

Si 中 B-空位复合缺陷的电子结构

申 三 国 范 希 庆

郑州大学物理系, 郑州, 450052

1990年5月15日收到

本文对 Si 中 B-空位 (BV) 缺陷的电子结构, 提出一个“五个空杂化轨道”的简化理论模型。用紧束缚的 Koster-Slater 格林函数方法, 算得的空位最近邻原子的超精细相互作用常数, 以及电子波函数在远离空位的几率分布都同电子-核子双共振实验结果相符合。理论确定的深能级位置同深能级瞬态谱的实验值相比拟。协调了现有 BV^0 缺陷的实验资料, 支持了 B 原子位于空位的次近邻, BV^0 缺陷处于 B^-V^+ 电荷态的结论。

PACC: 7155; 7630; 7670D

一、引 言

Si 中很多替位杂质-空位复合缺陷的重要性质, 都被电子顺磁共振 (EPR) 和电子-

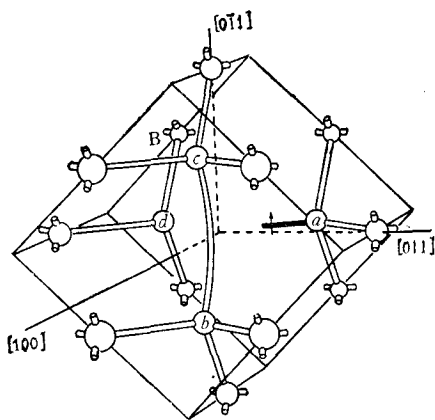


图1 B-V缺陷的原子结构模型

核子双共振 (ENDOR) 所鉴别。发现 III, IV, V 族杂质与空位形成的复合缺陷, 除 P-, As-, Sb-空位外, 其性质有很大区别。尤其是 BV^0 缺陷处于特别的地位, 体系具有三斜对称性, 杂质原子位于空位的次近邻。1976年 Watkins^[1] 首次报道了 BV^0 缺陷的 EPR 谱, 称为 Si-G₁₀ 谱, 并提出该缺陷的原子结构模型 (见图1)。1987年 Sprenger 等人^[2] 用 ENDOR 对 BV^0 缺陷进行了深入研究, 肯定了 Watkins 的原子结构模型。另外, 还有两个深能级瞬态谱 (DLTS) 的研究^[3,4], 推测 BV 缺陷有两个不同的电荷态, 并分别对应不同的能级。显然, 现有的 BV

实验资料已为理论研究提供了基本的数据, 但目前还未见到有关的理论报道。本文的目的在于对 BV 缺陷的电子结构给以理论上的试探性描述。

为此, 我们将以往处理 Si 中 PV 对缺陷电子结构的方法^[5] 应用到 BV 对缺陷上来, 详细叙述缺陷的原子结构, 并用 sp' 杂化轨道构成对称群的基函数, 给出计算波函数和超精细相互作用常数的公式。

二、缺陷的原子结构和对称基函数

EPR 和 ENDOR^[1,2]实验确定的 BV 缺陷的原子结构如图 1 所示. 空位原子位于原点(000), 坐标 X, Y, Z 沿晶体主轴方向, 以晶格常数的 $1/4$ 为单位. d 原子位于 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. 杂质 B 原子位于 d 原子的近邻 $(\bar{2}\bar{2}0)$. 显然由空位原子、 d 原子和 B 原子所确定的平面是该缺陷体系的对称面, 因此体系具有 C_{1h} 对称性. 虽然 C_{1h} 群不存在简并, 真正的 Jahn-Teller 畸变不会发生, 但是由于 b, c 和 a 原子的悬挂键的相互接近, 一级或二次的 Jahn-Teller 效应将发生^[3], 畸变使得对称性降为 C_1 , 未配对电子局域在 a 或 c 原子上. 在图 1 中 b, c 两原子拉在一起形成一个占据的键轨道, 余下的未配对电子局域在 a 原子上. 另一种可能的畸变方式是 a 和 b 两原子拉在一起, 而未配对的电子局域在 c 原子上. BV 缺陷对的这种畸变方式与 V 族原子-空位对缺陷的畸变方式类似^[5,6].

