

Si 中深能级 T_2 对称波函数理论

李名复 任尚元 茅德强

(中国科学技术大学研究生院, 北京) (中国科学技术大学, 合肥)

1982年8月20日收到

提 要

本文在文献[5, 6]所发展的在位缺陷势格林函数方法基础上, 进一步讨论 Si 中短程缺陷势引入的 T_2 对称深能级波函数性质。第一次给出了 Si 禁带中部很宽能量范围之内 T_2 对称波函数的完整数据。波函数在缺陷最近邻四个格点的占据几率 P_i 有一高达 50% 以上峰值。该部分相当于四个最近邻格点指向缺陷的杂化轨道准悬键的 T_2 组合。第 0, 1, 2 三个格点壳层波函数占据几率之和约为 70%。波函数其余部分较平缓地分布在一相当大空间。波函数的以上特征与禁带中部能量位置关系不灵敏。但在靠近导带 E_c 和满带 E_v 的浅能量区, 以上 P_i 峰趋于消失, 整个波函数在空间的分布趋于平坦。Si 空位在禁带引入一个 T_2 对称深能级, 位于 E_v 以上 0.51eV 处。

一、引 言

半导体中缺陷引入的禁带内深能级由于技术上的重要性以及理论上的困难, 长期以来是半导体基本研究中一个受人瞩目的课题^[1]。虽然近年来发展了各种新的实验方法对识别半导体中深能级的能量位置, 发射率和俘获率等物理参数取得了一系列进展^[2-4], 但对于形成深能级的各种缺陷中心的物理结构, 知道得还很不充分。其中, 深能级所对应的电子态波函数, 迄今为止只有为数不多的理论计算, 而且与顺磁共振实验所得数据符合得并不好。任尚元等人^[5]根据 Hjalmarsen 等人^[6]提出的在位 (on site) 缺陷势近似下 Koster-Slater 格林函数方法, 对 Si 中的 VI 族离子杂质代位所引入的深能级 A_1 对称波函数进行了计算, 第一次获得了与顺磁共振实验数据^[7]定量上比较符合的结果。后来, 任尚元又对 GaAs, GaP 等化合物中错位造成的深能级 A_1 对称波函数进行同样的计算^[8], 也获得与顺磁共振实验比较一致的结果^[9]。这些结果显示了该方法所依据的简单模型在某种程度上的合理性。反映了相当一类短程势深能级所包含的物理本质。本文目的在于, 将文献[5, 6]方法发展到深能级 T_2 对称波函数的讨论。本文方法适用于所有金刚石和闪锌矿结构晶体。但文中仅给出硅的具体计算结果。

二、模型和理论公式

设完整晶体的单电子哈密顿量为 H_0 , 对应一组完备的 Bloch 函数 ϕ_{nk} 满足

$$H_0 \phi_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}} \phi_{n\mathbf{k}}, \quad (1)$$

其中 n 为能带指数, $\mathbf{k}$ 为 Bloch 波矢. 引入带有一个代位缺陷中心的晶体单电子哈密顿量

$$H = H_0 + V, \quad (2)$$

其中 V 为缺陷引入的附加势能, 称作缺陷势. 本文所定义的深能级, 为短程缺陷势所导致禁带以内的能级. 这特别适合于用 Koster-Slater 格林函数方法^[1]来处理. Bernholc 等人^[10]对 Si 中理想空位引入的深能级用 K-S 方法进行了计算. 并对波函数和缺陷势 V 作了自洽叠代的处理. 结果发现, 虽然深能级波函数扩展到几十个晶格点以外范围, 而总电荷密度的改变以及相应的缺陷势仅仅局限在空位中心一个键长范围以内. 在此范围以外, 深能级波函数对应的电荷密度改变和价带中缺陷引起的共振态和反共振态所造成的电荷密度改变正好抵消. 这就为文献 [6] 所作的在位缺陷势近似提供了一个合理依据.

深能级能量的 K-S 方程为^[1]

$$\det |1 - G^0 V| = 0, \quad (3)$$

其中

$$G^0 = \frac{1}{E - H_0}$$

为完整晶体格林函数. 对应禁带中波函数为

$$\phi = G^0(E) V \phi, \quad (4)$$

根据文献 [5], 作下列近似:

1) 对于完整晶体, 用文献 [11] 所发展的 LCAO 近似. 采用硅原子 3S 和 3P³ 原子轨道以及一个激发态 s 原子轨道记作 S*, 并采用最近邻近似. 算出的 Si 沿 (1, 0, 0) 以及 (1/2, 1/2, 1/2) 波矢方向能带结构如图 1 所示. 其中 a 为立方晶格常数.

