

GaP 中替代缺陷对的 A_1 对称性 深能级波函数

茅 德 强

李 名 复

(中国科学技术大学物理系) (中国科学技术大学研究生院)

任 尚 元

(中国科学技术大学物理系)

1983 年 5 月 24 日收到

提 要

本文在 Koster-Slater 格林函数方法和在位(on site)势近似的基础上,提出了一个计算替代杂质对的完整方法,并成功地应用于 GaP 中 O 替代杂质对. 第一次给出了 O-Zn 和 O-Cd 对的波函数. 我们发现波函数主要集中在 O 周围 4 个格点并指向 O 的化学键上. 然而在这 4 个键上,波函数的分量并不相等,在 O—杂质键上的分量要比其它键上的值小. 杂质的排斥势越大,则分量值的不平衡越明显. 而波函数的其余部分较为平坦地分布在一相当大的空间内.

一、引 言

半导体中的深能级杂质对半导体的性质有重要的影响,因此长期以来一直是半导体研究中一个引人注目的课题. 近年来发展起来的在位势近似 Koster-Slater 格林函数方法在计算杂质多种性质方面获得了成功. 因而受到人们的重视. 其中任尚元等人^[1]用这种方法计算了 Si 中 VI 族离子杂质代位所引起的 A_1 对称深能级波函数,第一次获得了与 ENDOR 实验数据^[3]定量上比较符合的结果. 后来任尚元等人又对 GaAs, GaP 等化合物中代位杂质造成的深能级 A_1 对称波函数进行了计算. 计算结果也和反位缺陷的 ESR 实验结果符合得很好^[2,4]. 李名复等人把这种方法推广到计算 Si, Ge, GaAs, GaP 和 InP 中 T_2 对称深能级波函数^[5,6],所得结果和 Bernholc 等人用自洽格林函数方法计算 Si 中的空位以及 H, Zn, Al 等杂质所得的结果一致^[7],然而计算量比自洽格林函数方法小得多. 这种方法所获得的成功,说明对深能级替代杂质作在位势近似是合理的.

然而以往的工作主要讨论单个替代杂质的性质,由于替代杂质对问题比较复杂,至今这方面的工作开展得并不太多. 以前的工作有 Sankey 等人用格林函数方法,计算了 GaP, GaAs 和 Si 中替代杂质对的深能级^[8-10] Sieverts 等人用推广的 Hückel 方法计算了 Si 中双空位的能级和波函数^[11]. 本文在文献[1, 5]的基础上提出了一个计算杂质对深能级和波函数的系统方法,并用这种方法计算了 GaP 中 O-Zn, O-Cd, O-Mg 和 O-Si 对的波函数. 实际上,本文提出的方法可用于计算金刚石和闪锌矿结构晶体中,任何 s 和 p 价电子

杂质原子替位缺陷对的波函数.

二、模型和理论公式

我们讨论金刚石或闪锌矿结构的半导体,每个原子有4个价电子(1个s电子,3个p电子).取s和p电子组成的 sp^3 杂化轨道作为基函数(见图1),每个杂化轨道都有方向性,指向与它相邻的原子.我们把阴离子(0)的4个键用1,2,3,4表示,阳离子(1)的4个键方向相反,用5,6,7,8表示.在本文中,我们用 $|j, \mu\rangle$ 表示定向的杂化轨道波函数.其中第一个参量 j 表示杂化轨道定位格点,而 $\mu = 1-8$ 表示了上述的8个杂化轨道.这8个杂化轨道和 sp^3 轨道的关系可用下式表示:

$$|j, \mu\rangle = c_1|j, s\rangle + c_2|j, p_x\rangle + c_3|j, p_y\rangle + c_4|j, p_z\rangle. \quad (1)$$

当 $j = 0, \mu = 1-4$ 时,矢量 $\mathbf{c}$ 取为 $(1, 1, 1, 1)/2, (1, 1, T, T)/2, (1, T, 1, T)/2$ 和 $(1, T, T, 1)/2$.当 $j = 1, \mu = 5-8$ 时,矢量 $\mathbf{c}$ 取为 $(1, T, T, T)/2, (1, T, 1, 1)/2, (1, 1, T, 1)/2$ 和 $(1, 1, 1, T)/2$.

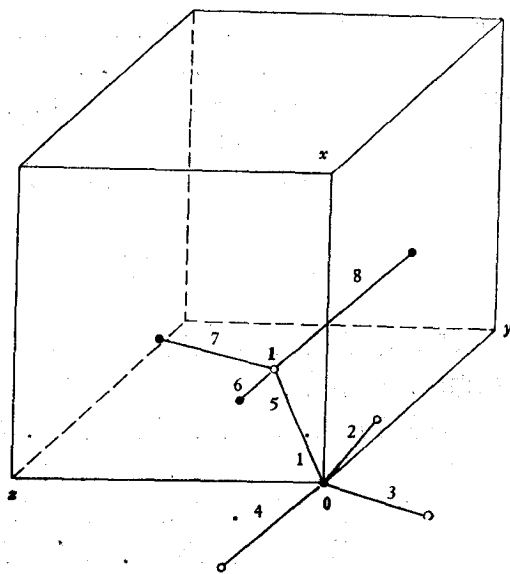


图1 杂化轨道的定义

在金刚石或闪锌矿晶体中,一对阴离子和阳离子被杂质对所替代,则晶体的空间周期性遭到破坏,同时体系的对称性下降为 C_{3v} 对称性.因此在本文中,我们经常要用到由杂化轨道或由 sp^3 轨道组成的 C_{3v} 群的不可约表示基,如果图1中位于0的阴离子和位于1的阳离子分别被一个杂质对所替代,则由图1中8个 sp^3 轨道可组成下述8个 C_{3v} 群的不可约表示基.它们是