Si 为金刚石结构, 有两套子格子. Si 中格点上原子的杂化轨道方向有两种: 一种是 $[111], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}]$, 如图 1 中空位原子的四个杂化轨道方向, 把对应于空位原子的四个杂化轨道分别记作 V_1, V_2, V_3, V_4 ; 另一种是空位四个近邻原子的杂化轨道方向 $[1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}], [111]$, d 原子的悬挂键方向为 $[111]$, 用 D_4 表示其悬挂键, a 原子的悬挂键用 A_1 表示, b 和 c 原子的悬挂键分别记作 B_2 和 C_3 , 对其它原子的杂化轨道也作如此标记. 容易将各原子的杂化轨道构成 C_1 群不可约表示的基函数 $|lm\rangle$, 它代表 j 原子按 $l = A$ 不可约表示变换的第 m 个基函数. 如果以 $j = 0$ 作为缺陷标识, 则整个缺陷体系的基函数有:

对空位原子, 由它的四个杂化轨道构成的 A 的不可约表示基函数为

$$\begin{aligned} |A01\rangle &= V_1, \\ |A02\rangle &= V_2, \\ |A03\rangle &= V_3, \\ |A04\rangle &= V_4. \end{aligned} \quad (1)$$

对 d 原子, 我们暂且假设它失去一个电子被 B 原子所获得, 它的悬挂键上没有电子占据, 则成为一个类似于空位的空轨道, 而其余的三个键仍看作正常的杂化轨道, 这样 d 原子的悬挂空轨道构成的 A 的不可约表示基函数为

$$|A05\rangle = D_4. \quad (2)$$

对于替位杂质 B 原子, 用其杂化轨道来表示, 则有

$$\begin{aligned} |A06\rangle &= I_1, \\ |A07\rangle &= I_2, \\ |A08\rangle &= I_3, \\ |A09\rangle &= I_4. \end{aligned} \quad (3)$$

若用 $j = 1$ 来标识空位最近邻 a, b, c 原子, 则由 a 原子的悬挂键构成 A 的基函数为

$$|A11\rangle = A_1.$$

由于 b, c 两原子的悬挂键拉在一起形成一个键轨道, 所以有

$$|A12\rangle = (B_2 + C_3)/\sqrt{2}. \quad (4)$$

三、扩展势的 Koster-Slater 模型

1. 缺陷电子波函数

被短程势 V 束缚的缺陷电子态 $|\phi\rangle$ 满足

$$|\phi\rangle = G(E)V|\phi\rangle. \quad (5)$$

其中 $G(E) = 1/(E - H_0)$, 为基体哈密顿量 H_0 的格林函数, H_0 的本征值 E_{nk} 和本征矢 $|nk\rangle$ 由下式给出:

$$H_0|nk\rangle = E_{nk}|nk\rangle. \quad (6)$$

若将 $|\phi\rangle$ 按 C_1 群的 A 不可约表示的基函数 $|Aim\rangle$ 展开

$$|\phi\rangle = \sum_{jm} |Aim\rangle \langle Aim|\phi\rangle. \quad (7)$$

再将缺陷势 V 按 A 不可约表示进行分解

$$V = \sum_{jm} \sum_{j'm'} |Aim\rangle \langle Aim|V|Ajm'\rangle \langle Ajm'|. \quad (8)$$

如前所述, 由于 b, c 两原子的悬挂键拉在一起形成一个键轨道, 使得晶格发生畸变, 因此, 作为粗略的近似, 我们仅将 V 扩展到该键轨道上, 这样, (8) 式简化为

$$\begin{aligned} V = & \sum_{m=1}^9 |A0m\rangle V_{mm} \langle A0m| + |A12\rangle V_{1010} \langle A12| \\ & + |A02\rangle V_{210} \langle A12| + |A03\rangle V_{310} \langle A12| \\ & + |A12\rangle V_{102} \langle A02| + |A12\rangle V_{103} \langle A03|. \end{aligned} \quad (9)$$

