变温霍尔效应

一、引言

对通电的导体或半导体施加一与电流方向相垂直的磁场,则在垂直于电流和磁场方向上 有一横向电位差出现,这个现象于 1879 年为物理学家霍耳所发现,故称为霍耳效应。在本 世纪的前半个世纪,霍耳系数及电阻率的测量一直推动着固体导电理论的发展,特别是在半 导体电子论的发展中,它起着尤为重要的作用。霍耳系数及电导率的测量是分析半导体纯度 以及杂质种类的一种有力手段,也可用于研究半导体材料电输运特征,至今仍然是半导体材 料研制工作中必不可少的一种常备测试方法。

在本实验中,采用范德堡测试方法,测量样品霍耳系数及电导率随温度的变化。可以确 定一些主要特性参数——禁带宽度,杂质电离能,电导率,载流子浓度,材料的纯度及迁移 率,从而可以进一步探讨导电类型,导电机理及散射机制。

二、实验原理

1. 半导体内的载流子

根据半导体导电理论,半导体内载流子的产生有两种不同的机制:本征激发和杂质电离。

(1) 本征激发

在一定的温度下,由于原子的热运动,价键中 的电子还是可能获得足够的能量,摆脱共价键的束 缚,成为可以自由运动的电子。这时在原来的共价 键上就留下了一个电子空位,邻键上的电子随时可 以跳过来填充这个空位,从而使空位转移到邻键上 去,因此空位也是可以移动的。这种可以自由移动 的空位被称为空穴。半导体不仅靠自由电子导电, 而且也靠这种空穴导电。半导体有两种载流子,即 电子和空穴。



图 1 本征激发示意图

从能带来看,构成共价键的电子也就是填充价 带的电子,电子摆脱共价键而形成一对电子和空穴 的过程,就是一个电子从价带到导带的量子跃迁过

程,如图1所示。其结果是导带中增加一个电子,而在价带中出现一个空能级。处于导带中的电子,就是导电的电子,而原来填满的价带中出现的空能级,则代表着导电的空穴。当然, 空穴的导电性,实质上是反映价带中电子的导电作用。

纯净的半导体中费米能级位置和载流子浓度只是由材料本身的本征性质决定的,这种半导体称本征半导体。本征半导体中,在电子一空穴对的产生过程中,每产生一个电子,同时也产生一个空穴,所以,电子和空穴浓度保持相等,即n = p。这个共同的浓度用 n_i 表示,即 $n_i = n = p$,称为本征载流子浓度。本征载流子浓度是指由半导体本身提供载流子,不

受外来掺杂的影响,这种载流子的产生过程通常叫做本征激发。由经典的波耳兹曼统计可得:

$$n_i = n = p = (N_C N_V)^{\frac{1}{2}} \exp(-\frac{E_C - E_V}{2kT}) = K' T^{\frac{3}{2}} \exp(-\frac{E_g}{2kT})$$
(1)

式中 N_c 和 N_v 分别为导带和价带有效能级密度, E_c 和 E_v 分别为导带底和价带顶的能量,

K'为常数, T 为绝对温度, E_g 为禁带宽度, k 为波耳兹曼常量。作 $\ln(npT^{-3}) - (1/T)$ 曲线, 用最小二乘法可求出禁带宽度:

$$E_g = \frac{k\Delta \ln(npT^{-3})}{\Delta(1/T)}.$$
(2)

(2) 杂质电离

绝大部分的重要半导体材料都含有一定量的浅杂质,它们在常温下的导电性能,主要由 浅杂质决定。例如,硅中掺有 III 族元素杂质(如硼,铝等),这些 III 族杂质原子在晶体中 代替一部分硅原子的位置。但是,因为他们外层仅有三个价电子,在与周围硅原子形成共价 键时,缺少一个电子,附近硅原子上的价电子,不需要多大能量就会转移到硼原子周围,来 填补这个空位。这样,就在硅原子的价键中产生一个空穴,而硼原子本身则因接受电子,而 变成带负电的硼离子(B⁻)。从能带角度来看,就是价带中的电子激发到禁带中的杂质能级 上,使硼原子电离成硼离子,而在价带中留下空穴,参与导电,这种过程称为杂质电离,产 生一个空穴所需的能量为杂质电离能。相应的能级称为受主能级。通常把这种能够接受电子 变为负离子的杂质称为受主杂质。这种由受主杂质电离提供空穴导电的半导体叫做 P 型半 导体。如图 2 (a) 所示