$$|a_1, 0, 1\rangle = \frac{1}{2} [|0, 1\rangle + |0, 2\rangle + |0, 3\rangle + |0, 4\rangle] = |0, s\rangle;$$

$$|a_1, 0, 2\rangle = \frac{\sqrt{3}}{6} [3|0, 1\rangle - |0, 2\rangle - |0, 3\rangle - |0, 4\rangle];$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{3}} [|0, p_x\rangle + |0, p_y\rangle + |0, p_z\rangle]; \\
|e, 0, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [2|0, 2\rangle - |0, 3\rangle - |0, 4\rangle] \\
&= \frac{1}{\sqrt{6}} [2|0, p_x\rangle - |0, p_y\rangle - |0, p_z\rangle]; \\
|e, 0, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|0, 3\rangle - |0, 4\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} [|0, p_y\rangle - |0, p_z\rangle]; \\
|a_1, 1, 1\rangle &= \frac{1}{2} [|1, 1\rangle + |1, 2\rangle + |1, 3\rangle + |1, 4\rangle] = |1, s\rangle; \\
|a_1, 1, 2\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{6} [3|1, 1\rangle - |1, 2\rangle - |1, 3\rangle - |1, 4\rangle] \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} [|1, p_x\rangle + |1, p_y\rangle + |1, p_z\rangle]; \\
|e, 1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [2|1, 2\rangle - |1, 3\rangle - |1, 4\rangle] \\
&= \frac{1}{\sqrt{6}} [2|1, p_x\rangle - |1, p_y\rangle - |1, p_z\rangle]; \\
|e, 1, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 3\rangle - |1, 4\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, p_y\rangle - |1, p_z\rangle]. \quad (2)
\end{aligned}$$

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 $\phi_{n\mathbf{k}}$ 满足

$$\hat{H}_0 \phi_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}} \phi_{n\mathbf{k}}, \quad (3)$$

其中 n 为能带指数, $\mathbf{k}$ 为 Bloch 波矢. 引入一个替代杂质对后, 体系的哈密顿可用下式表示:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'. \quad (4)$$

上式中 $\hat{H}'$ 为杂质对引入的微扰势, 称为缺陷势; 在位势近似下, 缺陷势可写为^[4]

$$\begin{aligned}
\hat{V}_0 &= |A_1, 0, 1\rangle V_{1s} \langle A_1, 0, 1| + \sum_{i=1}^3 |T_2, 0, i\rangle V_{1p} \langle T_2, 0, i|, \\
\hat{V}_1 &= |A_1, 1, 1\rangle V_{2s} \langle A_1, 1, 1| + \sum_{i=1}^3 |T_2, 1, i\rangle V_{2p} \langle T_2, 1, i|. \quad (5)
\end{aligned}$$

上式中 A_1 和 T_2 代表 T_d 群的 A_1 和 T_2 不可约表示基 0 和 1 分别代表替代的阴离子和阳离子位置. 它们和图 1 的 8 个杂化轨道的关系为

$$\begin{aligned}
|A_1, 0, 1\rangle &= \frac{1}{2} [|0, 1\rangle + |0, 2\rangle + |0, 3\rangle + |0, 4\rangle]; \\
|T_2, 0, 1\rangle &= \frac{1}{2} [|0, 1\rangle + |0, 2\rangle - |0, 3\rangle - |0, 4\rangle]; \\
|T_2, 0, 2\rangle &= \frac{1}{2} [|0, 1\rangle - |0, 2\rangle + |0, 3\rangle - |0, 4\rangle];
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|T_2, 0, 3\rangle &= \frac{1}{2} [|0, 1\rangle - |0, 2\rangle - |0, 3\rangle + |0, 4\rangle]; \\
|A_1, 1, 1\rangle &= \frac{1}{2} [|1, 5\rangle + |1, 6\rangle + |1, 7\rangle + |1, 8\rangle]; \\
|T_2, 1, 1\rangle &= \frac{1}{2} [|1, 5\rangle + |1, 6\rangle - |1, 7\rangle - |1, 8\rangle]; \\
|T_2, 1, 2\rangle &= \frac{1}{2} [|1, 5\rangle - |1, 6\rangle + |1, 7\rangle - |1, 8\rangle]; \\
|T_2, 1, 3\rangle &= \frac{1}{2} [|1, 5\rangle - |1, 6\rangle - |1, 7\rangle + |1, 8\rangle].
\end{aligned} \quad (6)$$