其中 $V_{mm} = \langle A0m|V|A0m\rangle, (m = 1, 2, \dots, 9)$,

$$V_{1010} = \langle A12|V|A12\rangle,$$

$$V_{210} = \langle A02|V|A12\rangle = V_{102} = \langle A12|V|A02\rangle,$$

$$V_{310} = \langle A03|V|A12\rangle = V_{103} = \langle A12|V|A03\rangle.$$

将(7), (9)式代入(5)式, 可得缺陷电子态在各原子上的分量为

$$\langle Aim|\phi\rangle = \sum_{n=1}^9 \langle Aim|G|A0n\rangle C_n + \langle Aim|G|A12\rangle C_{10}. \quad (10)$$

其中

$$C_1 = V_{11} \langle A01|\phi\rangle,$$

$$C_2 = V_{22} \langle A02|\phi\rangle + V_{210} \langle A12|\phi\rangle,$$

$$C_3 = V_{33} \langle A03|\phi\rangle + V_{310} \langle A12|\phi\rangle,$$

$$C_n = V_{nn} \langle A0n|\phi\rangle, (n = 4, 5, \dots, 9),$$

$$C_{10} = V_{1010} \langle A12|\phi\rangle + V_{102} \langle A02|\phi\rangle + V_{103} \langle A03|\phi\rangle. \quad (11)$$

对空位原子的杂化轨道和 d 原子的悬挂键, 采取轨道移去近似, 则有 $V_{11}, V_{22}, V_{33}, V_{44}, V_{55} \rightarrow 0, \langle A01|\phi\rangle, \langle A02|\phi\rangle, \langle A03|\phi\rangle, \langle A04|\phi\rangle, \langle A05|\phi\rangle \rightarrow 0$, 这样从(10)式即可得到关于系数 C 的五个线性齐次方程.

$$\sum_{n=1}^{10} G_{mn} C_n = 1 \quad m = 1, 2, 3, 4, 5. \quad (12)$$

对 B 原子有

$$\sum_{n \neq m}^{1-10} G_{mn} C_n + (G_{mm} - 1/V_{mm}) C_m = 0 \quad m = 6, 7, 8, 9. \quad (13)$$

将其杂化轨道用 s, p 轨道来表示,则可以证明

$$\begin{aligned} V_{66} &= V_s, \\ V_{77} &= V_{88} = V_{99} = V_p. \end{aligned} \quad (14)$$

其中 V_s, V_p 分别为杂质原子的 s, p 对称势分量,可由下面的经验公式来计算^[7]:

$$\begin{aligned} V_s &= \beta_s [\omega(s, i) - \omega(s, h)], \\ V_p &= \beta_p [\omega(p, i) - \omega(p, h)]. \end{aligned} \quad (15)$$

其中 $[\omega(s, i) - \omega(s, h)], [\omega(p, i) - \omega(p, h)]$ 分别为杂质原子与基体原子 s, p 轨道能量之差,参数 $\beta_s = 0.8, \beta_p = 0.6$.

再由归一化条件 $\langle \phi | V G^2 V | \phi \rangle = 1$, 给出系数 C 的另一方程,即

$$- \sum_{m=1}^{10} \sum_{n=1}^{10} C_m \frac{dG_{mn}}{dE} C_n = 1. \quad (16)$$

其中 $G_{mn} = \langle A0m | G | A0n \rangle, G_{m10} = G_{10m} = \langle A0m | G | A12 \rangle, m, n = 1, 2, \dots, 9, G_{1010} = \langle A12 | G | A12 \rangle$. 这些格林函数的矩阵元按下面的式子来计算:

$$\begin{aligned} \langle Ajm | G | A0m' \rangle &= \sum_{nk} \frac{\langle Ajm | nk \rangle \langle nk | A0m' \rangle}{E - E_{nk}}, \\ \langle Ajm | G | A12 \rangle &= \sum_{nk} \frac{\langle Ajm | nk \rangle \langle nk | A12 \rangle}{E - E_{nk}}. \end{aligned} \quad (17)$$

