

# 共价半导体的化学键模型\*

霍裕平 刘志远 陈肖兰

## 摘 要

本文讨论了如何用化学键概念来描述半导体性质，特别是迁移现象。为了方便我们具体针对 III-V 族化合物，通过电子在键间的过渡机率来表述电流，并讨论了电子跃迁的两种机构。最后我们讨论了杂质散射，当把杂质原子对较远和近邻电子的作用区分开后，得到了两种散射机构，相应迁移率部分分别正比于  $T^{3/2}$  及  $T^{-1/2}$ 。

## §1. 引 言

近年来，许多人力图由化学键角度讨论固体的性质；约飞就曾多次强调短程序的重要性<sup>[1]</sup>；Mooser 与 Pearson 等提出了半导体化学键的概念，并用之总结了一些经验规律<sup>[2]</sup>。随着对新材料电磁性质研究的开展，讨论化学键与半导体性质间关系的要求也愈迫切。诚然，能带论在处理一般半导体材料时取得很大成就，但它强调较多的却是周期对称性，材料的具体性能只反映在一些固体本身的参量或具体计算中，因而除了只适用于迁移率较大的半导体外，它也很难讨论半导体性能与组成变化的关系。所谓化学键的概念，实际上是长期来化学上所积累的一些经验总结（以后量子化学曾给了一定的理论基础）。其中主要是：分子具有一定的结构，在许多物质中组成分子的原子主要只和几个相邻的原子作用，从而使得很多化学物理性质可以通过原子本身及与周围近邻的相互作用（成键）至少加以定性的说明。某些材料的一些性质，甚至可以由每个键迭加而成（键迭加法则）。在固体中，不只绝缘体，就是对迁移率较高的半导体的某些性质，看来短程序还是起着决定作用<sup>[1]</sup>。因而如何由短程序或化学键角度出发，来讨论半导体的一些较重要性质，不论对启发如何按照一定要求制备材料，或者讨论新材料的性能都是很重要的。

我们所以强调定性的经验规律，是因为当进一步追下去时，会发现化学键概念本身就是模糊的。例如在较大的分子中，一个原子和周围很多原子都有明显的作用，准确的描述一个键是不可能的，有些（特别  $\pi$  电子系）完全不能用局域观点来说明。而近年来量子化学大量的计算，也都没有什么很好的结果。如果抛去共振论的哲学内容，它的意义也只在给出了一个统一的图象去理解和归纳结构化学的大量规律。在固体中这点更加明显，许多性质中起主要作用的往往是次近邻（例如某些半导体导带极值<sup>[3]</sup>）。而很多固体电子现象根本不能由局域观点出发（金属中超导现象）。此外，使我们不能完全放弃长程序更重要的原因在于所谓趋向平衡问题。这是宏观体系所特有的性质，最近许多工作<sup>[4]</sup>表明，只有当体系的能谱是连续时，平衡才有可能出现，因而是大量微观粒子集体作用的结果。孤立出一个化学键及其近邻作用（因而只可能得到分立的能级）是不可能得到的。例如，

\* 1961 年 10 月 9 日收到，1962 年 9 月 20 日收到修改稿。

即使在电子迁移率很小的氧化镍中,电子确实接近于在离子間跳跃,要得到有限的电流,也必須引入声子。

由化学键角度出发,Губанов、Welker 等<sup>[5]</sup>对半导体迁移率的规律曾作过一些粗糙的分析,但至目前止,尚未有详细的工作。本文主要目的在于以 III-V 族化合物为例,分析共价半导体中的化学键结构,并进一步讨论如何通过电子在键間跃迁的图象来描述电流,作为特例,我們計算了杂质散射的两种机构。基于前面看法,本文只试图把可以短程序化的性质用短程序图象表示出来,针对具体问题保留必要的集体作用。在 III-V 族化合物中,自由程很长, Bloch 波接近稳定态,电子在键間的过渡实际上是所有电子的平均效果,因而一些表征电子公有化运动的参量(有效质量)也必然出现。所得结果也可用于迁移率很小的材料,此外还可看到一个优点,即由于局域化的结果,一些相互作用的近似处理就较易考虑。当把电子固定在某一键上后,导带与价带作用主要反映在此键上成键电子的影响,而杂质原子散射效果也可按远近分别考虑。

## § 2. III-V 族半导体的化学键结构

Mooser 和 Pearson<sup>[2]</sup>指出,在半导体中起主要作用的是共价键( $\sigma$  键),其中至少阴离子价壳层的  $s, p$  轨道应被填满。在 III-V 族材料中,每个原子都与周围四个近邻以  $sp^3$  杂化轨道成键,构成閃鋅矿结构。V 族原子交给 III 族原子一个价电子,但由于负电性差,成键电子云偏向 V 族(混入一定离子键成分),使原子所带平均电荷  $z^*$  很小(一般约为 0.2 左右)。随 V 族原子主量子数减小(因而负电性愈强),  $z^*$  下降最后成负值<sup>[6]</sup>。

在饱和的共价晶体中,把电子近似看成一对对局域在键上,是与能带論中价带被填满相一致的(总波函数差一么正变换)。一般情况,键間相互作用比键內原子作用弱,因而对每个键的讨论,可近似地搬用量子化学中处理双原子分子的概念与方法(最近在由键轨道出发计算能带方面有不少工作<sup>[12]</sup>)。由原子价态波函数  $\psi_A(\mathbf{r}), \psi_B(\mathbf{r})$  出发, AB 键上两个成键电子的波函数可近似写成

$$\psi_{AB}(12) = \alpha_1\psi_B(1)\psi_B(2) + \alpha_3\psi_A(1)\psi_A(2) + \alpha_2\{\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)\}.$$

