

立方半导体中双空位态的电子结构(I)*

基本方程组

任尚元 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)

1984年3月20日收到

提 要

利用 Koster-Slater 的格林函数方法,给出了决定立方半导体中理想双空位在禁带中引入的不同对称态的能级和波函数的完整的方程组. 主体半导体的能带结构用一经验的紧束缚哈密顿量来描述,缺陷引入的微扰势则采用在位势近似. 在此基本假定下,这些方程组仅涉及到主体半导体的在位 (on-site) 和离位 (off-site) 格林函数以及这些格林函数对能量 E 的微商.

一、引 言

半导体中的缺陷是决定半导体性质的重要因素. 关于半导体中各种缺陷的基本物理的研究构成半导体物理的科学研究工作的重要部分. 特别是半导体中深缺陷的研究,历来被认为是半导体物理研究中最重要、最困难的问题之一,也是当前研究得最活跃的问题之一,因为这样一些研究除了其明显的基本科学意义之外,还和作为当前电子工业的基础的半导体器件的应用有着直接的联系.

半导体中的空位,是半导体中最基本、最简单的深缺陷. 关于半导体中的空位特别是硅中空位的电子结构的研究,近年来已取得了一系列重要成果^[1]. 关于半导体双空位的电子结构的研究,是从1965年 Watkins 和 Corbett 对硅中双空位的工作开始的^[2]. 他们用 ESR 办法检测出硅中双空位存在着两个自旋不配对态,即 V_2^+ 和 V_2^- , 相应于这两个态都存在着 Jahn-Teller 畸变. 为了解释他们的实验结果和后来用 ENDOR 实验^[3]测出的硅中双空位电子态的电荷密度,也有一系列理论工作^[4]. 其中有的工作着重于研究双空位电子态的能级结构,也有一些研究了电子态的电荷密度分布. 但我们还未看到哪怕是近似地能同时解释 V_2^+ 和 V_2^- 的 ESR 谱和 ENDOR 谱的工作. 至于其它半导体中双空位的电子结构,无论是理论上还是实验上,研究得还相当少,有的甚至完全没有研究过^[5].

作者及合作者们最近曾对半导体中深能级缺陷态的电子波函数的一般性质作过一系

* 中国科学院科学基金资助的课题.

列研究^[6]. 我们发现, 半导体中深缺陷态的电子波函数的分布实际上对其在禁带中的能级位置依赖不大, 最主要部分集中在缺陷附近的四个最近邻原子的指向缺陷的四个杂化轨道上, 也有相当部分集中在 0 (相当于点缺陷的缺陷位置), 1, 2 这三个离缺陷最近的原子层的其它轨道上, 其余部分相当缓慢地随着离缺陷的距离的增加而递减. 在此基础上第一次解释了有关半导体中深能级缺陷态的 ESR 谱和 ENDOR 实验谱^[7], 对于象硅中空位这样的有自洽计算情况, 我们的结论也和自洽计算的结果一致. 黄昆、杨桂林最近指出, 波函数的这些特征其基本原因在于半导体的禁带宽和其价带宽相比相当小^[8].

我们现在将文献 [6] 的思想进一步用来系统研究立方半导体中的双空位. 整个工作分为四个部分. 本文是第 (I) 部分, 提出研究半导体禁带中理想双空位态能级和波函数的基本方程. (II) 对于十几种半导体算出理想双空位不同对称态的能级位置, 并且用一个简单模型来讨论双空位问题的基本物理. (III) 对硅中双空位的电子态, 给出波函数的数值计算结果. 并用来解释 V_2^+ 和 V_2^- 的 ESR 和 ENDOR 谱. (IV) 以 GaP, GaAs 等为例指出极性半导体中双空位电子态的波函数分布特征.

二、基本假定和原子位置坐标

本文用的基本假定有两个:

1. 对于完整晶体, 其能带结构可以用一个经验的紧束缚哈密顿量来表示;
2. 空位引入的微扰势为“右位势”.

这两个基本假定是在研究深缺陷电子态问题中广泛应用的假定^[9].

在本文以及后面几部分中, 除特别声明外, 我们都讨论理想双空位, 即在晶体中除开相邻的两个原子处存在着两个空位外, 晶体中其他原子的位置保持同完整晶体中各个原子的位置一样.