在计算(17)式时,我们用一个紧束缚的能带^[8]描述基体,用特殊点^[9]代替对 k 的求和.显然,由上述方法求出的系数 C 和缺陷电子波函数均为能量 E 的函数.

2. 超精细相互作用常数

为用算得的波函数计算各原子上的超精细相互作用常数,将 $|\phi\rangle$ 用缺陷周围格点上的原子轨道作展开

$$|\phi\rangle = \sum_i [C_{is} |is\rangle + C_{ix} |ix\rangle + C_{iy} |iy\rangle + C_{iz} |iz\rangle]. \quad (18)$$

其中 $|is\rangle, |ix\rangle, |iy\rangle, |iz\rangle$ 为第 i 个原子的 s 和 p 轨道;而 $C_{is} = \langle is | \phi \rangle, C_{ix} = \langle ix | \phi \rangle, C_{iy} = \langle iy | \phi \rangle, C_{iz} = \langle iz | \phi \rangle$, 可从算得的各原子的对称波函数 $\langle Ajm | \phi \rangle$ 求出,则缺陷电子波函数在 i 原子上的分布几率为

$$\eta_i^2 = C_{is}^2 + C_{ix}^2 + C_{iy}^2 + C_{iz}^2. \quad (19)$$

波函数在该原子上的 s 和 p 特征的百分数为

$$\begin{aligned} \alpha_i^s &= C_{is}^2 / \eta_i^2, \\ \beta_i^p &= (C_{ix}^2 + C_{iy}^2 + C_{iz}^2) / \eta_i^2, \end{aligned} \quad (20)$$

由于实验^[2]观察到的每个原子上的超精细相互作用常数满足 $c_j \ll b_j$, 这说明超精细相互作用张量 A 是近似轴对称的, 可取 $c_j = 0$. 于是, 每个原子平行和垂直该原子 P 轨道轴 $\langle 111 \rangle$ 的超精细相互作用张量表示为

$$\begin{aligned}(A_{\parallel})_i &= a_i + 2b_i, \\ (A_{\perp})_i &= a_i - b_i.\end{aligned}\quad (21)$$

各向同性部分为 Fermi 直接相互作用

$$a_i = (16\pi/3)(\mu_j/I_j)\mu_B\alpha_j^2\eta_j^2|\phi_{js}(0)|^2. \quad (22)$$

各向异性部分为偶极子-偶极子相互作用

$$b_i = (4/5)(\mu_j/I_j)\mu_B\beta_j^2\eta_j^2\langle r_{jp}^{-3} \rangle. \quad (23)$$

其中 μ_B 为 Bohr 磁子, (μ_j/I_j) 为第 j 个原子核的磁矩与自旋之比. 对于 ^{29}Si , $|\phi_{3s}(0)|^2 = 34.6 \times 10^{24}\text{cm}^{-3}$, $\langle r_{3p}^{-3} \rangle = 18.2 \times 10^{24}\text{cm}^{-3}$, $\mu = -0.55525\mu_N$, $I = 1/2$. 对于 ^{11}B , $|\phi_{2s}(0)|^2 = 11.9 \times 10^{24}\text{cm}^{-3}$, $\langle r_{2p}^{-3} \rangle = 6.28 \times 10^{24}\text{cm}^{-3}$, $\mu = +2.6886\mu_N$, $I = 3/2$. 其中 μ_N 为核磁子.

