

硅中的过渡元素杂质能级

夏 建 白

(中国科学院半导体研究所)

1983 年 10 月 13 日收到

提 要

本文提出了半导体中过渡元素杂质的一个简单模型,用格林函数方法计算了硅中替代和间隙原子产生的杂质能级和波函数。发现两者的性质有很大的差别。替代原子只有当 d 原子能级 V_d 低于价带顶时才能产生杂质能级。它的波函数主要是悬键态,当能级靠近导带边时变成正键态。间隙原子只有当 V_d 高于价带顶时才能产生杂质能级。它的波函数主要是中心原子 d 态,当能级靠近导带边时变成弱反键态。最后定性说明了过渡元素杂质能级的化学趋势和一些实验事实。

一、引 言

随着离子注入技术的发展,过渡元素杂质在半导体中的性质得到了广泛的研究。在实验上,对于它们在半导体中的位置(替代或间隙)、产生的杂质态能级、俘获或散射截面等已有许多结果。但在理论上,对过渡元素杂质态的认识还很初步^[1]。本文在紧束缚模型的基础上,用格林函数方法讨论了硅中替代和间隙过渡元素杂质能级和波函数的性质以及它们的化学趋势。

二、基本模型和公式

根据格林函数理论,局域态满足下列方程:

$$\psi = G_0 \Delta V \psi, \quad (1)$$

其中 G_0 为完整晶体的格林函数,

$$G_0 = \frac{1}{E - H_0}, \quad (2)$$

ΔV 为杂质产生的微扰势。在波函数表象中

$$G_0 = \begin{bmatrix} G_{AA} & G_{AB} \\ G_{BA} & G_{BB} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

$$\Delta V = \begin{bmatrix} \Delta V & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

其中 A 代表 ΔV 能作用到的函数子空间, B 代表 ΔV 不能作用到的函数子空间。

将 (3), (4) 式代入 (1) 式,得到

$$(I - G_0 \Delta V) \phi = \begin{pmatrix} I - G_{AA} \Delta V & 0 \\ -G_{BA} \Delta V & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A \\ \phi_B \end{pmatrix} = 0,$$

即

$$(I - G_{AA} \Delta V) \phi_A = 0, \quad (5)$$

$$\phi_B = G_{BA} \Delta V \phi_A. \quad (6)$$

能量本征值由方程(5)的系数行列式为零得到

$$\det |I - G_{AA} \Delta V| = 0. \quad (7)$$

求得能量本征值后,再利用(5)和(6)式,即可求得波函数 ϕ_A 和 ϕ_B .

波函数的归一化要求

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1,$$

利用(1)式,有

$$\langle \phi | \Delta V G_0^2 \Delta V | \phi \rangle = 1, \quad G_0^2 = \frac{1}{(E - H_0)^2} = -\frac{\delta G_0}{\delta E}.$$

因此得到

$$-\left\langle \phi_A \left| \Delta V \frac{\partial G_{AA}}{\partial E} \Delta V \right| \phi_A \right\rangle = 1. \quad (8)$$

联立(5)和(8)式,就可得到归一化的 ϕ_A .

可以证明^[2],由杂质态引起的晶体态密度的变化为

$$\delta N(E) = \frac{1}{\pi} \frac{d}{dE} \gamma(E), \quad (9)$$

$$\gamma(E) = -\text{arctg} \left(\frac{\text{Im} D(E)}{\text{Re} D(E)} \right), \quad (10)$$

$$D(E) = \det |I - G_{AA} \Delta V|, \quad (11)$$

其中 $\gamma(E)$ 称为相移.

以下分替代原子和间隙原子两种情况加以讨论.

1. 替代杂质原子

过渡杂质原子的 d 轨道在四面体群 (T_d) 的对称操作下,分解为 T_2 和 E 表示的基函数. 而最近邻的四个键轨道分解为 T_2 和 A_1 表示的基函数. 因此以下将讨论 T_2 表示的 d 轨道所产生的杂质能级.