显然,  $\alpha_1(\alpha_3)$  描述两个电子集中在 B(A) 原子上的离子键成分,  $\alpha_2$  为共价键成分(Heitler-London 键)。用  $sp^3$  杂化轨道

$$\psi_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\psi_{A_s}(\mathbf{r}_A) + \sqrt{3}\psi_{A_p\vec{AB}}(\mathbf{r}_A)].$$

其中  $\mathbf{r}_A$  为电子到 A 原子核矢径,  $\psi_{A_p\vec{AB}}$  为 A 原子沿  $\vec{AB}$  方向之  $p$  轨道。原则上  $\alpha_1, \alpha_2$  和  $\alpha_3$

表 1

化合物	$z^*$	电子有效质量
GaSb		0.047
GaAs	0.18	0.072
InSb	0.13	0.013
InAs	0.22	0.03
InP	0.29	0.073
AlSb		0.2

可通过对晶体结合能求极小得到,但这过于复杂。在 III-V 族化合物中,由于  $z^*$  很小(见表 1),若 B 为 V 族原子,可近似取  $\alpha_3 = 0$ , 这样即可由  $z^*$  定出  $\alpha_1$  及  $\alpha_2$ 。  $z^*$  可以由晶格红外吸收测出,但为了能与我們所用波函数相联系,必須考虑其定义。通常有两种定义,一为由  $\mathbf{p} = b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}$  出发,认为  $z^*$  只与  $b_{21}$  有关(用[7]的符号),另一直接由  $\mathbf{p} = \frac{z^*e}{v}\mathbf{w}$  出发,我們应取前者(即表 1 所列)。若认为原子波函数随原子核一起振

动, 则  $z^*$  只取决于电子取  $\psi_B$  之机率而不必考虑波函数由外场所引起的极化,

$$2\alpha_1^2 + 2\alpha_2^2(1 + s^2) = \frac{5 - z^*}{4},$$

与归一化条件

$$\alpha_1^2 + 2\alpha_2^2(1 + s^2) + 4\alpha_1\alpha_2s = 1$$

联立, 消去  $\alpha_2$  有

$$[2(1 + s^2) + 32s^2]\alpha_1^4 - [(1 + s^2)(1 - z^*) + 20s^2]\alpha_1^2 + \frac{(1 + s^2)(1 - z^*)^2}{8} = 0$$

其中  $s = \int \psi_A(1)\psi_B(1)d\mathbf{r}_1$  为键内重叠积分, 当  $z^*$  较小而  $s$  也不太大时 ( $s \sim 0.3$ ),  $\alpha_1$  变化不大, 约在 0.2 附近.

在  $n$  型材料中, 电子稳定状态接近 Bloch 波, 我们可以把它看成在反键轨道上迅速运动的电子, 由于在一个键上平均几率很小 (停留“时间”很短), 不引起周围晶格极化, 对成键电子的作用也可忽略, 但必须考虑每个键上成键电子对它的影响. 在略去载流子间相互作用后, 作为载流子的电子, 我们看成是整个晶体在某一键上具有三个电子的元激发, 其波函数应为

$$|AB\rangle = \psi_{AB}(123) \prod_{CD \neq AB} \psi_{CD}(ij),$$

这是  $4N + 1$  个电子座标的函数 ( $N$  为元胞个数). 通过电子在键间跃迁, 形成载流子的运动. 考虑自旋后, 在一个键上具有三个电子的波函数可写成

$$\begin{aligned} \psi_{AB}(123) = \frac{1}{3} \left\{ \psi_{AB}(12, 3) \begin{vmatrix} \alpha_1\alpha_2 \\ \beta_1\beta_2 \end{vmatrix} \alpha_3 - \psi_{AB}(13, 2) \begin{vmatrix} \alpha_1\alpha_3 \\ \beta_1\beta_3 \end{vmatrix} \alpha_2 - \right. \\ \left. - \psi_{AB}(32, 1) \begin{vmatrix} \alpha_3\alpha_2 \\ \beta_3\beta_2 \end{vmatrix} \alpha_1 \right\}, \end{aligned}$$

其中  $\alpha_i\beta_i$  为第  $i$  个电子的自旋波函数, 而

$$\begin{aligned} \psi_{AB}(12, 3) = x_1\psi_B(1)\psi_B(2)\psi_A(3) + x_2\psi_A(1)\psi_A(2)\psi_B(3) + \\ + \{\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)\}\{x_3\psi_B(3) + x_4\psi_A(3)\} \end{aligned}$$

表示 1 和 2 电子在成键轨道, 第三电子在反键轨道上,  $x_1(x_2)$  为成键电子在  $B(A)$  上的离子键成分, 电子 3 由于 Pauli 原理被迫处于  $A(B)$  上, 当成键电子为共价键成分时, 另一电子可在  $B$  上, ( $x_3$ ) 也可在  $A$  上 ( $x_4$ ). 由于反键电子影响很小, 可取  $x_2 = 0$ ,

$$x_1: \frac{1}{\sqrt{1 + 2xs + x^2}} x_3 = \alpha_1: \alpha_2$$

其中  $x = \frac{x_1}{x_3}$ .  $x$  可直接由变分法求出 (取  $E = \int \psi_{AB}(123)H\psi_{AB}(123)$  极小). 在 Hartree- $\Phi_{OK}$  近似下,  $H = H_1 + H_2 + H_3$ , 而在可能情况下第三电子应更多处于  $B$  原子上, 使得  $x$  较小, 略去  $x^2$  及  $xs$  项 (相对于 1) 有

$$E = \frac{e_2x^2 + e_1x + e_0}{n_2x^2 + n_1x + n_0},$$

其中:  $e_2 = \alpha_2^2[2H_B + 2H_A(2 - s^2) - 4H_{AB}s]$ ;

$$e_1 = 2\alpha_2(\alpha_1 - \alpha_2)[2H_{As} + 2H_{Bs} - 2H_{AB}(3s^2 - 1)];$$

$$e_0 = (\alpha_1 - \alpha_2)^2[2H_B(2 - s^2) + 2H_A - 4H_{AB}s];$$

$$\begin{aligned} n_2 &= 6\alpha_2^2(1-s^2); \\ n_1 &= 12\alpha_2(\alpha_1-\alpha_2)(1-s^2); \\ n_0 &= 6(\alpha_1-\alpha_2)^2(1-s^2); \\ H_B &= \int \psi_B(1)H_1\psi_B(1)d\mathbf{r}_1; H_{AB} = \int \psi_A(1)H_1\psi_B(1)d\mathbf{r}_1, \end{aligned}$$

