚石

作为一种半导体研究得最多的金刚石类型是所谓 IIb 型金刚石。J. F. H. Custers¹⁾ 指出,这种类型的特性象是 p 型半导体,它的电阻率很小,在室温下为 10—100 欧姆·厘米。P. T. Wedepohl²⁾ 研究了这种类型的许多金刚石,他指出,对电导起作用的杂质中心,位于价带之上大约 0.34 电子伏的地方;这个值已经由霍耳常数和电阻率随温度变化的研究以及由杂质引起的红外吸收的观测得到。至于杂质的性质,还没有十分肯定地确定。在 400°K 以上,空穴的霍耳迁移率随温度按 $T^{-2.8}$ 规律变化;在 290°K 时,其值在 1150 厘米²/伏·秒和 1450 厘米²/伏·秒之间;在 500°K 时,在 380 厘米²/伏·秒和 560 厘米²/伏·秒之间。

E. W. J. Mitchell 和 P. T. Wedepohl³⁾ 对 IIb 型金刚石作了磁阻测量。而且,用能带结构详细解释这些测量是不可能的,但是磁阻随晶体取向的变化与价带具有球形等能面(中心在 $k = 0$ 处)是一致的。

10.2.2 高电阻率金刚石中电子和空穴的迁移率

在相当纯的金刚石中,为了得到电子和空穴的迁移率值,需要用紫外光照射晶体以产生载流子。A. G. Redfield⁴⁾ 用这种方法观测被照射晶体的霍耳效应和电导率,从而得到了霍耳迁移率。一些晶体有负的霍耳系数,而另一些晶体有正的霍耳系数,这表明大部分载流子是由杂质的光电离产生的。Redfield 在室温下得到的迁移率值是 $\mu_e = 1800$ 厘米²/伏·秒和 $\mu_h = 1200$ 厘米²/伏·秒,两种迁移率都随温度按 $T^{-3/2}$ 规律变化。

1) *Physica* (1952), **18**, 489; *Nature, Lond.* (1955), **176**, 173.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1957), **70**, 177.

3) *Proc. Phys. Soc. B* (1957), **70**, 527.

4) *Phys. Rev.* (1954), **94**, 526.

10.2.3 灰锡的性质

A. W. Ewald¹⁾ 曾描述过制备灰锡和在转变点(13°C)以上使它稳定的方法。G. Busch 和 E. Mooser²⁾ 给出的室温禁带宽度值为 0.08 电子伏; 这个值是由研究霍耳常数和电导率随温度的变化导出的, 同时也可由研究磁化率随温度的变化导出。当只有粉末样品可以利用时, 测量磁化率的方法就有它的优点, 因为在这种情况下粉末微晶之间的接触是不重要的。但是, 这种方法依赖于磁化率随温度变化的理论。A. W. Ewald³⁾ 给出 ΔE 的值为 0.088 电子伏, 而 J. H. Becker⁴⁾ 由测量低温下的本征光电导而得到的值为 0.075 电子伏。

由于灰锡的禁带宽度很小, 除了很不纯的情况以外, 在室温下它是一种近本征半导体, 电阻率大约为 2×10^{-4} 欧姆·厘米。掺入周期表中的 III 或 V 族元素作为杂质, 它可以被做成 p 型或 n 型。Sb 是最常用来给出 n 型材料的杂质, Al 则用来给出 p 型材料。

Busch 和他的同事们发现, 电子迁移率的值大约为 2000 厘米²/伏·秒, 并且它以 $T^{-3/2}$ 规律变化。近来 A. W. Ewald 和 E. E. Kohnke⁵⁾ 发明了一种生长灰锡晶棒的技术, 并且利用这种棒状样品测量了霍耳系数和电导率。由这些测量又可导出电子和空穴的迁移率值以及它们随温度的变化关系如下:

$$\mu_e = 2500(T/300)^{-1.65} \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒},$$

$$\mu_h = 2400(T/300)^{-2.0} \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}.$$

禁带宽度 ΔE 在 $T = 0^\circ\text{K}$ 时的外推值被求得为 0.094 电子伏, 它的温度关系为 -5×10^{-5} 电子伏/度; 所以在 300°K 时 ΔE 值为 0.079 电子伏。

1) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 244; *J. Appl. Phys.* (1954), **25**, 1436.

2) *Helv. Phys. Acta* (1953), **26**, 611.

3) *Phys. Rev.* (1954), **94**, 1428; (1955), **97**, 607.

4) *Bull. Amer. Phys. Soc.* (1955), **30**, 1.

5) *Phys. Rev.* (1955), **97**, 607; 同前 (1956), **102**, 1481.

A. N. Garland 和 A. W. Ewald¹⁾ 研究了灰锡的温差电动势率。他们发现,室温下纯材料的温差电动势率是负值; n 型和 p 型材料的最大值发生在 100°K 附近,其值近似为 ± 150 微伏/度。

10.3 硒

虽然硒在整流器和光电池中已应用多年,而且对它的性质也进行了大量的研究,但是关于它的基本特性还很少有精确的知识。这原因之一是,硒有很多同素异形体可以共存在一起,因此很难得到均匀的样品。硒也很难提纯;区域提纯对它是无效的,因为它形成一种无定形相,杂质在其中不容易扩散。生长单晶也很困难,不过最近已经成功。

具有半导体特性的硒具有六角结构,称为灰硒。另外还有一种具有单斜结构的、带红色的硒晶体,它是绝缘体。此外,还有一种无定形硒,它是由熔体快速冷却得到的,也是绝缘体。六角形硒是刚刚低于熔点时硒的稳定形式,但要转变成这种形式需化费很长的时间。

无定形硒在可见光谱区域具有光电导性能,并且有一很陡峭的吸收边界。这些特性已经用在光电导显象管的制造中。C. Hilsum²⁾ 较详细地研究过吸收边界随温度的变化。T. S. Moss³⁾ 讨论过它的光电性质。

微晶形式的灰硒已被广泛地研究过,关于它的性质已发表了大量的著作。这些性质对发展硒整流器的技术十分重要,但由于这些性质显著地依赖于晶粒的形状和大小,所以对这些性质的研究对半导体灰硒基本性质的了解贡献很少。H. K. Henisch⁴⁾ 详细评述了微晶材料的性质。K. W. Plessner⁵⁾ 和 H. W. Henkels⁶⁾ 分

1) *Phys. Rev.* (1956), **104**, 948.

2) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 506.

3) *Photoconductivity in the Elements*, p. 185 (Butterworth, 1952).

4) *Rectifying Semiconductor Contacts*, p. 75 (Oxford University Press, 1957).

5) *Proc. Phys. Soc. B* (1951), **64**, 671.

6) *J. Appl. Phys.* (1951), **22**, 1265.

別从汽相和从熔态生长出灰硒单晶。灰硒的结晶形式很复杂，它的结构是由六角形的原子链组成的，垂直于此六角形的轴是对称轴，也就是 c 轴 [例如可参看 H. K. Henisch 的文章 (前引文献)]。曾发现，单晶的平行于 c 轴方向的电阻率比垂直于 c 轴方向的电阻率小得多，而且两者的比值也变化很大，已引用的值在 10—100 之间。除了外场很小 (~ 5 伏/厘米) 以外，发现电阻率与外场有关，这使得情况更为复杂。随着外场的增大，电阻率一般是减小，但并不总是如此；对这一现象目前还远没有完全了解清楚。Henkels 和 Plesner 所引用的弱电场情况下的平行于 c 轴的电导率值，在室温时，在 5×10^{-7} 欧姆 $^{-1} \cdot$ 厘米 $^{-1}$ 到 10^{-5} 欧姆 $^{-1} \cdot$ 厘米 $^{-1}$ 之间变化。H. W. Henkels 和 J. Maczuk¹⁾ 稍后的测量所给出的数值较低。进行研究的所有晶体都是 p 型的，Henkels 和 Maczuk 发现，在 50°C 时空穴的迁移率在 5 厘米 ^{2} /伏 $\cdot$ 秒到 17 厘米 ^{2} /伏 $\cdot$ 秒之间变化。这比以前的工作者所引用的值要大得多，这几乎肯定地表明了他们所测的晶体的品质很优良。电导率随温度近似地以指数律变化，激活能在 0.0045 到 0.018 电子伏之间，这显然相当于杂质导电形式，因为禁带宽度 (由光学方法测定) 要大得多 (见下面)。

对于借控制掺入杂质含量以改变载流子的浓度，已作过很多尝试，但是发现，对于硒不象 IV 族半导体那样有简单的规律可循。加入少量的碘通常会使晶体的 p 型加强，加入少量的汞会使 p 型减弱，但直到现在还不能制备 n 型晶体。由基本吸收边界位置所测定的禁带宽度 ΔE 的值在 300°K 时为 1.8 电子伏，这个值是由 W. J. Choyke 和 L. Patrick²⁾ 所作的光吸收测量得到的，以前引用的值是在 1.7 到 1.9 电子伏之间变化 (参看 T. S. Moss, 前引文献)。 ΔE 值随温度减小而增加，其速率为 9×10^{-4} 电子伏/度。

灰硒折射率的引用值之间存在很大的差别 (参看 T. S. Moss, 前引文献)。在红外范围这个值大约是 2.5，相应的介电常数是 6.0。

1) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 1562.

2) *Phys. Rev.* (1957), **108**, 25.

10.4 碲*

碲在有一些性质上很象硒,它也是周期表第 VI 族中的一个元素。它是较为容易研究的一种材料,因为正如 W. W. Scanlon 和 K. Lark-Horowitz¹⁾ 的 X 射线研究所证明的,在 Te 中只存在单一的相。P. W. Bridgman²⁾ 的测量一直进行到 3×10^4 千克/厘米² 的压力,但没有发现任何相变。很完整的单晶也已生长出来。Te 的结晶也是六角结构, c 轴垂直于含有六角形原子排列的平面。原子间距是 2.86 埃,在通常的晶体标记法中晶格参数的比值是 $c/a = 1.315$ 。A. R. von Hippel³⁾ 详细地讨论了 Te 的晶体结构。碲晶体的弹性性质是高度各向异性的。平行于 c 轴的电导率是垂直方向电导率的 1.9 倍。除了这一复杂情况和霍耳系数的反常行为(见下面)之外,碲的行为就象正常的半导体一样,它在室温下具有大约 0.35 电子伏的禁带宽度。

碲的熔点是 451°C,所以熔融的材料很容易处理。最常采用的提纯方法是对它进行反复的蒸馏。在大气压力下碲的沸点是 1390°C,在 500°C 时蒸汽压大约为 0.5 毫米汞柱,所以这种材料很容易蒸发;蒸发通常在真空中进行,或者在氢气中进行。T. Fukuroi 和他的同事以及 K. Lark-Horowitz 和他的同事(见下面的参考文献)广泛地应用了这种方法。W. D. Lawson⁴⁾ 最近指出,Te 可以用区域提纯方法提纯,这和硒大不相同,区域提纯对硒是无效的。用区域提纯方法可以从碲中除去大部分金属。

在敞开的坩埚中将熔融 Te 缓慢地冷却,即可以制成 Te 单晶。通常得到的是多晶锭,由多晶锭可以切出若干大小尚可的单晶块。

* 由于 Te 在红外应用中的潜在优越性,最近对 Te 已进行了大量的研究工作。可参看 *Prog. Semiconductors*, vol. 6, pp. 37—85, 1962; 以及其中的有关文献。——译者注

1) *Phys. Rev.* (1947), **72**, 530.

2) *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* (1938), **72**, 157.

3) *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 372.

4) 私人通讯。

为了得到碲晶体, W. D. Lawson 应用了布里基曼(Bridgman)方法(见 §11.6), 但这种方法并不十分合适, 因为单晶碲在垂直和平行于 c 轴的两个方向上膨胀系数的差别很大. J. Weidell¹⁾ 以及 T. J. Davies²⁾ 用切克劳斯基技术(见 §10.1.4) 从熔体拉制成碲的单晶, 开始生长的籽晶是由缓冷熔融碲得到的.

关于碲的能带结构的详情了解得很少. H. B. Callen³⁾ 认为碲的导带由两个重迭的能带组成, 一个是宽带, 一个是窄带, 这将使得有两种完全不同的电子有效质量.

10.4.1 碲中的霍耳效应

p 型碲的反常霍耳效应的行为, 是由低温到高温观察到两次符号改变, 这一效应曾由许多工作者观察到⁴⁾. 在低温下, 霍耳系数是正的, 而且是常数, 对应于非本征的饱和范围. 随着温度的升高, 霍耳系数的绝对值增加并且改变符号, 即象普通 p 型半导体一样变成负值; 当温度升高到大约 500°K 以上时, 霍耳系数再一次变成正值. 这种效应可以解释为由于 Callen 提出的重迭能带使得迁移率的比值随温度而变化(见前); 也可能是由于热运动产生了起受主作用的晶格缺陷. 后一种解释是 H. Fritzsche⁵⁾ 提出的, 而且 S. Tanuma⁶⁾ 也指出, 如果形成起受主作用的晶格缺陷的激活能是 0.52 电子伏, 那么所观察到的霍耳常数的变化便能够得到解释. 在 PbS , PbTe 等铅盐中 (§11.6.7), 也观察到在高温时形成晶格缺陷, 因此这种解释似乎是很可信的.

10.4.2 碲的电导率

当碲相当纯时, 在室温下它是本征半导体, 平行于 c 轴方向的

1) *Z. Naturf.* (1954), **9a**, 697.

2) *J. Appl. Phys.* (1957), **28**, 1217.

3) *J. Chem. Phys.* (1954), **22**, 518.

4) 例如可参看 T. Fukuroi and S. Tanuma, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* (1952), Ser. A4, 353.

5) *Science* (1952), **115**, 571.

6) *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* (1954), Ser. A6, 159.

本征电阻率是 0.29 欧姆·厘米,垂直于 c 轴方向的是 0.59 欧姆·厘米。

10.4.3 禁带宽度 ΔE

许多工作者用热学方法测定了禁带宽度 ΔE 的值¹⁾,所得结果都能较好地符合,但却在大约 0.32 电子伏到 0.38 电子伏之间变化。0.38 电子伏是 S. Tanuma (前引文献)给出的,它是最近的测量数据之一。碲的 ΔE 随温度的下降而减小, Tanuma 给出在 $T = 0^\circ\text{K}$ 时的外推值为 0.32 电子伏,减小的速率为 1.9×10^{-4} 电子伏/度,所以光学测量似乎偏于上面所引用的较小的 ΔE 值(见 §10.4.4)。

10.4.4 碲的光学性质

Patricia A. Hartig 和 J. J. Loferski²⁾ 在近红外波长范围测量了 Te 的折射率 n , 根据入射辐射的 $\mathcal{E}$ 矢量(当它是平面偏振时)是平行于 c 轴还是垂直于 c 轴,可得到不同的值。当 $\mathcal{E}$ 矢量平行于 c 轴时, n 由 4 微米时的 6.31 变到 8 微米时的 6.20; 当 $\mathcal{E}$ 矢量垂直 c 轴时, n 由 4 微米时的 4.95 变到 8 微米时的 4.85。这些值与多晶材料的介电常数的低频值 25 十分一致。

J. J. Loferski³⁾ 指出, Te 单晶的光吸收也表现出有趣的二向色效应;基本吸收边界的位置与偏振有关。吸收边界很陡峭,当 $\mathcal{E}$ 矢量平行 c 轴时,它发生在量子能量为 0.324 电子伏的地方;当 $\mathcal{E}$ 矢量垂直 c 轴时,它发生在 0.374 电子伏的地方。对应于热激活能的是前一值而不是后一值,因为热激活能应该近似等于两个值中较小的一个。但是我们看到,观察到的热激活能对应于较高的值;至今还没有对这种矛盾作出满意的解释。

1) 例如可参看 V. E. Bottom, *Phys. Rev.* (1949), **75**, 1310; *Science* (1952), **115**, 570.

2) *J. Opt. Soc. Amer.* (1954), **44**, 17.

3) *Phys. Rev.* (1954), **93**, 707.

T. S. Moss¹⁾ 观测了 Te 的蒸发薄膜的光电导, 给出的 ΔE 值大约为 0.35 电子伏。在光电导响应中观察到两个峰值, 这几乎肯定地对应于两个吸收边界。

R. S. Caldwell 和范绪箴²⁾ 用单晶和偏振辐射研究了 *p* 型 Te 的光吸收, 所用波长达到了约 25 微米。当 $\mathcal{E}$ 矢量垂直于 *c* 轴时, 吸收随波长增加, 表现出自由载流子吸收的特性; 但是当 $\mathcal{E}$ 矢量平行 *c* 轴时, 在波长 11 微米处观察到很强的吸收极大值。已经证明, 这种吸收正比于空穴浓度, 这好象表明, Te 有类似于 Ge 的价带结构。在这种情况下, 我们在距价带最高点约 0.1 电子伏处应该有一个能带。

10.4.5 电子和空穴的迁移率以及 n_i 值

象已经广泛研究过的大多数半导体一样, 由于应用了较纯的和较完整的晶体, 电子和空穴的迁移率值随着时间的推移逐渐增大。S. Tanuma³⁾ 分析了电导率和霍耳效应的数据, 并且计入了受主中心的热产生, 结果得到如下数值:

$$\mu_e = 1170(300/T)^{3/2} \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒},$$

$$\mu_h = 560(300/T)^{3/2} \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}.$$

如果我们对三个垂直轴取本征电导率的平均值, 我们得到 300°K 时的 n_i 值为 $9.3 \times 10^{15} \text{ 厘米}^{-3}$ 。

10.4.6 碲中的热效应

T. Fukuroi 和 S. Tanuma⁴⁾ 研究了 Te 的温差电动势率。T. Fukuroi, S. Tanuma 和 S. Tobisawa⁵⁾ 研究了爱廷豪森效应和能斯脱效应。温差电动势率象霍耳系数一样在高温下是正值, 对于纯材料也发生两次变号; 当温度在 100 到 200°K 之间时大约升

1) *Photoconductivity in the Elements*, p. 204 (Butterworth, 1952).

2) *Phys. Rev.* (1954), **94**, 1427.

3) *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* (1954), Ser. A6, 160.

4) 同上(1952), Ser. A4, 353.

5) 同上(1950), Ser. A2, 233, 239.

高到 0.8 毫伏/度。所得能斯脱系数和爱廷豪森系数的值与根据已得到的 μ_e , μ_h 和 ΔE 所预期的值能定性地符合。

根据这些和另一些测量,再假设纯晶格散射的作用为 $\tau = aE^{-\frac{1}{2}}$, 那么就可导出电子和空穴的有效质量值。S. Tanuma (前引文献)引用的值为 $m_e = 0.68m$, $m_h = 0.91m$, 这些值是值得商榷的,因为它们的推导与许多假设有关,而进一步的研究会发现这些假设并不恰当。在对许多半导体研究的早期阶段中,曾认为迁移率是按照 $T^{-3/2}$ 规律变化的,但后来用更好的晶体所作的研究表明,在一个很宽的温度范围内并不遵从这个规律。

10.4.7 碲中的少数载流子寿命

D. Redfield¹⁾采用两种观测方法研究了碲中的复合过程。第一种是:观察电导的改变,得到过剩载流子浓度的稳态值,再利用已经发表的电子和空穴的迁移率值,并假设量子产额为 1,而求得寿命(见 §9.7);第二种方法是:观察光电导的衰减速率。在室温下得到的 τ_n 值是 10^{-8} 秒的数量级,然而在液态空气温度下, τ_n 值增加到大约为 50 微秒。不过,在承认这个数值是真实寿命之前,必须证明其中不存在陷阱效应(见 §9.7)。

10.4.8 液态碲

A. S. Epstein, H. Fritzsche 和 K. Lark-Horowitz²⁾研究了液态碲的电学性质,他们发现,在熔点时电阻率、温差电动势率和霍耳系数突然降低。在熔点(452°C)以上,霍耳系数和温差电动势率仍然是正值;但如果温度升到 575°C,它们就变成负值,并且一直到已经研究过的最高温度都保持为负值。与 Ge 和 Si 不同,Te 在熔点以上在很多方面的行为还象是半导体,随着温度的升高电阻

1) *Phys. Rev.* (1955), **100**, 1094; *Proceedings of Atlantic Photoconductivity Conference Report*, p. 566 (John Wiley and Sons; Chapman and Hall, 1956).

2) *Phys. Rev.* (1957), **107**, 412.

率降低, 大约到 650°C 时才达到一稳定值。这是一个很有意义的观察结果, 并且引起这样一个问题: 半导体性质与完整晶体的长程有序作用到底有多大关系? 我们知道, 在熔点时许多固体还保持着一些短程序, 因此有必要知道, 要有多强的有序作用才能保持一部分固体的电子能带结构。

10.4.9 Te-Se 合金

A. Nussbaum¹⁾ 研究过碲中含有百分之几硒的单晶形式的合金。他在 4 到 550°K 之间测量了电阻率和霍耳系数。曾发现, 在所有的情况下, 象纯 Te 一样, 霍耳系数发生两次变号; 大约在 200°K 以上时, 其值为正。禁带宽度 ΔE 随 Se 浓度的增加而增大。

10.5 硼

若干年前就知道了硼是一种半导体。早在 1909 年, E. Weintraub²⁾ 用多晶样品证明, 硼的电阻率从 23°C 时的 2×10^6 欧姆·厘米降低到 1000°C 时的 1 欧姆·厘米; A. H. Horth³⁾ 的测量进一步确认了这种特性, 并且给出禁带宽度 $\Delta E = 0.98$ 电子伏。R. Freymann 和 A. Stieber⁴⁾ 的进一步测量给出, 30°C 时的电阻率为 2.1×10^6 欧姆·厘米, 禁带宽度为 1.1 电子伏。直到最近, 关于硼的性质的进一步知识知道得还是非常的少, 这主要是由于这种物质很难研究, 它的熔点大约是 2300°C , 精确值还不大能肯定。结晶形的硼是一种很黑很硬的物质, 它有六角形的晶体结构, 但其精确的结晶形式还是可疑的。近来 W. C. Shaw, D. E. Hudson 和 G. C. Danielson⁵⁾ 得到了针形的、有几百微米长的很小的硼单晶, 这些作者利用微动操作仪成功地测量了电阻率、霍耳系数和温

1) *Phys. Rev.* (1954), **94**, 337.

2) *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* (1909), **16**, 165; *J. Industr. Engng. Chem.* (1911), **3**, 299; 同前(1913), **5**, 107.

3) *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* (1925), **47**, 62.

4) *C. R. Acad. Sci. Paris* (1934), **199**, 1109.

5) *Phys. Rev.* (1957), **107**, 419.

差电动势率。纯晶体的室温电阻率为 1.7×10^6 欧姆·厘米，与由大块样品得到的数值相符合；但当样品受热时电阻率下降得很快，从 200 到 1000°K 电阻率下降为 10^{-10} 。从高温范围(800—1000°K)得到的数据求得禁带宽度值为 1.55 ± 0.05 电子伏，这比以前的工作者用多晶材料得到的值要大得多。虽然有些样品在室温下开始是 *n* 型的，但在高温下所有的样品都是 *p* 型的，300°K 时的迁移率值求得大约为 1 厘米²/伏·秒，而且空穴的迁移率比电子的稍大。

结晶硼是黑色的，这一事实表明，它在光谱的可见范围有强烈的吸收，基本吸收边界位于红外范围。R. Freymann 和 A. Stieber (前引文献)以及 T. S. Moss¹⁾ 观察了光电导，其中 Moss 采用的是蒸发膜。由光电导长波限导出的 ΔE 在 1.0 到 1.27 电子伏之间，此值与早期用热学方法由多晶材料得到的值符合得较好，而与 Shaw, Hudson 和 Danielson 用单晶得到的值符合得较差。Moss 给出的 ΔE 随温度变化的速率为 $3.5(\pm 0.5) \times 10^{-3}$ 电子伏/度， ΔE 值随温度的下降而增加，这将给出 0°K 时的外推值为 1.38 电子伏，相应的室温值取为 1.27 电子伏，后者应该与热学值相比较。当考虑到进行这两种测量都很困难时，可认为这种偏差不算太大。

10.6 其他可能的元素半导体

除了以上所讨论的元素之外，再没有其他元素在它们的正常形态下具有半导体性质了。但是在某些情况下，它们的同素异形体可能是半导体。Moss¹⁾ 通过对蒸发薄膜的电导和光电导的测量，得到了关于此问题的一些主要的资料。

磷的正常形态是黄磷，它是一种绝缘体。Moss 指出，磷的一种同素异形体即所谓红磷，具有光电导性质，其光电导长波限所对应的 ΔE 为 1.45 电子伏。由测量许多薄膜的电导率随温度的变化而导出的 ΔE 的平均值为 1.55 电子伏。我们在采用这些测量

1) *Photoconductivity in the Elements*, p. 78 (Butterworth, 1952).

值时必须很谨慎，因为多晶薄膜常常会给出有很大误差的 ΔE 值 (§11.6)。同时，光电导的存在也不一定就是半导体性质的证据。例如象无定形硒，在可见光谱范围它具有光电导，但它并不是半导体。

硫差不多是不能划入半导体的，它应该是绝缘体，由光吸收测出的禁带宽度为 2.4 电子伏。但是，G. Foussereau¹⁾ 所测得的硫的电阻率随温度的变化关系，表现出具有半导体的特点。由这些测量导出的 ΔE 值为 2.6 电子伏，与光学值符合得很好。

Moss 指出，碘的蒸发薄膜具有光电导，它的长波限是 1.3 电子伏。这种薄膜的电阻率随温度的升高而下降，相应的禁带宽度是 1.24 电子伏。但是，测得的电阻率值很高，根据 Moss 的数据，在 20°C 时大约是 5×10^8 欧姆·厘米。如果我们认为长波限和由热学测量导出的能隙是禁带宽度的真实量度，那么载流子的迁移率必定是很小的。大块材料的电阻率要低一些，大约为 10^8 欧姆·厘米，但迁移率值仍然很小。所以，虽然碘表现出一些半导体特性，但它还是不能认为是一种典型的半导体。

通常形态下的砷的行为与金属相象，但它有许多同素异形体，其中之一的灰砷在室温下是很稳定的。已经证明，灰砷蒸发薄膜的电阻随温度的升高指数式地下降，其行为就象一典型的半导体；Moss 导出的禁带宽度值为 1.14 电子伏。光电导长波限位于 1.19 到 1.23 电子伏之间，与由电阻率测量得到的值符合得很好。

通常形态的 Sb 也是一种金属，Moss 对 Sb 的蒸发薄膜（薄膜的制备方法与 As 相同）也作过测量，发现电阻率随温度的升高而降低，不过激活能很小，仅为 0.1 电子伏数量级。在 4 微米到 9 微米之间观察到光照响应的增加，但是不能肯定这是由光电导引起的还是由辐射热效应引起的。把 Sb 看成是一种半导体的证据比 As 更不能使人信服。

1) *Ann. Chem. Phys.* (1885), 5, 317.

第十一章 化合物半导体

11.1 III-V 族金属间化合物*

我们首先讨论由周期表第 III 族和第 V 族元素所组成的二元化合物形式的金属间半导体的性质,因为这些化合物与 IV 族半导体 Ge 和 Si 最为相似,而且它们也远比其他任何化合物半导体了解得清楚。这些化合物已经在 §§3.2.3 和 3.3.4 中扼要地讨论过。在这种类型的物质中目前已得到最广泛研究的是 InSb,这主要是因为它的熔点低,容易处理,同时也因为它的禁带宽度小,可以用作红外探测器。H. Weiker¹⁾ 第一个将 III-V 族化合物当作半导体来研究。在过去的几年中,许多其他工作者也研究了这一课题,并且发表了很多讨论这一课题的论文。H. Welker 和 H. Weiss²⁾ 最近写了一篇综合性的评述文章,讨论了这一领域中的许多最新工作。E. W. Saker 和 F. A. Cunneil³⁾ 以及 L. Pincherle 和 J. M. Radcliffe⁴⁾ 也发表过关于这些化合物的评述文章,在 Pincherle 和 Radcliffe 的文章中还给出了大量的参考文献。在这类物质中已经得到一定程度的研究的有 AlSb, GaSb, InSb, GaAs, InAs,

1) *Z. Naturf.* (1952), **7a**, 744; 同前 (1953), **8a**, 248; *Physica* (1954), **20**, 893.

2) *Solid State Physics*, **3**, 1 (Academic Press Inc., New York, 1956).

3) *Research Lond.* (1954), **7**, 114.

4) *Advances in Physics* (Phil. Mag. Supplement) (1956), **5**, 271.

* 近年来关于 III-V 族金属间化合物的研究有了很大的进展。关于材料的制备问题有 *Compound Semiconductors*, vol. 1, Preparation of III-V Compound, by R. K. Willardson & H. L. Goering, Reinhold Publishing Corp., 1962, 可以参考;关于电学和光学性质的简略介绍,请看 *Semiconducting III-V Compounds*, by C. Hilsum & A. C. Rose-Innes, Pergamon Press, 1961. 关于最近的发展及应用,可参看“半导体快报”,1963, 1964 年波见各期的文章。——译者注

GaP, InP. 所有这些物质都形成闪锌矿型的晶体(见 §3.2.3), 并且都是半导体, 将它们的禁带宽度和熔点与周期表第 IV 族中相应的元素半导体作一比较是很有益的(见表 11.1), 可以看到, 沿周期表由上往下, 熔点和禁带宽度逐渐减小; 然而, InSb 的熔点和禁带宽度比灰锡大, GaAs 的比 Ge 的大。一般认为这是由于额外的离子键引起的, 因为 III-V 族化合物中除了价键之外(见 §3.2.3)还存在着额外的离子键。下面我们将首先详细讨论 InSb, 因为它是一种典型的 III-V 族半导体, 并且关于它已有了较多的资料可资利用。

表 11.1

元素	ΔE (电子伏)	熔点(°C)	化合物	ΔE (电子伏)	熔点(°C)
Si	1.15	1420	AlP	?	1050
Ge	0.65	937	GaAs	1.35	1280
Sn	0.08	232	InSb	0.33	523

11.2 InSb*

InSb 的能带结构还没有进行过详细的计算, 不过 F. Herman¹⁾ 在计算 Ge 和 Si 的基础上推测过它的性质, Herman 得出结论, 认为导带极小值发生在 $k = 0$ 处, 极小值附近的等能面是球形的; 价带极大值也是在 $k = 0$ 处, 不过这个带是简并的, 因此象 Ge 和 Si 一样应该有两种空穴。下面我们将要讨论关于这种能带结构的正确性的一些实验证据, 这些证据曾引起过某些怀疑, 但更新的工作表明, 没有理由去怀疑这种能带结构。InSb 似乎是唯一为大家公认的、在 $k = 0$ 处同时有价带极大值和导带极小值的半导体。

11.2.1 InSb 的霍尔系数和电导率

O. Madelung 和 H. Weiss²⁾ 以及 M. Tancnbaum 和 J. P.

1) J. Electron. (1955), 1, 103.

2) Z. Naturf. (1954), 9a, 527.

* 关于 InSb 最近的综合评述, 可参考“半导体快报”, 1963 年, 第 9, 10 期。——译者注

Maita¹⁾ 对 InSb 的霍尔系数和电导率所进行的早期测量,证明 InSb 的行为在很多方面与 Ge 和 Si 相似,但是,它有很大的电子迁移率,迁移率比值 b 的数量级在室温下是 100. 这意味着,在比对于 Ge 低得多的温度下, p 型样品的霍尔系数就会变号,因为只需要极少的电子就能抵消掉空穴的效应. 而且在近本征情况下,空穴的贡献与电子相比可以忽略. 电子的迁移率很大,可能是由于有效质量 m_e 非常小,也可能是由于弛豫时间特别长而引起的 ($\mu = e\tau/m_e$). 看来,后一种情况未必是可能的,因为散射机制预计与 Ge 和 Si 相似; 因此,主要原因便大半是由于有效质量很小,但电子有效质量的直接测量 ($0.013 m$) 证明并不完全是这样. 因为有效质量很小,所以在对于 Ge 来说(见 §4.3)低一些的电子浓度下就开始简并化. 在分析霍尔常数和电导率数据时,必须考虑到这一点才能得到载流子浓度和迁移率. H. J. Hrostowski, F. J. Morin, T. H. Geballe 和 G. H. Wheatley²⁾ 以及 D. J. Howarth, R. H. Jones 和 E. H. Putley³⁾ 用高纯度单晶在很宽的温度范围内对霍尔系数和电导率作了广泛的研究. 由于电子迁移率 μ_e 值很大,所以 $\mu_e B \ll 1$ 的近似只对很小的磁感应值 B 才适用. 因此,Howarth 等不做这样的近似,而将 §5.3.4 中的公式(140)用于霍尔常数,这时霍尔常数便是 B 的函数. 对霍尔系数随 B 变化的研究,证明了这个理论的普遍适用性. 对于 n 型 InSb, Hrostowski 等和 Howarth 等的结果,在两者相重叠的范围内是一致的. 对于 p 型 InSb, Hrostowski 等把某些不能解释的特殊现象归结为价带的简并(象 Ge 和 Si 中那样),但是,Howarth 等的分析已消除了大部分矛盾现象,这样一来,就没有强有力的证据证明有很大数目的第二种空穴存在.

在液氮温度范围内, Hrostowski 等曾观察到杂质带导电所引起的效应, H. Fritzsche 和 K. Lark-Horowitz⁴⁾ 以及 B. V. Rollin

1) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 1009.

2) 同上 (1955), **100**, 1672.

3) *Proc. Phys. Soc. B* (1957), **70**, 124.

4) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 400.