设这个 d 轨道的能级位于 V_d , 它与最近邻的 T_2 对称化轨道 p' 有一个相互作用能量 $V_{dp'}$. 此外,中心原子还有一个 p 轨道,它产生一个在位的 (on site) 微扰势 ΔV_p . 因此 ΔV 所作用的函数子空间仅包括中心原子的 d 态、 p 态和最近邻的 p' 态,

$$G_{AA} = \begin{pmatrix} G_d & 0 & 0 \\ 0 & G_{pp} & G_{pp'} \\ 0 & G_{p'p} & G_{p'p'} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$\Delta V = \begin{pmatrix} 0 & 0 & V_{dp} \\ 0 & \Delta V_p & 0 \\ V_{dp} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

其中

$$G_d = 1/(E - V_d) \quad (14)$$

为孤立 d 态的格林函数. G_{pp} , $G_{pp'}$, $G_{p'p'}$ 为格林函数分别在 p 态和 p' 态上的矩阵元.

由 (12) 和 (13) 式, 可求得

$$\det |I - G_{AA}\Delta V| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & -G_d V_{dp} \\ -G_{pp'} V_{dp} & 1 - G_{pp}\Delta V_p & 0 \\ -G_{p'p'} V_{dp} & -G_{p'p}\Delta V_p & 1 \end{vmatrix} = 0. \quad (15)$$

展开行列式(15), 并利用(14)式, 可得到

$$D(E) = E - V_d - V_{dp}^2 \left[G_{p'p'} + \frac{G_{pp'}\Delta V_p}{1 - G_{pp}\Delta V_p} \right] = 0. \quad (16)$$

(16)式的物理意义是明显的. 当 $V_{dp} \rightarrow 0$, (16) 式有两个解, 一个是 $E = V_d$. 如果 $E - V_d \neq 0$, 则还有另一个可能解: $1 - G_{pp}\Delta V_p = 0$. 这就是 p 态的在位势解. 如果 $V_{dp} \neq 0$, 而 $|V_d| \rightarrow \infty$, 只剩下 p 态, 则(16)式的解为 $1 - G_{pp}\Delta V_p = 0$. 这就说明如果 d 电子态和晶格相互作用很小, 则保持孤立的 d 原子态. 如果 d 电子态能量 V_d 与价电子 s, p 态相差很远, 则它的作用也可忽略. 而实际的过渡原子杂质态是由 d 电子和 p 电子共同作用的结果.

假设杂质态波函数在中心原子的 d 态、 p 态和最近邻 p' 态上的分量分别为 C_d , C_p 和 $C_{p'}$, 则由(5)和(15)式可求得

$$\begin{aligned} (E - V_d)C_d - V_{dp}C_{p'} &= 0, \\ -G_{pp'}V_{dp}C_d + (1 - G_{pp}\Delta V_p)C_p &= 0, \\ -G_{p'p'}V_{dp}C_d - G_{p'p}\Delta V_p C_p + C_{p'} &= 0, \\ C_{p'} &= \frac{E - V_d}{V_{dp}} C_d, \end{aligned} \quad (17)$$

$$C_p = \frac{G_{pp'}V_{dp}}{1 - G_{pp}\Delta V_p} C_d. \quad (18)$$

另由(8), (12), (13)式可求得

$$G'_{p'p'}V_{dp}^2 C_d^2 + 2G'_{pp'}\Delta V_p V_{dp} C_p C_d + G'_{pp}\Delta V_p^2 C_p^2 + G'_d V_{dp}^2 C_{p'}^2 = -1, \quad (19)$$

其中 $G'_{p'p'} = \frac{d}{dE} G_{p'p'}$, 以下都将用一撇“'”代表对能量 E 的微商. 将(17), (18)式代入(19)式, 得

$$\left[G'_{p'p'}V_{dp}^2 + \frac{2G_{pp'}G'_{pp'}\Delta V_p V_{dp}^2}{1 - G_{pp}\Delta V_p} + \frac{G_{pp'}^2 G'_{pp}\Delta V_p^2 V_{dp}^2}{(1 - G_{pp}\Delta V_p)^2} - 1 \right] C_d^2 = -1. \quad (20)$$

