

跳跃机构与低渗杂半导体杂质电导*

霍 裕 平

提 要

在渗杂度很低时,由于少数杂质电离后引起场的起伏,电子在杂质上主要处于局域状态,电声子作用使电子能够在不同杂质上跳跃。但由于电子坐标算符与电声子作用交换,在电场中电子的运动实际上是一种击穿效应,而由声子束补偿能量。针对低补偿情况,略去复杂能带结构,我们由刘维方程出发,把密度矩阵对电场,然后对电声子作用展开,得到电流表达式及密度矩阵对角元所满足的玻兹曼型方程。只取到重迭积分二次项,我们得到了 Miller 等的网络方程。可以简单地求出平均阻抗,在低温极限下,得到

$$\sigma \sim e^{-\beta \epsilon_0} e^{-1.54 \left(\frac{r_d}{a}\right)^{3/2} N_A^{1/3}},$$
$$\beta \epsilon_0 = \beta \frac{e^2}{8r_d} - 1.93(\beta E_A)^{3/4}.$$

借助网络模型,我们分析了密度矩阵各部分的贡献,特别是与通常输运过程的差别。

最后利用 Anderson 的结果,若 $K < 10^{-2}$,在对电导起主要作用的链上,在 Ge, Si 中浓度要在 10^{14} 及 10^{16} cm^{-3} 以下才能形成局域态。我们认为,考虑了电子间库仑作用后,载流子非局域并不与目前实验矛盾。

一、引 言

在低温下,当半导体中的载流子都处于杂质能级上时,渗杂度较大与较小的样品电导变化很不相同。浓度很大时,由于杂质原子间的相互作用,束缚能级形成能带^[3],因而电阻与温度关系中不出现激活能。在浓度很小的区域 III 中(图 1),电阻激活能约为 10^{-3} eV ,电导率随浓度减小下降很快(例如浓度差几十倍,电导可以改变六到七个数量级)。特别突出的是,只有存在补偿后,电导才不为零。

Mott 等^[1]指出,在后一区域中,由于杂质原子相距很远,不再形成能带,但不同原子上波函数仍有很小的重迭,电子可以在杂质间跳跃。近年来,实验工作有了很大进展(Fritzsche 等^[4])。由理论上来看,研究杂质电导的意义不只限于具体问题本身,因为一方面这是研究晶体中(虽然有非规分布的因素)随晶格常数改变(通过渗入不同量杂质)电子状态变化的很好模型,特别是由非局域向局域态的过渡;另一方面,电子在局域态间的跳跃过程是一种新的运动形式,与能带论所讨论的完全不同。在很多材料(如过渡族金属氧化物)中,电子迁移率很小,能带论不再适用,电子状态基本上是局域的。由于半导体中杂质原子波函数的结构比较清楚,而原子半径很大,在跃迁中单声子过程起主要作用,使得杂质电导不论在理论或实验分析上都比较简单,因而引起了人们较大的兴趣。

* 1963年2月15日收到。

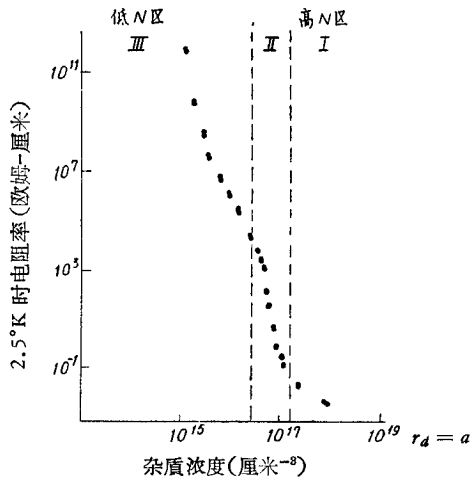


图1 渗Sb, Ge 在 2.5°K 电阻与浓度关系

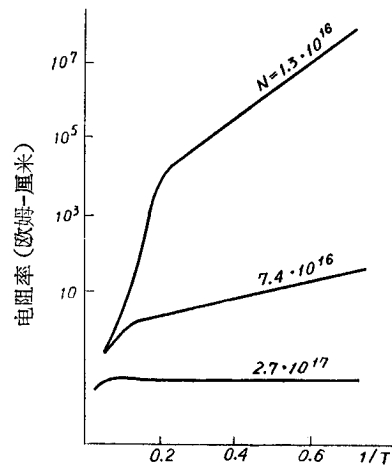


图2 渗Sb, Ge 电阻与温度关系

一般說来,当电声子作用不是很強时,只要所有原子上基态能量相同,由于波函数有重迭,局域波函数就不能作为对外場作微扰的出发点。如果不考虑无規分布的影响,即使电子引起周围晶格极化,我們仍可用带有极化的杂质波函数組成 Bloch 波,这就是极化子。重迭很小和极化的效果只不过使电子有效质量加大。Anderson^[2]曾証明,只有当杂质上位势起伏比能量重迭矩陣元大很多时,才能形成局域态。在补偿很小时,这种局域位势起伏主要由电离了的少数杂质所引起。因而当电子在杂质間跳跃时,必須放出或吸收声子来保証能量守恒。

取电声子作用为 H' ; n, m 等为杂质原子标号; \mathbf{q}, ω_q 分别为声子(只考虑纵向声頻支)的波矢与頻率,則跃迁几率

$$U_{nm} = 2\pi \sum_q |(H')_{nm,q}|^2 \delta(\omega_q - |\Delta_{nm}|), \quad (1.1)$$

其中 $\Delta_{nm} = \epsilon_n - \epsilon_m$ 为电子在 n 与 m 杂质上能量差,取单位使 $\hbar = 1$ 。利用平均距离計算 U ,因而得到扩散系数 D ,再用爱因斯坦公式 $\mu = \frac{e}{RT} D$,就得到迁移率 μ 。由經典图象看来,这是由于晶格振动把电子由一处“抖”到另一处。当补偿度 $k \ll 1$ 时,少数杂质除了形成载流子外还起陷阱作用^[1,5]。可以认为,只有离之較远的载流子才参与电导,因而激活能

$$\epsilon_3 = \frac{e^2}{\epsilon r_d} - 2 \frac{e^2}{\epsilon r_A}. \quad (1.2)$$

其中多数与少数杂质浓度分别为 N_d 及 N_A , 而有 $\frac{4\pi}{3} r_d^3 = N_d^{-1}$; $\frac{4\pi}{3} r_A^3 = N_A^{-1}$, ϵ 为介电常数。

最近 Miller^[6] 等由 Mott 模型出发,写出玻兹曼方程及电流表达式:

$$j = \frac{e}{s} \sum_{\substack{n < i \\ m > i}} [f_n(1 - f_m)U_{nm} - f_m(1 - f_n)U_{mn}], \quad (1.3)$$

$$\sum_{m(\neq n)} [f_n(1 - f_m)U_{nm} - f_m(1 - f_n)U_{mn}] = 0, \quad (1.4)$$

其中 f_n 为有电场存在时杂质 n 上有一个电子的几率, (1.3) 中 n, m 分别在截面 s 两边求和. 若把 f_n 写成 $\frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_n - \zeta)}}$, ζ 为费米能 $\beta = \frac{1}{KT}$, 而细致平衡条件改写为

$$U_{nm} : U_{mn} = e^{\beta(\epsilon_n - eEx_n)} : e^{\beta(\epsilon_m - eEx_m)} \quad (1.5)$$