和 A. D. Petford¹⁾ 也研究过这些效应。在温度很低时, 霍耳常数通过一个很明显的极大值, 其位置与杂质浓度有关(见 §9.6.2)。

11.2.2 电子和空穴的迁移率

Hrostowski 等(前引文献)的测量表明, 由纯晶格散射引起的电子迁移率 μ_e 随 $T^{-1.68}$ 变化, 空穴迁移率随 $T^{-2.1}$ 变化, 而早期工作似乎表明两者皆随 $T^{-1.5}$ 变化, Howarth 等验证了 Hrostowski 等的数值, 他们指出, 所观察到的迁移率与这些定律的偏离可以用修正过的 Conwell-Weisskopf 电离杂质散射公式来说明, 但低温下的 n 型材料要除外, 这时似乎还要加上中性杂质的散射(见 §5.4.4)。D. G. Avery 和 D. P. Jenkins²⁾ 测量了扩散长度值, 当少数载流子寿命已知时, 就可由它导出迁移率。

D. W. Goodwin³⁾ 从光电导和光磁效应的研究(见 §8.17)也得到了迁移率值, 一般说来, 他的结果与从霍耳常数测量所得到的结果是一致的。300°K 时, 纯晶格散射对电子迁移率的贡献估计是 $\mu_{eL} = 8 \times 10^4$ 厘米²/伏·秒, 类似地, $\mu_{hL} = 8 \times 10^2$ 厘米²/伏·秒。实际上, 在 300°K 得到的 μ_e 的最高值大约为 7×10^4 厘米²/伏·秒, 比较常用的室温下的 b 值大约为 80。当温度低于 200°K 时, 空穴迁移率继续增加, 但不如在 300 到 200°K 之间增加得迅速; 而电子迁移率开始减小。这个效应是由于电离杂质散射引起的。这意味着, 虽然 b 值在 300°K 下可以约为 80, 但随着温度的降低, 它将很快地下降。Howarth 等发现, 在 200°K 时 b 值大约下降到 30; Goodwin 发现, 对于某些样品, 在 90°K 时 b 值比 1 大不了多少。由此可见, 任何一种假设 b 是常数的分析方法, 对于这种物质都是无效的。

1) *J. Electron.* (1955), 1, 171.

2) 同上 (1955), 1, 145.

3) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 137 (London Physical Society).

11.2.3 InSb 的 n_i 值

Howarth 等(见 §11.2.1) 从分析大量样品所得到的 n_i 值可表示为下式:

$$n_i^2 = 1.8 \times 10^{32} (T/290)^3 \exp \left[-\frac{0.255}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{290} \right) \right] \text{厘米}^{-6}, \quad (1)$$

其中 k 用电子伏/度表示。因此, 外推到 $T = 0^\circ\text{K}$ 时的热学禁带宽度为 0.255 电子伏。表达式(1)与 Hrostowski 等给出的值符合得很好; Hrostowski 等发现, 外推的禁带宽度值是 0.26 电子伏, 290°K 时的 n_i 值是 1.35×10^{16} 厘米⁻³。由这个 n_i 值和上节得到的迁移率值, 可以算出 InSb 的本征电导率 σ_i ; 在 $T = 290^\circ\text{K}$ 时算得的值是 174 欧姆⁻¹·厘米⁻¹, 此值非常接近于在此温度观察到的电导率的最大值。应该指出, 由于电子迁移率很大, 即使是弱 p 型的 InSb, 在室温下其行为也象一个本征半导体, 因此电导率随温度变化很快, 变化速率大约是每度 2%。

11.2.4 光学性质

在 §§7.2.1 和 7.2.4 中已经讨论过 InSb 的基本光吸收, 因为这种材料能作为主吸收边界与“竖直”跃迁相联系的半导体的最好例子。同时, 这种材料也是唯一为大家所公认的声子发射与直接跃迁相联系的例子; 在这方面 W. Dumke 已做过研究(见 §7.2.4)。V. Roberts 和 J. E. Quarrington 用纯材料得到的吸收曲线表示在图 7.4 中。

对于 n 型材料, M. Tanenbaum 和 H. B. Briggs¹⁾, E. Burstein²⁾ 以及 D. G. Avery, D. W. Goodwin, W. D. Lawson 和 T. S. Moss³⁾ 观察到一个有趣的效应: 基本吸收边界随自由载流子浓度的增加而向短波方面移动。E. Burstein (前引文献) 和 T. S. Moss⁴⁾ 对这

1) *Phys. Rev.* (1953), **91**, 1561.

2) 同上 (1954), **93**, 632.

3) *Proc. Phys. Soc. B*(1954), **67**, 761.

4) 同上 (1954), **67**, 775.

个效应作了解释。由于导带中电子的有效质量很小，随着电子浓度的增加导带很快变成简并的，费米能级上升到导带底之上。这意味着，导带中所有较低的能级都被填充，这样一来，由价带到这些能级的跃迁就不可能发生。因此，引起跃迁所需要的能量比禁带宽度所对应的能量要大，这样就导致吸收边界向短波方面移动。导带中能够发生跃迁的最低状态是在费米能级附近。如果我们已知导带中电子的有效质量值，对于给定的载流子浓度，费米能级的位置很容易计算出来。反之，吸收边界的移动可以用来确定有效质量值；Moss 的计算值大约是 $0.03m$ ，比现在一般采用的值（见下面）略微高一些。

R. F. Potter¹⁾ 应用 Macfarlane 和 Roberts 的方法（见 §7.2.3），在假设跃迁是间接跃迁的基础上，分析了 InSb 的基本吸收。但是，最近 W. Dumke（见 §7.2.4）指出，利用直接跃迁也可以进行分析，而且更与目前的 InSb 能带结构的图象一致。

S. W. Kurnick, A. T. Strauss 和 R. N. Zitter²⁾ 曾观察过 InSb 中的光电导和光磁效应，他们用光电导电流和光磁电流的比值测出了少数载流子寿命（见 §8.17）。D. W. Goodwin 曾更详细地研究过这些效应，他指出，它们可用来求得迁移率值和寿命值（见 §11.2.2）。Goodwin 所得到的光电导电流和光磁电流随波长的变化示于图 8.21（也可参看 §8.17）。

D. W. Goodwin 和 T. P. McLean³⁾ 借助于光磁效应对强吸收范围（即 α 值达到 10^4 厘米⁻¹ 的范围）的吸收系数 α 作了测量。这些测量已被用来计算辐射复合的寿命（见 §11.2.7）。

T. S. Moss, S. D. Smith 和 T. D. F. Hawkins⁴⁾ 研究了波长从 1.5 到 20 微米的折射率的变化，在 10 微米处折射率值为 3.96。由于吸收边界在 7 微米附近，同时由于可见光谱区域的吸收，所

1) *Phys. Rev.* (1956), **103**, 861.

2) 同上 (1954), **94**, 1791.

3) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 689.

4) 同上, *B* (1957), **70**, 776.

以折射率有相当大的变化。H. Yoshinaga 和 R. A. Oetjen¹⁾ 以及 W. G. Spitzer 和范绪筠²⁾ 都曾研究过折射率的变化和远红外吸收。在 §7.11 中已经讨论过在这段光谱区域内观察到的晶格振动吸收。

E. Burstein, G. S. Picus, H. A. Gebbie 和 F. Blatt³⁾ 以及 S. Zwerdling, R. J. Keyes, S. Foner, H. H. Kolm 和 B. Lax⁴⁾ 曾观察过在强磁场中 InSb 的吸收边界位置的变化。因为最低态的磁量子化能量正比于磁感应强度(见 §7.9, 式(115)), 所以当磁场增加时, 吸收边界向短波方面移动。同时, 这种移动还反比于有效质量, 因而在 InSb 中这种移动应该是较大的, 因为在这种情况下此效应主要是由导带电子引起的。

E. Burstein, G. S. Picus 和 H. A. Gebbie⁵⁾ 以及 R. J. Keyes, S. Zwerdling, S. Foner, H. H. Kolm 和 B. Lax⁶⁾ 观察了红外回旋共振。由于 InSb 的导带电子的有效质量很小, 所以当波长为 41.1 微米时共振发生在磁感应强度大约为 4 韦伯/米² 的地方, 所用波长是一个无强烈晶格吸收的很合适的波长。Burstein 等得到的有效质量值是 $0.015m$, 稍稍大于由微波回旋共振测量得到的值 $0.013m$ (见 §11.2.5)。Keyes 等发现, 有效质量值随磁场的增大而增大, 当 $B = 30$ 韦伯/米² 时, 有效质量达到 $0.027m$, 但是当 $B \rightarrow 0$ 时, 它外推到微波值。

S. Zwerdling, B. Lax 和 Laura M. Roth⁷⁾ 观察了 InSb 中的振荡磁吸收效应(见 §7.9.2), 得到在 $T = 298^\circ\text{K}$ 时的禁带宽度等于 0.18 电子伏, 比把 Roberts 和 Quarrington 的吸收曲线外推而得到的值(0.165 电子伏)要大些(见 §11.2.6)。

J. Tauc 和 A. Abraham⁸⁾ 曾研究过 InSb 的光电导, 最近 D.

1) *Phys. Rev.* (1956), **101**, 526.

2) 同上 (1955), **99**, 1893.

3) 同上 (1956), **103**, 826.

4) 同上 (1956), **104**, 1805.

5) 同上 (1956), **103**, 825.

6) 同上 (1956), **104**, 1804.

7) 同上 (1957), **108**, 1402.

8) *Czech. J. Phys.* (1954), **4**, 478.

W. Goodwin¹⁾ 以及 D. G. Avery, D. W. Goodwin 和 Alison E. Rennie²⁾ 又用高纯度的材料作了研究。

W. S. Boyle 和 A. D. Brailsford³⁾ 曾在波长 87 微米处观察到施主杂质的吸收线。强磁场对吸收的影响已有人研究过, 发现在强场下吸收线分裂为两条, 这要用磁量子化理论来讨论。

11.2.5 有效质量

G. Dresselhaus, A. F. Kip, C. Kittel 和 G. Wagoner⁴⁾ 已经得到 n 型 InSb 的很清晰的微波回旋共振, 给出电子有效质量 m_e 的值为 $(0.013 \pm 0.001)m$ 。他们发现, 共振频率与晶体取向无关, 这表明导带具有球形等能面。在 p 型材料中, 只观察到不很显著的共振现象, 对应的空穴有效质量为 1.2 和 $0.2m$, 并且共振存在着一些各向异性。Burstein 等的红外回旋共振实验 (见 §11.2.5) 给出 $m_e = 0.015m$; R. J. Sladek⁵⁾ 由导带简并点开始点的研究导出

$$m_e = (0.016 \pm 0.007)m;$$

H. P. R. Frederikse 和 E. V. Mielczarek⁶⁾ 从温差电动势率测量得到 $m_e = 0.014m$, $m_e/m_h = 0.11$; 同时 Hrostowski 等 (见 §11.2.1) 也发现, 取 $m_e = 0.015m$ 和 $m_h = 0.18m$, 他们的霍耳常数和电导率的低温数据就是合适的。对于声学模式晶格散射 ($\tau \propto E^{-\frac{1}{2}}$) 和球形等能面情况, 我们有 $(\mu_e/\mu_h) = (m_h/m_e)^{5/2}$ [见 §5.4.3, 式 (275)]。如果我们取 $m_h = 0.2m$ 和 $m_e = 0.013m$, 则得到 $\mu_e/\mu_h = 900$, 这比室温下测得的值大很多。如果我们取 $m_h = 1.2m$, 将得到更高的比值 μ_e/μ_h 。这似乎表明有效质量大约为 $0.2m$ 的空穴占绝大多数, 因此对有效质量为 $1.2m$ 的那些空穴的存在发生了怀疑; 后面这种空穴是被 Dresselhaus 等作为很宽的共振带而观察到

-
- 1) *J. Sci. Instrum.* (1957), **34**, 367.
 - 2) 同上 (1957), **34**, 394.
 - 3) *Phys. Rev.* (1957), **107**, 903.
 - 4) 同上 (1955), **98**, 556.
 - 5) 同上 (1957), **105**, 460.
 - 6) 同上 (1955), **99**, 1889.

的, 从统计的考虑, 我们应该预期重空穴应该是较多的, 目前最可靠的有效质量值似乎是 $m_e = 0.013m$, $m_h = 0.18m$.

G. L. Pearson 和 M. Tanenbaum¹⁾ 以及 H. J. Hrostowski 和 M. Tanenbaum²⁾ 的磁阻测量证实了导带电子的等能面是球形的, H. P. R. Frederikse 和 W. R. Hosler³⁾ 的最近实验也肯定了这一点. 对于 *p* 型 InSb, 发现了更为复杂的行为, 这使得这些作者提出了一个比上面讨论的更加复杂的价带结构, 但这种价带结构与 W. Dumke 对红外吸收数据的分析(见 §11.2.4)不一致, 因此还有待进一步证实.

R. P. Chasmar 和 R. Stratton⁴⁾ 从霍耳常数和温差电动势率的测量发现, 在高温下导带电子的有效质量值很大, 随着温度的降低, 有效质量值朝着迴旋共振值减小. 这种高温时有效质量值的增大被认为是由于导带的较低能级被填满所引起的, 就象前面讨论基本吸收边界移动时的情况一样. Chasmar 和 Stratton 所给出的室温有效质量值($m_e = 0.035m$)是偏大的, 由于没有 τ 随 E 变化的可靠知识, 在决定 m_e 时存在着一些不确定因素, 因此我们对有效质量值的这种增大不得不暂持保留态度. Keyes 等(见 §11.2.4)在他们的红外迴旋共振实验中观察到了一种类似的有效质量随磁场的增加. Zwerdling 等(见 §11.2.4)由振荡磁吸收数据的简单解释导出 $m_e = 0.024m$. 当计入导带能级的自旋-轨道劈裂时, 这个值就减小到 $m_e = 0.014m$, 与微波迴旋共振值符合得很好.

11.2.6 禁带宽度 ΔE

禁带宽度 ΔE 之值以及它随温度的变化, 可以由 V. Roberts 和 J. E. Quarrington⁵⁾ (见图 7.4) 在本征吸收边界附近的光吸收测量导出. 为了得到精确到 0.001 电子伏的 ΔE 值, 需要详细地

1) *Phys. Rev.* (1953), **90**, 153.

2) *Physica* (1954), **20**, 1065.

3) *Phys. Rev.* (1957), **108**, 1136, 1146.

4) 同上 (1956), **102**, 1686.

5) *J. Electron.* (1955), **1**, 152.

分析吸收曲线,就象对 Ge 和 Si 所作的分析那样(见 §7.2.3),外推曲线的陡峭部分,便得到图 11.1 中给出的值,而且至少能精确到 0.01 电子伏。 ΔE 的室温值为 0.165 电子伏。同 Ge 和 Si 一样, ΔE 随 T 的变化关系在 $T = 0$ 处是平方关系,对于较高的温度值,则变成线性关系。在 $T = 0$ 处 ΔE 值为 0.23 电子伏,而从线性部分得到的外推值为 $\Delta E = 0.25$ 电子伏,这与 Howarth 等从 n_i 随 T 的变化关系得到的值十分符合(见 §11.2.3)。Zwerdling 等从他们在 298°K 时的振荡磁吸收观测得到的 ΔE 值为 0.18 电子伏(见 §11.2.4),此值略高于将光吸收曲线外推所得到的值,不过直接外推有可能低估禁带宽度值。这一问题只有通过高分辨率的吸收测量和进行详细的分析才能解决。但是,这样的符合程度已足以提供进一步的证据,证明 $h\nu$ 值接近这个能量的主要跃迁是“竖直”跃迁,晶体动量只有很小的变化。只有是这样的跃迁,才能观察到强

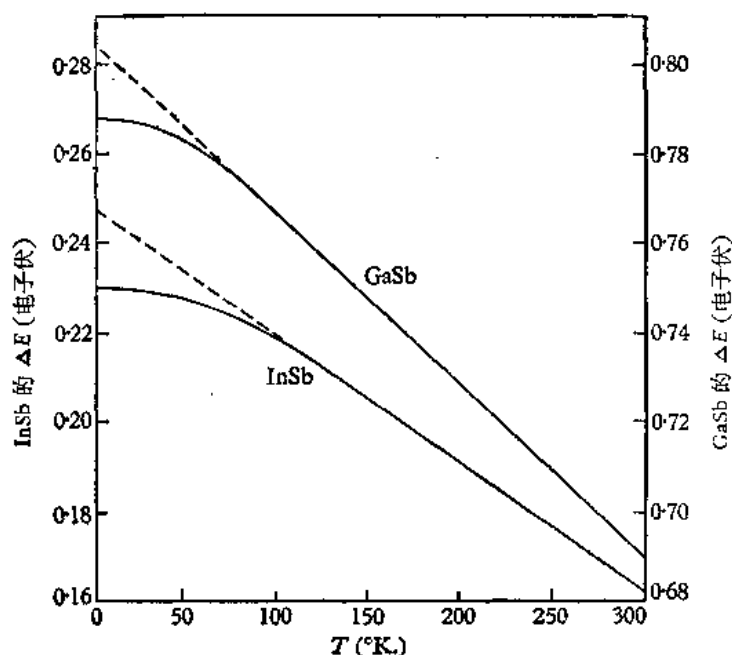


图 11.1 禁带宽度 ΔE 随温度的变化(根据 V. Roberts and J. E. Quarrington, *J. Electron.* (1955), 1, 152)

烈的振荡磁吸收效应。

11.2.7 少数载流子寿命

InSb 中少数载流子的寿命很短,以致通常的直接测量方法不能给出它们的数值,而必须应用间接方法,例如观测光电导电流和光磁电流的比值(见 §9.7)。这个方法已被 D. W. Goodwin¹⁾成功地加以应用,他研究了寿命随载流子浓度的变化(在室温下),以及寿命随温度的变化。在 290°K 时寿命 τ_n 和 τ_p 之间没有显著的差别,它们从对于最纯晶体的近 10^{-7} 秒变化到对于非本征范围的、多数载流子密度为 10^{17} 厘米⁻³ 的晶体的 5×10^{-9} 秒。无论是 n 型材料或 p 型材料,在室温附近寿命都随着温度的降低而很快地增大。对于 n 型材料,大约在 220°K 时这种增大开始变得缓慢,温度再降低时,寿命值便保持不变了,其值为数百毫微秒。对于 p 型材料,寿命大约在 220°K 时达到一极大值,然后很快地下降,在 130°K 达到极小值,其值为 10^{-9} 秒。若继续降低温度,寿命值又再上升,在 90°K 时大约上升到 5×10^{-8} 秒。G. K. Wertheim²⁾ 用范德格拉夫加速器产生的很短的电子脉冲轰击薄样品,测量了 InSb 中的寿命,他的结果与 Goodwin 得到的结果符合得很好,不过他沒有测量到足够低的温度以观察 p 型样品在低于 130°K 时寿命的上升。

许多作者用不同的高吸收系数值计算了 InSb 的辐射复合寿命 τ_r , 用这种方法得到的 τ_r 值的范围从 0.7 到 0.3 微秒。D. W. Goodwin 和 T. P. McLean³⁾ 以光磁效应得到的吸收数据为基础而给出的值似乎最为可靠。他们给出近本征材料的值为 0.36 微秒;对于多数载流子浓度为 10^{17} 厘米⁻³ 的材料,便降低到 0.1 微秒。P. T. Landsberg 和 T. S. Moss⁴⁾ 根据早期的吸收数据给出本征

1) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 137 (London Physical Society).

2) *Phys. Rev.* (1956), **104**, 662.

3) *Proc. Phys. Soc. B*(1956), **69**, 689.

4) 同上 (1956), **69**, 661.

材料的值为 0.6 微秒。T. S. Moss, T. Hawkins 和 S. D. Smith¹⁾报导过 InSb 中由复合引起的辐射现象,而 Landsberg 和 Moss (前引文献)分析了这些数据。他们的结论是,在室温下大约有 12% 的复合是由直接辐射引起的。由目前在优质晶体中得到的寿命(在室温下不超过 10^{-7} 秒)看来,这个数字似乎是偏高了。

11.2.8 杂质能级

对于化合价与两种成分中的任一种相差 1 的替代杂质所引起的杂质能级,简单的类氢模型是否是一个很好的近似,这一点还不象对于 Ge 和 Si 那样清楚。G. Rickayzen²⁾曾经从理论上讨论过这一问题,他的结论是,这种近似应有与 Ge 和 Si 大致相同的精确度。取介电常数为 16,类氢杂质的电离能 E_I 应该等于 $0.052 (m_e/m)$ 电子伏。对于接近导带的能级,若取 $m_c = 0.013m$, 则得 $E_I = 6.7 \times 10^{-4}$ 电子伏;对于接近价带的能级,若取 $m_v = 0.2m$, 则得 $E_I = 0.01$ 电子伏。Hrostowski 等在测量低温霍耳常数时,在 p 型材料中观察到数值为 0.007 电子伏的能级(见 §11.2.1); Boyle 和 Brailsford 观察到对应于 0.014 电子伏 (87 微米) 的吸收带(见 §11.2.4),在这两种情况中都还不知道是什么杂质。

已经知道 Cd 和 Zn 起受主杂质作用,常常被用来制备 p 型材料;而 Te 起施主杂质作用,被用来制备 n 型材料。但是我们发现,有关 InSb 中各种杂质性质的详细知识还是很少的。

11.2.9 晶体生长和提纯

InSb 是将两种成分熔在一起而制得的,这两种成分可以预先用区域提纯法和用挥发性成分的部分蒸发法加以纯化。然后,再将化合物进行区域提纯;在这个过程中必须小心,因为 In^* 是很容易挥发的,如果不小心,在这个过程中可能会损失大量的 In^* 。为

1) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 133 (London Physical Society).

2) *J. Electron.* (1955), 1, 122.

* 恐是 Sb 之误。——译者注

为了避免过多的损失,区域提纯通常在氩气氛中进行。J. van den Boomgaard, F. A. Kröger 和 H. J. Vink¹⁾ 对任何可分解的固体讨论了这一问题,而 K. F. Hulme 和 J. B. Mullin²⁾ 则讨论了 InSb 的这方面的问题。幸而 InSb 中过剩的 Sb 可以被区域提纯清除,因为它在固体中的溶解度比在液体中小得多,不然要想在固体中得到化学计量比的平衡将是非常困难的。并不是所有化合物都有这种特性,我们将看到,当过剩的成分不能被区域提纯清除时,清除组成成分之一的少量过剩物的问题将是不容易解决的。在许多实验室中,为了得到纯 InSb,已进行了许多工作。以现有的技术得到大约具有 10^{14} 厘米⁻³ 活性杂质(没有补偿)的样品是不成问题的,但是要杂质浓度再低于这个值就很难达到了。当观察到载流子浓度低于此值时,通常是由于施主和受主杂质相互补偿了的缘故。所有的贵金属都很容易用区域提纯清除,Zn, Cd, Te 等也可以用多次区域通过来清除。

InSb 单晶可以用切克劳斯基方法从熔态中用籽晶拉制,也可以用籽晶在水平的区域提纯装置中生长(见§10.1.14)。象 Ge 和 Si 一样,晶体的完整性可以用 X 射线和数腐蚀坑的数目来研究。R. L. Bell³⁾ 曾经叙述过 X 射线在这方面的应用,W. Bardsley 和 R. L. Bell⁴⁾ 研究过 InSb 上的腐蚀坑,他们介绍了用来抛光和弄圆材料的各种腐蚀剂的详细知识。

11.2.10 InSb 的其他性质

L. H. de Vaux 和 F. A. Pizzarello⁵⁾ 用声学方法在室温下测量了 InSb 的弹性常数,而 R. F. Potter⁶⁾ 则在很宽的温度范围内(77—700°K)作了测量。

1) *J. Electron.* (1955), **1**, 212.

2) *J. Electron. Control* (1956), **2**, 160.

3) 同上 (1957), **3**, 455.

4) 同上 (1957), **3**, 103.

5) *Phys. Rev.* (1956), **102**, 85.

6) 同上 (1956), **103**, 47.

D. K. Stevens 和 J. H. Crawford¹⁾ 测量了 65 到 650°K 之间的磁化率, 用这种方法, 他们得到了禁带宽度在 0°K 时的外推值为 0.262 电子伏, 与其他测量(见 §11.2.6)符合得很好, 他们导出的电子有效质量值(0.028 m)比通常采用的值(见 §11.2.5)略高一些。

E. H. Rhoderick²⁾, R. G. Shulman, B. J. Wyluda 和 D. W. McCall³⁾ 以及 R. G. Shulman, B. J. Wyluda 和 P. W. Anderson⁴⁾ 研究了 InSb 中的核磁共振, 晶体中应变引起的效应也已有人观察过, 应变的存在破坏了严格的立方对称性, 因而此效应可以作为研究对结晶完整性偏离的工具。

R. W. Keyes⁵⁾ 研究了压力对 InSb 电导率的影响(温度范围在 -78 到 300°C, 压力达到 1.2×10^4 千克/厘米²), 他发现, 禁带宽度随外加压力以 1.55×10^{-3} 电子伏/千克/厘米² 的速率增加, 空穴迁移率与压力无关, 但电子迁移率随压力增加而减小, D. Long⁶⁾ 也得到了类似的结果, F. P. Burns 和 A. A. Fleischer⁷⁾ 用静水压力和单轴应力得到了纯 InSb 的压阻系数和电阻系数, 这些结果与对于具有球形等能面的材料所预期的结果一致。

J. W. Cleland 和 J. H. Crawford⁸⁾ 研究了中子辐照对 InSb 的霍尔系数和电导率的影响, 慢中子引起的嬗变在晶格中引进 Sn 原子, 而快中子使 p 型材料转变为 n 型, 并且使迁移率减小。

Audrey D. Stuckes⁹⁾ 在 40—425°C 温度范围内测量了 InSb 的热导率, 发现 InSb 在此温度范围内表现了正常的行为, 室温热导

1) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 487.

2) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 147 (London Physical Society).

3) *Phys. Rev.* (1955), **100**, 692.

4) 同上 (1957), **107**, 953.

5) 同上 (1955), **99**, 490.

6) 同上 (1955), **99**, 388.

7) 同上 (1957), **107**, 1281.

8) 同上 (1955), **95**, 1117.

9) 同上 (1957), **107**, 427.

率值近似为17焦耳/米·度,并且随温度的增加而下降,在1000°K时其值小于8焦耳/米·度。这些结果同以前 G. Busch 和 M. Schneider¹⁾ 对 InSb 所作的导热率测量不一致,特别是,没有观察到 Busch 和 Schneider (见 §6.1) 所得到的那种由电子贡献所引起的反常上升。

11.3 其他 III-V 族化合物半导体

其他两种已经作为半导体研究过的 In 的 III-V 族化合物是 InAs 和 InP。现在已经积累了有关 InAs 的大量知识,虽然还没有得到可以与 InSb 已经达到的完整性和纯度相比的晶体。InP 极其活泼,是一种难以处理的物质。但是,大家对它很感兴趣,因为它是唯一报导过的具有晶体管作用的 III-V 族半导体,也就是说,在 InP 中已经观察到少数载流子的注入现象²⁾。已经研究过的这一类型的其他半导体是 Ga 的化合物 GaSb, GaAs, GaP 和 AlSb。

11.3.1 InAs, InP

InAs 的熔点是 940°C,它是使混合在一起两种元素在密封的石英管中化合而制成的。当温度接近熔点时化合物很快分解,这给晶体生长和提纯带来了困难。InAs 的制备方法已由 F. Gans, J. Lagrenaudie 和 P. Seguin³⁾ 论述过,用拉制技术生长单晶也已由 R. Gremmelmaier 和 H. Welker⁴⁾ 作过描述。O. G. Folberth 和 O. Madelung⁵⁾, O. G. Folberth 和 F. Oswald⁶⁾ 以及最近 T. C. Harman, H. L. Goering 和 A. C. Beer⁷⁾ 研究了 InAs 的电学性质。象 InSb 一样,InAs 也有很高的电子迁移率,已被引用的室温

1) *Physica* (1954), **20**, 1084.

2) H. Welker, *Physica* (1954), **20**, 893.

3) *C. R. Acad. Sci. Paris* (1953), **237**, 310.

4) *Z. Naturf.* (1956), **11a**, 420.

5) 同上 (1953), **8a**, 673.

6) 同上 (1954), **9a**, 1050.

7) *Phys. Rev.* (1956), **104**, 1562.

值为 3.0×10^4 厘米²/伏·秒的数量级。对于空穴,已引用的值只有 2.5×10^2 厘米²/伏·秒的数量级,不过这个数值还能增加,就象其他材料由于应用了质量较好的晶体迁移率得到增加一样。

F. Oswald¹⁾ 以及 F. Stern 和 R. M. Talley²⁾ 研究了光吸收,把 Oswald 得到的曲线加以外推,能够得到禁带宽度在 298°K 时近似为 0.28 电子伏,在 77°K 时为 0.38 电子伏。S. Zwerdling 等从振荡磁吸收得到 298°K 时的值为 0.36 电子伏(见 §11.2.5)。Folberth 等从 $T^{-3}n_i^2$ 随 T^{-1} 变化的关系得到热学禁带宽度为 0.47 电子伏,与光学值偏差很大;这可能是由于热生缺陷所致,就象在铅盐(PbS 等)中已观察到的那样(见 §11.6.1)。H. J. Hrostowski, G. H. Wheatley 和 W. F. Wood³⁾ 发现,在 n 型材料中吸收边界的位置随着电子浓度的增加有微小的移动。

J. R. Dixon⁴⁾ 研究了 InAs 中的光磁效应,他指出, n 型材料中的少数载流子寿命大约是 6×10^{-8} 秒(利用能够得到的最好的 n 型材料),而在 p 型材料中只有 5×10^{-10} 秒。由这些数值看来,有些作者引用的由光电导衰减和由 $p-n$ 结上的光生伏特所确定的寿命(有几微秒),由于有陷阱效应存在,而必须打一个折扣。

Te 和 Se 在 InAs 中起施主杂质作用,而 Cd 和 Zn 起受主杂质作用。E. Schillman⁵⁾ 研究了它们在单晶中的扩散。应用扩散可以在 InAs 中形成 $p-n$ 结。R. M. Talley 和 D. P. Enright⁶⁾ 研究了这种结的光生伏特效应。

从 S. Zwerdling 等的振荡磁吸收测量来导出有效质量(见 §11.2.5),是测量 InAs 有效质量的唯一的直接方法。假设有效质量是标量,便得到 $m_e = 0.03m$ 。但是,InAs 的能带结构到现在还没有确定。Chasmar 和 Stratton(见 §11.2.5)给出 500°K 时的 m_e

1) *Z. Naturf.* (1955), **10a**, 927.

2) *Phys. Rev.* (1957), **108**, 158.

3) 同上 (1954), **95**, 1683.

4) 同上 (1957), **107**, 374.

5) *Z. Naturf.* (1956), **11a**, 463, 472.

6) *Phys. Rev.* (1954), **95**, 1092.

值为 $0.0575m$, 在室温时降到 $0.035m$ 。关于空穴的有效质量, 可资利用的资料很少。温差电效应的测量给出 m_c/m_h 的值大约为 0.2, 由此可得 $m_h = 0.15m$ 。高达 $0.6m$ 的值已被引用过, 不过这些值通常与不正确的 m_c 值有关。现今我们能取的最好的估计值大概是 $m_h = 0.15m$, 不过, 这还应该保留地接受, 就象应该有保留地接受电子和空穴的有效质量是标量的结论一样。

InP 极其活泼, 所以很难制备。O. G. Folberth 和 H. Weiss¹⁾ 曾经描述过一种在封闭管中制备的方法, 他们还研究了霍尔系数和电导率。目前还没有大块的单晶可供利用, 有关这种材料的许多工作都是用多晶材料进行的。InP 的熔点是 1070°C , 稍高于 InAs 的。H. Welker²⁾ 研究了 InP 的电学性质和光学性质。 0°K 时热学禁带宽度的外推值为 1.34 电子伏, 光学禁带宽度的外推值为 1.42 电子伏, 室温下的光学禁带宽度值为 1.28 电子伏。至今已观察到的室温电子迁移率的最高值为 3.4×10^3 厘米²/伏·秒, 而空穴的只有 50 厘米²/伏·秒。能够得到很强的整流效应, 关于少数载流子的注入现象也已有过报导(见 §11.1)。

F. Oswald 和 H. Schade³⁾ 以及 F. Oswald⁴⁾ 研究了 InP 的光学性质, R. Braunstein⁵⁾ 报导过复合辐射现象。

11.3.2 GaSb, GaAs*, GaP

在 Ga 的 III-V 族化合物中, GaSb 被研究得最为广泛, GaSb

1) Z. Naturf. (1955), **10a**, 615.

2) J. Electron. (1955), **1**, 181.

3) Z. Naturf. (1954), **9a**, 611.

4) 同上 (1955), **10a**, 927.

5) Phys. Rev. (1955), **99**, 1892.

* 近年来由于对隧道二极管的研究, 尤其是自从 1962 年在 GaAs $p-n$ 结中发现光受激发射现象以来, 无论是关于 GaAs 的材料制备及基本性质或关于 $p-n$ 结光受激发射器的制备和特性的研究, 都有了迅速发展。关于微射器的到 1963 年底为止的综合评述可参看 $p-n$ Junction Laser, by G. Burns and M. I. Nathan, in Proc. IEEE, **52**, 770—795, 1964。关于 GaAs 材料的制备及基本性质的研究, 可参看, 例如, 1963, 1964 年“半导体快报”散见各期中的报导和论文。——译者注

的单晶可以从熔态拉制,经区域提纯以后得到的样品一般是 p 型,不过加进 Te 后便可以制得 n 型样品. GaSb 的电学性质已被许多作者研究过,这包括 H. Welker (参看 §11.1 中提到的评述文章,有丰富的参考文献), H. J. Hrostowski 和 M. Tanenbaum¹⁾, 以及 H. N. Leifer 和 W. C. Dunlap²⁾. 求得热学禁带宽度在 0°K 时的外推值为 0.80 电子伏,室温值为 0.70 电子伏. Roberts 和 Quarrington (见 §11.2.4) 作出了精确的光吸收测量,将他们的曲线的陡峭部分加以外推而得到的禁带宽度的光学值示于图 11.1. 室温值刚好稍低于 0.70 电子伏,与热学值符合得很好. 已经观察到电子迁移率达到 5×10^3 厘米²/伏·秒,空穴迁移率达到 1×10^3 厘米²/伏·秒. R. Braunstein (前引文献) 观察了复合辐射,不过它的最大值出现在能量为 0.625 电子伏的地方. 关于能带结构的情况还一无所知,而且至今还没有报导过有效质量的直接测量值.

GaAs 可用与 InAs 相似的方法制备. R. Gremmelmaier³⁾ 曾叙述过单晶的拉制, H. Welker 和他的同事 (见 §11.1) 以及 R. Barrier, F. A. Cunnell, J. T. Edmond 和 I. M. Ross⁴⁾ 研究了 GaAs 的电学性质,后一组作者还讨论了 GaAs 的制备. Hrostowski 和 Tanenbaum 也在研究 GaSb 的同时研究过这种化合物 (见前). F. Oswald 和 H. Schade⁵⁾ 研究了光学性质,光吸收数据是用分辨率不高的仪器得到的,比 Roberts 和 Quarrington 在 GaSb 工作中所用仪器的分辨率要低. 光学和热学禁带宽度符合得很好,室温值为 1.35 电子伏,线性外推到 0°K 时得到 1.5 电子伏. Braunstein 观察了复合辐射 (见前),但是它的最大值出现在 1.10 电子伏处,甚至与吸收边界不可能近似符合.