由  $\frac{dE}{dx} = 0$  得到

$$(n_1e_2 - n_2e_1)x^2 + 2(n_0e_2 - n_2e_0)x + (n_0e_1 - n_1e_0) = 0.$$

用 Mülliken 近似后:  $H_{AB} = \frac{s}{2}(H_A + H_B)$ , 得到绝对值较小的解:  $x = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_2} \frac{s}{4}$  ( $x \sim s$ ,  $x^2$  及  $xs$  相对于 1 很小, 这与起始假设相一致). 这样做只适用于键间相互作用不太强的情况, 否则不能只对一个键变分. 更可靠的方法是通过导带电子自旋共振的超精细结构或核磁共振弛豫的数据结合  $x^*$  直接定  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  及  $x$ . 由于没有实验数据, 同时和组成成分的关系也不明显, 我们就不再仔细讨论.

经过一系列简化, 上述化学键模型只能反映材料定性的特点, 它包括两个参量即与负电性差有关的  $x^*$ , 及决定成键强弱的  $s$ . 对于其它半导体, 我们也可做类似讨论.

### §3. 电子的跃迁机率

上述载流子元激发可以是稳定的(过渡族金属氧化物), 也可以是不稳定的(Ge, Si 或 III-V 族化合物中), 只要电场很弱不引起击穿现象, 总可以由电子在键间过渡的角度来描述电子的运动. 在二次量子化表象中,  $a_i^+(\mathbf{x})a_i(\mathbf{x})$  为元激发的产生与消灭算符, 它满足 Fermi 交换关系. 其中  $\mathbf{x}$  为元胞位矢;  $i$  取 1 到 4, 为一元胞中四个键的标号. 若  $H_i$  为一个元激发相应的能量算符(它也应包括  $4N + 1$  个电子坐标), 则略去载流子间的相互作用后, 有

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{x}, i, i'} a_i^+(\mathbf{x}) \langle i\mathbf{x} | H_i | i'\mathbf{x}' \rangle a_{i'}(\mathbf{x}'), \\ N &= \sum_{\mathbf{x}, i} a_i^+(\mathbf{x}) a_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{x} \sum_i a_i^+(\mathbf{x}) a_i(\mathbf{x}). \end{aligned}$$

$\Omega$  为元胞体积, 而电子密度算符为

$$\rho(x) = \frac{1}{\Omega} \sum_i a_i^+(x) a_i(x).$$

类似 Richardson<sup>[8]</sup> 在 Wannier 表象中的做法, 在海森堡绘景 (Heisenberg picture) 中利用运动方程

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} a_i(\mathbf{x}) &= [a_i(\mathbf{x}), H] \\ &= \sum_{\mathbf{x}', i'} \langle i\mathbf{x} | H_i | i'\mathbf{x}' \rangle a_{i'}(\mathbf{x}'), \quad \text{取单位 } \hbar = 1, \end{aligned}$$

得到

$$\begin{aligned} \dot{\rho}(x) &= \frac{1}{\Omega} \sum_i \{ \dot{a}_i^+(x) a_i(x) + a_i^+(x) \dot{a}_i(x) \} \\ &= i \frac{1}{\Omega^2} \int dx' dx'' \sum_{ii'} a_i^+(x'') \langle ix'' | H_i | x'j \rangle a_j(x') \\ &\quad \times \{ \delta(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') - \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \} = -\nabla \mathbf{J}, \end{aligned}$$

而

$$\delta(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') - \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) = -\nabla_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') \int_0^1 d\zeta \delta[\zeta \mathbf{x}'' + (1 - \zeta)\mathbf{x}' - \mathbf{x}],$$

所以

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\mathbf{x}) &= \frac{1}{i} \sum_i \frac{a_i^+(\mathbf{x}'') \langle i\mathbf{x}'' | H_i | \mathbf{x}'_j \rangle a_i(\mathbf{x}') (\mathbf{x}'' - \mathbf{x}')}{x''_i} \\ &\quad \times \int_0^1 d\zeta \delta[\zeta \mathbf{x}'' + (1 - \zeta)\mathbf{x}' - \mathbf{x}]. \end{aligned}$$

注意到对  $\zeta$  的积分只是保证  $\mathbf{x}$  点电流是由所有通过  $\mathbf{x}$  由  $\mathbf{x}'_j \rightarrow \mathbf{x}''_i$  的跃迁所引起(见图 1), 而  $(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}')$  为此过渡所通过的长度, 因而

$$\hat{W}(\mathbf{x}'_j \rightarrow \mathbf{x}''_i) = \frac{1}{i} a_i^+(\mathbf{x}'') \langle \mathbf{x}''_i | H_i | \mathbf{x}'_j \rangle a_i(\mathbf{x}')$$

为单位时间内由  $\mathbf{x}'_j$  化学键上跃迁到  $\mathbf{x}''_i$  上的电子数算符(过渡几率算符). 由于我们所取电子密度是对一个元胞平均的, 只有不同元胞间的过渡才对电流有贡献.