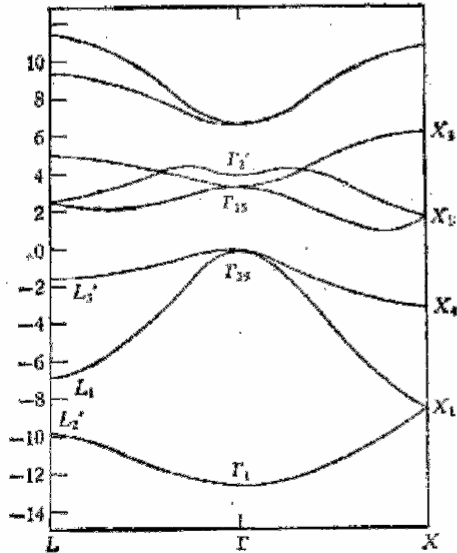


图 1 禁带 $E_g \approx 1.17\text{eV}$ 价带顶在 $\mathbf{k} = 0$ 处;
导带底在 $\mathbf{k} \approx 0.75 \times 2\pi/a(1, 0, 0)$ 处

2) 对于深能级波函数, 亦用 LCAO 近似. 对于非外来杂质比如空位引入的深能级, 波函数一律采用 Si 的 3S 和 3P³ 原子轨道. 对于外来杂质引起的深能级, 在代位格点采用杂质对应的外层 S 和 P³ 轨道, 在其他格点用 Si 的 3S 和 3P³ 轨道. 这些原子轨道 (以及完整晶体的原子轨道) 用 Löwdin 方法使之相互正交而保持其对称性^[12]. 将这些 Löwdin 轨道组成按金刚石结构成键的方向杂化轨道. 再围绕缺陷中心按 T_d 群对称组合, 变成相互正交归一的对称化轨道波函数, 记作 $|l, R, m, \alpha\rangle$. 其中指标 l 区别 T_d 群的各种不可约表示, 如 A_1, T_2 等; 指标 R 区别缺陷中心邻近的晶格组成的第 R 个壳层; 指标 m 区别同一壳层同一类不可约表示中不同的表示, 表 1 列出用群论分析得到各类壳层的不可约表示数; 指标 α 区别同一不

同壳层中不同的表示, 表 1 列出用群论分析得到各类壳层的不可约表示数; 指标 α 区别同一不

表1 金刚石或闪锌矿结构最近邻8个壳层对称化波函数对 T_d 群不可约表示的分解

壳层 R	格点数目	壳层类型命名	对称化波函数组成的 T_d 群不可约表示 ¹⁾	A_1 不可约表示数	T_2 不可约表示数
0	1	甲	$A_1 + T_2$	1	1
1, 7 ₂	4	乙	$A_1 + T_2$	2	3
			$A_1 + E + T_2 + T_2 + T_1$		
4	6	丙	$2 \times (A_1 + E + T_2 + T_2 + T_1)$	2	4
2, 3, 4 6 ₁ , 6 ₂ , 7 ₁ , 8	12	丁	$2 \times (A_1 + E + T_2 + T_2 + T_1)$	3	7
			$A_1 + A_2 + E + E + T_2 + T_2 + T_2 + T_1 + T_1 + T_1$		

1) 所用群表示记号根据文献[13].

可约表示中某个分量。如果不考虑晶格非对称畸变效应, 缺陷势 V 也具有 T_d 对称性. 深能级波函数 $|\phi\rangle$ 亦为 T_d 不可约表示的某个基函数, 记作 $|\phi'_\alpha\rangle$. 可以按对称化波函数展开:

$$|\phi'_\alpha\rangle = \sum_{R,m} C_{lRm} |l, R, m, \alpha\rangle, \quad (5)$$

其中

$$C_{lRm} = \langle l, R, m, \alpha | \phi'_\alpha \rangle \quad (6)$$

与 α 无关.

3) 对缺陷势 V 作在位 (on site) 缺陷势近似, 并且不考虑晶格非对称畸变. 根据表1可表示为

$$V = |A_1, 0, 1\rangle V_{A_1} \langle A_1, 0, 1| + \sum_{\alpha=1}^3 |T_2, 0, 1, \alpha\rangle V_{T_2}^\alpha \langle T_2, 0, 1, \alpha|. \quad (7)$$

由后面(8T)式说明 $V_{T_2}^\alpha$ 实际与 α 无关, 故可略去指标 α .

