

半导体中的杂质能级*

霍 裕 平

提 要

分析了杂质原子在半导体中的成键情况,我们在一般能带波函数中混入部分分子型局域波函数,从而得到带有修正项的有效质量方程.在简单能带结构情况下,我们讨论了电离能与原子性质的关系,及由浅能级向深能级的转化.进而分析了由于 Ge、Si 中导带各极值所产生的谷轨道分裂.对浅能级,由于键间相互作用,电离能可以有相对较大的修正,但波函数却变化很小,这与电子自旋共振超精细结构的实验结果一致.

一、引 言

用有效质量近似来描写半导体中载流子在附加势场作用下的运动^[3],实质上是将电子波函数用能带极值附近的 Bloch 波展开,这就要求附加外场变化比较平缓,载流子运动轨道的半径很大.对浅能级杂质^[1],电子的轨道半径在 10 \AA 以上,主要受库仑场 $\frac{e^2}{Kr}$ 作用,所以能级基本上可由类氢原子的薛丁谔方程给出.例如,对于 Ge 中施主,有

$$\left[-\frac{1}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} - \frac{1}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} \right) - \frac{e^2}{Kr} \right] F_i(\mathbf{r}) = E F_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

电子波函数为

$$\psi_{(a)} = \sum_{i=1}^4 \alpha_i F_i(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}),$$

其中取单位令 $\hbar = 1$; z_i 为导带第 i 个极值附近等能椭球面的旋转主轴; m_1, m_2 分别为主轴及与其垂直方向上的有效质量; K 为介电常数; $u_i(\mathbf{r})$ 为第 i 个极值上的 Bloch 波函数.由方程(1)计算出的结果与实验在数量级上是一致的,但是对不同杂质原子,电离能的观测值间相对差别还较大(见表 1),而由红外吸收测得的激发态间距离,基本上不随杂质改变,与理论结果也相合很好^[2].

显然,电离能的差别主要是由于在杂质原子附近,势场不能用简单的库仑作用描写,它随距离变化很快,有效质量近似不能使用. Kohn 曾建议,在距离杂质较远处采用有效质量近似,而能量取观测值^[3],然后与内区波函数相接合.当然,在内区中波函数是无法严格解出的,但由于内区很小,可以只做粗略估计.对 Si 中的 p ,取内区为杂质原子所在原胞,解得之 $F(\mathbf{r})$ 在 Bohr 半径内靠近内区处增加较大,使 $|F(0)|^2$ 比原来大 10 倍左右,从而定性说明了杂质原子引起的电子自旋共振超精细分裂.但最近电子自旋双共振的实验^[8]却说明,在杂质附近的格点上,波函数并无系统畸变,此外内区大小选择不同,也大大影响 Kohn 的结果.因而看来还有必要讨论在有效质量近似中,如何估计杂质中心的作用

* 1962 年 1 月 15 日收到; 1962 年 9 月 21 日收到修改稿.

表 1 硅和锗中浅能级杂质的电离能 (ev)

杂 质		Si			Ge		
		理 论 值	电 观 测 值	光 测 值	理 论 值	电 观 测 值	光 测 值
施 主	Li	0.029	0.033		0.0096		
	P	0.029	0.044	0.045	0.0096	0.0120	0.0128
	As	0.029	0.049	0.053	0.0096	0.0127	0.0140
	Sb	0.029	0.039	0.043	0.0096	0.0098	0.0098
	Bi	0.029	0.069		0.0096	0.012	0.0125
受 主	B	0.038	0.045	0.046	0.0089	0.0104	
	Al	0.038	0.057	0.067	0.0089	0.0102	
	Ga	0.038	0.065	0.071	0.0089	0.0108	
	In	0.038	0.16	0.154	0.0089	0.0112	

用。

由表 1 看到,电离能随杂质原子主量子数增加而加大(除 Sb 突然下降外),受主变化更为明显,特别 In 在 Si 中,已不再是浅能级了。Schulman^[5] 与 Weinreich^[6] 曾由杂质原子共价半径变化出发,分析了电离能的差别,但估计值与实验不合,并且不能说明 In、Sb 等例外情况。看来电离能变化的原因是多方面的,除共价半径外,自由原子电离能,在晶体中成键的情况,都会产生很大影响。

表 2 原子参量

原 子	四角共价半径 (Å)	自由原子第一电离能 (ev)
P	1.10	10.5
As	1.18	9.79
Sb	1.36	8.64
B	0.88	8.29
Al	1.26	5.97
Ga	1.26	5.98
In	1.44	5.78

上述事实表明,束缚在杂质上的载流子,除了由有效质量近似所描述的非局域运动外,还应有在杂质近邻的局域运动¹⁾,正是后者反映出不同杂质原子的特性,对深能级杂质,局域运动将更加重要。定性讨论电子在杂质原子附近的行为,可直接由杂质原子与周围原子成键出发,利用量子化学方法,或一些经验规律^[7],分析各种因素的作用。在本文中,我们在能带波函数中混入部分分子型局域波函数,利用变分法,得到带有修正项的有效质量方程,修正项中的参量,可由杂质原子及其成键情况加以讨论。在 § 2 中,针对能带极值在 $k = 0$ 非简并的简单模型,我们定性说明了施主与受主的变化规律,及由浅能级向深能级的过渡。在 § 3 中,讨论了谷轨道分裂;最后分析了电子自旋共振的超精细分裂。