由于引入替代的杂质对后,体系的对称性下降为 C_{3v} , 因此直接用(4), (5)式表示的哈密顿量作计算,会使计算变得十分复杂. 为了简化计算,必须把(5)式中的 $\hat{V}_0$ 和 $\hat{V}_1$ 用 C_{3v} 群的不可约表示基表示出来,即把 H' 改写成

$$\begin{aligned}
\hat{H}' &= |a_1, 0, 1\rangle V_{1s} \langle a_1, 0, 1| + |a_1, 0, 2\rangle V_{1p} \langle a_1, 0, 2| \\
&+ \sum_{i=1}^2 |e, 0, i\rangle V_{1p} \langle e, 0, i| + |a_1, 1, 1\rangle V_{1s} \langle a_1, 1, 1| \\
&+ |a_1, 1, 2\rangle V_{1p} \langle a_1, 1, 2| + \sum_{i=1}^2 |e, 1, i\rangle V_{1p} \langle e, 1, i|.
\end{aligned} \quad (7)$$

写出决定深能级能量的 K-S 方程

$$\det |1 - \hat{G}_0(E) \hat{H}'| = 0. \quad (8)$$

上式中 $\hat{G}_0(E) = 1/(E - \hat{H}_0)$, 从(8)式出发,可得到决定替代杂质对的 a_1 对称态能级位置的方程

$$\det \begin{vmatrix}
1 - V_{1s} \langle a_1, 0, 1 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 1 \rangle & - V_{2s} \langle a_1, 0, 1 | \hat{G}_0 | a_1, 1, 1 \rangle \\
- V_{1s} \langle a_1, 1, 1 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 1 \rangle & 1 - V_{2s} \langle a_1, 1, 1 | \hat{G}_0 | a_1, 1, 1 \rangle \\
- V_{1s} \langle a_1, 1, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 1 \rangle & 0 \\
0 & - V_{2s} \langle a_1, 0, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 1, 1 \rangle \\
- V_{2p} \langle a_1, 0, 1 | \hat{G}_0 | a_1, 1, 2 \rangle & 0 \\
0 & - V_{1p} \langle a_1, 1, 1 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 2 \rangle \\
1 - V_{2p} \langle a_1, 1, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 1, 2 \rangle & - V_{1p} \langle a_1, 1, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 2 \rangle \\
- V_{2p} \langle a_1, 0, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 1, 2 \rangle & 1 - V_{1p} \langle a_1, 1, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 2 \rangle
\end{vmatrix} = 0. \quad (9)$$

讨论(9)式的物理意义是很有意思的. 按照 Hjalmarson 等人提出的深能级‘分子’理论^[18], 单个杂质的施主态是由杂质和基质原子组成的‘分子’反键轨道决定的. 当单个杂质的周围再放入另一个 sp^3 键杂质, 则两个杂质的 sp^3 轨道可形成 4 个 σ 型反键, 即 s-s 型 σ 键, p-p 型 σ 键和 2 个 s-p 型 σ 键, 杂质对的 a_1 对称态能级应由这四个键的大小共同决定, 而方程(9)正反映了这一物理事实.

在文献[8—10]中, Sankey 等人认为由孤立杂质 A_1 态转变成的 a_1 态能级, 仅受另一杂质 s 态在位势 V_s 的影响, 孤立杂质 T_2 态转变成的 a_1 态能级, 仅受另一杂质 p 态在位势 V_p 的影响. 这个结论和我们的(9)式是不一致的. 我们认为从成键观点考虑, 替代杂

质对可形成 s-p 型 σ 反键, 所以一个杂质的 P 态在位势应对另一杂质的 s 态能级有影响, 所以我们认为他们的结论是不合适的.

如果替代杂质对处于能量为 E , 波函数为 $|\psi\rangle$ 的态中, 由文献[1]可知

$$dE = \langle \psi | dV | \psi \rangle. \quad (10)$$

由上式可得

$$dE/dV_{1s} = |\langle a_1, 0, 1 | \psi \rangle|^2 \quad (11)$$

从薛定谔方程出发, 可把禁带内波函数表示为

$$|\psi\rangle = \hat{G}_0 \hat{H}' |\psi\rangle. \quad (12)$$

把(7)式代入(12)式可得

$$\begin{aligned} & -V_{1s} \langle a_1, 1, 1 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 1 \rangle \langle a_1, 0, 1 | \psi \rangle \\ & + [1 - V_{2s} \langle a_1, 1, 1 | \hat{G}_0 | a_1, 1, 1 \rangle] \langle a_1, 1, 1 | \psi \rangle \\ & - V_{1p} \langle a_1, 1, 1 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 2 \rangle \langle a_1, 0, 2 | \psi \rangle = 0; \\ & -V_{1s} \langle a_1, 1, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 1 \rangle \langle a_1, 0, 1 | \psi \rangle \\ & + [1 - V_{2p} \langle a_1, 1, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 1, 2 \rangle] \langle a_1, 1, 2 | \psi \rangle \\ & - V_{1p} \langle a_1, 1, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 2 \rangle \langle a_1, 0, 2 | \psi \rangle = 0; \\ & -V_{2s} \langle a_1, 0, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 1, 1 \rangle \langle a_1, 1, 1 | \psi \rangle - V_{2p} \langle a_1, 0, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 1, 2 \rangle \langle a_1, 1, 2 | \psi \rangle \\ & + [1 - V_{1p} \langle a_1, 0, 2 | \hat{G}_0 | a_1, 0, 2 \rangle] \langle a_1, 0, 2 | \psi \rangle = 0. \end{aligned} \quad (13)$$

所以如从(11)式求得 $\langle a_1, 0, 1 | \psi \rangle$, 再代入(13)式后, 即可得到 $\langle a_1, 1, 1 | \psi \rangle$, $\langle a_1, 1, 2 | \psi \rangle$ 和 $\langle a_1, 0, 2 | \psi \rangle$.