硅中如果掺有 V 族元素杂质(如磷,砷等),那么由于 V 族元素外层有五个价电子,其 中四个与周围硅原子形成共价键,多余的一个价电子只受到磷离子 P⁺的微弱束缚。摆脱这 种束缚,成为晶体中自由运动的电子所需要的能量,比打破共价键所需要的能量要小的多。 也就是说,杂质电离能比禁带宽度小的多,这个杂质能级处于禁带之中,很接近于导带底。 具有这种特点的能级称为施主能级。通常把这种向半导体提供一个自由电子而本身成为正离 子的杂质称为施主杂质,这种由施主杂质电离提供电子导电的半导体叫做 N 型半导体。如



图 2 (a) 受主杂质电离提供空穴导电(b) 施主杂质电离提供电子导电

图2(b)所示。

设 P 型半导体含有一种受主杂质,受主能级为 E_A,空穴密度为 N_A,在足够低的温度 下,载流子是价带中电子激发到受主能级后所留下的空穴。这时价带中的空穴数目 p 和占有 电子的受主能级数目相等。因此经推导得:

$$p = \frac{-1 + \left[1 + 4\left(\frac{N_A}{N_V}\right) \exp\left(\frac{E_A - E_V}{kT}\right)\right]^{1/2}}{\frac{2}{N_V} \exp\left(\frac{E_A - E_V}{kT}\right)}$$
(3)

在T很低, kT比 $E_A - E_V$ 小很多时,

$$p = (N_A N_V)^{1/2} \exp(-\frac{E_A - E_V}{2kT})$$
(4)

上式两边取对数得

$$\ln p = \ln \sqrt{N_A N_V} - \frac{E_A - E_V}{2kT}$$
(5)

做 $\ln p - (1/T)$ 曲线,它近似成直线,由此直线的斜率可求得受主杂质的电离能。在 T 较高时,

$$p \approx N_A$$
. (6)

说明这时受主杂质己几乎完全电离,价带中的空穴数已接近受主杂质数,处于杂质电离饱和 区。同理对 N 型半导体可以得出电子浓度:

$$n = (N_D N_C)^{1/2} \exp(-\frac{E_C - E_D}{2kT}).$$
(7)

上式两边取对数得

$$\ln n = \ln \sqrt{N_D N_C} - \frac{E_C - E_D}{kT},(8)$$

其中 E_D 和 N_D 为受主能级和受主密度。作 $\ln n - (1/T)$ 曲线,它近似为一直线,由此直线斜率可求得施主杂质的电离能。

2. 载流子的电导率

在一般电场情况下,半导体导电也服从欧姆定律,电流密度与电场成正比:

$$j = \sigma E \,. \tag{9}$$

由于半导体可以同时有电子和空穴,而且它们的浓度随样品不同和温度的变化,可以有很大的变化。从理论可知,电导率 σ 与导电类型和载流子浓度有关,当混合导电时

其中n和p分别表示电子和空穴的浓度,q为电子电荷, μ_n 和 μ_p 分别为电子和空穴的迁移率,可见电导率决定于两个因素:载流子浓度和迁移率。图 3 表示半导体电导率 σ 随温度变化的规律,可分为三个区域:

(1) 杂质部分电离的低温区(B点右侧)

在这一区域,不仅由于杂质电离产生的 载流子随温度升高而增加,迁移率在低温下 lnσ⁴ 主要取决于杂质散射,它也随温度升高而增 加。因此,电导率σ在这部分温度区域内, 随着温度的升高而增加。

(2) 杂质电离饱和的温度区(A, B 之 间)

杂质已经全部电离,但本征激发还不明 显,载流子浓度基本不随温度改变,这时晶 格散射起主要作用,迁移率也随温度升高而 下降,导致电导率σ在这部分温度区域内, 随着温度的升高而下降。

在这一区域中,由于本征激发产生的载

(3)产生本征激发的高温区(A点左侧)