可以证明, (20)式左端方括号中的部分等于 $-D'(E)$, $D(E)$ 由(16)式定义. 因此

$$D'(E)C_d^2 = 1, \quad C_d = \frac{1}{\sqrt{D'(E)}}. \quad (21)$$

2. 间隙杂质原子

取间隙原子的位置在图 1 的 0 处, 1, 2, 3, 4 为最近邻原子, 则整个晶体相对于 0 仍具有四面体群的对称性. 与 0 最近邻的有 4 个原子, 共 12 个杂化键, 分别标为

$$\begin{aligned} (12), (13), (14), (21), (23), (24), \\ (31), (32), (34), (41), (42), (43). \end{aligned}$$

其中(12)键表示位于原子 1, 指向原子 2, 余此类推. 根据文献[3], 这 12 个键按照 T_d 群的不可约表示分解为

$$A_1 + 2T_2 + E + T_1.$$

由于中心 d 原子波函数分解为 T_2 和 E 表示, 因此只需要考虑 T_2 和 E 表示的近邻基函数.

因为 E 表示的基函数只有一个, 为了简单起见, 我们先讨论 E 态. 设间隙原子的 E 态与最近邻的 E 态有一个相互作用能量 V_{de} . 因此

$$G_{AA} = \begin{pmatrix} G_d & 0 \\ 0 & G_{ee} \end{pmatrix}, \quad (22)$$

$$\Delta V = \begin{pmatrix} 0 & V_{de} \\ V_{de} & 0 \end{pmatrix}, \quad (23)$$

$$\det |I - G_{AA} \Delta V| = \begin{vmatrix} 1 & -G_d V_{de} \\ -G_{ee} V_{de} & 1 \end{vmatrix} = 0, \quad (24)$$

$$D(E) = E - V_d - V_{de}^2 G_{ee} = 0, \quad (25)$$

其中 G_d 为孤立 d 态的格林函数, G_{ee} 为格林函数在最近邻 E 态上的矩阵元. (25) 式是确定杂质态能量的方程, 它的物理意义也是明显的, 其中第三项 $V_{de}^2 G_{ee}$ 代表晶体对杂质态能量的影响.

设杂质态波函数在中心原子和最近邻态上的分量分别为 C_d 和 C_e , 则由(24)式

$$C_e = G_{ee} V_{de} C_d. \quad (26)$$

由(8)和(22), (23) 式, 可求得

$$V_{de}^2 (G'_{ee} C_d^2 + G'_d C_e^2) = -1. \quad (27)$$

将(26)式代入(27)式, 并利用(25)式,

$$[1 - D'(E)] C_d^2 - \frac{1}{(E - V_d)^2} \cdot (E - V_d)^2 C_d^2 = -1, \quad (28)$$

$$C_d = \frac{1}{\sqrt{D'(E)}}.$$

对于 T_2 表示, 最近邻键有两个基函数, 分别用 p, p' 表示. 这时

$$G_{AA} = \begin{bmatrix} G_d & 0 & 0 \\ 0 & G_{pp} & G_{pp'} \\ 0 & G_{p'p} & G_{p'p'} \end{bmatrix}, \quad (29)$$

$$\Delta V = \begin{bmatrix} 0 & V_{dp} & V_{dp'} \\ V_{dp} & 0 & 0 \\ V_{dp'} & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (30)$$

推导过程与 E 表示的完全相同, 我们仅把结果写出

$$D(E) = E - V_d - V_{dp} (G_{pp} V_{dp} + G_{pp'} V_{dp'}) - V_{dp'} (G_{p'p} V_{dp} + G_{p'p'} V_{dp'}), \quad (31)$$

