

蘇聯的電介質和半導體研究工作*

A. Ф. 約飛

蘇聯科學院院士

中國物理學會名譽會員

ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В СССР

АКАДЕМИК А. Ф. ИОФФЕ

Почетный Член Китайского Физического Общества

一. 電介質

在本世紀的初年,電機工程上所用的全部材料可以分成兩類:導體和絕緣體或電介質。大家知道,並不是所有的電介質都是完全的絕緣體;在電介質中亦有電流流過;這樣的電流已在十九世紀末年為法國物理學家 Fousserau 和 Jacques Curie 研究過。二十世紀初年,電介質的研究在德國和俄國得到很大的發展。電流在電介質中所顯現的特殊性使人們認為這樣的電流僅僅是電介質的反常(表微彈性反常和磁性反常的落後、滯後等現象)。

A. Ф. 約飛和 B. K. 倫琴證明事實不是如此。在電介質晶體中,我們所碰到的確實是電流,亦就是有方向性的電荷運動;看來好像是反常的現象可以用空間電荷在電極附近的積累來解釋。

A. Ф. 約飛、A. A. 莎坡什尼柯夫 (Шапошников)、П. И. 盧基爾斯基 (Лукирский)、M. B. 基爾皮切娃 (Кирпичева)、B. M. 戈赫別爾格 (Гохберг)、A. B. 約飛和其他等人的一系列工作,闡明了空間電荷的性質,它在晶體內部的起源和分佈,載流者(在某些情形中為雜質的離子或晶體物質本身的離子,在另一些情形中,尤其是在光電導的情形中則為電子)的性質;並確定了電流通過電介質晶體時所遵從的定量的規律。

*蘇聯科學院寄贈的交換論文。

隨着交流電路，特別是高頻無線電技術方面對於應用電介質的要求的提高，這些問題獲得了更大的意義。所以在二十和三十年代內，研究電介質中所發生的現象的物理學得到廣泛的發展。

由於各種絕緣塑膠在蘇聯的應用的增漲，自二十年代末開始了非晶形的電介質和聚化物的電學性質的研究工作。П. П. 柯別科 (Кобеко)、Е. В. 庫夫與斯基 (Кувшинский)、Г. П. 密海洛夫 (Михайлов)、А. П. 阿列克桑德羅夫 (Александров)、С. Н. 茹柯夫 (Жуков)、Г. И. 斯卡納維 (Сканави) 以及其他等人，證明了這些物質的電學性質與它們的粘滯性有密切的聯系。他們成功地給出了非晶形物質中所發生的過程的全部圖景，並且弄清楚了凝固溫度的物理意義和塑膠劑對這一溫度的影響。非晶形狀態物理學領域內的基本規律應歸功於這一羣的研究者們。

在三十年代中，Б. М. 伏耳 (Вул)、Б. М. 戈赫別爾格以及他們的同事們研究了氣體的電學性質，特別是氣體在高壓強下的性質。

由於高電壓工業的發展，特別注意到了有關電介質的電強度和疲竭的問題。Н. Н. 謝梅諾夫 (Семенов)、В. А. 福克 (Фок)、А. В. 瓦耳切爾 (Вальтер) 建立了電介質由於通電流而受熱所引起的疲竭的規律。大量的工作花在“電”疲竭的研究上。在電介質疲竭的研究過程中，找到了最完善的絕緣體 (полистирол) 和最強的氣體 (SP_6 ，稱為 элекгаз)。А. Ф. 約飛過去根據固體和氣體疲竭現象的相似性所提出的疲竭的電離性假說，沒有得到證實。但弄清楚了：不僅電子導電體的疲竭是由於電子所致，而且電解導電體的固體電介質的疲竭亦是由於電子所引起。從那時起有許多電疲竭的理論發表了出來 (Fröhlich, Hippel 及其他)，但是這一問題尚不能認為已經得到徹底的解決。

