

# 半导体中杂质的自电离态的理论

甘子钊 韩汝琦

(北京大学)

1982年3月26日收到

## 提 要

本文的第一部份,发展了一个描述半导体中杂质自电离态的形式理论,它是类似于原子自电离态的组态相互作用模型. 从这个理论得到了杂质自电离态的能级位置、能级宽度和波函数的表达式,并说明了在连续吸收谱上,杂质自电离态表现为一个非对称的 Fano 型的峰.

本文的第二部份发展了一种计算半导体中杂质自电离态的具体方法,称做复坐标方法. 作为一个例子,计算了硅中具有  $\Gamma_7$  对称性的受主自电离态的能级和宽度.

半导体中有一类杂质状态,可称做自电离态或共振态,或束缚态. 一个例子是硅中的受主杂质,硅的价带由于自旋轨道耦合而分裂成  $\Gamma_7$  带和  $\Gamma_8$  带,分裂开的  $\Gamma_7$  带形成的受主“束缚”能级,浸没在  $\Gamma_8$  带之中,这一类杂质状态就称为自电离态,如图 1 所示. S. Zwerdling 等<sup>[1,2]</sup>观察过从受主基态到它们的光跃迁,跃迁到它们上的空穴,经过一段时间就自动“电离”成为  $\Gamma_8$  带中的自由空穴,因而能级展宽而表现为有一定宽度的共振峰. 在 GaSb<sup>[3]</sup> 和 GaP<sup>[4]</sup> 的施主态中,也观察到类似的自电离能级. 零禁带半导体的受主能级更是这种自电离态的典型例子<sup>[5,6]</sup>,它们在零禁带半导体的输运性质上起着相当重要的作用.

II-VI 族化合物中的过渡族元素杂质,有些也有进入到导带中的自电离能级,例如 CdSe 中的 Ti<sup>[7]</sup>, ZnSe 中的 Co<sup>[8]</sup> 等.

杂质的自电离态是相当普遍存在的,但是关于这类状态的理论发展的还是不够充分<sup>[9,10]</sup>. 本文的目的是发展一种描述和计算杂质自电离态的理论.

原子的自电离态的研究已经有很长的历史,半导体中杂质自电离态的问题实质上 and 原子自电离态的问题是相似的. 例如,把 Si 的  $\Gamma_7$  带的布洛赫函数组成的杂质态与  $\Gamma_8$  带的布洛赫函数组成的杂质态,看成杂质的不同组态,则  $\Gamma_7$  组态的束缚态(分立谱),在  $\Gamma_8$  组态的电离阈之上,或者说  $\Gamma_7$  组态的分立谱与  $\Gamma_8$  组态的连续谱简并. 杂质的带间相互作用引起组态混合,分立能级变成自电离能级. 这个图象和对原子自电离态的理解是相似的. 因此,在本文的第一部份中,先把 Fano 关于原子自电离态的普遍理论<sup>[11]</sup>,推广到这里的情况,得到杂质自电离态的能级和波函数的一般形式和物理图象. 再计算了从基态跃迁到杂质自电离态的截面,

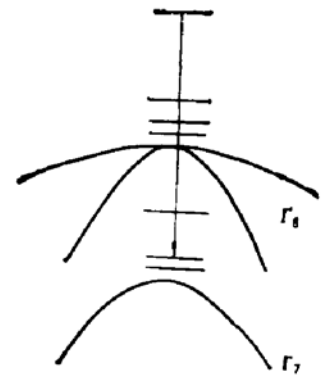


图1 Si中 $\Gamma_7$ 带形成的自电离态

反映出不同组态之间的相互干涉, 自电离能级的跃迁截面并不是简单地等于原来的连续谱与一个展宽了的分立谱的和, 而是一个非对称的线型, 即所谓 Fano 线型. 这些结果为我们提供了一个描述与自电离态有关的过程的有效形式.

但是这种推广了的 Fano 理论, 并不能为我们提供具体计算自电离态能级和波函数的方法. 在本文的第二部份中, 我们把所谓复坐标方法应用到计算杂质自电离态的问题上.

基于散射理论发展起来的关于共振态(自电离态)的理论中, 有些是可用来作具体计算的, 例如变分法<sup>[12]</sup>、投影算符法<sup>[13]</sup>等. 但这些方法用到杂质自电离态的具体计算上都有某些困难.

共振态(自电离态)可看做是有复的能量本征值的本征态, 本征值的实部和虚部对应于共振能级的位置和展宽. 但是, 这种复的本征值其实只能理解为系统哈密顿量的预解式(resolvent)的解析延拓在复平面上的极点, 对应复本征值的本征函数不是平方可积的函数<sup>[14,15]</sup>. 所以, 通常用以求算子的本征值和本征函数的近似方法是不能用来处理这类问题的. 可是, 近年来在数学物理中发展起来的复坐标法却提供了这样的可能性, 在对系统的粒子做复坐标变换  $r \rightarrow r e^{i\alpha}$  后, 只要  $\alpha$  大于某一适当的值, 与共振态对应的复能量本征值和本征函数就成为变换以后的哈密顿量在通常意义下的本征值和本征函数, 即在平方可积的函数空间中的本征值和本征函数. 所以, 用来计算这个系统的本征值和本征函数的方法可推广来直接计算共振态的复本征值和本征函数, 这显然是很有优越性的. 本文将用这种方法来处理杂质自电离态问题, 并以 Si 中  $\Gamma_7$  带形成的受主自电离态为例做了具体的计算.

