

電子對於原子半導體晶格的形變作用*

黃 昆 莫 黨 秦 國 剛

(北京大學物理系)

提 要

乾根-別卡曾經分析過原子晶體中的極化子問題。文中指出，其中彈性形變的考慮是不正確的，而且“絕熱型”的極化子，在例如 Ge, Si 等原子晶體中存在的可能性是十分微小的。以微擾論為基礎的計算證明，電子引起的局部體積變化發生在半徑 $\approx \lambda$ 的範圍內， λ 是以聲速運動的電子的德布羅意波長。局部體變的數值等於 $E / \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right)$ (E 為形變勢常數， α 和 μ 分別為體變和切變模量)。局部體變還在樣品中引起一個均勻的形變，兩者合起來使樣品體積改變 E/α 。具體的分析證明，在類氫的雜質能級中的電子使樣品體積產生同樣的體積變化。這個效應是相當大的；例如，在 Ge 和 Si 這樣的晶體中，效應甚至可以與實驗所觀測到 III, V 族雜質原子的體積效應相比擬。

導帶中低速電子能量的改變約等於

$$\left(\frac{\text{電子質量}}{\text{原胞質量}} \right) \left(\frac{E}{k\Theta_D} \right) E;$$

在 Ge 晶體中，如果 $E = 1-10$ 電子伏，能量改變是 0.001—0.1 電子伏。相應的有效質量改變是 1/1000—1/10 電子質量。在類氫雜質能級中，電子能量改變遠比上述值為小；理論上電子-晶格互作用有着可能致使類氫能級自發電離。

一. 引 言

在晶格中的電子，通過它和晶格之間的相互作用，必然地使四周格點上的原子產生一定的偏離。這一個效應對於電子的能量、電子在晶格中的運動以及在不同能態間的躍遷都有直接的影響。由於在離子晶體中電子和晶格間的作用比較顯著，因此，對於上述效應的研究過去主要集中於離子晶體（極化子理論）^[1-5]。主要討論原子晶體中這一個問題的，只有乾根和別卡的工作^[6]。他們沿用別卡發展極化子理論所利用的絕熱近似法，討論了在原子晶格中電子是否可能通過對晶格產生的形變而形成類似於極化子的“自陷”狀態。他們關於這一問題的結論是肯定的。

*1957 年 3 月 8 日收到。

除去乾根-別卡的工作,由於近年來對原子半導體研究的廣泛發展,還有一些其他的工作實際上也牽涉到電子對晶格的形變作用。范緒筠^[7]為了解釋原子半導體中本徵吸收長波限的溫度變化,曾用微擾論的方法計算過電子和晶格的互作用能。久保亮五和豐沢豐^[8],以及拉克斯和伯恩施坦^[9]關於原子半導體中電子躍遷幾率的計算曾考慮到電子對晶格形變作用的影響。但是這些工作並沒有對形變作用本身進行系統的討論。

本文對於原子半導體中電子對晶格的形變作用問題作了比較系統的理論分析。在第二節中,我們改正並且補充(見附錄)了乾根和別卡的絕熱近似計算。由於所得的結論和他們的結果相反,我們在第四節中另外根據微擾的方法對於“自由”電子所產生的形變進行了分析。此外,我們在第三節中還討論了類氫能級中電子的形變作用。在第五節中,我們概述了所獲得的結果。

二. 是否存在靜態形變下的“自陷”狀態

在這一節中,我們根據絕熱近似法的精神分析“自由”電子的形變作用。為了便於與乾根和別卡的工作比較,我們採用和他們基本上相同的方法。在附錄中,我們採用不同的方法,對這裏的結論提供一定的補充。

根據別卡關於極化子的理論^[1],在絕熱近似的方法中,可以首先考慮電子的所謂“自陷”狀態。這就是說,電子局限在某一地點附近,由於它的平均作用使四周晶格產生一定的靜態形變,而由這形變所引起的附加作用又反過來起着局限電子的作用。具體分析“自陷”狀態的方法便是尋找能使下列系統能量為極小值的電子波函數和相應的晶格形變:

$$(\text{電子在規則晶格中能量}) + (\text{電子-晶格互作用}) + (\text{晶格形變能}). \quad (2.1)$$

用近似的變分法如果能夠得到負的能值(相對於規則晶格中電子最低的能量——導帶底),就證明穩定的“自陷”狀態是成立的。

乾根-別卡的工作,以及上述的其他有關的工作,對於上面的幾項能量都採用了實質上相同的近似描述。形容電子在規則晶格中的運動,是用各向同性的有效質量近似;相應的哈密頓算符可以寫成

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2. \quad (2.2)$$

電子-晶格的互作用是根據所謂形變勢的近似^[10],假設和體脹 ξ 成比例,所以,哈密頓算符可以寫成

$$H_i = E \xi(\mathbf{x}), \quad (2.3)$$

$\xi(\mathbf{x})$ 表示電子所在地點 $\mathbf{x}$ 的晶格體脹, E 是描述作用強弱的形變勢常數. 關於晶格的形變能, 則是利用各向同性彈性介質的模型. 具體地講, 形變能密度假設等於

$$\frac{1}{2} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} c_{\rho\sigma} e_{\rho} e_{\sigma}, \quad (2.4)$$

其中不等於零的彈性常數可以用體脹模量 α 和切變模量 μ 表示如下:

$$\left. \begin{aligned} c_{11} = c_{22} = c_{33} &= \alpha + \frac{4}{3} \mu, \\ c_{12} = c_{23} = c_{31} &= \alpha - \frac{2}{3} \mu, \\ c_{44} = c_{55} = c_{66} &= \mu. \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

乾根和別卡在他們的工作中, 根據變分的方法, 近似地探索了能量 (2.1) 式的極值. 但是所進行的具體計算是不正確的. 他們在計算中, 直接利用應變參量 e_{ρ} , 並且把它們用作獨立的可變參量. 由於完全忽略了參量間的相容性條件, 在所得的結果中, 只有體脹, 而且完全局限在電子雲所在的區域. 實際上, 十分明顯, 儘管電子雲的直接作用是局部的, 但是局部的形變必然將致使外圍的區域也發生一定的形變. 因此我們首先有必要重新進行這一變分的計算.

爲了我們的目的, 最方便是考慮位移函數 $\mathbf{u}(\mathbf{x})$; 在變分計算之中, $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ 不受到約束. 因爲, 採用了以上關於能量的近似描述, 問題變爲完全各向同性的, 所以, 對應於最低的能態, 電子波函數和相應的晶格形變具有球面對稱. 如果把“自陷”狀態的中心取爲原點, 則位移 $\mathbf{u}$ 應當沿半徑方向, 而且只是半徑 $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$ 的函數. 因此, 可以藉助於一個 r 的函數 $f(r)$ 來表示位移函數:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{x} f(r). \quad (2.6)$$

由此得到的應變參量爲

$$\left. \begin{aligned} e_1 &= f + \left(\frac{x^2}{r}\right) f', & e_2 &= f + \left(\frac{y^2}{r}\right) f', & e_3 &= f + \left(\frac{z^2}{r}\right) f', \\ e_4 &= \left(\frac{2yz}{r}\right) f', & e_5 &= \left(\frac{2zx}{r}\right) f', & e_6 &= \left(\frac{2xy}{r}\right) f'. \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

體脹 ξ 的表示式爲

$$\xi = e_1 + e_2 + e_3 = 3f + r f'. \quad (2.8)$$

根據 (2.2) — (2.8) 各式可以直接地寫出系統的能量:

$$J = \int \varphi^* \left(\frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \right) \varphi d\mathbf{x} + E \int |\varphi|^2 (3f + r f') d\mathbf{x} +$$

$$+ \frac{1}{2} \int \left\{ \alpha (3f + rf')^2 + \frac{4}{3} \mu (rf')^2 \right\} d\mathbf{x}. \quad (2.9)$$

爲了下面的考慮,需要指出 φ 和 f 所滿足的一些條件. 在這樣的問題之中,顯然可以只考慮實函數 φ , 而且, φ 和 f 都只是半徑 r 的函數. 我們將設想所考慮的晶體爲半徑等於 R 的球(在最後的結果中,我們將令 $R \rightarrow \infty$). 對於局限於原點附近的電子雲,當然可以認爲

$$\left. \begin{aligned} \varphi(R) &= 0, \\ 4\pi \int_0^R \varphi^2(r) r^2 dr &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