我们所用的原子位置坐标如下: x, y, z 方向为三个主晶轴方向. 其中 d 和 d' 分别表示两个空位的位置, 即 $\frac{a}{8}(-1, -1, -1)$ 和 $\frac{a}{8}(1, 1, 1)$. a, b, c 和 a', b', c' 则表示双空位的六个最近邻原子的位置, 它们分别为

$$\begin{aligned} & \frac{a}{8}(1, 1, 1) + \frac{a}{4}(\bar{1}, 1, 1), \frac{a}{8}(1, 1, 1) + \frac{a}{4}(1, \bar{1}, 1), \\ & \frac{a}{8}(1, 1, 1) + \frac{a}{4}(1, 1, \bar{1}) \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} & \frac{a}{8}(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}) + \frac{a}{4}(1, \bar{1}, \bar{1}), \frac{a}{8}(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}) + \frac{a}{4}(\bar{1}, 1, \bar{1}), \\ & \frac{a}{8}(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}) + \frac{a}{4}(\bar{1}, \bar{1}, 1). \end{aligned}$$

禁带中双空位缺陷态 $|\phi\rangle$ 满足下列方程:

$$|\phi\rangle = G^0(E)V|\phi\rangle. \quad (1)$$

这里

$$G^0(E) = \frac{1}{E - H_0} \quad (2)$$

为完整晶体的格林函数算符, H_0 为完整晶体的哈密顿算符. V 为由于缺陷 (此处是双空位) 存在而引入的微扰势算符.

在右位势近似下, 单个空位的缺陷势具有 T_d 点群对称性, 可以写为¹⁾

$$V = |S^d\rangle V_S^d \langle S^d| + |P_x^d\rangle V_P^d \langle P_x^d| + |P_y^d\rangle V_P^d \langle P_y^d| + |P_z^d\rangle V_P^d \langle P_z^d|. \quad (3)$$

而双空位的缺陷势则可以写成

$$V = |S^d\rangle V_S^d \langle S^d| + |P_x^d\rangle V_P^d \langle P_x^d| + |P_y^d\rangle V_P^d \langle P_y^d| + |P_z^d\rangle V_P^d \langle P_z^d| + |S^{d'}\rangle V_S^{d'} \langle S^{d'}| + |P_x^{d'}\rangle V_P^{d'} \langle P_x^{d'}| + |P_y^{d'}\rangle V_P^{d'} \langle P_y^{d'}| + |P_z^{d'}\rangle V_P^{d'} \langle P_z^{d'}|. \quad (4)$$

而这里 $|S^d\rangle$, $|P_x^d\rangle$, $|P_y^d\rangle$, $|P_z^d\rangle$ 和 $|S^{d'}\rangle$, $|P_x^{d'}\rangle$, $|P_y^{d'}\rangle$, $|P_z^{d'}\rangle$ 分别表示在 d 处和 d' 处原子的 S Löwdin 轨道和 P Löwdin 轨道.

对于金刚石结构和闪锌矿结构, 存在着理想双空位的晶体将分别具有 D_{3d} 和 C_{3v} 的点群对称性, 其可能的电子态也将分别按照相应的点群的不可约表示变化.

三、闪锌矿晶体双空位在禁带中引入的电子态的基本方程

我们先由缺陷(双空位)处的 Löwdin 轨道开始, 由内向外组成 C_{3v} 点群的不可约表示的基函数 $|l, \mathbf{R}, n, \alpha\rangle$, 并将缺陷态电子波函数按其展开为^[6]

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\mathbf{R}, n} \langle l, \mathbf{R}, n, \alpha | \phi \rangle |l, \mathbf{R}, n, \alpha\rangle. \quad (5)$$

这里 $|l, \mathbf{R}, n, \alpha\rangle$ 表示在离双空位第 $\mathbf{R}$ 个壳层按照第 l 个不可约表示变化的第 n 个基函数的第 α 个分量, 按照群论的办法, 利用投影算符可以很容易求得²⁾. 因此, 只要我们求出 $\langle l, \mathbf{R}, n, \alpha | \phi \rangle$, 缺陷态电子波函数就可求出. 将(1)式按(5)式展开, 并考虑到(4)式, 便有

对于 A_1 态:

$$\begin{aligned} \langle A_1, \mathbf{R}, n | \phi \rangle = & V_S^d \langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d, 1 \rangle \langle A_1, d, 1 | \phi \rangle \\ & + V_P^d \langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \langle A_1, d, 2 | \phi \rangle \\ & + V_S^{d'} \langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d', 1 \rangle \langle A_1, d', 1 | \phi \rangle \\ & + V_P^{d'} \langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d', 2 \rangle \langle A_1, d', 2 | \phi \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

这里

$$\begin{aligned} |A_1, d, 1\rangle = & |S^d\rangle, |A_1, d, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|P_x^d\rangle + |P_y^d\rangle + |P_z^d\rangle), \\ |A_1, d', 1\rangle = & |S^{d'}\rangle, |A_1, d', 2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} (|P_x^{d'}\rangle + |P_y^{d'}\rangle + |P_z^{d'}\rangle). \end{aligned} \quad (7)$$

- 1) 对于主体紧束缚哈密顿量只包括一个 S 轨道和三个 P 轨道的情况, (3) 式是严格正确的. 在下面的具体计算中, 我们采用文献[9, 6]中用的近似, 即假定在紧束缚哈密顿量中包含有 S^* 轨道的情况下, (3) 式也是正确的.
- 2) 在缺陷位置处, $\mathbf{R} = d$ 和 d' , 则分别表示在缺陷处按照缺陷对称点群的不可约表示变化的原子轨道或其线性组合.