由于禁带宽度很大,所以只测量了高温迁移率. 在 700°C 时

-
- 1) *Physica* (1954), **20**, 1065.
 - 2) *Phys. Rev.* (1954), **95**, 51.
 - 3) *Z. Naturf.* (1956), **11a**, 511.
 - 4) *Physica* (1954), **20**, 1087.
 - 5) *Z. Naturf.* (1954), **9a**, 611.

电子迁移率为 1.1×10^3 厘米²/伏·秒。根据 $T^{-\frac{3}{2}}$ 变化关系,相应的室温值应该为 7×10^3 厘米²/伏·秒,而最大观测值只有 4×10^3 厘米²/伏·秒。由霍耳系数变号而决定的迁移率比值为 10, 对应于室温空穴迁移率 4×10^2 厘米²/伏·秒。

GaAs 是最靠近 Ge 的化合物,按照 Herman 的推测,我们可以期望能带结构与 Ge 相似(见 §11.1),但是没有可资利用的实验资料来肯定这一点,而且有效质量的直接测量也还没有进行。用 GaAs 可以做出很好的 p - n 结。这种结的光生伏特效应已被研究过,并且有人提出用这种结来做光电发生器(见 §12.5)。

GaP 实际上不是一种正常的半导体, 0°K 时的禁带宽度为 2.4 电子伏, 室温时为 2.25 电子伏。它形成桔红色的透明晶体。在前面引用过的 H. Welker 的那篇评述文章中,他简要地讨论过 GaP 的性质,而在另一篇论文¹⁾中,又作了更全面的讨论。所测得的电导率一般是 p 型的,但加进 S 可制得 n 型样品。

11.3.3 AlSb

AlSb 是作为半导体研究过的唯一的 Al 的 III-V 族化合物。AlP 和 AlAs 都很难制备,易碎而且不稳定。AlSb 在空气中也不稳定,因为它缓慢地与氧作用。H. Welker 和他的同事研究了这种物质(见 §11.1)。R. F. Blunt, H. P. R. Frederikse, J. H. Becker 和 W. R. Hosler²⁾ 以及 W. Sasaki, N. Sakamoto 和 M. Kuno³⁾ 叙述过 AlSb 的制备方法。H. A. Schell⁴⁾ 讨论过这种化合物的区域提纯。AlSb 的单晶已经拉出,而且常常得到的是 p 型;加进 Te 后能得到 n 型材料。低温载流子浓度大约为 10^{15} 厘米⁻³ 的样品已经制得。尽管如此,AlSb 的作为半导体的基本性质还是了解得不多。热学禁带宽度外推到 0°K 时的值为 1.60 电子伏,室温下为

1) *J. Electron.* (1955), **1**, 181.

2) *Phys. Rev.* (1954), **96**, 578.

3) *J. Phys. Soc. Japan* (1954), **9**, 650.

4) *Z. Metallk.* (1956), **46**, 58.

1.52 电子伏。用可利用的样品得到的基本吸收边界还不是很确定的，所以还不能给出精确的光学禁带宽度值。还没有利用对杂质散射的分析对迁移率进行精确测量，通常所用的空穴和电子的迁移率值大约都是 2×10^2 厘米²/伏·秒。

11.3.4 III-V 族半导体的合金

上述半导体的许多合金，就两种化合物的合金来说，已制备成功和加以研究过。这些合金通常有一种共同的元素，例如，InSb 和 GaSb，GaAs 和 GaP 等等。对于浓度较小的一种组分来说，许多性质都随少量组分的浓度作线性变化。例如，倘若少量组分有较大的禁带宽度，则禁带宽度随浓度的增加而线性地改变。禁带宽度随浓度变化的速率一般在整个浓度范围内都是线性的，但通常在两个极端有不同的值。速率的突然变化发生在两种组分的相对浓度为某一特定值的地方，例如，O. G. Folberth¹⁾ 研究了 GaAs 和 GaP 的混合晶体，当成分比值为 47 份 GaAs 和 53 份 GaP 时， ΔE 与浓度的关系曲线的斜率有一十分显著的变化。Folberth 也研究过许多其他合金，其中有些表现了类似的变化。斜率的这种变化可能就象对于 Si-Ge 合金那样(见 §10.1.15)，标志着能带结构的变化。(关于合金方面的许多其他参考文献，值得查阅 §11.1 中引用过的 Welker 以及 Pincherle 和 Radcliffe 的评述文章。)

11.3.5 III-V 族半导体性质的总结

为了比较起见，我们将前面几节讨论的 III-V 族半导体的某些性质收集在一起。表 11.2 中罗列了从一些有关论文中搜集来的各种性质。为了进行比较，表中也将 Ge 和 Si 的某些数值列入了。除了本书中所给出的参考文献之外，在 Welker 以及 Pincherle 和 Radcliffe 的两篇评论中(见 §11.1)还能找到许多参考文献；在后一篇评论中，为了方便起见，参考文献是按每一种材料分类的。

1) Z. Naturf. (1955), 10a, 502.

表 11.2 III-V 族半导体的性质

	ΔE_0 热学外推值 (电子伏)	ΔE (0°K) 光学值 (电子伏)	ΔE (290°K) 热学值 (电子伏)	ΔE (290°K) 光学值 (电子伏)	μ_c (290°K) (10^3 厘米 ² /伏·秒)	μ_h (290°K) (10^3 厘米 ² /伏·秒)	熔 点 (°C)	折射率	单位立方 体边长 (10^{-8} 厘米)
InSb	0.255	0.25	0.18	0.165	70	1.0	525	4.1	6.48
InAs	(0.47)	—	—	0.28	30	0.25	940	3.2	6.06
InP	1.34	(1.42)	1.20	1.28	3.4	0.05	1070	3.0	5.86
GaSb	0.8	0.785	0.7	0.7	5.0	1.0	705	3.7	6.09
GaAs	1.5	—	1.35	1.35	(7.0)	(0.4)	1240	3.2	5.63
GaP	2.4	—	—	2.25	—	0.017	1350	2.9	5.44
AlSb	1.60	—	1.32	—	(0.2)	(0.2)	1050	3.0	6.10
Ge	0.785	0.746	0.70	0.665	3.8	1.8	937	4.0	5.62
Si	1.21	1.165	1.15	1.12	1.45	0.5	1420	3.4	5.43

(括弧内为不很肯定的值)

11.4 其他金属间化合物半导体

还有许多其他族的金属间化合物具有半导体特性。除了少数例外，这些化合物都还没有详细加以研究过。除了禁带宽度的估计值和某些情况下迁移率的近似值之外，我们对它们的性质了解得很少。这类化合物是相当多的，例如有I-V族化合物(如 Cs_3Sb)，II-IV族化合物(如 Mg_2Sn)，以及II-V族化合物(如 ZnSb)。此外还有一些三元化合物也受到了一定的重视。在Pincherle和Radcliffe以及Saker和Cunnell的评述文章中(我们已在§11.1中引用过)列举了许多这类化合物。另外，E. Mooser和W. B. Pearson¹⁾也列举了很多半导体化合物，而且他们还给出了一定的键合标准，根据这种标准可以估计某种化合物是不是半导体。我们将只讨论极少几种典型例子以说明它们的性质。

11.4.1 I-V族化合物半导体

由周期表第I族和第V族元素形成的许多二元化合物表现出有半导体特性，其中有： KSb ， K_3Sb ， CsSb ， Cs_3Sb ， Li_3Sb 。它们似乎都有范围在0.5到0.8电子伏的禁带宽度，关于它们的电子迁移率和空穴迁移率的知识是很少的。对于 Cs_3Sb ，引用过的电子迁移率大约为 5×10^2 厘米²/伏·秒，空穴迁移率的数量级为10厘米²/伏·秒。这些化合物主要用来做光阴极，因此对它们进行的大部分研究都与它们的光电性质有关。

11.4.2 II-IV族化合物半导体

Mg 和 Ca 同 Ge ， Si ， Sn 及 Pb 的一些化合物表现出有半导体特性。这类化合物中研究得最为广泛的是 Mg_2Sn ，不过，几年来，苏联的B. I. Boltaks²⁾和他的同事研究了许多这类化合物，R. F.

1) *Phys. Rev.* (1956), **101**, 492; *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 65 (London Physical Society).

2) *C. R. Acad. Sci. U.R.S.S.* (1949), **64**, 487, 653; 也可参看 B. I. Boltaks and V. P. Zhuse, *Izv. Akad. Nauk* (1952), **16**, 155.

Blunt, H. P. R. Frederikse 和 W. R. Hosler¹⁾ 以及 W. D. Lawson, S. Nielsen, E. H. Putley 和 V. Roberts²⁾ 观测过 Mg_2Sn 的电学性质和光学性质, 在第二篇文章中还详细地讨论了这种材料的制备和区域提纯, 材料的制备和提纯是用石墨坩埚在氩气氛中进行的, 熔点是 778°C . 大块的单晶没有长成, 但是, 把区域提纯过的锭条缓慢冷却, 能得到大到足以满足实验要求的晶体. Mg_2Sn 结晶成一种称做反萤石结构的立方结构, 晶格间距为 $(6.762 \pm 0.002) \times 10^{-8}$ 厘米. 在干燥空气中它很稳定, 但会与潮湿空气作用, 因此暴露在大气中的样品会产生一层电导很高的表面, 在测量电导率或霍耳系数时, 必须借腐蚀清除这层表面.

Boltaks 的早期工作表明, 外推到 0°K 时的热学禁带宽度 ΔE_0 为 0.20 电子伏, 但最近的工作给出的值为 0.25—0.26 电子伏(从电导率对数与 $1/T$ 的图形算出). 如果应用霍耳系数测量, Blunt 等和 Lawson 等得到 ΔE_0 的值为 0.33—0.34 电子伏. 此外, Lawson 等发现, 迁移率服从 $T^{-5/2}$ 规律. 如果电导率的变化关系中包含这个规律, 那么便得到 ΔE_0 的值为 0.33 电子伏. Blunt 等给出 $T^{-2.2}$ 的迁移率变化关系, 但在室温下他们给出 $\mu_e = 320$ 厘米²/伏·秒, $\mu_h = 260$ 厘米²/伏·秒. Lawson 给出的室温本征载流子浓度为 $n_i = (2.76 \pm 0.51) \times 10^{17}$ 厘米⁻³.

光吸收曲线并不十分陡峭, 借助外推不能得到精确的禁带宽度值. Lawson 等试图用间接跃迁分析他们的曲线, 但他们发现, 不可能有简单的解释. 但是, 他们得出结论: 有强有力的证据表明, 导带和价带没有在不同的 k 值处的极小值和极大值, 因而吸收边界是由间接跃迁引起的. 当波长大于 4.5 微米时光电导开始很快下降.

H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler 和 D. E. Roberts³⁾ 将霍耳系数和电导率的测量推广到低温 ($80-2^\circ\text{K}$), 他们发现了反常

1) *Phys. Rev.* (1955), **100**, 663.

2) *J. Electron.* (1955), **1**, 203.

3) *Phys. Rev.* (1956), **103**, 67.

效应。这种反常效应被归因于表面层电导，而不是由通常的杂质带电导引起的。

Boltaks 还研究过化合物 Mg_2Si 和 Mg_2Ge (前引文献)，它们主要是多晶形式；U. Winkler¹⁾ 也研究过多晶形式的 Mg_2Si 和 Mg_2Ge 。最近，R. G. Morris, R. D. Redin 和 G. C. Danielson²⁾ 制备出 Mg_2Si 单晶，而 R. D. Redin, R. G. Morris 和 G. C. Danielson³⁾ 制备出 Mg_2Ge 单晶。晶体是通过在石墨坩埚中从一端缓慢地冷却熔体而长成的。用这些晶体在 1000 到 80°K 温度范围内测量了霍尔系数和电导率。长成的晶体是 n 型的，掺入 Ag 可制成 p 型。霍尔系数表现了正常的行为，在高温下是负值。对于 Mg_2Si ，外推到 $T = 0^\circ K$ 的禁带宽度值为 0.78 电子伏；对于 Mg_2Ge ，则为 0.69 电子伏。 Mg_2Si 的电子迁移率随 $T^{-\alpha}$ 变化，其中 α 在 1.9 到 2.9 之间；而对于 Mg_2Ge ， $\alpha = 2.0$ (在有限的温度范围内)。曾发现 Mg_2Si 的 μ_n 的室温值为 350 厘米²/伏·秒，而 Mg_2Ge 的则为 250 厘米²/伏·秒。 Mg_2Si 的迁移率比值为 4.5 到 5，而 Mg_2Ge 的迁移率比值随温度变化。由于有一些不可逆效应的迹象存在 (尤其是在 Mg_2Si 中)，而且鉴于对于化合物半导体用 $\ln R-T^{-1}$ 和 $\ln \sigma-T^{-1}$ 曲线的斜率来确定 ΔE 有很多困难 (见 §11.6.2)，所以很希望对于这些半导体的 ΔE 能有精确的光学测量。

G. Busch, P. Junod, U. Katz 和 U. Winkler⁴⁾ 研究过一些钙的化合物，它们是 Ca_2Si , Ca_2Sn , Ca_2Pb ；在室温下，它们的禁带宽度似乎分别为 1.9, 0.9, 0.4—0.5 电子伏。化合物 Mg_2Pb 有人说它是金属型的。

11.4.3 II-V 族化合物半导体

E. Justi 和 G. Lautz⁵⁾ 以及 G. Busch 和 U. Winkler⁶⁾ 研究

1) *Helv. Phys. Acta* (1955), **28**, 633.

2) *Phys. Rev.* (1958), **109**, 1909.

3) 同上 (1958), **109**, 1916.

4) *Helv. Phys. Acta* (1954), **27**, 193.

5) *Z. Naturf.* (1952), **7a**, 191, 602.

6) *Helv. Phys. Acta* (1953), **26**, 395.

过化合物 ZnSb 和 CdSb , 它们的禁带宽度分别为 0.56 和 0.48 电子伏, 都是 p 型, ZnSb 的空穴迁移率等于 300 厘米²/伏·秒, CdSb 的空穴迁移率还不确定, 大概在 300—700 厘米²/伏·秒范围内, 其他已经制成的 II-V 族半导体有 Mg_3Sb_2 , Zn_3As_2 , Cd_3As_2 , 它们的禁带宽度在 0.9—0.5 电子伏的范围内, Pincherle 和 Radcliffe 列举了这一类型的许多其他的化合物(见 §11.1)。

11.5 极性化合物半导体

主要有两类极性化合物是半导体: 第一类是硫化物、硒化物和碲化物; 第二类是氧化物。两类都不是纯离子晶体(见 §3.2), 但第一类似乎比第二类有更强的离子特性。就半导体性质来看, 第一类中最重要的化合物是铅的化合物 PbS , PbSe , PbTe , 它们是典型的半导体, 并且已被广泛地研究过。这类材料的性质已为 R. A. Smith¹⁾ 详细论述过。已经广泛研究过的另一类材料包括 CdS , CdSe , CdTe ; 它们都是磷光材料, 有很大的禁带宽度, 几乎不能看成是典型的半导体。化合物 Bi_2Te_3 能用于致冷器, 所以它已被广泛地研究过; A. Φ. 约飞²⁾ 较详细地论述过它的性质。此外, 还有许多以 S, Se 和 Te 为组分的其他二元、三元和四元半导体。

氧化物半导体可粗略地分为三类。BaO 这一类已被用于真空管阴极, 通常有很大的禁带宽度; Ca_2O 这一类, 由于它们有整流效应而被加以研究; 金属氧化物这一类是由化合价不同的金属离子形成的, 被 E. J. W. Verwey³⁾ 和他的同事作了广泛的研究。我们将依次讨论这几种类型。

1) *Advances in Physics* (Phil. Mag. Supplement) (1953), 2, 321.

2) *Semiconductor Thermoelements and Semiconductor Cooling* (Infosearch, London, 1957).

3) *Semiconductor Materials*, p. 51 (*Report of Reading Semiconductor Conference*, 1950) (Butterworth, 1951). 也可参看 J. H. de Boer and E. J. W. Verwey, *Proc. Phys. Soc.* (1957), 49 (Supplement), 59.

11.6 PbS, PbSe, PbTe

三种铅化物 PbS, PbSe 和 PbTe 都是禁带宽度很小的半导体,它们之所以被广泛研究,主要因为它们有显著的红外光电导;然而,它们毕竟是人们最感兴趣的材料,因为它们是最了解得最多的极性化合物半导体。把它们的性质和 III-V 族半导体(如 InSb)以及 IV 族半导体作一番比较是很有益的。在这些化合物中,铅表现二价离子的行为,所以它们可以归为 II-VI 族半导体这一类。我们在 §3.2.3 中已经看到,它们的键合并不完全离子性的,而只是在键合中有很强的离子特征。如果不是这样,则我们可以期望它们会象 III-V 族半导体那样形成具有闪锌矿结构的晶体;对于 PbS 来说,此结构就是由 Pb^{2+} 和 S^{2-} 离子构成。然而, PbS 的晶体结构是面心立方型,就象碱金属卤化物(如 NaCl)一样,组成晶体的离子是 Pb^{2+} , S^{2-} (见 §3.2.3)。PbS, PbSe, PbTe 的单位立方体边长分别为 5.9×10^{-8} 厘米, 6.14×10^{-8} 厘米, 6.45×10^{-8} 厘米。

对于这些材料,特别是对于以天然方铅矿形式出现的 PbS,人们已进行了很长时间的的工作; PbS 是首批被认为是半导体的材料之一(见 §1.1)。就 PbS 来说,早期工作都是用天然晶体或粉末样品进行的;虽然也得到过少数很纯的天然晶体样品,但是通常它们总是有很多杂质。对于 PbSe 和 PbTe,工作中利用的是粉末或微晶材料。通过 L. Eisenmann¹⁾ 和 H. Hintenberger²⁾ 的工作,已确定了 PbS 和 PbTe 的主要性质,即它们是禁带宽度分别大约为 0.3 和 0.2 电子伏的半导体,具有中等的电子和空穴迁移率。这些作者测量了电导率、霍耳常数和温差电动势率,并且指出,这些半导体可以是 n 型的也可以是 p 型的;而且,通过适当的处理能够使它们由一种导电类型变成另一种导电类型。在真空中加热 p 型 PbTe,可使它转变成 n 型;在 Te 蒸汽或 O_2 中加热 n 型材料,又可使它转变成 p 型。

1) *Ann. Phys. Lpz.* (1940), **38**, 121.

2) *Z. Phys.* (1942), **119**, 1.

由于发现了这些材料有显著的光电导性质,所以在 1940 到 1950 年期间,用蒸发薄膜对这些材料进行了大量的工作,将这些蒸发薄膜放在不同气氛中进行热处理,很容易将 n 型转变成 p 型。这些薄膜是多晶体,因此它们的性质与各个晶粒的表面性质以及晶粒之间的接触形式有很大关系。在把高频交变电流测量和直流电流测量作一比较时,它们所表现的完全不同的行为便证明了上述结论;例如 R. P. Chasmar¹⁾ 以及 B. T. Kolomiets²⁾ 的测量就证明了这一结论。蒸发薄膜的工作给出了大量的有关薄膜性质的知识,从而导致了制造优良红外探测器工作的发展。但是,这些工作对于这些材料的作为半导体的基本性质的知识却增添得很少。实际上,由于晶粒间势垒所起的作用不十分清楚,所以引起了很多混淆。R. A. Smith³⁾ 曾对迄至 1952 年的工作作过十分详细的评述,我们打算进一步讨论它。从那时起,许多作者都讨论了蒸发薄膜的性质,特别是它们的光电导。例如, J. N. Humphrey 和 R. L. Petritz⁴⁾, J. N. Humphrey 和 W. W. Scanlon⁵⁾ 以及 C. Wood⁶⁾ 最近研究了 PbSe 薄膜; F. L. Lummis 和 R. L. Petritz⁷⁾ 以及 G. W. Mahlman⁸⁾ 研究了 PbS 薄膜; S. J. Silverman 和 H. Levinstein⁹⁾ 以及 H. Levinstein¹⁰⁾ 研究了 PbTe 薄膜。R. H. Harada 和 H. T. Minden¹¹⁾ 研究了氧对 PbS 薄膜的影响; R. H. Jones¹²⁾

1) *Nature, Lond.* (1948), **161**, 281.

2) *J. Tech. Phys., Moscow* (1948), **18**, 1456.

3) *Semiconductor Materials*, p. 198 (Report of Reading Semiconductor Conference, 1950) (Butterworth, 1951); *Advances in Physics (Phil. Mag. Supplement)* (1953), **2**, 321.

4) *Phys. Rev.* (1957), **105**, 1736.

5) 同上 (1957), **105**, 469.

6) *Proc. Phys. Soc. B* (1956), **69**, 613.

7) *Phys. Rev.* (1957), **105**, 502.

8) 同上 (1956), **103**, 1619.

9) 同上 (1954), **94**, 871.

10) *Proceedings of Atlantic City Photoconductivity Conference*, p. 601 (John Wiley and Sons; Chapman and Hall, 1956).

11) *Phys. Rev.* (1956), **102**, 1258.

12) *Proc. Phys. Soc. B* (1957), **70**, 704.

研究了氧对 PbSe 薄膜的影响。这些实验表明,氧可以扩散到材料中,也可以在真空中加热而被抽出。加入氧的效应是使 n 型材料变成 p 型,因此氧产生受主中心。这些中心的性质还没有精确确定,不过,好象是 O^{2-} 离子占据了 S^{2-} 离子正常占据的位置,并且产生阳离子空位,这些空位起浅受主中心的作用(见 §11.6)。R. Broudy 和 H. Levinstein¹⁾ 进一步讨论过 PbTe 薄膜的高频特性。

W. D. Lawson²⁾ 在 1951 年培养成人造 PbTe 单晶,以后又培养成 PbS 和 PbSe 单晶,这使得对这些材料的研究向前迈进了一大步。在这些晶体能制成以后, PbTe 和 PbSe 可以用单晶形式的样品来研究,并且在完整性和纯度方面比所用的大部分 PbS 样品得到了更大的改善。这些晶体现在已在许多实验室中被培养和被研究。我们在以下几节将只限于讨论单晶的性质。关于这些材料迄至 1953 年的工作已由 R. A. Smith (前引文献)作了评述。

11.6.1 晶体生长方法

Lawson (前引文献)所应用的晶体生长方法叫做布里基曼 (Bridgman) 或斯托克巴格 (Stockbarger) 方法,这种方法已广泛地用来生长碱金属卤化物的大块单晶。材料盛在密封的坩埚里,坩埚底通常是尖的。材料随坩埚很慢地下降,通过两个炉子。上炉的温度比熔点稍高,下炉的温度比熔点稍低。结晶从坩埚的最低点开始,如果条件适当,就形成单晶。这种仪器的示意图表示在图 11.2 中。曾发现,尽管加入了过剩的 Pb,但 PbTe 晶体结果总是 p 型,过剩的 Pb 在生长期间被除去了。Lawson 发现,这是由于材料中存在着氧,常常形成了化合物。在熔化前用氩仔细还原以后,结果发现 n 型或 p 型晶体都能随意生长: Te 过剩长出 p 型晶体, Pb 过剩长出 n 型晶体。只有应用这种改进过的工艺,用这种方法来生长 PbS 和 PbSe 单晶才是可能的。由此看来,在所有这三种材料的单晶中,过剩 Pb 肯定起施主杂质作用, S, Se, Te 分别在 PbS,

1) *Phys. Rev.* (1954), **94**, 285, 290.

2) *J. Appl. Phys.* (1951), **22**, 1444; 同前(1952), **23**, 495.

PbSe, PbTe 中起受主杂质作用, 氧在所有这三种物质中也起受主杂质作用。正如我们已经看到的那样, 这些结果也已经用微晶材料得到, 不过关于氧的作用还有些怀疑, 因为已经知道在微晶上会产生氧化物表层。

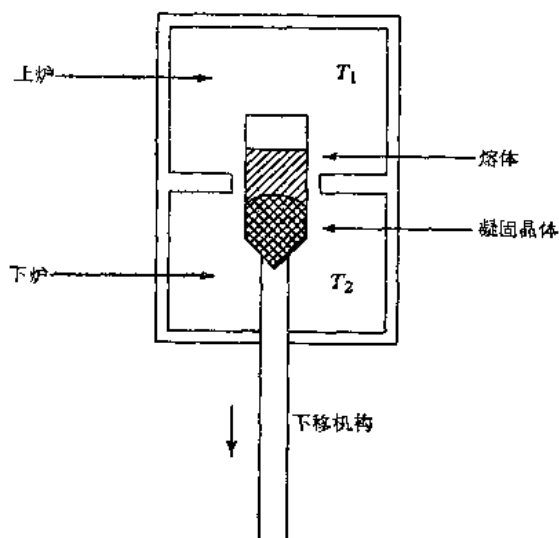


图 11.2 用来生长 PbS, PbSe, PbTe 晶体的仪器的示意图
(根据 W. D. Lawson, *J. Appl. Phys.* (1951), 22, 1444)

用上述方法生长晶体的主要困难是, 在冷却和从坩埚中取出晶体时晶体会发生严重的应变。切克劳斯基方法(见 §10.1.14)可避免这一困难。但是, 因为这些化合物在接近熔点时会很快地分解, 所以这种方法至今还没有成功地用来生产单晶。PbSe 单晶可用汽相方法生长, 控制 Se 的蒸汽压就可以控制成分¹⁾。就纯度和晶体完整性来看, 这些晶体比用布里基曼方法生长出来的晶体要优良。

在生产这些材料的合乎要求的晶体(室温下具有近本征电导)时, 主要的困难是: 除了清除其他杂质外, 还要求两种组份之间有

1) 私人通信, A. C. Prior.

严格的平衡, 因为任何一种组份的过剩都会产生激活能很小的施主或受主中心, 当温度降得很低时, 非本征范围的霍耳系数仍然不变, 这就证明了激活能是很小的。

11.6.2 霍耳系数和电导率

PbS 的霍耳系数 R 和电导率 σ 的早期测量是用压缩的粉末样品和天然的方铅矿晶体进行的。由 R 和 σ 随温度增加的速率而确定的禁带宽度变化很大, 得到的数值在 0.1 到 1.0 电子伏之间, 虽然在某些情况下也得到过大约 0.3 电子伏的值 (现在认为它是近似正确的), 这使得人们对于 ΔE 的真实值很有怀疑。对于 PbTe, 得到的也是一些变化不定的结果。E. H. Putley¹⁾ 用 W. D. Lawson (前引文献) 制备的单晶对霍耳系数和电导率进行了一系列广泛的测量, 这些晶体所表现的行为最初曾认为与元素半导体类似。在低温下霍耳系数是常数, 并且随样品的不同而不同, 这表明非本征载流子浓度有变化。正霍耳系数和负霍耳系数分别对应于过剩受主浓度和过剩施主浓度。当温度上升时, n 型样品的霍耳系数仍然为负, 而大部分 p 型样品的霍耳系数要发生一次变号, 在高温时变成负号。当温度大约在 500 到 1000°K 之间时, 每条 $\ln(RT^{\frac{3}{2}})$ 或 $\ln\sigma$ 对 $1/T$ 的曲线都趋近于同一条线, 此线通常称为“本征线”(见 §9.2)。在这种情况下, 仅能观察到近似的直线, 它给出 PbS, PbSe 和 PbTe 的禁带宽度 ΔE 的值分别为 1.17, 0.5 和 0.63 电子伏。以前对于多晶样品曾观察到一些这种数量级的值, 但被认为可能是晶粒间势垒的结果。这些值比由光吸收长波限测量所预期的值 (见 §11.6) 要大得多, 因此不能再归结为势垒的作用。R. A. Smith²⁾ 曾指出, 如果把 $\ln\sigma$ 和 $\ln(RT^{\frac{3}{2}})$ 对 $1/T$ 的曲线的弯曲解释为 ΔE 随 T 作非线性变化, 那么这些较高的值就能大大降低, 但还不能完全与光学测量符合。因此得出结论, 通常的“斜率”分析方法在这种情况下是不适用的 (见 §9.2)。不假设迁移率比值 b 是常数或者

1) *Proc. Phys. Soc. B*(1951), **65**, 388, 736, 992.

2) *Physica* (1954), **20**, 910.

施主或受主浓度是常数的各种分析方法已被用来解决这一问题。已有大量证据表明, b 随温度变化, 在低温时 b 是 1.4, 当温度在 300°C 以上时, b 大约变成为 2。另外还发现, 如果电子超过空穴的量($n - p$)按下式变化, 那末便能解释测量结果:

$$(n - p) = A \exp[-eV/kT], \quad (2)$$

其中 $A = 10^{20} - 10^{22}$ 厘米 $^{-3}$, 并且对于 PbS, $V = 0.55$ 电子伏; 对于 PbSe 和 PbTe, $V = 0.8$ 电子伏。这似乎表明, 随着温度的升高, 热产生的施主比本征电子-空穴对还要多。这些施主是基本材料的特征, 它们的数目与杂质浓度没有任何关系, 所以 $\ln(RT^{\frac{3}{2}})$ 和 $\ln\sigma$ 对 $1/T$ 的曲线就代表了材料的特征; 因此, 在某种意义上可以说曲线是“本征的”, 但是这不同于在半导体术语中通常采用这个词时的含义。

Putley 已观察到, 当样品加热到 800°K 以上的温度时, 施主和受主浓度能够不可逆地变化。W. W. Scanlon¹⁾ 曾经对一些较纯的天然方铅矿晶体作过霍耳常数和电导率的测量, 为了解释在 500°K 以上时他所观察到的显著的不可逆效应, 他也认为温度在 500°K 以上时会有热生施主出现。在一组精巧的实验中, R. F. Brebrick 和 W. W. Scanlon²⁾ 令人信服地证明了这一点, 并且指出, 当温度低于 500°K 时, 这种效应完全不会在 PbS 中发生。在大部分天然晶体中, 载流子浓度太高, 以致在低于 500°K 的温度范围内不能观察到足够大的本征电导, 因而不能得到 ΔE 值。可是, Brebrick 和 Scanlon 在硫蒸汽中加热 n 型方铅矿晶体, 把硫扩散到晶体中, 使施主和受主浓度正好平衡, 得到了室温下的近本征材料。观察如此获得的 $p-n$ 结位置, 便可确定 S 在 PbS 中的扩散速率; 如果硫蒸汽压对应于 123°C , 晶体保持在 550°C , 得到相应的速率为 10 小时渗入 1 毫米。S 在 PbS 中的扩散常数, 在 550°C 时估计等于 2×10^{-6} 厘米 ^{2} /秒。

1) *Phys. Rev.* (1953), **92**, 1573; 也可参看 W. W. Scanlon and R. F. Brebrick, *Physica* (1954), **20**, 1090.

2) *Phys. Rev.* (1954), **96**, 598.

Brebrick 和 Scanlon 利用由这种方法制备的晶体在 500 到 90°K 的温度范围内作了霍耳常数和电导率的测量, 样品具有本征载流子浓度 10^{16} 到 10^{19} 厘米⁻³。从这些实验他们导出外推到 0°K 时的禁带宽度值为 0.37 电子伏, 比从 Putley 的高温测量所导出的值能更好地符合光学值, 不过仍然比由光吸收或光电导推出的值高一些(见 §11.6.3)。

毫无疑问, 由 Putley 的测量得到的 PbSe 和 PbTe 的 ΔE 值也是太高。遗憾的是, 由于一些现在还不清楚的原因, 把 S 扩散到人造 PbS 晶体中的尝试没有完全成功, 把 Se 扩散到 PbSe 中和把 Te 扩散到 PbTe 中也是这样。K. Shogenji 和 S. Uchiyama¹⁾ 发现, 在空气中加热能使 *p* 型 PbTe 晶体的电阻率增加, 这被认为是由于 Te 的蒸发所致。禁带宽度外推到 0°K 时的值为 0.3 电子伏, 这比 Putley 的值小得多, 不过仍然比光学值高一些(见 §11.6.3)。

11.6.3 电子和空穴的迁移率

Putley (前引文献) 发现所有这三种物质的电子迁移率在很宽的温度范围内(大约从 100—800°K) 都遵从以下形式的公式:

$$\mu_e = A_e (T/300)^{-5/2}, \quad (3)$$

其中 A_e 是常数。对于 PbS, 上式已由 R. L. Petritz 和 W. W. Scanlon²⁾ 用 Brebrick 和 Scanlon (前引文献) 制备的晶体完全证实; 对于 PbTe, 也为 Shogenji 和 Uchiyama (前引文献) 所证实。 A_e 的值随样品不同略有变化, 但是与施主和受主浓度没有显著的关系。因此我们得出结论: 杂质散射是不重要的, A_e 的变化是由于晶格完整性的不同, 也就是说, 是由于位错或其他不完整性的散射所致。已经知道, 人造晶体有很大的应变, 这是由其生长方法决定的(见 §11.6)。从 Putley 的测量算出, 且为 R. A. Smith (前引文献) 所引用的人造晶体的 A_e 值示如下表(给出了平均值和最大值)。

当温度大约低于 300°K 时, 也发现空穴迁移率遵从 $T^{-5/2}$ 规

1) *J. Phys. Soc. Japan* (1957), **12**, 252.

2) *Phys. Rev.* (1955), **97**, 1620.

	A_c (平均值) (厘米 ² /伏·秒)	A_c (最大值) (厘米 ² /伏·秒)	$b(T < 300^\circ\text{K})$
PbS	600	640	1.4—1.7
PbSe	900	1400	1.2—1.4
PbTe	1700	2100	1.2—1.5

律, 如上所述, 迁移率比值 b 随样品不同多少有些变化. 在高温下, 当温度上升时空穴迁移率减小得较快, 因此给出较高的 b 值. b 的显著增加似乎从 $T \approx 400^\circ\text{K}$ 时开始, 对于 PbS 和 PbSe 大约上升到 1.9, 对于 PbTe 大约上升到 2.3.

Petriz 和 Scanlon (前引文献) 试图用声学模式和光学模式的联合散射来解释迁移率随温度的变化, 这在高温范围一般是成功的, 但是在低温范围却不行. 而且, 为了两者符合, 需要晶格振动的特征温度比由比热测量给出的值高很多 (见 §11.6.8). Shogenji 和 Uchiyama 在试图解释他们在 PbTe 中所发现的变化时, 遇到了类似的困难. 因此我们不得不得出这样的结论: $T^{-\frac{1}{2}}$ 规律至今还没有得到满意的理论解释; 当我们想起 Ge 和 Si 的类似规律也还没有能得到满意的说明时, 我们对此就不会感到奇怪了; 但这也可能是由于谷间散射的影响. 因为至今还不详细了解这些铅化合物的能带结构, 所以虽然有了“多谷”结构的理论证据, 但对谷间散射效应还不能以任何精确程度加以估计 (见 §11.6.5).