四、结果与讨论

由于我们所得到的系数 C 和缺陷电子波函数均为能量 E 的函数, 所以需要在整个禁带能区进行计算, 从中选出同 ENDOR 实验相近的理论值, 这样定出该缺陷的能级位于 $E_v + 0.68\text{eV}$ 处. 表 1 列出空位周围一些原子的有关物理量的理论值和实验值.

1. 在计算过程中, 我们发现求解出来的系数 C 始终有下面的关系: (1) $C_6 - C_9$ 的绝对值远远小于 $C_1 - C_5$ 和 C_{10} 的绝对值; (2) $C_3 \approx C_4$ (见表 2). 根据 (1) 从 (10) 式可以看出 B 原子对缺陷电子波函数在某一原子上的分布影响很小, 说明该缺陷是类空位型的, 即缺陷电子波函数主要由空位及 d 原子的空悬挂键来决定; 同时, 由于 (2), 使得波函数的分布存在一个近似的对称面 (见表 1 中理论 1). 为了进一步简化计算, 可以忽略 B 原子在该体系中的作用, 而把它作为一个 Si 原子来对待, 仅将缺陷体系看作是由空位和 d 原子的空悬挂键即“五个空杂化轨道”所构成, 且这样的体系具有 C_{1h} 对称性, 对称面为 $(0\bar{1}1)$. 于是, 可把原子分成两类: 在镜面上的原子称为 M 类, 如空位最近邻的原子 a , 称为 $M1$, 不在镜面上的原子称为 G 类, 如空位最近邻的原子 b, c , 称为 $G1$. 在 C_{1h} 群的对称操作下, 属于 M 类的原子, 只是自身变换. 属于 G 类的原子, 可有两个互换. 采用“五个空杂化轨道”模型时, 缺陷处于 A' 对称态, 计算结果也一并列于表 1 中 (理论 2). 另外, 利用镜面上原子的 $3p$ 波函数之中, 一定有两个分量的绝对值相等, 例如 $|C_{ix}| \neq |C_{iy}| = |C_{iz}|$, 还可计算 M 类原子的超精细相互作用张量的轴方向与镜面内 $\langle 011 \rangle$ 方向之间的夹角^[3].

$$\theta = \tan^{-1} \frac{|C_{ix}|}{|\sqrt{2}C_{iy}|}. \quad (24)$$

从表 1 中的结果可以看出, 两种理论模型算得的结果几乎完全相同, 这说明“五个空杂化轨道”的理论模型, 不仅简化了计算, 而且还反映了该缺陷的主要特征.

2. 比较表 1 中各物理量的理论值和实验值可知, 我们按“五个空杂化轨道”模型给出

表1 空位周围原子的超精细相互作用常数 a_i, b_i , 波函数的分布几率 η_i^2 , s 和 p 特征的百分数 $\alpha_i^2, \beta_i^2, \theta$ 角和能级 E (除能量 E 的实验值来自文献[4]外, 其余实验值来自文献[2])