$$C_p = (G_{pp} V_{dp} + G_{pp'} V_{dp'}) C_d, \quad (32)$$

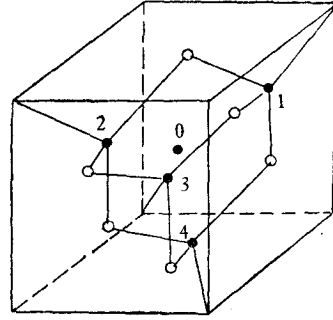


图 1

$$C_{p'} = (G_{pp'}V_{dp} + G_{p'p'}V_{dp'})C_d, \quad (33)$$

$$C_d = \frac{1}{\sqrt{D'(E)}}. \quad (34)$$

三、格林函数矩阵元的计算

计算方法与文献[4]的方法基本上是相同的。

首先用紧束缚方法计算硅的能带和波函数, 考虑到次近邻原子之间的相互作用. 相互作用参数取 Pandey, Phillips 的^[5].

用 $|\alpha il\rangle$ 表示正交的对称化轨道, 其中 α 为表示, i 表示第 i 个基函数, l 为分量指标. 定义 $A(E)$ 算符,

$$\begin{aligned} & \langle \alpha il | A(E) | \alpha' i' l' \rangle \\ &= \frac{48}{d_\alpha} \operatorname{Re} \left(\sum_n \sum_{\mathbf{k} \in W} \sum_{l''} \langle \alpha il'' | n\mathbf{k} \rangle \langle n\mathbf{k} | \alpha' i' l'' \rangle \right) \\ & \quad \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ll'}, \end{aligned} \quad (35)$$

其中 d_α 为第 α 个表示的维数. $E_n(\mathbf{k})$ 是能带的能量, 对 \mathbf{k} 求和局限于布里渊区的 $\frac{1}{48}(W)$ 内. 则格林函数可表示为

$$G(E) = P \int \frac{A(E')}{E - E'} dE' - i\pi A(E), \quad (36)$$

P 代表主值积分.

因此计算格林函数, 首先要计算 $A(E)$ 的矩阵元. 由(35)式可见, 由于 δ 函数的存在, 对于一固定的 E , 对 \mathbf{k} 的求和仅局限于 $E_n(\mathbf{k}) = E$ 的等能面上. 令

$$\operatorname{Re} \langle \alpha il'' | n\mathbf{k} \rangle \langle n\mathbf{k} | \alpha' i' l'' \rangle = f(n, \mathbf{k}),$$

则

$$\begin{aligned} & \langle \alpha il | A(E) | \alpha' i' l' \rangle \\ &= \frac{48}{d_\alpha} \sum_n \sum_{l''} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_W d\mathbf{k} \cdot f(n, \mathbf{k}) \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \\ &= \frac{48}{d_\alpha} \sum_n \sum_{l''} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\mathbf{k})=E} \frac{df(n, \mathbf{k})}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|}. \end{aligned} \quad (37)$$

将 $\frac{1}{48}$ 布里渊区分成许多小立方, 如果小立方足够小, 则等能面在小立方中的截面可看作是平面. 计算这平面的面积, 并用小立方中心处 \mathbf{k}_0 的 $|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}_0)|$ 代表 $|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|$, 即求得这个小立方对 (37) 式中积分的贡献. 将等能面经过的所有的小立方的贡献相加, 就得到(37)式的积分. 这种方法称为 Gilat-Rauberheimer 方法, 方法的细节可参阅文献 [6, 7].

在文献[4]中将 $\frac{1}{48}$ 布里渊区分成 356 个立方. 而本文分成 89 个立方, 但得到的结果与文献[4]在所需的精度内是完全一致的. 例如硅中空位的 T_2 局域态能量为 0.27eV, A_1 共振态能量为 -0.8eV 和 -7.8eV. 此外, 由空位引起的态密度变化的曲线 $\delta N(E)$, 在一

些细节上,与文献[4]的图3也是完全符合的。

四、计算结果和讨论

1. 替代过渡元素杂质

我们计算了三种情形: 1. $\Delta V_p = 10\text{eV}$, $V_{dp} = 2\text{eV}$; 2. $\Delta V_p = 40\text{eV}$, $V_{dp} = 1\text{eV}$; 3. $\Delta V_p = 40\text{eV}$, $V_{dp} = 2\text{eV}$. 禁带中杂质能级与 V_d 的关系示于图2. 图2同时画出了当没有 d 电子时, 杂质能级与 ΔV_p 的关系, ΔV_p 为 p 电子的在位势. 由图2可见, 当 $\Delta V_p < 15\text{eV}$ 时, p 电子不产生杂质能级, 当 $\Delta V_p \rightarrow \infty$ 时, 杂质能级趋于 0.27eV , 也就是空位能级(以下杂质能级位置都是相对于价带顶).