(电场 E 沿 x 方向), 并对 $E_n - \epsilon_n$ 及 E 展开到一次, 则(1.3), (1.4)化为

$$j = \frac{1}{s} \sum_{\substack{n < s \\ m > s}} \frac{V_{nm}}{Z_{nm}}, \quad (1.3')$$

$$\sum_{m(\neq n)} \frac{V_{nm}}{Z_{nm}} = 0, \quad (1.4')$$

其中

$$V_{nm} = V_n - V_m, \quad V_n = E_n - \epsilon_n + eEx_n,$$

$$Z_{nm} = (1 + e^{\beta(\epsilon_n - \zeta)})(1 + e^{-\beta(\epsilon_m - \zeta)}) [\beta e^2 U_{nm}]^{-1}.$$

因此若把 V_n 看成 n 点上电位, Z_{nm} 看成连接 n 与 m 两点链上的电阻, 则(1.4')即为一般电路理论中的 Kirchhoff 定律. 这样就把求电阻的问题化为求整个网络阻抗, 得到

$$\rho \sim e^{\beta \epsilon_3} e^{1.00 \left(\frac{r_d}{a}\right)^{3/2}},$$

$$\epsilon_3 = \frac{e^2}{\epsilon r_d} (1 - 1.35K^{1/3}).$$

虽然上述理论定性地甚至半定量地说明了很多实验结果, 但实际上电导机构仍然很不清楚. 在第四节中我们将指出, 在浓度很低时, 不论载流子是否局域, 一些主要的实验结果都可以定性加以说明. 此外, 在跳跃机构中, 若取 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_d + \mathbf{r}_{nd}$, $\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_{nd}$ 分别为局域表象中(对 H_0 对角)电子坐标算符的对角与非对角部分, 则电流

$$\mathbf{J} = \frac{1}{i} [\mathbf{r}, H], \quad H = H_0 + H'$$

而 H' 与 \mathbf{r} 交换(电声子作用中只含 \mathbf{r}), 所以

$$\mathbf{J} = \frac{1}{i} [\mathbf{r}_{nd}, H_0].$$

电流由 \mathbf{r}_{nd} 引出表明电子跃迁是电场直接作用的结果, 然后再放出或吸收声子来补偿能量, 因而是一个二级过程. 但利用(1.1)求扩散系数及迁移率, 实际上假定了只有 \mathbf{r}_d 部分. 此外 \mathbf{J} 算符是非对角的, 求电流平均值时直接只涉及密度矩阵的非对角元, 与横磁阻情况很类似. 因此 Miller 等的方程虽然很直观, 但缺少理论根据, 特别在如何明显地引入电场这一点上. 还可以看出, 方程(1.3'), (1.4')有另一解: $E_n = \epsilon_n - eEx_n$, 相应的 $j = 0$, 它的意义也不清楚.

本文主要讨论局域电子在弱电场下的运动机构. 为简单起见, 我们只限于补偿很小的情况, 假定多数杂质是受主(施主相同), 并略去杂质电离前后晶格的畸变, 取单声子过程. 杂质原子基态用各向同性有效质量近似下的类氢 $1s$ 态波函数来描述:

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|}{a}}, \quad (1.6)$$

a 为原子半径. 由于很多因素难于细致考虑, 以及别人已进行了很多工作^[4,5,6,8], 我们将不与实验结果作详细比较.

二、直流电导的网络模型

在采用有效质量近似后,晶体可以看成是具有介电常数 ϵ 的连续介质,其中分布着 VN_A 个多数杂质(受主)与 VN_A 个少数杂质(施主)原子, V 为体积,施主形成电离中心,电子处于受主 $1s$ 态上,波函数

$$\varphi_n = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|}{a}},$$

体系哈密顿算符

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H', \quad H_0 = H_e + H_p, \\ H_p &= \sum_{q\lambda} \omega_{q\lambda} \left(b_{q\lambda}^+ b_{q\lambda} + \frac{1}{2} \right), \\ H_e &= \sum_i \left[\frac{-\nabla_i^2}{2m^*} + V(\mathbf{r}_i) - \sum_n \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \right] = \sum_i H_{e_i}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

其中 q 为声子波矢; λ 标记不同振动膜; $\omega_{q\lambda}$ 为振动圆频率; $b_{q\lambda}$ 为声子消灭算符. H_e 中 i 对所有电子求和, n 对所有受主求和, V 为电离施主引起的位势,一般杂质原子间距远大于原子半径时,近似有 ($k \ll 1$)

$$\left[\frac{-\nabla_i^2}{2m^*} - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + V(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_n(\mathbf{r}_i) = \epsilon_n \varphi_n(\mathbf{r}_i) = H_{e_i}^n \varphi_n(\mathbf{r}_i). \quad (2.2)$$

电子声子作用采取畸变势近似:

$$H' = \sum_{q\lambda} \left(\frac{E_{1\lambda}}{2NM\omega_{q\lambda}} \right)^{1/2} \mathbf{i}q \cdot \mathbf{e}_{q\lambda} (b_q + b_{-q}^+) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.3)$$

$E_{1\lambda}$ 为畸变常数; N 为元胞数; M 为晶体原子质量; $\mathbf{e}_{q\lambda}$ 为声子振动方向. 若只考虑纵声子与电子的作用, H 中对 λ 求和可取消 $\mathbf{e}_q \cdot \mathbf{q} = q$.

由于 $V(\mathbf{r})$ 的存在, $\Delta_{nm} = \epsilon_n - \epsilon_m \approx 0$, 当 $\Delta_{nm} \gg W_{nm}$,

$$W_{nm} = \int \varphi_n^*(\mathbf{r}) (H_{e_i} - H_{e_i}^m) \varphi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

时, Anderson 证明电子形成局域态. 但 H_e 中单电子本征态除主要部分 φ_n 外, 还应有由于存在 W 而混入的其他杂质波函数:

$$H_{e_i} \psi_n(\mathbf{r}_i) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}_i); \quad (2.5)$$

$$\psi_n = \varphi_n + \sum_m C_{nm} \varphi_m. \quad (2.6)$$

取一级微扰

$$C_{nm} = \frac{W_{nm}}{\Delta_{nm}}; \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} W_{nm} &\approx - \int \varphi_n^*(\mathbf{r}) \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} \varphi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} | \varphi_m \rangle = \\ &= - \frac{e^2}{3\epsilon a} \frac{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|}{a} e^{-\frac{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|}{a}}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

在低温下, 可以略去电子处于激发态或导带的可能性, 因而 ψ_n 可以看成单电子态的完备组. 变到二次量子化表象后,

$$H_0 = \sum_n \varepsilon_n a_n^\dagger a_n + H_p, \quad (2.9)$$

$$H' = \sum_{n m q} D_{n m q} a_n^\dagger a_m (b_q + b_{-q}^\dagger), \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} D_{n m q} &= \left(\frac{1}{2NM\omega_q} \right)^{1/2} i\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_q \langle \psi_n | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \psi_m \rangle = \\ &= \left(\frac{1}{2NM\omega_q} \right)^{1/2} i q \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{aq}{2} \right)^2} \right]^2 \left\{ e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} \cdot \delta_{nm} + \frac{W_{nm}}{\Delta_{nm}} (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} - e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n}) \right\}; \end{aligned} \quad (2.11)$$

其中 a_n^\dagger , a_n 分别为杂质 n 上电子的产生与消灭算符, 满足反对易关系, 在计算中只保留了重迭积分最低次项.