無線電工業的迅速發展要求詳細地研究電介質在交變電場中的電耗損。除掉由於電流而析出的焦耳熱以外，在電場中還發生另一些現象：許多電介質的成分中原有的電偶極子以及電場本身所引起的電偶極子都轉向電場方向；發生位移的不僅有原子和分子中的電子，而且亦有組成離子晶體點陣的陽離子和陰離子。任一個這樣的現象都會影響到電容率的大小和電介質中所發生的耗損的大小。

在三十年代的開端，И. В. 庫爾察托夫 (Курчатов)、П. П. 柯別科發現了具有重大實用價值的新現象。在息格涅托鹽的晶體中以及在其他類似的晶體

中,電場所引起的電極化強度比以往在任何電介質中所觀察到的電極化強度要大上幾百倍或幾千倍:息格涅托鹽的電容率不是幾個或少數幾十個單位,而是以千計。庫爾察托夫和柯別科證明了息格涅托鹽的電極化與鐵磁材料的磁極化相似(觀察到:飽和、剩電、滯後現象、這些性質在高溫的消失、與鐵磁體相當的居禮點等等)。

И. В. 庫爾察托夫和 Л. Д. 朗道 (Ландау) 並且證明出:息格涅托鹽與鐵磁體一樣,亦有區域(疇)的存在,這樣的區域包括電偶極子的方向相同的幾千個分子,在電場中它們同時旋轉。與鐵磁體相似,這些物質被稱為“息格涅托電體”。在外國的文獻中,有一個不太適當的名稱——鐵電體。

在四十年代內,Б. М. 伏耳發現了一羣新的息格涅托電體——具有 perovskite 型點陣的鈦酸鋇。它們的居禮點在 100°C 以上,而息格涅托鹽的居禮點僅為 24°C ,限制了它在工業中的應用。

鈦酸鋇和息格涅托鹽一樣,亦有壓電性質——機械形變在其中引起電偶極子,反之,電場引起形變。但它與息格涅托鹽有點不同:鈦酸鋇的變成壓電物質,必須預先使它帶電,帶電的過程使大部分疇的電偶極子指向電場的方向。因此,我們不僅可以使單晶體具有壓電性質,而且亦可以用處理陶瓷的方法使微晶粒的集體具有壓電性質。Б. М. 伏耳的發現在美國、英國和德國引起了很大的興趣和相當多的工作。

在五十年代內,Г. А. 斯摩稜斯基 (Смоленский) 和他的同事們更進一步擴充了息格涅托鹽的羣。

Г. И. 斯卡納維用綜合法合成了並研究了具有高電容率的電介質,它們的電容率約為幾百,但不是由於分子聯合成疇的結果,而是由於組成離子容易移動的結果,例如二氧化鈦、三氧化鎢和三氧化鉬等(具有金紅石和 perovskite 結構的晶體)。包含類似結晶物質的陶瓷在容電器中有普遍的用途。

二. 電子半導體

半導體的研究和廣泛的實際應用是最近二十五年來的事情。

電子半導體在電工材料的範圍內佔據了很大的一部分,包括介於電阻率大於 10^{11} 歐·厘米的絕緣體和電阻率小於 10^{-5} 歐·厘米的金屬之間的一切物質。按化學成分而論,屬於半導體的有:單獨的元素(寶石、矽、鍺、硒、碲、硼、砷、磷),

氧化物,硫化物,硒化物和碲化物以及一些合金等等。

有關半導體的研究工作已超過 8000 篇。半導體在工業中和國民經濟中的應用正一年比一年增多,一月比一月增多,同時被利用的材料的多樣性亦不斷地增加。

在時間上講是很短而內容却異常豐富的半導體物理學史,十分明顯地表現了科學與工業之間的聯系。

氧化亞銅和硒製的整流器和光電管是最早的工業產品;最近幾年來,正好就是這些材料和這些現象受到最仔細和最全面的研究。由於光敏電阻的關係,研究了硫化鉍和硫化鎘,在戰爭期間和戰後的年代裏又研究了硫化鉛、硒化鉛和碲化鉛。由於真空管工業的需要,研究了氧化鋯、銻化鉍、氧化鈣。