由于体系的对称性, 我们不能用文献[1]的方法, 把晶体中的离子按 T_d 群对称性分成壳层. 在本文中, 先把晶体中沿 $[111]$ 轴方向的阴阳离子配成对, 然后再按 C_{3v} 对称性把它们分成壳层. 在表 1 中, 列出了离替代杂质对最近的 7 个壳层的离子坐标. 从表 1

表 1 金刚石或闪锌矿结构离替代杂质对最近的 7 个壳层的原子位置

壳 层	位置坐标(阳离子-阴离子)*
I	$(1, \bar{1}, \bar{1})-(0, \bar{2}, \bar{2}), (\bar{1}, 1, \bar{1})-(\bar{2}, 0, \bar{2}), (\bar{1}, \bar{1}, 1)-(\bar{2}, \bar{2}, 0)$
II	$(1, 3, 3)-(0, 2, 2), (3, 1, 3)-(2, 0, 2), (3, 3, 1)-(2, 2, 0)$
III	$(3, 1, \bar{1})-(2, \bar{0}, \bar{2}), (3, \bar{1}, 1)-(2, \bar{2}, 0), (\bar{1}, 3, 1)-(\bar{2}, 2, 0)$
IV	$(1, 3, \bar{1})-(0, 2, \bar{2}), (\bar{1}, 1, 3)-(\bar{2}, 0, 2), (1, \bar{1}, 3)-(0, \bar{2}, 2)$
V	$(1, \bar{3}, \bar{3})-(0, \bar{4}, \bar{4}), (\bar{3}, 1, \bar{3})-(\bar{4}, 0, \bar{4}), (\bar{3}, \bar{3}, 1)-(\bar{4}, \bar{4}, 0)$
VI	$(\bar{3}, \bar{1}, \bar{1})-(\bar{4}, \bar{2}, \bar{2}), (\bar{1}, \bar{3}, \bar{1})-(\bar{2}, \bar{4}, \bar{2}), (\bar{1}, \bar{1}, \bar{3})-(\bar{2}, \bar{2}, \bar{4})$
VII	$(3, \bar{1}, \bar{3})-(2, \bar{2}, \bar{4}), (\bar{3}, \bar{1}, 3)-(\bar{4}, \bar{2}, 2), (3, \bar{3}, \bar{1})-(2, \bar{4}, \bar{2})$ $(\bar{3}, 3, \bar{1})-(\bar{4}, 2, \bar{2}), (\bar{1}, 3, \bar{3})-(\bar{2}, 2, \bar{4}), (\bar{1}, \bar{3}, 3)-(\bar{2}, \bar{4}, 2)$ $(\bar{3}, 1, 1)-(\bar{4}, 0, 0), (\bar{1}, \bar{3}, 1)-(0, \bar{4}, 0), (1, 1, \bar{3})-(0, 0, \bar{4})$

* 以 $a/4$ 为单位的坐标.

表 2 金刚石或闪锌矿结构最近 7 个壳层波函数按 C_{3v} 群不可约表示的分解

壳 层	格点数目	对称化波函数组成的 C_{3v} 群不可约表示	a_1 不可约表示的个数
I, II, IV, V, VII	6	$2 \times (A_1 + E + A_1 + E + A_1 + A_2 + E + E)$	6
III, VI	12	$2 \times (A_1 + A_2 + 2E + A_1 + A_2 + 2E + A_1 + A_2 + 2E + A_1 \cdots + A_2 + 2E)$	8

中可看到这 7 个壳层的离子数仅有两种: 一种是 6 个, 一种是 12 个. 如仅考虑 sp^3 轨道, 则第一种类型共有 24 个轨道, 第二种类型有 48 个轨道, 在表 2 中列出了这两种基本类型所能构成的 C_{3v} 群不可约表示基的分类. 从表 2 可看到, 第一类共有 6 个 a_1 不可约表示的基, 第二类有 8 个 a_1 不可约表示的基. 本文中第 $\bar{I}$ 壳层的第 Π 个不可约表示基, 用 $|a_1, \bar{I}, \Pi\rangle$ 表示, 其中 $\bar{I}$ 和 Π 是两个罗马数字. 由于任何对称操作不能把阴离子变换到阳离子位置上去, 所以这些不可约表示的基, 有一半仅由阴离子的 sp^3 轨道组成, 另一半仅由阳离子的 sp^3 轨道组成.