二、在简单能带结构情况下电离能的变化

在金刚石结构中,在 $k = 0$ 的非简并导带极值是属于不可约表示 $A_1^{(2)}$, 在其附近, Bloch 波可近似地用键轨道组合而成^[10]:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{4N}} \sum_{xi} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \psi_{xi}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

1) 这儿的局域与非局域是指电子是只在几个键上还是为很多元胞很多键所公有。

2) 此处采用 R. S. Mülliken 的符号 (*J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 375)。

其中 x 为元胞矢径, i (取 1, 2, 3 或 4) 为元胞中键的标号, N 为元胞总数, V 为晶体体积, ψ_{xi} 为晶体中 xi 键上反键轨道波函数, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx u_0(\mathbf{r})$ 是以元胞为周期的函数, 满足 $\int_{\mathbf{r}} |u_0(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$, $Q = \frac{V}{N}$.

加入杂质后, 如果键间相互作用很强, 电子有效质量很小 (此时导带底比相应孤立的反键轨道能量低很多), 则有效质量近似可以使用, 电子波函数 $\psi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r})u_0(\mathbf{r})$. 由于 $F(\mathbf{r})$ 变化平缓, 显然在所有元胞中键结构都没改变 (u_0), 只是在周期函数上载一慢调幅波 $F(\mathbf{r})$. 另一种情况, 若电子有效质量很大, 杂质离子负电性较强, 则电子主要局域在最近邻四个键上 (见图 1(a)). 孤立出这四个键, 略去其它键的极化, 就形成一个类甲烷分

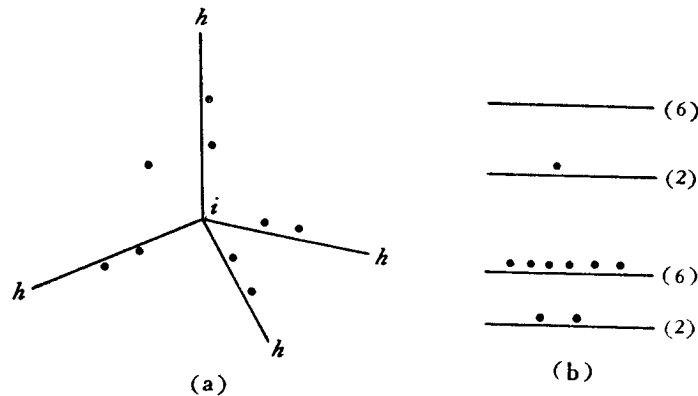


图 1

子, 它是在固定键长下由杂质原子与 Ge 或 Si 形成. 用自洽场方法, 单电子能级如图 1(b) 所示, 上下四个轨道分别由成键及反键波函数组合而成, 单态属于立方点群不可约表示 A_1 , 而三重态属于 T_1 . 八个电子填入下面四个轨道, 相当于每个成键轨道上填入两个电子. 最后一个电子填入次一单态, 其波函数应为

$$\psi_0 = \frac{1}{2} \sum_i \psi'_i, \quad (3)$$

其中 ψ'_i 为 i 键上反键轨道波函数, 它由杂质原子与 Ge 或 Si 所形成, 因而与 (2) 式中 ψ_{0i} 不同 (取杂质原子所在元胞为原点). 在一般情况下, 考虑杂质引入近邻键的变化, 电子波函数应由 ψ_k 与 ψ_0 两部分组合而成, 组合系数可由变分法定出. 对浅能级杂质, ψ_0 所占比重很小.

从另一角度来看, 由于在杂质原子附近的位势, 使甲烷模型波函数所描述的键结构有利于使键能极小, 但原来晶体键结构却有利于键间相互作用 (形成导带底低于相应键轨道能量). 因此, 在扣除适当部分甲烷模型波函数后, 剩下部分应该能用长波展开, 因而可采用有效质量近似.

令

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \alpha\psi_0 + \beta\psi_1, \\ \psi_1(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (4)$$

ψ_1 中对 \mathbf{k} 求和只限于导带极值附近。采用变分法定 $\alpha, \beta, A(\mathbf{k})$, 则有

$$\alpha\{\langle\psi_0|H|\psi_0\rangle - E\} + \beta\{\langle\psi_0|H|\psi_1\rangle - E\langle\psi_0|\psi_1\rangle\} = 0, \quad (5)$$

$$\alpha\{\langle\psi_{\mathbf{k}}|H|\psi_0\rangle - E\langle\psi_{\mathbf{k}}|\psi_0\rangle\} + \beta\sum_{\mathbf{k}'} A(\mathbf{k}')\{\langle\psi_{\mathbf{k}}|H|\psi_{\mathbf{k}'}\rangle - E\langle\psi_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}'}\rangle\} = 0, \quad (6)$$

在(5)中 $\langle\psi_0|\psi_0\rangle = 1$, $\langle\psi_0|H|\psi_0\rangle = H_0 + 3H_1 = E_1$ 其中 $H_0 = \int \psi'_i H \psi'_i d\mathbf{r}$, $H_1 = \int \psi'_i H \psi'_j d\mathbf{r}$ ($i \neq j$) 分别为反键轨道能量及其间相互作用。此外,

$$\begin{aligned} \langle\psi_0|\psi_1\rangle &= \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k})\langle\psi_0|\psi_{\mathbf{k}}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{4N}} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{x}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \int \psi_0 \psi_{\mathbf{x}_i}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{2s}{\sqrt{4N}} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}), \end{aligned}$$