除去 φ 必須在各處具有有限值以外,表示彈性位移的 rf 由於連續性的要求,在原點需滿足下列條件:

$$\lim_{r \rightarrow 0} (rf) = 0, \quad (2.11)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} (r^2 f') = 0. \quad (2.12)$$

在 (2.9) 式中採用極坐標後,利用部分積分化簡,並且考慮到上列的條件,我們就得到

$$\begin{aligned} J = & \frac{2\pi\hbar^2}{m^*} \int_0^R r^2 \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 dr + 6\pi\alpha R^3 f^2(R) - 4\pi E \int_0^R r^3 f \frac{d}{dr} (\varphi^2) dr + \\ & + 2\pi \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) \int_0^R r^4 f'^2 dr. \end{aligned} \quad (2.13)$$

我們的目的是確定上式的極值. 首先我們對於固定的 φ 對 f 作變分的計算,這樣就得到

$$\begin{aligned} \delta J = & -4\pi \int_0^R \left\{ \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{df}{dr} \right) + E \left[r^3 \frac{d}{dr} (\varphi^2) \right] \right\} \delta f dr + \\ & + 4\pi \left\{ 3\alpha R^3 f(R) + \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) R^4 f'(R) \right\} \delta f(R) - \\ & - 4\pi \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) \lim_{r \rightarrow 0} [r^4 f'(r)] \delta f(r). \end{aligned} \quad (2.14)$$

所以,決定 f 的歐勒方程爲

$$\left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{df}{dr} \right) + E \left[r^3 \frac{d}{dr} (\varphi^2) \right] = 0. \quad (2.15)$$

同時, f 必須滿足邊界條件

$$3\alpha f(R) + \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) R f'(R) = 0 \quad (2.16)$$

在原點,由於已經有 (2.12), 並不存在其他額外的條件.

根據歐勒方程和邊界條件，經過簡單的計算，我們可以把能量 (2.13) 的極值寫成

$$J = \frac{2\pi\hbar^2}{m^*} \int_0^R r^2 \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 dr - 2\pi E \int_0^R r^3 f \frac{d}{dr} (\varphi^2) dr. \quad (2.17)$$

歐勒方程 (2.15) 的解顯然可以通過直接積分得到。對 (2.15) 積分並考慮到在原點的條件 (2.12)，就得到

$$\frac{df}{dr} = \frac{-E}{\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu \right) r^4} \int_0^r r'^3 \frac{d}{dr'} (\varphi^2) dr'. \quad (2.18)$$

令 $r = R$ ，並用邊界條件 (2.16)，我們得到下列關係：

$$\begin{aligned} f(R) &= \frac{E}{3\alpha R^3} \int_0^R r^3 \frac{d}{dr} (\varphi^2) dr = \\ &= \frac{E}{3\alpha R^3} \left\{ r^3 \varphi^2 \Big|_0^R - 3 \int_0^R r^2 \varphi^2 dr \right\} = \frac{-E}{4\pi R^3 \alpha}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

其中我們用了規格化條件 (2.10)。再對 (2.18) 積分，用部分積分方法簡化積分，並且利用 (2.19) 和規格化條件，我們可以把解表示為

$$\begin{aligned} f(r) &= f(R) + \frac{E}{\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu \right)} \int_r^R \frac{dr}{r^4} \int_0^r r'^3 \frac{d}{dr'} (\varphi^2) dr' = \\ &= \frac{-E}{4\pi R^3} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha + \frac{4}{3}\mu} \right) - \frac{E}{\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu \right)} \cdot \frac{1}{r^3} \int_0^r r'^2 \varphi^2 dr. \end{aligned} \quad (2.20)$$

把 (2.20) 代入 (2.17)，經過計算，我們最後可以把能量表示為下列電子波函數 φ 的汎函數：

$$\begin{aligned} J &= \frac{2\pi\hbar^2}{m^*} \int_0^R r^2 \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 dr - \\ &\quad - \frac{2\pi E^2}{\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu \right)} \int_0^R r^2 \varphi^4 dr - \frac{1}{2} \frac{E^2}{\left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha + \frac{4}{3}\mu} \right). \end{aligned} \quad (2.21)$$

令 $R \rightarrow \infty$ ，(2.20) 和 (2.21) 簡化為

$$f(r) = \frac{-E}{\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu \right)} \cdot \frac{1}{r^3} \int_0^r r'^2 \varphi^2 dr \quad (2.22)$$

和

$$J = \frac{2\pi\hbar^2}{m^*} \int_0^\infty r^2 \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 dr - \frac{2\pi E^2}{\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu \right)} \int_0^\infty r^2 \varphi^4 dr. \quad (2.23)$$

爲了考慮系統最穩定的狀態,應當進一步選擇電子波函數 φ 以獲得 (2.23) 的極值。實際上,這樣的極值並不存在,如果選取無限集中的電子雲, (2.23) 將趨於 $-\infty$ 。爲了具體指明這一點和進一步討論 (2.23) 的實際涵義,我們設

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2r_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{2r_0}}. \quad (2.24)$$

利用 (2.24) 相當於用變參數的方法近似地來探索極值; r_0 爲可變參數,它粗略地標誌着電子雲的範圍。

把 (2.24) 代入 (2.23), 我們就得到

$$J = \frac{\hbar^2}{8m^* r_0^2} - \frac{E^2}{128 \pi \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) r_0^3}. \quad (2.25)$$

r_0 很大時,前一項顯然是主要的,所以 J 是正的,並且隨 r_0 減小而增大。但是, r_0 減小到一定程度以後,後一項的重要性增加,致使 J 的值開始下降。當 r_0 減小至

$$r_c = \frac{m^* E^2}{16 \pi \hbar^2 \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right)}, \quad (2.26)$$

J 變爲負值。然後,隨着 r_0 無限的減小, J 趨於 $-\infty$ 。

由於在系統能量的各項之中,唯有電子-晶格的相互作用能有負值,因此,很容易看到, r_0 很小時, J 能取很低的負值祇能是靠了局限在很小區域內 ($\sim r_0$) 的晶格有了很大的形變使相互作用 (2.3) 取很大的負值。在實際的晶格中,這當然是有限度的,然而,根據上面的公式,如 $r \rightarrow 0$, 則 $J \rightarrow -\infty$; 這祇是由於前面的推導是把晶格看作理想的連續介質。由這樣的理論所得的結果,對於實際晶格來講,祇能用於遠比晶格常數爲大的區域。所以,在上面理論適用的範圍內, r_0 並不可以無限地減小,而必須是

$$r_0 \gg \text{格常數}. \quad (2.27)$$

因此,如果要按照上述的理論來論證穩定態的存在,問題在於臨界半徑 r_c [見 (2.26)] 是否遠大於格常數。如用適合如鎢、硅等材料的數據 (參見 [10]—[14])

$$E = 1-10 \text{ 電子伏}, \quad \alpha + \frac{4}{3} \mu \sim 10^{12} \text{ 達因/[厘米]}^2 \quad (2.28)$$

得到 ($m^* \sim$ 電子質量)

$$r_c \sim 0.004-0.4 \text{ 埃}. \quad (2.29)$$

這說明在上述理論適用的範圍內，有靜態形變的“自陷”狀態是不存在的¹⁾。

在附錄中，我們另採用不同的方法討論“自陷”的問題，其中粗略地計入了晶格結構的不連續性質。結果證明“自陷”狀態的存在要求

$$r_c > 1 \text{ 埃} . \quad (2.30)$$

目前對於形變勢常數還沒有可靠的估計。但是在鎢和硅的情形下，由各方面的數據看來， E 的數值最可能是少數的幾個電子伏。因此，按照上面的結果，“自陷”狀態存在的可能性是極小的。