11.6.4 光学性质

D. G. Avery¹⁾ 在 0.5—3.5 微米波长范围内测量了所有这三种材料的折射率, 他还在此波长范围内得到了吸收指数 k 的值. 当波长大于 3 微米时, PbS 的折射率似乎没有多少变化; 而当波长大于 5 微米时, PbSe 和 PbTe 的折射率似乎也没有多少变化. 波长为 3 微米时 PbS, PbSe, PbTe 的 n 值分别为 4.10, 4.59, 5.35; 相应的介电常数值为 17, 21, 28.5.

1) *Proc. Phys. Soc. B*(1951), **64**, 1087.

A. F. Gibson¹⁾用单晶极广泛地测量了这些材料在基本吸收边界附近的吸收系数, 所得结果与以前用蒸发薄膜得到的值完全不同. Gibson 的一些曲线表示在图 11.3 中. W. Paul 和 R. V. Jones²⁾

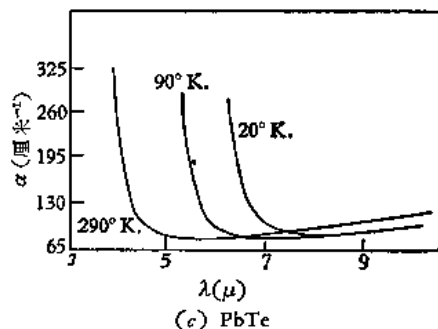
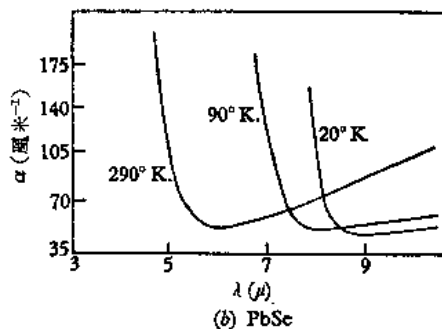
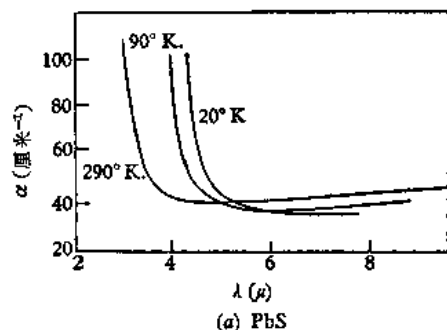


图 11.3 PbS, PbSe, PbTe 的基本吸收边界
(根据 A. F. Gibson, *Proc. Phys. Soc. B* (1952), **65**, 378)

1) *Proc. Phys. Soc. B*(1952), **65**, 378.

2) 同上 (1953), **66**, 194.

对天然方铅矿晶体作了测量。遗憾的是, Gibson 所作的测量分辨率较低(4.0 微米时是 0.35 微米, 8 微米时是 0.19 微米, 12 微米时是 0.10 微米), 所以不能做出有象对 Ge 和 Si 那样精确程度的分析。但是, 为了得到禁带宽度 ΔE 的值, Gibson 还是对吸收曲线进行了分析; 他用一个任意的吸收系数值作为决定吸收边界位置的标准。这些吸收曲线有典型的半导体形式, 在波长稍长于相应的吸收边界时, 由于自由载流子吸收使得吸收随波长增大而增加。除去这部分吸收并作外推, 由 Gibson 的数据便可计算出 ΔE 值¹⁾; 在图 11.4 中它们已被表示成温度的函数。我们将看到, ΔE 随 T 完全线性地减小, 而且与大部分其他半导体恰好相反(除 Te 之外), 这些半导体的 ΔE 一般随 T 的减小而增大。所有这三种物质 (PbS, PbSe, PbTe) 的 ΔE 随 T 减小的速率都大致相同, 等于 2.5×10^{-4}

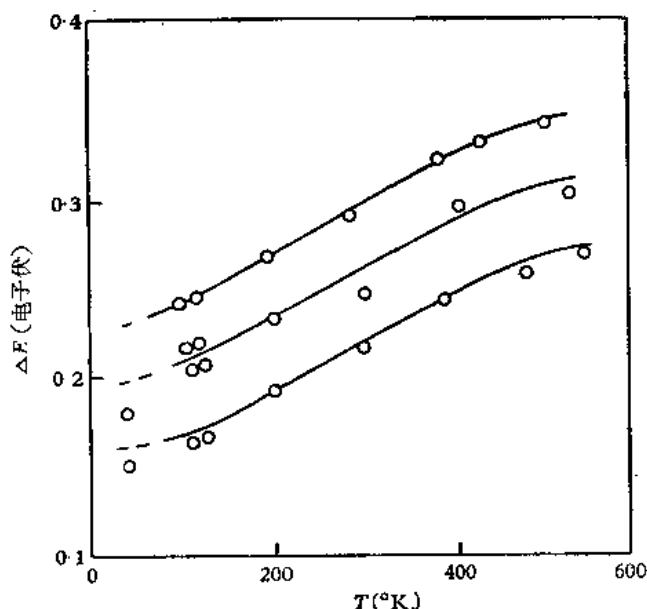


图 11.4 由光吸收得到的 PbS, PbSe, PbTe 的 ΔE 值
(根据 R. A. Smith, *Physica* (1954), 20, 910)

1) 参看 R. A. Smith, *Physica* (1954), 20, 910.

电子伏/度。对于所有那些有精确吸收数据的半导体都发现的、在极低温度下 ΔE 随 T^2 的改变, 图 11.4 中的曲线没有表示出来, 因为低温数据比较缺乏。在高温下, ΔE 随 T 的变化速率有显著的下降, 正如 R. A. Smith (前引文献) 所讨论的, 这会影响由这个温度范围的 $\ln(RT^{\frac{1}{2}}) - T^{-1}$ 曲线得到的 ΔE 值。在 $T = 290^\circ\text{K}$ 时所得到的 PbS, PbSe, PbTe 的 ΔE 值分别为 0.30, 0.22, 0.25 电子伏; 外推到 0°K 的 ΔE 值分别为 0.22, 0.15, 0.18 电子伏, 比现今已得到的 ΔE 的热学值要低得多, 但是, 它们与光电导的长波限符合得很好。

对所有这三种材料的蒸发薄膜都曾进行过广泛的光电导研究 (见 §11.6)。PbS 和 PbTe 单晶的长波限与由薄膜得到的值能很好地符合。A. F. Gibson, W. D. Lawson 和 T. S. Moss¹⁾ 发现 PbSe 单晶的长波限很长。当光电导在一个相当大的波长范围内逐步下降时, 长波限就难以精确确定 (见图 12.24, 12.25)。然而, 急剧降落的范围出现在波长很接近相应于 ΔE 光学值的位置, 因而在所能达到的精确程度内, 证实了 ΔE 的光学值是正确的。当我们注意到 PbSe 的长波限和 ΔE 的光学值并不象预期的那样位于 PbS 和 PbTe 的值之间, 而是出现在波长较长的地方时, 我们多少会有些惊奇, 因为这些材料的所有其他性质似乎都是按照周期表的顺序排列的。

Gibson 得到的吸收系数 α 只达到大约不足 150 厘米^{-1} 的数值, 而 D. G. Avery (前引文献) 由光学常数测量得到的数值却大于 10^4 厘米^{-1} , 所以在 α 由 10^2 变到 10^4 厘米^{-1} 这样一个重要范围内, 直到新近还没有可用的数据。W. W. Scanlon²⁾ 用红外显微镜观测几微米厚的薄晶体, 得到了 PbS 在这个重要范围内的 α 值。对于较大的 α 值, Scanlon 的值与 Avery 的值符合得很好; 对于较小的 α 值, Scanlon 的值与 Gibson 的值符合得很好 (除去吸收开始迅速增加的情况)。明显的分歧几乎可以肯定是由于 Scanlon 得

1) *Proc. Phys. Soc. A* (1951), **64**, 1054.

2) *Phys. Rev.* (1958), **109**, 47.

到的分辨率较高 (0.35 微米时为 0.04 微米) 而引起的。也正由于 Scanlon 得到的分辨率高, 所以他能够在这个中间范围得到吸收边界的形状。当 α 值大约达到 3×10^3 厘米⁻¹ 时, 他发现 $\alpha^{\frac{1}{2}}$ 近似为 $h\nu$ 的线性函数, 这表明 α 随 $(h\nu - \Delta E)^2$ 变化。如我们在 §7.2.3 中所见, 这种变化关系表明 α 的这些值对应于间接跃迁。虽然还没有利用吸收声子和发射声子作出详细分析, 但外推将 $\alpha^{\frac{1}{2}}$ 表示为 $h\nu$ 的函数的曲线便可以得到 ΔE 值 (大约为 0.37 电子伏), 与 Scanlon 得到的 ΔE 的热学值相同。然而应该指出, 热学值是外推到 0°K 的, 而光吸收测量是在室温下进行的。这些测量似乎表明, 图 11.4 给出的 ΔE 值可能太低。不过除非与间接跃迁有关的声子能量已经确定, 还不能肯定这样说, 因为声子能量可以使 ΔE 值大约改变 ± 0.05 电子伏。我们的兴趣是要对 PbSe 和 PbTe 也得到类似的测量, 并且要在很宽的温度范围内得到 PbS 的数据。这样一来, 间接跃迁中所涉及的声子能量就可以计算了。也只有这样才能得到真正精确的 ΔE 值。

Scanlon 发现, 当 α 值超过 3×10^3 时, α^2 是 $h\nu$ 的线性函数, 这表明是直接跃迁。对应于这种“竖直”跃迁的禁带宽度的外推值为 0.41 电子伏。因此, 我们有一些实验证据, 表明导带和价带的能量极值并不具有相同的 k 值 (见 §11.6.5)。

11.6.5 能带结构

Dorothy G. Bell, D. M. Hum, L. Pincherle, D. W. Sciamia 和 P. M. Woodward¹⁾ 对 PbS 的能带结构进行了深入仔细的理论计算, 结果表明, 导带的极小值应该在布里渊区 $\langle 110 \rangle$ 方向的边界上, 所以应该有六个等价的极小值, 每个极值的等能面包括六个椭球。价带的极大值也发生在这个方向上, 不过是在布里渊区的内点上, 所以有十二个等价的极大值, 每个极值附近的等能面都包括十二个椭球。对应于间接跃迁的禁带宽度为 0.3 电子伏, 与观测

1) *Proc. Roy. Soc. A* (1953), **217**, 71.

值符合得很好, 虽然现在看来这种符合是完全偶然的. 最小的竖直跃迁所对应的能量为 1.3 电子伏, 与 Scanlon 的直接跃迁能量值 0.41 电子伏并不符合 (见 §11.6.4). 这种能带结构正确与否还没有直接证明. 然而 Scanlon 的光吸收测量 (见 §11.6.4) 表明, 价带极大值和导带极小值并不出现在同一 k 值处 (见 §11.6.4).

对于 PbS, 对 ΔE 的正确值还有怀疑. 当波长为 3.5 微米 (相应的量子能量为 0.34 电子伏) 时, PbS 薄膜的室温光电导下降到它的最大值的 1%. 如果我们取 PbSe 和 PbTe 的相应的值, 则我们得到 ΔE 值分别为 0.22 电子伏和 0.29 电子伏. 最近得到的 ΔE 值表示在表 11.3 中:

表 11.3 已经得到的 PbS, PbSe, PbTe 的 ΔE 值 (电子伏)

$T(^{\circ}\text{K})$	PbS	PbTe	PbSe	备 注
290	0.34	0.29	0.22	} 由光电导极大值的 1% 得到
90	0.27	0.22	0.15	
290	0.30	0.25	0.22	} R. A. Smith 由光吸收得到
90	0.22	0.18	0.15	
290	0.37 (光学)	—	—	} W. W. Scanlon
0	0.37 (热学)	—	—	

为了在这些材料中观察回旋共振, 已经作了许多尝试, 但直到现在还没有成功. 对于由温差电动势率测量而得到的电子、空穴有效质量的比值必须有保留地接受, 因为散射机制还不明确. 由比较用 ΔE 的光学值计算出来的 n_i 而得到的量 $(m_e m_h)^{\frac{1}{2}}$ 是更不可靠的. 有迹象表明, 空穴和电子的“状态密度”有效质量有相同的数量级, 大约为自由电子质量的四分之一.

11.6.6 少数载流子寿命

Scanlon 用 Van Roosbroeck 和 Shockley (见 §8.13.1) 的理论从自己的光吸收测量 (见 §11.6.4) 导出了 PbS 的辐射复合寿命 τ_r 的精确值, 在 300°K 时, 此值为 63 微秒. 在单晶中观察到的寿命比此值小得多. 已经观察到 100 微米数量级的扩散长度, 相应的寿

命为 10 微秒的数量级。更短的寿命更为常见,例如 T. S. Moss¹⁾ 从光磁效应测定的寿命常常短到 10^{-10} 秒,他还发现 τ 随电阻率变化,低电阻率的样品有较短的寿命。W. W. Scanlon²⁾ 最近的实验表明,电阻率和寿命之间没有联系,这表明寿命在很大程度上与载流子浓度无关。但是他发现寿命显著地依赖于位错密度,寿命与位错密度成反比;位错密度是由数特殊制备的表面上腐蚀坑的数目而确定的。当位错密度为 2×10^5 厘米⁻²时,寿命值为 20 微秒;位错密度为 7×10^6 厘米⁻²时,寿命值大约下降为 8×10^{-6} 秒。对于 PbSe 和 PbTe 还没有可靠的寿命数据。

在所有这三种材料的蒸发膜中,都观察到很长的表观寿命。我们认为这不是真实的少数载流子寿命,而是由于在构成薄膜的微品的表面上有少数载流子陷阱存在的缘故(见 §8.15.2)。在这些薄膜中,由观察光电导的衰减速率往往可以得到几毫秒的表观寿命。

11.6.7 n_i 值

R. A. Smith³⁾ 给出了 500°K 以上 PbS 和 PbSe 的 n_i 值和 400°K 以上 PbTe 的 n_i 值。由于迁移率比值 b 的不确定性,所以由霍尔效应测量决定的 n_i 有相应的不确定性。PbS 的外推到 300°K 的 n_i 值大约为 10^{16} 厘米⁻³,而 Scanlon 给出一个较低的值 2.9×10^{15} 厘米⁻³。T. S. Moss⁴⁾ 由 PbS 的 p - n 结特性测量所得到的值为 2.7×10^{15} 厘米⁻³。由于难以精确考虑高温下的热生施主,必须有保留地接受 Smith 的值,他的值也只表示了 n_i 的数量级大小。对于 PbSe 和 PbTe,外推到 300°K 的值分别为 10^{17} 厘米⁻³和 7×10^{16} 厘米⁻³,但是这些值几乎肯定是太高了。

1) *Physica* (1954), **20**, 989.

2) *Phys. Rev.* (1957), **106**, 718.

3) *Physica* (1954), **20**, 910.

4) *Proc. Phys. Soc. B*(1955), **68**, 697.

11.6.8 杂质和对化学计量成分的偏离

对于 PbS, PbSe, PbTe 这三种化合物中的任何一种, 关于其中已确定的杂质的能级的知识还是很少的。R. F. Brebrick 和 W. W. Scanlon¹⁾ 曾经报导过 n 型材料的杂质激活能为 0.03 电子伏的数量级, p 型材料的为 0.001 电子伏, 但是还没有查出产生这些能级的究竟是什么杂质。试图通过极低温下电导率和霍尔常数测量来测定杂质电离能的那些人, 大部分都承认电离能通常是很小的,

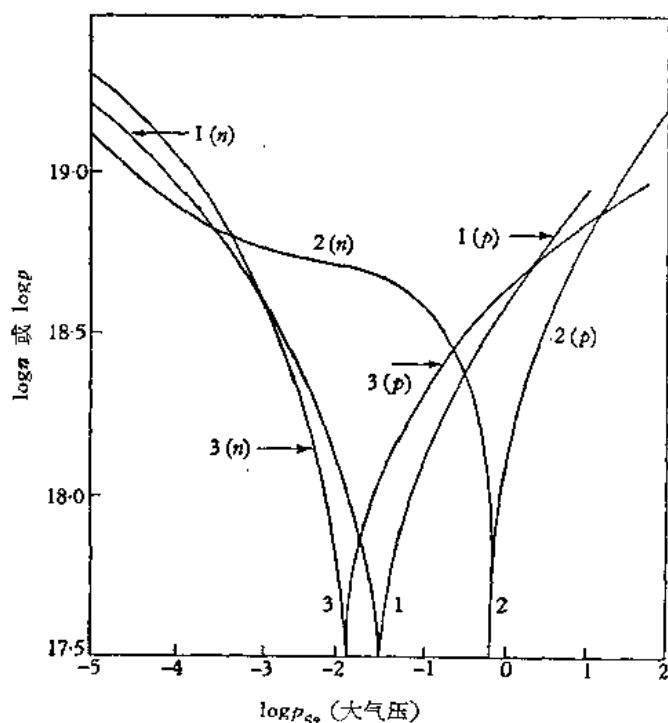


图 11.5 载流子浓度随硫蒸汽分压的变化关系, PbS 晶体在这种蒸汽中于 950°C 加热然后迅速冷却。(1) 纯 PbS, (2) 掺有 5×10^{18} 厘米⁻³ Bi 的 PbS, (3) 掺有 2.5×10^{18} 厘米⁻³ Cu 的 PbS. [根据 J. Bloem, F. A. Kröger and H. J. Vink, *Report of Conference on Defects of Crystalline Solids*, Bristol 1954, p. 237 (London Physical Society).]

1) *Phys. Rev.* (1954), **96**, 598.

而且一定比 0.01 电子伏小很多。

已经知道, 加入各种杂质会产生施主或受主能级。氧在产生受主能级中的作用, 已经在 §11.6 中讨论过; 替代式杂质的作用也在 §3.3.4 中讨论过了。我们已经看到, Bi 起三价离子的作用, 所以其行为象施主; 而 Ag 和 Cu 表现一价离子的行为, 所以代替 Pb^{2+} 离子的每一个 Ag 和 Cu 原子起受主作用。另一方面, 代替 S^{2-} 离子的 Cl^- 离子起施主作用。这种特性的最好证据是来自 J. Bloem, F. A. Kröger 和 H. J. Vink¹⁾ 对 PbS 所做的一系列深入仔细的物理化学实验。这些实验证实, PbS 中的过剩 Pb 产生施主能级, 过剩 S 产生受主能级, 在 §11.6 中已经讨论过的 Scanlon 和他的同事们的实验也证实了这一点。

J. Bloem 和 F. A. Kröger²⁾ 研究了 Pb-S 系统的相图, 他们指出, 最高熔点为 1127°K, 相应的固体中含有过剩的 Pb 的量为

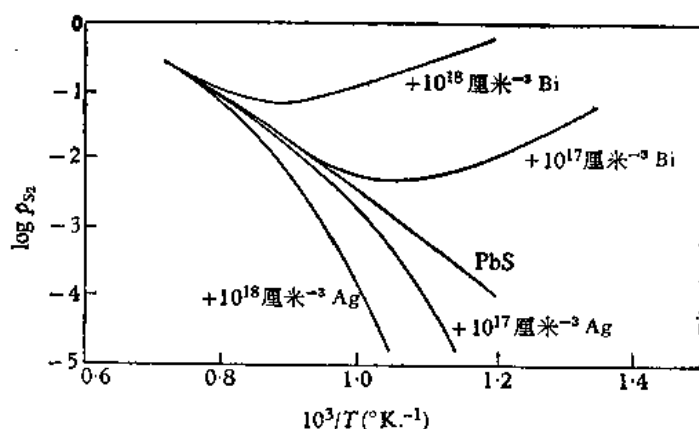


图 11.6 掺有各种浓度 Ag 和 Bi 的 PbS 的 $p-n$ 转变的临界硫蒸汽压与温度的函数关系, 在每一温度下晶体与蒸汽达到平衡。[根据 J. Bloem, F. A. Kröger 和 H. J. Vink, *Report of Conference on Defects of Crystalline Solids*, Bristol 1954, p. 237 (London Physical Society).]

1) *Report of Conference on Defects in Crystalline Solids*, Bristol 1954, p. 273 (London Physical Society).

2) *Z. Phys. Chem.* (1956), **7**, 1.

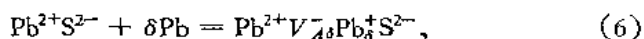
6×10^{18} 原子/厘米³, 这表明通常用区熔过程制备的晶体其成分偏离化学计量比很远。如果使 PbS 晶体与硫蒸汽达到平衡, 然后迅速冷却, Bloem, Kröger 和 Vink 发现载流子浓度是硫蒸汽分压 p_{S_2} 的函数。若 p_{S_2} 值较高, 则得到 p 型电导; 若 p_{S_2} 值较低, 则为 n 型电导。对于任何给定的温度(在这个温度下已建立起平衡), 都存在一个发生 n 型向 p 型转变的 p_{S_2} 的临界值。这些值表示在图 11.5 和 11.6 中。当加入 Bi 作为杂质时, 我们将看到, 产生近本征材料所需要的 S_2 分压增加了, 这表明 Bi 起施主作用。类似地, 当加入 Cu 和 Ag 作为杂质时, 产生近本征材料所需要的 S_2 分压减小了, 这表明 Cu 和 Ag 起受主作用。

Bloem, Kröger 和 Vink (前引文献) 详细地研究了决定载流子浓度、硫蒸汽压和离子空位之间平衡的反应方程。假设空位 V_C^{2+} 和 V_A^{2-} 的电离能很小, 以致于不存在, 并且假设与 V_C 和 V_A 有关的能级距导带和价带足够远, 不影响传导过程; 于是质量作用方程为(见 §3.3.4)

$$np = n_i^2, \quad (4)$$

$$[V_C^+][V_A^-] = K_s, \quad (5)$$

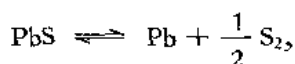
把额外的铅或硫引入晶体的反应是



这给出

$$n[V_A^-] = K'_R p_{Pb}; \quad (7)$$

其中 K'_R 是反应常数, p_{Pb} 是铅的分压。PbS 的分解按照下列反应进行:



所以

$$p_{Pb} p_{S_2}^{\frac{1}{2}} = k_R; \quad (8)$$

其中 k_R 是有关的反应常数。于是公式(7)和(8)给出

$$n[V_A^-] = K_R p_{S_2}^{-\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

其中 K_R 是另一反应常数。如果我们加入一定浓度的三价外来杂质, 例如 Bi, 那么我们有中性条件

$$[V_A] + [Bi] + p = [V_C^+] + n, \quad (10)$$

如果 p_{S_2} 很小, 则 n 和 $[V_A]$ 就很大; 如果我们有 $[V_A] \gg [Bi^{3+}]$, 因为 $p \ll n$ 和 $[V_C^+] \ll [V_A]$, 于是我们便得到

$$n = [V_A]. \quad (11)$$

类似地, 如果 p_{S_2} 很大, 我们有

$$p = [V_C^+] \gg [Bi].$$

在这些情况下, 我们得到

$$\ln n = \frac{1}{2} \ln K_r - \frac{1}{4} \ln p_{S_2},$$

$$\ln p = -\frac{1}{2} \ln K_r + \frac{1}{4} \ln p_{S_2} + \ln(K_i^{\frac{1}{2}} n_i).$$

当 p_{S_2} 增加时, $[V_A]$ 减小, 可以达到这样的情况: $[V_A] \ll [Bi] \ll [V_C^+]$, 这时我们得到

$$n = [Bi], \quad (12)$$

也只有在这种情况下自由载流子的数目才能完全由加入的杂质决定。随着 p_{S_2} 的进一步增加, 可能发生另外一种情况, 此时

$$[V_C^+] = [Bi], \quad (13)$$

进而 p 会变得比 n 大。 p 和 n 随 p_{S_2} 的变化关系表示在图 11.7 中。

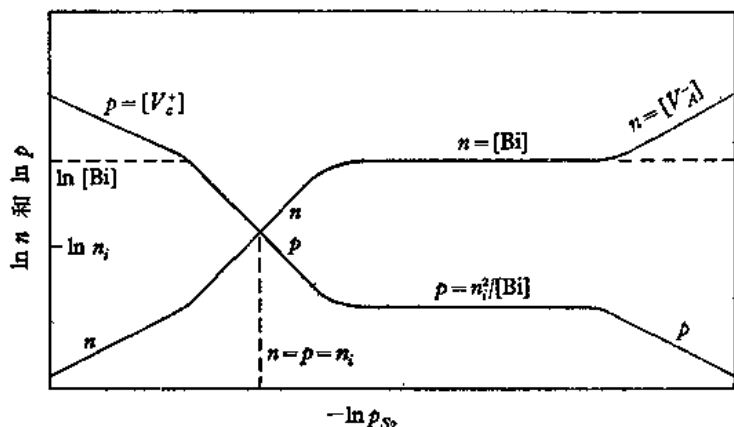


图 11.7 平衡情况下 p 和 n 随硫分压 p_{S_2} 的变化, 含有一定浓度的杂质 Bi 。

当加入的杂质浓度 $[Bi]$ 很小时, $n = [Bi]$ 的区域就不出现。我们将看到, 只有当这个区域出现时, 加入的Bi才会给出更多的施主。在 $[Bi] = [V_{Bi}^{+}]$ 的情况下, 加入铋只能产生更多的正离子空位。J. Bloem¹⁾ 对于各种不同条件研究了这些方程。

虽然Cu和Ni在晶体中可以代替晶格座位上的Pb而产生受主能级, 但J. Bloem和F. A. Kröger²⁾指出, 在某些情况下它们也可以作为填隙式杂质进入晶体, 这就解释了这些元素何以在这三种化合物中的扩散速率很高。当这些元素填隙式地进入晶格时, 它们起施主作用; A. C. Prior³⁾在PbSe中也发现了这种现象。Bloem和Kröger指出, Cu和Ni占据间隙位置的条件是正离子空位应该极少, 这种条件可以在PbS中适当地加入Ag而得到。

11.6.9 PbS, PbSe, PbTe 的其他性质

D. H. Parkinson和J. E. Quarrington⁴⁾在20—260°K温度范围内精确地测量了PbS, PbSe, PbTe的比热。他们发现, 在此温度范围内没有比热反常现象, 比热随温度缓慢地增加。当温度高于260°K时, 分子热之值趋于常数, 对于PbS, PbSe, PbTe, 此值分别为11.7, 11.9, 12.0卡/度。 $T = 25^{\circ}\text{K}$ 时, PbS, PbSe, PbTe的特征温度 θ_D 分别为159°, 144°, 128°K; $T = 200^{\circ}\text{K}$ 时, 为227°, 138°, 125°K。这些值按照周期表的顺序排列, 而不象禁带宽度那样不符合周期表的顺序。

对PbS所做的一些早期工作似乎表明, 在极低温度下它变成超导体。这几乎肯定是由于在那些研究中所用的晶体中有少量沉淀的铅存在的缘故。J. Hatton, B. V. Rollin和E. F. W. Seymour⁵⁾的最近研究指出, 当温度降到1°K还没有超导性的迹象。

1) Ph. D. Thesis, University of Utrecht, 1956.

2) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 77 (London Physical Society).

3) *Proc. Phys. Soc. B*(1955), **68**, 22.

4) 同上 A(1954), **67**, 569.

5) 同上 A(1951), **64**, 667.

E. H. Putley¹⁾ 测量了 PbSe 和 PbTe 的温差电动势率、能斯特系数和爱廷豪森系数。对 PbS 的整流现象已进行了多年的研究,最近, H. K. Henisch 和 J. W. Granville²⁾ 又作了研究, A. F. Gibson³⁾ 研究了 PbSe 和 PbTe 中的整流现象以及点接触发光效应。P. C. Banbury, H. A. Gebbie 和 C. A. Hogarth⁴⁾ 研究了 PbS 的晶体管作用; C. A. Hogarth⁵⁾ 对 PbS 和 PbTe 的晶体管作用作了进一步观测。常常观察到的电压增益的数量级为 25, 不过直到现在还没有证据表明象 Si 和 Ge 那样(见 §12.3.1)会有电流增益。

11.7 CdS, CdSe, CdTe

以 Cd 作为金属成分的对应于红外光电材料 PbS, PbSe, PbTe 的 Cd 盐,作为磷光材料已被广泛研究过了。它们的禁带宽度比相应的铅盐要大得多,并且它们有深陷阱能俘获电子使之处于激发态,然后电子放出辐射降落到基态。G. F. J. Garlick⁶⁾ 在一篇评述文章中把 Cd 盐既当作磷光体也当作半导体加以考虑。

F. A. Kröger, H. J. Vink 和 J. van den Boomgard⁷⁾ 利用与 PbS 相同的方法(在 §11.6.8 中已有论述)详细地研究了 CdS 的物理化学性质。F. A. Kröger, H. J. Vink 和 J. Volger⁸⁾ 测量了 *n* 型 CdS 的电导率、霍尔系数和温差电动势率。和 PbS 一样, Cd 被 Bi 或 Ga 代替,或者 S 被 Cl 代替,都会引进施主,这就使得制备 *n* 型材料成为可能。Ga³⁺ 和 Cl⁻ 离子以及过剩 Cd 引起的施主能级

1) *Proc. Phys. Soc. B*(1955), **68**, 35.

2) *Semiconducting Materials*, p. 87 (*Report of Reading Semiconductor Conference*, 1950) (Butterworth, 1951).

3) *Proc. Phys. Soc. B*(1952), **65**, 196, 214.

4) *Semiconducting Materials*, p. 78 (*Report of Reading Semiconductor Conference*, 1950) (Butterworth, 1951).

5) *Proc. Phys. Soc. B*(1952), **65**, 958; 同前(1953), **66**, 216.

6) *Progress in Semiconductors*, **1**, 98 (Heywood and Co., 1956).

7) *Z. Phys. Chem.* (1954), **203**, 1.

8) *Physica* (1954) **20**, 1095.

大约在导带下 0.02 电子伏处。引进一价离子,例如 Ag^+ ,会产生受主能级,这些受主能级减少了 n 型材料中自由电子的数目,但是,当所有电子都被除去,也不能产生自由空穴,所以 p 型 CdS 是一种绝缘体。这意味着一价离子(例如 Ag^+)以及过剩的 S 所引起的受主能级位于比价带高得多的地方。 CdS 的电子和空穴之间不具有象 PbS 那样的对称性,这是一值得注意的情况。由基本吸收边界位置决定的禁带宽度为 2.4 电子伏。Kröger, Vink 和 Volger 发现,电子迁移率在室温时为 $210 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$,在 40°K 时增加到极大值 $3000 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$;在低于这个温度时迁移率又开始减小,这被认为是由于杂质散射引起的。

CdS 晶体一般由汽相生长,它们通常呈桔黄色,不过纯晶体在可见光谱范围几乎是透明的。它们表现出显著的光电导效应,通常观察到每一个光子产生 10^4 个电子的产额。 CdS 几乎不能说成是一种正常的半导体,尽管如此,它仍是一种很有研究价值的物质。

F. A. Kröger 和 D. de Nobel¹⁾ 制备和研究了 CdTe 单晶。晶体是用区熔方法在一个特制的炉中制备的,并且应用了籽晶。曾发现 CdTe 的成分随 Cd 的分压而变化,其变化方式与 PbS 随 Pb 分压的变化相同。由霍耳常数的测量得到,三价离子和过剩的 Cd 引起的施主能级的深度都为 0.023 电子伏。虽然在 CdTe 中观察到了 p 型导电性,但过剩的 Te 或一价离子所引起的受主能级与价带的距离比施主能级与导带的距离要大得多。关于这些能级的精确位置还有些疑问,它们似乎出现在离价带 0.2 到 0.6 电子伏的范围里。 CdTe 的禁带宽度 ΔE 已经由光吸收测量确定,同时 C. Z. van Doorn 和 D. de Nobel²⁾ 也由 p - n 结两边的光生伏特的变化确定了 ΔE 。 ΔE 的室温值为 1.51 电子伏,在 1000°K 时减小到 1.17 电子伏。在 500°K 以下,变化速率是非线性的。在 0°K 时, ΔE 趋于 1.57 电子伏。电子迁移率在室温时大约为 $600 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$,

1) *J. Electron.* (1955), 1, 190.

2) *Physica* (1956), 22, 338.

当温度降到 140°K 时还没有很大变化, 空穴迁移率在室温时为 $50 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$, 在 140°K 时增大到 $150 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$. D. de Nobel 和 D. Hofman¹⁾ 测量了 CdTe 的介电常数, $T = 20^{\circ}\text{K}$ 时其值为 10.9, $T = 77^{\circ}\text{K}$ 时为 11.0. 由于介质损耗很大, 测量还不能在室温下进行.

CdSe 的微晶样品已被广泛地用来研究它的磷光性质 (例如, R. H. Bube²⁾), 不过似乎还没有对优良的单晶体作出电学测量.

11.8 S, Se, Te 的其他半导体化合物

元素 S, Se, Te 出现在许多化合物半导体中, 实际上, 除了极少数 I-VII 族化合物之外, 大部分极性半导体都包含着这些元素中的一种, 或者氧. 这些化合物只有很少一些被稍微详细研究过, 在某些情况下, 甚至对它们是不是真正的半导体还有所怀疑. 它们中的许多都已列在 K. Lark-Horowitz³⁾ 以及 Saker 和 Cunnell (见 §11.1) 给出的表中, 但是, 它们中的大部分甚至连禁带宽度值也还不能精确知道. 除了那些已经讨论过的化合物之外, 还有少数化合物也受到了一定的重视. 例如, J. Appel 和 G. Lautz⁴⁾ 研究了 In_2Te , Cd_3Te , Ag_2Te 的性质; J. G. N. Braithwaite⁵⁾ 由光电导测量得到了 Te 的许多化合物的 ΔE 值, 其中包括 Cu_2Te , Ag_2Te , ZnTe , HgTe , Tl_2Te , Sb_2Te , MoTe , UTe_2 . 这些化合物的禁带宽度似乎在 0.9—0.7 电子伏的范围内; HgTe 要除外, 它的禁带宽度较小. Y. I. Nikol'skaya 和 A. R. Regel⁶⁾ 研究了 HgS , HgSe , HgTe 以及它们的混合晶体. 它们的电子迁移率非常高, HgTe 的室温值为 $11,800 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$; 甚至由 40% HgSe 和 60% HgTe 组成

1) *Physica* (1956), **22**, 252.