此处与 ψ_0 有重迭的化学键只可能在最近邻几个元胞内, 而由于对 ψ_1 展开只限于长波部分

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \approx 1, \text{ 而 } 2s = \langle\psi_0|\psi_2\rangle,$$

其中 $\psi_2 = \sum_{\mathbf{x}_i} \psi_{\mathbf{x}_i}$, \mathbf{x} 求和只需取最近邻几个元胞。同样,

$$\begin{aligned} \langle\psi_0|H|\psi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4N}} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{x}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \langle\psi_0|H|\psi_{\mathbf{x}_i}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{4N}} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) \langle\psi_0|H|\psi_2\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{4N}} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) 2E_1 s, \end{aligned}$$

最后有

$$\alpha(E_0 - E) + \frac{\beta}{\sqrt{N}} s(E_1 - E) \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) = 0. \quad (7)$$

在(6)中, 由于 ψ_1 中只有长波分量, 作用到 $\psi_{\mathbf{k}}$ 上, 能量算符中杂质所引起的部分可近似取成库仑场, 按有效质量近似引入

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} A(\mathbf{k}),$$

则

$$\psi_1(\mathbf{r}) \simeq F(\mathbf{r})u_0(\mathbf{r}), \text{ 而 } \int |F(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1.$$

我們得到

$$-\beta \left[-\frac{V^2}{2m^*} - \frac{e^2}{Kr} - E \right] F(\mathbf{r}) = \alpha s(E_1 - E) \frac{1}{\sqrt{VN}} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}), \quad (8)$$

其中 m^* 为电子有效质量. 在同样近似下,

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = V\delta(\mathbf{r}), \text{ 并有 } \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) = F(0),$$

再联立(7)、(8)消去 α/β , 则得到

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m^*} - \frac{e^2}{Kr} \right] F(\mathbf{r}) - EF(\mathbf{r}) = Qs^2 \frac{(E_1 - E)^2}{E_0 - E} F(0)\delta(\mathbf{r}), \quad (9)$$

方程右边表示杂质中心附近畸变对电子公有化运动的修正, 杂质原子的影响通过 E_0E_1 及 s 表现出来. 由于它只与 $F(0)$ 有关, 所有 $F(0) = 0$ 之解 ($pd\cdots$ 型) 都与原来有效质量近似结果一致.

对 $F(0) \neq 0$ 的解, 可用库仑场中的本征态展开:

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} f_{\alpha}\varphi_{\alpha}, \text{ 其中 } \left(-\frac{\nabla^2}{2m^*} - \frac{e^2}{Kr} \right) \varphi_{\alpha} - E_{\alpha}\varphi_{\alpha} = 0.$$

代入(9)解出

$$f_{\alpha} = Qs^2 \frac{(E_1 - E)^2}{E_0 - E} F(0) \frac{\varphi_{\alpha}(0)}{E_{\alpha} - E}, \quad (10)$$

取 $\mathbf{r} = 0$ 就得到决定 E 之久期方程:

$$Qs^2 \frac{(E_1 - E)^2}{E_0 - E} \sum_{\alpha} \frac{|\varphi_{\alpha}(0)|^2}{E_{\alpha} - E} = 1. \quad (11)$$

在(10)、(11)中对 α 求和除 $1s, 2s\cdots$ 等束缚态外,

$$E_{ns} = \frac{E_g}{n^2}, \quad E_g = -\frac{\left(\frac{e^2}{K}\right)^2 m^*}{2}, \quad |\varphi_{ns}(0)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{1}{n^3}, \quad a_0 = \frac{K}{m^* e^2},$$

还应包括散射态, 其波函数接近平面波: $|\varphi_{\mathbf{k}}(0)|^2 \simeq \frac{1}{V}$, $E_{\mathbf{k}} \simeq \frac{k^2}{2m^*}$. 估计散射态对(11)

的贡献时, 必须考虑到 $\delta(\mathbf{r})$ 是由 $\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 引出, 因而对 \mathbf{k} 求和只限于一个布里渊区中:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E_{\mathbf{k}} - E} &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_0} \frac{k^2}{E_{\mathbf{k}} - E} dk \\ &= \frac{m^* k_0}{\pi^2} + \frac{m^*}{\pi^2} \sqrt{|2m^* E|} \int_0^{-1} \frac{k_0}{\sqrt{|2m^* E|}} \approx \frac{m^* k_0}{\pi^2}, \end{aligned}$$

其中 k_0 约为第一布里渊区平均半径, 对浅能级杂质, $\sqrt{2m^* |E|} \ll k_0$. 但束缚态贡献大于 $\frac{1}{E_g - E} \frac{1}{\pi a_0^3}$, 若取 $E_g - E = \frac{k_1^2}{2m^*}$, 当 $|E_g - E| < |E_g|$ 时 (一般浅能级情况), $k_1 a_0 < 1$, 则散射态与束缚态贡献比为

$$\frac{k_0}{\pi} : \frac{8}{a_0} (k_1 a_0)^{-2} < 1.$$

如果再考虑到散射态在 $\mathbf{r} = 0$ 处的值实际上比 $\frac{1}{\sqrt{V}}$ 还小, 因而散射态贡献可以略去, 解出基态波函数与类氢原子 $1s$ 态很靠近, 畸变只限于在中心元胞中混入部分甲烷型波函数. Kohn 得到修正的 $F(\mathbf{r})$ 所以畸变很大, 是由于实际上在切去内区时混入了短波部分,

从而使内区半径改变,对结果影响很大.