三. 類氫能級電子的形變作用

一般對類氫能級的計算不考慮電子和晶格間的相互作用。爲了計算互作用的影響，首先我們注意到，由於電子軌道運動頻率比有關的晶格振動（波長 $\sim$ 軌道）的頻率高^[9]，我們可以採取絕熱近似的方法；換一句話說，電子所引起的可以認爲基本上是靜態的形變。所以，所要考慮的問題和前節的情形十分相似，其區別祇在於這裏的電子運動並不是完全由形變引起的附加勢能（2.3）所決定；實際上，相反的，我們可以近似地認爲電子波函數和沒有相互作用時相同（見下文中進一步的說明）：換一句話說，在這裏，電子波函數可以認爲是已經給定的類氫波函數：

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\epsilon a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{\epsilon a_0}} . \quad (3.1)$$

靜態形變的分析祇牽涉到相互作用能與彈性能，因此在這裏和前節完全沒有區別。此外，電子波函數又和前節所用的（2.24）具有完全相同的形式，所以我們可以直接引用前節所得的具體結果。由於形變作用對於類氫能級的修正就等於形變所引起的相互作用能和彈性能。這可以由（2.23）的第二項直接寫出，祇需要把電子波函數中的參數 $2r_0$ 改變爲類氫波函數中的 ϵa_0 ：

$$\Delta E = \text{彈性能} + \text{相互作用能} = - \frac{E^2}{16 \pi \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) (\epsilon a_0)^3} . \quad (3.2)$$

ΔE 和原來的束縛能

$$E = \frac{-\hbar^2}{2m^* (\epsilon a_0)^2} \quad (3.3)$$

1) 我們這裏的結論和乾根-別卡的結論是相反的。固然，彈性能的改正使計算的內容複雜多了，但是，式（2.25）和他們對應的結果的區別只是以 $\left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right)$ 替代了 α 。所以結論的不同主要是由於在他們的工作中，最後的數值估計過於粗糙所致。當然，這裏的結論受到所用近似函數（2.24）的影響，但是根據變分計算的經驗，變分函數的改進數值上影響是不大的，不可能影響上述的結果。

的比值可以利用前面引入的臨界半徑 (2.26) 表示如下:

$$-\frac{\Delta E}{E} = 2 \left(\frac{r_c}{\epsilon a_0} \right). \quad (3.4)$$

按照 (2.29) 中對 r_c 的估計, 比值應在下列範圍內:

$$-\frac{1}{\epsilon} \{0.016 - 1.6\}. \quad (3.5)$$

因此在鍺和硅的情形, 即使在互作用最強的條件下, 形變作用對於束縛能的影響不過是 $1/10^{11}$.

嚴格地講, 我們還應當考慮到電子波函數本身的改變. 但是, 能量修正 ΔE 很小的事實說明, 電子波函數改變的影響近似地可以忽略去. 因為很容易看到, 這一影響是更高一級的效應. 系統的能量

類氫系統能量 + 互作用 + 彈性能

之中, 我們前面已考慮過的兩項, 如果計入波函數尚有一個改正 $\delta\varphi$, 結果對於它們的影響, 和它們本身比較起來, 顯見祇是高一級的修正. 第一項, 即原來類氫系統的能量, 本來對應於變化 φ 時的極值, 所以, 波函數的改變 $\delta\varphi$ 也祇能引起二級的改變.

上面只考慮了形變作用對能量的影響. 晶格的形變可以直接由 (2.23) 和類氫波函數 (3.1) 計算出來. 這樣我們得到下列的徑向位移:

$$rf(r) = \frac{-E}{4\pi\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu\right)r^2} \left\{ 1 - e^{-\frac{2r}{\epsilon a_0}} \left[1 + \left(\frac{2r}{\epsilon a_0} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{2r}{\epsilon a_0} \right)^2 \right] \right\}. \quad (3.6)$$

由第二項中的指數函數可以知道, 這一項主要祇描述在電子雲區域內的位移. 在這個區域以外, 第二項可以忽略, 位移與 r^2 成反比:

$$rf = \frac{-E}{4\pi\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu\right)r^2}. \quad (3.7)$$

在這電子雲以外的區域, 體脹 ξ 等於 0, 晶格祇傳遞着電子雲區域的膨脹 ($E < 0$) 或收縮 ($E > 0$) 的效應. 電子雲區域總的體積變化顯然由徑向位移 (3.7) 和相應的球

1) 這個能量和吸收譜線的寬度有密切聯繫, 在電子在受激態對晶格的影響遠比在基態為小的條件下, 那末, 在較高溫度 ($kT \gg$ 有關的格振動量子), 吸收譜線的方均根寬度為^[8]

$$[2kT(\text{形變能})]^{\frac{1}{2}},$$

不難看出, 導出 (2.17) 時, 實際上證明了形變能數值上為互作用能之半 (符號相反), 所以形變能即等於 (3.2). 久保亮五和豐沢豐^[8] 以及拉克斯和伯恩斯坦^[9] 對寬度的具體計算方法雖不同, 但結果在上述範圍內和 (3.2) 相同. 如果根據束縛能的實驗數據估計有效質量, 在 p-Si 中硼的吸收線寬度與 $E \approx 5$ 電子伏相適應.

面積的乘積所決定：

$$\Delta V = 4\pi r^2 (rf) = \frac{-E}{\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu\right)}. \quad (3.8)$$

用 (2.28) 的數據，我們得到下列的數量級：

$$\Delta V = \pm 1.6-16 \times 10^{-24} \text{ [厘米]}^3. \quad (3.9)$$

這是一個相當顯著的效應；例如在鍺、硅晶體中，每個原子平均所佔體積不過 $\sim 2 \times 10^{-23}$ [厘米]³。

上面的結果實際上祇描述了電子雲在它四周的區域所引起的形變分佈；(3.8) 給出的 ΔV 並不是電子對於整個晶體樣品所引起的全部體積變化。上面我們用了關於 $R \rightarrow \infty$ 情形的結果。如果用有限晶體的結果 (2.20)，在徑向位移之中就增加了下列的一項：

$$-\frac{E}{4\pi R^3} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha + \frac{4}{3}\mu} \right) r. \quad (3.10)$$

這表示一個各向同性的均勻體脹

$$\xi_0 = \frac{-E}{\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha + \frac{4}{3}\mu} \right). \quad (3.11)$$

ξ_0 雖然祇有微小的數值，但是在整個樣品中引起體積的變化：

$$\Delta V_0 = \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) \xi_0 = -E \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha + \frac{4}{3}\mu} \right). \quad (3.12)$$

電子在樣品中引起總的體積變化等於 (3.8) 與 (3.12) 之和：

$$\Delta V + \Delta V_0 = \frac{-E}{\alpha}. \quad (3.13)$$

這在數量級上當然仍舊和 (3.9) 的估計相同。

上面的結果直接關係着加入雜質所引起的體積變化。例如，把 III, V 族元素溶入鍺和硅，其類氫電子（或空穴）和晶格的相互作用將引起一定的體積變化。這一個效應可以是實驗觀測的體積變化的一個顯著的，或者甚至是主要的部分。在圖 1 中，我們給出實驗所觀測到硼和磷加入硅所引起的格常數的變化^[15,16]，以及根據電子-晶格相互作用所計算得的變化。由於形變勢常數 E 無論在數值和符號上都還不能確定，所以在圖中畫出了 $E = \pm 1$ 和 ± 10 電子伏四種情形。

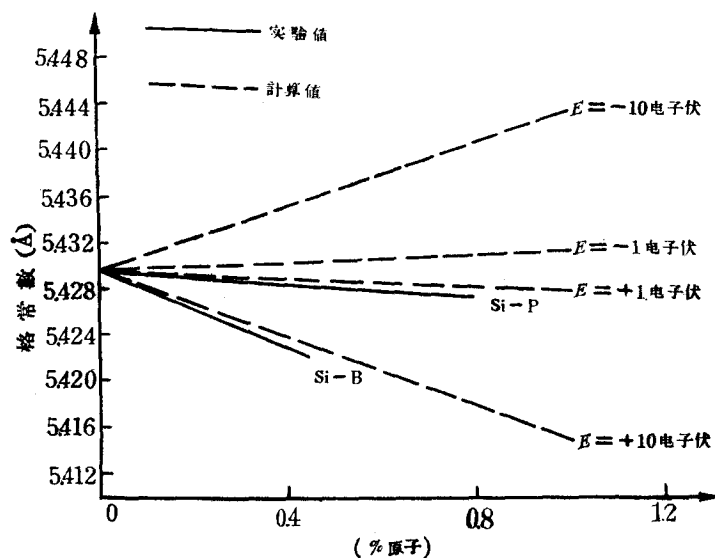


圖 1.