将(3), (4)式在 $|l, R, m, \alpha\rangle$ 正交归一对称波函数空间表象(即按(5)式展开), 经过具体计算可得

$$\langle A_1, 0, 1 | G^0(E) | A_1, 0, 1 \rangle = \frac{1}{V_{A_1}}, \quad (8A)$$

$$\langle T_2, 0, 1 | G^0(E) | T_2, 0, 1 \rangle = \frac{1}{V_{T_2}}, \quad (8T)$$

$$\langle A_1, R, m | \phi^{A_1} \rangle = \frac{\langle A_1, R, m | G^0 | A_1, 0, 1 \rangle \langle A_1, 0, 1 | \phi^{A_1} \rangle}{\langle A_1, 0, 1 | G^0 | A_1, 0, 1 \rangle}, \quad (9A)$$

$$\langle T_2, R, m | \phi^{T_2} \rangle = \frac{\langle T_2, R, m | G^0 | T_2, 0, 1 \rangle \langle T_2, 0, 1 | \phi^{T_2} \rangle}{\langle T_2, 0, 1 | G^0 | T_2, 0, 1 \rangle}. \quad (9T)$$

由对称分析可证, (8T), (9T) 式对于 $\alpha = 1, 2, 3$ 三个分量是一样的, 所以略去指标 α . 决定0壳层波函数值的归一化条件, 由下法求得^[5,10]: 由一级微扰公式 $dE = \langle \phi | dV | \phi \rangle$, 将(6)–(8)式代入得

$$|\langle A_1, 0, 1 | \phi^{A_1} \rangle|^2 = \frac{dE}{dV_{A_1}} = \frac{-|\langle A_1, 0, 1 | G^0 | A_1, 0, 1 \rangle|^2}{\frac{\partial}{\partial E} \langle A_1, 0, 1 | G^0 | A_1, 0, 1 \rangle}, \quad (10A)$$

$$|\langle T_2, 0, 1 | \phi^{T_2} \rangle|^2 = \frac{dE}{dV_{T_2}} = \frac{-|\langle T_2, 0, 1 | G^0 | T_2, 0, 1 \rangle|^2}{\frac{\partial}{\partial E} \langle T_2, 0, 1 | G^0 | T_2, 0, 1 \rangle}. \quad (10T)$$

(5) 式和 (8)–(10) 式为我们的在位势近似下求解深能级波函数的一组完整的方程。其中方程组 (A) 和方程组 (T) 是相互独立的。无论方程组 (A) 或方程组 (T)，都归结到一个参数 E 。由实验求得深能级值决定 E 。由以上讨论可知，在位势以及 10×10 LCAO 近似下，只有 A_1 或 T_2 表示深能级波函数。原则上说这是一种局限。但这与至今为止的实验事实基本相符。

求解 (8)–(10) 式需要用计算机计算下列矩阵元：

$$\langle l, R, m, \alpha | G^0(E) | l, 0, 1, \alpha \rangle = \sum_{n, \mathbf{k}} \frac{\langle l, R, m, \alpha | n\mathbf{k} \rangle \langle n\mathbf{k} | l, 0, 1, \alpha \rangle}{E - E_{n\mathbf{k}}}. \quad (11)$$

我们用文献 [14] 中发展的特殊点法，用 I 个特殊的 $\mathbf{k}$ 点代替 (11) 式对全部布里渊区所有 $\mathbf{k}$ 点的求和。对于 T_2 表示的情况，(11) 式右边被求和函数对于 $\mathbf{k}$ 不具有 T_d 对称性。必须作如下处理。可以证明 (11) 式左边与 α 无关，(11) 式可写为

$$\langle T_2, R, m | G^0(E) | T_2, 0, 1 \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\langle T_2, R, m, \alpha | n\mathbf{k} \rangle \langle n\mathbf{k} | T_2, 0, 1, \alpha \rangle}{E - E_{n\mathbf{k}}} \right\}. \quad (12)$$

利用群论可证上式花括号中函数对 $\mathbf{k}$ 具有 T_d 对称性，于是可以采用特殊点法。图 5 给出分别用 10 个特殊点和 60 个特殊点计算波函数的部分结果以说明该方法的收敛性。

三、计算结果和讨论

表 2 给出 0–8 壳层全部 $\langle T_2, R, m, \alpha | \phi_{\alpha}^{T_2} \rangle = C_{T_2, R, m}$ 系数值。其中能量 E 作为参数在 0.23–1.03 eV 范围以内取 5 个值。满带顶为能量零点。由此作如下讨论：

1) 图 2, 图 3 为 T_2 深能级波函数电子占据第 R 壳层的几率：

$$P_R = \sum_m |\langle T_2, R, m | \phi_{\alpha}^{T_2} \rangle|^2 \quad (13)$$

与能量 E 的关系。 P_R 数值由表 2 第 9 列列出。一个明显的特点是在第 1 壳层(缺陷中心四个最近邻格点)处有一很大的峰。根据表 2，第一壳层的第一种 T_2 表示对称波函数，其系数 $|\langle T_2, 1, 1 | \phi^{T_2} \rangle|^2$ 在禁带之内大部分区域高达 50% 以上。该对称波函数具体形式如下：

$$\begin{aligned} |T_2, 1, 1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}} (|1, 1\rangle_1 + |2, 2\rangle_1 - |3, 3\rangle_1 - |4, 4\rangle_1), \\ |T_2, 1, 1, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}} (|1, 1\rangle_1 - |2, 2\rangle_1 + |3, 3\rangle_1 - |4, 4\rangle_1), \end{aligned}$$