由 $\int |F(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$ 可得

$$F(0)^2 = \left[\sum_a \frac{|\varphi_a(0)|^2}{E_a - E} \right]^2 / \sum_a \frac{|\varphi_a(0)|^2}{(E_a - E)^2}, \quad (12)$$

及

$$\frac{\alpha}{\beta} = - \frac{E_1 - E}{E_0 - E} s \sqrt{\Omega} F(0). \quad (13)$$

以下我们将先讨论 E_0, E_1 对电离能及电子波函数的影响,然后再估计 E_0 与杂质原子的关系.

1. 对修正项中参量的估计

三个参量中 s 接近一,其变化对结果影响很小. $E_0 = H_0 + 3H_1$ 为甲烷模型电子基态能量,对一般浅能级杂质,它应高于导带底(否则 ψ_0 即为稳定态,不是浅能级了). 随杂质原子变化, E_0 变化的数量级为十分之 n 个电子伏特,由 Si 中 In 形成深能级看来,它离导带底不很远(相对于原子改变单位电荷后其上电子库仑能的变化). 如果采用 M \ddot{u} lliken 近似(由于 ψ_0 与 ψ_2 重叠很大,所以比较准确), $E_1 = \frac{1}{2} (\bar{E}_1 + E_0)$ 其中 $\bar{E}_1 = \int \psi_2 H \psi_2 d\mathbf{r}$, 若取 $H' = H + \frac{e^2}{r}$, 则 $\int \psi_2 H' \psi_2 d\mathbf{r}$ 相当于导带底能量,因而 E_1 低于导带底很多(约为 $\frac{1}{2} \frac{e^2}{a}$, a 为原子轨道半径,也即差不多是原子电离能与电子亲和势之差的一半). 由于 E_0 接近导带底, E_1 比导带底低很多. 不同杂质不会引起 E_1 定性的改变(因为 \bar{E}_1 基本上不变).

2. 基态能量与波函数

若取 $x = \frac{E}{E_g}; x_1 = \frac{E_1}{E_g}; x_0 = \frac{E_0}{E_g}; x_a = \frac{E_a}{E_g}$, 而 E 由导带底算起,则(11)写成

$$\nu^2 \frac{x_0 - x}{(x_1 - x)^2} = \sum_a \frac{u_a}{x_a - x} \quad (14)$$

其中 $u_a = \pi a_0^3 |\varphi_a(0)|^2$, $\nu^2 = \frac{\pi a_0^3}{\Omega s^2} > 10^2$ (取 $a_0 > 10 \text{ \AA}$, $\Omega \sim 10 \text{ \AA}$). ν^2 很大是由于用来进行组合的两个波函数扩展范围相差很远,即使进一步考虑次近邻修正,情况也不会有多大改变. 但由于 x_1 很大 (E_g 很小),电离能还能有较大的修正.

当 E_0 高于导带底时, $|x_0| |x_1| \gg x$, 略去激发态贡献, 则 $E - E_g = -\frac{1}{\nu^2} \frac{E_1^2}{E_0}$, 而 $F(0) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2}$ 及 $\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2 = \left(\frac{E_1}{E_0}\right)^2 \frac{1}{\nu} \ll 1$. 由于 x_1 很大, x 可以偏离 1 较远, 但 $F(\mathbf{r})$ 与 $1s$ 态波函数几乎相同, 即电子波函数主要只在杂质及其近邻键上发生畸变. 随着 E_0 下降, $|E - E_g|$ 增加, $\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2$ 也加大.

当 E_0 接近导带底后, $|E_0 - E| \ll |E_1 - E|$, 电离能及 $\frac{\alpha}{\beta}$ 都突然加大, 此时即形成深能级. 到 $E_0 < E_g$ 后, (14)的解 $E \approx E_0$, 即基本上取甲烷模型分子电离能, 波函数以

ψ_0 为主。由于 E_0 变化数量级比 E_g 大很多, 向深能级的过渡是比较突然的。Kaus^[12] 曾计算了一个简单模型(在某一半径为 r_s 之球内, 势场取库仑作用 $-\frac{e^2}{r}$, 而动能项中 m 取电子真正质量; 在球外分别取 $-\frac{e^2}{Kr}$ 及 m^* , 讨论电离能, 波函数与 r_s 的关系), 得到了与上述类似的结果。

总之杂质电离能与波函数, 基本上取决于 E_0 与导带底的相对位置, 随 E_0 下降逼近导带底, 电离能加大, 波函数缩小, 最后形成深能级。

3. E_0 与杂质原子性质的关系

在甲烷分子模型中, 不同原子可以通过下列因素影响 E_0 :