原子		$a(\text{MHz})$	$b(\text{MHz})$	$\alpha^2(\%)$	$\beta^2(\%)$	$\eta^2(\%)$	$\theta(^{\circ})$	$E(\text{eV})$
M_1	实验	297.20	48.30	13.0	87.0	54.83	35.3	0.50
a	理论 1	436.90	41.42	21.0	79.0	45.83		0.68
(111)	理论 2	437.04	41.48	21.0	79.0	45.89	36.0	0.68
G_1	实验	59.75	3.73	28.1	71.9	5.12		
c	理论 1	58.59	4.13	26.3	73.7	4.90		
(1 $\bar{1}$ 1)	理论 2	57.17	4.02	26.4	73.6	4.77		
G_1	实验	56.15	3.49	28.2	71.8	4.79		
b	理论 1	56.09	3.94	26.4	73.6	4.68		
(11 $\bar{1}$)	理论 2	57.17	4.02	26.4	73.6	4.77		
G_2	实验	27.60	4.26	13.6	86.4	4.87		
	理论 1	4.61	3.37	3.33	96.67	3.05		
(202)	理论 2	4.66	3.37	3.37	96.63	3.05		
G_2	实验	26.40	4.47	12.6	87.4	5.04		
	理论 1	4.68	3.37	3.38	96.62	3.05		
(220)	理论 2	4.66	3.37	3.37	96.63	3.05		
G_3	实验	25.60	3.47	15.3	84.7	4.04		
	理论 1	4.04	2.61	3.76	96.24	2.37		
(313)	理论 2	4.04	2.62	3.74	96.26	2.38		
G_3	实验	24.90	3.42	15.1	84.9	3.97		
	理论 1	4.00	2.61	3.71	96.29	2.37		
(3 $\bar{3}$ 1)	理论 2	4.04	2.62	3.74	96.26	2.38		
M_2	实验	24.05	4.09	12.5	87.5	4.61		
	理论 1	6.91	3.09	5.33	94.67	2.85		
(022)	理论 2	6.93	3.09	5.34	94.66	2.86		
B	实验	+0.15	-0.35	...	...	...		
	理论 1	0.29	0.21	3.48	96.52	0.34		
(220)	理论 2	0.36	0.21	3.94	96.06	0.34		

的空位最近邻 a, b 和 c 原子的超精细相互作用常数 a 和 b , 以及未配对电子波函数的几率分布 η^2 , s, p 特征百分数 α^2, β^2 和 a 原子的超精细相互作用张量的轴方向与镜面内 $\langle 011 \rangle$ 方向的夹角 θ , 都是与实验值相比拟的。这证明了前面所作假设的正确性: d 原子失去其悬挂键上的电子被 B 原子所获得。基于实验和理论的结果, 可以作这样的理解: 位于空位次近邻的 B 原子跟通常的受主一样, 获得一个电子, 同周围的 Si 原子形成四个共价键; d 原子悬挂键上的一个电子失去后, 成为类似空位的空轨道; b 和 c 悬挂键的两个电子配对形成一个弱键。而理论和实验都表明缺陷的单电子波函数大部分局域在 a 原子上, 所以 ENDOR 实验在 d 原子悬挂键上未观察到自旋密度, 只能认为该悬挂键是空的, 而认为 d 原子悬挂键上有配对电子是没有根据的。另外, 两种理论模型得到的缺陷电子波函数在 B($\bar{2}20$) 原子上的分布几乎完全一样, 这也恰恰说明了 B 原子的电子结构与未微扰的 Si 原子相近, 证实了 B 原子如同正常的浅受主一样捕获一个电子, 而缺陷态为

表 2 (10)式中的基函数和 $E = 0.68\text{eV}$ 时对应的系数 C

理 论 1		理 论 2	
基 函 数	系 数 C	基 函 数	系 数 C
$ A01\rangle = V_1$	$C_1 = 2.6833$	$ A'01\rangle = V_1$	$C_1 = 2.6853$
$ A02\rangle = V_2$	$C_2 = -0.6912$	$ A'02\rangle = (V_2 + V_3)/\sqrt{2}$	$C_2 = -0.9633 = \sqrt{2} \times (-0.6812)$
$ A03\rangle = V_3$	$C_3 = -0.6738$		
$ A04\rangle = V_4$	$C_4 = 0.1347$	$ A'03\rangle = V_4$	$C_3 = 0.1348$
$ A05\rangle = D_4$	$C_5 = 0.1142$	$ A'04\rangle = D_4$	$C_4 = 0.1143$
$ A06\rangle = I_1$	$C_6 = -0.0030$		
$ A07\rangle = I_2$	$C_7 = 0.0054$		
$ A08\rangle = I_3$	$C_8 = 0.0140$		
$ A09\rangle = I_4$	$C_9 = 0.0048$		
$ A12\rangle = (B2 + C3)/\sqrt{2}$	$C_{10} = 0.2453$	$ A'12\rangle = (B_2 + C_3)/\sqrt{2}$	$C_5 = 0.2467$

B-V⁺.