## 一、一般理论形式

### 1. 杂质态的组态及组态相互作用

对于 Si 的受主态, GaSb、GaP 的施主态, 零禁带半导体的受主态, 特别是它们的自电离态, 有效质量近似<sup>[16]</sup>的理论是比较好的近似. 杂质波函数可用几个带的布洛赫函数叠加来得到:

$$\Psi_E = \sum_{\alpha} \sum_{ik} F_{\alpha i}(E, \mathbf{k}) u_{\alpha i, \mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.1)$$

这里,  $E$  是能量本征值;  $\alpha$  是表征不同简并带的表象;  $i$  是同一表象中各个带的标号;  $u_{\alpha i, \mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  是  $(\alpha, i)$  带波矢为  $\mathbf{k}$  的布洛赫函数. 先略去杂质势场  $V$  在不同  $\alpha$  的带之间的相互作用, 则  $F_{\alpha i}(E, \mathbf{k})$  满足的方程是:

$$[E - \epsilon_{\alpha i}(\mathbf{k})] F_{\alpha i}(E, \mathbf{k}) - \sum_{i'} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\alpha i, \alpha i'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') F_{\alpha i'}(E, \mathbf{k}') = 0 \quad (1.2)$$

其中,  $\epsilon_{\alpha i}(\mathbf{k})$  是  $(\alpha, i)$  带的能量-波矢关系,  $V_{\alpha i, \alpha i'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  是杂质势场的矩阵元.

定义每个  $\alpha$  为一种组态或称一个通道, 假设对于通道 1, (1.2) 式有分立的本征值  $E_1$ , 相应束缚态波函数  $\phi_1$ ,  $\phi_1$  在远处(设杂质处为坐标原点)迅速地趋于零,  $\phi_1$  应该属于以杂质为中心的对称点群的某个表象, 记做  $D_1$ . 同时假设有某些其它通道  $\alpha$ ,  $E_1$  落在它们的 (1.2) 方程的连续谱范围中. 通道  $\alpha$  的连续谱范围中能量为  $E$  的状态, 在无穷远处应

渐近于波矢  $k$  满足:

$$\varepsilon_{\alpha,i}(k) = E \quad (1.3)$$

的布洛赫波或它们的组合。(1.3)式给出  $(\alpha, i)$  带的等能面, 如果把等能面上的布洛赫波组合成与  $\phi_1$  有同样的对称性的态, 记作  $\varphi_{E,\alpha,s}^{(1)}$ . 附标 (1) 表示它的对称性与  $\phi_1$  相同, 附标  $\alpha$  表示所属通道, 附标  $s$  表示同等能面上的布洛赫波可以组成许多个与  $\phi_1$  有相同的对称性的态,  $s$  就是这些态的标号. 把通道  $\alpha$  能量为  $E$ 、无穷远处渐近于  $\varphi_{E,\alpha,s}^{(1)}$  的解记作  $\psi_{E,\alpha,s}^{(1)}$ , 它当然与  $\phi_1$  有同样的对称性, 可以选择它的归一化条件为:

$$\langle \psi_{E,\alpha,s}^{(1)} | \psi_{E,\alpha',s'}^{(1)} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ss'} \delta(E-E') \quad (1.4)$$

如果考虑杂质势在通道 1 和其它通道  $\alpha$  之间的相互作用, 可以假定能量为  $\varepsilon$  的状态波函数由  $\phi_1$  与  $\psi_{E,\alpha,s}^{(1)}$  组合而成:

$$\Psi_i^{(1)} = a^{(1)}(\varepsilon)\phi_1 + \sum_{\alpha,s} \sum_E b_{E,\alpha,s}^{(1)}(\varepsilon)\psi_{E,\alpha,s}^{(1)} \quad (1.5)$$

代入定态的薛定谔方程, 便得到:

$$\begin{cases} (\varepsilon - E_1)a^{(1)}(\varepsilon) - \sum_{\alpha,s} \sum_E V_{(E,\alpha,s)}^{(1)} b_{E,\alpha,s}^{(1)}(\varepsilon) = 0 \\ -V_{(E,\alpha,s)}^{(1)*} a^{(1)}(\varepsilon) + (\varepsilon - E)b_{E,\alpha,s}^{(1)}(\varepsilon) = 0 \end{cases} \quad (1.6)$$

矩阵元

$$V_{(E,\alpha,s)}^{(1)} = \int \phi_1^* V \psi_{E,\alpha,s}^{(1)} d\tau \quad (1.7)$$

(1.7) 便是描写组态相互作用的方程式.

## 2. 自电离态的能级和波函数

(1.6) 式和原子的自电离态的理论所得到的方程形式上完全一样, 我们仿效 U. Fano<sup>[2]</sup>的方法简述 (1.6) 式的解.

设不同的  $\alpha$  和不同的  $s$  共有  $N$  个,  $N$  也可能是无穷多个. 从 (1.6) 第二式看出, 对固定的  $E$ ,  $b_{E,\alpha,s}^{(1)}$  正比于  $V_{(E,\alpha,s)}^{(1)*}$ , 所以这  $N$  个方程相当于一个方程. 引入

$$\lambda^{(1)}(E) = \sum_{\alpha,s} |V_{(E,\alpha,s)}^{(1)}|^2 \quad (1.8)$$

和

$$b_{E,\alpha,s}^{(1)}(\varepsilon) = B_E^{(1)}(\varepsilon) \left( \frac{1}{\lambda^{(1)}(E)} \right)^{\frac{1}{2}} V_{(E,\alpha,s)}^{(1)*} \quad (1.9)$$

则 (1.6) 成为下列形式的联立方程

$$\begin{cases} (\varepsilon - E_1)a^{(1)}(\varepsilon) - \sum_E \sqrt{\lambda^{(1)}(E)} B_E^{(1)}(\varepsilon) = 0 \\ -\sqrt{\lambda^{(1)}(E)} a^{(1)}(\varepsilon) + (\varepsilon - E)B_E^{(1)}(\varepsilon) = 0 \end{cases} \quad (1.10)$$

按照 U. Fano, (1.10) 第二式的形式解为:

$$B_E^{(1)}(\varepsilon) = P \frac{1}{\varepsilon - E} \sqrt{\lambda^{(1)}(E)} a^{(1)}(E) + z^{(1)}(E) \sqrt{\lambda^{(1)}(E)} a^{(1)}(\varepsilon) \delta(\varepsilon - E) \quad (1.11)$$

$z^{(1)}(E)$  是特定函数, 符号  $P$  是主值的意思. 把 (1.11) 代入 (1.12) 的第一式, 解得:

$$z^{(1)}(E) = [\lambda^{(1)}(\varepsilon)]^{-1} \left[ (\varepsilon - E_1) - \sum_E P \frac{\lambda^{(1)}(\varepsilon)}{\varepsilon - E} \right] \quad (1.12)$$