这样束缚态波函数 $|\psi\rangle$ 在第 $\bar{I}$ 个壳层第 Π 个不可约表示基上的投影可写为

$$\begin{aligned} \langle a_1, \bar{I}, \Pi | \psi \rangle &= \langle a_1, \bar{I}, \Pi | \hat{G}_0 \hat{H}' | \psi \rangle \\ &= V_{1s} \langle a_1, \bar{I}, \Pi | \hat{G}_0 | a_1, 0, 1 \rangle \langle a_1, 0, 1 | \psi \rangle + V_{1p} \langle a_1, \bar{I}, \Pi | \hat{G}_0 | a_1, 0, 2 \rangle \\ &\quad \cdot \langle a_1, 0, 2 | \psi \rangle + V_{2s} \langle a_1, \bar{I}, \Pi | \hat{G}_0 | a_1, 1, 1 \rangle \langle a_1, 1, 1 | \psi \rangle \\ &\quad + V_{2p} \langle a_1, \bar{I}, \Pi | \hat{G}_0 | a_1, 1, 2 \rangle \langle a_1, 1, 2 | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

(9), (11), (13) 和 (14) 式构成了求解替代杂质对能级位置和波函数的一组完整方程组. 如果已知 V_{1s} , V_{1p} , V_{2s} 和 V_{2p} 四个参数, 则可由 (9) 式求出能级位置, 再由 (11), (14) 和 (13) 式求出杂质对的波函数. 然而由于至今还没有一套可靠的方法, 从理论上定出这四个参数, 所以本文是从实验上观察到的能级位置定出这些参数, 再由 (11), (13) 和 (14) 式求出波函数的值.

三、数值计算和结果

用上节提出的方法, 我们计算了 GaP 中 O-Zn, O-Cd, O-Mg 和 O-Si 对波函数. 在计算中采用了 Vogl 等人提出的 sp^3s^* 最近邻 10×10 矩阵代表完整晶体的哈密顿量^[16]. 另外, 为了简化计算, 我们采用了 Allen 等人提出的经验规则^[17]: 杂质 P 态在位势的值是 s 态在位势值的一半. 这个规则使我们计算波函数所需的参数减少了一半, 而余下的两个参数 V_{1s} 和 V_{2s} 由实验值确定.

当 O 和 II 族杂质 (Zn, Cd, Mg) 占据邻近的晶格时, 由于总计具有 8 个价电子的 O-II 族杂质取代了也具有 8 个价电子的 Ga-P 对, 因而形成了电中性或等电子的复合体. 但和 Ga 相比, II 族杂质的原子实要比 Ga 少一个正电荷, 所以它对电子的吸引力要比 Ga 小得多, 因而可以认为 O-II 族杂质对中 O 的状态, 应和 GaP 中孤立的 O^- 离子状态相似. 在文献 [19] 中, 指出 GaP 中 O^- 离子在导带下 $E = 0.45\text{eV}$ 处产生了一个 a_1 对称性的施主能级, 用文献 [18] 提出的方法, 我们求得孤立 O^- 离子产生的 s 态在位势是 $V_{1s} = -9.8\text{eV}$. 当周围的 Ga 离子被其它 II 族离子取代后, 则此施主能级的位置要发生相应的变化. 由于

表 3 计算中所用的替代在位势值

	O-Cd	O-Zn	O-Mg	O-Si
能级位置(导带以下)	0.40 ^[19]	0.30 ^[12]	0.20 ^[14]	0.80 ^[19]
V_{1s}	-9.8	-9.8	-9.8	-40.0
V_{2s}	0.106	1.77	9.12	1.54