2) *Phys. Rev.* (1955), **99**, 1105.

3) *The Present State of Physics*, p. 54 (American Association for the Advancement of Science, 1954).

4) *Physica* (1954), **20**, 1110.

5) *Proc. Phys. Soc. B* (1951), **64**, 274.

6) *Zh. Tekh. Fiz.* (1955), **25**, 1352.

的材料(多晶体)也具有对混合晶体来说是很高的数值 14,200 厘米²/伏·秒。W. D. Lawson, S. Nielsen 和 A. S. Young¹⁾研究过 HgTe 和 CdTe 的混合晶体。HgTe 的禁带宽度小于 0.1 电子伏, 由于其值太小, 以致不能精确测量。但是, 把 HgTe 和 CdTe 以不同的比例混合, 可以使禁带宽度由这个最低值连续地变化到纯 CdTe 的值(见 §11.8)。

R. W. Damon 和 R. W. Redington²⁾ 研究过 InSe; 他们的测量是用单晶体作出的, 测量了光吸收和光电导, 测定禁带宽度的精确值还是不可能的, 但光电导响应主要在可见光谱范围, 这与所得到的热学禁带宽度值(大约 1 电子伏)是一致的。

A. F. Gibson 和 T. S. Moss³⁾研究过铋盐 Bi₂S₃, Bi₂Se₃, Bi₂Te₃; 由光电导测量导出的禁带宽度值分别为 0.6, 0.4, 0.2 电子伏的数量级。在这些化合物中, 只有 Bi₂Te₃ 受到了较多的重视, 主要因为它可用于温差电致冷。它有很高的温差电动势率和很低的热导率, 所以它是适合于这种应用的材料。

11.8.1 Bi₂Te₃

R. M. Vlasova 和 L. S. Stil'bans⁴⁾ 对 Bi₂Te₃ 所进行的电学测量似乎是最早的和最广泛的测量。虽然 Gibson 和 Moss 的光学测量(见 §11.8)已经证明了 Bi₂Te₃ 几乎肯定是一种禁带宽度很小的半导体, 而 Vlasova 和 Stil'bans 的测量则肯定了 Bi₂Te₃ 的半导体性质。A. Φ. 约飞⁵⁾详细地论述过苏联对于这种材料的工作(主要在温差电致冷器的发展方面)。这些工作大部分都是用多晶或烧结材料进行的, 最近 S. Shigetomi 和 S. Mori⁶⁾ 以及 P. P. Kono-

1) *J. Phys. Chem. Solids* (1959), **9**, 325.

2) *Phys. Rev.* (1954), **96**, 1498.

3) *Proc. Phys. Soc. A*(1950), **63**, 176.

4) *Zh. Tekh. Fiz.* (1955), **25**, 569.

5) *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch London, 1957).

6) *J. Phys. Soc. Japan* (1956), **11**, 915.

rov¹⁾ 则应用了单晶。L. Ainsworth²⁾ 描述了在氢气氛中拉制单晶的生长方法, 而 H. J. Goldsmid³⁾ 用这种单晶较详细地研究了 Bi_2Te_3 的电学、光学和热学性质。Ainsworth 生长的晶体都是 p 型的, 室温下的温差电动势率大约为 200 微伏/度。通过区域提纯可以得到 n 型样品。 Bi_2Te_3 有六角型的晶体结构, 很容易沿垂直于 c 轴的平面解理。电导率和热导率是高度各向异性的。平行于解理面的最低电导率为 $500 \text{ 欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$, 垂直解理面方向的电导率大约是此值的一半。平行于解理面的热导率为 $0.0175 \text{ 瓦/厘米} \cdot \text{度}$, 而垂直方向的是 $0.0075 \text{ 瓦/厘米} \cdot \text{度}$ 。

Goldsmid 发现, 当材料接近本征型时, 由于带间跃迁所需要的能量的传输 (见 §6.2) 使电子对热导率的贡献有了显著的增加。 Bi_2Te_3 是研究这种效应的很好的材料, 因为 Bi_2Te_3 的晶格对热导率的贡献较低 (在 300°K 时为 $0.013 \text{ 瓦/厘米} \cdot \text{度}$)。电子迁移率按照 $\mu_e \propto T^{-1.72}$ 规律随温度变化, 而空穴所按照的规律为 $\mu_h \propto T^{-1.94}$ 。Goldsmid 没有测定 μ_e 和 μ_h 的精确值, 但他发现 $\mu_e/\mu_h = 1.2$ 。已经报导过的 μ_e 的最高值似乎是 $800 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$ 。J. Black, Esther M. Conwell, L. Seigle 和 C. W. Spencer⁴⁾ 也用单晶材料得到了这个值。不同作者给出的各种包括有效质量 (由温差电动势率测量导出) 的参数值很不相同, 所以我们不得不得出结论: 对这些值的了解是不大够的。由光吸收测量得到的禁带宽度值 ΔE 似乎已完全为大家所公认, 在 $T = 300^\circ\text{K}$ 时为 0.15 电子伏。关于 Bi_2Te_3 在温差电致冷中的应用将在 §12.10 中讨论。

11.8.2 三元和四元化合物

至此我们已讨论过的所有化合物都是二元化合物, 除了混合晶体之外, 它们都是真正的合金。关于存在三元化合物半导体甚至四元化合物半导体的可能性的问题, 近来已受到重视, 但还没

- 1) *Zh. Tekh. Fiz.* (1956), **26**, 1400.
- 2) *Proc. Phys. Soc. B*(1956), **69**, 606.
- 3) 同上 *B*(1956), **69**, 203; 同前(1958), **71**, 633.
- 4) *J. Phys. Chem. Solids* (1957), **2**, 240.

有取得什么进展,这主要是由于这些化合物的制备和提纯很困难。当只包含两种元素时,要获得化学计量比的平衡就已很困难,所以当出现三种元素时,显然困难就会更多。C. H. L. Goodman 和 R. W. Douglas¹⁾ 讨论了这些化合物半导体,他们论述了制备更复杂的化合物半导体所基于的那些原理。和二元化合物一样,这些原理是以平衡价和封闭的八电子壳层的形成为基础的。已经制成了一些这种类型的化合物,它们都是半导体,不过关于它们的性质的详细知识至今还很少是可资利用的;例如 CuFeS_2 , CuInSe_2 , AgInSe_2 就是这样。 CuFeS_2 属于黄铜矿这一类,长期以来就知道它与金属点接触时表现出整流特性。Goodman 和 Douglas 也指出,它在波长大于 2 微米的红外区域是透明的,所以它大概有约 0.5 电子伏的禁带宽度。它的晶体结构与金刚石非常类似。在这种结构中,Cu 原子是一价的,Fe 原子是三价的,因而可提供四个电子与 S_2 的十二个电子一起形成两个封闭的八电子组。 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 形式的四元化合物(称做锡化物)应该具有半导体性质,所以 Goodman 和 Douglas 认为这种化合物的类似物,如 $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$, 也应该是半导体。Goodman 和 Douglas 所制备并加以研究的新的化合物包括 CuInTe_2 , CuInSe_2 , CuAlTe_2 。这些化合物具有显著的整流特性,光学禁带宽度大约为 0.9 电子伏,电子迁移率为 300 厘米²/伏·秒的数量级。拉制这些材料的单晶的尝试没有成功。

显然,当我们计入三元和四元化合物时,可能的半导体化合物的数目就非常大了。为了得到一种预料某种化合物是否可能是半导体的指导标准,E. Mooser 和 W. B. Pearson²⁾ 提出一些建议,扩充了上面所讨论的平衡价原理。

11.9 氧化物半导体

现在我们来讨论第二大类极性化合物半导体——氧化物。这

1) *Physica* (1954), **20**, 1107.

2) *Report of Meeting on Semiconductors*, April 1956, p. 65 (London Physical Society).

类化合物仍然与纯离子键化合物相差甚远,形成一种介于金属间化合物(主要以共价结合)和硫化物、硒化物、碲化物之间的种类。相应的氧化物一般有很大的禁带宽度;例如 PbO 就是一种绝缘体,而 PbS, 我们已经看到,是一种红外光电导体。只有很少几种氧化物已经用单晶形式的样品被作为半导体研究过。Cu₂O 因为被用作整流器,所以它在半导体的早期研究中被研究得很详细,但是,由于近代提纯技术和晶体生长技术的发展,它已不受重视了。

11.9.1 Cu₂O

尽管对 Cu₂O 已进行了大量的工作,但是它作为半导体的基本特性仍然有很多不清楚的地方。H. Dünwald 和 C. Wagner¹⁾ 的观测指出, Cu₂O 可看作是一种“欠缺”半导体,氧的过剩导致 p 型导电。在一级近似下,可以认为晶体是由 Cu⁺和 O²⁻离子组成的,每有一个 O²⁻离子就有两个 Cu⁺离子。氧的过剩便产生正离子空位,每个 O₂ 分子产生四个空位。为了保持电中性,每一个这样的空位必须是 V_O⁺ 或 V_C 加一个自由空穴的形式。后一种情况似乎适用于室温,过剩的氧便导致 p 型导电。

W. Juse 和 B. Kurtschatow²⁾ 研究了电导率随温度的变化,这项工作似乎证实了本征电导的存在, Cu₂O 是第一个观察到本征电导的半导体。这个结论是基于这样的事实:电导率能够用如下形式的公式表示成温度的函数:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_1/2kT) + \sigma_1 \exp(-E_2/kT); \quad (14)$$

E_1 似乎对所有样品都相同, E_2 变化很大,所以 E_1 被认为是禁带宽度 ΔE , 其值在 1.82 到 2.08 电子伏之间。G. Mönch³⁾ 的光吸收测量表明,基本吸收边界所对应的能量为 1.9 电子伏,与所得的 ΔE 值符合得很好。W. Feldman⁴⁾ 的霍耳常数测量给出了稍低的

1) Z. Phys. Chem. (1933), 22, 208.

2) Phys. Z. Sowjet. (1933), 2, 453.

3) Z. Phys. (1932), 78, 728.

4) Phys. Rev. (1943), 64, 113.

值 $\Delta E = 1.56$ 电子伏。迄至 1955 年所发表的关于 Cu_2O 的工作, 已由 H. K. Henisch¹⁾ 加以评述, 他引用的空穴迁移率的平均值在 300°K 时大约为 $50 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$, 在 170°K 时上升到 $200 \text{ 厘米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$ 。

G. F. J. Garlick²⁾ 研究过 Cu_2O 的发射(把它当作一种磷光体来激发), 同时他还评述了它的半导体性质。Garlick 所取的禁带宽度比上面给出的要大一些, 他假定它为 2.3 电子伏, 并假设发光来自价带上 0.65 和 1.15 电子伏的两个能级。我们已经讨论过用 Cu_2O 观察到的激子光谱(见 §3.4)。

J. Bloem³⁾ 研究过 Cu_2O 在 O_2 中加热的物理化学过程, 在某些方面, 其行为与 PbS 在 S_2 中加热类似。当 O_2 的分压很大时, 淬火后的材料是强 p 型的, 这是由于出现了正离子空位的缘故。虽然在迅速冷却以前降低 O_2 的分压能减少自由空穴的数目, 但要使材料变成 n 型看来是不可能的, 而且冷却过程似乎比 PbS 更加复杂。显然, 必须进一步做大量的工作(尤其应该用单晶体), 才能对 Cu_2O 的半导体性质有完全的了解。

11.9.2 ZnO , TiO_2

另一种受到相当重视的氧化物是 ZnO , 它主要是用烧结粉末样品来进行研究的, 不过 P. H. Miller⁴⁾, S. Harrison⁵⁾ 以及 E. Mollwo⁶⁾ 已研究过单晶样品。单晶样品常常是 n 型的, 这被认为是由于过剩的 Zn 引起了负离子空位所致。禁带宽度很大, 大约为 3.2 电子伏, 因此符合化学计量比的 ZnO 是一种绝缘体。由熔态生长的晶体似乎总会存在过剩的 Zn , 过剩的 Zn 会在导带下 0.02

1) *Rectifying Semiconductor Contacts*, p.88 (Oxford University Press, 1957).

2) Photoconductivity, in *Handb. Physik.* (1956), **19**, 377.

3) *Philips Res. Rep.* (1958), **13**, 167.

4) *Phys. Rev.* (1941), **60**, 890.

5) 同上 (1954), **93**, 52.

6) *Proceedings of Atlantic City Photoconductivity Conference*, 1954, p. 509 (John Wiley and Sons; Chapman and Hall, 1956).

电子伏处产生施主能级,所以 ZnO 在它的饱和范围内 (200°K 以上)具有非本征半导体的性质。在低温下,电导率按照由施主电离能决定的指数规律下降。

所应用的单晶是从合成化合物得到的材料中挑选出来的,而不是在仔细控制的条件下制备出来的,所以 p 型材料也不一定不能制备。用单晶得到的最高电子迁移率大约为 10^3 厘米²/伏·秒,此值比用烧结材料得到的值要高得多,通常烧结材料的值不超过 10^2 厘米²/伏·秒。

另一种禁带宽度很大但具有半导体特性的氧化物是 TiO_2 , 当进行还原使之有过剩的 Ti 时,它也是 n 型的。禁带宽度大约为 3 电子伏, D. C. Cronmeyer¹⁾ 曾经指出,过剩 Ti 的施主能级大约位于导带下 0.07 电子伏处。然而,这时同样可以得到电导率极低的样品。

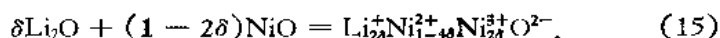
11.9.3 Fe_3O_4 , NiO

许多其他氧化物也被研究过,不过主要是以烧结陶瓷形式加以研究的。因为它们的性质显著地依赖于构成陶瓷的微晶之间的势垒的性质,所以我们只对它们作简要的讨论。但是,这些氧化物中的有一些物质,具有很大的技术重要性。

我们已经看到,大多数氧化物都具有很高的电阻率,不过也有一些显著的例外情况。还原会引起金属过剩,能降低电阻率。不过还有另一种过程能降低电阻率,甚至在接近化学计量比的化合物中也能引起电阻率急剧下降。当金属离子的价可以变化时,就发生这种情况。例如, Fe 在某些晶体中能很容易地以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 出现,例如 Fe_3O_4 (磁铁矿)中就包含 Fe^{2+} 离子和 Fe^{3+} 离子。分子式 Fe_3O_4 与 $(2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})\text{O}_4^{2-}$ 是等价的。在 Fe^{2+} 离子上的额外电子能够跳到邻近的 Fe^{3+} 离子上,所以电子能在晶体中运动。这样一来,磁铁矿便有很低的电阻率,大约是 10^{-2} 欧姆·厘米。类似

1) *Phys. Rev.* (1952), **87**, 875.

地, Ni 也有可变化的价, 能以 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 出现。在这种情况下, 为了获得低电阻率, 需要在 NiO 中加入少量的一价杂质。例如, 假若把少量 Li 加入 NiO 中, 则我们有*



所占分数为 2δ 的 Ni^{3+} 离子上的空穴可自由地在晶体中运动。E. J. W. Verwey 和 F. A. Kröger¹⁾ 曾经指出, 极少量的 Li 就能使电阻率大大下降。例如, 加入 0.05% 的 Li, 样品的电阻率便从 10^6 降到 10^2 欧姆·厘米(电导是 p 型的)。E. J. W. Verwey²⁾ 将这些半导体叫做“控制价”半导体 (“controlled valency” semiconductors)。

Verwey 和他的同事还制备出和研究过混合的氧化物半导体, 如 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 。M. J. Suchet³⁾ 对这类已经受到重视的许多材料的性质作了评述。

11.10 碳化硅

SiC 是一种不能列入以上任何一类的半导体。在 §10.1.15 中我们已讨论过 Ge 和 Si 的合金, 这些合金与它们的组元没有显著的不同, 并且都是替代式合金。然而, SiC 是一种化合物, Si 和 C 原子有规则地排列在闪锌矿型的晶格上, 但也有一些很稀奇的变体。 SiC 是一种很硬的材料, 通常用来做磨料, 它在 2200°C 开始分解。大部分研究都是用多晶材料或用从多晶块中挑选出来的小晶体作出的。从外表上看晶体的变化很大, 通常有白色、黄色、绿色或黑色, 由杂质含量决定。可以预料, 它们的电导率也会在很大的范围内变化。 n 型和 p 型样品都已制得, 暗色的晶体通常是 p 型。

* 下式有误, 恐应为 $\delta\text{Li}_2\text{O} + (1 - 2\delta)\text{NiO} + \frac{\delta}{2}\text{O}_2 = \text{Li}_{2\delta}^{+}\text{Ni}_{1-2\delta}^{2+}\text{Ni}_{2\delta}^{3+}\text{O}^{2-}$ 。

——译者注

1) *Philips Tech. Rev.* (1951), **13**, 90.

2) *Semiconducting Materials*, p. 151 (*Report of Reading Semiconductor Conference*, 1950) (Butterworth, 1951).

3) *Bull. Soc. franc. Elec.* (1955), **5**, 274.

G. Busch 和 H. Labhart¹⁾ 在 90—1000°K 温度范围内得到了霍耳迁移率, 发现了一些与大多数其他半导体的迁移率不同的行为。对于 n 型材料, 霍耳迁移率大约在 200°K 时有大约为 10 厘米²/伏·秒的极大值, 在 1000°K 时大约降到 2.5 厘米²/伏·秒, 90°K 时接近于零。对于 p 型材料, 极大值并不明显, 200°K 时的迁移率值为 70 厘米²/伏·秒, 1000°K 时为 20 厘米²/伏·秒。J. H. Racette²⁾ 曾经报导过 n 型 SiC 晶体的本征电导率, 所应用的晶体具有所谓六角变异结构, 外推到 $T = 0^\circ\text{K}$ 时的禁带宽度值为 (3.1 ± 0.2) 电子伏。SiC 的基本吸收边界已由 W. J. Choyke 和 L. Patrick³⁾ 研究过, 他们根据声子的发射和吸收分析了所得的结果(在 §7.2.3 中已有过讨论)。他们得到的结论是: 对应于带边缘的跃迁是间接跃迁, 并且包括着能量为 0.09 电子伏的声子的发射和吸收。禁带宽度值为 2.86 电子伏, 与 Racette 得到的热学值符合得很好; 禁带宽度随温度升高而减小, 其速率等于 3.3×10^{-4} 电子伏/度。

用已经得到的一些晶体做成了 $p-n$ 结, 并且有许多作者研究过它们的特性。这种结的一个有趣的特性是: 当电流通过时会发光。这种结已由 L. Patrick⁴⁾ 较详细地研究过, 他由伏安特性曲线形状导出的禁带宽度为 2.83 电子伏。

经过特殊处理的 SiC 多晶材料可用作非线性电阻器, 这将在 §12.11 中讨论。

1) *Helv. phys. acta* (1946), **19**, 463.

2) *Phys. Rev.* (1957), **107**, 1542.

3) 同上 (1957), **105**, 1721.

4) *J. Appl. Phys.* (1957), **28**, 765.

第十二章 半导体的若干应用

12.1 半导体在电技术中的利用

在 §1.2 中, 我们早已简要地讨论过半导体的主要应用。自从半导体的早期的工作开始以来, 这些材料就已在电技术中被用来作出具有非线性伏安特性的器件, 同时也用来作为光电管中的灵敏元件。直到最近, 半导体的最大的利用还是在各种类型和各种尺寸的整流器的制造方面, 这些整流器包括了从用于无线电中的极小的“晶体”, 一直到为机械、焊接等等提供直流功率的大型设备。大约在去年内, 晶体管的产量可能已经超过了整流器, 在将来, 半导体的最大的利用似乎是用在晶体管工业中。在这一章里, 我们主要是基于 $p-n$ 结的性质来讨论整流器和晶体管设计中的发展情况, 以及半导体的许多其他最近的应用。我们不打算详细讨论生产这些器件所采用的制造过程, 这远远超出了本书的范围; 而且, 关于这些已经有了不少著作, 特别是在关于整流器和晶体管的工艺技术方面。

12.2 整 流 器

半导体在整流器制造中直至 1948 年的利用, 已由 H. K. Henisch¹⁾ 详细地讨论过了。他也叙述了有关 Cu_2O , Se, Ge 和 Si 的点接触整流器的更近一些的工作。Si 和 Ge 在整流器中的利用现在几乎完全是以 $p-n$ 结的性质为基础, 一个值得注意的例外是微波二极管和混频管, 它们仍然是利用细的金属(触鬚)与半导体作点接触(参看 §1.2)。其原因是, 用这种方法比起用 $p-n$ 结的方法

1) *Metal Rectifiers* (Oxford University Press, 1940); *Rectifying Semiconductor Contacts* (Oxford University Press, 1957).

来,可以得到较低的旁路电容(参看 §8.9.3);在相应于波长在微波范围内的极高的频率下,旁路电容有使整流接触短路的趋势,这样,就会减低整流器的效率。 $p-n$ 结在机械性质上一般比细的金属点接触更稳定,近代的趋势是尽可能地利用 $p-n$ 结。

对于用于低频的功率整流器,结的旁路电容是不重要的, $p-n$ 结比起至今所用的任何其他类型的整流器来,显示出更多的优越性,致使以单晶体中的 $p-n$ 结为基础的整流器正开始去取代比较老的那些类型的整流器,在不久的将来,老的整流器或许会变成废品。Si 或 Ge 的 $p-n$ 结的主要优越性是它们的效率高;正如我们在 §8.9.2 中看到了,前向与反向电流的比值能够很高,这使得在整流器中所产生的热量低,所以,比起氧化亚铜或硒整流器来,如果用尺寸差不多大的结构,则能够控制更高的功率;或者说对于一定的功率,可以利用更小的和比较紧凑的元件。另外,同水银整流器或者机械整流器比较起来,对于一定的功率,有可能把它们作成更简单、更坚固的设备,而且不会迅速损坏。我们要求的整流器的功率范围是很大的,所以,整流器的类型似乎必需很多才行;然而在实际上,仅只利用少数基本的设计,而差别大部分是尺寸和冷却安排的问题。

是选择 Ge 还是 Si 来作整流器,这与我们的要求有关;对于大功率整流器而言,它们的相对的优缺点已由 C. F. Machin¹⁾ 讨论过了。正如我们在 §8.9.2 中看到了,当所加的电压 V 稍低于跨过 $p-n$ 结的势垒电压 V_b 时(eV_b 为禁带宽度 ΔE 的数量级),前向电流正比于 $\exp(eV/kT) - 1$ 。当 V 大于 V_b 时,势垒实际上被消除,电流主要与材料的欧姆电阻有关。因为 Ge 的 ΔE 的值比较低,所以 Ge 比起 Si 来,该条件在更低的电压下达到。对于控制大功率的整流器,在一个好的 $p-n$ 结情况下,热耗散主要由前向电流而来,在这方面,Ge 是有利的。另一方面,当温度在 85°C 以上时,Ge 中电子-空穴对的热产生变得强烈,使反向电流显著地增加,整

1) *Research, Lond.* (1955), 8, 262.

流器不能有效地进行工作。然而 Si 整流器可以在 150°C 下工作，而不会有严重的损坏；如果不是在其他方面不利的话，在比较高的温度下工作能使整流器中所产生的热量更迅速地耗散。

当需要一个非常小的反向电流时，Si 比起 Ge 来有很大优越性；在这种情况下，整流器通常称之为结型二极管。反向饱和电流 I_s 由下式表示：

$$I_s = \frac{A b \sigma_i^2}{(1+b)^2} \left[\frac{1}{\sigma_n L_p} + \frac{1}{\sigma_p L_n} \right] \frac{kT}{e}, \quad (1)$$

式中 A 是结面积 (§8.9.2(164) 式)；对于 σ_n 和 σ_p 的一定值， I_s 的值主要依赖于 σ_i^2 ，这里 σ_n 和 σ_p 分别是结的 n 区和 p 区的电导率， σ_i 是本征材料的电导率。于是我们看出，对于 Si，由于它的 σ_i 值仅为 Ge 的 1/5000，所以可得到非常小的 I_s 值。Ge 的 I_s 的理论值是容易得到的；对于 Si， I_s 是如此之小，以致于反向电流常常由表面漏电所决定。倘若结是由 5 欧姆·厘米的 n 型 Ge 和电阻率很低的 p 型 Ge 所形成，则饱和电流密度大约为 10^{-4} 安培/厘米²；对于 Si，如果注意获得非常清洁的表面，则饱和电流密度将低于 10^{-8} 安培/厘米²。

12.2.1 高频和开关二极管

正如我们在 §8.9.3 中看到了的，结型二极管的高频行为可以被势垒层电容或者扩散电容所限制。当这种二极管被用作快速开关时，扩散电容引起一种现在通常称之为“空穴贮存”的现象，或者更确切些说，为“少数载流子的贮存”，因为这种现象可以发生于电子或者空穴。在近代的电路技术中，特别是在数字计算机中，二极管开关通常是和晶体管一起利用的，这时一般都要求，当反转电压方向时，二极管从导电状态到非导电状态的开关很迅速。如图 12.1 所示，如果外加电压 V 的反转是很突然的，一般都希望当 V 变成负值时，二极管电流就立刻迅速地下降到它的小的饱和值；然而，电流通常摆动过度，而后以时间常数 τ_0 而衰减到它的饱和值。这种效应是由于和扩散电容相同的原因所引起。在由图 12.1 所

示的例子中,我们可以假设,当 V 是正的时,空穴从 p^+ 极注入到 n 型材料中,而当 V 变成负的时,这些空穴在负极被扫出或者复合掉。这是要化费时间的,所以当电压反转时,一个负的电流就建立起来了。这个电流需要经数量级为 t_0 的一段时间才衰减。 t_0 的值由比较快的那个过程决定。初看起来,似乎利用其 n 型区具有非常短的少数载流子寿命的材料就可以避免“空穴贮存”的效应。然而,从公式(1)(其中,对于 p^+ 材料,我们忽略掉包含 σ_p 的项)可以看出, I_s 正比于 L_p^{-1} ,所以如果 τ_p 很小, I_s 就很大。在实际问题里,必须找到一个折衷的 τ_p 。利用Si和Ge二极管,都可以获得数量级为 10^{-7} 秒的 t_0 。对于某些开关动作而言,如果没有过度摆动,比这更短的时间是极有希望得到的,并且正在为制造贮存时间更短的二极管而努力。在 n^+-p 结中,当电子注入到 p 型区后,同样的现象也出现。

在§12.2.3中,我们将讨论另一类型的开关二极管。

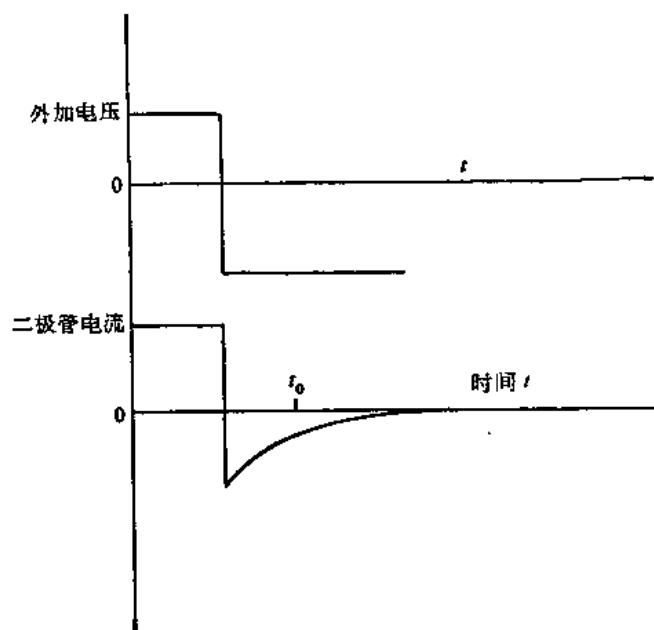


图 12.1 少数载流子的贮存效应

12.2.2 齐纳或者雪崩击穿二极管

正如我们在 §8.9.2 中看到了的, 饱和电流仅只维持到反向电压达到一定的临界值, 当反向电压超过此值后, 二极管可逆地被击穿, 并且得到一个低电阻。临界电压的值可由 §8.9.2 中的公式 (167) 得到, 并且因形成结的材料的不同而不同。这类二极管现在广泛地用来作为电压调节器, 关于它们有此名称的原因, 已在 §8.9.2 中讨论过了。K. B. McAfee, W. Shockley 和 M. Sparks¹⁾ 讨论过它们的性质。

12.2.3 雪崩注入二极管

雪崩注入现象也已被用来作出快速开关二极管。J. B. Gunn²⁾ 曾经证明, 用小面积接触在正偏压下的 n 型 Ge 上, 对于很小的外加电压, 即使是 $\gamma \approx 0$, 空穴的注入也可以从接触的地方发生; 例如, 这样的接触可以是一个 n^+-n 接触。对于很小的外加正电压, 接触处附近的电场就会超过发生雪崩击穿的电场, 并且将产生电子-空穴对。倘若 n 型材料起初具有很低的电导率, 被正偏压扫入到材料体内的正空穴将增加材料的电导率, 一个更大的电压就出现在跨过接触处附近的区域上, 从而更进一步增加了雪崩的强度。所以, 所发生的是一种不稳定的情况。当所加的电压从零起不断地增加时, 一个小的电流开始流动。在一临界电压下雪崩开始, 于是, 电压很迅速地下降, 然而电流增加; 临界电压的大小与接触的几何形状有关。所以二极管具有两个稳定状态, 一个具有低电流和很高的电压(但比临界电压低), 而另一个具有很高的电流和低电压。用一个电压超过临界值的正脉冲, 可以使二极管从第一个状态转变到第二个状态; 开关(转变)时间是很短的, 数量级为 3×10^{-9} 秒。为了从第二个状态转变到第一个状态, 必须去掉电压或者是改变电压符号; 这时需要的时间要稍长一些, 约几倍于 10^{-8} 秒

1) *Phys. Rev.* (1952), **86**, 137.

2) *Proc. Phys. Soc. B*(1956), **69**, 781.

的数量级。这样的二极管,对于电子数字计算机中的快速开关,可以有重要的应用。

12.2.4 制作结型二极管的方法

有好几种方法已经被用来制作在二极管的制造中所用到的 $p-n$ 结。我们将简要地叙述一下这些方法,而不深入到实际工艺的详细情况。现在总是利用单晶体来作大面积的结。第一个广泛采用的方法是制作“生长”结。生长结是当晶体正由熔体中拉出时制成的。假设我们从 n 型材料开始,所需要的施主浓度已在生长前加进熔体中。在拉制过程的一定阶段上,把包含有受主杂质的一些小球加进去,这时,生长继续进行着。小球通常是由用受主材料重掺杂了的 Si 或 Ge 所组成,而不是受主材料本身,因为要产生许多受主中心,只需要极少量的受主材料¹⁾。在 Si 中,对于某些杂质,要获得均匀浓度是困难的,这是由于在晶体生长时它们将从熔体中迅速蒸发。用这种方法所生长的结通常是突变结,具有理想的 $p-n$ 结的特性。将晶体锯成包含着结的区域,结可以利用一定的腐蚀液被显示出来,因为这种腐蚀液对于 n 型和 p 型材料所产生的效果不同。

Ge 中的某些杂质,如 Sb, 其浓度明显地依赖于拉制单晶的速度,而其他的杂质,如 Ga, 其浓度对于生长速度的依赖几乎都不是这样灵敏的。若熔体中同时含有 Sb 和 Ga 杂质,并且突然地改变生长速度,则可以在一个晶体上生长出 $p-n$ 结的一整个序列来。该方法已由 R. N. Hall²⁾ 讨论了。在材料上涂上一薄层所需要的杂质,且在高温下加热一段时间,则杂质可以扩散到材料中去。用这种方法所获得的结,很少是突变的结或者是平面结。倘若把样品放在杂质的气体中加热(如 n 型 Si 在 BCl_3 气体中加热),杂质以气体或者蒸汽的形式被引入,则会得到比较好的结果。

1) 例如参看 G. K. Teal, M. Sparks and E. Buchler, *Phys. Rev.* (1951), **81**, 637.

2) *Phys. Rev.* (1952), **88**, 139.

现在在商业规模上用得最广泛的技术是制作合金结。这样所形成的结是 p^+-n 或者 n^+-p 型的，结的组成之一是重渗杂的。典型的程序是使用 In 和 n 型 Ge。在熔化了了的 In 中 Ge 是可溶的，所以，如果把 In 的小球放在 Ge 片上，并且在炉子中加热，则 In 浸蚀到 Ge 中去（参看图 12.2），并且一直继续到 In 被 Ge 所饱和为止。而后薄片缓慢冷却，随着冷却 Ge 被沉淀出来。倘若该过程的进行很小心，Ge 就作为单晶体的一部分而再生长出来，并且带有高浓度的 In，形成 p^+-n 结（参看图 12.2）。最后 In 凝固，这对于焊接引线是很方便的。这个过程利用 Al 和 Si 也可以很好地来进行。通常在制作这样的结时，接近于 In 电极的表面复合速率被作得很高，这引起大的反向电流；幸而这个缺点在结形成以后可以经过腐蚀而消除。用这种方法所作成的结虽不如生长结那样变化得突然，但仍然具有很优良的特性。这种方法应用起来比任何其他方法都要简单得多。无论是制作二极管还是晶体管（参看 §12.3.6），在商业上都广泛地利用这种方法。

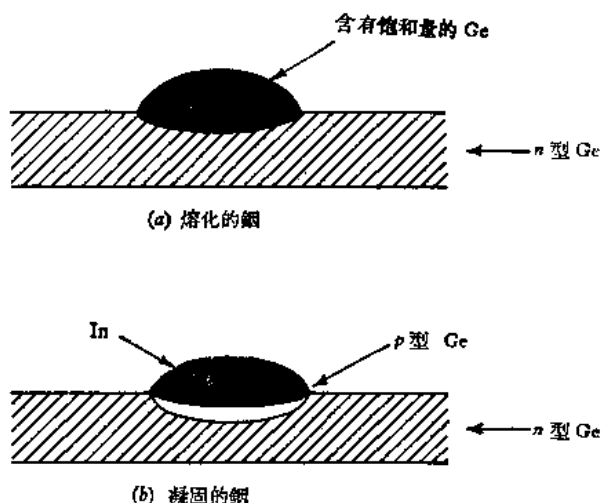


图 12.2 制作合金结的方法

12.3 晶 体 管

关于晶体管的早期工作已在 §1.2 中讨论过了. 已使用的第一种类型的晶体管是点接触晶体管, 但是这差不多已完全被结型晶体管所替代. 之所以如此, 主要原因是点接触晶体管的特性的易变性和在理论基础上设计它们的困难. 在 §8.12 中, 当我们把金属-半导体接触与 $p-n$ 结相比较时, 就已经注意到这个特点了. 结型晶体管的突出的特点之一是, 实际的器件与它们的理论上的设计很接近. 现在有许多结型晶体管的变种, 但结型三极管是最普通的. 关于晶体管工艺和晶体管电路¹⁾, 现在已经发表了大量的工作, 我们将只讨论一些它们工作的基本原理.