1) 由于键长基本不变, 原子共价半径的变化就引起键内两原子价态波函数间重迭的改变。

2) 自由原子价轨道电离能的不同, 反映了杂质原子附近势场的情况。

3) 成键方式, 特别轨道杂化方式变化。

估计前面两个因素对 H_0 (即 E_0) 的影响, 我们由键上两个原子的价态波函数 ψ_h 及 ψ_i 出发(一般为 sp^3 杂化轨道), 组成键轨道:

$$\psi = \frac{1}{(1 + 2ps' + p^2)^{1/2}} (\psi_h + p\psi_i), \quad s' = \int \psi_i \psi_h d\mathbf{r},$$

其能量

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{H_h + 2pH_{hi} + H_i p^2}{1 + 2ps' + p^2},$$

$$H_h = \int \psi_h H \psi_h d\mathbf{r}, \quad H_{hi} = \int \psi_h H \psi_i d\mathbf{r}.$$

由键能极小定出:

$$p = \frac{(H_h - H_i) \pm \sqrt{(H_h - H_i)^2 - 4(s'H_i - H_{hi})(H_{hi} - s'H_h)}}{2(s'H_i - H_{hi})}.$$

采用 Mulliken 近似及考虑到 $H_i < H_h < 0$, 则

$$p = \frac{-1 - \sqrt{1 - s'^2}}{s'}.$$

对施主应采用反键轨道(与成键轨道正交):

$$\psi' = \frac{1}{[(1 + 2ps' + p^2)(1 - s'^2)]^{1/2}} [(p + s')\psi_h - (1 + ps')\psi_i],$$

在表(3)中, 我们计算了不同 s' 及自由原子电离能时成键与反键轨道能量, 其中

$$\bar{e} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{H_h} = \frac{1}{1 + 2ps' + p^2} [(1 + ps') + p(s' + p)h],$$

$$\bar{e}' = \frac{\langle \psi' | H | \psi' \rangle}{H_h'} = \frac{1}{(1 + 2ps' + p^2)(1 - s'^2)} \{ [(p + s')^2 - s'(p + s')(1 + ps')] + [(1 + ps')^2 - s'(p + s')(1 + ps')] h' \},$$

而 $h = \frac{H_i}{H_h}$, $h' = \frac{H_i'}{H_h'}$. 采用自洽场近似, 由于反键电子在某一键上机率很小(对浅能级

杂质,非局域运动占主要部分), $H_h H_i$ 只包含其它七个成键电子的库仑作用, $H'_h H'_i$ 应考虑八个成键电子.

表 3

e	$h \backslash s'$	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
	2.0	2.05	2.06	2.18	2.02	2.12	2.18
	1.5	1.54	1.55	1.62	1.51	1.56	1.59
	1.1	1.12	1.13	1.18	1.08	1.11	1.11
\bar{e}	$h' \backslash s'$	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
	2.0	1.00	1.00	0.96	0.89	0.87	0.80
	1.5	1.02	1.01	0.96	0.93	0.92	0.86
	1.1	1.02	1.02	0.99	0.96	1.00	0.98

表 3 表明,随 s' 加大 e 出现一极大,在其后由于离子实的排斥作用,不会再有明显的上升,极值附近的键长即相应于二成键原子共价半径之和(这儿假定了 h 不随 s' 变化,实际上由于排斥作用, s' 愈大 h' 下降,因而极值在表 3 所示之 0.4 以前).此外当 h 减小时, e 迅速下降,但 \bar{e} 随 s' 加大而下降,随 h' 减小而上升,但变化较小.

因而对施主,杂质原子影响较小,随原子主量子数增加,共价半径(因而 s') 加大而 h' 减小.但由于此时 H'_i 应该取成 Ge 或 Si 的电子亲和势,比较小; H'_i 为杂质原子电离能变化很大,所以 h' 变化起主要作用,使 H_0 (因而 E_0) 下降引起电离能增加.显然,单独考虑原子共价半径的变化,是不能说明电离能变化趋势的.

在简单能带结构下,对受主的讨论与前面类似,只是 ψ_0 应换成甲烷模型中由成键轨道组成属于 T_1 表示状态中一个空穴的波函数, E_0 应由成键轨道能量决定.因而杂质原子变化影响较大,随原子主量子数增加,不论 s' 或 h 变化的趋势都是使 e 减小,但 $H_h < 0$, 因而使 E_0 上升. In 在 Si 中相应的 E_0 已接近价带顶,形成深能级.

由原子共价半径及自由原子电离能来看, Sb 原子都无反常之处,电离能的下降(E_0 加大)及其后 Bi 的电离能相对于 Sb 又上升表明可能是成键情况有所改变,例如由于原子半径过大,可能有部分其它原子轨道参与杂化,降低成键轨道能量从而抬高了反键轨道之 E_0 . 但由于 $\frac{\alpha}{\beta}$ 很小, ψ_0 的性质很难由实验判断.