表 4 杂质对波函数在各壳层上的分量值

		O-Cd	O-Zn	O-Mg	O-Si
第 0 壳层	$\langle a_1, 0, I \phi \rangle$	0.1279	0.1210	0.1060	0.0758
	$\langle a_1, 1, I \phi \rangle$	-0.1114	-0.0524	-0.0091	-0.0983
	$\langle a_1, 1, 2 \phi \rangle$	0.2217	0.1764	0.0856	0.2435
	$\langle a_1, 0, 2 \phi \rangle$	-0.0035	-0.0394	-0.0821	-0.0237
第 I 壳层	$\langle a_1, I, I \phi \rangle$	-0.2052	-0.2247	-0.2874	-0.3594
	$\langle a_1, I, II \phi \rangle$	-0.1336	-0.1804	-0.2911	-0.2314
	$\langle a_1, I, III \phi \rangle$	0.3739	0.4540	0.6557	0.6223
	$\langle a_1, I, IV \phi \rangle$	-0.0146	-0.0380	-0.0808	-0.0110
	$\langle a_1, I, V \phi \rangle$	0.0603	0.0546	0.0473	0.1147
	$\langle a_1, I, VI \phi \rangle$	0.0041	0.0118	0.0115	0.0034
第 II 壳层	$\langle a_1, II, I \phi \rangle$	-0.0248	-0.0239	-0.0403	-0.0207
	$\langle a_1, II, II \phi \rangle$	-0.0025	-0.0252	-0.0894	0.0012
	$\langle a_1, II, III \phi \rangle$	0.0079	-0.0011	-0.0301	0.0014
	$\langle a_1, II, IV \phi \rangle$	-0.0139	-0.0359	-0.0981	-0.0195
	$\langle a_1, II, V \phi \rangle$	-0.0169	-0.0090	0.0089	-0.0265
	$\langle a_1, II, VI \phi \rangle$	0.0567	0.0379	0.0072	0.0579
第 III 壳层	$\langle a_1, III, I \phi \rangle$	0.0687	0.0641	0.0506	0.0724
	$\langle a_1, III, II \phi \rangle$	-0.0489	-0.0480	-0.0521	-0.0501
	$\langle a_1, III, III \phi \rangle$	0.0103	0.0132	0.0390	0.0493
	$\langle a_1, III, IV \phi \rangle$	-0.0390	-0.0377	-0.0440	-0.0642
	$\langle a_1, III, V \phi \rangle$	-0.0168	-0.0090	-0.0006	0.0152
	$\langle a_1, III, VI \phi \rangle$	-0.0307	-0.0318	-0.0338	-0.0458
	$\langle a_1, III, VII \phi \rangle$	-0.0340	-0.0317	-0.0314	-0.0759
	$\langle a_1, III, VIII \phi \rangle$	-0.0228	-0.0186	-0.0215	-0.0277
第 IV 壳层	$\langle a_1, IV, I \phi \rangle$	-0.0267	-0.0414	-0.0588	-0.0475
	$\langle a_1, IV, II \phi \rangle$	0.0100	0.0343	0.1085	0.0124
	$\langle a_1, IV, III \phi \rangle$	0.0005	-0.0154	-0.0471	0.0259
	$\langle a_1, IV, IV \phi \rangle$	0.0172	0.0352	0.0831	0.0297
	$\langle a_1, IV, V \phi \rangle$	0.0253	0.0364	0.0534	0.0540
	$\langle a_1, IV, VI \phi \rangle$	-0.0006	0.0000	0.0051	0.0029
第 V 壳层	$\langle a_1, V, I \phi \rangle$	0.0523	0.0860	0.1246	0.0852
	$\langle a_1, V, II \phi \rangle$	0.0381	0.0268	-0.0068	0.0367
	$\langle a_1, V, III \phi \rangle$	0.0488	0.0840	0.1914	0.0639
	$\langle a_1, V, IV \phi \rangle$	0.0083	-0.0086	-0.0483	-0.0037
	$\langle a_1, V, V \phi \rangle$	-0.0039	-0.0302	-0.0575	-0.0221
	$\langle a_1, V, VI \phi \rangle$	0.0050	0.0093	0.0151	0.0068
第 VI 壳层	$\langle a_1, VI, I \phi \rangle$	-0.0361	-0.0400	-0.0482	-0.0508
	$\langle a_1, VI, II \phi \rangle$	-0.0052	-0.0043	-0.0013	-0.0223
	$\langle a_1, VI, III \phi \rangle$	-0.0490	-0.0462	-0.0378	-0.0397
	$\langle a_1, VI, IV \phi \rangle$	0.0311	0.0337	0.0382	0.0330
	$\langle a_1, VI, V \phi \rangle$	0.0136	0.0146	0.0170	0.0151
	$\langle a_1, VI, VI \phi \rangle$	0.0115	0.0127	0.0167	0.0187
	$\langle a_1, VI, VII \phi \rangle$	-0.0128	-0.0139	-0.0140	-0.0278
	$\langle a_1, VI, VIII \phi \rangle$	-0.0185	-0.0241	-0.0264	-0.0426

表 4(续)

		O-Cd	O-Zn	O-Mg	O-Si
第 VII 壳 层	$\langle a_1, \text{VII}, \text{I} \phi \rangle$	0.0485	0.0488	0.0615	0.0537
	$\langle a_1, \text{VII}, \text{II} \phi \rangle$	0.0325	0.0586	0.1462	0.0403
	$\langle a_1, \text{VII}, \text{III} \phi \rangle$	0.0525	0.0603	0.0873	0.0623
	$\langle a_1, \text{VII}, \text{IV} \phi \rangle$	-0.0083	0.0061	0.0634	-0.0116
	$\langle a_1, \text{VII}, \text{V} \phi \rangle$	-0.0117	-0.0047	-0.0056	-0.0060
	$\langle a_1, \text{VII}, \text{VI} \phi \rangle$	-0.0188	-0.0249	-0.0213	-0.0320

实验上已精确确定了上述三种 O-II 族替代杂质对的位置, 把实验上测到的深能级能量值和 V_{1s} 值代入 (9) 式, 就可求出这些 II 族替代杂质 s 态在位势的值. 在表 3 中列出了各 O-II 族替代杂质对的能级位置以及 V_{1s} 和 V_{2s} 的值.

由于 Si 的原子实包含 4 个正电荷, 比 Ga 多, 所以它对电子的束缚能力要比 Ga 大, 因此 O-Si 对中, O 的状态应和孤立中性 O 施主相同, 实验已测得孤立中性 O 施主在导带以下 $E = 0.9\text{eV}$ 处产生一个施主能级^[20], 其对应的 $V_{1s} = -40.0\text{eV}$. 同样, 我们把实验上测到的深能级能量值和 V_{1s} 值代入 (9) 式, 可求出 Si 替代 Ga 后的在位势值 V_{2s} . 其结果也列在表 3 上.

表 4 中列出了 O-Zn, O-Cd, O-Mg 和 O-Si 对 a_1 态对称波函数的值. 从表 4 可看出, 在第 O 壳层和第 I 壳层上, 波函数的投影值远大于其它壳层上的投影值. 这说明杂质对波函数主要集中在 O 周围的格点上. 我们以 O-Zn 对为例, 在 O 周围 4 个格点上的占据几率为 32%, 而我们计算的 8 个壳层加起来的总占据几率大约为 46%, 剩余的波函数以很慢的速度随距离衰减, 整个波函数分布在相当大的空间. 和文献[6]中得到的孤立 O^- 离子波函数相比, 我们发现 O-Zn 对波函数和孤立 O^- 离子波函数两者是十分相似的.