可见双空位 A_1 态电子波函数 $\langle A_1, \mathbf{R}, n | \phi \rangle$ 主要依赖于 $\langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d, 1 \rangle$, $\langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d, 2 \rangle$, $\langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d', 1 \rangle$ 和 $\langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d', 2 \rangle$ 四种类型的格林函数和 $\alpha = V_s^d \langle A_1, d, 1 | \phi \rangle$, $\beta = V_s^d \langle A_1, d, 2 | \phi \rangle$, $\gamma = V_s^{d'} \langle A_1, d', 1 | \phi \rangle$, $\delta = V_s^{d'} \langle A_1, d', 2 | \phi \rangle$ 四个常数. 但对于理想双空位, 应当有 $\langle A_1, d, 1 | \phi \rangle = \langle A_1, d, 2 | \phi \rangle = \langle A_1, d', 1 | \phi \rangle = \langle A_1, d', 2 | \phi \rangle = 0$. 将此条件代入(6)式得到

$$\begin{aligned} & \alpha \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d, 1 \rangle + \beta \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \\ & + \gamma \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle + \delta \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle = 0, \\ & \alpha \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d, 1 \rangle + \beta \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \\ & + \gamma \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle + \delta \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle = 0, \\ & \alpha \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d, 1 \rangle + \beta \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \\ & + \gamma \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle + \delta \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle = 0, \\ & \alpha \langle A_1, d', 2 | G_0 | A_1, d, 1 \rangle + \beta \langle A_1, d', 2 | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \\ & + \gamma \langle A_1, d', 2 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle + \delta \langle A_1, d', 2 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

我们感兴趣的是 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 不全为 0 的解, 这时必然有

$$\det \begin{vmatrix} \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d, 1 \rangle & \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \\ \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d, 1 \rangle & \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \\ \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d, 1 \rangle & \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \\ \langle A_1, d', 2 | G_0 | A_1, d, 1 \rangle & \langle A_1, d', 2 | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \\ \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle & \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle \\ \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle & \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle \\ \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle & \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle \\ \langle A_1, d', 2 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle & \langle A_1, d', 2 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle \end{vmatrix} = 0. \quad (9)$$

这是决定闪锌矿晶体中理想双空位 A_1 态能级的基本方程. 下面讨论波函数的确定. 由(6)式, A_1 态深能级波函数决定于立体格林函数 $\langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d, 1 \rangle$, $\langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d, 2 \rangle$, $\langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d', 1 \rangle$, $\langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d', 2 \rangle$ 和 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. 决定 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 需要四个方程. (8)式有四个方程, 但由于(9)式中只有三个是独立的, 因此要确定 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, 还需要一个方程, 这方程可由归一化条件得出.

归一化条件

$$\sum_{\mathbf{R}, n} (\langle A_1, \mathbf{R}, n | \phi \rangle)^2 = 1 \quad (10)$$

即

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{R}, n} (\alpha \langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d, 1 \rangle + \beta \langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \\ & + \gamma \langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d', 1 \rangle + \delta \langle A_1, \mathbf{R}, n | G_0 | A_1, d', 2 \rangle)^2 = 1 \end{aligned} \quad (11)$$

即

$$\begin{aligned} & -\alpha^2 \frac{d}{dE} \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d, 1 \rangle - \beta^2 \frac{d}{dE} \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d, 2 \rangle \\ & -\gamma^2 \frac{d}{dE} \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle - \delta^2 \frac{d}{dE} \langle A_1, d', 2 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -2\alpha\beta \frac{d}{dE} \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d, 2 \rangle - 2\alpha\gamma \frac{d}{dE} \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle \\
& -2\alpha\delta \frac{d}{dE} \langle A_1, d, 1 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle - 2\beta\gamma \frac{d}{dE} \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d', 1 \rangle \\
& -2\beta\delta \frac{d}{dE} \langle A_1, d, 2 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle - 2\gamma\delta \frac{d}{dE} \langle A_1, d', 1 | G_0 | A_1, d', 2 \rangle = 1.
\end{aligned} \tag{12}$$

(12)和(8)式中的任意三个方程构成决定 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 的完整方程. 因此可由(5), (6)式决定 A_1 态的波函数.