12.3.1 点接触晶体管

点接触晶体管实质上是由两个细的金属点接触所组成, 两接触相距千分之几吋, 且位于一片单晶材料上. 在单晶上还作有第三个低阻的接触, 即基极接触(参看图 12.3). 和整流器的接触一样, 一个点接触是在正偏压下, 而另一个在反向偏压下; 前者被称

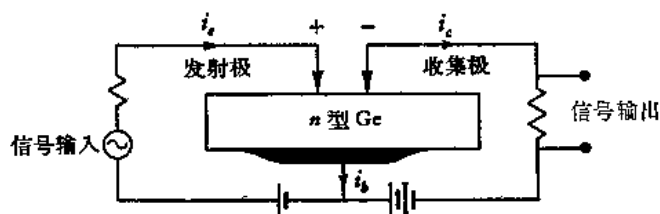


图 12.3 点接触晶体管

1) 例如参看 R. F. Shea (ed.), *Principles of Transistor Circuits* (John Wiley and Sons, 1953); 中译本: 半导体管电路原理(何治核等译, 上海科学技术出版社, 1958); R. D. Middlebrook, *An Introduction to Junction Transistor Theory* (John Wiley and Sons, 1957); *Handbook of Semiconductor Electronics*, L. P. Hunter (ed.) (McGraw Hill, 2nd Ed., 1962); T. R. Scott, *Transistors and other Crystal Valves* (Macdonald and Evans, 1955); E. H. Cooke-Yarborough, *An Introduction to Transistor Circuits* (Oliver and Boyd, 1957).

为发射极,后者为收集极。这种类型的晶体管主要是用 Ge 来作成的,但是也有用 Si 的。例如,我们假设基极材料是 n 型 Ge,则相对于基极而言,发射极加正偏压,收集极加负偏压。当发射极电流的变化对收集极电流有明显地影响时,则晶体管作用发生;这一情况当少数载流子从发射极接触处注入材料时出现。正如我们在 §8.9.2 中看到了的,在饱和情况下,收集极电流正比于收集极附近的少数载流子浓度。倘若这个浓度由于从发射极来的少数载流子而有所增加,则发射极电流 i_e 的增加就引起收集电流 i_c 的增加。电流增益 α 可以由关系式 $\alpha = (\partial i_c / \partial i_e)$ (收集极电压保持不变)来定义。

对于 n 型 Ge,在发射极接触处注入的空穴,将被发射极与收集极之间的电场扫向收集极接触处。由于两个接触相距很近,倘若注入空穴的寿命很长,则大多数注入的空穴都会到达收集极。于是,我们可以预期 α 几乎为 1,但在实际上,可以得到 α 的更大的值,特别是对于小的发射极电流是如此;正常的数值是 $\alpha = 4-5$,但是高达 20 的数值也已被观察到。已经提出了许多理论以解释这种效应,其中大多数只是部分成功的;以后我们将再回到这个问题上来。我们可以注意到,即使是 $\alpha = 1$,也可以得到很大的功率放大,因为收集极的有效电阻比发射极接触的大很多。倘若它们分别是 r_e 和 r_c ,并且我们利用一个等于 r_c 的施加讯号的输入电阻和一个等于 r_e 的负载电阻,则在 $\alpha = 1$ 时,输出功率与输入功率之比近似地等于 r_c/r_e 。当 $\alpha > 1$ 时,功率增益的更高的值是可以得到的,这种晶体管既可以用作放大器,又可以用作振荡器。晶体管效应已经在 Ge, Si, PbS, PbTe, InP (参看第十一章)中观察到,但是仅只发现 Ge 和 Si 具有大于 1 的 α 值。

有些晶体管作用可以利用压力接触的方法得到,但是更好的效应是用“冶金”接触的方法得到的。“冶金”过程一般是通过一个小的脉冲电流而使接触熔合到基极上。现在认为,用这种方法在 n 型 Ge 上所作成的最有效的接触,是小 p^+-n 结形式的,特别是对于发射极接触是这样。一个 p^+-n 结具有 $\gamma \approx 1$,其作用好象一个

把空穴注入到 n 型材料的有效注入器。对于点接触而言，这种接触由含有 p 型杂质的金属丝所“冶金”；当金属丝被焊接到 Ge 上时，一些杂质进入到接触附近的区域内，形成一个 p^+-n 结。如果收集极也用一个类似的接触，我们则得到一个 $p-n-p$ 结构；正如将要看到的，这种结构的作用就象一个有效的晶体管，但不给出高的 α 值。当收集极用含有 n 型杂质的金属丝“冶金”时，就作成 一个 n^+-n 接触。用这样的接触，会发生载流子的积累（参看 §§8.7.3, 8.10），在接触点附近将建立起高的空穴密度，从而引起高的电流增益值。这种效应曾由 J. B. Arthur, A. F. Gibson 和 J. B. Gunn¹⁾ 讨论过。在收集极那一点附近的少数载流子的陷落，也能提高电流增益。这种情形是相当复杂的，正如与点接触相联系的类似的很多现象一样，我们对它并不是十分了解的。引起电流增益增加的一些过程已由 C. A. Hogarth²⁾ 讨论过；H. K. Henisch³⁾ 也曾对用在晶体管中的点接触作过讨论。关于下节中所讨论的丝状晶体管，出现一种更简单的情形。虽然这种晶体管还没有商业上的应用，但它能够很清楚地说明包括注入和电流增益的晶体管的作用原理。

W. Shockley⁴⁾ 曾经比较详细地讨论过锗的点接触晶体管，它作为一个电路元件的利用，已在一些有关晶体管电路的教科书中论述过了⁵⁾。Si 的点接触晶体管很少被注意；和 Ge 的点接触晶体管比较起来，它们的性能一般比较差。J. W. Granville, W. Bardsley 和 A. F. Gibson⁶⁾ 曾经讨论过在 Si 上作收集极和发射极的方法；J. W. Granville 和 W. Bardsley⁷⁾ 讨论了硅的点接触晶体管的性质。

1) *Proc. Phys. Soc. B*(1956), **69**, 705.

2) 同上 *B*(1954), **67**, 636.

3) *Rectifying Semiconductor Contacts*, p. 242 (Oxford University Press, 1957).

4) *Electrons and Holes in Semiconductors* (Van Nostrand, 1950).

5) 参看 §12.3 中的参考文献。

6) *Brit. J. Appl. Phys.* (1955), **6**, 206.

7) *Proc. Phys. Soc. B*(1953), **66**, 429.

12.3.2 絲狀晶体管

絲狀晶体管由 Ge 或者 Si 的细均匀丝及其两端的欧姆接触组成;一端形成基极连接,另一端形成收集极连接;发射极接触位于与基极相距 d 处,它与收集极接触之间的距离为 l (参看图 12.4),通常 $d \ll l$. 晶体管的工作可以叙述如下. 收集极电阻 r_c 的绝大部分是由细丝的长度为 l 的一段引起,而基极电阻 r_b 则等价于细丝的长度为 d 的一段电阻,所以 $r_b/r_c = d/l \ll 1$. 少数载流子的注入将降低发射极与收集极之间的细丝的电阻,于是,会增加收集极电流. 电路的连接也在图 12.4 中表示出来了. 令 V_c 为收集极电压, V_e 为丝中发射极附近一点的电压,它们都是相对于基极连接来度量的,于是我们假设发射极电势 V_e 是正的,收集极电势 V_c 为负的,如果丝是 n 型材料的话;对于 p 型材料,它们就反转过来. 假设 V_c 足够大,使得空穴被扫向收集极接触,而不至于明显地扩散到基极接触 (参看 §8.5.6),并且还假设在细丝的基极这一端没有明显的空穴注入.

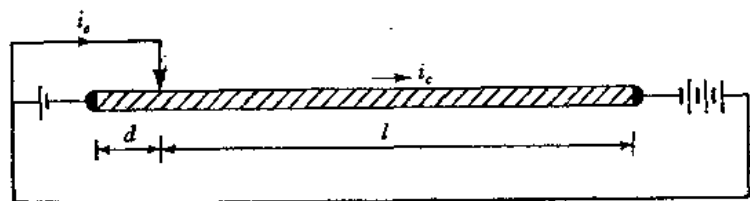


图 12.4 絲狀晶体管

对于发射极接触,让我们首先假设 $\gamma = 0$, 因此,所有的电流都由电子携带,发射极电流为 i_e , 收集极电流为 i_c . 于是,当改变电流 i_e 时,收集极电阻 r_c 则没有变化, V_c 由下式给出:

$$-V_c = i_c r_c + (i_c - i_e) r_b, \quad (2)$$

于是,若维持 V_c 不变,而改变 i_e , 我们有

$$\left(\frac{\partial i_c}{\partial i_e} \right)_{V_c} = \frac{r_b}{r_c + r_b} = \frac{d}{l + d}. \quad (3)$$

我们把量 $r_b/(r_c + r_b)$ 写为 α_0 ，它是没有注入时的电流增益，表示在线性网路中，当改变一个支路的电流时另一个支路中的电流变化；显然，若 $d \ll l$ ，则 $\alpha_0 \ll 1$ 。现在让我们假设 $\gamma > 0$ ，并且当电流 i_c 流动时，细丝在发射极右边部分的电阻变成 $r_c - \delta r_c$ 。我们在 §9.8 中曾看到，如果在丝中运动的空穴的渡越时间比少数载流子寿命 τ_p 小很多，而且倘若 $\delta r_c/r_c$ 很小，则

$$\frac{\delta r_c}{r_c} = \frac{\text{空穴电流}(1+b)}{\text{总电流}} = \frac{\gamma i_c(1+b)}{i_c} \quad (4)$$

倘若渡越时间不比 τ_p 小，则 $\delta r_c/r_c$ 的表示式必须乘一个因子 β ， β 由下式表示：

$$\beta = \frac{L_d}{l} [1 - e^{-l/L_d}], \quad (5)$$

式中 L_d 是顺流扩散长度(参看 §9.8)；所以，我们有

$$\frac{\delta r_c}{r_c} = \frac{\gamma \beta (1+b) i_c}{i_c} \quad (6)$$

代替方程式(2)，我们现在有

$$\begin{aligned} -V_c &= r_b(i_c - i_e) + (r_c - \delta r_c)i_e \\ &= (r_b + r_c)i_c - r_b i_e - r_c \gamma \beta (1+b)i_e, \end{aligned} \quad (7)$$

因此，当 V_c 是常数时，我们有

$$\alpha = \left(\frac{\partial i_c}{\partial i_e} \right)_{V_c} = \alpha_0 + (1 - \alpha_0) \gamma \beta (1+b). \quad (8)$$

如果 α_0 很小， $\gamma \approx 1$ ， $\beta \approx 1$ ，则由于注入而引起的额外电流增益近似地等于 $(1+b)$ 。对于 Ge，用这种方法所计算出来的 α 的极大值大约为 3，但是在丝状晶体管中，有时也得到 α 的稍微大一些的值。 α 超过计算值的这种增加被认为是由于在 n 型材料中的空穴陷落所引起，它们会降低表观空穴迁移率，从而增加式(8)中我们所用的 b 值。这个效应已由 R. Lawrance, A. F. Gibson 和 J. W. Granville¹⁾ 讨论过了。上面的计算表明，倘若注入比 γ 接近于 1，并且少数载流子寿命足够长，使得 β 几乎等于 1，则如何可

1) *Proc. Phys. Soc. B*(1954), **67**, 625.

以达到超过于 1 的电流增益。W. Shockley, G. L. Pearson 和 J. R. Haynes¹⁾曾经很详细地讨论过丝状晶体管。

12.3.3 结型晶体管

如图 12.5 所示, 结型晶体管的最简单形式是由一根被薄的 n 型区所分开的两个 p 型材料区作成的棒所组成, 在这三个区域上作低阻接触; 这被称之为 $p-n-p$ 结构。类似地, 我们可以有 $n-p-n$ 结构。结型晶体管的最初形式是用生长结作成的, 这种形式仍然还在制造。为了作一个 $p-n-p$ 结构, 开始先生长出一个 p 型晶体, 加入 n 型杂质的小球作成一个 $p-n$ 结; 然后当晶体生长很短一段时间长出了窄的 n 型区以后, 再加入含有 p 型杂质的小球, 使晶体再一次成为 p 型的。 $n-p-n$ 结构用类似的方法作成, 开始时用 n 型材料。在 $p-n-p$ 晶体管中, 两端的 p 区形成发射极和收集极, 它们相对于 n 型区分别被加以正偏压和负偏压(参看图 12.5); 于是, 发射极是一个在前向偏压下的 $p-n$ 结。倘若如象通常所安排的那样, p 型区的电导率比 n 型区的大很多, 则 $\gamma \approx 1$, 这种结, 就其将空穴注入到窄的 n 型区而言, 是一个有效的发射极, 这里的 n 型区被称为基区。窄的 n 型区实际上是晶体管的工作区, 相当于点接触晶体管中的薄片, 在两端的 p 型区则作为接触用。

结型晶体管的工作方法比起点接触晶体管的来要简单些; 几何形状比较简单, 并且没有由于点接触所引起的混杂因素。导线同发射极和收集极区域之间的接触为大面积欧姆接触, 对于晶体管工作不起重要作用。导线与窄的基区的接触也是欧姆接触, 作起来比较困难; 这问题我们将在以后讨论。注意到这样一个事实是有趣的: 第一个结型晶体管, 是 W. Shockley²⁾ 在制作之前在 $p-n$ 结理论的基础上设计出来的, 并且发现它或多或少是按照理论而工作的。生长结晶体管, 由于它的结几乎是平面的, 所以它同

1) *Bell Syst. Tech. J.* (1949), **28**, 344.

2) 同上 (1949), **28**, 435.

一些最近的、几何形状比较复杂的结构比较起来,与理论更接近。

结型晶体管的工作实质上如下(为了明确起见,我们考虑 $p-n-p$ 型的)。空穴在发射极的 $p-n$ 结处被注入到基区,且向收集极结扩散,基区很窄,所以大多数注入的空穴可以扩散过去。正如我们看到了的,在考虑 $p-n$ 结时,大部分电压降发生在结本身,材料体内的电场是很小的。当没有空穴注入时,收集极电流就是在反向偏压下的结的饱和电流。当注入的空穴到达收集极时,它们被抽出,并增加收集极电流;正如我们看到了的,增加的收集极电流就等于扩散到 $p-n$ 结的空穴电流(参看 §8.9.2)。倘若 n 型区很窄,且寿命足够长,则几乎所有的注入空穴都将到达收集极。发射极电流的增加 δi_e 引起空穴电流的增加 $\gamma \delta i_e$,倘若被发射的空穴到达收集极的部分所占之比例为 β ,则收集极电流将增加 $\beta \gamma \delta i_e$,因此,电流增益 $\alpha = \beta \gamma$ 。这里假设了,几乎所有的收集极电流都是由空穴所携带,正如能够很容易做到的那样,这就是要使材料的收集极 p 区具有比 n 型基极材料高很多的电导率。对于结型晶体管,我们于是有 $\alpha < 1$,但 α 可以很接近于 1;例如,对于生长结 Ge 晶体管,我们可以有 $\alpha = 0.99$,而比较典型的是 $\alpha = 0.98$ 。

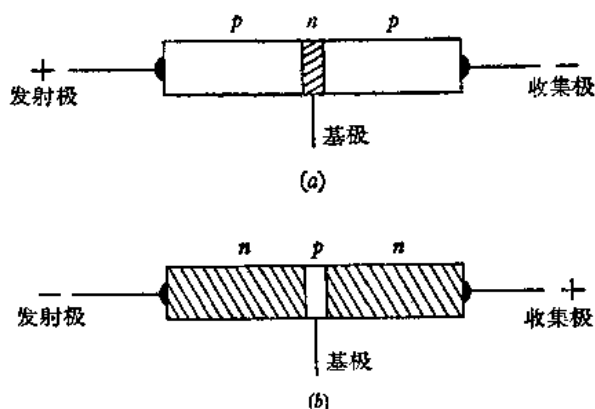


图 12.5 生长结晶体管

W. Shockley (前引) 讨论了当所有的区域都使用非本征材料时在小注入情况下的结型晶体管的详细的数学理论;这个理论已

被 E. S. Rittner¹⁾ 推广到包括基区中可以使 $n \approx p$ 的大注入情况。

12.3.4 结型晶体管的等效电路

结型晶体管可以有多种使用方法；在原理上最简单的是所谓基极接地连接，它由图 12.6 表示。令 V_e 和 V_c 分别为加在发射极和收集极接触上的电压；基极电阻可用 r_b 表示，流进基极的电流为 $(i_e - i_c)$ ，跨过发射极 p - n 结的电压则等于 $V_e - r_b(i_e - i_c)$ ，

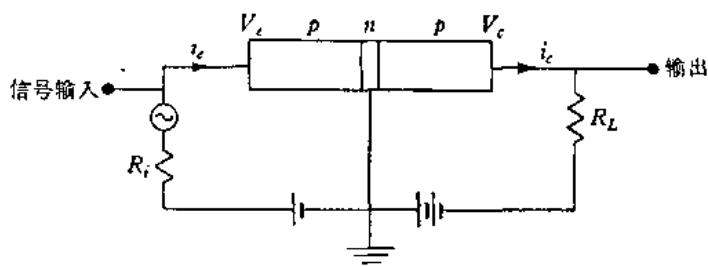


图 12.6 结型晶体管的基极接地连接

若发射极结的电阻为 r_e ，则我们有

$$V_e - r_b(i_e - i_c) = r_e i_e; \quad (9)$$

类似地，跨过收集极结的反向电压等于 $V_c - r_b(i_e - i_c)$ 。收集极电流包括两部分，第一部分是由把结看成二极管时的正常反向电流所引起，这一部分 i_{c1} 由下式所给出：

$$-r_c i_{c1} = V_c - r_b(i_e - i_c), \quad (10)$$

r_c 是在反向偏压下一个结的电阻。另一部分 i_{c2} 由注入空穴所引起，它等于 αi_e 。于是，我们有 $i_{c1} = i_c - \alpha i_e$ ，因此

$$V_c - r_b(i_e - i_c) = -r_c(i_c - \alpha i_e), \quad (11)$$

并且方程(10)和(11)可以写成下面形式：

$$\left. \begin{aligned} V_e &= (r_b + r_e)i_e - r_b i_c, \\ V_c &= (r_b + \alpha r_c)i_e - (r_b + r_c)i_c. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

由于 $r_c \gg r_b$ ，我们近似地有

1) Phys. Rev. (1954), 94, 1161.

$$\left. \begin{aligned} V_c &= (r_b + r_c)i_c - r_b i_e, \\ V_c &= \alpha r_c i_e - r_c i_c. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

由方程(13)我们可以证明,若 V_c 是常数,则 $\partial i_c / \partial i_e = \alpha$ 。对于这种晶体管,其等效电路由图 12.7 所表示;容易证明,从这个等效电路可导出方程(12)。图上表示的跨在电阻 r_c 上的发生器是一个阻抗无限大的电流发生器,它计入了注入的空穴电流。典型的数值是 $r_c = 10^6$ 欧姆, $r_b = 500$ 欧姆, $r_e = 10$ 欧姆。倘若我们有一个负载电阻 R_L 跨在输出上,则我们有 $V_c = R_L i_c$ 。在一般情况下, r_c , r_b 和 r_e 随 i_c 和 i_e 而变化,但是对于小的电流变化,它们可以被认为是常数。于是,我们有两个用电流变化 δi_c 和 δi_e 来表示电压变化 δV_c 和 δV_e 的线性方程,或者反过来表示的方程。当有一个外加负载 R_L 时,我们可以将方程写成下面形式:

$$\left. \begin{aligned} \delta V_e &= (r_b + r_c)\delta i_e - (r_b/R_L)\delta V_c, \\ \delta V_c &= \alpha r_c \delta i_e - (r_c/R_L)\delta V_c; \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

消去 δi_e , 如果 $R_L \gg r_c$, 则我们有

$$\delta V_c = \frac{\alpha r_c \delta V_e}{r_b + r_c} \left\{ 1 + \frac{r_c}{R_L} - \frac{\alpha r_c r_b}{R_L (r_b + r_c)} \right\}^{-1}. \quad (15)$$

倘若还满足 $r_b \gg r_c$, 则我们有

$$\delta V_c = \frac{\alpha r_c \delta V_e}{r_b} \left\{ 1 + \frac{r_c}{R_L} (1 - \alpha) \right\}^{-1}. \quad (16)$$

于是我们看出,电压增益 $\partial V_c / \partial V_e$ 可以很大;实际上,可以获得 10—100 的电压增益。

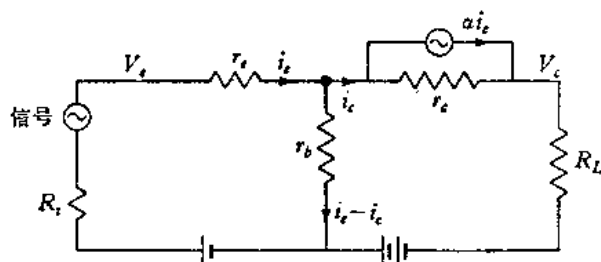


图 12.7 基极接地连接的等效电路

从方程(14)我们看出,输入阻抗 $Z_i = (\partial V_e / \partial i_e)$ 近似地由下式表示:

$$Z_i \approx r_e + r_b - \alpha r_b r_c / (R_L + r_c), \quad (17)$$

若 $R_L \ll r_c$, 则我们有

$$Z_i = r_e + r_b(1 - \alpha), \quad (18)$$

用一个小的输入电阻,我们还看出,输出阻抗 Z_o 为

$$Z_o = (1 - \alpha)r_c, \quad (19)$$

所以它比 r_c 小很多。如果 R_i 不很小, Z_o 就会很高,与 r_c 同数量级;功率增益近似地等于 $Z_o / 4Z_i$ 。如果我们取 $\alpha = 0.98$, $r_b = 500$ 欧姆, $r_e = 15$ 欧姆, $r_c = 10^6$ 欧姆,则我们有 $Z_o / 4Z_i = 200$, $Z_i = 25$ 欧姆, $Z_o = 2 \times 10^4$ 欧姆,这等价于大约 23 分贝的功率增益。对于在基极接地情况下的结型晶体管,其特性曲线由图 12.8 所表示。这些曲线表示在发射极电流 i_e 的不同数值下,收集极电流 i_c 与收集极电压 V_c 的函数关系。我们可以看出,对于 V_c 的负值,当 $-V_c > 0.1$ 伏时,收集极电流几乎与收集极电压无关。当发射极电流等于零时,收集极电流通常被写成 i_{co} ,我们希望对于相应于饱和电流情况下 V_c 的值 i_{co} 应该相当小。如果负的收集极电压的大小增加到超过一定的临界值,则和二极管中的情形一样(参看

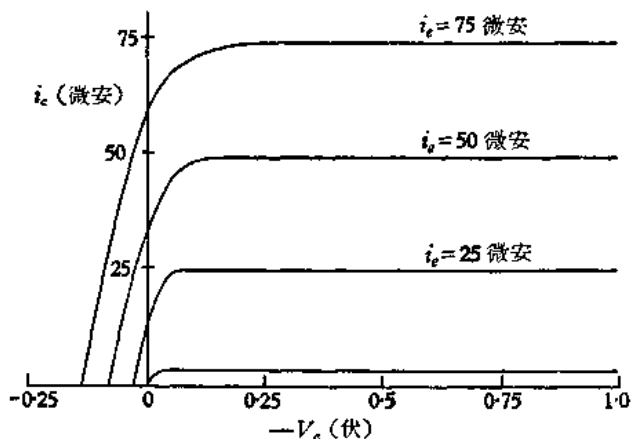


图 12.8 在基极接地情况下结型晶体管的特性曲线

§12.2.2), 将发生雪崩击穿, 于是晶体管停止上述工作。

通常使用的另一种连接是发射极接地, 这种连接如图 12.9 所示, 其等效电路则由图 12.10 表示。在这种情况下, 输入讯号加在基极导线中, 而输出和以前一样, 由收集极取出。若 i_b 是基极电流, V_b 是加在基极连接上的电压, 则我们有

$$V_b + r_b i_b = -r_c(i_b + i_c); \quad (20)$$

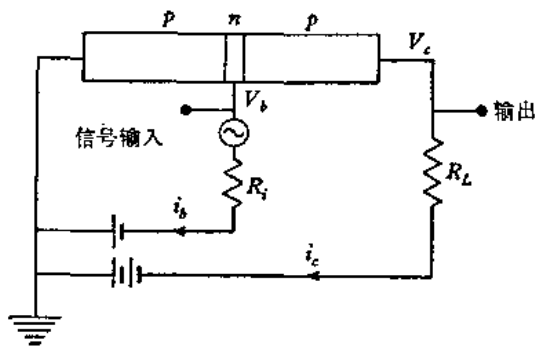


图 12.9 发射极接地连接

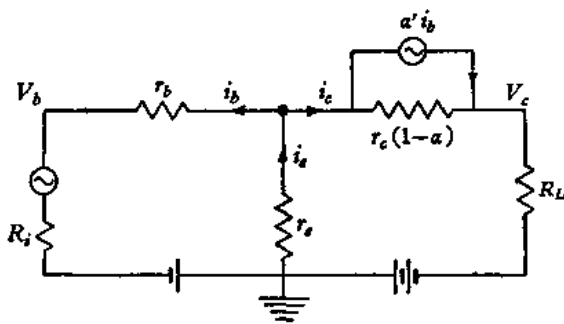


图 12.10 发射极接地连接的等效电路

和以前一样处理, 我们得到方程:

$$\begin{aligned} V_c - V_b - r_b i_b &= -r_c(i_c - \alpha i_e) \\ &= -r_c(i_c - \alpha i_c - \alpha i_b). \end{aligned} \quad (21)$$

当 $r_e \ll r_c(1 - \alpha)$ 时, 上二式可以写成下面形式:

$$\left. \begin{aligned} V_b &= -(r_b + r_c)i_b - r_c i_c \\ V_c &= \alpha r_c i_b - r_c(1 - \alpha)i_c \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

在这种情况下下的电流增益 α' 等于 $\partial i_c / \partial i_b$, 而 V_c 维持不变; 于是我们有

$$\alpha' = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (23)$$

当 $\alpha \approx 1$ 时, 可得到高的电流增益值, 例如 $\alpha = 0.98$ 时, $\alpha' = 49$. 应该注意到, 网路的收集极端的等效电阻为 $(1 - \alpha)r_c$, 并且跨在这个电阻上的发生器是大小为 $\alpha' i_b$ 的电流发生器.

当输出负载很小的时候, 输入阻抗 Z_i 为

$$Z_i = r_b + r_c / (1 - \alpha). \quad (24)$$

倘若我们有一个小的输入电阻, 则输出阻抗 Z_o 近似地为

$$Z_o = (1 - \alpha)r_c + \alpha r_c r_c / r_b; \quad (25)$$

因此, Z_o 的值通常是 r_c 的百分之几. 对于用在发射极接地情况下的结型晶体管, 其特性曲线如图 12.11 所示. 可以看出, 电流增益 α' 很高, 在这种情况下大约为 40. 也可以看出, 若使用一个 10 欧姆的收集极负载电阻, 则在基极连线中的 30 微安的电流就能开关收集极电压, 使它从 A 点到 B 点, A 点相应于 $V_c = -1.1$ 伏, 同

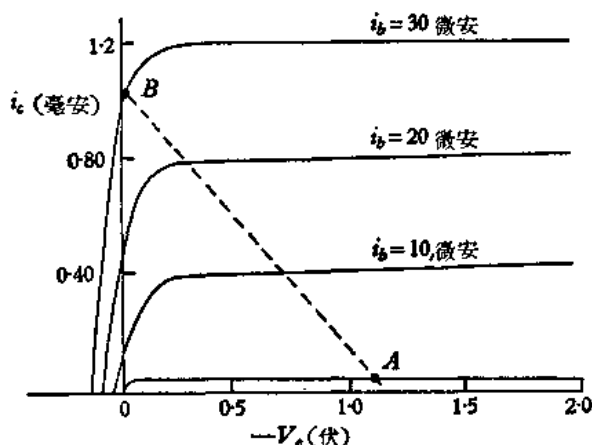


图 12.11 在发射极接地情况下结型晶体管的特性曲线

时收集极电流等于 i_{c0} ; B 点相应于 $V_c = -0.1$ 伏, 收集极电流等于 1 毫安。晶体管开关电路已由 H. E. Anderson¹⁾ 叙述过了, 并且在 §12.3 所引的晶体管电路的书籍中, 特别是在 E. H. Cooke-Yarborough 所著的书中, 也作了讨论。

第三种连接是收集极接地; 这种连接由图 12.12 表示, 而等效电路由图 12.13 表示。讯号输入是在基极导线中, 输出是在发射极导线中。这种连接是与阴极输出放大管相当的晶体管的对应物, 它具有一个数量级为 r_c 的高的输入阻抗和一个低的输出阻抗。

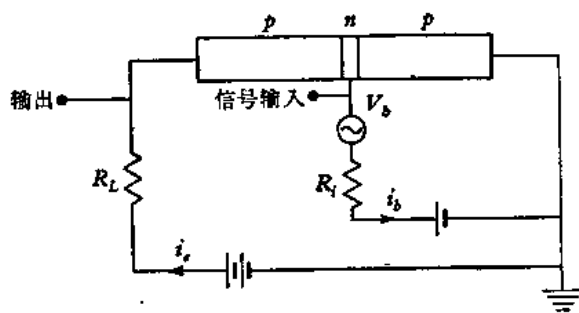


图 12.12 收集极接地连接

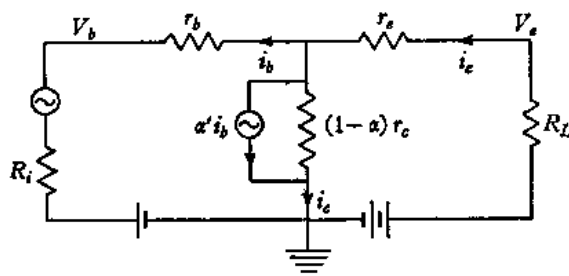


图 12.13 收集极接地连接的等效电路

从以上的讨论, 可以很清楚地看出晶体管可以用来放大。为了作一个振荡器, 这就要求在输出与输入之间有某种反馈连接。

1) Proc. Inst. Radio Engrs (1952), 40, 1541.

为这两种用途已经发展起来各种各样的电路，它们已在晶体管电路的书籍(例如在 §12.3 中所引的那些书籍)中作了讨论。

12.3.5 结型晶体管结构的能级图

结型晶体管的工作也可以用这种结构的能级图来考虑，我们还是考虑 $p-n-p$ 结构，虽然对于 $n-p-n$ 结构可以作完全类似的讨论。表明电子能量在整个结构中变化的能量图由图 12.14(a) 表示；空穴的能量图(为了清楚起见，能量向上度量)由图 12.14(b) 表示；当施加 V_e 和 V_c 后，改变了的空穴能级图由图 12.15 表示，左边的势垒使空穴离开 n 型区，当这个势垒由于施加了正电势

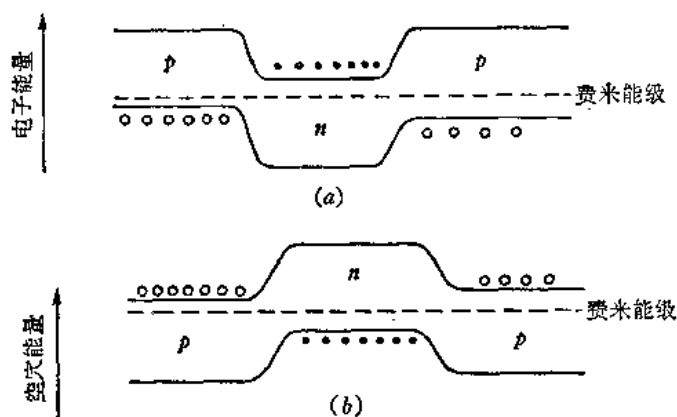


图 12.14 $p-n-p$ 晶体管的能级图

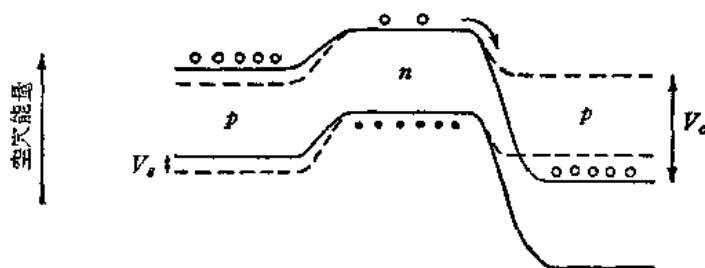


图 12.15 施加了电势的能量图

V_c 而降低时, 过剩的空穴流入 n 型区, 除了在势垒附近以外, 电势是常数, 空穴以扩散方式向收集极结运动。当负电势 V_c 施加于收集极时, p 型区的电势相对于 n 型区被降低, 势垒高度增加; 在 n 型区中的扩散到这个势垒的空穴, 将“掉”进 p 型区, 且产生收集极电流。

12.3.6 制作结型晶体管的方法

我们已经讨论了生长结在制作结型晶体管中的利用。这种制造方法可以作出具有良好电学特性的晶体管, 但这样制得的元件价格太高。正如我们将看到的, 为了在高频下保持良好的特性, 基区必须非常窄; 把基极导线附着在晶体的这样一个很窄的区域上, 是一个困难的工艺问题。然而已经发现, 导线可以附着在一个 n 型合金材料的小球上, 这个小球覆盖着窄的 n 型区, 且稍稍扩展到两边的 p 型区域上 (参看图 12.16)。正如在 §12.2.3 中所讨论的, 合金结产生同基区的 n^+-n 低阻连接, 以及同 p 型区的 n^+-p 连接, 它们对于晶体管的工作没有什么影响, 因为同收集极的连接是在

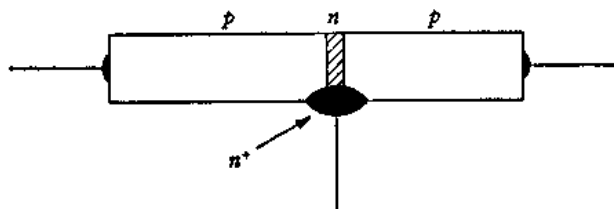


图 12.16 制作基极连线的方法

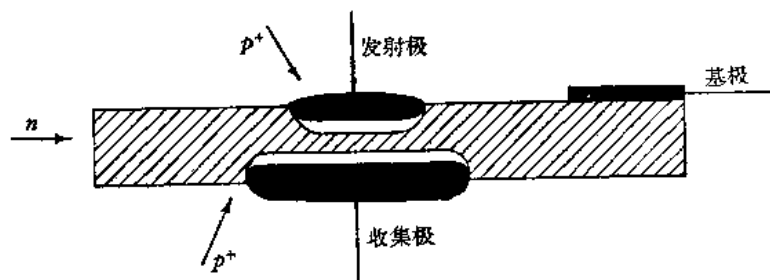


图 12.17 合金结晶体管

电流的高阻方向上。

比较廉价的制造方法是在一个作为基极的薄片的两边采用合金结;这样的结,在 §12.2.3 中讨论二极管的制造时已经讨论过了,为保证有一个均匀的基极厚度;需要细心加以控制,同时收集极结通常作得面积要比基极大一些,以免平面形状改变和注入空穴扩展。这种制造方法如图 12.17 所示。这类结型晶体管的性质已由 L. J. Giacoletto¹⁾ 讨论过了,其他各种制造方法也已经做采用,其中包括生长速度调变结(参看 §12.2.3)。

12.3.7 高频和开关晶体管

当晶体管用在高频或者快速开关情况时,发现它们的性能降低下来,因此为了这些用途需要特别仔细地去设计它们,在 §12.3.4 关于等效电路的讨论中,我们没有计入与 $p-n$ 结相联系的电容(参看 §8.9.3);在高频下,这些电容是不能忽略的。限制晶体管只能在一定频率下使用的另一个效应,是电子穿过基区扩散需要有限的时间;当平均渡越时间变得与频率的倒数可以比较时,这种效应有减小量 α 的趋势,而量 α 给出基极接地连接下的电流增益,正如我们看到了的,在很大程度上决定晶体管性能的量,特别是在发射极接地情况下,是 $(1 - \alpha)$; α 的数值的微小下降,能够起很大的影响,通常, α 的这种下降使得晶体管不能在高频下有效地工作。我们称频率 f_α 为 α 截止频率,它是这样一个频率:当频率超过于它时, α 则显著下降。

使基区窄一些有增加 f_α 的效果,许多精力现在都化在发明以可以重复生产的方式来制作很窄的基区的方法上。另一种能够缩短空穴通过基区的渡越时间的方法,是在内部建立起一个驱使它们通过的电场,这个电场可以这样得到:在 n 型区中从发射极到收集极逐渐减少施主浓度,以便引起静电势向着收集极方向下降;通常用扩散过程来达到这一目的,这样的晶体管被称为“缓变基区晶

1) R. C. A. Rev. (1954), 25, 506.