表 2

$E(\text{eV})$	$m=1$	$m=2$	$m=3$	$m=4$	$m=5$	$m=6$	$m=7$	P_R	$\langle r_{R1} \phi_1^T \rangle$	$\langle r_{R1} \phi_2^T \rangle$	$\langle r_{R1} \phi_3^T \rangle$	壳层
0.23	0.111							0.012	0	0	0	0
0.43	0.034							0.001	0	0	0	
0.63	-0.047							0.002	0	0	0	
0.83	-0.123							0.015	0	0	0	
1.03	-0.187							0.035	0	0	0	
0.23	0.750	-0.029	-0.089					0.571	0.150	0.150	0.150	1
0.43	0.771	-0.020	-0.043					0.597	0.173	0.173	0.173	
0.63	0.754	-0.001	0.002					0.569	0.189	0.189	0.189	
0.83	0.700	0.028	0.047					0.494	0.199	0.199	0.199	
1.03	0.572	0.064	0.087					0.371	0.196	0.196	0.196	
0.23	0.131	-0.311	0.096	-0.124	0.126	0.005	0.013	0.154	-0.009	-0.009	-0.003	2
0.43	0.113	-0.301	0.086	-0.160	0.134	0.025	0.046	0.157	-0.005	-0.005	-0.002	
0.63	0.102	-0.287	0.078	-0.186	0.149	0.040	0.075	0.163	0.001	0.001	0.001	
0.83	0.098	-0.268	0.072	-0.205	0.170	0.051	0.102	0.170	0.009	0.009	0.003	
1.03	0.103	-0.240	0.062	-0.212	0.197	0.054	0.128	0.175	0.020	0.020	0.008	
0.23	0.100	-0.100	-0.048	-0.048	0.021	-0.021	-0.022	0.026	0	0	-0.032	3
0.43	0.101	-0.101	-0.073	-0.073	0.014	-0.014	-0.007	0.032	0	0	-0.039	
0.63	0.106	-0.106	-0.097	0.097	0.012	-0.012	0.005	0.042	0	0	-0.047	
0.83	0.115	-0.115	-0.120	-0.120	0.013	-0.013	0.016	0.056	0	0	-0.055	
1.03	0.122	-0.122	-0.144	-0.144	0.017	-0.017	0.029	0.072	0	0	-0.062	
0.23	-0.008	0.008	0.028	0.028				0.002	0.000	0.000	0.000	4
0.43	-0.021	0.015	0.015	0.015				0.001	-0.003	0	0	
0.63	-0.032	0.016	0.004	0.004				0.001	-0.008	0	0	
0.83	-0.044	0.014	-0.008	-0.008				0.002	-0.015	0	0	
1.03	-0.059	0.005	-0.025	-0.025				0.005	-0.027	0	0	
0.23	0.192	-0.049	0.133	-0.012	-0.021	-0.042	-0.046	0.061	0.014	0.014	0.014	5
0.43	0.156	-0.030	0.116	-0.008	-0.021	-0.029	-0.035	0.041	0.014	0.014	0.014	
0.63	0.114	-0.012	0.097	-0.001	-0.019	-0.017	-0.027	0.024	0.012	0.012	0.014	
0.83	0.065	0.005	0.074	0.009	-0.017	-0.005	-0.020	0.011	0.008	0.008	0.014	
1.03	0.003	0.023	0.049	0.022	-0.020	0.009	-0.014	0.004	0.003	0.003	0.013	
0.23	0.049	-0.009	0.035	0.012	-0.000	-0.048	-0.043	0.008	-0.001	-0.001	-0.003	6 ₁
0.43	0.035	-0.003	0.024	0.010	0.000	-0.037	-0.035	0.005	-0.001	-0.001	-0.004	
0.63	0.025	-0.001	0.016	0.008	0.005	-0.029	-0.031	0.003	-0.000	-0.000	-0.005	
0.83	0.019	-0.003	0.010	0.004	0.012	-0.021	-0.030	0.002	0.001	0.001	-0.007	
1.03	0.020	-0.010	0.005	-0.004	0.027	-0.014	-0.032	0.003	-0.004	0.004	-0.011	
0.23	0.024	-0.024	0.012	0.012	0.029	-0.029	-0.060	0.007	0	0	-0.015	6 ₂
0.43	0.019	-0.019	0.002	0.002	0.019	-0.019	-0.056	0.005	0	0	-0.019	
0.63	0.017	-0.017	-0.006	-0.006	0.013	-0.013	-0.056	0.004	0	0	-0.023	
0.83	0.017	-0.017	-0.015	-0.015	0.012	-0.012	-0.060	0.005	0	0	-0.029	
1.03	0.021	-0.021	-0.025	-0.025	0.015	-0.015	-0.068	0.007	0	0	-0.037	
0.23	0.055	-0.037	0.016	-0.006	-0.001	-0.011	-0.012	0.005	0.001	0.001	-0.002	7 ₁
0.43	0.050	-0.029	0.015	-0.007	-0.003	-0.006	-0.009	0.004	0.002	0.002	-0.001	
0.63	0.051	-0.023	0.018	-0.005	-0.003	-0.001	-0.010	0.004	0.004	0.004	0.000	
0.83	0.056	-0.015	0.027	-0.000	-0.001	0.003	-0.014	0.004	0.008	0.008	0.002	
1.03	0.068	-0.005	0.042	0.008	0.004	0.010	-0.025	0.007	0.014	0.014	0.004	
0.23	0.016	-0.029	-0.003					0.001	-0.005	-0.005	-0.005	7 ₂
0.43	0.011	-0.039	0.005					0.002	-0.005	-0.005	-0.005	
0.63	0.008	-0.049	0.012					0.003	-0.006	-0.006	-0.006	
0.83	0.006	-0.060	0.019					0.004	-0.007	-0.007	-0.007	
1.03	0.005	-0.075	0.029					0.007	-0.007	-0.007	-0.007	
0.23	0.006	-0.032	0.008	0.080	0.032	-0.007	-0.029	0.009	-0.000	-0.000	0.012	8
0.43	0.000	-0.023	0.008	0.072	0.022	-0.001	-0.022	0.007	-0.000	-0.000	0.012	
0.63	-0.004	-0.018	0.009	0.064	0.015	0.002	-0.018	0.005	-0.001	-0.001	0.012	
0.83	-0.009	-0.014	0.011	0.057	0.009	0.004	-0.015	0.004	-0.002	-0.002	0.012	
1.03	-0.014	-0.011	0.014	0.051	0.001	0.005	-0.011	0.003	-0.004	-0.004	0.012	