3. 我们计算的 B-V⁺ 缺陷电子波函数在空位周围 (M_1, G_1, G_2, M_2, G_3) 原子上的几率分布 η^2 都和 ENDOR 的实验值是相近的, 而且有这样的特点: 在图 1 中 d 原子的左边诸原子上的 $\eta^2 \approx 0$, 而在 d 原子的右边诸原子上的 η^2 是有限量, a 原子上有最大 η^2 (见表 1). 这就是说, 好像缺陷形成一个半壁无限高势垒, 使波函数仅能分布在 d 原子的右边, 这一点也是同 ENDOR 的观察^[2]相符合的. 对于 G_3 类原子, 实验发现有一对原子上的 $\eta^2 \approx 4\%$, 但未能确定其原子坐标. 我们对所有的 G_3 类原子进行了计算, 其中最大的 $\eta^2 \approx 2.4\%$, 它们的坐标为 $(\bar{3}13)$ 和 $(3\bar{3}1)$. 我们认为这一结果对应于实验给出的 G_3 类原子. 另外, 我们得到的缺陷电子波函数在空位周围原子上的几率分布 η^2 按 M_1, G_1, G_2, M_2, G_3 类原子顺序递减的规律亦同 ENDOR 的实验结果相一致, 只是我们得到的这八个原子上的几率总和仅为实验的 80% 左右, 造成这一结果的主要原因是由于实验值过大(实验给出的缺陷电子波函数在空间原子上的几率分布 η^2 的总和可达 120%^[10]), 而理论值是归一化的.

4. 表 1 中的数值表明, 理论给出的空位次近邻, 三近邻 (G_2, M_2, G_3) 上的超精细相互作用常数 a 同实验值有较大差别. 这是由于理论未能很好地描述波函数的 s, p 特征百分数引起的. 根据 Watkins 等人^[6]对 Si 中 V 族原子-空位缺陷晶格畸变的分析, 我们认为, 其中一个重要的原因, 可能是由于未考虑晶格畸变的影响.

5. 按照 Watkins 的原子轨道线性组合 (LCAO) 方案描述超精细相互作用常数 (见 (22), (23) 式), a 和 b 的正负号应由第 i 个原子的核磁矩 μ 决定. 而对 B-V⁺ 缺陷中的 B 原子, 由 ENDOR 实验得到的 $a > 0, b < 0$, 显然这是与 LCAO 方案不一致. 如前所述, 我们计算每个原子的超精细相互作用常数 a 和 b 也是按 LCAO 方案进行的, 因此, 用我们的计算结果也不能说明 B 原子的 a 和 b 的反号问题. 但是, 我们算得的 B 原子的

a 和 b 的绝对值近似等于 Sprenger 的估算。

6. Chantre 对 BV 缺陷的 DLTS 研究^[4]指出, BV 缺陷可以有两种电荷态 BV^0 或 BV^+ , 各自在禁带中引入一条能级。他暂定 $E_1 = E_v + 0.5\text{eV}$, 对应 B 原子位于空位的次近邻; $E_2 = E_v + 0.36\text{eV}$, 对应 B 原子位于空位的最近邻。但究竟 E_1 和 E_2 属于哪一种电荷态并没有完全确定。他只是推测: E_1 对应于 BV^0 , 且与 ENDOR 的 Si- G_{10} 谱^[2]预言的 $B-V^+$ 电荷态相一致。我们用简化的理论模型得到的缺陷在禁带中引入的深能级 $E = E_v + 0.68\text{eV}$, 是同 E_1 相比拟的。这说明我们的理论结果支持了 Chantre 的推测^[4]: E_1 能级对应于他的 BV^0 电荷态(也即 $B-V^+$), B 原子位于图 1 所示的空位的次近邻($2\bar{2}0$)。