爲了保護高壓線免受閃電的破壞,就注意到了碳矽砂,並引導到個別碳矽砂晶粒之間的接觸的研究。半導體在溫度測量方面、自動控制方面和電力系統的線路方面的應用,引導到對某些材料,如二氧化鈾、五氧化二釩和一系列硫化物的導電率與溫度關係的系統研究。由氧化鋁薄膜所形成的所謂電解容電器引出了許多與氧化鋁類似的氧化物的性質的研究文獻。當半導體在催化過程中所起的作用弄清楚後,半導體研究的多樣性又得到大大的擴張。

爲了無線電測位(即雷達——譯者)的目的,在戰爭期間美國開始應用鎢和矽。從那時起,這些材料變成了研究的主要目標。它們在無線電工程中找到日益廣泛的應用,代替了真空管的檢波器、放大器和高頻振盪發生器。在美國、英國、蘇聯、德國、法國、荷蘭和瑞士所進行的數以百計的研究工作闡明了鎢和矽的性能的一切詳情細節。半導體的一般的量子理論亦以鎢和矽爲例得到了發展。它們的性質,我們知道得最多,比任何其他半導體都多,甚至比那些古典的材料如氧化亞銅亦要多。氧化亞銅是戰前物理學的主要的研究對象。

由於半導體溫差電池有可能用來轉變熱能爲電能、產生低溫以及實現動力學中的其他目標,蘇聯物理學者們研究了低電阻率的半導體,發展它們的理論,並闡明它們的電學、熱學和力學性質。由於同樣的緣故,蘇聯的學者們把注意力放在熱傳導機構和規律的闡明上。

利用阻擋層的光電池,不僅在光的照射下能產生電能,而且在放射性的射線的作用下亦能產生電能;放射性的射線與光相似,能大大地增加半導體中的電子的密度。

在磁學的範圍內,亦發現了半導體的新的可能性。許多具有尖晶石型結構的半導體,像鐵一樣具有很高的鐵磁性。但是與鐵不同,它有很高的電阻。所以交變磁場在其中所產生的感應電動勢僅引起較小的電流,因此不會析出大量的能。能量的耗損使金屬鐵磁物在高頻電流方面的應用受到限制。甚至在通常的 50 週的交流電路中,鐵的使用亦要求特殊的條件。必須把鐵分成互相絕緣的薄片,或者採用粉末的形式混在絕緣材料中。而所謂氧滲鐵磁物的半導體鐵磁材料能有效地用在頻率達 10^6 週/秒的交變電場中。

下面將指出蘇聯學者在半導體研究方面的一些成果。

在許多理論問題中,具有較大興趣的乃是 Я. И. 弗倫喀耳 (Френкель) 在 1931 年所假設的激子理論——即電子在尚未到達自由狀態時的激發態。激子能在晶體點陣中擴散,在與雜質原子或晶體的不均勻區相碰時能將它自己的能量交給點陣或電子。激子的存在可以用來解釋光的吸收而不出現自由電子的事實。最近 Е. Ф. 格羅斯 (Гросс) 在實驗上證明了氧化亞銅、硫化鎘及其他晶體在吸收光後有激子的出現。他研究了它的光譜、電場和磁場對它的影響,並弄清楚了個別譜線的出現機構。

具有阻擋層的光電池的理論是 В. Е. 拉什卡列夫 (Лашкарев) 研究出來的,他曾經指出:在光能變熱能的轉變過程中有可能得到相當高的工作效率。Ю. П. 馬斯拉科維茨 (Маслаковец) 和 Б. Т. 柯洛密茨 (Коломиец) 用硫化鉍做成的光電池比硒光電池的靈敏度高 20 倍,而其轉變太陽能為熱能的工作效率達 1%。最近幾月來開始用矽做光電池,其工作效率約為 6%,或大於此數。