若沿 x 方向加均匀电场 Ee^{it} ($t \rightarrow 0^+$ 表明在 $t = -\infty$ 处逐渐引入), 则体系总哈密顿算符

$$H_t = H_0 + H' - eExe^{it}, \quad (2.12)$$

e 为电子电荷, x 为电子坐标算符 x 分量, 有 $\mathbf{r} = \sum_i \mathbf{r}_i$, 电流算符 $J = \frac{e}{i} [x_{nd}, H_0]$. 系统密度矩阵满足刘维方程:

$$i \frac{\partial \rho_t}{\partial t} = [H_t, \rho_t]. \quad (2.13)$$

对电场展开到一次, 取

$$\rho_t = \rho - eEF e^{it}.$$

其中 $\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Sp } e^{-\beta H}}$ 为巨正则系综统计算符 (这里 H 中所有单电子能量全由 ζ 算起), 则稳定之 F 满足

$$isF = [H_0, F] + [x, \rho] + [H', F]. \quad (2.14)$$

类似于 Kohn-Luttinger^[7] 讨论, 在 (2.14) 中对电声子作用展开时, 由于 $c = [x, \rho]$ 的不同矩阵元性质不同, F 的不同矩阵元也可以分开. 为方便起见, 我们在 ρ 中先略去归一的因子, 而在最后补上.

$$\begin{aligned} c &= [x, \rho] = \int_0^\beta e^{-(\beta-\lambda)H} [H_0, x_{nd}] e^{-\lambda H} d\lambda \\ &= c^{(0)} + c^{(1)} + c^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2.15)$$

以 a, b, c 等标记体系中电子与声子总的状态. 零级矩阵元 $c_{ab}^{(0)}$ 只有当 a 态与 b 态中声子相同, 而只有某一电子状态改变时才存在 (I_{nd} 类); 一级 $c_{ab}^{(1)}$ 只对 a, b 态中相差一个声子而至多只有一个电子状态变化时存在 (II_{nd} 类); 如果不考虑双声子过程, 二级 $c_{ab}^{(2)}$ 中 a, b 态或者是 I_{nd} 类, 或者 $a = b$. 因而我们取

$$F_{ab} = F_a \delta_{ab} + F'_{ab} + F''_{ab},$$

其中 F_a 为 F 对角部分; F'_{ab} 是由 F 中所有属于 II_{nd} 类态间矩阵元组成; F'' 为 F 中所有 I_{nd} 类态间矩阵元, 其他矩阵元 (例如至少有两个电子状态改变) 表示高级过程, 可以略去,

则(2.14)写成

$$isF_a = c_a^{(2)} + \sum_b (H'_{ab}F'_{ba} - F'_{ab}H'_{ba}), \quad (2.16)$$

$$(is - \omega_{ab})F''_{ab} = c_{ab}^{(0)} + c_{ab}^{(2)} + \sum_c (H'_{ac}F'_{cb} - F'_{ac}H'_{cb}), \quad (2.17)$$

$$(is - \omega_{ab})F'_{ab} = c_{ab}^{(1)} + H'_{ab}(F_b - F_a) + \sum_c (H'_{ac}F''_{cb} - F''_{ac}H'_{cb}), \quad (2.18)$$

其中 $\omega_{ab} = E_a - E_b$, E_a 为 a 态总能量.

将(2.18)代入(2.16), (2.17)中,

$$(is - \omega_{ab})F''_{ab} = c_{ab}^{(0)} + c_{ab}^{(2)} + \sum_d \left[\frac{H'_{ad}}{is - \omega_{cb}} (c_{cb}^{(1)} + H'_{cd}F''_{db} - F''_{cd}H'_{db}) - \frac{1}{is - \omega_{ac}} (c_{ac}^{(1)} + H'_{ad}F''_{dc} - F''_{ad}H'_{dc}) H'_{cb} \right] + \sum_c \left[\frac{F_b - F_c}{is - \omega_{cb}} H'_{ac}H'_{cb} - \frac{F_c - F_a}{is - \omega_{ac}} H'_{ac}H'_{cb} \right] \quad (2.19)$$

及

$$isF_a = c_a^{(2)} + \sum_c \left[H'_{ac} \frac{F_a - F_c}{is - \omega_{ca}} H'_{ca} - \frac{F_c - F_a}{is - \omega_{ac}} H'_{ac}H'_{ca} \right] + \sum_d \left[H'_{ad} \frac{1}{is - \omega_{ca}} (c_{ca}^{(1)} + H'_{cd}F''_{da} - F''_{cd}H'_{da}) - \frac{1}{is - \omega_{ac}} (c_{ac}^{(1)} + H'_{ad}F''_{dc} - F''_{ad}H'_{dc}) H'_{ca} \right]. \quad (2.20)$$

当 $s \rightarrow 0^+$ 时, $\frac{1}{\omega_{ac} - is} + \frac{1}{\omega_{ca} - is} = 2\pi i \delta(\omega_{ac})$; 则

$$2\pi i \sum_c |H'_{ac}|^2 \delta(\omega_{ac})(F_a - F_c) = c_a^{(2)} + \sum_d \left[H'_{ad} \frac{1}{is - \omega_{ca}} (c_{ca}^{(1)} + H'_{cd}F''_{da} - F''_{cd}H'_{da}) - \frac{1}{is - \omega_{ac}} (c_{ac}^{(1)} + H'_{ad}F''_{dc} - F''_{ad}H'_{dc}) H'_{ca} \right]. \quad (2.21)$$

由此看出, 准确到电声子作用的最低次项时, F' 正比于 H' 一次方, 而 F'' 及 F_a 为 H' 零次. (2.21) 为玻兹曼型方程, 其中左边为通常散射项, 右边若只取 H' 最低次时 (F'' 用 $\frac{c^{(0)}}{is - \omega}$ 代入), 可看成是由电场引出的运动项(由于必须借助于电声子作用电子才能完成跳跃, 故这项也正比于 H'^2). 由之解出 F_a 并代入(2.19)中求 F'' , 则得到整个 F .

电流平均值:

$$\begin{aligned} \bar{J} &= -eE \text{Sp} FJ = -\frac{e^2}{i} E \sum_{ab} F''_{ab} \omega_{ab} x_{ba} = \\ &= -\frac{e^2}{i} E \frac{1}{2} \sum_{ab} (F''_{ab} \omega_{ab} x_{ba} + \omega_{ba} x_{ab} F''_{ba}). \end{aligned} \quad (2.22)$$

由于 x_{ab} 为实数, 所以只有 F''_{ab} 的虚部才对电流平均值有贡献, 但 $c_{ab}^{(0)}$ 只有实部, 所以 \bar{J} 由 H'^2 项起始.