进一步计算过渡几率对统计系综的平均值时, 由于所取元激发不一定稳定, 必须直接由密度矩阵出发. 刘维方程为

$$-i \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\rho H], \quad H = H'_0 + H',$$

$$H' = \sum_i e_i E z_i, \quad H'_0 = H_0 + H_1,$$

其中电场沿  $z$  方向,  $H_0$  为相应准稳定态的能量算符(电子自由程很长时, 则为周期场及自由声子部分),  $H_1$  引起电子在稳定态间跃迁(如杂质散射). 在弱场下对  $H'$  展到一次,

$$\rho = \rho_0 + \rho_1, \quad \rho_0 = e^{\beta(z-H'_0)}, \quad \beta = \frac{1}{KT},$$

$$\rho_1 = e E \rho_0 \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda v_x(-t - i\lambda),$$

其中  $v_x$  为  $x$  方向速度分量算符:

$$v_x(t) = e^{iH'_0 t} v_x e^{-iH'_0 t}.$$

由于  $H_i = H'_0 + H'_i$ , 相应  $\hat{W} = \hat{W}'_0 + \hat{W}'$ , 只取电场一次项,  $T_r \rho \hat{W} = T_r \rho_0 \hat{W}'_0 + T_r \rho_0 \hat{W}' + T_r \rho_1 \hat{W}'_0$ , 其中前二项与过渡方向无关, 对总电流没贡献, 令

$$\hat{W} = (W_{x''_i \rightarrow x''_i} - W_{x''_i \rightarrow x''_j}) \frac{1}{2},$$

则

$$\bar{W} = T_r \rho_1 \hat{W}'_0,$$

利用 Kubo 的结果<sup>[9]</sup>,

$$\bar{W} = -\frac{\beta e E}{2} \int_0^\infty dt T_r [\rho_0 v_x(t) \hat{W}'_0].$$

在许多情况下,  $H_1$  往往很小, 但却不能直接对  $H_1$  展开. 由数学上看, 这是因为在  $v_x(t)$  中只能对  $H_1 t$  展开, 而对  $t$  一直要积分到无穷, 显然不能只取有限项. 物理上产生有限电流是两种相反因素达到平衡的结果, 其一为外场加速电子, 使有序运动增加, 另一为散射破坏有序运动. Van-Hove<sup>[4]</sup> 曾指出, 为了达到平衡, 除了对  $H_0$  及  $H_1$  有一定要求外, 对  $H_1$

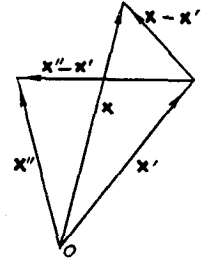


图 1

展开至少要把級数的部分无穷項加起来。用 Feymann 图表示,在  $H_1$  很小时,只要取最低級相联图形所构成所有可能非相联图之和,因而可以采用 Самойлович<sup>[10]</sup> 等人的方法,略去  $\rho_0 W_0'$  中  $H_1$  部分,先对  $v_x(t)$  展开,求平均后部分求和,然后再对  $t$  积分

$$\begin{aligned} T, \rho_1 \hat{W}_0 &= -\frac{\beta e E}{2} \int_0^\infty \left\{ T, \rho_0 v_x \hat{W}_0 + \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \dot{x} \right. \\ &\quad \left. (T, \rho_0 \hat{W}_0 [H_1(t') v_x] H_1(t'')) \right\} dt \\ &= -\frac{\beta e E}{2} \int_0^\infty \langle x''i | H_0 | x'j \rangle \{ \Delta W_0 - \Delta W_2(t) + \dots \} dt \\ &\rightarrow -\frac{\beta e E}{2} \int_0^\infty \Delta W_0 e^{-\frac{\Delta W_2(t)}{\Delta W_0}} dt, \langle x''i | H_0 | x'j \rangle \end{aligned}$$

其中  $H_1(t') = e^{iH_0 t'} H_1 e^{-iH_0 t'}$ , 当  $H_0$  本征态弛予时间很长时 ( $H_1$  很弱),  $\Delta W_2(t) = \Delta W_2 \tau$ , 則

$$\begin{aligned} T, \rho_1 W_0 &= \frac{\beta e E}{2} \langle x''i | H_0 | x'j \rangle \Delta W_0 \tau_0, \\ \tau_0^{-1} &= \frac{\Delta W_2}{\Delta W_0}, \quad \Delta W_0 \text{ 与过渡方向有关.} \end{aligned}$$

一般只有近邻之間的跃迁(由于矩陣元  $\langle x''i | H_0 | x'j \rangle$ ), 在 III-V 族化合物中(并带极值在  $k=0$ ),  $\tau_0$  与  $x''i, x'j$  几乎无关, 电流密度为

$$j(x) = \frac{\beta e E}{2} \left\{ \sum_{\substack{x''i \\ x'j}} \langle x''i | H_0 | x'j \rangle \Delta W_0 \right\} \tau_0,$$

其中求和只限于  $x'' - x'$  通过  $x$ .

适当选取  $H_0$  及  $H_1$ , 上述結果对迁移率很高或很小的材料都适用, 而且不論  $H_1$  性質, 都可引入弛予时间, 然而一般說来,  $\tau_0$  随不同类型过渡而改变.

#### §4. 电子跃迁机构

对 III-V 族半导体, 电子自由程很长, Bloch 波接近稳定态, 因而  $H_0$  取成电子动能, 周期場及自由声子部分,  $H_1$  为对周期場的偏离. 用鍵軌道組成 Bloch 波:

$$|kg\rangle = \frac{1}{\sqrt{4N}} \sum_{xi} e^{ikx} \alpha_{ig} |ix\rangle,$$

$$H_0 |kg\rangle = E_{kg} |kg\rangle, \quad \rho_0 |kg\rangle = f(E_{kg}) |kg\rangle,$$