引入记号

$$\Delta_R^{(1)}(\varepsilon) = \sum_E P \frac{1}{\varepsilon - E} \lambda^{(1)}(E) \quad (1.13)$$

$z^{(1)}(\varepsilon)$  可写成

$$z^{(1)}(\varepsilon) = [\lambda^{(1)}(\varepsilon)]^{-1} [\varepsilon - E_1 - \Delta_R^{(1)}(\varepsilon)] \quad (1.14)$$

把 (1.12)、(1.13)、(1.9) 诸式代入 (1.5), 再从归一化条件:

$$\langle \Psi^{(1)}(\varepsilon) | \Psi^{(1)}(\varepsilon') \rangle = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (1.15)$$

定出  $a^{(1)}(\varepsilon)$ . 这中间要用到恒等式<sup>[1]</sup>:

$$P \frac{1}{\varepsilon - E} P \frac{1}{\varepsilon' - E} = P \left( \frac{1}{\varepsilon' - \varepsilon} \right) \left( \frac{1}{\varepsilon - E} - \frac{1}{\varepsilon' - E} \right) + \pi^2 \delta(\varepsilon' - \varepsilon) \delta \left[ \frac{1}{2} (\varepsilon' + \varepsilon) - E \right] \quad (1.16)$$

经过几步运算, 就能得到:

$$|a^{(1)}(\varepsilon)|^2 = \frac{\lambda^{(1)}(\varepsilon)}{[\varepsilon - E_1 - \Delta_R^{(1)}(\varepsilon)]^2 + \pi^2 |\lambda^{(1)}(\varepsilon)|^2} \quad (1.17)$$

而

$$\Psi^{(1)}(\varepsilon) = a^{(1)}(\varepsilon) \left[ \phi_1 + \sum_E P \frac{1}{\varepsilon - E} \left( \sum_{\alpha, \beta} V_{(\beta, \alpha, \varepsilon)}^* \phi_{\beta, \alpha, \varepsilon}^{(1)} \right) + z^{(1)}(\varepsilon) \sum_{\alpha, \beta} V_{(\beta, \alpha, \varepsilon)}^* \delta_{(\varepsilon - E)} \phi_{\beta, \alpha, \varepsilon}^{(1)} \right] \quad (1.18)$$

为了形式上更便于分析, 引入下列记号

$$\Phi_E^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\lambda^{(1)}(E)}} \sum_{\alpha, \beta} V_{(\beta, \alpha, E)}^* \phi_{\beta, \alpha, E}^{(1)} \quad (1.19)$$

$$\text{tg} [\Gamma^{(1)}(E)] = \frac{\pi \lambda^{(1)}(E)}{\varepsilon - E_1 - \Delta_R^{(1)}(E)} \quad (1.20)$$

(1.18) 式可以写作:

$$\Psi^{(1)}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi [\lambda^{(1)}(\varepsilon)]^{\frac{1}{2}}} \sin \Gamma^{(1)}(\varepsilon) \left[ \phi_1 + \sum_E P \frac{1}{\varepsilon - E} \sqrt{\lambda^{(1)}(E)} \Phi_E^{(1)} \right] + \cos \Gamma^{(1)}(\varepsilon) \Phi^{(1)}(\varepsilon) \quad (1.21)$$

它的物理意义是很清楚的. 原来, 在那些连续谱的通道  $\alpha$  上, 能量为  $E$  且与  $\phi_1$  有同样对称性的状态  $\phi_{\beta, \alpha, E}^{(1)}$  共有  $N$  个, 可以把它们重新线性组合, 一个是按 (1.19) 组成的  $\Phi_E^{(1)}$ , 其余是  $(N-1)$  个与  $\Phi_E^{(1)}$  正交的态. 上述讨论表明,  $\Phi_E^{(1)}$  是与通道 1 的分立本征态  $\phi_1$  组态耦合的, 而其余  $(N-1)$  个则与  $\phi_1$  不能耦合. (1.21) 表示能量为  $\varepsilon$  的态是连续谱态  $\Phi_E^{(1)}$  与自电离态的混合. 可以把 (1.21) 中的

$$\Phi^{(1)}(\varepsilon) = \phi_1 + \sum_E P \frac{1}{\varepsilon - E} \sqrt{\lambda^{(1)}(E)} \Phi_E^{(1)} \quad (1.22)$$

叫做自电离态, 它是  $\phi_1$  与  $\Phi_E^{(1)}$  耦合成的. 写出表达式:

$$\left| \frac{1}{\pi \sqrt{\lambda^{(1)}(\varepsilon)}} \sin \Gamma^{(1)}(\varepsilon) \right|^2 = \frac{\lambda^{(1)}(\varepsilon)}{[\varepsilon - E_1 - \Delta_R^{(1)}(\varepsilon)]^2 + \pi^2 [\lambda^{(1)}(\varepsilon)]^2} \quad (1.23)$$

就可以理解. 由于组态间相互作用, 分立态  $\phi_1$  变成自电离态, 能级从  $E_1$  移到  $E_1 + \Delta_k^{(1)}$  (严格说是移到  $\varepsilon = E_1 + \Delta_k^{(1)}(\varepsilon)$  的解), 并且变为宽度是  $\pi\lambda^{(1)}(\varepsilon)$  的共振峰. 写出  $|\cos \Gamma^{(1)}(E)|^2$  的表达式就可以理解在远离  $E_1 + \Delta_k^{(1)}$  处, 状态便基本上是  $\phi_1^{(1)}$  了.