我们看到, 不论在(2.21)或计算电流的(2.22)中, $H'H'$ 项对声子态部分是对角的, 用到(2.11)式, 如果一个 H' 中出现含 \mathbf{q} 之项, 另一 H' 必为 $-\mathbf{q}$ 项, 因而 $H'H'$ 中除去可能的 $e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)}$ 因子外, 是实数. 当杂质浓度很低, 位势起伏不特别小时, $\overline{\mathbf{qR}} \gg 1$, 对 \mathbf{q} 各方向平均结果只保留不含 e^{iqR} 之项. 这样虚部出现只可能是能量分母在能量守恒时引入

$$\frac{1}{\omega_{ab} F_{is}} = P \frac{1}{\omega_{ab}} \pm i\pi\delta(\omega_{ab}).$$

在附录中, 我们按 H' 展开 c 后, 代入(2.21), 若准确到电声子作用二次, 右边 F''_{ab} 用 $\frac{c_{ab}^{(0)}}{is - \omega_{ab}}$ 代入 (一般 $\omega_{ab} \approx 0$, \therefore 即为 $-\frac{c_{ab}^{(0)}}{\omega_{ab}}$), 得到

$$\begin{aligned} & \sum_c 2\pi |H'_{ac}|^2 \delta(\omega_{ac})(F_a - F_c) + \\ & + \sum_{cd} 2\pi\beta e^{-\beta E_a} (H'_{ac} H'_{cd} x_{da} - H'_{ac} x_{cd} H'_{da}) \delta(\omega_{ac}) = 0. \end{aligned} \quad (2.23)$$

如果只取到重迭积分平方项, 有

$$x_{nd} = \sum_{nm} X_{nm} a_n^+ a_m, \quad X_{nm} = \frac{W_{nm}}{\Delta_{nm}} (X_m - X_n).$$

X_n 为 \mathbf{R}_n 之 x 分量, 则(2.23)左边第二项中有一个 H' 应取重迭积分的零次(电子不动只放出或吸收声子), 再考虑到能量守恒(不能取声子频率为零, 即 H'_{ac} 中 a 与 c 电子态不能一样):

$$H'_{cd} \rightarrow H'_{c\bar{c}} \quad (d = \bar{c}), \quad H'_{da} \rightarrow H'_{\bar{a}a} \quad (d = \bar{a}),$$

其中 \bar{c} 与 c , \bar{a} 与 a 电子状态相同只差一声子, $\therefore x_{a\bar{c}} = x_{ac}$,

$$\sum_c 2\pi |H'_{ac}|^2 \delta(\omega_{ac})(F_a - F_c) + 2\pi\beta \sum_c e^{-\beta E_a} H'_{ac} x_{ca} (H'_{c\bar{c}} - H'_{\bar{a}a}) \delta(\omega_{ac}) = 0.$$

由(2.11)看到,

$$x_{ca} (H'_{c\bar{c}} - H'_{\bar{a}a}) = H'_{ca} (x_a - x_c), \quad (2.24)$$

其中 x_c, x_a 分别为 x_d 在 c 及 a 态之值, 则

$$\sum_c 2\pi |H'_{ac}|^2 \delta(\omega_{ac}) [F_a + \beta x_a e^{-\beta E_a} - F_c - \beta x_c e^{-\beta E_c}] = 0. \quad (2.25)$$

计算电流平均值, 我们由(2.19)出发, 右边 F'' 代入 $\frac{c}{\omega}$ 后, 得到附录中(A6). 再代入(2.22), 采用无规相近似(略去所有含 $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$ 之项)后, 所有 $H'x_{nd}H'x_{nd}$ 项全可略去(因为 x_{nd} 对电子状态非对角, 两个 H' 中 e^{iqR} 型相因子不可能抵消),

$$\begin{aligned} \bar{J} = e^2\pi\beta E \sum_{abcd} & \{ \delta(\omega_{bc}) e^{-\beta E_b} H'_{ac} H'_{cd} x_{db} x_{ba} - \\ & - \delta(\omega_{ac}) e^{-\beta E_a} x_{ad} H'_{ac} H'_{cb} x_{ba} + \\ & + H'_{ac} H'_{cb} x_{ba} [(F_b - F_c)\delta(\omega_{bc}) - (F_c - F_a)\delta(\omega_{ac})] \}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

其中若只取到重迭积分二次, 则前面两项中

$$H'_{a_c} H'_{c_d} x_{a_b} x_{b_a} \delta(\omega_{bc}) \rightarrow H'_{a_{\bar{a}}} H'_{\bar{a}_a} x_{a_b} x_{b_a} \delta(\omega_{b\bar{a}}),$$

$$x_{a_d} H'_{d_c} H'_{c_b} x_{b_a} \delta(\omega_{ac}) \rightarrow x_{a_b} H'_{b_{\bar{b}}} H'_{\bar{b}_b} x_{b_a} \delta(\omega_{a\bar{b}}).$$

相应过程分别如图 3 所示。而扩散部分：

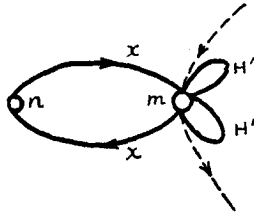
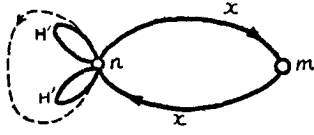


图 3

○表示杂质； \xrightarrow{x} 表示在电场作用下的电子跃迁； $\cdots \rightarrow \cdots$ 为声子线； \bigcirc 为 $H'_{a_{\bar{a}}}$ 或即 $D_{n n q}$

$$H'_{a_c} H'_{c_b} x_{b_a} \rightarrow H'_{a_{\bar{a}}} H'_{\bar{a}_b} x_{b_a} + H'_{a_{\bar{b}}} H'_{\bar{b}_b} x_{b_a},$$

因而

$$\bar{J} = e^2 E \beta \pi \sum_{\frac{a}{\bar{a}} \frac{b}{\bar{b}}} \{ x_{a_b} x_{b_a} \times [e^{-\beta E_b} H'_{a_{\bar{a}}} H'_{\bar{a}_a} \delta(\omega_{b\bar{a}}) + e^{-\beta E_a} H'_{\bar{b}_b} H'_{b_{\bar{b}}} \delta(\omega_{a\bar{b}})] + e^2 E \pi \sum_{\frac{a}{\bar{a}} \frac{b}{\bar{b}}} \{ H'_{a_{\bar{a}}} H'_{\bar{a}_a} x_{b_a} \times (F_b - F_{\bar{a}}) \delta(\omega_{b\bar{a}}) - H'_{a_{\bar{b}}} H'_{\bar{b}_b} x_{b_a} (F_{\bar{b}} - F_a) \delta(\omega_{\bar{b}a}) \}. \quad (2.27)$$

在 (2.25) 中, F_a 有一显然解, 即 $-\beta x_a e^{-\beta E_a}$; 代入 (2.27), 并用到 (2.24), 则有 $\bar{J} = 0$, 即由 $x_{n a}$ 引出的直接电流与由平衡分布变化引起的扩散电流抵消。这是因为我们所取的实际上是通常细致平衡的解, 它假定系统是孤立的 (由于所取表象是局域的, 因而体系也只限于有限空间)。对照一般玻兹曼方程讨论, 应该取没有宏观电荷堆积的解 (只要求平均起来没有空间电荷, 但不同杂质上分布完全可以不同), 这相当于允许电荷自由流出流入的边界条件。

为了得到有电流的解, 我们取单粒子表示, 即每个电子或声子所进行的元过程是独立的, 因而 a 态相当于电子在杂质 n 上, 而 m 空着, \bar{a} 表示 a 态少一个声子; 同样 b 表示电子在 m 上而 n 空着, 其声子态与 a 态, \bar{b} 表示 b 多一声子 (这是 $s_n > s_m$ 的情况, 否则 \bar{a} 比 a 多一声子, \bar{b} 比 b 少一声子)。因而

$$x_{a_b} = \frac{W_{nm}}{\Delta_{nm}} (X_m - X_n)$$

考虑了密度矩阵的归一, $e^{-\beta E_a}$ 应为 $N_n(1 - N_m)(N_q + 1)$, 其中 $N_n = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_n - \zeta)}}$, $N_q =$