И. К. 基柯英 (Кикоин) 和 М. М. 諾斯柯夫 (Носков) 發現了光磁效應。當光照射在置於磁場中的氧化亞銅平板上時,在液態空氣的溫度下,樣品中產生很大的電動勢,約為 15 伏,而在液態氮的溫度下達 100 伏。

半導體在歐姆定律不能適用的強電場中的性能,已為 А. В. 約飛和 А. Ф. 約飛所研究。他們證明:在這樣的強電場下,電子的遷移率很少改變,而自由電子的密度陡然地增加。這一現象的理論已為 Я. И. 弗倫喀耳研究出來。

戰爭之前,交流電的整流技術上最主要的問題,在蘇聯曾有詳細的研究。這一現象的理論曾為 Б. И. 達維多夫 (Давыдов) 研究出來,在他之後,蕭脫基 (Schottky) 在德國和莫脫 (Mott) 在英國亦先後發表了這一現象的理論。

A. B. 約飛在實驗上證明，在一個半導體與另一半導體的接觸邊界上所形成的阻擋層的性質聯系着它們之間的接觸電勢差。與蕭脫基的理論相反，他闡明了：在工業整流器上所觀察到的電流與電壓之間的顯著的不對稱性（同一電勢差作用在整流器上時，在一方向上所通過的電流比相反方向上所通過的電流大幾千或幾萬倍），不是發生在半導體與金屬的接觸邊界上，而是在兩個導電機構不同的半導體的接觸邊界上（通常以空穴型和電子型標明導電機構）。在這一基礎上，A. И. 古巴諾夫（Губанов）發展了兩半導體相接觸的整流理論。

在理論研究中具有很大興趣的是 С. И. 彼卡爾（Пекар）的極子理論。彼卡爾把以自己的電場使周圍媒質極化的電子叫做極子。在離子晶體中，電荷周圍的離子的位移能使它的能量減低十分之幾電子伏，因而在這樣的晶體中，極子要比自由電子佔優勢。彼卡爾從他自己的理論出發，解釋了 F -中心的性質，所謂 F -中心就是岩鹽或其他離子晶體在倫琴射線的照射下或在鈉或鉀的汽中加熱後所得到的着色的透明晶體的顏色中心。

A. P. 烈格里（Регель）的工作在半導體的了解方面和應用方面具有重要的意義，他已經證明：半導體的特性不僅是固體的晶形狀態所固有，而且在它熔解和轉變成液態的非晶形狀態後，亦還保留着這些性質。A. B. 約飛、B. П. 茹捷（Жузе）和他們的同事們證明了：一系列的金屬間化合物，如 Mg_3Sb_2 , Cs_3Sb , $ZnSb$, Mg_2Sn ，都是典型的半導體。

B. П. 茹捷的關於半導體的物理性質與其晶體化學結構和結合能之間的聯系問題的研究亦具有重要的意義。

最後指出，A. Ф. 約飛、Ю. П. 馬斯拉科維茨、Л. С. 斯契耳邦斯（Стильбанс）、A. Н. 沃羅寧（Воронин）等的一系列實驗工作和 Т. А. 康托羅娃（Конторова）的理論工作，這些工作是溫差電效的發電機和致冷器的基礎。這樣類型的發電機：利用火油燈玻璃罩上出來的熱量，轉變成電能以供應無線電收音機所需要的電源，已為蘇聯工業部門製造出來，在還不能利用電力的個別地區內，可以用在無線電通訊工作中。

半導體製的溫差電池與具有阻擋層的光電池一樣，亦能用來變太陽能為電能，目前的工作效率約 3—6%。亦能用來製造家庭用的冰箱。

數目相當大的一些蘇聯物理學工作者們不屈不撓地從事於半導體的研究工作，研究它們的理論和工業上的應用。

[湯定元譯]