A B 1/T

图 3 半导体电导率与温度的关系

流子随温度上升而急剧地增加,使电导率增加的这一因素远超过迁移率 *μ* 随温度升高而下降的作用,因而电导率随温度的上升急剧增大。

3. 霍耳效应

(1) 霍耳效应

霍耳效应是一种电流磁效应,如图 4。当样 品通以电流 *I*,并加一磁场垂直于电流,则在样 品的两侧产生一个霍耳电势差:

$$V_H = R_H \frac{IB}{d}, \qquad (11)$$

 V_{H} 与样品厚度 d 成反比,与磁感应强度 B 和电

流 I 成正比。比例系数 R_H 叫做霍耳系数。

霍耳电势差是这样产生的:当电流通过样品 (假设为 P 型)时,空穴有一定的漂移速度 v, 垂直磁场对运动电荷产生一个洛伦兹力F = $q(\vec{v} \times \vec{B})$ 式中 q 为电子电荷。洛伦兹力使电荷产 生横向的偏转。由于样品有边界,所以有些偏转 的载流子停在边界积累起来,产生一个横向电场



E,直到电场对载流子的作用力 $\vec{F} = q\vec{E}$ 与磁场作用的洛伦兹力相抵消为止,即

$$q(\vec{v} \times \vec{B}) = q\vec{E},\tag{12}$$

这时电荷在样品中流动时将不再偏转,霍耳电势场就是由这个电场建立起来的。

如果样品是 n 型,则横向电场与前者相反,所以 n 型样品的霍耳系数有不同的符号, 据此可以判断材料的导电类型。

(2) 一种载流子导电的霍耳系数

设 P 型样品的 p >> n,宽度为w,通过样品电流 I = pqvwd,则空穴的速度 v = I/pqwd,代入式 (12),有 $E = |\vec{v} \times \vec{B}| = IB/pqwd$

上式两边各乘以w,便得到

$$V_{H} = E \cdot w = IB/pqd \tag{13}$$

与式(11)对比,可得

$$R_{H} = 1/pq \tag{14}$$

对于n型样品,其霍耳系数

$$R_H = -\frac{1}{nq}.$$
 (15)

由式(13)可得霍耳系数

$$R_{H} = \frac{V_{H}d}{IB} (10^{4} \text{ cm}^{3}/\text{C}), \qquad (16)$$

式中的 V_{H} 是霍耳电压,单位为V; I, B和d的单位分别是A,T和cm。

以上讨论是基于载流子具有一个恒定的漂移速度,但实际上载流子运动的速度是遵循麦 克斯韦速度分布,且不断受到晶格和电离杂质散射等影响而改变的。因此精确计算时,霍耳 系数的公式(14)和(15)应修正为: P型半导体

$$R_H = \left(\frac{\mu_H}{\mu_P}\right) \frac{1}{pq} \,, \tag{17}$$

N 型半导体

$$R_H = -\left(\frac{\mu_H}{\mu_n}\right) \frac{1}{nq}, \qquad (18)$$

式中 μ_n 和 μ_p 分别是电子和空穴的电导迁移率, μ_H 为霍耳迁移率, $\mu_H = R_H \sigma$,它可以通过 R_H 及 σ 计算得到。

(3) 两种载流子导电的霍耳系数

如果在半导体中同时存在数量级相 同的两种载流子,那么,在计算霍耳效应 时,就必须同时考虑两种载流子在磁场中 偏转的效果。

在磁场作用下,电子和空穴本来都朝同一 边积累,霍耳电场的作用是使它们中间一 个加强,另一个减弱,这样,使横向的电 子流和空穴流大小相等,由于它们的电荷 相反,所以横向的总电流为零。

假设载流子服从经典的统计规律,在



图 5 p 型半导体和 n 型半导体的 Ln|R_H|-1/T 曲线

球形等能面,只考虑晶格散射及弱磁场 (μ·B <<10⁴,μ为迁移率,单位为 cm²/V·S, B 的单位为 T)的条件下,对于电子和空穴混合导电的半导体,可以证明:

$$R_{H} = \frac{3\pi}{8q} \frac{p\mu_{p}^{2} - n\mu_{n}^{2}}{(p\mu_{p} + n\mu_{n})^{2}}$$
(19)