表中第1列为能量 E 值; 第2—8列为 $C_{T_{21}, R, m}$ 值, $m=1-7$; 第9列为 P_R , 由(3)式定义; 第10—12列为每个 R 壳层第1格点 r_{R1} 波函数值。

$$|T_{22}, 1, 1, 3\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}} (|1, 1\rangle_1 - |2, 2\rangle_1 - |3, 3\rangle_1 + |4, 4\rangle_1), \quad (14)$$

其中 $|j, \mu\rangle_1$ 为杂化轨道 $j = 1, 2, 3, 4$ 对应第一壳层四个格点, 其位置矢量分别为:

$$\frac{a}{4} (1, 1, 1), \frac{a}{4} (1, \bar{1}, \bar{1}), \frac{a}{4} (\bar{1}, 1, \bar{1}),$$

$$\frac{a}{4} (\bar{1}, \bar{1}, 1), \mu = 1, 2, 3, 4 \text{ 对应四个}$$

杂化轨道方向. 由硅 3S 和 3P³ 组成的四个杂化轨道, 其方向从第一壳层格点指向缺陷中心.

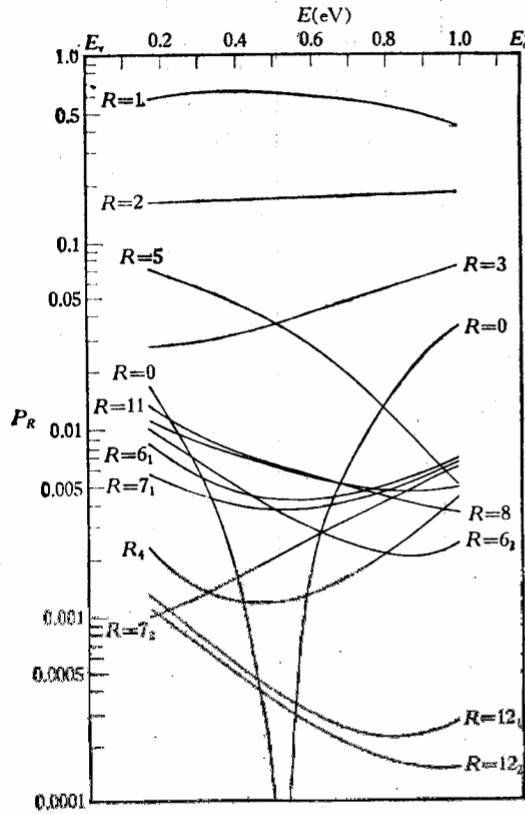


图2 由(13)式给出的深能级波函数电子占据第 R 壳层的几率 P_R 与能量 E 的关系

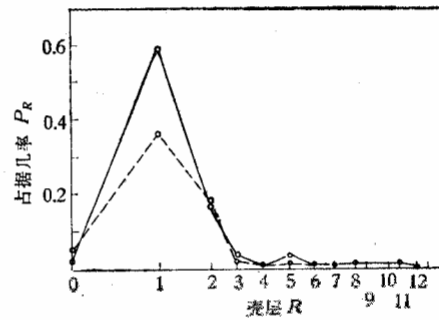


图3 P_R 与壳层 R 分布关系
实线为 $E = 0.43 \text{ eV}$; 虚线为 $E = 1.03 \text{ eV}$

在 0 壳层的几率 P_0 很接近零 (小于 3%). 如果考虑这一部分波函数, 其具体形式如下:

$$|T_1, 0, 1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}} (|0, 5\rangle_0 + |0, 6\rangle_0 - |0, 7\rangle_0 - |0, 8\rangle_0),$$

$$|T_2, 0, 1, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}} (|0, 5\rangle_0 - |0, 6\rangle_0 + |0, 7\rangle_0 - |0, 8\rangle_0),$$

$$|T_3, 0, 1, 3\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}} (|0, 5\rangle_0 - |0, 6\rangle_0 - |0, 7\rangle_0 + |0, 8\rangle_0), \quad (15)$$