$\frac{1}{e^{\beta\omega_q} - 1}$ 分别是电子及声子自由分布函数。一般 $k \ll 1$, $\omega_q \ll \beta^{-1}$, 略去 N_q 及 $N_q + 1$ 的区别及 $a q \ll 1$, 则 (2.27) 中前二项变为

$$\beta E e^2 \pi \sum_{\frac{n}{m} \frac{q}{q}} \frac{W_{nm} W_{m n}}{\Delta_{nm} \Delta_{m n}} (X_m - X_n) (X_n - X_m) [N_m (1 - N_n) N_q D_{n n q} D_{n n - q} \delta(\pm \omega_q - \epsilon_n + \epsilon_m) + N_n (1 - N_m) N_q D_{m m q} D_{m m - q} \delta(\pm \omega_q + \epsilon_n - \epsilon_m)]$$

$$= \frac{\pi}{2} e^2 \beta \sum_{\frac{n}{m} \frac{q}{q}} |D_{n m q}|^2 \delta(\omega_q - |\Delta_{n m}|) (X_m - X_n) \{ N_n (1 - N_m) N_q (X_n - X_m) - N_m (1 - N_n) N_q (X_m - X_n) \}. \quad (2.28)$$

同样, 后面两项中由于要对所有态求和, 所以可以取出一半, 使其中 a 与 \bar{a} , b 与 \bar{b} 互换, 则

$$\begin{aligned} & \frac{\pi}{2} e^2 E \sum_{\frac{a}{b}} \{H'_{\bar{a}b}(H'_{\bar{a}\bar{a}} - H'_{\bar{b}b})x_{ba}\delta(\omega_{b\bar{a}})(F_b - F_{\bar{a}}) + \\ & \quad + H'_{\bar{a}\bar{b}}(H'_{\bar{a}a} - H'_{\bar{b}\bar{b}})x_{ba}\delta(\omega_{\bar{b}a})(F_{\bar{b}} - F_a)\} = \\ & = \frac{\pi}{2} E e^2 \sum_{\frac{a}{b}} \{H'_{\bar{a}b}H'_{\bar{b}\bar{a}}\delta(\omega_{\bar{a}b})(x_a - x_b)(F_b - F_{\bar{a}}) + \\ & \quad + H'_{\bar{a}\bar{b}}H'_{\bar{b}a}\delta(\omega_{\bar{b}a})(x_a - x_b)(F_{\bar{b}} - F_a)\}. \end{aligned}$$

变到单粒子表象后, 令 f_{nm} 为 F_a 中与 n, m 有关的电子分布函数部分, 其他电子看成背景, 而声子分布不变, 则 $F_a \rightarrow f_{nm}(N_q + 1)$. 如果略去一个声子的差别, 则 $F_a = F_{\bar{a}}$,

$$\begin{aligned} \bar{J} = \pi e^2 E \sum_{nmq} |D_{nmq}|^2 \delta(|\Delta_{nm}| - \omega_q) \{ [f_{nm} + N_n(1 - N_m)\beta X_n] - \\ - [f_{mn} + N_m(1 - N_n)\beta X_n] \} N_q (X_m - X_n). \end{aligned}$$

若样品截面为 s 、长为 L , 电流密度

$$\begin{aligned} j = \frac{\bar{J}}{Ls} = \frac{e^2 \pi}{s} E \sum_{nmq} |D_{nmq}|^2 \delta(|\Delta_{nm}| - \omega_q) N_q \times \\ \times \frac{X_m - X_n}{L} \{ [f_{nm} + N_n(1 - N_m)\beta X_n] - [f_{mn} + N_m(1 - N_n)\beta X_m] \}; \end{aligned}$$

而任一截面上都通过很多键, 其长度及杂质位势取各种可能值, 因而 $\frac{X_m - X_n}{L}$ 可换成对某一截面两边之 n 及 m 分别求和, 即

$$\begin{aligned} j = \frac{e^2 E}{s} \sum_{\substack{n \leq i \\ m > i}} 2\pi |D_{nmq}|^2 \delta(\omega_q - |\Delta_{nm}|) N_q \times \\ \times \{ [f_{nm} + \beta N_n(1 - N_m)X_n] - [f_{mn} + \beta X_m N_m(1 - N_n)] \}. \quad (2.29) \end{aligned}$$

其中因子 2 是由原来 n, m 是对所有杂质求和引出. 取

$$V_n = \left[\frac{f_{nm}}{\beta N_n(1 - N_m)} + X_n \right] eE \quad (2.30)$$

及

$$Z_{nm}^{-1} = \sum_q \beta N_q N_n(1 - N_m) |D_{nmq}|^2 2\pi \delta(|\Delta_{nm}| - \omega_q), \quad (2.31)$$

则(2.29)即化为 Miller-Abraham 的网络方程(1.3'). 实际上我们看到, Miller 等虽然写出方程(1.3), (1.4), 但只是在 U_{nm} 中才明显引入电场, 这样做所以可能得到正确结果是因为(2.24)成立. 其实只有(1.3'), (1.4')才有意义. 同样处理(2.25), 我们就能得到(1.4').

在引言中已指出, $V_{nm} = 0, j = 0$ 之解是满足方程(1.3'), (1.4')的, 这相当于前述细致平衡条件. 要求没有电荷堆积, 即在样品两端 $\frac{f_{nm}}{\beta N_n(1 - N_m)}$ 没有宏观差别, 因而两端电压降即由 EX_n 项决定, 也就是真正的外加电压. 这样就化成求网络阻抗的问题.

三、平均阻抗与“堵塞”效应

在前节中我们已将求杂质电导率的问题化为求网络阻抗, 网络上任一键电导

$$Z^{-1}(RE\Delta) = e^2 2\pi\beta \sum_q |D_{nmq}|^2 \delta(|\Delta_{nm}| - \omega_q) N_q N_n (1 - N_m).$$

R 为链长, $E = \varepsilon_n$, $\Delta = \varepsilon_n - \varepsilon_m$. 代入 D_{nmq} 表达式并完成对 q 求和, 考虑到 $\beta\Delta < 1$, 则 $\Delta N_q \sim \beta^{-1}$, 而 $\varepsilon_n \simeq \varepsilon_m^{(1)}$, 则

$$Z(ER) = e^2 \frac{E_1^2}{2\pi\rho s^3} [2W(R)]^2 \frac{e^{\beta(E-\zeta)}}{[1 + e^{\beta(E-\zeta)}]^2}, \quad (2.30)$$

$$W(R) = -\frac{1}{2} \frac{e^2 R}{\varepsilon a} e^{-\frac{R}{a}}.$$

E 由链与最近邻少数杂质距离决定.

按 Miller 等建议, 我们认为网络阻抗主要由 \bar{M} 条并联的阻抗最小的通道构成, 每条通道上有 \bar{N} 个链. 为了避免通道回头, 可设想通道由每个原子在沿反电场方向向前 2π 立体角中所伸出最短的一个链构成, 而一个原子上伸出最短链长为 R 之几率由泊松分布

$$P(R) dR = \frac{3R^2}{2r_d^3} e^{-\frac{1}{2}(\frac{R}{r_d})^3}$$

给出, 其中指数因子上 $\frac{1}{2}$ 是向前限制所引入. 当 \bar{N} 充分大而通道上 E 变化比 R 变化缓慢时 ($k \ll 1$), 对链长的平均可以与对 E 平均分开, 所以与 R 有关部分贡献:

$$\begin{aligned} \bar{N} \int_0^\infty P(R) dR [2W(R)]^{-2} &= \\ &= \frac{27}{4 \times 2^{2/3}} \left(\frac{a}{r_d}\right)^{9/4} e^{\frac{3}{8}(\frac{r_d}{a})^{3/2}} \end{aligned}$$

图 4

(利用鞍点法积分) 在对 E 平均时, 注意到阻抗与 E 有关部分为 $N(E)^{-1}[1 - N(E)]^{-1}$, 只要通道上链都不特别靠近施主(图 4), 则后一因子接近 1. 而通道是按阻抗最小来选择的, 因此可以去掉那些非常靠近电离中心的少数原子, 但由于补偿很小, 电离中心间能量较高部分 [$N(E)^{-1}$ 很大] 必须通过, 所以只需要对 $N(E)^{-1}$ 平均.