体管”。这种晶体管中的空穴和电子的能级图如图12.18所示,从图中可以看出,注入空穴向着收集极方向顺电势梯度下降。Ge 的这种类型的晶体管已由 G. A. Lee¹⁾ 论述过, Si 的已由 M. Tanenbaum 和 D. E. Thomas²⁾ 论述过。在早期的工作中,类似的效应是用两个分立的阶段来得到;与一个薄的 n 型区紧接着的是一个本征区,它具有使高阻抗收集极接触的旁路电容大为降低的效果。于是,我们有 $p-n-i-p$ 结构,或者 $n-p-i-n$ 结构;这种结构曾被 J. M. Early³⁾ 讨论过。

更复杂的连接也已经使用了,它们采取四极管的形式;例如,很有效地使得在内部建立起放大阶梯的连接是 $p-n-p-n$ 和 $n-p-n-p$ 结构,它们曾被 J. J. Ebers⁴⁾ 论述过。这些结构在基极接地情况下能够有大的电流增益。具有大于 1 的电流增益的另一种结构是由 J. W. Granville⁵⁾ 所论述的 $p-n-n^+$ 结构。

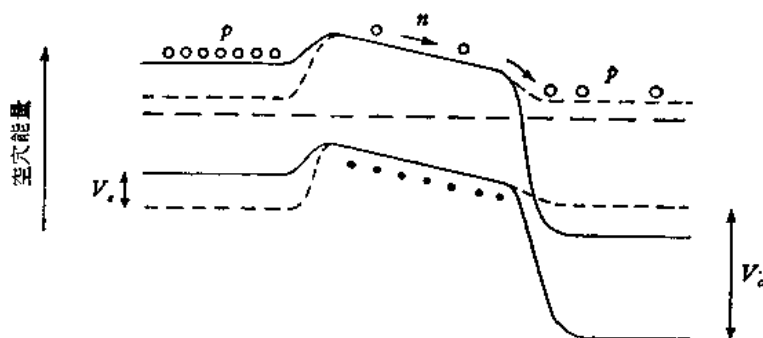


图 12.18 渐变基区 $p-n-p$ 晶体管的能级图

12.3.8 其他类型的晶体管

已经提出来许多其他类型的晶体管,例如由 O. M. Streutzer⁶⁾

- 1) *Bell Syst. Tech. J.* (1956), **35**, 23.
- 2) 同上 (1956), **35**, 1.
- 3) 同上 (1954), **33**, 517.
- 4) *Proc. Inst. Radio Engrs* (1952), **40**, 1541.
- 5) *J. Electron.* (1955), **1**, 565.
- 6) *Proc. Inst. Radio Engrs* (1952), **40**, 1377.

论述的“场效应管”，它是利用基于场效应的静电调制（参看 §8.11.1）。从物理观点来看，比较有意义的不常见的类型之一，是由 W. Shockley¹⁾提出的所谓单极晶体管。这种晶体管在原理上和其他形式的晶体管的不同，就在于它的工作依赖于对多数载流子流的控制，而不是象其他晶体管那样依赖于对少数载流子流的控制，所以，这种器件是否应该被称为晶体管是有疑问的。“单极”这个词是指只有一种载流子被牵涉进去的意思。如图 12.19 所示，这种器件实质上是由一个高电阻率的单晶材料的薄片所组成，比如说是 n 型 Ge，它附有被加厚的两端，以便于连接电极。 n^+-n 无注入低阻接触被熔合在两端上，而 p^+-n 合金接触是作在薄片的两个相对的平面上。当使后者相对于 n 型区为负时，则由于反向偏压下的 p^+-n 结而引起高阻接触。每个结附近将建立起空间电荷层，这由图 12.19 中的虚线表示。正如我们在 §8.9 中看到了的，对于高电阻率的材料，空间电荷层的宽度最大；如果 n 型薄片比较薄，则这两层可以占掉 n 型区的显著部分。由于在空间电荷区中只有很少的自由载流子，所以电导只在它们之间的通道内进行，空间电荷区的宽度随着所加的负电压的增加而增大（参看 §8.9），所以，与这个电压串联在一起的外加讯号能够调制通道的电导率，从而转过来调制两端电极之间的电流。输入讯号和输出的连接如图 12.19 所示。如果所加的电压太大，则这两个空间电荷区会相遇，从而通道被关闭；这种现象被称之为“封锁”效应，也可以在其他结构中发生。例如，若使用载流子浓度为 4×10^{13} 厘米⁻³ 的 Ge，对于宽度为 2×10^{-3}

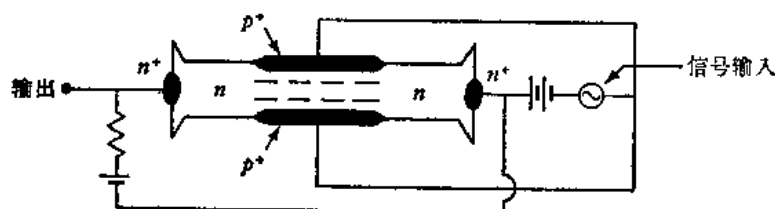


图 12.19 单极晶体管

1) *Proc. Inst. Radio Engrs* (1952), **40**, 1365.

厘米的通道而言, Shockley 所引用的“封锁”电压为 11 伏。关于单极晶体管的理论, G. C. Dacey 和 I. M. Ross¹⁾ 已作过进一步的讨论,但是,至今这种类型的晶体管似乎还没有实际应用。

12.4 光二极管

当入射在 $p-n$ 结上的光产生光生载流子,从而改变结附近的少数载流子的密度时, $p-n$ 结的性质则大大地被改变。我们已经看到,由一种类型的少数载流子所携带的饱和电流是正比于这种载流子的密度的,所以,如果少数载流子的密度被光增大的话,饱和电流就也要增加。饱和电流密度 J_{s0} 的公式可以表示成下面形式(参看 §8.9.2):

$$J_{s0} = e \left[L_p \frac{p_n}{\tau_p} + L_n \frac{n_p}{\tau_n} \right], \quad (26)$$

p_n 是热平衡情况下在结的 n 型材料中的空穴浓度, n_p 是 p 型材料中的电子浓度;在光的照射下,两者将分别为 $p_n + \Delta p$ 和 $n_p + \Delta n$ 。 Δn 和 Δp 由下式所给出(参看 §8.15.1):

$$\left. \begin{aligned} \Delta p &= \mathcal{R} \tau_p, \\ \Delta n &= \mathcal{R} \tau_n, \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

式中 $\mathcal{R}$ 是单位体积中的、由入射光所引起的电子-空穴对的产生率。我们假设在整个结附近的材料中,电子-空穴对的产生是均匀的。饱和电流密度 J_s 现在由下式表示:

$$J_s = e \left[L_p \frac{(p_n + \Delta p)}{\tau_p} + L_n \frac{(n_p + \Delta n)}{\tau_n} \right], \quad (28)$$

$$= J_{s0} + e\mathcal{R}(L_n + L_p). \quad (29)$$

倘若加在结上的反向电压足够大,足以得到饱和电流,则电流的增加就正比于 $\mathcal{R}$, 于是就正比于入射光的强度。按照这种方法来使用的 $p-n$ 结被称为光二极管或者光晶体管;后一个术语是由于这样一个事实引起的:这种器件的工作依赖于注入载流子对于反向偏压下的 $p-n$ 结的影响,其方式和结型晶体管的非常相似,只是在

1) *Proc. Inst. Radio Engrs* (1953), **41**, 970.

这里少数载流子是由光注入的。这样的光二极管，在波长短于电子-空穴对产生的长波限的范围内，是很灵敏的辐射探测器；不过有效的灵敏面积是很小的，除非 L_p 和 L_n 象 Ge 和 Si 那样很大。灵敏面积的有效宽度近似地等于 $(L_n + L_p)$ ，因为 n 型材料中在距离结 L_p 以外的地方以及 p 型材料中在距离结 L_n 以外的地方所产生的载流子不能扩散到结中去。Ge 和 Si 光二极管已广泛用来作为光开关器和近红外探测器；Ge 的光二极管已由 J. N. Shrive¹⁾ 以及 W. J. Pietenpol²⁾ 论述过，而 Si 的光二极管已由 R. L. Cummerow³⁾ 论述过；G. R. Mitchell, A. E. Goldberg 和 S. W. Kurnick⁴⁾ 以及 D. G. Avery, D. W. Goodwin 和 Alison E. Rennie⁵⁾ 则论述过用 InSb 作成的作为红外探测器用的结型光二极管。用 PbS 作成的光二极管已经发现在实验室中有使用，但是通常利用的是 §12.7 中所叙述的光电导探测器。

除了上述光电导效应以外，光二极管当其在开路情况下使用时能产生光生电压，这具有不需要外加电压源的优越性。容易看出这个光生电压是怎样产生的。当处于热平衡情况时，在二极管的两部分中的电子和空穴的浓度依靠在结处所建立的势垒而维持

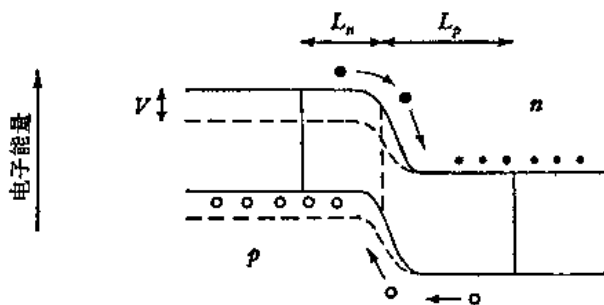


图 12.20 在开路 p - n 结中的光生电压

- 1) *Phys. Rev.* (1949), **76**, 575; *Bell Lab. Rec.* (1950), **28**, 337.
- 2) *Phys. Rev.* (1951), **82**, 120.
- 3) 同上 (1954), **95**, 16.
- 4) 同上 (1955), **97**, 239.
- 5) *J. Sci. Instrum.* (1957), **34**, 394.

平衡,此势垒高度相当于 n 型和 p 型材料的费米能级之差。当用光照射时,在 p 型材料中所产生的额外电子扩散到结处,且从势垒上“掉”下来而进入 n 型材料中;类似地,在 n 型材料中所产生的额外空穴“上升”到 p 型材料中。所以, p 型材料变成带正电的, n 型材料变成带负电的,沿“前向”方向上建立起一个电压,这个电压产生一个“前向”电流,它抵消由于扩散而引起的在反方向上的电流(参看图 12.20)。若 V 是跨在结上的电压,则由于空穴从 p 型区和电子从 n 型区的垂直注入而引起的电流密度现在为

$$J_i = J_{s0}[e^{eV/kT} - 1], \quad (30)$$

由光注入而引起的电流是不受影响的,所以,对于总电流密度 J ,我们有下面公式:

$$J = J_{s0}[e^{eV/kT} - 1] - e\mathcal{R}(L_n + L_p). \quad (31)$$

在开路条件下, $J = 0$, 而开路电压 V 为

$$V = \frac{kT}{e} \ln[1 + e\mathcal{R}(L_n + L_p)/J_{s0}]. \quad (32)$$

仅只对于小的 $\mathcal{R}$ 值,开路光生电压才正比于 $\mathcal{R}$, 从而正比于入射光的强度。当入射光的强度很大时,所产生的电压将升高,一直到它把势垒消除掉,才能够有希望不再进一步增加。对于每个 $p-n$ 结来说,能够产生的最大光生电压则等于由 n 型和 p 型材料的费米能级之差所得到的电压,这近似地等于与禁带宽度 ΔE 相对应的电压。由 Ge 和 Si 光二极管所产生的光生电压,广泛地使用在光开关工作和类似的应用上。

12.5 光电功率发生器

倘若我们有许多串联在一起的光二极管,它们之中每一个上的开路光电压是相加起来的;例如,若把 100 个 Si 的 $p-n$ 结串联起来,则在强光照射下,可以获得大约 100 伏的光生电压。然而,当电流用一个外加的负载引出去时,电压就大大地下降。D. M. Chaplin, C. S. Fuller 和 G. L. Pearson¹⁾已经提出用 Si 的 $p-n$

1) *J. Appl. Phys.* (1954), 25, 676.

结的这种串联连接作为“太阳电池”。当结从边缘上看去时,有效面积小,对于这种应用来说,为了要获得大面积结,在 n 型晶体的

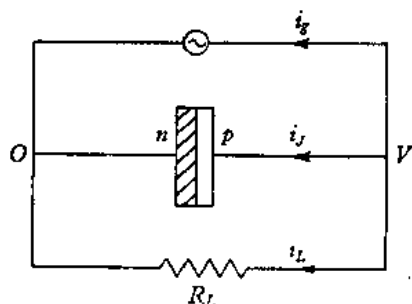


图 12.21 光电功率发生器的等效电路

表面上,利用薄层的 p 型材料;这样的薄层通常用扩散过程来得到。光落在 p 型表面上,且渗入到结内。

当我们有一个外加负载 R_L 跨在 p - n 结上时,光生电压可以由图 12.21 所示的等效电路推导出来。由光注入所引起的电流可以用一个电流为 $i_g = -eA\mathcal{R}(L_n + L_p)$ 的理想电流发生器来表示,这里 A 是结的截面积;负载中的电流 i_L 等于 V/R_L ,电压 V 在结中所引起的电流 i_j 由下式来表示:

$$i_j = J_{s0}A(e^{eV/kT} - 1). \quad (33)$$

由于 $i_j + i_L + i_g = 0$, 我们有

$$J_{s0}A(e^{eV/kT} - 1) + V/R_L = e\mathcal{R}A(L_n + L_p); \quad (34)$$

这是关于 V 的一个超越方程式,必须用数字方法来求解。R. L. Cummerow¹⁾, W. G. Pfann 和 W. Van Roosbroeck²⁾, E. S. Ritter³⁾ 以及 S. M. Ryvkin⁴⁾ 已经对于各种结进行了计算。在负载中所耗散的功率等于 V^2/R_L , 它与落在结上的光的功率之比定出效率 η ; 对于宽度为 3.5×10^{-3} 厘米的结,在 300°K 时,发现 η 的理论值高达 30%,而在 200°K ,对于数量级为 1 瓦/厘米² 的输入功率,可得到 50% 的高数值。对于比较低的输入功率,效率下降;就太阳辐射而言,对于 Si,光的有效功率($\lambda < 1$ 微米)大约为 0.089 瓦/厘米²,在实际上,对于 Si 的太阳电池,8—10% 的效率已经得到。对

1) *Phys. Rev.* (1954), **95**, 561.

2) *J. Appl. Phys.* (1954), **25**, 1422.

3) *Phys. Rev.* (1954), **96**, 1708.

4) *Zh. Tekh. Fiz.* (1955), **25**, 21.

于 1 厘米²的有效结面积的、输出功率为 7.0×10^{-3} 瓦的单个的 Si $p-n$ 结, Pfann 和 Van Roosbroeck 引用了 0.29 伏的输出电压;这相当于 $\eta = 7.8\%$ 。

在每个结获得比较大的输出电压的可能性方面, 禁带宽度的值比 Si 的更大的材料是有利的;例如, R. Gremmelmaier¹⁾ 已经提出 GaAs 为用于光电功率发生器的一种可能的材料。然而, 需要 L_n 或 L_p 的数值足够大, 以便容许在表面附近的光生载流子能渗入到结中去;所以, L_n 或 L_p 的数值大很多的 Si 具有很大的优越性。

Pfann 和 Van Roosbroeck (前引) 还有 P. Rappaport²⁾ 已提出了 $p-n$ 结可作为核能转化成电能的转换器。电离的粒子(通常是 β 粒子) 沿着它们通过晶体的踪迹产生电子-空穴对。这些电子-空穴对则引起一个跨在结上的电压, 其方式和由于光吸收所产生的电子-空穴对的相同, 但是, 发现转换效率很低, 数量级为 1%。而且, 在强的 β 辐射场作用下, 由于辐射损伤的影响, 这样的器件能够工作多久是值得怀疑的;这会引引起少数载流子寿命的突然下降。目前, 这种转换器只有纯理论上的兴趣;对于 1 厘米²的有效结面积, 它们已经产生出数量级为 10^{-5} 瓦的功率。

12.6 光 电 管

作为大面积结的利用来说, $p-n$ 结光二极管是一个比较近期的发展;许多年以来, 已经知道了用各种半导体作成的光生伏特和光电导的光探测器, 其中很多都是用 $p-n$ 结作成的。由于这种结一般并不是在单晶体中, 所以它们不是很明确的, 这样的光电管通常是凭经验上的制造程序来制作的。Cu₂O 和 Se 已经广泛地用于光生伏特和光电导形式的光电管, 特别是在电影胶片工业中。许多作者已经叙述了光电管的发展;例如, 它们截止到 1951 年以前的发展已由 P. Görlich³⁾ 以及 V. K. Zworykin 和 E. G. Ramberg⁴⁾ 讨

1) Z. Naturf. (1955), 10a, 501.

2) Phys. Rev. (1954), 93, 246.

3) Die Photogellen (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1951).

4) Photoelectricity and its Application (John Wiley and Sons, 1949).

论了。CdS 的光电管已广泛地用在光谱的可见范围内，而对于大于 0.52 微米的波长，它们的性能迅速地下降；另外，向着近紫外方面，由于高的吸收系数，它们的性能也下降。然而，CdS 对于 X 射线和核子也都是灵敏的，并且在 X 射线的剂量计和粒子计数器中已广泛地被利用；这种应用已由 R. Frerichs¹⁾ 以及 J. E. Jacobs²⁾ 叙述过了。当 CdS 用能够引起发光所必需的杂质加以处理后，它也被用来作为一种磷光体³⁾。

12.7 紅外探测器

半导体的一个重要应用，是用在红外探测器的发展里。用半导体 PbS、PbSe、PbTe，以及最近用 InSb 所作成的这些探测器的重要性，是它们在性能上表现出了很大的进步，超过以前可供使用的那些类型的探测器，后者依赖于热效应而工作，它们通常不仅灵敏度差，而且响应时间也不好。最好的温差电偶具有数量级为 10^{-1} 秒的响应时间，测辐射热器的响应时间，数量级为 10^{-2} 秒，光电导探测器可以有数量级为 10^{-7} 秒的响应时间；对于 PbS 探测器，数量级为 10^{-4} — 10^{-5} 秒的响应时间是比较通常的。

光电导探测器的最初形式是用硫化铅作为灵敏材料的，它曾被 T. W. Case⁴⁾ 所发展；这种材料的一层薄膜是被蒸发在玻璃底片上，并且用氧加以处理，以增加灵敏度。由 R. J. Cashman⁵⁾ 所作的进一步工作，使得这些探测器的灵敏度超过最好的热探测器。很不幸，光谱响应仅伸展到 1.3 微米，所以仅只在光谱的一个狭窄的区域内，这些光电导探测器才能与光发射探测器相竞争，后者在光谱的可见和近红外范围内是很灵敏的。在第二次世界大战期间，在德国曾对于用 PbS、以及少数用 PbSe 作为光敏材料的类似的

1) *Phys. Rev.* (1947), **74**, 594.

2) *Gen. Elec. Rev.* (1954), **57**, 28.

3) 例如参看 G. F. J. Garlick, *Luminescent Materials* (Oxford University Press, 1949).

4) *Phys. Rev.* (1917), **9**, 305; 同前 (1920), **15**, 289.

5) *Proc. Nat. Electron. Conf.* (1946), **2**, 171.

探测器进行了许多工作；这些发展已由 A. Elliott¹⁾ 叙述了，而在 1945 年以后的进一步的发展已被 R. A. Smith²⁾ 以及 R. A. Smith, F. E. Jones 和 R. P. Chasmar³⁾ 讨论了。我们将叙述比较新型的、已大量地被用来扩展红外光谱学范围的那些探测器。

12.7.1 PbS 探测器

PbS 探测器通常采取两种形式之一，两者都是利用蒸发的或者化学沉淀的灵敏材料的薄层。在第一种形式中，这个薄层是被沉淀在云母或者玻璃上，且仅被保护漆所覆盖；由图 12.22 所表示的这种形式的电极是预先用金属沉淀在底座上，或者是以胶状石墨的形式涂在底座上；对于这些探测器而言，化学沉淀的形式是比较常用的。在第二种形式中，薄层是被蒸发在玻璃外壳的里面，并且就在那里用氧进行处理，而后在良好的真空中被封死。玻璃外壳常常是被作成一个小的小的杜瓦容器的形式，所以敏感层可以用液体空气来冷却；这一般将增加灵敏度，且使光谱响应伸展到更长的波长处。（PbS 的禁带宽度随着温度的降低而下降，参看 §11.6.4.*）这种光电管的构造如图 12.23 所表示。



图 12.22 光电导探测器的电极装置

PbS 探测器和敏化方法已由 L. Sosnowski, J. Starkiewicz 和 O. Simpson⁴⁾ 叙述过了，它们的光谱响应已被 T. S. Moss⁵⁾ 所研究；它们现在在商业上有许多来源，可以供给使用。近代的 PbS 探

- 1) *Electronics and their Application in Science and Industry* (ed. A. C. B. Lovell), p. 97 (Pilot Press, 1947).
- 2) *Advances in Physics* (Phil. Mag. Supplement) (1953), 2, 321; *Sci. Mon.* New York (1956), 82, 3.
- 3) *The Detection and Measurement of Infra-red Radiation* (Oxford University Press, 1957).
- 4) *Nature, Lond.* (1946), 158, 28; 同前 (1947), 159, 818.
- 5) *Proc. Phys. Soc. B* (1949), 62, 741.

* 原文有误。——译者注

测器在 290° 和 90°K 下的光谱响应, 由图 12.24 和 12.25 所表示。有关 PbS 探测器的性能的可以利用的数据, 已由 Smith, Jones 和

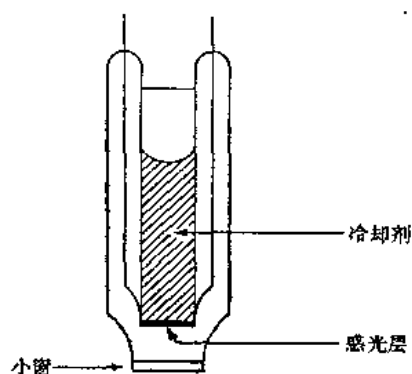


图 12.23 可冷却的 PbS 光电管

Chasmar(见前引文献 p.157)所摘录, 它们是已知的最灵敏的红外探测器, 而且不需要冷却, 从光谱的可见部分一直到大约 3 微米之间都可以使用, 当用液体空气冷却时, 一直到大约 4 微米都可以使用。

在敏化后的多晶层中的非常显著的光电导, 是很多讨论的主题; 其灵敏度比对 PbS 单晶体所观察到的要大, 主要是由于这种薄层的长的有效时间常数所引起; 对于薄层而言, 有效时间常数的数量级为 100 微秒, 而对于单晶体, 数量级通常为 1 微秒或者更低。R. A. Smith¹⁾ 已提出: 长的时间常数是由于光注入少数载流子陷落在覆盖着晶粒的氧化薄膜表面上的“安全”陷阱中所引起的, 这些晶粒组成多晶层, 而光电导是由造成的过剩多数载流子所引起 (参看 §8.15.2)。对于一个多晶层, 这种效应的数学理论已由 R. L. Petritz²⁾ 给出来了。

PbS 的光生伏特探测器也已经作成了, 并且通常都是采用金属网或者金属点与灵敏材料相接触的形式; 这样的探测器的灵敏度比光电导型的低很多, $p-n$ 结或者更确切些说 $p-n$ 结的线, 已经在 PbS 的化学沉淀薄层中被 J. Bloem³⁾ 作出来了; 衬底部分用金属覆盖着, 其它部分留下来不覆盖, 而暴露在空气中, 沉积在金属上的部分变成 n 型的, 其它部分为 p 型的, 曾得到等于 0.3 伏的光生电压, 大约相应于 PbS 的整个能量间隙。

1) *Physica* (1954), **20**, 910; *Sci. Mon.* New York (1956), **82**, 3.

2) *Phys. Rev.* (1956), **104**, 1508.

3) *Appl. Sci. Res. B*(1956), **6**, 92.

12.7.2 PbTe 探测器

A. S. Young¹⁾ 已经作成了 PbTe 探测器,并且对这种探测器作了论述,他还说明了它们敏化的某些详细情况;这又是牵涉到在低压下的氧处理。PbTe 探测器一定得在杜瓦型的玻璃外壳内作成,因为要有高的灵敏度,它们必须冷却到大约 90°K;它们的性质也已由 Smith, Jones 和 Chasmar (前引文献 p. 163) 叙述过了,他们把有关这种类型探测器的性能的可以利用的数据列成了表。当冷却到 90°K 时,它们是从 3 微米到波长刚刚超过 5 微米之间所可以利用的最灵敏的探测器,但是在室温下,它们是不灵敏的;一个近代的实验室中作成的探测器,在 90°K 时,光谱响应由图 12.25 来表示。PbTe 探测器在商业上有一些来源可以供给使用,但是商业上的元件通常似乎不如少数在实验室中作成的那样灵敏。后者的利用已大大扩展了高分辨本领红外光谱学的范围²⁾。

12.7.3 PbSe 探测器

PbSe 光电导探测器已由许多作者叙述过了(参看 Smith, Jones 和 Chasmar, 前引文献 p. 166 所引文献),但是直到最近,还没有给出 PbSe 所可能担负的潜在的光电导响应。一般说来,对于 $\lambda < 5$ 微米的情况,在 90°K, PbSe 探测器的灵敏度比 PbTe 的低,前者仅在超过 5 微米的光谱范围内有利。A. S. Young³⁾ 已经描述了 PbSe 探测器,在 90°K,一直到刚刚超过 7 微米,它们是灵敏的,这些探测器使得光电探测的方法可以用在光谱的从 5 微米到 7 微米的重要范围内。虽然这些探测器的实际灵敏度仅仅比良好的温差电偶的好 5 倍,但是它们的短的响应时间(大约为 10 微秒)对于在自动记录分光计中的利用是一个很大的优越性。PbSe 在 290°K

1) *J. Sci. Instrum.* (1955), **32**, 142.

2) 例如参看 H. W. Thompson and R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.* (1952), **48**, 502.

3) *J. Sci. Instrum.* (1955), **32**, 142.

也显示出光电导响应,虽然灵敏度大大地被降低;另外,由于短的时间常数,不冷却的探测器已发现了在用于报警程序等等的分光计中的应用。在 290 和 90°K, PbSe 探测器的光谱响应由图 12.24 和 12.25 所表示;有关 PbSe 探测器可以利用的数据已由 Smith, Jones 和 Chasmar (前引文献 p. 166) 所摘录,他们也讨论了由于不规则的波动对于灵敏度所带来的基本限制(前引文献 pp. 293—305)。

PbSe 薄层的敏化机构已由 J. N. Humphrey 和 R. L. Petrizz¹⁾ 以及 J. N. Humphrey 和 W. W. Scanlon²⁾ 讨论了;后者发现,在低温下,强的光电导能够用 S、Se 和卤素处理而引导出来;在室温下只有氩能产生灵敏度,并且它在任何情况下都是最有效的敏化剂。

12.7.4 InSb 探测器

在红外探测器方面,最近的发展是利用 InSb 作为灵敏材料。在这种材料中,基本吸收边界的位置随着温度的变化(参看 §11.2.4)指出,在 290°K, 灵敏度可以有希望伸展到大约 7 微米,但是当冷却到 90°K 时,仅只伸展到大约 5.5 微米。由 D. G. Avery, D. W. Goodwin 和 Alison E. Rennie³⁾ 所叙述的在室温下使用的 InSb 光电导探测器和由 D. W. Goodwin⁴⁾ 所叙述的可以冷却的探测器,它们同铅盐探测器有很大差别,因为它们是用单晶体的薄片作成的。由于是用单晶材料作成的,所以它们的制造可利用对于晶体管早已发展起来了的技术,除了材料的提纯、和为了有低的表面复合速度而进行的腐蚀以外,不要求特殊的程序;由于薄片很薄,高的表面复合速度会降低薄片中的有效寿命(参看 §8.14),从而大大降低灵敏度。正如我们在 §8.15.1 中看到了的,电导率的变化正比于有效寿命,所以我们希望有效寿命尽可能长。

对于在薄片内每单位面积上由于激发电流所消耗的一定功率

1) *Phys. Rev.* (1957), **105**, 1736.

2) 同上 (1957), **105**, 469.

3) *J. Sci. Instrum.* (1957), **34**, 394.

4) 同上 (1957), **34**, 367.

P , 为了获得最大的响应, 考虑一下这种薄片的最适宜的尺度是很有趣的。设薄片的宽度和广度都是一个单位, 厚度为 t , 于是, 它的电阻 r 等于 $1/\sigma t$ 。倘若入射的辐射引起一个电阻变化 Δr , 则流过薄片的电流 i 将引起一个讯号电压 Δv , 它由下式表示:

$$\Delta v = i \Delta r = P^{\frac{1}{2}} r^{-\frac{1}{2}} \Delta r = P^{\frac{1}{2}} \Delta \sigma / \sigma^{\frac{3}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

上式表明, 在适合于维持 τ 高的条件下, 薄片的厚度 t 应该尽可能小, 也表明 σ 应该尽可能小; 所以对于这种用途来说, 可以利用的最纯的材料是最好的。计入了表面复合后的较全面的论述, 证实了这个结果。

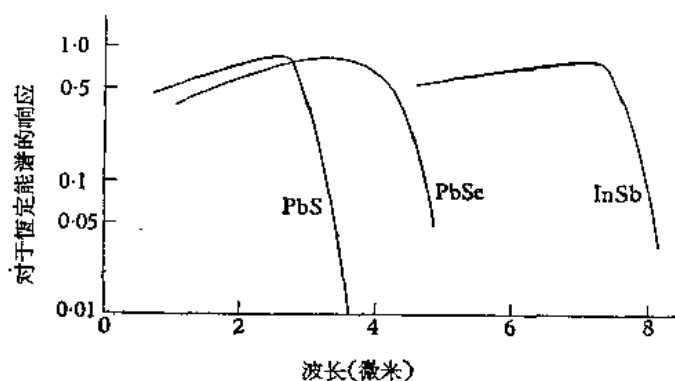


图 12.24 在 290°K 时 PbS, PbSe 和 InSb 红外探测器的光谱响应的比较

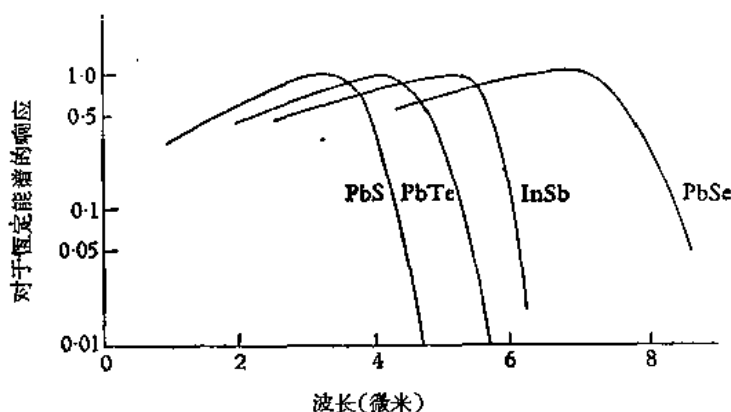


图 12.25 在 90°K 时 PbS, PbTe, PbSe 和 InSb 红外探测器的光谱响应的比较

利用光磁电压作为辐射流的度量的 InSb 探测器,已由 C. Hilsum 和 I. M. Ross¹⁾ 叙述过了,这些探测器在室温下工作,且附带着一个永久磁铁;它们的灵敏度与用不冷却的光电导探测器所得到的相类似。在室温下,InSb 探测器的灵敏度比良好的温差电偶的稍低一些,但是具有一个短很多的响应时间,数量级为 10^{-7} 秒;在 800 周/秒的断续频率处,对于 1 周/秒的带宽而言,如果灵敏面积为 0.1 厘米²,则 InSb 探测器可探测的最小功率大约是 10^{-9} 瓦。

由 D. W. Goodwin 所叙述的冷却的 InSb 探测器,具有 1.4 毫米²的有效面积,并且能够探测相应于 2.6×10^{-11} 瓦入射功率的最小讯号。这并不比最好的 PbTe 探测器所可以探测的最小功率大多少,后者由 A. S. Young 给出来了(参看 §12.7.2),对于 0.1 厘米²的有效面积,大约为 2×10^{-11} 瓦。在 290 和 90°K, InSb 探测器的光谱响应由图 12.24 和 12.25 所表示。

12.7.5 掺杂 Ge 探测器

用 Au 去掺杂 Ge,可以得到在低温下电阻率很高的材料(参看 §10.1.8),用红外辐射使杂质电离,则可以探测得到。这种类型的探测器还处在发展的初期阶段中;它们已由 W. C. Dunlap²⁾ 以及各方面的其他作者讨论了(参看 §7.10)。

12.8 红外和微波调制器

过剩的载流子注入到 Ge 和 Si 中,实质上可以增加载流子浓度,从而增加自由载流子吸收。这种效应已由 A. F. Gibson³⁾ 用来调制红外辐射束,并且构成了红外通讯系统的基础。载流子的排除也已被 J. B. Gunn 和 C. A. Hogarth⁴⁾ 用来作出微波调制器。

1) *Nature, Lond.* (1957), **179**, 146.