三、谷轨道分裂

对 Ge 和 Si, 导带极值分别在 [111] 方向布里渊区边界及 [100] 方向上,这时甲烷模型所决定的 ψ_0 不变,只是 ψ_1 应由各极值附近的 Bloch 波展开^[1]:

$$\psi_{kj} = \frac{1}{\sqrt{4N}} \sum_{xi} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} c_{ij} \psi_{xi}, \quad j \text{ 为导带极值标号,}$$

$$\psi = \alpha \psi_0 + \beta \sum_{j\mathbf{k}} \alpha_j A_j(\mathbf{k}) \psi_{kj},$$

其中 $A_j(\mathbf{k})$ 只在第 j 个导带极值附近才不为零. 由

$$\begin{aligned}\int \psi_0 \psi_{\mathbf{k}_j} d\mathbf{r} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{xi} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{x}} c_{ij} \int \psi_0 \psi_{xi} d\mathbf{r} \right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} s_j, \\ \int \psi_0 H \psi_{\mathbf{k}_j} d\mathbf{r} &= \frac{1}{\sqrt{4N}} \sum_{xi} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{x}} c_{ij} \int \psi_0 H \psi_{xi} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} s_j H_j,\end{aligned}$$

则有

$$\alpha(E_0 - E) + \beta \sum_{\mathbf{k}_j} A_j(\mathbf{k}) \alpha_j \frac{s_j}{\sqrt{N}} (H_j - E), \quad (15)$$

$$\frac{\alpha}{\sqrt{N}} s_j (H_j - E) + \beta \sum_{\mathbf{k}'_{j'}} \alpha_{j'} A_{j'}(\mathbf{k}') \{ \langle \mathbf{k}_j | H | \mathbf{k}'_{j'} \rangle - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{jj'} E \} = 0, \quad (15)'$$

引入 $F_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} A_j(\mathbf{k})$, $F_j(0) = F(0)$,

(15)变为

$$\alpha(E_0 - E) + \beta \sqrt{\Omega} \sum_j s_j (H_j - E) \alpha_j F(0) = 0,$$

$$\alpha \sqrt{\Omega} \delta(\mathbf{r}) s_j (H_j - E) + \beta \alpha_j \left[E_j(-i\nabla) - \frac{e^2}{Kr} - E \right] F_j(\mathbf{r}) = 0,$$

其中 $E_j(-i\nabla) = -\frac{1}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} - \frac{1}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} \right)$, 考虑到不同导带极值在立方点群操作下等价, 而 H 及 ψ_0 在操作下也不变, $H_j s_j$ 实际上与 j 无关. 消去 $\frac{\alpha}{\beta}$ 后, 令 $s_j = s$, $H_j = E_1$, 则(15)可写成 n 维矢量形式:

$$\overrightarrow{(H_{ef} - EI)} \overrightarrow{\alpha F(\mathbf{r})} = s^2 \Omega \frac{(E_1 - E)^2}{E_0 - E} \delta(\mathbf{r}) \overrightarrow{B} \overrightarrow{\alpha F(\mathbf{r})}, \quad (16)$$

其中 $(H_{ef})_{ij} = \left[E_j(-i\nabla) - \frac{e^2}{Kr} \right] \delta_{ij}$,

$$B_{ij} = 1, \quad I_{ij} = \delta_{ij}.$$

由群表示论, 属于立方点群不可约表示 E 或 T_1 的解在 $\mathbf{r} = 0$ 处为零, 因而结果与有效质量近似一致, 属于不可约表示 A_1 的解 $\alpha_j = \frac{1}{\sqrt{n}}$, 波函数为

$$\overrightarrow{\alpha F(\mathbf{r})} = s^2 \Omega \frac{(E_1 - E)^2}{E_0 - E} \sum_a \frac{\overrightarrow{\varphi}_a(\mathbf{r})}{e_a} [\overrightarrow{\varphi}_a(0) \cdot \overrightarrow{\alpha F(0)}], \quad (17)$$

其中 $\overrightarrow{(H_{ef} - E_a I)} \overrightarrow{\varphi}_a(\mathbf{r}) = 0$, $e_a = E_a - E$,

$\overrightarrow{\varphi}_a(\mathbf{r})$ 属于 A_1 表示, $\varphi_{aj}(0) = \varphi_a(0)$,

在(17)中取 $\mathbf{r} = 0$, 就得到久期方程:

$$n \Omega s^2 \frac{(E_1 - E)^2}{E_0 - E} \sum_a \frac{|\varphi_a(0)|^2}{E_a - E} = 1, \quad (18)$$

对 Ge 中浅能级杂质, 略去激发态贡献, 各谷上 $1s$ 态电子轨道半径 ab 及电离能可由变分法定出^[1]. 四个 $1s$ 波函数重新组合, 基态为

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \sum \psi_{1si},$$

电离能 $E = E_g - \frac{n\Omega s^2 E_1^2}{\pi a^2 b E_0}$. 其它组合出的三个态属于 T_1 表示, 电离能取 E_g . 最近低温霍耳效应及红外吸收都证实了上述分裂, 测出分裂宽度^[9,10]也很接近 $E_{\text{观测}} - E_g$.