四. 動態形變的計算

第二節的結果當然不是說“自由”電子不能產生形變作用,而是表明,由於電子-晶格互作用比較弱,形變的效果不可能在靜態形變和“自陷”概念的基礎之上加以描述。由於電子-晶格互作用,電子在它運動過程之中將形成和原子振動之間一定的相互聯繫:一個具體的表現便是在電子四周的原子有一定的平均位移。在下面我們把互作用看作微擾來計算這一動態形變效應。由於後面將說明的理由,我們實際上將祇討論低速電子。

除去現在我們必須計入原子的動能以外,對於各個能量項,我們實質上仍舊採用前面用的近似描述。所以我們只考慮電子和聲學波間的互作用,並且根據德拜的彈性波近似來描述聲學波。在形變勢的近似之中,只有縱波和電子間存在互作用,因此,在下面沒有必要引入橫波。如果引入描述波數為 σ 的前進波的簡正坐標 $q(\sigma)^{[17]}$, 晶格振動的哈密頓算符可以寫成相應的諧振子哈密頓算符之和:

$$H_l = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} [P^2(\sigma) + (2\pi\sigma s)^2 q^2(\sigma)], \quad (4.1)$$

式中 s 表示彈性波速度:

$$s = \left[\left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) / \rho \right]^{1/2}; \quad (4.2)$$

同時原子位移是下列坐標 $q(\sigma)$ 和共軛動量 $P(\sigma)$ 的函數:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \frac{1}{i(V\rho)^{1/2}} \sum_{\sigma} \frac{\sigma}{\sigma} [a_{-}(\sigma) + a_{+}(\sigma)] e^{2\pi i \sigma \cdot \mathbf{x}}. \quad (4.3)$$

上面 V 為晶格體積， ρ 為密度； $a_{\pm}$ 為下列算符：

$$a_{\pm} = \frac{1}{2} \left(q \mp \frac{i}{2\pi \sigma s} P \right), \quad (4.4)$$

它們在諧振子能量表象之中具有形式特別簡單的矩陣：

$$\left. \begin{aligned} \langle n' | a_{+} | n \rangle &= \delta_{n'n+1} \langle n+1 | q | n \rangle = \delta_{n'n+1} \left[\frac{(n+1) \hbar}{4\pi \sigma s} \right]^{1/2}, \\ \langle n' | a_{-} | n \rangle &= \delta_{n'n-1} \langle n-1 | q | n \rangle = \delta_{n'n-1} \left[\frac{n \hbar}{4\pi \sigma s} \right]^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

標誌各簡正坐標的波數 σ 所取的值均勻地分佈在 σ 空間，分佈的密度等於 V 。在各向同性的近似中， σ 值應當局限於下列區域之內：

$$\sigma < \sigma_0, \quad \sigma_0 = \left(\frac{3}{4\pi v_0} \right)^{1/3}, \quad (4.6)$$

其中 v_0 表示原胞的體積。

不考慮相互作用時，電子-晶格系統的波函數可以寫為

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \prod_{\sigma} \chi_{n(\sigma)}(q(\sigma)), \quad (4.7)$$

$n(\sigma)$ 是 σ -振子的量子數， χ 表示振子波函數。與 Ψ_0 相應的本徵值為：

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \sum_{\sigma} \left[n(\sigma) + \frac{1}{2} \right] \hbar \sigma s. \quad (4.8)$$

電子-晶格的互作用 (2.3) 可以根據位移的表式 (4.3) 寫成下列形式：

$$H_i = \frac{2\pi E}{(V\rho)^{1/2}} \sum_{\sigma} \sigma [a_{-}(\sigma) + a_{+}(\sigma)] e^{2\pi i \sigma \cdot \mathbf{x}}. \quad (4.9)$$

把 H_i 看作微擾，很顯然能量一級微擾值等於 0。用了 (4.5) 中給出的矩陣素，很容易證明能量的二級微擾可以寫為

$$E_2 = \frac{4\pi^2 E^2}{V\rho} \sum_{\sigma'} \left\{ \frac{\sigma'^2 |\langle n-1 | q | n \rangle|^2}{\frac{\hbar^2}{2m^*} [\hbar^2 - (\mathbf{k} + \sigma')^2] + \hbar \sigma' s} + \frac{\sigma'^2 |\langle n+1 | q | n \rangle|^2}{\frac{\hbar^2}{2m^*} [\hbar^2 - (\mathbf{k} - \sigma')^2] - \hbar \sigma' s} \right\}. \quad (4.10)$$

為了簡便起見，我們在上式中未特別標明，矩陣素指 σ' -振子。為了以下進行討論的方便，我們引入

$$\bar{\hbar} = \frac{m^* s}{\hbar}. \quad (4.11)$$

$\bar{k}$ 顯然表示具有彈性波速度的電子的波數，這樣 (4.10) 可以改寫為

$$E_2 = \frac{-8\pi^2 m^* E^2}{V\rho\hbar^2} \sum_{\sigma'} \left\{ \frac{\sigma' |\langle n-1|q|n\rangle|^2}{\sigma' + 2(\hbar \cos \theta - \bar{k})} + \frac{\sigma' |\langle n+1|q|n\rangle|^2}{\sigma' - 2(\hbar \cos \theta - \bar{k})} \right\}, \quad (4.12)$$

式中 θ 表示 σ' 與 $\mathbf{k}$ 之間的夾角。

形變的討論有賴於波函數，一級微擾的波函數可以寫成下列形式：

$$\begin{aligned} \Psi_1 = \frac{-4\pi m^* E}{\hbar^2 (V\rho)^{1/2}} \sum_{\sigma'} \left\{ \left[\frac{\langle n-1|q|n\rangle}{\sigma' + 2(\hbar \cos \theta - \bar{k})} \right] \frac{1}{\sqrt{V}} e^{2\pi i(\mathbf{k} + \sigma') \cdot \mathbf{x}} \Phi_{n(\sigma')-1} + \right. \\ \left. + \left[\frac{\langle n+1|q|n\rangle}{\sigma' - 2(\hbar \cos \theta - \bar{k})} \right] \frac{1}{\sqrt{V}} e^{2\pi i(\mathbf{k} - \sigma') \cdot \mathbf{x}} \Phi_{n(\sigma')+1} \right\}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Φ 表示振子波函數 χ 的積，除去標明的量子數與 O -級波函數相差 ± 1 以外，其他量子數和 O -級波函數 Ψ_0 相同。為了討論電子四周的形變效應，我們將計算當電子坐標有某一定值 $\mathbf{x}$ 時，任一點 $\mathbf{x}'$ 處原子位移的平均值。根據波函數 $\Psi_0 + \Psi_1$ ，這平均值在一級近似的限度內可以寫為：

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{u}(\mathbf{x}')} = V \int \cdots \int \prod_{\sigma} d\sigma [\Psi_0 + \Psi_1]^* \mathbf{u}(\mathbf{x}') [\Psi_0 + \Psi_1] = \\ = V \left\{ \int \cdots \int \prod_{\sigma} d\sigma \Psi_0^* \mathbf{u}(\mathbf{x}') \Psi_1 + \text{複共軛項} \right\}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

因為 $|\Psi_0 + \Psi_1|^2$ 不僅描述原子位置分佈的幾率，而且還包含着電子在 $\mathbf{x}$ 的幾率（單位體積），電子分佈的幾率是平均的，等於 $1/V$ ，所以，在上式中寫出平均值時必須除以 $1/V$ 。把位移的表示式 (4.3)，波函數 (4.7) 和 (4.13) 代入 (4.14)，並對簡正坐標積分，我們得到

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{u}(\mathbf{x}')} = \frac{-8\pi m^* E}{V\rho\hbar^2} \sum_{\sigma'} \frac{\sigma'}{\sigma'} \left\{ \left[\frac{|\langle n-1|q|n\rangle|^2}{\sigma' + 2(\hbar \cos \theta - \bar{k})} \right] \sin 2\pi \sigma' \cdot (\mathbf{x}' - \mathbf{x}) + \right. \\ \left. + \left[\frac{|\langle n+1|q|n\rangle|^2}{\sigma' - 2(\hbar \cos \theta - \bar{k})} \right] \sin 2\pi \sigma' \cdot (\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \right\}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