令 $b = \mu_n / \mu_n$,则有

$$R_{H} = \frac{3\pi}{8q} \frac{p - nb^{2}}{(p + nb)^{2}}$$
(20)

(4) p型半导体的变温霍耳系数

由于半导体内载流子的产生存在两种不同机制:杂质电离和本征激发。在一般半导体中两种导电机制总是同时起作用,即载流子既可以来自杂质电离,又可来自本征激发,但要看哪一种占优势而起主导作用,因两者所需要的激发能量不同,取决于所处的温度,因此霍耳系数将随温度变化而变化。下面以 P 型为例分四个温度范围讨论 R_H — T 之间关系,并根据曲线斜率求出禁带宽度 E_g ,杂质电离能 E_i ,曲线如图 5,图中表示的是绝对值,此曲线包括以下四个部分:

1) 杂质电离饱和区,所有的杂质都已经电离,载流子浓度保持不变。P型半导体中p >> n,在这段区域内, $R_{H} > 0$.

2) 温度逐渐升高时,价带上的电子开始激发到导带,由于电子迁移率大于空穴迁移率,b > 1,当温度升高到使 $p = nb^2$ 时, $R_H = 0$,如果取对数,就出现图 5 中标有"b"的一段。

3) 当温度再升高时,更多的电子从价带激发到导带, $p < nb^2$ 而使 $R_H < 0$,随后 R_H

将会达到一个极值。此时,价带的空穴数 $p = n + N_A$,将它代入式 (20),并求 R_H 对n的 微商, R_H 达到极值 R_{HM} 。

$$R_{HM} = -\frac{3\pi}{8} \frac{1}{N_{A}q} \frac{(b-1)^{2}}{4b} = -R_{HS} \frac{(b-1)^{2}}{4b}, \qquad (21)$$

式中 R_{HS} 是杂质电离饱和区的霍耳系数。由上式可见,通过 R_{HM} 及 R_{HS},可以估算出电子 迁移率与空穴迁移率的比值 b。

4) 当温度继续升高,到达本征激发范围内,载流子浓度远远超过受主的浓度,霍耳系数与
 导带中电子浓度成反比.因此,随温度的上升,曲线基本上按指数下降.由于此时载流子浓度几
 乎与受主浓度无关,所以代表杂质含量不同的各
 种样品的曲线都聚合在一起.

4. 范德堡尔法测量任意形状薄片的电阻率及霍 耳系数

范德堡法可应用于厚度均匀的任意形状的 片状样品。在样品侧面制四个电极,如图6所示。 在电阻率测量中,一对相邻的电极用来通入电流, 在另一对电极之间测量电位差。

利用 M、P 和 M、N 通入电流分别作两次测量,得到

$$R_{mp,on} = \frac{|V_{on}|}{I_{mp}} \tag{22}$$

$$R_{mn,op} = \frac{\left|V_{op}\right|}{I_{mn}} \tag{23}$$

电阻率可由下式给出

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{mp,on} + R_{mn,op}}{2} f \tag{24}$$

式中f是比值 $R_{mp,om}/R_{mn,op}$ 的函数,由下式确定

$$\cosh\left\{\frac{(R_{mp,op} / R_{mn,op}) - 1}{(R_{mp,op} / R_{mn,op}) + 1} \frac{\ln 2}{f}\right\} = \frac{1}{2} \exp\frac{\ln 2}{f}.$$
 (25)

范德堡法也可用于作霍尔效应的测量。一对不相邻的电极,例如 M、O 用来通入电流, 另外一对电极 P、N 用来测量电位差。霍尔系数由下式给出

$$\left|R\right| = \frac{d}{B} \frac{\left|\Delta V_{pn}\right|}{I} \tag{26}$$





图 6 范得堡样品

式中B为垂直于样品的磁感应强度值。 ΔV_m 代表加磁场后P、N之间电位差的变化。

5. 实验中的副效应及其消除方法

在霍耳系数的测量过程中,伴随着下列热磁副效应所产生的电位,叠加在测量值 V_H 上,引起测量误差。

(1)爱廷豪森(Ettingshausen)效应载流子在电场和磁场作用下发生偏转时,其动能以热能形式释放出来,则在霍尔电压方向上产生温差,从而产生温差电动势 $V_E \propto BI$ 。 V_E 和霍耳电压一样,与I和B的方向都有关系。