### 3. 从基态到自电离态的跃迁

设系统的基态波函数为  $\phi_g$ , 能量为  $E_g$ , 则频率为  $\omega$  的激发可使它跃迁到能量  $\varepsilon = E_g + \hbar\omega$  的状态. 记由  $\phi_g$  到  $\phi_c^{(1)}$  的跃迁矩阵元为  $W_c^{(1)}(\varepsilon)$ , 到 (1.22) 给出的  $\phi_s^{(1)}$  的跃迁矩阵元为  $W_s^{(1)}(\varepsilon)$ , 则这个激发截面正比于

$$\left| \frac{1}{\pi[\lambda^{(1)}(\varepsilon)]^{\frac{1}{2}}} \sin \Gamma^{(1)}(\varepsilon) W_s^{(1)}(\varepsilon) + \cos \Gamma^{(1)}(\varepsilon) W_c^{(1)}(\varepsilon) \right|^2 \quad (1.24)$$

如果没有自电离态, 激发只能到  $\phi_c^{(1)}$ , 截面正比于  $|W_c^{(1)}(\varepsilon)|^2$ , 可以把这两个截面之比:

$$\frac{\sigma(\hbar\omega)}{\sigma_c(\hbar\omega)} = \left| \frac{1}{W_c^{(1)}(\varepsilon)} \right|^2 \left| \frac{1}{\pi[\lambda^{(1)}(\varepsilon)]^{\frac{1}{2}}} \sin \Gamma^{(1)}(\varepsilon) W_s^{(1)}(\varepsilon) + \cos \Gamma^{(1)}(\varepsilon) W_c^{(1)}(\varepsilon) \right|^2$$

引入参量:

$$\begin{cases} x = \frac{1}{\pi\lambda^{(1)}(\varepsilon)} (\varepsilon - E_1 - \Delta_k^{(1)}) \\ q = \frac{W_s^{(1)}(\varepsilon)}{W_c^{(1)}(\varepsilon)} \cdot \frac{1}{\pi[\lambda^{(1)}(\varepsilon)]^{\frac{1}{2}}} \end{cases} \quad (1.25)$$

则

$$\frac{\sigma(\hbar\omega)}{\sigma_c(\hbar\omega)} = \frac{1}{1+x^2} (x^2 + 2xq + q^2) \quad (1.26)$$

考虑到尚有其它  $(N-1)$  个与  $\phi_1$  不会耦合的态, 它们对激发截面也会有贡献, 而且, 那些与  $\phi_1$  对称性不同的连续谱也对激发态有贡献, 因此, 整个的截面可写作:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \sigma_c \frac{1}{1+x^2} (x^2 + 2xq + q^2) \quad (1.27)$$

$x \gg 1$  时,  $\sigma_T \approx \sigma_0 + \sigma_c$  便是没有自电离态时的连续谱激发截面, 由于  $\sigma_0, \sigma_c$  在  $x=0$  附近至少是缓变的函数, 所以在自电离能级近旁 (1.27) 给出一个非对称的共振峰, 这便是著名的 Fano 线型. 从推导过程可见, 这种特殊的线型的来源是自电离态与连续谱态的相干效应. 在文献 [11], [17] 中都有关于这个问题的物理上的阐述, 这里不重复了.

应该指出, 这里指的激发可以是光吸收, 也可以是拉曼散射, 也可以是粒子的碰撞激发, 总之是系统的某种响应函数.

从这里看, 例如硅中受主基态到自电离态的光吸收, 便应表现为:

$$\sigma = (\sigma_0 + \sigma_c) + \sigma_c \frac{1}{1+x^2} (q^2 + 2qx - 1) \quad (1.28)$$

$\sigma_0 + \sigma_c$  是不考虑存在这种自电离态时, 从受主基态到  $\Gamma_8$  带的连续吸收谱,

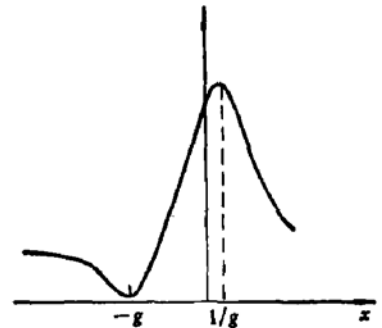


图2 Fano 线型

$$x = \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega}$$

$\omega_0$  是共振线的中心频率,  $\Delta\omega$  是共振线的线宽. 要注意共振峰的峰值位置并不在  $\omega = \omega_0$  处, 而在  $\omega_0 + \frac{1}{q} \Delta\omega$  处, 线型有极小位置  $\omega = \omega_0 - q\Delta\omega$ ,  $q$  是一个参量. 不过, 前面所引的 S. Zwerdling<sup>[1]</sup> 等和 A. Outon<sup>[2]</sup> 等工作, 都没有给出线型的细节, 因而也就没有可能给出相应的参量的值. 这应是进一步实验所应注意的问题.

(1.27) 表明系统中与自电离态共振有关的响应函数总有形式为  $\sim \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Delta\omega}$  类型的因子, 因此瞬时外场的响应, 总表现出推迟时间  $\sim \frac{1}{\Delta\omega}$ , 这在物理上反映自电离过程所需的时间. 在光电导一类问题中, 这个推迟时间应当观察到.

这里讨论的自电离态的性质, 显然是非常一般的, 是与关于组态的具体模型没有什么关系. 激发截面与频率关系上的非对称性, 是自电离共振的一个特征, 但在杂质的自电离态的实验工作中还没有系统观察的报导, 我们希望能在这方面有进一步的进展.

## 二、复坐标解法

下面把复坐标解法应用到计算半导体中杂质的自电离态. 为了叙述方便, 先简单介绍复坐标法的理论基础, 即 Balslev-Combes 定理.

### 1. Balslev-Combes 定理和有关结果<sup>[18,19]</sup>

考虑一个由  $N$  个粒子组成的系统, 在质心坐标系中写出它的哈密顿量:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i} + U(r_j) + \sum_{i<j} V_{ij}(|r_i - r_j|) \quad (2.1)$$

如果,  $U$  和  $V$  都是扩展解析的 (dilation analytic, 它的定义可参看文献[20], 但应指出物理上常见的如库仑势、汤川势等都是扩展解析的), 定义复坐标变换:

$$\hat{u}(\alpha)F(r_1, \dots, r_N) = \exp\left[i\frac{3}{2}(N-1)\alpha\right] F(e^{i\alpha}r_1, \dots, e^{i\alpha}r_N); \quad (2.2)$$

变换后系统的哈密顿量成为非厄米的算符:

$$\hat{H}(\alpha) = \hat{u}(\alpha)\hat{H}\hat{u}^{-1}(\alpha) \quad (2.3)$$

Balslev-Combes 定理指出,  $\hat{H}$  和  $\hat{H}(\alpha)$  的谱之间有下列关系:

(1)  $\hat{H}$  的束缚态能量(即  $\hat{H}$  的点谱)也是  $\hat{H}(\alpha)$  的点谱, 它们不随  $\alpha$  值而变.