前面曾說明，我們將只考慮低速電子的問題。這是因為能量和位移的公式 (4.12) 和 (4.15) 雖然具有普遍的形式，但是實際上，祇有在某些情況下才有確切的意義。很容易看到，如果 $k > \bar{k}$ ，兩式裏面各項的分母都在某些 σ' 值趨於 0，這事實上說明，存在着和原來狀態 Ψ_0 能量相同的狀態，而且，在相互作用的影響之下，可以引起系統由 Ψ_0 向這些狀態躍遷。這就是說，並不可能由 Ψ_0 出發獲得定態，因此，定態微擾理論的結果，在這樣的情況下，沒有確切的意義。

在 $k < \bar{k}$ 的情況下，(4.12) 和 (4.15) 中第二項的分母永遠具有正值。但是，

即使在這種情況下,第一項的分母仍舊可以等於 0. 這實際上表明, $k < \bar{k}$ 的電子沒有足夠的能量發射聲子,但是仍舊能夠通過吸收聲子產生躍遷. 但是如果只考慮未激發的晶體,吸收聲子的過程當然不可能再發生: 相應的,在這種情況下,由於各 $n(\sigma)$ 等於 0, 兩式中的第一項,因所包含的因子 $|\langle n-1 | q | n \rangle|^2$ 等於 0, 也不再出現在公式之中.

下面,我們只考慮

$$\left. \begin{aligned} k &< \bar{k}, \\ n(\sigma) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (4.16)$$

這種有嚴格定態存在的情況. (針對如何對待有躍遷可能的問題,我們準備在另外的工作中進一步探討.) 在 (4.16) 式的條件之下, (4.12) 和 (4.15) 當然是適用的,並且化簡為:

$$E_2 = \frac{-m^* E^2}{V h \rho s} \sum_{\sigma'} \frac{1}{\sigma' - 2(\bar{k} \cos \theta - k)} \quad (4.17)$$

和

$$\overline{u(\mathbf{x}')} = \frac{-m^* E}{\pi V h \rho s} \sum_{\sigma'} \frac{\sigma'}{\sigma'^2} \left[\frac{1}{\sigma' - 2(\bar{k} \cos \theta - k)} \right] \sin 2\pi \sigma' \cdot (\mathbf{x}' - \mathbf{x}). \quad (4.18)$$

為了具體計算 E_2 , 我們把對 σ' 的加式改寫為積分如下:

$$\sum_{\sigma'} \rightarrow V \int_{\sigma' < \sigma_0} d\sigma'. \quad (4.19)$$

這樣,我們就得到

$$\begin{aligned} E_2 &= \frac{-m^* E^2}{h \rho s} \int_{\sigma' < \sigma_0} \frac{d\sigma'}{\sigma' - 2(\bar{k} \cos \theta - k)} = \\ &= \frac{-\pi m^* E^2}{h \rho s k} \left\{ \frac{\sigma_0^3}{3} \ln \left[\frac{\sigma_0 + 2(\bar{k} + k)}{\sigma_0 + 2(\bar{k} - k)} \right] + \frac{2}{3} \sigma_0^2 k - \frac{16}{3} \sigma_0 k \bar{k} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{8}{3} (\bar{k} + k)^3 \ln \left[\frac{\sigma_0 + 2(\bar{k} + k)}{2(\bar{k} + k)} \right] - \frac{8}{3} (\bar{k} - k)^3 \ln \left[\frac{\sigma_0 + 2(\bar{k} - k)}{2(\bar{k} - k)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

展開成為 k 的冪級數:

$$\begin{aligned} E_2 &= \frac{-2\pi m^* E^2 \sigma_0^2}{h \rho s} \left[1 - 4 \left(\frac{\bar{k}}{\sigma_0} \right) + 8 \left(\frac{\bar{k}}{\sigma_0} \right) \ln \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_0}{\bar{k}} + 1 \right) \right) \right] - \\ &\quad - \frac{8\pi m^* E^2}{3h \rho s} \left[2 \ln \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{\bar{k}} \right) - \frac{3 + 4 \left(\frac{\bar{k}}{\sigma_0} \right)}{\left(1 + \frac{2\bar{k}}{\sigma_0} \right)^2} \right] \bar{k}^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.21)$$

上式的第一項可以看作是由於形變作用對能帶底的修正 $\Delta E^{(1)}$ 。它的數量級基本上是

$$\Delta E \cong \frac{-2\pi m^* E^2 \sigma_0^2}{h \rho_s} \quad (4.22)$$

由於

$$\left(\frac{4\pi\sigma_0^3}{3}\right) \frac{1}{\rho} = \frac{1}{v_0 \rho} = \frac{1}{\text{原胞質量}},$$

$$\hbar s \sigma_0 = \text{最大聲子能量} = \hbar \Theta_D.$$

Θ_D 為德拜溫度,因此可以把 (4.22) 寫成

$$\Delta E \cong -\frac{3}{2} \left(\frac{\text{電子質量}}{\text{原胞質量}} \right) \left(\frac{E}{\hbar \Theta_D} \right) E. \quad (4.23)$$

其中質量比 $\sim 10^{-5}$, $\hbar \Theta_D \sim \frac{1}{50}$ 電子伏,所以如果 $E = 1-10$ 電子伏

$$\Delta E \sim 7.5 \times 10^{-4} - 7.5 \times 10^{-2} \text{ 電子伏}. \quad (4.24)$$

因為在實際情況中,

$$\sigma_0 \sim 100 \hbar. \quad (4.25)$$

(4.21) 中平方項的係數數量級為

$$-\frac{40\pi m^* E^2}{3\hbar \rho_s}.$$

它決定着對於有效質量的修正。如果令 M 表示修正後的有效質量,則

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m^*} - \frac{40\pi m^* E^2}{3\hbar \rho_s} \right\} = \frac{\hbar^2}{2M}.$$

從而我們得到

$$\frac{M}{m^*} = \left\{ 1 - \frac{20}{3} \left(\frac{\Delta E}{\frac{\hbar^2 \sigma_0^2}{2m^*}} \right) \right\}^{-1}, \quad (4.26)$$

其中

$$\frac{\hbar^2 \sigma_0^2}{2m^*}$$

表示波數可以和布立容區邊界比擬的電子能量,數量級應當是幾個電子伏。所以按照 (4.24) 中對 ΔE 的估計,有效質量的改變應在 $1/1000-1/10$ 的範圍內。

(4.18) 式所描述的形變,在一般的情形之下,具有比較複雜的形式。形變失去了球面對稱,而祇具有環繞電子運動方向的軸對稱。在某一點 $\mathbf{x}'$ 的位移不但決定於和電子

1) 如果略去 $\bar{\epsilon}$, 結果和范緒錫^[7]所計算 $n(\sigma) = 0$ 的情況相同。

的距離 $|\mathbf{x}' - \mathbf{x}|$ ，而且與 $(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ 和電子運動方向間的夾角有關；同時位移也不再是沿半徑方向，而可以取在 $(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ 和運動方向所決定的平面內任意的方向。雖然，具體的分析並沒有原則性的困難，但是，這樣仔細地計算形變的結構，目前看來，沒有什麼很顯著的意義。爲着瞭解形變作用的強弱和所及的範圍，我們將滿足於分析 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ 的情況。

在 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ 的情形，平均位移 (4.18) 顯見是沿半徑方向的。把對於 σ' 的加式改寫爲積分後，半徑方向的位移可以寫爲

$$\overline{u}(r) = \frac{-2m^* E}{h \rho_s} \int_0^{\sigma_0} \frac{\sigma' d\sigma'}{\bar{k} + \bar{k}} \int_0^\pi \sin [2\pi \sigma' r \cos \theta] \sin \theta d\theta, \quad (4.27)$$