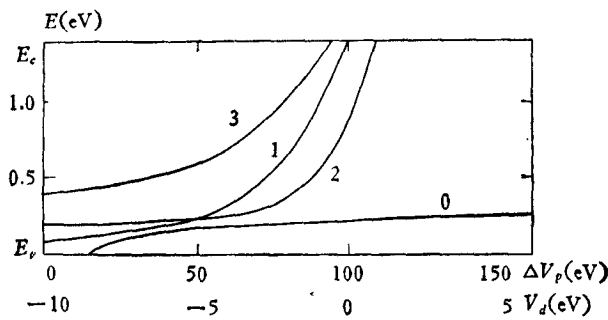


图2 替代原子杂质能级与 $V_d, \Delta V_p$ 关系 1, 2, 3 代表本文所说的三种情况; 0 代表只有 p 态的情况

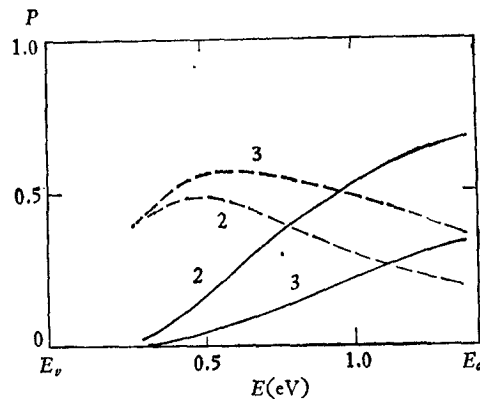


图3 实线为 $|C_d|^2$; 虚线为 $|C_p|^2$

当存在 d 电子时, d 电子将杂质能级向上推移, 使得在整个禁带范围内都能产生杂质能级. V_d 的变化范围约为 $-\infty$ 至 0eV . 当 $V_d \rightarrow -\infty$ 时, 趋于只有 p 电子时的结果. 当 $V_d > 0\text{eV}$ 时, 不产生杂质能级.

图3为替代杂质态在各个对称化波函数上所占的比例随能级位置的变化. 中心原子的 p 电子成分很小, 这是由于 $C_p \sim V_{dp}/\Delta V_p$ 的缘故(见(18)式). 当杂质能级 $\geq 0.3\text{eV}$

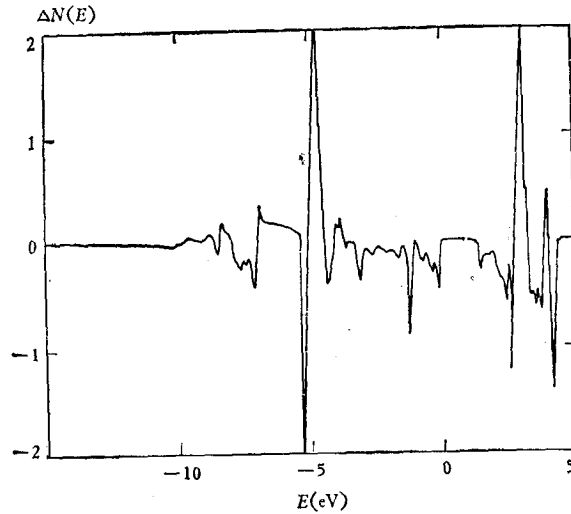


图 4

时,近邻键 p' 成分约 50%,中心 d 态成分很小,这时键近似于悬键.原因就是这时 V_d 离开价带顶很远, d 电子的作用很弱.随着杂质能级向导带底靠近,中心原子 d 态成分增加,近邻键 p' 态成分减小,趋于成键状态.