(2)  $\hat{H}$  的连续谱将发生改变, 相应的  $\hat{H}(\alpha)$  的谱是

$$E_{\text{th}} + (E - E_{\text{th}})e^{-2i\alpha} \quad (2.4)$$

$E_{\text{th}}$  是  $\hat{H}$  连续谱的阈值.

(3) 如果  $\alpha$  足够大, 使得割缝 (2.4) 扫过  $\hat{H}$  在下半平面上的共振态的“极点”时, 这些共振态的极点便成为  $\hat{H}(\alpha)$  的点谱, 它对应的波函数是平方可积的, 数值不随  $\alpha$  而变化.

图 3 是定理的图示,  $\hat{H}$  的点谱是在实轴上一些分立的点, 连续谱是在实轴上从  $E_{\text{th}}$  开始的割缝, 而共振态对应于下半平面上一些“极点”. 对应的  $\hat{H}(\alpha)$  的谱则是下图中画出

来的情形.

Balslev-Combes 定理在证明散射问题的完备性、是否存在奇异连续谱等问题上, 有其理论上的重要性, 但在这里, 强调的是它作为计算共振态对应的复能量值和波函数的理论基础. 按照这个定理, 复坐标变换后的  $\hat{H}(\alpha)$ , 可以用标准的计算束缚态能量本征值和本征函数的近似方法, 来求解共振态. 文献 [21]、[22] 中叙述了用变分法, 选择适当的变分函数, 对原子自电离态的计算结果, 实际计算表明这是很有效的.

## 2. 硅中受主的哈密顿量及其性质

为了处理硅中  $\Gamma_7$  带形成的受主自电离态, 要写出受主的有效质量哈密顿. 选择  $\Gamma_8$  的四个基和  $\Gamma_7$  的两个基作为表象的基, 哈密顿量是一个  $6 \times 6$  的矩阵, 见文献 [23]、[24]. 受主态波函数是一个 6 维矢量  $\psi$ , 定态薛定谔方程是

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.5)$$

如果把这六维空间的头四个基构成的看作通道 1, 后面二个基构成的看作通道 2, 则通道 1 的阈值是在  $E = 0$  处, 通道 2 的阈值是在  $E = \lambda$  处,  $\lambda$  为自旋轨道耦合分裂的能量. 通道 2 的在区间  $[0, \lambda]$  中的束缚态和通道 1 的连续谱简并, 考虑通道间耦合时它们变成自电离态. 因而可以设想,  $\hat{H}$  的点谱是在  $E < 0$  范围,  $E > 0$  是连续谱, 在实轴下面有一系列共振态, 这便是  $\Gamma_7$  带形成的自电离态.

库仑势  $-\frac{2}{r}$  是扩展解析的势, 因而可以用复坐标方法.

首先, 我们对所求的态的对称性做一些分析, 文献 [24] 中已给出有关的结果. 我们在这里求由  $\Gamma_7$  带形成的杂质的  $s$  态对应的自电离态, 它的对称性是  $\Gamma_7^+$ , 它对应的波函数展开的最前面几项是:

$$\psi_{\Gamma_7^+} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ Y_0^0 \\ 0 \end{pmatrix} f_1(r) + \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} Y_2^0 \\ 0 \\ \frac{i}{2} (Y_2^1 + Y_2^{-1}) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} f_2(r) + \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{6}} Y_2^{-1} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} Y_2^1 \\ -\frac{i}{\sqrt{6}} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} f_3(r) \quad (2.6)$$

其中,  $Y_m^n(\theta, \varphi)$  是球谐函数, 我们选用文献 [25] 中的球谐函数的定义.

把 (2.6) 代入 (2.5) 消去角度部分, 可以得到关于

$$f = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{pmatrix}$$

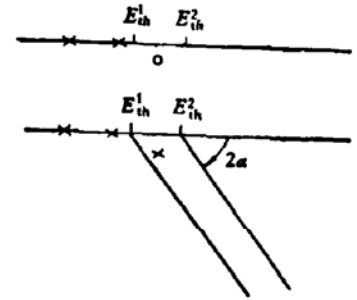


图3  $\hat{H}$  和  $\hat{H}(\alpha)$  的谱的对应关系  
×——点谱 ○——共振态

的方程为:

$$\left[ \begin{pmatrix} \hat{\alpha}_{11} & \hat{\alpha}_{12} & \hat{\alpha}_{13} \\ \hat{\alpha}_{21} & \hat{\alpha}_{22} & \hat{\alpha}_{23} \\ \hat{\alpha}_{31} & \hat{\alpha}_{32} & \hat{\alpha}_{33} \end{pmatrix} - \frac{2}{r} I + \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \mathbf{f} = E \mathbf{f} \quad (2.7)$$

这里,  $I$  是  $3 \times 3$  单位矩阵, 其它符号为:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_{11} &= -\hat{\Pi}_{00}, & \hat{\alpha}_{12} &= -\frac{2}{\sqrt{5}} \bar{D} \hat{\Pi}_2, & \hat{\alpha}_{13} &= \sqrt{\frac{2}{15}} \bar{C} \hat{\Pi}_2, \\ \hat{\alpha}_{21} &= -\frac{2}{\sqrt{5}} \bar{D} \hat{\Pi}_0, & \hat{\alpha}_{22} &= -\left(1 + \frac{4}{7} \bar{D}\right) \hat{\Pi}_1, & \hat{\alpha}_{23} &= \frac{\sqrt{6}}{21} \bar{C} \hat{\Pi}_1, \\ \hat{\alpha}_{31} &= \sqrt{\frac{2}{15}} \bar{C} \hat{\Pi}_0, & \hat{\alpha}_{32} &= \frac{\sqrt{6}}{21} \bar{C} \hat{\Pi}_1, & \hat{\alpha}_{33} &= -\left(1 + \frac{2}{7} \bar{D} + \frac{1}{7} \bar{C}\right) \hat{\Pi}_1; \end{aligned} \quad (2.8)$$