其中  $g$  取 1 到 4, 大部分 III-V 族材料最低导带极值在  $k=0$ ,  $s$  对称不簡并. 温度較高时取玻茲曼分布, 則在上节中取  $\hat{W}_0 = a_i^\dagger(x'') a_j(x') - a_j(x') a_i(x'')$ ,  $\langle x''i | H_0 | x'j \rangle$

$$\begin{aligned} \Delta W_0 &= T, \rho_0 v_x \{ a_i^\dagger(x'') a_j(x') - a_j^\dagger(x') a_i(x'') \} \frac{1}{2} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{kg} f(E_{kg}) \langle kg | v_x \{ a_i^\dagger(x'') a_j(x') - a_j^\dagger(x') a_i(x'') \} | kg \rangle. \end{aligned}$$

由于  $f(E_{k_x})$  限制,  $k_g$  求和只限于最低导带的极小值附近, 取有效质量近似:

$$\begin{aligned} v_x |k\rangle &= \frac{k_x}{m} |k\rangle, c_{i_1} = 1, (g = 1) \\ \Delta W_0 &= \frac{1}{4N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk f(E_k) k_x [2ik(\mathbf{x}' - \mathbf{x}'')] \\ &= \frac{1}{4N} \frac{\sqrt{\pi}}{(2\pi)^2} i \cos \varphi |\mathbf{x}' - \mathbf{x}''| e^{\frac{\mu}{kT}} (2mkT)^{5/2} \\ &= \frac{V}{4N} i \cos \varphi |\mathbf{x}' - \mathbf{x}''| (2mkT) n, \end{aligned}$$

其中  $\varphi$  为  $\mathbf{x}' - \mathbf{x}''$  与电场方向夹角,  $n = \frac{\sqrt{\pi}}{(2\pi)^2} (2mkT)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}}$  为载流子浓度.

$\Delta W_2$  与散射项  $H_1$  有关, 特别  $\tau_0$  与  $x''ix'j$  关系不大, 因而某一种材料中, 两个键之间电子过渡机率只取决于  $\langle ix''|H_0|x'j\rangle \Delta W_0$ . 由于随键间距离增加,  $\langle x''i|H_0|x'j\rangle$  变化比  $|\mathbf{x}'' - \mathbf{x}'|$  快很多,  $\Delta W_0$  只决定跃迁方向的影响 (沿电场方向占优势) 及与载流子浓度关系, 而跃迁机率值大小, 完全由矩阵元  $\langle x''i|H_0|x'j\rangle$  决定. 对任一  $\langle AB|H_0|CD\rangle$ , 其中  $AB$ 、 $CD$  分别为键上两个原子, 如果略去键间电子的交换作用及成键电子通过交换作用而产生的跃迁, 则只需要考虑某一固定反键电子的过渡:

$$\begin{aligned} |AB\rangle &= \psi_{AB}(12, 3)\psi_{CD}(45), \\ |CD\rangle &= \psi_{AB}(12)\psi_{CD}(45, 3). \end{aligned}$$

$H_0$  也只取与第三电子有关部分. 用前面键轨道波函数, 若  $AC$  为 III 族原子,  $\psi_B(AB)$  为  $B$  原子在  $AB$  键上价轨道:

$$\begin{aligned} \langle AB|H_0|CD\rangle &= (x_1 + x_4)^2 H_{BD} + (x_1 + x_4)(x_2 + x_3)(H_{BC} + H_{AD}) + \\ &\quad + (x_2 + x_3)^2 H_{AC}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{其中 } H_{BD} &= \int \psi_B(AB3) H_{03} \psi_D(CD3) d\mathbf{r}_3 \\ X_1 &= x_1(\alpha_1 + 2\alpha_2 s + \alpha_3 s^2), \quad X_2 = x_2(\alpha_3 + 2\alpha_2 s + \alpha_1 s^2), \\ X_3 &= \frac{X_4}{x} = 2x_3[(\alpha_1 + \alpha_3)s + \alpha_2(1 + s^2)]. \end{aligned}$$

显然这四项可分别看成由  $C$  或  $D$  到  $A$  或  $B$  的过渡.

两个键为最近邻的矩阵元只有两个, 分别以 III 或 V 族原子为接点. 以  $\langle A_1 B_1 | H_0 | B_1 A_2 \rangle$  为例, 除  $(x_1 + x_4)^2 H_{BB}$  外, 其它都与  $s$  成正比, 此外由于轨道杂化方向, 它们比  $sH_B$  要小, 因而相接两个键间电子过渡主要是通过反键电子在相接原子上轨道杂化方向的改变来完成. 显然  $H_{BB}$  主要是  $H_{BB}$  中非球对称项产生, 做粗略估计:

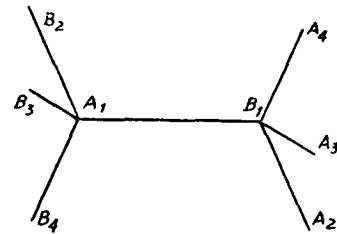


图 2

$$\begin{aligned} H_{03} &= -\frac{\nabla_3^2}{2m} - \sum_{i \neq B_1} \frac{z_i^* e^2}{r_i} - \sum_{A_i} \frac{(z_A - z^*) e^2}{4r_{A_i}} \\ &\quad - \frac{z_B e^2}{r_B} + \int [\psi(12456789)]^2 \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq 3}}^9 \frac{e^2}{r_{i3}} d\mathbf{r}^3, \end{aligned}$$

其中 1, 2, 4, …… 9 为在  $B_1A_1 \cdots B_1A_4$  键上八个成键电子, 第二项中除  $l = A_i$  项外可近似看成球对称(特别  $z^*$  较小), 若键不太强, 第三项与第五项中电子在  $A_i$  上产生的库仑作用近似相抵消, 而第五项成键电子在  $B$  原子上形成一球对称场, 再利用

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} - \frac{L^2}{r^2}, \quad L \text{ 为轨道角动量算符, 可看出实际上只有 } \frac{1}{2m} \frac{L^2}{r^2} -$$