这种现象可用一个定性模型来解释, 我们知道 O 核电荷的有效屏蔽比 P 差 (O 的原子实电子数比较少), 它对电子的吸引作用比 P 强; 因而当孤立的 O 替代 P 后, 产生了吸引在位势. 电子波函数主要集中在 O^- 离子周围^[2], 如果 O 周围的一个 Ga 原子被产生排斥在位势的杂质所取代, 由于替代杂质对电子产生排斥作用, 只要排斥势不太强, 它不可能把电子从 O 周围转移到它的周围. 因而替代杂质对的波函数应主要集中在 O 周围.

为了使物理图象更清楚, 我们可求出 a_1 态波函数在 O 周围各杂化轨道上的投影值. 引入由 O 周围 4 个格点的 16 个杂化轨道所组成的 C_{3v} 不可约表示基. 这些基为

$$|a_1, 1, h\rangle = |1, 5\rangle$$

$$|a_1, 2, h\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} [|1, 6\rangle + |1, 7\rangle + |1, 8\rangle];$$

$$|a_1, 3, h\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} [|2, 6\rangle + |3, 7\rangle + |4, 8\rangle];$$

$$|a_1, 4, h\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} [|2, 5\rangle + |3, 5\rangle + |4, 5\rangle];$$

$$|a, 5, h\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} [|2, 7\rangle + |2, 8\rangle + |3, 6\rangle + |3, 8\rangle + |4, 6\rangle + |4, 7\rangle]. \quad (15)$$

上面等式左边 $|a_1, i, h\rangle$ 中的 h 仅用以标志该特定波函数, 没有物理意义. 等式右边的杂

化轨道 $|j, \mu\rangle$ 中, $j = 1, 2, 3, 4$ 四个格点对应的坐标分别为

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

(15)式和(2)式所用两种基之间的关系为

$$\begin{aligned} |a_1, 1, h\rangle &= \frac{1}{2}|a_1, \mathbf{1}, 1\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|a_1, \mathbf{1}, 2\rangle; \\ |a_1, 2, h\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2}|a_1, \mathbf{1}, 1\rangle + \frac{1}{2}|a_1, \mathbf{1}, 2\rangle; \\ |a_1, 3, h\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{3}}[\sqrt{3}|a_1, \bar{\mathbf{1}}, \text{I}\rangle + |a_1, \bar{\mathbf{1}}, \text{II}\rangle - 2\sqrt{2}|a_1, \bar{\mathbf{1}}, \text{III}\rangle]; \\ |a_1, 4, h\rangle &= \frac{1}{2}|a_1, \bar{\mathbf{1}}, \text{I}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|a_1, \bar{\mathbf{1}}, \text{II}\rangle; \\ |a_1, 5, h\rangle &= \sqrt{\frac{1}{6}}[\sqrt{3}|a_1, \bar{\mathbf{1}}, \text{I}\rangle + |a_1, \bar{\mathbf{1}}, \text{II}\rangle + \sqrt{2}|a_1, \bar{\mathbf{1}}, \text{III}\rangle]. \end{aligned} \quad (16)$$

在表 5 中列出了波函数在这 5 个基上的投影. 从表 5 可看到在 $|a_1, 1, h\rangle$ 和 $|a_1, 3, h\rangle$ 上的分量要比其它基上的分量大得多. 由于 $|a_1, 1, h\rangle$ 和 $|a_1, 3, h\rangle$ 仅由指向 O 的 4 个杂化轨道组成, 所以计算结果表明波函数主要集中在这 4 个轨道上. 我们知道波函数在 $|1, 5\rangle$ 轨道上的分量是 $\langle a_1, 1, h|\phi\rangle$, 同样利用对称性可求得在其它三个轨道上的分量为

$$\langle 2, 6|\phi\rangle = \langle 3, 7|\phi\rangle = \langle 4, 8|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\langle a_1, 3, h|\phi\rangle.$$

表 4 列出了波函数在这 4 个轨道上的投影值. 计算结果表明替代杂质对波函数在 O 周围构成 4 个准悬键, 这和孤立 O 情况相似. 但是和孤立 O 又不完全相同, 波函数在这 4 个轨道上的分量是不同的. 从表 5 可看到, 如另一个杂质的在位势是排斥势, 则在 $|1, 5\rangle$ 轨道上的分量小于其它三个轨道上的分量, 排斥势越大, 这种差别越明显.