图 4 是根据(9)式计算的替代杂质引起的晶体态密度的变化.所取的参数为 $\Delta V_p = 40\text{eV}$, $V_{dp} = 2\text{eV}$, $V_d = -4\text{eV}$,杂质能级 $E = 0.67\text{eV}$.由图 4 可见,在 $E = -5\text{eV}$ 附近,有一个很强的共振峰和一个很强的反共振峰.这显然是由 d 电子态引起的.曲线的其它部分与空位 T_2 态的 $\delta N(E)$ 曲线很相近(比较文献[4]的图3).

2. 间隙过渡元素杂质

首先计算了 E 态的杂质能级.考虑了三种情形: 1. $V_{de} = 1\text{eV}$; 2. $V_{de} = 2\text{eV}$; 3. $V_{de} = 4\text{eV}$.间隙原子杂质能级与 V_d 的关系示于图 5.由图 5 可见,与替代原子相反,只有当 $V_d > 0$ 时才能产生杂质能级. V_d 的变化范围和 d 电子与最近邻键相互作用能量 V_{de} 有很大关系. V_{de} 越大, V_d 变化范围越宽.

图 6 为间隙杂质态在各个对称化波函数上所占的比例随能级位置的变化.由图 6 可见,中心原子 d 态占的比例是很大的(由 20—80%),而最近邻 E 态的比例很小(约 10%).因此杂质态主要是中心原子态.只有当靠近导带底的时候,才有可能成键.键的性质决定于(26)式中 C_e 与 C_d 的符号.因为 $G_{ee} < 0$,因此 C_e 的符号取决于 V_{de} .假定 $V_{de} > 0$,则 C_e 与 C_d 反号,形成反键.而在替代原子的情况,键的性质决定于(17)式中 $C_{p'}$ 与 C_d 的符号.因为 $E - V_d > 0$,如果仍假定 $V_{dp} > 0$,则 $C_{p'}$ 与 C_d 同号,形成正键.我们认为实际可能就是这种情况.试比较替代杂质态和间隙杂质态的波函数(图 3 和图 6),可以发现两者是截然相反的.在禁带中心处,前者主要是最近邻键形成的悬键态,后者主要是中心原子的 d 态.在靠近导带边处,前者主要是正键态,后者主要是弱的反键态.

T_2 态计算的结果与 E 态结果很相近,不再列出.

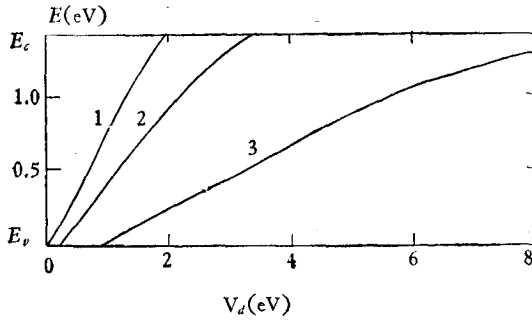


图5 1,2,3代表本文所说的三种情况

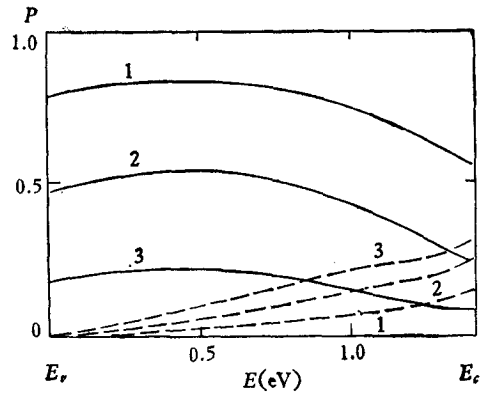


图6 实线为 $|C_d|^2$;虚线为 $|C_s|^2$

3. 与实验的比较

硅中过渡元素杂质能级的实验值^[8]列于表1, 它们是按照原子序数 Z 增大的次序排列的。

表1 硅中过渡元素杂质能级的实验值(单位: eV)

元素	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
电子组态	d^2s^2	d^3s^2	d^4s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
杂质能级	/	/	0.74(D)	0.53(D)	0.40(D)	0.62(A) 0.52(A) 0.35(A)	0.82(A) 0.23(A)	0.52(A) 0.37(A) 0.24(A)	0.60(A) 0.31(A)

由表1可见, 这些过渡元素杂质大致可分成三组. 第一组 Ti, V 没有能级. 第二组 Cr, Mn, Fe 产生单重的施主能级. 第三组 Co, Ni, Cu, Zn 产生多重的受主能级.