其中我們已對繞 $(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ 的方位角積分，並且引入

$$r = |\mathbf{x}' - \mathbf{x}| \quad (4.28)$$

表示和電子之間的距離。(4.27) 式積分的結果可以用正弦和餘弦積分^[18] 表示如下：

$$\begin{aligned} \overline{u}(r) = \frac{-E}{2\pi^2 \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) r^2} \{ & S_i(2\pi \sigma_0 r) - (\cos 4\pi \bar{k} r + (4\pi \bar{k} r) \sin \bar{k} r) \times \\ & \times [S_i(2\pi(\sigma_0 + 2\bar{k})r) - S_i(4\pi \bar{k} r)] + \\ & + (\sin 4\pi \bar{k} r - (4\pi \bar{k} r) \cos 4\pi \bar{k} r) [C_i(2\pi(\sigma_0 + 2\bar{k})r) - C_i(4\pi \bar{k} r)] \}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

我們曾利用 (4.11)，並用 (4.2) 消去彈性波速度。

在和電子的距離大於原子間距的區域：

$$4\pi \sigma_0 r \gg 1, \quad (4.30)$$

我們可以利用漸近關係^[18]：

$$\left. \begin{aligned} S_i x &\approx \frac{\pi}{2} - \frac{\cos x}{x}, \\ C_i x &\approx \frac{\sin x}{x}, \end{aligned} \right\} \quad (x \gg 1) \quad (4.31)$$

結果 (4.29) 可以簡化爲：

$$\begin{aligned} \overline{u}(r) = \frac{-E}{2\pi^2 \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) r^2} \left\{ \frac{\pi}{2} + [\cos 4\pi \bar{k} r + (4\pi \bar{k} r) \sin 4\pi \bar{k} r] \left(S_i(4\pi \bar{k} r) - \frac{\pi}{2} \right) - \right. \\ \left. - [\sin 4\pi \bar{k} r - (4\pi \bar{k} r) \cos 4\pi \bar{k} r] C_i(4\pi \bar{k} r) - \right. \\ \left. - \left(\frac{2\bar{k}}{\sigma_0 + 2\bar{k}} \right) \left(\sin 2\pi \sigma_0 r + \frac{\cos 2\pi \sigma_0 r}{2\pi \sigma_0 r} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

括號內最後的一項實際上是可以略去的。首先，由於 σ_0 比 $\bar{k}$ 大很多倍 [見 (4.25)]，

所以這一項在數值上是很小的。此外，其中的三角函數是在與原子間距可比擬的距離內迅速變化的函數。由於我們的計算沒有精確地規定原子的位置，而是把標誌原子位置的 $\mathbf{x}'$ 看作連續的參數，因此，上述函數所描述的變化實際上也並沒有精確的意義。把這一項忽略以後， $4\pi r^2 \overline{u(r)}$ 具有圖 2 所示的形式。 $4\pi r^2 \overline{u(r)}$ 表示在 r 以內的區域體積的總變化。由圖線看出，主要的體積變化發生於

$$\bar{k}r \approx 1 \quad (4.33)$$

的範圍以內。在實際情況中，

$$k \sim 10^5/\text{厘米} \quad (4.34)$$

所以，電子的形變作用主要分佈在 1000 埃的半徑之內。在 r 大的時候， $4\pi r^2 \overline{u(r)}$ 趨近恆定值：

$$\Delta V = \frac{E}{\alpha + \frac{4}{3}\mu} \quad (4.35)$$

這說明，“自由”電子在它的附近引起和類氫能級電子完全相同的總的體積變化。

在電子附近

$$4\pi\sigma_0 r \lesssim 1$$

的區域內，問題變成爲討論和原子間距可以比擬的範圍之中原子的位移。已如上面所說明，對於這樣的問題並不可能根據前面的計算給出確切的答覆。但是也應當指出，儘管我們不能利用 (4.29) 討論電子附近個別原子的位移；同時，沒有疑問，(4.29) 仍舊可以反映出電子附近形變的一般情況。在這裏，我們根據這一瞭解對前面的討論再作一點補充。

圖 2 表示，當 $r \rightarrow 0$ 時，體積變化 $4\pi r^2 \overline{u(r)} \rightarrow 0$ 。但是，不難看到，如果根據

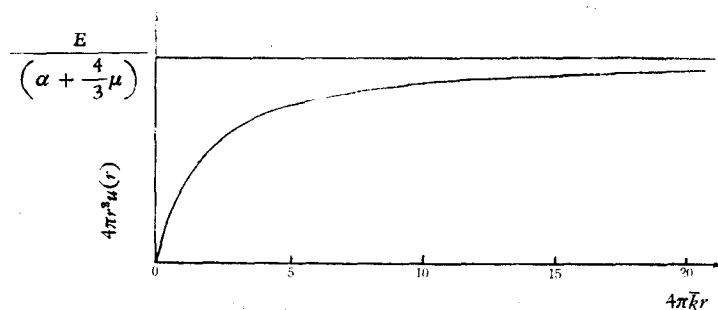


圖 2.

(4.32) (不考慮最後一項)， $r \rightarrow 0$ 時， $\overline{u(r)}$ 將和 r 成反比的增加。這當然是不可能的。實際上，根據 (4.29) 式，在 $r \rightarrow 0$ 時，我們得到

$$\overline{u(r)} \rightarrow \frac{-E}{\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu\right)} \left(\frac{4\pi\sigma_0^3}{3}\right) \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2\bar{k}}{\sigma_0}\right) - \left(\frac{2\bar{k}}{\sigma_0}\right)^2 + \left(\frac{2\bar{k}}{\sigma_0}\right)^3 \ln\left(1 + \frac{\sigma_0}{2\bar{k}}\right) \right\} r,$$

或根據 (4.35) 和 (4.6),

$$\overline{u(r)} \rightarrow \frac{-\Delta V}{v_0} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2\bar{k}}{\sigma_0}\right) - \left(\frac{2\bar{k}}{\sigma_0}\right)^2 + \left(\frac{2\bar{k}}{\sigma_0}\right)^3 \ln\left(1 + \frac{\sigma_0}{2\bar{k}}\right) \right\} r. \quad (4.36)$$

(4.36) 直接給出電子所在點的體脹

$$(\nabla \cdot \mu)_{r=0} = -3 \left(\frac{\Delta V}{v_0}\right) \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2\bar{k}}{\sigma_0}\right) - \left(\frac{2\bar{k}}{\sigma_0}\right)^2 + \left(\frac{2\bar{k}}{\sigma_0}\right)^3 \ln\left(1 + \frac{\sigma_0}{2\bar{k}}\right) \right\}. \quad (4.37)$$

根據 (4.33), 形變 ΔV 主要產生在 $\sim (\bar{k})^{-3}$ 大小的體積之中, 所以相應的平均體脹的數量級為

$$(\Delta V) \bar{k}^3.$$

和這個數值比較, (4.37) 大了約 $(\sigma_0/\bar{k})^2$ 倍 [見 (4.6) 和 (4.25)], 這說明電子附近的區域對於總的體積變化的貢獻雖然很小, 但是, 形變的程度在電子附近還是遠遠最強的。

五. 結 語

我們在有效質量以及各向同性的假設下, 討論了在原子半導體中電子對於晶格的形變作用。

雖然目前我們對於電子和晶格相互作用的強弱還沒有確切的數據 (特別是和短波的作用), 但在第二節和附錄中所進行的分析指出, 在原子半導體中具有“自陷”性質的形變狀態存在的可能性是極為微小的。

在第四節中以微擾論為基礎的分析證明電子在它的四周引起一定的體積變化。體積變化主要集中在和具有聲速的電子的波長可比擬的區域中: 它的數值等於

$$\Delta V = \frac{E}{\alpha + \frac{4}{3}\mu}, \quad (5.1)$$

E 為形變勢常數, α 和 μ 為體脹和切變模量。在更遠的區域, 只有由於局部的體積變化所間接造成的彈性形變 [即 (4.32) 中第一項], 就如同在彈性介質中塞入了體積為 ΔV 的球體所引起的效果。由於形變作用引起的能量變化的數量級可以用形變勢常數和德拜溫度 Θ_D 表示為

$$-\left(\frac{\text{電子質量}}{\text{原胞質量}}\right) \left(\frac{E}{k\Theta_D}\right) E. \quad (5.2)$$