其中 $|0, \mu\rangle_0$, $\mu = 5, 6, 7, 8$ 为缺陷位处杂质原子的四个杂化轨道, 方向指向最近邻四个格点. 对比 (14), (15) 式并考虑表 2 中 0 壳层和 1 壳层 $m = 1$ 时系数的正负号可知, 当缺陷能级 E 在空位能级以上时, (空位能级相当于 $C_{T_2, 0, 1} = 0$, 见后面讨论) (15) 式给出的缺陷位杂化轨道与 (14) 式给出的最近邻格点的四个杂化轨道构成反键组合. 当 E 在空位能级以下时构成成键组合. 由于 $C_{T_2, 0, 1}$ 比起 $C_{T_2, 0, 1}$ 小得多, 所以可以把 (14) 式对应的四个杂化轨道看作四个准悬挂键. 而当 E 为空位能级时, $C_{T_2, 0, 1} = 0$, (14) 式对应

四个完全悬挂键。以上可看作缺陷波函数的基本特征。

考虑第 0, 1, 2 三个壳层加起来的占据几率在禁带中部很大能量范围内大约为 70%, 剩余的波函数以很慢速度随距离衰减, 所以整个波函数分布在相当大的空间(相对晶格原胞而言)。这说明如用集团模型的办法去计算^[16], 需要采用一个很大的集团。到目前为止, 并没有可靠的实验数据可资比较。但存在一些用不同方法得到的某些特殊情况的理论计算结果。研究得较多的是 Si 中空位引入的深能级。一致的结果是理想空位(不考虑晶格非对称畸变引起的 Jahn Teller 效应)在禁带中引入一个较深的 T_2 对称能级。Bernholc 等人^[10]用自洽缺陷势的格林函数方法算得 0.68eV 处 T_2 能级对应的波函数, 第 0, 1, 2 三个壳层加起来占据几率亦为 70%。Louie 等人^[17]用自洽赝势结合 Watkins 等人提出的集团模型方法^[16], 用 54 个原子集团包含一个空位组成的周期结构作计算, 得到在 0.5eV 处 T_2 能级对应的波函数, 并定性地指出, 波函数主要由四个最近邻原子的悬挂 P 态波函数组成与 (14) 式一样的结构。本文包含了并符合上述的一些特殊结论。而且应着重指出, 在禁带中部相当宽能量范围内, 短程缺陷势所引入的 T_2 束缚态波函数其分布特征与能量的关系极不灵敏。

2) 禁带边缘浅能区波函数 图 4 重画出第一壳层电子占据几率 P_1 随能量 E 的变化。在靠近导带 E_c 或满带 E_v 的禁带边缘(浅能量), P_1 迅速下降, 而且用特殊点法计算的收敛性变坏。对应图 3 的空间分布, 峰值 P_1 逐渐消失, 波函数在空间趋于平缓变化。