$\sum_{A_i} \frac{z^* e^2}{r_{A_i}}$  起作用. 若  $sp^3$  杂化原子价波函数近似取成

$$\psi_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} f(r) (1 + \sqrt{3} \cos \theta),$$

$\theta$  为电子矢径与键方向夹角,  $f(r)$  取高斯误差函数  $\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha r^2}$ ,  $\alpha$  与共价键半径平方成反比, 则有

$$H_{BB} \approx -\frac{\alpha}{3m} + \frac{z^*}{6} \frac{e^2}{AB}.$$

在 III-V 族一般所取参量范围内, 第二项都要小很多, 因而起主要作用的是动能部分. 它正比于  $\alpha$ , 因而随原子主量子数增加而下降. 这种过渡不论就变化规律或图象上都与通常不同, 它之所以产生, 是因为我们把一个键看成整体, 键内作用比键间要强很多, 因而只要杂化方向改变过渡即完成, 不必考虑在键内电子如何由一个原子到另一原子.

考虑这种机构对电流的贡献, 必须确定元胞的选取方式. 以键为单位有两种选取法

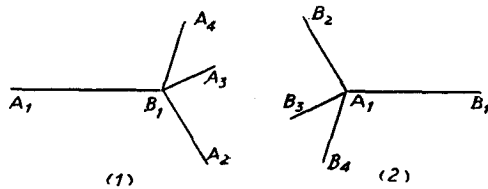


图 3

(见图 3). 因为起始定义电子密度就已对元胞求平均, 元胞内电子过渡对密度改变不起作用, 因而最后电流表达式与元胞选择有关, 取 (1) 图时只出现  $H_{AA}$ , (2) 图只出现  $H_{BB}$ . 显然选择元胞使其内联系最紧密, 即电流表达式中只出现  $|H_{AA}|$ ,  $|H_{BB}|$  中较小的一个.

进一步考虑次近邻时, 就出现大量  $H_{BC}$  型矩阵元, 它们都正比于重迭积分  $s$ , 因而随组成原子平均主量子数增加而增加. 由一个键出发的各种可能跃迁中, 只有六个  $H_{BB}$  型矩阵元(实际只有三个对电流有贡献), 但却有 74 个  $H_{BC}$  型矩阵元, 其中  $BC$  基本上取键长. 因而第二种机构(次近邻间的跃迁)可能起主要作用, 这点在能带计算中已有所反映. 比较不同材料的有效质量(见表 1), 可看出都随平均主量子数增加而减小, 如果以第一种机构为主, 在  $k = 0$  附近有效质量  $m^{-1} \sim \frac{H_{AA}H_{BB}}{H_{AA} + H_{BB}}$  变化趋势与表 1 相反.

## §5. 杂质散射的两种机构

$\tau_0$  取决于散射项  $H_1$ , 它反映了散射破坏定向跃迁与电场作用达到平衡. 由于把电子局域在键上, 我们就可以在座标空间中把散射项按远程与近邻分开, 从而使得各种机构计算大为简便, 并使物理图象更加清楚. 对 III-V 族化合物中的晶格散射, 我们将在以后仔细分析, 本节只粗略的讨论在 Debye-Hückel 极限下(杂质浓度很小, 不考虑载流子相互



作用)的杂质散射。

计算  $\Delta W_2$ , 我们选取前面表达式中第一项, 用 Bloch 表象展开, 略去带间跃迁, 则

$$\begin{aligned} T, \rho_0 H_1(t') v_x H_1(t'') \{a_i^+(\mathbf{x}'') a_j(x') - a_j^+(x') a_i(x'')\} = \\ = \sum_{k_1 k_2} \sum_{\substack{\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3 \mathbf{x}_4 \\ k \quad i i_2 i_3 i_4}} e^{i E_{k_1} t'} f(E_k) \langle k | \mathbf{x}_1 i_1 \rangle \langle x_1 i_1 | H_1 | x_2 i_2 \rangle \langle x_2 i_2 | k_1 \rangle \\ e^{-i E_{k_1} (t' - t'')} v_{k_1 x} \langle k_1 | \mathbf{x}_3 i_3 \rangle \langle x_3 i_3 | H_1 | x_4 i_4 \rangle \\ \langle x_4 i_4 | k_2 \rangle e^{-i E_{k_2} t''} \{ \langle k_2 | x'' i \rangle \langle x' j | k \rangle - \langle k_2 | x' j \rangle \langle x'' i | k \rangle \} \\ = \frac{1}{(4N)^3} \sum_{k k_1} \sum_{\substack{x_j i_j \\ j=1 \rightarrow 4}} \sum_{s s'} f(E_k) e^{i(E_k - E_{k_1})(t' - t'')} \langle \mathbf{x}_1 i_1 | H_s | \mathbf{x}_2 i_2 \rangle \\ \langle \mathbf{x}_3 i_3 | H_{s'} | \mathbf{x}_4 i_4 \rangle e^{i k \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_s) - i k_1 \cdot (\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_{s'}) + i k_1 \cdot (\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_{s'})} \\ e^{i k \cdot (\mathbf{x}_4 - \mathbf{x}_{s'})} v_{k_1 x} \{ e^{i k \cdot (\mathbf{x}' - \mathbf{x}'')} - e^{-i k \cdot (\mathbf{x}' - \mathbf{x}'')} \} \\ e^{i(k - k_1) \cdot (\mathbf{x}_s - \mathbf{x}_{s'})}, \end{aligned}$$

其中由于平移格矢的整数倍结果应不变, 有  $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}$ ; 限于非简并导带底  $k = 0$  附近, 可取有效质量近似  $\langle k | x_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{4N}} e^{i k x}$  及  $v_{k x} = \frac{\hbar^2}{m}$  (对  $k$  求和, 由于  $f(E_k)$  保证求和只限于导带底), 此外算出交换关系中其它三项, 合并后与  $t'$  及  $t''$  有关的只  $\cos(E_k - E_{k_1})(t' - t'')$ , 对  $t' - t''$  积分

$$\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \cos(E_k - E_{k_1})(t' - t'') = \frac{1 - \cos(E_k - E_{k_1})t}{(E_k - E_{k_1})^2}.$$