如果 E 接近 10 電子伏, 電子能量將下降百分之幾電子伏; 相應的有效質量變化為電子質量的百分之幾。

在第三節中關於類氫能級電子的計算證明電子在它的周圍所引起和 (5.1) 式完全相同的體積變化。這體積變化發生在電子雲所在的區域之內, 因此比在導帶中的情形更為集中。祇要把 (2.18) 和 (2.20) 代入 (2.8), 就可以證明, 在這裏體脹就等於

$$\xi = \frac{-E}{4\pi R^3} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha + \frac{4}{3}\mu} \right) - \frac{E}{\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu \right)} |\varphi|^2. \quad (5.3)$$

第二項說明上述體積變化實際上和電子雲密度成正比。第一項表示的效應在第三節中已經指出; 這就是, 除去電子雲直接造成的體變以外, 還存在一個均勻的體積變化。這一均勻形變的產生可以這樣理解: 如果僅僅有電子雲直接引起的局部體積變化, 則在整個樣品內造成與距離平方成反比的彈性位移 [見 (3.7)]:

$$u(r) = \frac{-E}{4\pi \left(\alpha + \frac{4}{3}\mu \right) r^2}. \quad (5.4)$$

這樣在樣品表面就將存在法線方向的應力, 上面的附加均勻形變恰好抵消這一應力, 使結果符合於自由表面法向應力等於 0 的條件 [即 (2.16) 邊界條件]。由這個解釋還可以肯定在導帶電子的情況, 必然也存在着完全相同的附加均勻形變。

此外, 還值得指出, 雖然我們在第三節以類氫能級電子為討論的具體對象, 實際上, 除去關於形變的具體形式 (3.6) 以外, 其他關於形變的結論對於一切形變勢能適用的雜質能級都是有效的。

形變作用對類氫能級電子能量的影響是比較小的。按照在第三節中的計算, 即使形變勢達到 10 電子伏, 能量的改變也祇有束縛能的 1/10。因此, 如果電子和晶格的作用足夠強, 有可能導帶電子能量的下降超過類氫能級電子的束縛能, 因而造成自動離化的現象。

上文祇討論了沒有外加應力的情形。如果有外應力作用, 實際上只是改變了邊界條件 (2.16)。很容易證明, 所引起的形變以及對電子能量的影響, 和上面所討論電子本身產生的效果, 是簡單相疊加的。譬如, 在均勻壓強下, 只是產生一個相應的均勻的體變 ξ_0 , 電子能量的改變也就簡單地等於 $E\xi_0$ 。

附 錄

在這裏, 我們利用簡正坐標描述原子位移來討論具有靜態形變的“自陷”狀態問題。

對應於德拜理論的近似，並且只考慮縱波，原子位移可以用複數簡正坐標表示如下^[17]：

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \frac{1}{i(V\rho)^{1/2}} \sum_{\sigma} Q(\sigma) \frac{\sigma}{\sigma} e^{2\pi i \sigma \cdot \mathbf{x}}, \quad (1.1)$$

其中

$$Q^*(\sigma) = Q(-\sigma), \quad (1.2)$$

其他的符號意義完全和在第四節中所採用的相同。用 $Q(\sigma)$ 表示，彈性能有下列的形式：

$$U_l = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} (2\pi \sigma s)^2 Q(\sigma) Q^*(\sigma). \quad (1.3)$$

電子-晶格的互作用能則可以根據 (1.1) 寫出來：

$$U_i = E \int \varphi^2(\mathbf{x}) \nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \frac{2\pi E}{(V\rho)^{1/2}} \sum_{\sigma} Q(\sigma) \sigma \int \varphi^2(\mathbf{x}) e^{2\pi i \sigma \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x}. \quad (1.4)$$

對給定的電子波函數求系統能量的極小值，可以暫時不考慮電子動能。因此，我們把彈性能 (1.3) 和互作用能 (1.4) 相加，並分析極值情況：

$$\delta(U_l + U_i) = 0. \quad (1.5)$$

把 (1.3) 和 (1.4) 代入 (1.5)，我們得到下列對應於極值的解：

$$Q(-\sigma) = \frac{-E}{2\pi \sigma s^2 (V\rho)^{1/2}} \int \varphi^2(\mathbf{x}) e^{2\pi i \sigma \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x}. \quad (1.6)$$

把解代入 (1.3) 和 (1.4) 中，給出下列能量的極值：

$$U_l + U_i = \frac{-E^2}{2V \rho s^2} \sum_{\sigma} \left[\int \varphi^2(\mathbf{x}) e^{2\pi i \sigma \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} \right] \left[\int \varphi^2(\mathbf{x}') e^{-2\pi i \sigma \cdot \mathbf{x}'} d\mathbf{x}' \right]. \quad (1.7)$$

我們把對 σ 的和寫成積分 [見 (4.19)]，並且根據 (4.2) 消去彈性波速度 s ，就得到

$$U_l + U_i = \frac{-E^2}{2\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu\right)} \int \varphi^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \int \varphi^2(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \int e^{2\pi i \sigma \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')} d\sigma. \quad (1.8)$$

假使對 σ 的積分遍及整個 σ -空間，結果就得到 δ -函數：

$$\int e^{2\pi i \sigma \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')} d\sigma = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (1.9)$$

這樣能量 (1.8) 就簡化為

$$U_l + U_i = \frac{-E^2}{2\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu\right)} \int \varphi^4(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (1.10)$$

和第 2 節的結果 (2.23) 變為相同。當然, 得到這一結論是完全可以想見的, 因為容許 σ 取任意的值, 包括無限短的波長, 也就相當於把晶體看作理想的連續介質。

實際對 σ 的積分應當在 (4.6) 的範圍內進行。這樣積分的結果為

$$\int_{\sigma < \sigma_0} e^{2\pi i \sigma \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')} d\sigma = \frac{1}{2\pi^2 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^3} \{ \sin 2\pi \sigma_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| - 2\pi \sigma_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \cos 2\pi \sigma_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \}. \quad (I.11)$$

用了這個結果, 並且仍舊假設電子波函數具有 (2.24) 的形式, 就可以把能量 (I.8) 寫成

$$U_l + U_i = - \frac{E^2}{256 \pi^4 \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) r_0^6} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' e^{-\frac{r+r'}{r_0}} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^3} \{ \sin 2\pi \sigma_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| - 2\pi \sigma_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \cos 2\pi \sigma_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \}. \quad (I.12)$$

以 r_0 為單位表示積分中所有的長度, 並且介紹長球面坐標:

$$\xi = \frac{r+r'}{r_0}, \quad \eta = \frac{r-r'}{r_0}, \quad \zeta = \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{r_0}. \quad (I.13)$$

這樣可以把 (I.12) 化為最便於積分的形式:

$$U_l + U_i = \frac{-E^2}{256 \pi^2 \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) r_0^3} \int_0^\infty \frac{1}{\zeta^2} \{ \sin(\epsilon \zeta) - \epsilon \zeta \cos(\epsilon \zeta) \} \int_\zeta^\infty e^{-\xi} d\xi \int_{-\zeta}^\zeta (\xi^2 - \eta^2) d\eta. \quad (I.14)$$

其中為簡便起見, 我們引入了

$$\epsilon = 2\pi \sigma_0 r_0. \quad (I.15)$$

積分的計算沒有特殊困難; 我們最後得到

$$U_l + U_i = \frac{-E^2}{192 \pi^2 \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) r_0^3} \left\{ 3 \tan^{-1} \epsilon + \frac{\epsilon (3 \epsilon^4 + 8 \epsilon^2 - 3)}{(1 + \epsilon^2)^3} \right\}. \quad (I.16)$$

如令 $\sigma_0 \rightarrow \infty$, 則 $\epsilon \rightarrow \infty$, 我們得到和第二節一樣的結果 [見 (2.25)]:

$$U_l + U_i = \frac{-E^2}{128 \pi \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right) r_0^3}. \quad (I.17)$$