(2)能斯特(Nernst)效应即使没有电流通过样品,只要在电流方向有热流 Q,在霍尔电压方向上就会叠加上电动势 $V_N \propto QB$,其方向由 B 决定。

(3) 里纪-勒杜克(Righi-Leduc) 效应当沿电流方向有热流Q通过样品时, 则在霍尔电压方向上存在温度梯度场

 $(\partial T / \partial T)_{RL}$, 引起温差电位 $V_{RL} \propto QB$,

其方向由 B 决定。

由此可见,除了爱廷豪森(Ettingshausen) 效应以外,采用范得堡尔法测量霍耳电 压时,可以通过磁场换向及电流换向的 方法消除能斯特(Nernst)效应和里纪 —勒杜克(Righi-Leduc)效应。



图 7 变温霍尔效应系统示意图

二、实验装置

本实验使用的VTHM—1型变温霍耳效应仪是由DCT—U85电磁铁及恒流电源,SV—12 变温恒温器,TCK—100 控温仪,CVM—2000 电输运性质测试仪,连接电缆,装在恒温器 内冷指上的锑化铟,碲镉汞单晶样品组成。如图7所示。

1. 样品

本仪器中的样品均为范得堡法样品,其电阻率较低。

1 号样品 (S1): 厚 0.71 毫米, 锑化铟单晶, 最大电流 50 毫安; 2 号样品 (S2): 厚 0.94 毫米, 碲镉汞单晶, 最大电流 50 毫安。二者在低温下是典型的 P 型半导体, 而在室温下又 是典型的 N 型半导体。

2. 磁场部分

本实验中稳定磁场是利用一个 DCT—U85 型电磁铁和一个 DCT—U85D 型稳流源产生的。U 型磁铁绕组为四串二并,极距为 20mm。为了消除热磁副效应对霍耳电压测量的影响,需要改变磁场方向而保持磁场强度不变。电磁铁可绕垂直回转 360 度。调节稳流源电流大小可获得不同 B 值,并预先用高斯计进行定标。为了避免磁阻效应,必须在弱场条件下进行测量,一般取值为 0—0.45T 范围。

3. 温度的测量与控制

SV—12恒温器是利用稳态气泡 原理(SVB)控温的低温恒温器, 如图8所示。其主液池中装有液氮, 通过调节锥形气塞间隙,改变气— 液界面的成核沸腾条件,使恒温块 的漏热稳定在一定值上,再通过 TCK—100 控温仪调节加热电流就 可以使样品在低温液体温度到室温 之间快速变温,并准确的平衡在设 定温度上;通过减压—控压,也可 以达到更低温度,与其他控温方式 相比,SVB 恒温器具有温区宽,低 温下控温方便,制冷剂消耗少,无 机械振动,样品在真空中等优点。

TCK — 100 型控温仪是以 XSC/A-HRTZCORS232型PID控制仪为 基础,配专门设计软件与外围电路 的科学实验用低温温度控制器。其 各项控制参数既可以从面版设定,



图 8 SV-12 低温恒温器

也可以通过 RS-232 通信口设定。后面板有输出加热最大直流电压(12 伏或 24 伏)选择开关,最大输出电流为1 安培,本机内置 Pt100 铂电阻温度计电阻一温度数据表,自动通过三引线或四引线方法测出温度计阻值后,自动查表显示出开氏温度数值。

4. 测量部分

CVM—2000型电输运性质测试仪是由三部分组成的仪器。

(1) 霍耳效应测量仪

霍耳效应测量仪容纳两块样品,既可测量标准样品,也能测量范德堡样品,设有样品选择键:开机时选择样品 1,同时样品 S_1 灯亮:按一次时选择样品 2,同时样品 S_2 灯亮,再按一次又回到样品 1,灯 S_1 亮。其余四个量程按扭分别为待测电压 V_H , V_σ , V_M , V_N ,