认为 E 由最近邻施主引起的位势 $-\frac{e^2}{\varepsilon r}$ 决定, 而 r 分布可用泊松公式, 则

$$P(E) dE = \frac{3E_A^3}{E^4} e^{-\frac{E_A}{E}},$$

其中 $E_A = \frac{e^2}{\varepsilon r_A}$,

$$\int_{-\infty}^0 (1 + e^{\beta(E-\zeta)}) P(E) dE \simeq \int_{-\infty}^0 e^{\beta(E-\zeta)} P(E) dE \simeq (3\pi^2 E_A^3 \beta^3)^{1/8} e^{-\beta\zeta - \frac{4}{3} a^{1/3} (\beta E_A)^{3/4}} \quad (3.1)$$

(利用鞍点法积分在 $\beta^{-1} \ll E_A$ 时鞍点由指数因子决定). 再用到

$$N_d \int_{-\infty}^0 N(E) P(E) dE = N_A,$$

1) 这近似只对导电中起主要作用的链(即距离少数杂质较远处)才对.

定出 $\zeta = -E_d$, $E_d = \frac{e^2}{\epsilon r_d}$, 則

$$\beta \epsilon_3 = \beta E_d - 1.93(\beta E_d)^{3/4}. \quad (3.2)$$

一个鏈在 x 方向投影的平均长度

$$\bar{l} = \frac{1}{2\pi} \int_{\text{向前}2\pi \text{立体角}} d\Omega \int R \cos\theta P(R) dR = \frac{r_d}{2} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right),$$

則

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{1}{\bar{l}}, \bar{M} = \frac{N_d}{\bar{N}} \quad (\text{单位体积的晶体}), \\ \sigma &= 3.5 \cdot 10^{-2} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)^2 \frac{E_1^2}{2\pi \rho s^3} \left(\frac{r_d}{a}\right)^{9/4} r_d^2 \times \\ &\quad \times (3\beta^3 E_d^3)^{-1/8} e^{-\beta \epsilon_3} e^{-1.04\left(\frac{r_d}{a}\right)^{3/2}} \quad (\text{CGSE 单位}), \end{aligned} \quad (3.3)$$

其中 ρ 为晶体密度.

比較(3.3)与 Miller 的結果, 激活能 ϵ_3 与 r_d 的关系相同, 与 r_d 的关系也很接近; 对 σ 与 r_d 有关的指数部分, 如果我們不在向前方向而是在整个 4π 立体角内选最短鏈, 則亦为 $e^{-1.09\left(\frac{r_d}{a}\right)^{3/2}}$. 主要差别是(3.3)中 $\rho_0 \sim E_d^{3/2} \sim N_d^{1/2}$, 这是在低温极限下的結果; 反之, 当 $\beta^{-1} \gg E_d$, 积分求得 ρ_0 与 N_d 无关, 因而在一般情况, ρ_0 随 N_d 上升比 $1/8$ 次方还慢些, 这是与 Mott 分析实验的結果一致的^[1], 而 Miller 求得 ρ_0 与 k 无关. 其他 r_d 方次差别由于指数因子的存在就不重要了. 由泊松分布要求的条件来看, 对 z 直接采用泊松公式可能是不对的, 而只对最近邻杂质距离可用.

目前很难与实验进行比较. 在第四节中我們指出, 在現有实验掺杂度下, 低补偿时 ($k < 10^{-2}$), 电导中起主要作用的是非局域载流子. 当 k 较大时电子形成局域态, 但目前的理論都不再适用 (包括 Miller 等的在內). 如果认为补偿只引起上述理論中与 r_d 有关部分的改变, 在[4],[8]中划出 $\ln \rho$ 与 $\left(\frac{r_d}{a}\right)^{3/2}$ 的关系, 得到直綫斜率比 1.09 还小. 現在还不清楚, 这是由于杂质分布的关联效应呢还是原子波函数在离中心很远处偏离所用类氫模型的结果. 值得注意的是, 直綫

$$\ln \rho = \text{const} + 1.46 \frac{r_d}{a}$$

也与实验結果相合. 而 ϵ_3 与 r_d 的关系看来是和实验相符的.

通过网络模型 (1.3'), (1.4') 与上述簡單求平均的結果, 我們看到了在杂质电导中密度矩陣对角部分的解及其所起作用与横磁阻中很不相同. 在磁阻問題中, 对空間均匀的解, 对角部分沒有变化, 因而不形成扩散电流^[9], 只有前面一部分即电流关联函数中不可約部分的贡献. 对角部分在 Van Hove 的理論^[10]中, 相当于把 J 用两次电声子作用补偿对角部分: $(J_{Bd})_a = \sum_{b,c} J_{ac} H'_{cb} H'_{ba}$ 后, 对微扰級数进行部分求和, 消去对角发散后的結果 (通常在平面波表象中, 电流算符是对角的, 因而只有这部分), 和平常討論电导相同, 在分母上出現弛豫时间, 由于 $J_{\beta d} \sim H'^2$, $J \sim H'^2$, 所以最后結果仍正比于电声子作用的平方, 和不可約部分相同.

在杂质电导中,对角部分虽然不象孤立系统那样完全消去前面不可约部分($E_n = \epsilon_n - eEX_n$),但却把电导较大键对电导的贡献压低,与经典图象相应,这可理解成“堵塞”效应. 因为在求网络阻抗时是对通道上键的电阻求和(不可约部分是对每个键电导求和),这样虽然有一些键的电阻很小,但由于周围键的电阻很大,造成局部电荷的堆积,而引起反向的扩散电流,致使电导主要由通道上高阻抗的键来决定. 仔细分析,在低补偿时,“堵塞”效应可分为长程和短程两种. 短程部分是由于 Z 中与 R 有关部分引起. 一个键很短,但在向前方向上与之相接的键都很长,则在接头上堆积部分电荷($\sum_m f_{nm}$ 较大),反之则 $-\sum_m f_{nm}$ 较大(f_{nm} 为 n 原子上有电子而 m 原子空着的几率). 这在(2.25)中可直接略去散射进 a 态之项 $\sum_c |H'_{ac}|^2 \delta(\omega_{ac}) F_c$ 后看出,

$$F_a = \frac{-\sum_c |H'_{ac}|^2 \delta(\omega_{ac}) \beta e^{-\beta E_a} (x_a - x_c)}{\sum_c |H'_{ac}|^2 \delta(\omega_{ac})},$$

$F_a \sim f_{nm}$. 当 n 附近只有一个杂质在沿电场方向与之特别接近,则 F_a 变大,反之变小. 长程部分是由 Z 中与 E 有关部分引出,因为 $k \ll 1$, E 在通道上变化较慢,电荷堆积分布在很多原子上,而每个键上的电荷堆积和很远键上的能量也有关,因此散射入 n 原子的项

$$\sum_c |H'_{ac}|^2 \delta(\omega_{ac}) F_c$$

起重要作用,使得电导中最重要的是在两个电离中心之间,因而 $E \sim -E_A$ 之键,并因此出现激活能. 这和一般电导机构的情况很不相同,在那里,玻兹曼方程中散射进来的项只在弛豫时间表达式中引入 $\cos \theta$ 因子,而不带来定性的变化.