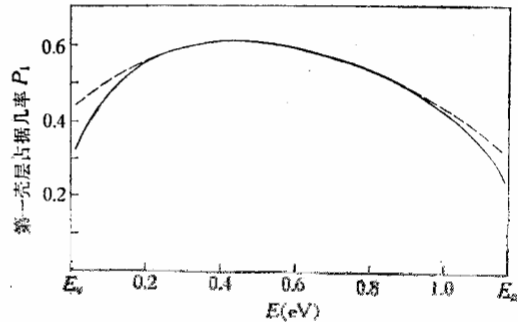


图 4 P_1 与 E 的关系

实线为 10 个特殊点; 虚线为 60 个特殊点计算结果

3) 为了与顺磁共振数据比较, 代之

以 (5) 式而将深能级波函数写成每一格点 $\mathbf{r}_i$ 上的原子波函数的线性组合。记 $|S_i\rangle$ 为 $\mathbf{r}_i$ 格点的 3S 原子波函数, $|P_{xi}\rangle$, $|P_{yi}\rangle$, $|P_{zi}\rangle$ 为 $\mathbf{r}_i$ 格点的 3P 原子波函数。写下下列展开式:

$$|\phi_a^T\rangle = \sum_i |S_i\rangle \langle S_i | \phi_a^T \rangle + |P_{xi}\rangle \langle P_{xi} | \phi_a^T \rangle + |P_{yi}\rangle \langle P_{yi} | \phi_a^T \rangle + |P_{zi}\rangle \langle P_{zi} | \phi_a^T \rangle. \quad (16)$$

并根据 Watkins 等人^[18]引入下列记号:

$$|\eta_i \mathcal{L}_i|^2 = |\langle S_i | \phi_a^T \rangle|^2,$$

$$|\eta_i \beta_i|^2 = |\langle P_{xi} | \phi_a^T \rangle|^2 + |\langle P_{yi} | \phi_a^T \rangle|^2 + |\langle P_{zi} | \phi_a^T \rangle|^2. \quad (17)$$

由对称分析可证, 上列等式左边与 α 无关。顺磁共振可定出 $|\eta \mathcal{L}|^2$ 和 $|\eta \beta|^2$ ^[15, 17]。我们考察波函数占据最多的第一壳层任一格点有关值, 记作 $|\eta_1 \mathcal{L}_1|^2$ 和 $|\eta_1 \beta_1|^2$ 。由 (5) 式以及每个 $|l, R, m, \alpha\rangle$ 的具体表达式与 (16) 式逐项比较可证:

$$|\eta_1 \mathcal{L}_1|^2 = |A + C|^2, \quad (18)$$

$$|\eta_1 \beta_1|^2 = |A - C|^2 + 2B^2, \quad (19)$$

其中

$$A = \frac{1}{4} (\langle T_2, 1, 1 | \phi^{T_2} \rangle + \langle T_2, 1, 2 | \phi^{T_2} \rangle),$$

$$B = \frac{1}{4} (-\langle T_2, 1, 1 | \phi^{T_2} \rangle + \langle T_2, 1, 2 | \phi^{T_2} \rangle),$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{8}} \langle T_2, 1, 3 | \phi^{T_2} \rangle.$$

表 3 列出 $|\eta_1 \mathcal{L}_1|^2$ 与 $|\eta_1 \beta_1|^2$ 以能量 E 为参数的值.

表 3

$E(\text{eV})$	0.23	0.43	0.63	0.83	1.03
$ \eta_1 \mathcal{L}_1 ^2$	0.0219	0.0299	0.0357	0.0396	0.0361
$ \eta_1 \beta_1 ^2$	0.121	0.120	0.106	0.084	0.049

4) 空位引起的能级 图 5 表示 $\langle T_2, 0, 1 | G^0(E) | T_2, 0, 1 \rangle$ (曲线 1) 和 $\langle A_1, 0, 1 | G^0(E) | A_1, 0, 1 \rangle$ (曲线 2) 与能量 E

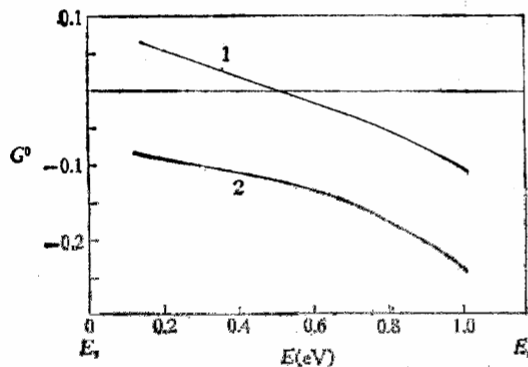


图 5

的关系. 在 $E = 0.51\text{eV}$ 处前者为零, 对应空位引入 T_2 能级, 而在两边变号. 由 (10T) 式可知此时 $\langle T_2, 0, 1 | \phi^{T_2} \rangle$ 亦为零. 图 3 已反映了这一情况. 根据 Bernholc 等人分析^[18], 这个能量相当于空位引入的 T_2 束缚态能量. 由图 5 同时看出, 空位不引入禁带内 A_1 束缚态能量. Bernholc 等人用 LCAO 近似算得空位 T_2 态能级为 0.3eV ^[18]. 后来他们用改进的方法^[19]进行非自洽势计算结果

为 0.76eV , 用自洽势计算结果为 0.68eV . Louie 等人^[20]用自洽势法算得 T_2 态能级为 0.5eV . 值得指出, 目前并没有可靠的实验数据定出 Si 中单个空位深能级位置. 而各种理论计算得到的结果, 一致性不很好.