按照這一結果, 如在第二節中所討論, r_0 很小時, $U_l + U_i \rightarrow -\infty$. 但是實際上, $\epsilon = 2\pi \sigma_0 r_0 \rightarrow 0$ 時, (I.16) 的括號內的表示式 $\rightarrow 16 \epsilon^3$, 所以

$$\lim_{r_0 \rightarrow 0} (U_l + U_i) = \frac{-E^2}{192 \pi^2 \left(\alpha + \frac{4}{3} \mu \right)} \cdot 16 (2\pi \sigma_0)^3 \quad (I.18)$$

是一個有限值。

爲了具體討論穩定的極化子狀態是否存在，我們在 (1.16) 中加上電子動能 [見 (2.25)]，得到電子-晶格系統的總能量

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{\hbar^2}{8m^*r_0^2} - \frac{E^2}{192\pi^2\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu\right)r_0^3} \left\{ 3\tan^{-1}\epsilon + \frac{\epsilon(3\epsilon^4+8\epsilon^2-3)}{(1+\epsilon^2)^3} \right\} = \\
 &= \frac{E^2\sigma_0}{96\pi\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu\right)r_0^2} \left\{ \frac{\hbar^2}{m^*} \cdot \frac{12\pi\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu\right)}{E^2\sigma_0} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{\epsilon} \left[3\tan^{-1}\epsilon + \frac{\epsilon(3\epsilon^4+8\epsilon^2-3)}{(1+\epsilon^2)^3} \right] \right\}. \quad (1.19)
 \end{aligned}$$

穩定態是否存在顯然決定於是否有這樣的 ϵ 值能使括號內的第二項大於第一項，因此 J 具有負值。括號內第二項作爲 ϵ 的函數的圖線，如圖 3 所示，在 $\epsilon = 1$ 附近具有極大值等於 3.4。因此穩定態存在的條件可以寫作

$$\frac{\hbar^2}{m^*} \cdot \frac{12\pi\left(\alpha + \frac{4}{3}\mu\right)}{E^2\sigma_0} < 3.4. \quad (1.20)$$

如果用 (2.26) 中所定義的臨界半徑 r_c 表示，上述條件可以寫爲

$$r_c > \frac{0.22}{\sigma_0}. \quad (1.21)$$

以鎢爲例，這要求

$$r_c > 1 \text{ 埃}. \quad (1.22)$$

上面的估計當然是很粗糙的。譬如我們只考慮了簡單指數式的電子波函數，而波函數的改進可以降低所計算出的最低能值。但是，如在前面已經指出，這樣的改進在數值上往往都是比較小的，差別不過是一個較小的分數。根據德拜彈性近似寫出的簡正坐標當然不可

能用作精確數值計算的根據，但是，這樣作，無論是在振動方向或是頻率方面所引起的差異，對於最後結果都不致造成在數量級上顯著的差別。在這裏最困難的是相互作用

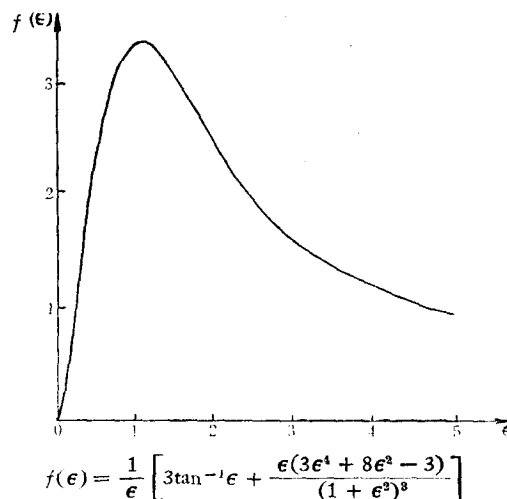


圖 3.

能的問題，因為在能量計算中，電子和短波的作用顯然是十分重要的，這是很明顯的。譬如，如果我們只考慮比格常數大 10—100 倍的波長，那末就等於在最後的結果 (I.21) 之中要把 σ_0 減到 $1/10$ — $1/100$ 。但是，除去對於長波適用的形變勢以外，迄今對於電子和晶格作用還沒有其他的定量的理論。儘管如此，很粗糙的考慮使我們相信，在這裏把形變勢形式地推廣於短波部分不會嚴重地錯誤估計了相互作用的大小。形變勢本來適用於長波，現在看一下最短波的極端，如果我們以形變勢近似 (I.4) 和相互作用的一般公式比較就會發現我們實際上便是以 $(2\pi E\sigma_0)$ 代替了一個積分，積分表示由於各原子作單位位移（各原子位相不同）所引起電子勢能的變化在一個原胞之內按一定的電子波函數分佈所計得的平均值。如果不考慮積分中有正負部分相消的效果，那末積分的值，粗略的估計，應當是幾個電子伏特被原子間距去除這樣的數量級。而 $2\pi E\sigma_0$ 所表示的也正是同樣的大小。

參 考 文 獻

- [1] Пекар, С. И., Исследования по электронной теории кристаллов (1951).
- [2] Fröhlich, H., Pelzer, H., Zienau, S., *Phil. Mag.* **41** (1950), 221.
- [3] Gurari, M., *Phil. Mag.* **44** (1953), 329.
- [4] Lee T. D. (李政道), Low, F. E., Pines, D., *Phys. Rev.* **90** (1953), 297.
- [5] Feynman, *Phys. Rev.* **97** (1955), 660.
- [6] Дейген, М. Ф., Пекар, С. И., *ЖЭТФ* **21** (1951), 803.
- [7] Fan H. Y. (范緒錡), *Phys. Rev.* **82** (1951), 900.
- [8] Kubo, R., Toyozawa, Y., *Prog. Theo. Phys.* **13** (1955), 100.
- [9] Lax, M., Burstein, E., *Phys. Rev.* **100** (1955), 592.
- [10] Shockley, W., Bardeen, J., *Phys. Rev.* **77** (1949), 407; **80** (1950), 72.
- [11] Paul, W., Brooks, H., *Phys. Rev.* **94** (1954), 1128.
- [12] Paul, W., Pearson, G. L., *Phys. Rev.* **98** (1955), 1755.
- [13] Dumke, W. D., *Phys. Rev.* **101** (1956), 531.
- [14] Herring, C., Vogt, E., *Phys. Rev.* **101** (1956), 944.
- [15] Pearson, G. L., Bardeen, J., *Phys. Rev.* **75** (1949), 865.
- [16] Horn, F. H., *Phys. Rev.* **97** (1955), 1521.
- [17] Born, M., Huang K. (黃昆), *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (1954), §38.
- [18] Jahke, E., Emde, F., *Tables of Functions* (Dover, 1945), p. 3.

THE DEFORMATION EFFECTS CAUSED BY ELECTRONS IN ATOMIC LATTICES

HUANG KUN, MO TANG, CHIN KUO-KANG

(*Department of Physics, Peking University*)

ABSTRACT

The only previous work known to us on the polaron problem in atomic lattices gives a result which would mean that polarons of the adiabatic type (in the first approximation, a self-trapping state with static deformation) should exist in crystals such as Ge and Si. (The method used in dealing with the elastic energy is shown to be in error.) We have reconsidered the problem and found that most probably the reverse is the case. The problem is then investigated on the basis of the perturbation theory. It is shown that the volume change, strongest at the electron, extends essentially as far as one de Broglie wave length of an electron moving with the speed of sound; beyond this distance, the elastic displacement is of the $1/r^2$ type. The volume change around the electron totals $E/(\alpha + \frac{4}{3}\mu)$ (E being the deformation potential constant, α and μ being respectively the bulk and shear modulus). This local volume change induces a uniform strain in the specimen, the two effects together gives a total volume change E/α .

The elastic deformation caused by an electron in a hydrogen-like impurity state is also considered. The total volume effect turns out to be identical with the above. The effect is quite considerable; for instance, it can be comparable with the observed volume change caused by a III, V type of impurity atom in a Ge or Si lattice.

Energy change of a low speed electron in a conduction band is roughly

$$\left(\frac{\text{electron mass}}{\text{mass of lattice cell}} \right) \left(\frac{E}{k\Theta_D} \right) E$$

which amounts to 0.001—0.1 eV for $E=1-10$ eV in Ge. The corresponding change in effective mass is 1/1000—1/10 electron mass. The energy change for an electron in a hydrogen-like impurity state is much smaller, it thus appears theoretically possible that the electron-lattice interaction may render an impurity state unstable against ionization!