2) *Gen. Elec. Rev.* (1952), **55**, 26; *Phys. Rev.* (1955), **97**, 614.

3) *Electronics* (1954), **27**, 155.

4) *J. Appl. Phys.* (1955), **26**, 353.

位于波导管中的、在室温下的本征 Ge, 在微波频率范围内吸收很强烈, 利用一强的抽取脉冲, 载流子中的很大一部分则可以被扫出 (参看 §8.7.2), 使衰减从大约 20 分贝降低到低于 1 分贝。一个有趣的双态光激活开关器已被 J. W. Granville¹⁾ 发展起来了, 它的作用依赖于光的注入。

12.9 半导体中霍耳效应的应用

在纯净半导体中可以观察到大的霍耳电压数值, 从而使得这种效应能够在许多应用里被利用。例如, 霍耳电压正比于磁场和通过样品的电流 i_1 的乘积; 磁场如果由通过一个线圈的电流 i_2 所产生, 可以使得磁场正比于 i_2 ; 所以霍耳电压正比于乘积 $i_1 \times i_2$, 因此, 这就有了一个倍增器的基础。倘若磁场由一传输线中的电流所产生, 并且通过半导体的电流是正比于这条线的电压, 则霍耳电压就正比于这条线中的功率; H. E. M. Barlow²⁾ 已把这个原理应用到了在 50 周/秒的频率下、传送大量功率的线中的功率测量。另外, 在自由空间的电磁波中, 磁场和电场成直角, 倘若后者在半导体中产生一个电流*, 则霍耳电压就正比于电磁波的功率流。Barlow 也把这种效应应用到了在微波频率范围内波导管中的功率流的测量; 应该注意到, 这种类型的功率计是唯一的能同时指示出功率流的方向和大小的功率计。霍耳电压也已被用来作为一个简单磁通计的设计基础, 这样一种仪器已由 G. L. Pearson³⁾ 叙述过了; InSb 霍耳效应在这种用途中的利用以及用来作出罗盘, 已由 I. M. Ross 和 E. W. Saker⁴⁾ 叙述过了。

霍耳电压 V_H 由 $V_H = RBi/t$ 来表示, 这里, i 是电流, t 是样品的厚度; 所加的电压正比于 i/σ , 所以比例 V_H/V 正比于 $R\sigma$ 。

1) *Brit. J. Appl. Phys.* (1955), **6**, 172.

2) *Proc. Inst. Elect. Engrs* (1955), **B**, **102**, 179, 186; 同上, (1957), **C**, **104**, 35.

3) *Rev. Sci. Instrum.* (1948), **19**, 263.

4) *J. Electron.* (1955), **1**, 223.

* 原文有误。——译者注

象 InSb 或者 InAs 这些材料, 因为它们的电子霍尔迁移率的数值很高, 所以对于这样的应用是非常合适的。

12.10 温差电堆和温差电致冷器

半导体的高的温差电动势率 $\mathcal{D}$, 使得它们成了用在温差电堆中的很受人欢迎的材料, 半导体的温差电堆已被 E. Schwarz¹⁾ 所发展, 它们是可以容易供给使用的、类型最好的温差电堆, 在构造上它们比用细的金属丝所作成的要粗壮很多。用来作温差电堆接收器的材料所必需满足的条件, 不仅包括高的温差电动势率, 而且也包括尽可能低的电阻率和热导率; 因此, 具有小的有效劳伦兹数 $L = \kappa / \sigma T$ 的材料是我们所希望的。可以证明, 无量纲的量 $\mathcal{D}^2 / L$ 应该尽可能高²⁾, 这个量常常被选取作为一个优值; 对于许多材料, 它已由 L. Geiling³⁾ 列成了表。有时, 由关系式 $\eta = \mathcal{D}(\sigma / \kappa)^{\frac{1}{2}}$ 来定义的量 η 被用来作为优值。

同样的考虑适用于利用珀耳帖效应的温差电致冷, η 的数值高的材料是被我们所选择的。对大量的材料进行检验的结果, 在这一领域中的多数工作者都认为, Bi_2Te_3 似乎是对于这种用途来说的最好的半导体材料, 因为它的热导率低, 温差电动势率高。选择一个半导体用来作为温差电致冷器中的元素的各种因素已由 H. J. Goldsmid⁴⁾ 讨论了。A. F. Joffe⁵⁾ 和他的苏联同事们, 已对 Bi_2Te_3 和其它的半导体材料在温差电致冷方面的利用进行了许多工作。以 Bi_2Te_3 和 Bi_2Se_3 的合金作为 n 型材料, 与 p 型的 Bi_2Te_3 相连接, 形成温差电结, 对于这种情形, S. S. Sinani 和 O. N. Gordy-

1) *Research, Lond.* (1952), **5**, 407.

2) 例如参看 R. A. Smith, F. E. Jones and R. P. Chasmar, *The Detection and Measurement of Infra-red Radiation*, pp. 75—77 (Oxford University Press, 1957).

3) *Ann. Télécomm.* (1950), **5**, 12, 417.

4) *Brit. J. Appl. Phys.* (1954), **5**, 386.

5) *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch, London, 1957).

skova¹⁾ 引用的 η 的值为 $0.049^{\circ}\text{C}^{-1/2}$; 所得到的致冷的最高值相应于温度下降 70°C 。T. S. Shilliday²⁾ 利用 Bi_2Te_3 和其它材料 (如 Bi_2Se_3) 的合金, 已得到了 65°C 的温度下降; 利用 n 型和 p 型 Bi_2Te_3 , H. J. Goldsmid³⁾ 得到了 40°C 的致冷, η 的值为 $0.0335^{\circ}\text{C}^{-1/2}$ 。许多探索工作都用在温差电致冷器的性质的研究上, 但是在商业上它们是否能与其它的致冷方法相竞争, 这至今仍然是不清楚的。在需要一个小的坚固的元件的地方, 它们似乎显示出很大的优越性, 但是需要一个很大的直流电流源。

12.11 热敏电阻、变阻器和其他非线性电阻器

除了我们早已讨论过的整流器和晶体管以外, 半导体已被用来作出电流不正比于电压的各种电阻器; 例如, 热敏电阻由一个作为测辐射热器用的半导体材料的小珠所构成。商业元件中的材料是这样来选择的半导体的混合物; 它们的电阻的温度系数高, 但是电阻却不太高。这种测辐射热器常常被用在微波功率测量的波导中; 它们已由 E. M. Wormser⁴⁾, W. H. Brattain 和 J. A. Becker⁵⁾, 以及 J. A. Becker, C. B. Green 和 G. L. Pearson⁶⁾ 所论述。测辐射热器的元素一般由 Ni, Mn 和 Co 的氧化物的混合物所组成。热敏电阻测辐射热器也已被用在红外辐射流的测量上。对于小电流, 它们的行为是欧姆的, 但当电流增加且发热时, 大的电阻系数引起非线性伏安特性, 随着电流的增加, 电阻迅速下降; 除非使用一个足够大的负载电阻, 不稳定情况就会发展下去, 在这种情况下, 电流迅速上升, 且元件被损坏。

用颗粒状的 SiC 作成的非欧姆电阻器, 已广泛地用来作为避雷器和浪涌保护器件; 在外加电压的值低的时候, 它们具有高电

1) Zh. Tekh. Fiz. (1957), 27, 18.

2) J. Appl. Phys. (1957), 28, 1035.

3) J. Electron. (1955), 1, 218.

4) J. Opt. Soc. Amer. (1953), 43, 15.

5) 同上 (1946), 36, 354.

6) Elect. Engng. Lond. (1946), 65, 711.

阻,可以与要保护的装置相并联。当施加上高电压时,电阻迅速下降,浪涌则通过这个保护电阻器;这样的电阻器有时被称为“变阻器”。用在浪涌保护器中的 SiC 合成物的性质已由 F. Ashworth, W. Needham 和 R. W. Sillars¹⁾ 叙述过了,他们还用品粒之间的接触讨论了所观察到的效应的理论,在这些“变阻器”以及在氧化物半导体的烧结形式中所观察到的大多数非线性效应,都是由于接触现象引起的,但对这些效应的详细机构,了解得还很不完全。非线性电阻器也被用在一些电路应用中,如象用在电压和电流的稳定器中。

我们看到,半导体具有各种各样的应用,并且数目正在迅速增长。在过去的几年中,固体物理学,特别是半导体物理学已对电子学有了明显的影响,在未来的许多年里,它们可能会统治这个领域。现在利用高真空技术的许多器件,可能会被利用这种或那种半导体的高质量单晶体作成的新器件所替代。我们已经看到,除了 Ge 和 Si、可能还有 InSb 以外,关于半导体的详细知识我们知道得多么少,当我们对于较多的半导体的性质的知识增长了以后,我们将从凭经验来利用的状况,过渡到器件按照理论来设计和工作的状况,正如现在利用 Ge 和 Si 的单晶体的许多器件那样。然而,有各种迹象表明,在未来的许多年内,这两种半导体将继续起着首要作用。

1) *Bell Syst. Tech. J.* (1947), 26, 170.

附录 关于半导体的一些最近的評述性文章

- [1] K. Lark-Horowitz, 'The New Electronics', in *The Present State of Physics*, p. 54 (American Association for the Advancement of Science, 1954).
- [2] G. L. Pearson and W. H. Brattain, 'History of Semiconductor Research', *Proc. Inst. Radio Engrs* (1955), 43, 1794.
- [3] F. J. Blatt, 'Theory of Mobility of Electrons in Solids', *Solid State Physics*, 4, 199 (ed. F. Seitz and D. Turnbull) (Academic Press Inc., New York, 1957).
- [4] E. Burstein and P. H. Egli, 'The Physics of Semiconductor Materials', *Advanc. Electron. Electron Phys.* 7, 1 (Academic Press Inc., New York, 1955).
- [5] H. Brooks, 'Theory of the Electrical Properties of Germanium and Silicon', *Advanc. Electron. Electron Phys.* 7, 85 (Academic Press Inc., New York, 1955).
- [6] H. Y. Fan, 'Valence Semiconductors, Germanium and Silicon', *Solid State Physics* (ed. F. Seitz and D. Turnbull), 1, 284 (Academic Press Inc., New York, 1955).
- [7] H. Welker and H. Weiss, 'Group III-Group V Compounds', *Solid State Physics*, 3, 1 (ed. F. Seitz and D. Turnbull) (Academic Press Inc., New York, 1956).
- [8] R. A. Smith, 'Infra-red Photo-conductors', *Advances in Physics* (Phil. Mag. Supplement) (1953), 2, 321.
- [9] W. G. Pfann, 'Techniques of Zone-melting and Crystal Growing', *Solid State Physics*, 4, 424 (ed. F. Seitz and D. Turnbull) (Academic Press Inc., New York, 1957).
- [10] F. A. Kröger and H. J. Vink, 'Relation between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids', *Solid State Physics*, 3, 307 (ed. F. Seitz and D. Turnbull) (Academic Press Inc., New York, 1956).
- [11] H. Y. Fan, 'Infra-red Absorption in Semiconductors', *Rep. Progr. Phys.* 19, 107 (London Physical Society, 1956).
- [12] W. Kohn, 'Shallow Impurity States in Silicon and Germanium', *Solid State Physics*, 5, 258 (ed. F. Seitz and D. Turnbull) (Academic Press Inc., New York, 1957).
- [13] V. A. Johnson and K. Lark-Horowitz, 'Semiconductors at Low Temperatures', *Progress in Low Temperature Physics*, 2, 187 (ed. C. J. Gorter) (North-Holland Publ. Co., 1957).
- [14] R. A. Smith, 'Recent Developments in the Detection and Measurement of Infra-red Radiation', *Sci. Mon.* New York (1956), 82, 3.

另外,也請參看 *Progress in Semiconductors*, ed. A. F. Gibson, P. Aigrain and R. E. Burgess (Heywood and Co. 1956, *et seq.*) 上每年刊出的評述性文章。

内 容 索 引

二 划

二极管

- 开关~ 464
- 齐纳~ 466
- 结型~ 467
- 雪崩注入~ 466

力

- 在外~作用下电子的运动 39
- 几率分布 75
- 二氧化钛 458

三 划

- 三元化合物 455

四 划

元素半导体 358 以下

- 硼 404
- 金刚石 394 以下
- 灰锡 394 以下
- Se 397
- Si 和 Ge 358 以下
- Te 399 以下
- 其他可能的~ 405
- 少数载流子 86
- ~寿命,见寿命
- 化学键合 52
- 方铅矿 7,见硫化铅
- 不能运动的空穴,见束缚空穴
- 不完整性 47
- 中性杂质散射 156
- 反射系数 197
- 分凝系数 388
- Ge 和 Si 的~ 389
- 欠缺半导体 5, 19, 459
- 介电常数 197

- Si 和 Ge 的~ 198, 382
- 其他材料的~, 见各材料下
- 开关二极管 464

五 划

半导体

- 欠缺~ 5, 19
- 关于~的早期工作 1 以下
- 元素~ 358 以下
- 过剩~ 5, 19
- 非本征~ 83 以下
- 非均匀~ 346 以下
- 本征~ 3, 77 以下
- 氧化物~ 456 以下
- 极性~ 65 以下, 431
- n型~ 5, 19
- p型~ 5, 19
- I-V 族~ 428
- II-IV 族~ 428 以下
- II-V 族~ 430 以下
- III-V 族~ 407 以下
- ~理论 9 以下
- 半导体的应用 6 以下, 462 以下
- 二极管 464 以下
- 整流器 462
- 晶体管 8, 469
- 光二极管 487
- 光电发生器 489
- 红外探测器 9, 492 以下
- 调制器 498
- 非线性电阻器 501
- 致冷器 500
- 温差电堆 500
- 用于无线电 7, 462
- 半导体的威尔逊理论 10, 12 以下
- 布洛赫模型 11
- 布洛赫定理 28

布里基曼晶体生长方法 434
布里基曼关系式 190
电容
 势垒层~ 279
 扩散~ 285
电容率 197
 复数~ 197
电阻, 见电导
电流
 电子~ 38
 空穴~ 39
 饱和~ 281
电流增益 470, 472
电导率 99 以下, 119
 强电场中的~ 160 以下
 强磁场中的~ 127, 140
 InSb 的~ 408
 PbS 等的~ 436
 Si 和 Ge 的~ 372
 Te 的~ 400
电子-空穴对 44, 201, 222
 ~的产生 299
 ~的复合 248 以下
 ~的产生率 299
电子和空穴的动能 45
电离杂质 62, 85
平均碰撞时间, 见碰撞时间
平均寿命, 见寿命
边界条件 25
击穿
 $p-n$ 结~ 168, 283
 雪崩~ 168, 283
发射
 热电子~ 168
 红外~ 241
外力, 见力
生长结 467
本征半导体 3, 77, 261
本征电子 78
本征线 88, 334
本征载流子浓度 77 以下
 Ge 和 Si 的~ 372
 InSb 的~ 411
 PbS 等的~ 445

 Te 的~ 402
对, 见电子-空穴对
正空穴 17, 38
 ~浓度 78, 84
 重~ 361, 374
 轻~ 361, 374
正化学计量成分 66
 对~的偏离 66
 PbS 中对~的偏离 446
四元化合物 455
四面体键 56
功函数 294
丝状晶体管 472

六 划

吸收 200
 直接跃迁 201 以下
 自由载流子~ 224
 激子~ 72, 218 以下
 基本~ 200 以下
 杂质~ 237
 间接跃迁 207 以下
 晶格~ 241 以下
吸收系数 197
吸收指数 197
合金
 Ge-Si~ 392
 Te-Se~ 404
 III-V 族化合物~ 426
合金结 468
传导 17
 ~带 17, 32
 电~ 17, 99 以下
 杂质~ 19
 n 型~ 19
 p 型~ 19
传导率
 复数~ 225
 有效质量~ 102
 迁移率~ 99, 105
 张量~ 115
 热~ 169 以下
 电~, 见电导率
收集结(极) 283, 470

伏安特性
 $p-n$ 结 $\sim$ 279, 284
 金属-半导体接触 $\sim$ 295
扩散系数 243 以下
 有效 $\sim$ 265
扩散长度 251, 266
 顺流 $\sim$ 258, 266
 逆流 $\sim$ 258, 266
扩散电容 286
 电子和空穴的 $\sim$ 243 以下
 普遍解 257 以下
 非本征材料中的 $\sim$ 249 以下
 本征材料中的 $\sim$ 261 以下
 强电场中的 $\sim$ 255
 弱电场中的 $\sim$ 250
色散定律
 自由电子的 $\sim$ 25
 晶格振动的 $\sim$ 142
有效质量 33, 42
 电导 $\sim$ 102
 状态密度 $\sim$ 82
 $\sim$ 的测量 344
 $\sim$ 张量 38
过剩半导体 5, 19, 457
场效应 292
场效应管 472
自由载流子吸收 198, 224 以下
 重迭带中的 $\sim$ 229
自由电子 11, 23
自由能 88
自旋共振 240
灰锡 394 以下
同极键, 见价键
杂质 20, 47
 $\sim$ 导电 19
 $\sim$ 能级 62, 65, 346, 348
 $\sim$ 激发态 64
 Ge 和 Si 中的 $\sim$ 379
 InSb 中的 $\sim$ 418
 电离 $\sim$ 84
 n 型或施主 $\sim$ 19
 占据 89
 p 型或受主 $\sim$ 19, 62
 替代式 $\sim$ 59, 69

多能级 $\sim$ 348
杂质吸收 237
 Si 中的 $\sim$ 139
杂质带导电 347
杂质散射 151 以下
杂质能级的电离 62, 65, 348
红外探测器 9, 492
 掺杂 Ge $\sim$ 498
 InSb $\sim$ 496
 PbS $\sim$ 493
 PbSe $\sim$ 495
 PbTe $\sim$ 495
级, 见能级
多数载流子 86
多重极大值和极小值 35 以下, 82, 123
多晶材料 52
多边形 51
迁移率 4, 19, 98, 118
 电导率 $\sim$ 99, 105
 漂移 $\sim$ 265, 337
 杂质散射 $\sim$ 117, 151
 金刚石中的 $\sim$ 395
 晶格散射 $\sim$ 117, 150
 Ge 和 Si 中的 $\sim$ 367 以下
 InSb 中的 $\sim$ 410
 PbS 等中的 $\sim$ 438
 其他材料中的 $\sim$, 见各材料下
迁移率比值 106
光学常数 196
光学效应 196 以下
光学方法 335, 350
光学模式 144
 $\sim$ 的散射 158
光学声子 210
 Si 和 Ge 的 $\sim$ 215
光学性质
 Ge 和 Si 的 $\sim$ 382
 InSb 的 $\sim$ 411
 PbS 等的 $\sim$ 439
 Te 的 $\sim$ 401
光电管 491
光电发生器 489
光电导 20, 222, 314 以下
 表面复合效应 321

陷阱效应 318 以下
 InSb 中的~ 412, 496
 PbS 等中的~ 439, 493
 薄片中的~ 316
 光二极管 487
 光晶体管 487
 光磁效应 223, 326
 表面复合效应 328
 Cu₂O 中的~ 224
 Ge 中的~ 224, 326
 InSb 中的~ 324, 328
 光生伏特效应 3, 487, 494
 横向~ 325
 压力效应 382
 动量 25
 准~ 28, 30
 弛豫时间 110, 114
 晶格散射的~ 148 以下
 位错散射的~ 156 以下
 杂质~ 151
 碰撞引起的~ 112
 ~是E的函数 110, 116
 安全陷阱 318
 汤姆逊系数 175
 价带 15, 33, 38
 价键 55
 价电子 10
 齐纳二极管 466
 齐纳电压 283

七 划

声学模式 143
 声学声子 210
 Ge 和 Si 的~ 215
 声波 142
 声子 145
 声学~ 210
 光学~ 210
 Si 和 Ge 中的~ 215
 ~吸收和发射 210 以下
 ~动量 146, 147
 声子牵引 181
 声子散射, 见晶格振动散射
 束缚电子 12, 60

束缚空穴 60, 62
 连续性方程 250
 运动方程 40, 107
 状态密度有效质量 82
 位错 49
 在~处的复合 306
 ~散射 156
 ~壁 51
 冻结杂质 49
 间接跃迁 207 以下
 Ge 和 Si 的~ 213
 InSb 的~ 218
 寿命
 Ge 中的~ 301, 352
 InSb 中的~ 301, 355, 417
 PbS 中的~ 301, 444
 Si 中的~ 352
 Te 中的~ 403
 在丝状样品和薄片样品中的平均~
 311 以下
 少数载流子~ 249
 ~的测量 351 以下
 也见复合率
 极性键, 见离子键
 极性化合物半导体 65, 431
 折射率 196
 复数~ 196
 里纪-勒杜克效应 183, 191
 苏耳效应 355

八 划

受主 62
 平衡 90
 同~的复合 307
 势垒层 279
 ~电容 279
 经典近似 77, 81
 金
 ~在 Ge 中的杂质能级 349
 金刚石 394
 IIb 型~ 395
 金属间化合物 58, 407 以下, 428
 金属理论 10
 金属-半导体接触 294 以下

~的伏安特性 295
 ~的注入比 297
 直接跃迁 201 以下, 206
 容许的~ 203
 禁止的~ 200
 Ge 中~ 207
 InSb 中~ 205
 饱和漂移 166
 饱和漂移速度 166
 饱和电流 282, 295
 抽出, 见载流子的抽出
 非本征半导体 83 以下
 非均匀半导体 243
 非简并条件 77
 非注入接触 287
 非线性电阻器 501
 法拉第旋转 232
 空穴, 见正空穴
 空穴迁移率 99
 空间电荷层, 见势垒层
 空位 48, 66 以下
 注入, 见载流子的注入
 注入比 251, 297
 ~的测量 356
 泄漏速度 288
 周期性边界条件 25, 30
 周期势 10
 ~中的运动 28
 泊松方程 153, 276
 固体量子论 10, 23
 单晶体 6, 47, 387, 418, 434
 单极晶体管 486
 表面势垒 291
 表面效应 6, 289
 光电导中的~ 321
 光磁效应中的~ 328
 表面势 294
 表面复合 308 以下
 ~速度 309
 表面陷阱 289
 范德瓦耳键 59
 变阻器 501
 波动力学 23
 波数 25

波矢量 26
 态密度, 见能级

九 划

绝对湿度 90
 纳热霍耳效应 182
 绝缘体 16
 按能量平均 114
 玻耳兹曼方程 111, 169
 回旋频率 43, 234
 回旋共振 43, 231, 332
 Ge 和 Si 中的~ 360 以下
 红外~ 413
 复数电导率 225
 复合
 电子和空穴的~ 248
 在位错处的~ 306
 辐射~ 299
 表面~ 308
 通过陷阱的~ 302 以下
 同施主或受主的~ 307
 ~机制 298
 ~率 249
 脉冲的扩散 259
 脉冲漂移 260
 施主 59
 平衡 91
 同~的复合 307
 费米能级 77, 83, 87, 245
 费米-狄拉克分布 75 以下
 费米-狄拉克函数 76 以下
 重空穴 361, 374
 氢模型(杂质的) 63, 379
 结
 合金~ 468
 生长~ 467
 也见 $p-n, n-p, p^+-n, n^+-n, p^+-p$
 结型晶体管 474
 ~的特性曲线 478, 480
 ~的能级图 482
 ~的等效电路 476 以下
 轻空穴 361, 374
 洛伦兹数 171
 相速度 197

封锁电压 487
点接触晶体管 469
残余射线频率 144
皇家雷达基地 9

十 划

积累,见载流子的积累
砷 406
~的化合物 421, 423, 426
砷化镓 421
能带 12 以下, 31, 43, 58, 330
~计算 58, 330
~能量 12
满~ 14
Ge 和 Si 的~ 35, 360
PbS 的~ 330, 443
InSb 的~ 413
能级 12
杂质~ 62, 65, 346
多~杂质 348
~数 27, 77 以下
集居 75 以下
能级图 43
结型晶体管的~ 482
 $p-n$ 结的~ 275
能隙,见禁带宽度
能斯脱效应 183, 189
载流子浓度 20, 75 以下, 84, 105
~的控制 20
~的测量 344
~随温度的变化 79 以下, 92
本征~ 21, 78 以下
载流子密度,见载流子浓度
载流子的注入 253, 282
载流子的抽出 254
载流子的排出 268
载流子的积累 270
准动量(晶体动量) 28, 31
氧化亚铜 457
氧化镍 459
氧化锌 458
氧化物半导体 456
缺陷 48
萧特基~ 48

弗仑克尔~ 48
爱因斯坦关系 244
爱廷豪森效应 182, 186
浮区法 391
高频效应 225, 230
 $p-n$ 结的~ 285
热电子 161, 也见强场效应
热导率,见传热率
热平衡 75 以下
对~的偏离 246 以下
热学方法 332, 346
热磁效应 182 以下
~的大小 194
热敏电阻 501
离子晶体 54
离子键 52, 66
铁的氧化物 459
铅的硫化物、硒化物和碲化物 9, 59,
301, 431 以下
~的能带结构 330, 443
~的电导率 436
~的晶体生长 434
~的对化学计量成分的偏离 446
~的禁带宽度 442, 444
~的霍尔系数 436
~红外探测器 9, 493
~的本征载流子浓度 445
~的少数载流子寿命 444
~中的迁移率 438
~的光学性质 439
~的其他性质 450
~的提纯 435
调制器 498
核能转换器 491
振荡磁吸收效应,见磁吸收
索末菲模型 10, 23
浪涌保护器 502
陷阱
通过~的复合 302
安全~ 318
速度
漂移~ 96
羣~ 25, 28
电子的~ 28

~矢量 31

十 一 划

硒 6, 397

~的化合物 453

硒化镉 451

接触现象 271 以下

检波器, 见晶体检波器

掺杂 389

排除, 见载流子的排除

基本吸收 200 以下

~边界 198

强(电)场效应 160 以下

强磁场 28, 140, 187, 235

液态 Ge 386

液态 Te 403

混合键 57

混合导电 99 以下

萧克莱方程 281

硅 7, 36, 57, 65, 215, 358 以下

~的导电迁移率 369

~的晶体生长 390

~的晶体结构 56, 359

~中的漂移迁移率 368

~的能带 36, 330, 360, 367

~的禁带宽度 364

~的一般性质 358, 387

~的霍尔系数 374

~中的杂质能级 379

~中本征载流子浓度 372

~中本征电导率 372

~的磁阻 376

~的光学性质 215, 222, 382

~的压力效应 382

~的提纯 387

~中的分凝系数 389

~的温差电动势率 384

~中迁移率随电导率的变化 372

斜率法 332, 347

球形等能面 33, 119, 126

旋转椭球形等能面 34, 102, 124, 130, 150, 155, 181

跃迁

直接~ 201, 206

间接~ 207 以下

雪崩击穿 168, 283

雪崩注入 466

十 二 划

铟 406

铟化铝 425

铟化镉 58, 205, 324, 328, 355, 408

以下, 496

~的晶体生长 418

~的迴旋共振 413

~的有效质量 414

~的电导率 408 以下

~的禁带宽度 415 以下

~的霍尔系数 408 以下

~的杂质能级 418

~红外探测器 496

~的本征载流子浓度 411

~的少数载流子寿命 301, 417

~的光学性质 205, 218, 411

~的其他性质 419 以下

~的提纯 418

硫 406

~的化合物 453

硫化镉 451

等能面 33

等效电路, 见晶体管电路

等离子体共振 230

晶体检波器 7

晶体生长 389, 418, 434

晶体生长的切克劳斯基方法 390, 435

晶体生长的斯托克巴格方法 434

晶体管 8, 469 以下

合金结~ 483

丝状~ 472

结型~ 474

点接触~ 469

单极~ 486

缓变基区~ 484

晶体管电路 476

基极接地~ 476

收集极接地~ 481

发射极接地~ 479

~理论 476

品格吸收 241
 品格散射 140, 148
 ~的平均自由程 149
 ~的迁移率 150
 品格振动 140
 ~的色散曲线 143
 ~能级 141
 ~的量子理论 141
 晶粒间界 51
 缓变基区晶体管 484
 最小能隙, 见禁带宽度
 散射 140 以下
 ~机制 140 以下
 位错~ 156 以下
 电子-电子~ 160
 电离杂质~ 152
 品格振动~ 140, 148, 161
 平均自由路程 149
 动量改变 147
 中性杂质~ 156
 光学模~ 158
 其他类型的~ 158
 替代杂质 48
 温差电动势率 4, 175
 简并情况下的~ 179
 混合导电下的~ 180
 Ge 和 Si 的~ 384
 n 型半导体的~ 177
 p 型半导体的~ 177
 温差电致冷器 500
 温差电堆 500

十 三 划

键
 化学~ 52
 价~ 55
 离子~ 52
 混合~ 57
 范德瓦耳~ 59
 硼 404
 触须 7
 碰撞时间
 平均~ 97
 简化 77, 80, 192

禁带宽度 17, 20, 29
 GaSb 的~ 424
 Ge 和 Si 的~ 364, 367
 InSb 的~ 415
 PbS 等的~ 441
 其他材料的~, 见各材料下
 ~的测量 332 以下
 锗 8, 21, 35, 55, 65, 194, 206,
 215, 302, 358 以下
 ~的载流子浓度 372
 ~的电导迁移率 369
 ~的晶体生长 390
 ~的晶体结构 56, 359
 ~的漂移迁移率 368 以下
 ~的能带 37, 331, 360
 ~的禁带宽度 364, 367
 ~的一般性质 358, 387
 ~的霍耳系数 374
 ~的杂质能级 65, 348, 379
 ~的本征电导率 374
 ~的磁阻 376
 ~的光学性质 206, 215, 222, 226, 382
 ~的压力效应 382
 ~的提纯 387
 ~中杂质的分离系数 389
 ~的温差电动势率 384
 ~的迁移率随电导率的变化 370
 熔~ 386

羣速度 25
 填隙杂质 48
 填隙原子 48
 碘 406
 微波调制器 498
 辐射复合 299 以下
 Ge 的~ 300
 InSb 的~ 302
 PbS 的~ 301
 输运现象 95 以下, 112 以下
 零点能 141
 零点振动 141
 被~的散射 147

十 四 划

碱金属卤化物 5, 53

碲 399
 ~的化合物 453
 ~的电导率 400
 ~的禁带宽度 401
 ~中的霍耳效应 400
 ~中的本征载流子浓度 402
 ~中的寿命 403
 ~中的迁移率 402
 ~的光学性质 401
 ~中的热效应 402
 碲化铋 454, 500
 碲化镉 451
 截面
 总~ 96
 电导率~ 97
 漂移迁移率 266, 337
 Si 和 Ge 的~ 367
 漂移速度 98
 腐蚀坑 51
 腐蚀剂 392
 磁量子化 235
 能带移动 236, 412
 磁吸收 236
 Ge 中的~ 236
 InSb 中的~ 413
 磁阻 126, 130, 376
 ~系数 127, 131, 134, 377
 对于任何方向的~ 132
 金刚石的~ 395
 Si 和 Ge 的~ 376
 具有球形等能面的半导体的~ 126,
 133 以下
 张量 132
 熔 Ge 386
 熔 Te 403
 碳化硅 460

十五划

镨的化合物 423

十六划

霍耳角 103
 霍耳系数 103, 120, 124
 ~的应用 499

~的测量 104, 339
 非本征~ 104
 本征~ 106, 333
 对于混合导电的~ 106
 对于各向同性的半导体的~ 120
 强场~ 109
 Ge 的~ 362, 374
 InSb 的~ 408
 PbS 等的~ 436
 Si 的~ 374
 Te 的~ 400
 霍耳效应 3, 102
 绝热~ 182
 等温~ 182
 霍耳迁移率 105, 339
 整流 2, 6, 281, 296, 462
 整流器 6, 462 以下
 氧化亚铜~ 7
 锗和硅~ 7, 463
 硒~ 6
 激子 70 以下
 ~吸收 72, 218
 直接跃迁 74, 219
 间接跃迁 74, 219
 谱 73

十七划

磷 405
 磷化镉 421

其他

α 截止 484
 Benedict-Shockley 实验 226, 345
 Conwell-Weisskopf 公式 153
 改正了的~ 154
 Ehrenberg 近似 81
 Haynes 和 Shockley 漂移实验 337
 Many 桥 353
 n - p 结 281
 n^+ - p 结 282
 n^+ - n 结 286
 n 型半导体 4, 19
 p - n 结 272 以下
 势垒层电容 279

~伏安特性 279 以下
扩散电容 286
~的静电势 275
~的能带 275
~的高频效应 285
~的注入比 282
~的空间电荷 278
缓变~ 279
突变~ 273

p^+-n 结 282
 p^+-p 结 286
I-V 族半导体 428
II-IV 族半导体 428
II-V 族半导体 430
III-V 族半导体 58, 407 以下
~性质的总结 426
IV 族半导体 55, 57, 65, 358 以下