四、结 论

1) Si 中在位缺陷势, 不考虑晶格非对称畸变, 以及 S, P³ LCAO 近似下, 给出了 T_2 深能级波函数的完整信息. 对于禁带中部相当宽能量范围内, T_2 波函数在缺陷中心四个最近邻格点的几率 P_1 有高达 50% 以上的峰值. 该部分波函数相当于四个最近邻格点指向缺陷中心的杂化轨道准悬键组成的 T_2 对称波函数. 第 0, 1, 2 三个最近邻壳层, 波函数占据几率为 70% 左右. 其余部分波函数较为缓慢而平坦地随距离衰减, 分布在相当大一个空间. 以上波函数的特征与能量依赖关系很不灵敏.

2) 在极靠近导带或满带的浅能量区, T_2 波函数在空间变化很平缓, P_1 峰消失. 特殊点法在浅能区的收敛性变坏.

3) 硅中理想空位在禁带引入一个 T_2 能级, 在满带以上 0.51eV 处。

中国科学院物理研究所王鼎盛同志提供我们部分标准子程序, 特此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] S. T. Pantelides, *Rev. Mod. Phys.*, **50**(1978), 797.
- [2] C. T. Sah, L. Forbes, L. L. Rosier and A. F. Tasch, Jr., *Solid State Electronics*, **13**(1970), 759.
- [3] G. L. Miller, D. V. Lang and L. C. Kimerling, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**(1977), 377.
- [4] H. G. Grimmeiss, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**(1977), 341.
- [5] S. Y. Ren, W. M. Hu, O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev. B.*, **26**(1982), 951.
- [6] H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford and J. D. Dow, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 810.
- [7] G. W. Ludwig, *Phys. Rev.*, **137**(1965), A1520.
- [8] S. Y. Ren, 1982 International Conference of Semiconductor Physics, Montpellier.
- [9] J. Schneider and U. Kaufmann, *Defect and Radiation Effects in Semiconductors*, 1980, (Inst Phys. Conf. Ser No. 59) (1981), 55.
- [10] J. Bernhole, N. O. Lipari and S. T. Pantelides, *Phys. Rev., B.*, **21**(1980), 3545.
- [11] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, to be Published in *J. Phys. Chem. Solids*.
- [12] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.*, **94**(1954), 1498.
- [13] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol 1. Electronic Structure of Molecules, McGraw Hill, (1963), Appendix 12.
- [14] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev., B.*, **8**(1973), 5747.
- [15] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **134**(1964), A1359.
- [16] G. D. Watkins and R. P. Messmer, in *Computational methods for large molecules and localized states in Solids*, Ed. by F. Herman, A. D. Mclean and R. K. Nesbet, Plenum Press, (1972), p 133.
- [17] S. G. Louie, M. Schluter, J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.*, **13**(1976), 1654.
- [18] J. Bernhole and S. T. Pantelides, *Phys. Rev., B.*, **18**(1978), 1780.

THEORY OF T_2 SYMMETRIC DEEP LEVEL WAVE FUNCTIONS IN Si

LI MING-FU

(Graduate School, University of Science and Technology of China, Beijing)

REN SHANG-YUAN MAO DE-QIANG

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

A systematic investigation and numerical results of calculation of T_2 symmetric deep level wave function induced by short range defect potential in Si are described, based on a recently development on site defect potential Green's function method. [5,6] Such a complete information of T_2 symmetric wave functions in Si is presented for the first time. The occupation probability P_1 of the wave function located around four nearest neighbour sites of the defect center has a peak exceeding 50%. This part of wave function could be described by T_2 symmetric combination of four hybrid orbital quasi dangling bonds located at four nearest neighbour sites and pointing toward the defect center. The total occupation probability of wave function located on the 0,1,2 shells around the defect center is about 70%. The rest part of the wave function extends diversely over a wide range of space. The characteristics of the wave function are insensitive to the defect energy over most part of the energy range in the gap. Only when the defect energy level approaches very closely to the band edge of either conduction (E_c) or valence (E_v) band, the aforementioned peak P_1 disappears and the wave function extends smoothly all over the space. A T_2 symmetric deep level due to ideal vacancy is found at 0.51 eV up to the E_v .