其中  $\bar{D}$ ,  $\bar{C}$  为硅受主有效质量哈密顿中的参数<sup>[24]</sup>, 符号  $\hat{\Pi}$  的定义为

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}_{00} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}, & \hat{\Pi}_0 &= \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ \hat{\Pi}_1 &= \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{6}{r^2} \right), & \hat{\Pi}_2 &= \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{5}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{3}{r^2} \right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

为了简化计算, 对这组基再做一个变换,

$$\mathbf{e}'_1 = \mathbf{e}_1; \quad \mathbf{e}'_2 = r_1 \mathbf{e}_2 + r_2 \mathbf{e}_3; \quad \mathbf{e}'_3 = -r_2 \mathbf{e}_2 + r_1 \mathbf{e}_3 \quad (2.10)$$

$r_1, r_2$  是两个参数:

$$\begin{aligned} r_1 &= \delta / \sqrt{\delta^2 + \left(\frac{\Delta}{2} - M\right)^2}, \\ r_2 &= -\left(\frac{\Delta}{2} - M\right) / \sqrt{\delta^2 + \left(\frac{\Delta}{2} - M\right)^2}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

而

$$\delta = \frac{\sqrt{6}}{21} \bar{C}, \quad \Delta = \frac{1}{7} (\bar{C} - 2\bar{D}), \quad M = \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + \delta^2}, \quad (2.12)$$

则 (2.7) 可变换成:

$$\left[ \begin{pmatrix} \hat{\beta}_{11} & \hat{\beta}_{12} & \hat{\beta}_{13} \\ \hat{\beta}_{21} & \hat{\beta}_{22} & 0 \\ \hat{\beta}_{31} & 0 & \hat{\beta}_{33} \end{pmatrix} - \frac{2}{r} I + \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \boldsymbol{\phi} = E \boldsymbol{\phi}. \quad (2.13)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{\beta}_{11} &= -\hat{\Pi}_{00}, & \hat{\beta}_{12} &= a_1 \hat{\Pi}_2, & \hat{\beta}_{13} &= a_2 \hat{\Pi}_2, & \hat{\beta}_{31} &= a_2 \hat{\Pi}_0, \\ \hat{\beta}_{21} &= a_1 \hat{\Pi}_0, & \hat{\beta}_{22} &= \varepsilon_1 \hat{\Pi}_1, & \hat{\beta}_{33} &= \varepsilon_2 \hat{\Pi}_1, \end{aligned} \quad (2.14)$$

其中, 参数:

$$\begin{aligned} a_1 &= -\frac{2}{\sqrt{5}} \bar{D} r_1 + \sqrt{\frac{2}{15}} \bar{C} r_2, \\ a_2 &= \frac{2}{\sqrt{5}} \bar{D} r_2 + \sqrt{\frac{2}{15}} \bar{C} r_1, \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= -\left(1 + \frac{4}{7}\bar{D}\right) - \frac{\Delta}{2} + M, \\ \epsilon_2 &= -\left(1 + \frac{4}{7}\bar{D}\right) - \frac{\Delta}{2} - M,\end{aligned}\quad (2.15)$$

根据文献 [24] 中能带参数值, 可得:

$$\begin{aligned}a_1 &= 0.283, & a_2 &= 0.601, \\ \epsilon_1 &= -0.944, & \epsilon_2 &= -1.519.\end{aligned}$$

问题就归结为利用 (2.13) 求解自电离态。

### 3. 自电离态的计算

作复坐标变换  $r \rightarrow \rho e^{i\alpha}$ , (2.13) 变为:

$$\left[ e^{-2i\alpha} \hat{\beta} - e^{-i\alpha} \frac{2}{\rho} I + \hat{\lambda} \right] \phi = E \phi \quad (2.16)$$

$\hat{\beta}$  是 (2.14) 式给出的矩阵中, 把  $r$  换以变量  $\rho$ ,  $\hat{\lambda}$  是矩阵:

$$\hat{\lambda} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(2.16) 的复本征值对应于自电离能级及其展宽。如前所述, 只要  $\alpha$  选得比较大,  $\phi$  的各个分量都是平方可积的函数。可用通常的近似方法来求解。我们选取一组基来近似, 即令

$$\phi = \sum_{l,m,n,i} \chi_{lmni} \varphi_{lmni} \quad (2.17)$$

其中,  $l$  取值 0, 1;  $m$  取值 1, 2.  $\varphi_{lmni}$  的定义为:

$$\begin{aligned}\varphi_{0lni} &= \begin{pmatrix} \rho^n e^{-\alpha_i \rho} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad n = 0, 1; \\ \varphi_{1lni} &= \begin{pmatrix} 0 \\ \rho^n e^{-\alpha_i \rho} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad n = 1, 2; \\ \varphi_{2lni} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \rho^n e^{-\alpha_i \rho} \end{pmatrix}, \quad n = 1, 2,\end{aligned}\quad (2.18)$$

$i = 1, 2, 3$  取  $\alpha_1 = 0.5$ ,  $\alpha_2 = 1$ ,  $\alpha_3 = 1.5$ .  $n$  取值的要求来自波函数角度部份的性质。在这组基上展开 (2.16), 便得到一个  $18 \times 18$  的矩阵方程:

$$\{H_{lmni, l'm'n'i'}\} \mathbf{X} = E \{I_{lmni, l'm'n'i'}\} \mathbf{X} \quad (2.19)$$

$\{H\}$  是 (2.16) 左边的算符在这组基上的表象,  $\{I\}$  是单位矩阵  $I$  在这组基上的表象。注意由于 (2.18) 定义的一组基不是互相正交的,  $\{I\}$  不是单位矩阵。按照 Balslev-Combes 定理, (2.16) 的复本征值在  $\alpha$  大于某一值后应该与  $\alpha$  无关, 但对 (2.19) 则不能这样认为。不过如果选择这组基近似得比较好, 它和  $\alpha$  的关系应当不显著。

图 4 是用迭代法计算得到的能量的实部与虚部与所选的  $\alpha$  的关系。

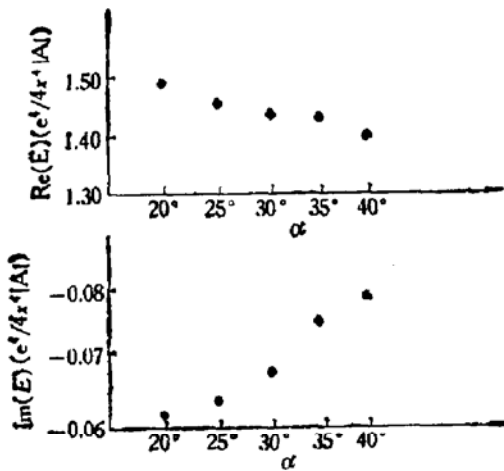


图 4 能量本征值的实部与虚部

## 4. 光吸收系数的形式

前面叙述了如何用复坐标方法求出复的本征值,其实部对应自电离能级的位置,虚部对应于能级的宽度. 下面我们将叙述如何从复坐标方法得到非对称的吸收线型,即 Fano 线型.