这四个按扭同一时间只能按一个,如按 V_H 钮后, V_H 指示灯亮,微伏表上显示待测电压 V_H

值,其余三个按钮类同。

(2)样品电流源

这是一个精度高,电流变化范围宽,输出阻抗高的高精度直流恒流源。本恒流源有六个

量程,输出电流从 0.1nA 到 200mA,精度达 0.05%.本实验中样品电流 50mA,应注意调节 电流,以保持它恒定。

(3)直流数字微伏表

电压测量从 1 μ V 到 2000mV, 分为 20mv, 200mv, 2000mv 三档量程, 精度达 0.05%。 测量时要注意量程的正确选取, 不要超出量程而使仪器损坏。开始测量以前要先对直流数字 微伏表进行面板调零。

四、实验内容

1. 磁场标定

实验前用高斯计,确定电磁铁磁极并标定出电磁铁在此气隙下的磁场—电流关系曲线。

2. 变温测量

取出恒温器中心杆, 注满液氮, 等 15 分钟, 待容器冷透后再将液氮补满, 插入用液氮 预冷透的中心杆。控温时顺时针转动中心杆至最低位置, 再回旋约 120 度至 720 度即可通过 控温仪设定并自动调整加热电流来获得 80 至 360K 之间的各种温度。等温度控制稳定后, 重复测量过程 2, 测得此温度点的各项霍耳参数。改变设定温度, 测量另一个温度点的霍耳 参数。中心杆旋高则冷量增大,适于快速降温和降低温度的实验, 需要快速降温时, 可适当 旋松或提起中心杆。控温精度与 PID 参数有关, 适当调整中心杆高度和 PID 参数, 可提高 不同温区的精度。

3. 实验数据处理方法

(1)霍耳系数和载流子浓度

霍耳电压的方向与电流的方向,磁场方向和载流子类型有关。所提供的碲镉汞单晶在室 温下为 N 型导电,液氮温度为 P 型导电。进行霍耳测量时,由于存在热电势,电阻压降等 副效应。如前所述,要在不同电流方向和磁场方向下进行四次霍耳电压测量: *V*_{H1}, *V*_{H2},

 V_{H3} , V_{H4} .

霍耳电压:

$$V_H = (V_{H1} - V_{H2} + V_{H3} - V_{H4}).$$
(27)

霍耳系数:

$$R_H = \frac{V_H d}{IB},\tag{28}$$

式中 V_{H} 是霍耳电压,单位为伏特; d是样品厚度,单位为米; I是样品电流,单位为安培;

B 是磁通密度,单位为韦伯/米²;霍耳系数的单位是米³/库仑。

对单一载流子导电的情况: 载流子浓度

$$n_i = \frac{10^{19}}{1.6R_H} (\%^{-3})$$
(29)

(2) 电阻率

对范德堡样品:

$$\rho = \frac{\pi f}{2\ln 2} (R_{mp,on} + R_{mn,op}) = \frac{\pi f}{4I\ln 2} (|V_{M1} - V_{M2}| + |V_{N1} - V_{N2}|) \quad (30)$$

其中I为样品电流,f为形状因子,对引线对称分布的样品,f=1。

(3) 霍耳迁移率

$$\mu_H = R_H / \rho. \tag{31}$$

对于混合导电的情况,按照上式计算出来的结果无明确的物理意义。它们既不代表电子的迁 移率,也不代表空穴的迁移率。

五、思考题

- 1、想一想 p 型半导体霍耳系数随温度变化的原因是什么?
- 2、哪些因素会影响霍尔系数的正确测量?如何克服?
- 3、霍耳样品的四个电极明显偏离正交对称分布会有什么影响?
- 4、样品温度变化可能会带来霍尔电压极性变化,其原因是什么?
- 5、哪些因素会影响恒温器的升温速度?在实际操作中如何调控?

参考文献

- [1] 普特莱,霍耳效应及有关现象. 上海: 上海科学技术出版社, 1964
- [2] 叶良修,半导体物理学.北京:高等教育出版社,1988
- [3] 黄昆,固体物理学.北京:高等教育出版社,1988
- [4] L. J. Van der Pauw, Philips Technical Review, 1985~1959