当  $t$  充分大时渐近于  $\pi t \delta(E_k - E_{k_1})$ , 所以对  $k_1$  求和也只限于导带底。而  $H_1 = \sum_s H_s$ ,  $H_s$  为在  $s$  位置上杂质原子的附加位势, 当杂质含量很少互不相干, 在对  $x_i$  求和后, 与  $s$  有关的实际只是  $e^{i(k - k_1)x_s}$ , 对  $s s'$  求和近似有  $\left( \sum_s e^{i(k - k_1)x_s} \right)^2 = N_0$ ,  $N_0$  为杂质原子数。最后有

$$\begin{aligned} \Delta W_2 = - \frac{N_0}{(4\pi)^2 m} \sum_{k k_1} \sum_{x i} f(E_k) \langle x_1 i_1 | H_s | x_2 i_2 \rangle \langle x_3 i_3 | H_{s'} | x_4 i_4 \rangle \\ e^{i k \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_s) - i k_1 \cdot (\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_{s'}) + i k_1 \cdot (\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_{s'}) - i k_1 \cdot (\mathbf{x}_4 - \mathbf{x}_{s'})} \\ \{ e^{i k \cdot (\mathbf{x}' - \mathbf{x}'')} - e^{-i k \cdot (\mathbf{x}' - \mathbf{x}'')} \} (\hbar - k_1)_x. \end{aligned}$$

当电子离杂质原子较远时, 杂质原子引起附加位势可近似取成点电荷的屏蔽库仑场:

$$H_i^{(1)} = \frac{ze^2}{\epsilon r_s} e^{-qr_s},$$

其中  $r_s$  为电子到杂质原子的矢径,  $q = \left( \frac{\epsilon k T}{4\pi n e^2} \right)^{1/2}$  为 Debye 屏蔽长度,  $\epsilon$  为介电常数。当电子离杂质原子较近时(几个键的范围)就必须考虑杂质原子的成键情况及其引起附近键的畸变。

对前者, 考虑到散射引起电子在不同 Bloch 态间跃迁相应的短程序图象应该是破坏

上一次跃迁对下一次跃迁的影响,而直接引起向各方向跃迁的效果较小,因而散射矩阵中只取了对角元,用前面引入的三个电子反对称波函数,及高斯型原子波函数,则有

$$\langle AB | H_i^{(1)} | AB \rangle = -\frac{1}{3} \frac{ze^2}{\epsilon} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \left[ \frac{2}{|BS|} e^{-q|BS|} + \frac{1}{|AS|} e^{-q|AS|} \right],$$

其中略去  $s^2$  项. 因而

$$\begin{aligned} & \sum_{xi} \langle \mathbf{x}_i | H_i^{(1)} | \mathbf{x}_i \rangle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{k}-\mathbf{k}_1)(\mathbf{x}-\mathbf{x}_i)} \\ & \simeq -4 \frac{ze^2}{\epsilon \Omega} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \int d\mathbf{r} \frac{1}{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}} e^{-qr} \\ & = 4 \frac{ze^2}{\epsilon \Omega} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \frac{4\pi}{q^2 + |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}|^2}. \end{aligned}$$

由于  $k$  很小, 近似有  $e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B)} \approx 1$ . 代入  $\Delta W_2$

$$\begin{aligned} \Delta W_2 &= \frac{4\pi^2}{3} m i e^{\frac{\mu}{kT}} |\mathbf{x}' - \mathbf{x}''| \cos \varphi (2mkT) F\left(\frac{q^2}{T}\right) \\ & \times \frac{1}{(2\pi)^4} \frac{N_0}{4N} \left(\frac{2ze^2}{\epsilon}\right)^2 (\alpha_1 - \alpha_2)^4, \\ (\tau_0^{-1})_{i_1} &= \frac{N_0}{4N} \frac{2m\pi}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2ze^2}{\epsilon}\right)^2 (\alpha_1 - \alpha_2)^4 (2mkT)^{3/2} F\left(\frac{q^2}{T}\right), \end{aligned}$$

$$F\left(\frac{q^2}{T}\right) = e^{\frac{q^2}{8mkT}} \left(1 + \frac{q^2}{8mkT}\right) E_i\left(-\frac{q^2}{8mkT}\right) + 1.$$

$$E_i(y) = \int_y^\infty e^{-u^2} du.$$

当载流子浓度很小,  $\frac{q^2}{8mkT} \ll 1$ ,  $F\left(\frac{q^2}{T}\right) \simeq \ln \frac{q^2}{8mkT}$ , 代入  $\bar{W}$  中可以看出迁移率:

$$\mu \sim T^{3/2} \ln \frac{q^2}{8mkT},$$

这与 Brooks-Herring 公式一致.

考虑杂质原子对近邻键上电子的作用, 由于  $e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}-\mathbf{x}_i)} \simeq 1$ , 可令  $L = \sum_{\substack{x_{i1} \\ x_{i2}}} \langle \mathbf{x}_{i1} | H_i^{(2)} | \mathbf{x}_{i2} \rangle$ , 其中求和只包括杂质原子的近邻键,  $H_i$  中应扣除前面多算的屏蔽库仑作用. 这样

$$\begin{aligned} \Delta W_2 &= \pi L^2 \sum_{kk_1} f(E_k) \delta(E_k - E_{k_1}) i\mathbf{k}(\mathbf{x}' - \mathbf{x}'') (k_1 - k)_x \\ &= \frac{L^2 V^2}{18\pi^3} \frac{N_0}{(4N)^3} m i |\mathbf{x}' - \mathbf{x}''| \cos \varphi (2mkT)^3, \\ (\tau_0^{-1})_{i_2} &= \frac{2}{9} \frac{L^2}{\pi \sqrt{\pi}} \frac{V}{4N} \frac{N_0}{4N} m (2mkT)^{\frac{3}{2}}, \end{aligned}$$

注意到  $\tau_0^{-1}$  与  $|\mathbf{x}' - \mathbf{x}''|$  无关, 相应  $\mu \sim T^{-\frac{1}{2}}$ .