首先,我们一般地讨论一下复坐标变换 (2.2) (2.3) 下,系统本征函数的性质. 这时,本征函数由

$$\hat{H}(\alpha)|\psi_{\alpha,n}\rangle = E_{\alpha,n}|\psi_{\alpha,n}\rangle \quad (2.20)$$

给出.  $n$  是不同的本征态的标号,  $E_{\alpha,n}$  可能是复数.  $\hat{H}(\alpha)$  这时不是厄米算符,引入另一套本征函数

$$\langle\tilde{\psi}_{\alpha,n}|\hat{H}(\alpha) = \langle\tilde{\psi}_{\alpha,n}|E_{\alpha,n} \quad (2.21)$$

当然满足双正交关系

$$\langle\tilde{\psi}_{\alpha,n}|\psi_{\alpha,n'}\rangle = \delta_{nn'} \quad (2.22)$$

但从 (2.20) 和 (2.21) 很容易证明,  $|\psi_{\alpha,n}\rangle$  的坐标表象

$$\langle X|\psi_{\alpha,n}\rangle = \psi_{\alpha,n}(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

与  $\langle\tilde{\psi}_{\alpha,n}|$  的坐标表象

$$\langle\tilde{\psi}_{\alpha,n}|X\rangle = \tilde{\psi}_{\alpha,n}^+(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

之间的关系是

$$\tilde{\psi}_{\alpha,n}^+ = (\psi_{-\alpha,n})^* \quad (2.23)$$

注意 (2.23) 右边是  $-\alpha$ , 具体分析即可了解,这一对正交的波函数相当于一个是发射波,一个是会聚波. P. L. Kapur<sup>[27]</sup> 和 R. Peierls<sup>[24]</sup> 早就认识到这点.

现在转而讨论系统对光的响应. 系统的光学常数一般总可写为<sup>[28]</sup>:

$$\chi = - \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \psi_g^* \hat{\mu} \frac{1}{\hbar\omega + E_g - \hat{H}} \hat{\mu} \psi_g \quad (2.24)$$

这里  $\psi_g$  是系统的基态波函数,  $\hat{\mu}$  是系统的电偶矩算符,  $\hat{H}$  是系统的哈密顿量,  $E_g$  是基态的能量. 形式上,如以  $r = \rho e^{i\alpha}$  代入,则

$$\chi = -e^{i3(N-1)\alpha} \int d\rho_1 \dots d\rho_N \psi_g^*(\rho_1 e^{i\alpha}, \dots) \hat{\mu}_\alpha (\hbar\omega + E_g - \hat{H}(\alpha))^{-1} \hat{\mu}_\alpha \psi_g(\rho_1 e^{i\alpha}, \dots) \quad (2.25)$$

显然,  $\psi_g(\rho_1 e^{i\alpha}, \dots) = \exp\left[-i\frac{3}{2}(N-1)\alpha\right] \hat{u}(\alpha)\psi_g$ . 而 (2.25) 中的  $\hat{\mu}_\alpha$  是把  $\hat{\mu}$  中  $r_i$  换以  $\rho_i e^{i\alpha}$  的结果. 按正交关系式 (2.22), 可把  $(\hbar\omega + E_g - \hat{H}(\alpha))^{-1}$  写作

$$(\hbar\omega + E_g - \hat{H}(\alpha))^{-1} = \sum_n |\psi_{\alpha,n}\rangle \frac{1}{\hbar\omega + E_g - E_{\alpha,n}} \langle\tilde{\psi}_{\alpha,n}| \quad (2.26)$$

这里,求和遍及所有满足 (2.20) 的  $n$ .

把 (2.26) 代入 (2.25) 便得到: (利用 Balslev-Combes 定理)

$$\chi = -\exp[i3(N-1)\alpha] \sum_n \langle\tilde{\psi}_{\alpha,n}|\hat{\mu}_\alpha|\psi_{\alpha,n}\rangle \frac{1}{\hbar\omega + E_g - E_{\alpha,n}} \langle\tilde{\psi}_{\alpha,n}|\hat{\mu}_\alpha|\psi_g\rangle \quad (2.27)$$

当  $E_g + \hbar\omega$  接近某一共振能级  $E_{ai} = \text{Re}(E_{ai}) + i\text{Im}(E_{ai})$  时, (2.27) 的主要项是

$$\sim \langle \tilde{\psi}_{ag} | \hat{\mu}_a | \psi_{ai} \rangle \frac{1}{\hbar\omega + E_g - E_{ai}} \langle \tilde{\psi}_{ai} | \hat{\mu}_a | \psi_{ag} \rangle$$

把  $\text{Re}(E_{ai})$  记作  $\varepsilon_r$ , 把  $\text{Im}(E_{ai})$  记作  $\Gamma_r$ , 上式写成

$$\sim \langle \tilde{\psi}_{ag} | \hat{\mu}_a | \psi_{ai} \rangle \frac{1}{(\hbar\omega + E_g - \varepsilon_r) - i\Gamma_r} \langle \psi_{ai} | \hat{\mu}_a | \tilde{\psi}_{ag} \rangle \quad (2.28)$$

从上面关于  $\langle \tilde{\psi}_{ai} |$  与  $|\psi_{ai}\rangle$  的关系的讨论, 可见这里的两项  $\langle \tilde{\psi}_{ag} | \hat{\mu}_a | \psi_{ai} \rangle$  与  $\langle \tilde{\psi}_{ai} | \hat{\mu}_a | \psi_{ag} \rangle$  一般说不是互为复共轭的, 因此 (2.28) 的一般形式是:

$$\sim \frac{A + iB}{(E + \hbar\omega - \varepsilon_r) - i\Gamma_r}$$

它的虚部是吸收, 可得

$$\sim \frac{A\Gamma_r + B(E + \hbar\omega - \varepsilon_r)}{(E + \hbar\omega - \varepsilon_r)^2 + \Gamma_r^2} \quad (2.29)$$

这形式便是 Fano 的线型, P. W. Shore<sup>[17]</sup> 从一般的散射理论导出的 Fano 线型便是这种形式.