当加一慢变外场后, 甲烷型波函数受影响较小, 讨论与以前相同, 但导带各谷不再等价, 因而能级分裂改变. 若略去激发态贡献, 则(16)中能量算符可写成矩阵:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 - \Delta_{11} & -\Delta_{12} & -\Delta_{13} & -\Delta_{14} \\ -\Delta_{21} & \epsilon_2 - \Delta_{22} & -\Delta_{23} & -\Delta_{24} \\ -\Delta_{31} & -\Delta_{32} & \epsilon_3 - \Delta_{33} & -\Delta_{34} \\ -\Delta_{41} & -\Delta_{42} & -\Delta_{43} & \epsilon_4 - \Delta_{44} \end{pmatrix},$$

其中 φ_j 与 ϵ_j 分别为在外场下由导带第 j 个极值附近 Bloch 波所组成杂质基态波函数与能量,

$$-\Delta_{ij} = -\Omega s^2 \frac{E_1^2}{E_0} \varphi_i(0) \varphi_j(0),$$

用到压阻效应中, 采用畸变势模型, φ_j 基本不变, 因而 $-\Delta_{ij} = -\Delta = \frac{E_{\text{观测}} - E_g}{4}$, 我们就得到了 Price 的结果^[12].

四、电子自旋共振的超精细分裂

前面讨论指出, 对 PA, 等施主杂质, E_0 离导带底较远(相对于 E_g), 杂质原子在中心附近的作用虽然引起电离能的修正, 但对波函数却影响很小, 因为能量修正由 $\frac{E_1^2}{E_0} \frac{\Omega}{\pi a_0^3}$ 决

表 4 杂质原子上超精细分裂值

	Si	Ge
施主	$ \psi(0) ^2 \times 10^{24} \text{cm}^{-3}$	$ \psi(0) ^2 \times 10^{24} \text{cm}^{-3}$
P	0.44	0.21
As	1.80	0.87
Sb	1.20	

定, 而 $\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2$ 却由 $\left(\frac{E_1}{E_0}\right)^2 \frac{\Omega}{\pi a_0^3}$ 决定. 最近用双共振方法^[8] 测量在其它格点上 Si^{29} 所引起束缚电子(As 上)自旋共振的超精细分裂, 发现在较远格点上($\langle 444 \rangle$ 等)实验结果与有效质量近似计算值一致. 在近邻点上($\langle 111 \rangle \langle 220 \rangle$ 等), 由于各谷上波函数的相互干涉, 有效质量波函数的模很小, 如果甲烷波函数成分较大的话, 这些格点

还是应引起较强的吸收线的, 但实际上却没有, 因而即使在杂质原子上(至少在数量级上), 仍近似有

$$|\psi(0)|^2 = 6 |F(0)|^2 |\varphi_j(0)|^2 = \frac{6}{\pi a^2 b} \eta, \quad (19)$$

Kohn 用了(19)并选取由 Si^{29} 引起核磁共振弛豫实验定出之 $\eta = 186$, 计算 $|\psi(0)|^2 \times 10^{24} \sim 0.04$, 比实际至少小十倍以上. 看来问题在于 η 的选择上. 在杂质原子进入晶体后, 由紧束缚法观点来看, 电子在杂质附近的行为主要取决于杂质原子价态波函数, 因而即使在

前面引入的 ψ_1 中, 我們也应该在杂质格点上用杂质价态波函数来组合成 Bloch 波。做粗略估计时, s 态原子波函数近似取成 $|\varphi(0)|^2 \sim \frac{1}{a^3}$, 其中 a 反比于参与运动的电子在此原子上所感受到的有效电荷 z^* 。对 Si 原子, z^* 完全由成键电子屏蔽原子核电荷不完全所引起, 而对杂质原子却还多一正电荷。由 Slater 提出的选取屏蔽常数的规则来看, 在杂质原子上 a 比在 Si 上减小一倍以上是合理的 (仔细计算需要知道杂质原子的成键情况), 因而使 η 大大加大。如果认为 Sb 在与 Si 成键时, 杂化方式并非纯 sp^3 , 而混入部分小半径的轨道, 此外主量子数愈大, 外层电子屏蔽愈差, 那就可以理解为什么 Sb 电离能修正比 P 小很多 (见表 1), 但 $|\psi_1(0)|^2$ 却大出三倍以上。

在 Bloch 波中引入杂质原子波函数后, § 2 中计算应加以修正。若仍取 ψ_k 表示理想 Si 晶格中的 Bloch 波, 而取 ψ_s 为杂质原子与 Si 原子价态波函数之差, 则相应地

$$\psi_1 = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) \left[\psi_k + \frac{f}{\sqrt{4N}} \psi_s \right], \quad f \sim 1,$$

取 $\psi = \alpha\psi_0 + \beta\psi_1$ 进行变分, 则有

$$\alpha \{ \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle - E \} + \beta \left\{ \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) [\langle \psi_0 | H - E | \psi_k \rangle + f \langle \psi_0 | H - E | \psi_s \rangle / \sqrt{4N}] \right\} = 0, \quad (20)$$

$$\alpha \{ \langle \psi_k | H | \psi_0 \rangle - E \langle \psi_k | \psi_0 \rangle \} + \beta \left\{ \sum_{\mathbf{k}'} A(\mathbf{k}') \langle \psi_k | H - E | \psi_{k'} \rangle + \frac{f}{\sqrt{4N}} \sum_{\mathbf{k}'} A(\mathbf{k}') \langle \psi_k | H - E | \psi_s \rangle \right\} = 0. \quad (20')$$

类似的引入 $F(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, 对 ψ_k 采用有效质量近似, 在消去 α 后, (20)' 变为

$$\left[-\frac{1}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{Kr} - E \right] F(\mathbf{r}) = \Omega F(0) \delta(\mathbf{r}) \times \left\{ \frac{s(E_1 - E)}{E_0 - E} \left[s(E_1 - E) + \frac{s_{s0}(E_{s0} - E)}{2} \right] - \frac{fs_{cs}(E_{cs} - E)}{2} \right\}, \quad (21)$$