由于目前我们还不能明显地解出分布函数,对密度矩阵各部分的估计只能由网络模型来分析,但这还是有利于指示我们在一些不易求解的情况下,应如何近似地进行平均.

四、低浓度局域与非局域电导

Fritzsche 等对 p 型及部分 n 型 Ge 作用一系列实验,掺杂度由 $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 直到 10^{18} cm^{-3} 以上. 在 10^{17} cm^{-3} 以上基本上是杂质带导电,没有激活能,在 10^{16} cm^{-3} 以下,被认为是跳跃式电导. 虽然一般样品补偿很大,但个别小补偿样品的结果也类似. 在低浓度时, Mott 认为是跳跃式导电机构的主要根据是:

- (1) 电阻随浓度减小,指数上升;
- (2) 有激活能 ϵ_3 出现;
- (3) 不论 n 型或 p 型样品,只有引入补偿后才有电导.

但如果以 $N_d = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 为例, $a \approx 40 \text{ \AA}$,则 $W(R_0) = 1.2 \cdot 10^{-17}$ 尔格,其中 R_0 取成 $0.73 r_d$. 由前面分析,对电导起主要作用的键在两电离中心之间,因而

$$\bar{\Delta} \approx \frac{1}{2} \frac{e^2}{\epsilon r_A^2} r_d = \frac{1}{2} E_d K^{2/3}.$$

取 $K = 0.01$,则 $\bar{\Delta} \sim 6 \cdot 10^{-17}$ 尔格. 因而显然在这些键上,即使 $N_d = 7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,也不可能形成局域态.

我们认为,在上述浓度及补偿下,虽然在电离中心附近或一些比较孤立的原子上,可

能形成局域态,但在引起电导的主要链上,电子并不局域,因而不是跳跃电导。事实上这点并不与上述(1),(2),(3)矛盾。因为 ϵ_3 是由载流子脱离电离中心束缚所形成,而与以后是否处于局域态无关。浓度较高时所以消失是由于杂质带很宽(W 加大很快),电离中心在其附近引起的位势起伏不再起作用之故(由另一观点来看,在杂质带上电子有效质量迅速减小)。电阻与浓度成指数关系的事实,也可由经典表达式

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \tau$$

来理解。利用原子波函数作紧束缚近似得到非局域的 Bloch 波,其 m^* 与重迭积分成反比,在高浓度时,由于指数上因子绝对值较小,电导随浓度变化并不明显。

对 p 型样品,没有补偿就没有载流子,但对 n 型样品,若形成杂质带后,按一般能带论理解,由于自旋二重简并,没补偿时电子也只填了带的一半(如 N_a 中),因而自身即可导电,并不要求激活能。但如果浓度足够低,原子半径比 r_d 小很多时,由于电子间的库仑作用,虽然仍形成能带(没有位势起伏,电声子作用很弱),但电子不是只填入带的下面一半状态,而是每个态填入几率为 $1/2$ (两个自旋简并态只填入一个电子)。这点在变到 Wannier 表象^[1]后就清楚了。由能带中一些态组成的 Slater 行列式经过一么正变换后,就得到了由相应 Wannier 波函数组成的反对称波函数。如果只用了能带的一半态,组成的 Wannier 波函数局域在两个原子上,相当于两个电子共同占有两个原子。但如果用能带所有态组合,则 Wannier 波函数接近原子波函数。如果 $r_d \gg a$,能带很窄,后一状态

电子排斥库仑能比前面小很多,只填入能带下一半所得动能降低不足以补偿库仑能的损失,因而后一状态是稳定的(如图 5 所示)。实际上这相当于双原子分子化学键理论中分子轨道波函数与 Heitler-London 波函数哪一个稳定的问题,这方面曾有过很多讨论。由于系统总波函数只差一么正变换,说电子是局域或非局域是完全等价的。但这并不等于

说,在引入补偿后所形成的载流子必须局域,因为所有原子上能量都简并时,只要 $W \neq 0$,对外场作微扰的出发态就应该是非局域的。

因此在 r_d 很大时,局域与非局域模型所给出的直流电导在定性上是相似的,虽然在电导与补偿关系,及在电声子耦合常数关系(非局域时 σ 正比于 E_i^0 或 E_i^{-2} ,局域时正比于 E_i^2)上不一样,此外 $\ln \rho$ 与 $\frac{r_d}{a}$ 关系也可能不同,但目前的实验情况距离能用作判断还较远(小补偿下实验本身就很少)。

根据 Anderson 形成局域态条件估计, $k < 10^{-2}$ 时在 Ge 中若取 $a = 40 \text{ \AA}$,大约要在 10^{14} cm^{-3} 以下,在对电导起主要作用的链上才形成局域态;在 Si 中 $a \sim 10 \text{ \AA}$,大约在 10^{16} cm^{-3} 以下。这都在目前已报导的实验样品最低掺杂度以下。

本工作曾与陈式刚、于淑同志多次讨论,在此表示谢意。

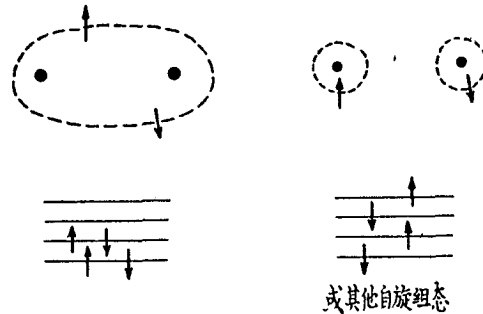


图 5

附 录

先把 c 按 H' 展开: 由(2.15)中取

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta H_0} - B_1(\beta) + B_2(\beta) + \dots,$$

其中

$$B_1(\beta) = \int_0^\beta e^{-\beta H_0} H'(\lambda) d\lambda,$$

$$B_2(\beta) = e^{-\beta H_0} \int_0^\beta d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 H'(\lambda_1) H'(\lambda_2),$$

$$H'(\lambda) = e^{\lambda H_0} H' e^{-\lambda H_0},$$

则

$$\begin{aligned} c = [x\rho] &= \int_0^\beta e^{-\beta H} e^{\lambda H} [H_0 x_{nd}] e^{-\lambda H} d\lambda = \\ &= \int_0^\beta \{e^{-(\beta-\lambda)H_0} - B_1(\beta-\lambda) + B_2(\beta-\lambda) + \dots\} \times \\ &\quad \times [H_0 x_{nd}] \{e^{-\lambda H_0} - B_1(\lambda) + B_2(\lambda) + \dots\} d\lambda, \end{aligned} \quad (\text{A1})$$

$$c_{ab}^{(0)} = \left\{ \int_0^\beta e^{-(\beta-\lambda)H_0} [H_0 x_{nd}] e^{-\lambda H_0} d\lambda \right\}_{ab} = x_a b f_{ba}, \quad (\text{A2})$$

$$f_{ab} = e^{-\beta E_a} - e^{-\beta E_b}, \quad \omega_{ab} = E_a - E_b,$$

$$\begin{aligned} c_{ab}^{(1)} &= - \sum_c \int_0^\beta B_1(\beta-\lambda)_{ac} \omega_{cb} x_{cb} e^{-\lambda E_b} d\lambda - \\ &\quad - \sum_c \int_0^\beta e^{-(\beta-\lambda)E_a} \omega_{ac} x_{ac} B_1(\lambda)_{cb} d\lambda = \\ &= \sum_c H'_{ac} x_{cb} \left[-\frac{f_{bc}}{\omega_{ac}} + \frac{\omega_{cb}}{\omega_{ac} \omega_{ab}} f_{ba} \right] - \\ &\quad - \sum_c x_{ac} H'_{cb} \left[-\frac{f_{ca}}{\omega_{cb}} + \frac{\omega_{ac}}{\omega_{ab} \omega_{cb}} f_{ba} \right], \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