五、结 论

对 Si 中 BV 缺陷的电子结构的描述, 按照深能级理论的惯例, 忽略了库仑势的影响, 采用紧束缚的 Koster-Slater 格林函数方法, 并将缺陷的短程势扩展到空位的最近邻(b , c)原子上。在不考虑晶格畸变的情况下, 算得的缺陷电子波函数在其周围各原子上的分布几率同 ENDOR 实验符合得很好。由此算得的空位最近邻原子上的超精细相互作用常数(a , b)以及 M_1 类 a 原子上的超精细相互作用张量的轴方向(θ 角)也同实验值相近。为考查位于空位次近邻的杂质 B 的作用, 我们分别进行了两种计算, 即计入或忽略 B 引入的杂质势。两种数值结果比较说明, B 杂质势对缺陷电子波函数的影响是很小的, B 原子如同正常的 Si 原子, 其主要作用是取走了 d 原子悬挂键上的电子, 从而形成这个复合缺陷所特有的五个空杂化轨道。由于 d 原子上空悬挂键的存在, 它引入的缺陷势, 同空位原子势一样, 是排斥型的, 由此造成缺陷电子波函数仅分布在 d 原子对面一侧各原子上。另一方面, 由于我们采取了扩展势近似, 所以理论给出的波函数是缺陷能量 E 的函数, 理论确定的深能级位置 $E = E_v + 0.68\text{eV}$, 主要是依据 ENDOR 实验给出的波函数在缺陷周围各原子上的分布几率来确定的。这一结果表明, 在不考虑库仑势的情况下, 理论给出的能级同 Chantre 的 DLTS 实验测得的相接近。显然这个结果支持了 Chantre 的推测: 他的 $E = E_v + 0.50\text{eV}$ 对应于 Watkins 的 Si- G_{10} 谱。综上所述, 本文提出“五个空杂化轨道”模型, 对 BV 复合缺陷的电子波函数和能级的描述是成功的, 至少它反映了这种缺陷的基本物理性质, 有待进一步改进的是把晶格畸变考虑进来。

本课题得到河南省基础与应用科学研究所和河南省科学技术委员会的资助。

- [1] G. D. Watkins, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 2511.
- [2] M. Sprenger, R. van Kemp, E. G. Sievers and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 1582.
- [3] K. Bains and P. C. Banbury, *J. Phys. C*, **18**(1985), L109.
- [4] A. Chantre, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 3687.
- [5] 申三国、范希庆, 物理学报, **39**(1990), 1653.
- [6] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **134A**(1964), 1359; E. L. Elkin and G. D. Watkins, *Phys. Rev.*, **174**(1968), 881.
- [7] H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford and J. D. Dow, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 810; P. Vogl, H.

- P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**(1983), 365.
- [8] D. A. Papaconstantopoulos and E. N. Economou, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2903.
- [9] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 5747.
- [10] J. G. de Wit, E. G. Sieverts and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 3494;
E. G. Sieverts, S. H. Muller and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 6834;
M. Sprenger, S. H. Muller, E. G. Sieverts and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 1566;
R. van Kemp, E. G. Sieverts and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 4037.

ELECTRONIC STRUCTURE OF BORON-VACANCY COMPLEX IN SILICON

SHEN SAN-GUO FAN XI-QING

Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450052

(Received 15 May 1990)

ABSTRACT

A simplified "five vacant hybrid orbital" model is proposed for the boron-vacancy complex, and the defect wave function are calculated using an empirical tight binding Green function method under extended defect potential approximation. The calculated hyperfine interaction constants of the nearest neighbors of the vacancy and the probability distribution of defect wave function localized at atomic distants from the vacancy, are in good agreement with the electron-nuclear double-resonance experiment. The deep energy obtained is comparable with the value measured by deep-level transient-spectroscopy. The theoretical results provide a strong support to the conclusion that boron atom is located at the lattice position next to the vacancy and the defect is a B-V⁺ charge state.

PACC: 7155; 7630; 7670D