表 5 杂质对波函数在 O 离子周围各杂化轨道上的投影

	O-Cd	O-Zn	O-Mg	O-Si
$\langle a_1, 1, h \phi\rangle$	-0.2477	-0.1789	-0.0787	-0.2600
$\langle a_1, 2, h \phi\rangle$	0.0143	0.0428	0.0354	0.0366
$\langle a_1, 3, h \phi\rangle$	-0.4464	-0.5350	-0.7630	-0.7545
$\langle a_1, 4, h \phi\rangle$	0.0131	0.0439	0.1084	0.0207
$\langle a_1, 5, h \phi\rangle$	0.0162	0.0296	0.0564	0.0106
$\langle 2, 6 \phi\rangle$	-0.2577	-0.3089	-0.4405	-0.4356

从物理上考虑, 如 O 和另一个具有排斥势的杂质组成替代杂质对, 因受排斥势的影响, 整个杂质对对电子的吸引作用要比孤立 O 弱. 也就是说, 和孤立 O 波函数相比, 整个波函数在空间的分布应变得更平坦. 计算表明这种考虑是合理的, 以 O-Zn 对为例, 在我们计算的 56 个格点上, 波函数的总占据几率仅为 46% 左右, 相反孤立 O 在其周围 17 个格点上的占据几率为 68% 左右^[6]. 所以我们相信, 如果用集团模型来计算 O-II 族杂质对的能级和波函数, 除非集团取得非常大, 一般计算结果是不会好的.

四、结 论

从以上的计算结果发现,如 GaP 中存在着一个 O 替代杂质对时,只要和 O 邻近的杂质在位势是不太强的排斥势,则杂质对波函数有如下性质:

1) 波函数主要集中在 O 或 O^- 离子周围 4 个指向 O 的化学键上,其总占有几率为 30—50%,从而构成了 O 周围的 4 个准悬键,这一点和孤立 O 波函数相似。

2) 波函数在 4 个化学键上的投影值不相等,在 O—杂质键上的值,要小于其它 3 个键上的值。

3) 波函数的其余部分将分布在空间相当大的区域内,和孤立 O 相比,空间分布区域更大,变化也更平坦。

由于实验上发现的 O 替代杂质对,全部是由 O 和在位势为排斥势的杂质组成的,所以我们的结果是有普遍意义的。因为 GaP 是一种重要的半导体材料, O—Zn, O—Cd 和 O—Mg 杂质对的发光性质已受到人们的普遍重视,所以我们得到的 O 替代杂质对波函数的全部信息,将有助于计算 O 替代杂质对的复合截面等重要的物理参量。

参 考 文 献

- [1] Shang-yuan Ren, Wei-min Hu, O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev. B*, **9** (1982), 951.
- [2] 任尚元,中国科学(A辑)(1)(1984), 92.
- [3] G. W. Ludwig, *Phys. Rev.*, **137** (1965), A1520.
- [4] J. Schneider and U. Kaufmann, *Defect and Radiation Effects in Semiconductors*, 1980, (Inst. Phys. Conf. Ser. no. 59) (1981), p. 55.
- [5] 李名复、任尚元、茅德强,物理学报, **32**(1983), 1263.
- [6] Ming-fu Li, De-qiang Mao and Shang-yuan Ren, *Solid State Comm.*, **48** (1983), 789.
- [7] J. Bernholc, N. O. Lipari, S. T. Pantelides and M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, **26** (1982), 5706.
- [8] O. F. Sankey, H. P. Hjalmarson, J. D. Dow, D. J. Wolford and B. G. Streetman, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980), 1656.
- [9] O. F. Sankey and J. D. Dow, *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1980), 685.
- [10] O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev. B*, **26** (1982), 3243.
- [11] E. G. Sieverts, S. H. Muller and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev. B*, **18** (1978), 6834.
- [12] J. D. Cuthbert and R. A. Stern, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **13** (1968), 1475.
- [13] J. D. Cuthbert, C. H. Henry and P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **170** (1968), 739.
- [14] R. N. Bhargava, C. Michel, W. L. Lupatkin, R. L. Bronnes and S. K. Kurtz, *Appl. Phys. Lett.*, **20** (1972), 227.
- [15] O. G. Lorimar, L. R. Dawson and K. B. Wolfstirn, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 5098.
- [16] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids*, **44** (1983), 365.
- [17] R. E. Allen, H. P. Hjalmarson, H. Buttner, P. Vogl, D. J. Wolford, O. F. Sankey and J. D. Dow, *Int. J. Quantum Chem.*, **14** (1980), 607.
- [18] H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford and J. D. Dow, *Phys. Rev. Lett.*, **44** (1980), 810.
- [19] H. Kukimoto, C. H. Henry and G. L. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, **21** (1972), 251.
- [20] P. J. Dean, C. H. Henry, and C. J. Frosch, *Phys. Rev.*, **168** (1968), 812.

A_1 SYMMETRIC DEEP LEVEL WAVEFUNCTION OF SUBSTITUTIONAL DEFECT PAIRS IN GaP

MAO DE-QIANG

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

LI MING-FU

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

REN SHANG-YUAN

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

By using Koster-Slater Green's function method and on-site defect potential approximation, a systematic method of A_1 symmetric deep level wavefunction calculation of substitutional defect pairs is worked out. The method is applied to the spectator-oxygen pairs in GaP successfully. The Zn-O and Cd-O pair wavefunctions are obtained for the first time. The wavefunction is mainly concentrated on four bonds which locate at four nearest neighbour sites of oxygen center and point toward the oxygen. Nevertheless, the four bonds are not in the equal weight. The component of the bond which links spectator with oxygen is reduced in comparison with other three and it is more reduced for more electropositive spectator. The rest part of the wavefunction extends diversely over a wide range of space.