$$\begin{aligned} c_{ab}^{(2)} &= \sum_{cd} \left\{ H'_{ad} H'_{dc} x_{cb} \omega_{cb} \left[\frac{f_{bc}}{\omega_{ac} \omega_{dc} \omega_{cb}} - \frac{f_{db}}{\omega_{ad} \omega_{dc} \omega_{bd}} + \frac{f_{ab}}{\omega_{ac} \omega_{ad} \omega_{ba}} \right] + \right. \\ &\quad + \omega_{ac} x_{ac} H'_{cd} H'_{db} \left[\frac{f_{ba}}{\omega_{db} \omega_{cb} \omega_{ab}} - \frac{f_{da}}{\omega_{db} \omega_{cd} \omega_{ad}} + \frac{f_{ca}}{\omega_{cd} \omega_{cb} \omega_{ac}} \right] + \\ &\quad \left. + H'_{ac} \omega_{cd} x_{cd} H'_{db} \left[\frac{f_{bc}}{\omega_{cb}} - \frac{f_{dc}}{\omega_{cd}} - \frac{f_{ba}}{\omega_{ab}} + \frac{f_{da}}{\omega_{ad}} \right] \frac{\omega_{cd}}{\omega_{ac} \omega_{db}} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

在(A4)中取 $b = a$, 若 $xH'H'$ 矩阵元为实值, 则 $c_{aa}^{(2)}$ 中前二项抵消, 第三项中顺序 $adca$ 项与 $acda$ 项反号, 所以 $c_{aa}^{(2)} = 0$ (一般存在磁场时 $c_{aa}^{(2)} \neq 0$).

在(2.19), (2.21)中代入(A2), (A3), (A4), 在二级电声子项中, 等式右边 $F''_{ab} = \frac{c_{ab}^{(0)}}{\omega_{ba}}$ ($\omega_{ba} \neq 0$).

$$\begin{aligned}
2\pi i \sum_c |H'_{ac}|^2 \delta(\omega_{ac})(F_a - F_c) = & \\
= \sum_{cd} \left[-\frac{f_{ad}}{\omega_{cd}} + \frac{\omega_{da}}{\omega_{dc}\omega_{ac}} f_{ca} + \frac{f_{ad}}{\omega_{ad}} \right] \left[\frac{H'_{ac}H'_{cd}x_{da}}{is - \omega_{ca}} + \frac{x_{ad}H'_{dc}H'_{ca}}{is - \omega_{ac}} \right] - & \\
- \sum_{cd} \left[\frac{f_{cd}}{\omega_{cd}} - \frac{f_{cd}}{\omega_{ad}} + \frac{\omega_{dc}f_{ca}}{\omega_{ad}\omega_{ac}} \right] \left[\frac{H'_{ad}x_{dc}H'_{ca}}{is - \omega_{ac}} + \frac{H'_{ac}H'_{da}x_{cd}}{is - \omega_{ca}} \right], & \quad (A5)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\omega_{ba} F''_{ab} = x_{ab} f_{ba} + \sum_c H'_{ac} H'_{cb} \left[\frac{F_b - F_c}{is - \omega_{cb}} - \frac{F_a - F_c}{is - \omega_{ac}} \right] + & \\
+ \sum_{cd} H'_{ac} H'_{cd} x_{db} \left[\frac{f_{bd}}{\omega_{ad}\omega_{cd}} - \frac{\omega_{db}f_{cb}}{\omega_{ac}\omega_{cd}\omega_{bc}} + \frac{\omega_{db}f_{ab}}{\omega_{ad}\omega_{ac}\omega_{ba}} - \right. & \\
- \left. \frac{f_{bd}}{(is - \omega_{cb})\omega_{cd}} + \frac{\omega_{db}f_{bc}}{(is - \omega_{cb})\omega_{cd}\omega_{cb}} + \frac{f_{bd}}{(is - \omega_{cb})\omega_{bd}} \right] + & \\
+ \sum_{cd} x_{ad} H'_{dc} H'_{cb} \left[\frac{\omega_{ad}f_{ba}}{\omega_{cb}\omega_{db}\omega_{ab}} - \frac{\omega_{ad}f_{ca}}{\omega_{cb}\omega_{dc}\omega_{ac}} + \frac{f_{da}}{\omega_{dc}\omega_{da}} + \right. & \\
+ \left. \frac{1}{is - \omega_{ac}} \left(-\frac{f_{da}}{\omega_{dc}} + \frac{\omega_{ad}}{\omega_{ac}\omega_{dc}} f_{ca} + \frac{f_{da}}{\omega_{da}} \right) \right] + \text{含 } H'xH' \text{ 之項.} & \quad (A6)
\end{aligned}$$

参 考 文 献

- [1] Mott, N. F., Twose, W. D., *Adv. Phys.*, **10**, 38 (1961), 107.
- [2] Anderson, P. W., *Phys. Rev.*, **109** (1958), 1492.
- [3] Hung, C. S., Gliessman, J. R., *Phys. Rev.*, **79** (1950), 726.
- [4] Fritzsche, H., *J. Phys. Chem. Solids*, **6** (1958), 69; *Phys. Rev.*, **119** (1960), 1899; **120** (1960), 1120; Fritzsche, H., Cuevas, M., *Phys. Rev.*, **119** (1960), 1238.
- [5] Price, P. J., *Phys. Rev.*, **104** (1956), 1223; *J. Phys. Chem. Solids*, **2** (1957), 268.
- [6] Miller, A., Abraham, E., *Phys. Rev.*, **120** (1960), 745.
- [7] Kohn, W., Luttinger, J., *Phys. Rev.*, **108** (1957), 590.
- [8] Ray, R. K., Fan, H. Y., *Phys. Rev.*, **121** (1960), 768.
- [9] Kubo, et al., *J. Phys. Soc., Japan*, **14** (1959), 56.
陈式刚, 强磁场下磁电效应的微扰理论(待发表).
- [10] Van-Hove, L., *Physica* **21** (1955), 517; **23** (1957), 441; **25** (1959), 268.
- [11] Wannier, G. H., *Elements of solid state theory* (1959), Cambridge press.

HOPPING PROCESS AND IMPURITY CONDUCTION IN VALENCE SEMICONDUCTORS

HO YU-PING

ABSTRACT

The impurity conduction in the low concentration limit has been analyzed in terms of hopping process. Starting from the Liouville's equation, we have derived an expression for the electrical current and a boltzmann-type equation for diagonal elements of the density matrix in the lowest order of the electron-phonon interaction. If we only take into account the lowest order of W (overlapping integral), the Miller-Abraham's network model has been obtained. By improving the method of averaging we have shown the resistance to be proportional to $K^{1/6}$ in low temperature limit, where K is the degree of compensation.

Furthermore, using the network model we have analyzed the different parts of the density matrix. The behavior of the diagonal part is much different from that in the ordinary conduction process, and is connected with appearance of the activation energy.

By estimating the overlapping integral and energy fluctuation, we conclude that the carriers are mainly not localized in the low compensation case ($K < 10^{-2}$), if the impurity concentration is larger than a critical value (10^{14} cm^{-3} in Ge and 10^{16} cm^{-3} in Si). This does not contradict the experimental facts, if we take into account the Coulomb interaction between electrons.