此外还有两部分之间的交叉项, 引起由一种机构转向另一种的过渡中出现  $\mu \sim T^{1/2}$  区域.

由于  $L$  和杂质具体性质有关, 我们将不在此仔细分析。通常迁移率随温度变化之极大值位置取决于杂质含量。在极值温度以下, 以杂质远程作用为主,  $\mu \sim T^{3/2}$ , 但在极值以上不一定晶格散射马上起主要作用, 也可能以第二种杂质散射机构为主, 这时极值位置将完全取决于杂质含量。杂质含量愈大, 近邻键所占比例愈大, 第二种机构出现愈早。但此时上述公式在定量上已不适用(杂质不再相互独立)。

看来掺杂度较大时的某些散射现象, 是与杂质对近邻键上电子的作用有关。Weisberg 等<sup>[11]</sup>曾指出, 对一些  $n$  型 GaAs, InAs 及 InP 样品, 室温下迁移率较小的事实不能用补偿来说明, 必须引入一种新的散射机构,  $\mu \sim T^{-m}$ ,  $\frac{1}{2} \leq m \leq 1$ , 他们认为这是具有深能级的中性杂质散射的结果。在前面讨论中, 显然  $L$  的存在并不取决于杂质原子是否荷电, 当电子靠近它时, 特别当杂质原子负电性较强(如氧), 所受作用必与通常有差别, 实际上确也发现这种机构在掺杂氧的材料中很突出。而在低温下, 电离散射起主要作用, 因此迁移率和载流子浓度有关。在文献[6]中所列对 GaAs 迁移率的测量, 在迁移率极值以后很大范围内(100—700°K)都与  $T^{-\frac{1}{2}}$  成正比, 考虑到在此区域内光频散射( $\frac{\omega_0}{K} \sim 420^\circ\text{K}$ )及电子空穴散射(禁带宽度  $E_g \approx 1.35\text{eV}$ )所相应迁移率变化都应更快, 因而最可能的是压电散射与杂质近邻散射的结果(掺杂度较大)。此外也很容易理解, 为什么掺杂度较大时, 带正电的杂质中心对电子所引起的散射要比带负电的强(这原是约飞论证短程序重要性的事实之一<sup>[11]</sup>)。

看来, 这种散射机构的存在还需要确切的实验证实, 而要真正有定量结果, 必须深入分析杂质成键的情况及考虑到杂质原子相互作用的影响。

### 参 考 文 献

- [1] Иоффе, А. Ф. *Ж. Т. Ф.*, **27** (1957), 1153; *Phys. Chem. Solids*, **8** (1959), 6; *Ф. Т. Т.* **1** (1959), 157; *Proc. Inter. Conf. Semiconductor Physics, Prague* (1960).
- [2] Mooser E., Pearson W. B., *J. Electron*, **1** (1956), 629; *J. Chem. Phys.*, **26** (1957), 893; *Phys. Chem. Solids*, **7** (1958), 65; *Progress in Semiconductor*; Vol. 5, 105 (1960), C. H. L. Goodman, *Phys. Chem. Solids*, **6** (1958), 305.
- [3] 陈式刚等: *物理学报*, **18** (1962).
- [4] L. Van-Hove: *Physica* **21** (1955), 517; **23** (1957), 440.
- [5] Welker H., *Z. Naturf.*, **7a** (1952), 744; Folberth O. G., Welker H., *Phys. Chem. Solids*, **8** (1959), 14, Губанов, А. И., *Ж. Т. Ф.*, **26** (1956), 2170.
- [6] Picus G., Burstein E., *Phys. Chem. Solids*, **8** (1959), 282; H. Ehrenreich, *Phys. Chem. Solids*, **2** (1957), 131; **12** (1960), 97; *Phys. Rev.*, **120** (1960), 1951.
- [7] Born M., 黄昆, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (1954).
- [8] Richardron J. M., *Solid State Physics in Electron. Tel. Vol. 1*, 356.
- [9] Kubo R., *J. Phys. Soc. Japan*, **12** (1957), 570.
- [10] Клиггер М. И., *Ф. Т. Т.* **1**, № 6 (1959).  
Самойлович А. Т. 等, *Ф. Т. Т. Сбор. II*, (1959), 121.
- [11] Weisberg L. R. 等, *Bull. Am. Phys. Soc.*, II, **5** (1960), 62. *Proc. Inter. Conf. on Semiconductor Phys. 1960*, 布拉格.
- [12] Hall G. G., *Phil. Mag.*, **43** (1952), 338.  
Штивельман К. Я., *Ф. Т. Т.*, II (1960), 499; *Ф. Т. Т.*, II (1960), 644.  
Phillips J. C., *Proc. Internat. Conf. Semiconductor Phys. Prague* (1960).

## МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ДЛЯ ВАЛЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Хо Юй-пин, Лю Чжи-юань, Чэнь Сяо-лань

### Резюме

В работе на основе представления о химических связях обсуждаются свойства полупроводников, в особенности, кинетические явления. Для определенности рассматриваем свойства полупроводниковых соединений III—V групп. В работе электрический ток выражается через вероятность перехода электронов между различными связями и на этой основе обсуждаются два механизма перехода. В заключение исследовано рассеяние на примесях. Путем разделение действий примесных атомов на близкие и далёкие электроны выяснено два различных механизма рассеяния, дающие вклады в подвижность, пропорциональные, соответственно,  $T^{3/2}$  и  $T^{-1/2}$ .