我们应当指出 T. N. Rescigno 等<sup>[29]</sup> 在他们关于原子极化率的工作中, 已经从不像前面推导的那样普遍和严格的方式, 得到了类似的结论.

因此, 在我们的情况, 可以用 (2.28) 式来求解受主杂质光吸收中的自电离共振. 很遗憾的是, 基态  $\Gamma_3^+$  到自电离态最下面的一个  $\Gamma_7^+$  是禁戒的. 如果要计算光吸收, 便应计算由  $l=1$  和  $l=3$  的函数构成的  $\Gamma_7^-$  和  $\Gamma_8^-$ , 而我们没有进行计算, 因此还不能从计算直接得到实验上应观察到的 Fano 线型参量.

### 三、结 束 语

以上, 我们讨论了自电离态的性质, 给出了一般的理论形式, 并以硅中受主为例, 说明了复坐标方法用来计算自电离态的步骤. 我们相信, 复坐标方法在很多场合下是具体计算自电离态的最有效方法. 以后我们将用于其它各种情况.

我们的工作还表明, 更仔细地研究硅的受主的自电离光谱的线型还是很值得进行的.

感谢黄昆教授的热情关怀和帮助.

### 参 考 文 献

- [1] S. Zwerdling et al., *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 173 (1960).
- [2] A. Outon et al., *Phys. Rev.*, **163**, 686 (1967).
- [3] B. B. Kosick and W. Paul, *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 246 (1966).
- [4] A. Outon, *Phys. Rev.*, **B4**, 4449 (1971).
- [5] L. Liu, Proc of III Inter. Conf., Warsaw, 1977 "Physics of Narrow gap semiconductors", 151.
- [6] B. Joos, A. K. Das and P. R. Wallace, *Phys. Rev.*, **B18**, 5693 (1978).
- [7] K. Kocot and S. Baranowsk, *Phys. Stat. Solid.*, (b) **81**, 629 (1977).
- [8] A. P. Radlinski, *Phys. Stat. Solid.*, (b) **84**, 503 (1977).
- [9] F. Bassani, *Rep. Progr. Phys.*, **37**, 1099 (1974).
- [10] S. F. Pantelides, *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 797 (1978).

- [11] U. Fano, *Phys. Rev.*, **124**, 1867 (1961).  
U. Fano and J. W. Cooper, *Phys. Rev.*, **137**, A 1364 (1965).
- [12] R. G. Truhler, *Adv. Chem. Phys.*, **25**, 211 (1974).
- [13] H. Feshbach, *Ann. Phys.*, **19**, 287 (1962).
- [14] R. G. Newton, *J. Math. Phys.*, **1**, 319 (1960).  
A. J. F. Siegert, *Phys. Rev.*, **56**, 750 (1939).  
R. E. Peierls, *Proc. Roy. Soc.*, **A253**, 16 (1959).
- [15] А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов «Рассеяние, Реакции и Распады в Нерелятивистское квантовой механике» (Изд. Наука, Москва 1966).
- [16] W. Kohn, *Solid State Physics*. (ed. H. Ehrenreich and F. Seitz), V. 5.
- [17] P. W. Shore, *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 439 (1967).
- [18] J. Aguilar and J. M. Combes, *Comm. Math. Phys.*, **22**, 269 (1971).  
E. Balslev and J. M. Combes, *Comm. Math. Phys.*, **22**, 280 (1971).
- [19] B. Simon, *Ann. Math.*, **97**, 24 (1973).
- [20] M. Reed and B. Simon, "Methods of Modern Mathematical Physics IV" (Academic Press New York).
- [21] R. A. Bain et al., *J. Phys.*, **B7**, 2189 (1974).  
D. Dooler et al., *Phys. Rev.*, **A10**, 1612 (1974).
- [22] B. R. Junker et al., *Phys. Rev.*, **A18**, 313, 2437 (1978).
- [23] D. Schechter, *J. Phys. Chem. Solid.*, **23**, 237 (1962).
- [24] K. S. Mendelson and D. R. Schultz, *Phys. Stat. Solid.*, **31**, 59 (1969).
- [25] A. R. Edmonds, "Angular momentum in quantum mechanics" Princeton Univ. Press", (1957)
- [26] P. M. Morse and H. Feshbach, "Methods of theoretical physics" (McGraw-Hill).
- [27] P. L. Kapur and R. Peierls, *Proc. Roy. Soc.*, **A166**, 277 (1938).
- [28] P. W. Langhoff et al., *Rev. Mod. Phys.*, **44**, 603 (1972).
- [29] T. N. Rescigno et al., *Phys. Rev.*, **A12**, 522 (1975).  
*J. Chem. Phys.*, **64**, 477 (1976).

## Theory of the Autoionized State of Impurities in Semiconductors

Gan Zizhao and Han Ruqi

(Beijing University)

### Abstract

In the first part of this paper, a theory of the autoionized state of impurities in semiconductors has been developed. It is analogous to the configuration interaction model for autoionized state of atoms. From this theory, we have obtained the formal expression of the position, width and wave function of autoionized state of impurities, and we have given an explanation on the autoionized level manifesting itself in continuous absorption spectra as an asymmetric peak which is called Fano's line shape.

In the second part, we have developed a concrete computing method for the autoionized state of impurities, which is known as complex coordinate method. As an example, we have computed the position and width of an autoionized state of acceptor in Si, which belongs to the  $\Gamma_7$  symmetry.