其中 s, E_1, E_0 仍与原来定义相同, $s_{s0}, s_{s0}E_{s0}; s_{cs}, s_{cs}E_{cs}$ 分别为 ψ_0 与 ψ_s 及 ψ_2 与 ψ_s 间重迭积分与能量矩阵元。显然 $\langle \psi_s | H | \psi_s \rangle > \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$, 因而 E_{s0} 高于 E_0 , 但 $E_1 < E$, 因而 E_{s0} 引入相当于使 E_1 绝对值变小些, 但不会有定性改变。同样

$$E_{cs} = \frac{1}{2} (\bar{E}_1 + \langle \psi_s | H | \psi_s \rangle),$$

高于 E_1 , 它也使方程右边系数改变一些。因而引入 ψ_s 后, 总的修正是使 E_1 抬高一些, 但不影响以前讨论的结果, 即杂质主要性质取决于 E_0 与导带底的关系。

对深能级杂质, 甲烷模型部分比重很大, 因而可以由它出发作定性讨论 (定量计算必须估计周围键的极化)。在文献 [13] 中研究了 Ni 在 Ge 中的超精细分裂, 用 As 来控制补偿, 发现 Ni^- 具有自旋 $\frac{1}{2}$, 而 Ni^- 电子总自旋为零。Ni 原子的电子组态为 $3d^8 4s^2$, 在 Ge

中有两个受主能级,分别距离价带及导带 0.22 0.30 eV. 采用甲烷模形,成键轨道所组成的四个能级分为单态及三重简并态,能量分别为 $E_1 = H_0 + 3H_1$, $E_2 = H_0 - H_1$. 二者谁在下面取决于 H_1 的符号. 文献[13]中认为 Ni^- 具有 $\frac{1}{2}$ 自旋是由成键轨道上空穴与 $3d^8$ (自旋为 1) 合成,但 Ni^{2-} 自旋为零却没法说明,因为再加一个电子取消了空穴按上述机构自旋应为 1. 从实验上观测到的 Jahn-Teller 效应来看, Ni^- 空穴态是简并的,即单态在下面 $H_1 < 1$. 但是再加一个电子后,由于电子间增加的库仑作用能超过原子核未被屏蔽电荷的作用,使得 $H_1 > 0$, 从而三重态转到下面. 特别如果由于再加入电子后引起能量的升高,使两个电子进入原子 d 轨道,这就使电子所受的屏蔽更加完全,使三重简并态更稳定. 这样,键上六个电子填满三重态,而 d 轨道也被填满,才有可能形成自旋为零的状态.

由整个讨论我们看到,虽然由杂质原子成键出发,考虑到键间相互作用,我们对杂质状态能有较全面的了解. 但真要做定量计算(例如确定 E_0 与导带底的相对位置),就牵涉到固体中化学键的特性,正如文献[4]中所指出,目前对此还了解很少.

参 考 文 献

- [1] Kohn, W., Solid State Physics, Vol. 5 (1957), P 258.
- [2] Fan, H. Y., Fisher, P., J. Phys. Chem. Solids, 8 (1959), 270. Burstein, B., et. al., J. Phys. Chem. Solids, 1 (1956), 65.
- [3] Kittel, C., Mitchell, A. H., Phys. Rev. 96 (1954), 1488. Kohn, W., Luttinger, J., Phys. Rev., 97 (1955), 883, 1724; Phys. Rev., 98 (1955), 915.
- [4] 霍裕平等, 物理学报, 18 (1962), 609.
- [5] Schulman, R. G., J. Phys. Chem. Solids, 2 (1957), 115.
- [6] Weinreich, G., J. Phys. Chem. Solids, 8 (1959), 216.
- [7] Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond (3-Ed) (1959).
- [8] Fehér, G., Phys. Rev., 114 (1959), 1219; J. Phys. Chem. Solids, 8 (1959), 486.
- [9] Long, D., Myers, J., Phys. Rev., 115 (1959), 1107, 1119.
- [10] Weinreich, G., Phys. Rev., Letters, 2 (1959), 96; 3 (1959), 244.
- [11] Fritzsche, H., Phys. Rev., 115 (1959), 336; 120 (1960), 1120.
- [12] Price, P. J., Phys. Rev., 104 (1956), 1223.
- [13] Ludwig, G. W., Woodburg, H. H., Phys. Rev., 113 (1959), 1014.

THE SHALLOW IMPURITY STATES IN SEMICONDUCTORS

HO YU-PING

ABSTRACT

In accordance with the bond formation of impurity atoms in semiconductors, a wave function of the local molecular type was admixed into the band function. We obtained an effective mass-equation with an additional term of the δ function type. In the case of simple band structure, the influence of atomic character on the ionization energy, and the relation between the shallow and the deep levels were discussed. Further more, we analyzed the valley-orbit splitting caused by the existance of several equivalent minima of conduction band in Ge and Si. Because of the interaction between bonds, the variation of wave function of a shallow level is small, but the correction on the ionization energy may be appreciable. This is in agreement with the hyper-fine structure data of the electron spin resonance.