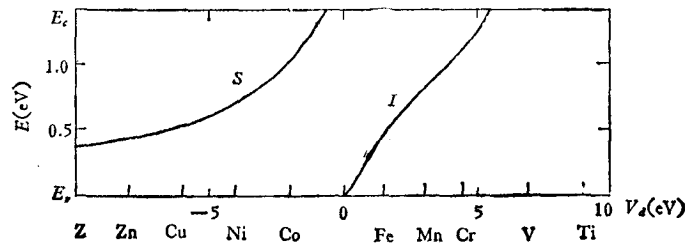


图7

随着原子序数的增加, d 原子能级 V_d 相对于硅的 s, p 态逐渐下降. 根据本文以上计算结果, 可以画出一张元素化学趋势与能级位置的示意图(见图7). 图7中, 纵坐标为能级能量, 横坐标为 V_d , 也可以看作 Z 减小的方向. 图中 S, I 两条曲线分别代表替代和间隙原子的能级与 V_d 的关系曲线. 在横坐标上排列了从 Ti 到 Zn 的大致位置. 由图7可见, Ti, V 由于 V_d 太高, 不产生杂质能级. Cr, Mn, Fe 由间隙原子可产生杂质能级. 实验

证明^[8],它们确实是间隙原子。由于它们与周围键形成反键,因此是施主。Co, Ni, Cu, Zn的杂质能级由替代原子产生,与周围键形成正键,因此是受主。替代原子与周围键的成键是较强的,而间隙原子的成键是较弱的。按照 Anderson 观点^[9],成键较强的容易产生多重态,而成键较弱的本质上像一个普通的杂质原子,不容易产生多重态。

本文提出了半导体中过渡元素杂质的一个简单模型,用格林函数方法计算了替代和间隙原子产生的杂质能级和波函数,讨论了它们与一些主要相互作用参数的关系。最后定性地说明了过渡元素杂质能级的化学趋势和一些实验事实。

参 考 文 献

- [1] G. D. Watkins, Proc. 16th Inter. Conf. Phys. Semi., (1982), 9.
- [2] M. Lannoo, Point Defects in Semiconductors,1(1981),
- [3] 夏建白,半导体学报, 3(1982), 417.
- [4] J. Bernholc, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B*, 18(1978), 1780.
- [5] K. C. Pandey, J. C. Phillips, *Phys. Rev. B*, 13(1976), 750.
- [6] G. Gilat, L. J. Rauberheimer, *Phys. Rev.*, 144(1966), 390.
- [7] J. F. Janack, Computational Methods in Band Theory, (1971), 323.
- [8] A. G. Milnes, Deep Impurities in Semiconductors, (1973).
- [9] F. D. M. Haldane, P. W. Anderson, *Phys. Rev. B*, 13(1976), 2553.

DEEP LEVELS OF TRANSITION IMPURITIES IN SILICON

XIA JIAN-BAI

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

ABSTRACT

A simple model about transition impurities in semiconductors is proposed, and the impurity energy levels and wave functions produced by substitutional and interstitial atoms in silicon are calculated by Green's function method. It is shown that the properties of these two kinds of impurities are remarkably different. The substitutional atom can produce impurity energy level only when Vd , the atomic level of d state, is below the top of valence band. It's wave function is mainly dangling bond state, and gradually turns into bond state when the energy level approaches the edge of conduction band. The interstitial atom can produce impurity energy level only when Vd is above the top of valence band. It's wave function is mainly d state of central atom and gradually turns into weak antibond state. Finally, the chemical trend and some experimental facts of transition impurity energy levels are qualitatively explained.