对于 E 态我们可以完全类似地讨论. E 态是个二重简并态, 有两个分量, 分别用 1, 2 表示, 由于点群对称性, 我们只需讨论其中一个分量即可. 对于 $\langle E, \mathbf{R}, n, 1 | \phi \rangle$, 相应于 A_1 态的(6)式有

$$\begin{aligned}
\langle E, \mathbf{R}, n, 1 | \phi \rangle &= V_p^d \langle E, \mathbf{R}, n, 1 | G_0 | E, d, 1, 1 \rangle \langle E, d, 1, 1 | \phi \rangle \\
&+ V_p^{d'} \langle E, \mathbf{R}, n, 1 | G_0 | E, d', 1, 1 \rangle \langle E, d', 1, 1 | \phi \rangle.
\end{aligned} \tag{13}$$

这里

$$\begin{aligned}
\langle E, d, 1, 1 | \phi \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}} (2|P_x^d\rangle - |P_y^d\rangle - |P_z^d\rangle), \\
\langle E, d', 1, 1 | \phi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2|P_x^{d'}\rangle - |P_y^{d'}\rangle - |P_z^{d'}\rangle).
\end{aligned} \tag{14}$$

如果令 $\xi = V_p^d \langle E, d, 1, 1 | \phi \rangle$, $\eta = V_p^{d'} \langle E, d', 1, 1 | \phi \rangle$, 则类似于 A_1 态的(8)式有

$$\begin{aligned}
\xi \langle E, d, 1, 1 | G_0 | E, d, 1, 1 \rangle + \eta \langle E, d, 1, 1 | G_0 | E, d', 1, 1 \rangle &= 0, \\
\xi \langle E, d, 1, 1 | G_0 | E, d, 1, 1 \rangle + \eta \langle E, d, 1, 1 | G_0 | E, d', 1, 1 \rangle &= 0.
\end{aligned} \tag{15}$$

类似于前面对 A_1 态的讨论, 可得到, 决定能量的方程为

$$\det \begin{vmatrix} \langle E, d, 1, 1 | G_0 | E, d, 1, 1 \rangle & \langle E, d, 1, 1 | G_0 | E, d', 1, 1 \rangle \\ \langle E, d', 1, 1 | G_0 | E, d, 1, 1 \rangle & \langle E, d', 1, 1 | G_0 | E, d', 1, 1 \rangle \end{vmatrix} = 0. \tag{16}$$

而决定波函数的方程为(6), (13), (15)式和由归一化条件得出的如下公式:

$$\begin{aligned}
& -\xi^2 \frac{d}{dE} \langle E, d, 1, 1 | G_0 | E, d, 1, 1 \rangle - \eta^2 \frac{d}{dE} \langle E, d', 1, 1 | G_0 | E, d', 1, 1 \rangle \\
& -2\xi\eta \frac{d}{dE} \langle E, d, 1, 1 | G_0 | E, d', 1, 1 \rangle = 1.
\end{aligned} \tag{17}$$

在我们的基本近似下, A_1 态和 E 态是闪锌矿结构半导体中双空位所仅可能存在的两种对称性不同的电子态.

四、金刚石结构晶体中双空位在禁带中引入的电子态的基本方程

对于金刚石结构的半导体材料如硅、锗等理想双空位的对称点群是 D_{3d} . 由群论分析可知, 在我们近似下, 可能存在的态为 A_{1g}, A_{1u}, E_g, E_u 四种, 由双空位 d, d' 处的 S Löwdin 轨道和 P Löwdin 轨道能组成的这几个不可约表示的基函数为

$$\begin{aligned}
|A_{1g}, 0, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|S^d\rangle + |S^{d'}\rangle), \\
|A_{1g}, 0, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|P_x^d\rangle + |P_y^d\rangle + |P_z^d\rangle - |P_x^{d'}\rangle - |P_y^{d'}\rangle - |P_z^{d'}\rangle), \\
|A_{1u}, 0, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|S^d\rangle - |S^{d'}\rangle), \\
|A_{1u}, 0, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|P_x^d\rangle + |P_y^d\rangle + |P_z^d\rangle + |P_x^{d'}\rangle + |P_y^{d'}\rangle + |P_z^{d'}\rangle), \\
|E_g, 0, 1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2|P_x^d\rangle - |P_y^d\rangle - |P_z^d\rangle - 2|P_x^{d'}\rangle + |P_y^{d'}\rangle + |P_z^{d'}\rangle), \\
|E_g, 0, 1, 2\rangle &= \frac{1}{2}(|P_y^d\rangle - |P_z^d\rangle - |P_y^{d'}\rangle + |P_z^{d'}\rangle), \\
|E_u, 0, 1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2|P_x^d\rangle - |P_y^d\rangle - |P_z^d\rangle + 2|P_x^{d'}\rangle - |P_y^{d'}\rangle - |P_z^{d'}\rangle), \\
|E_u, 0, 1, 2\rangle &= \frac{1}{2}(|P_y^d\rangle - |P_z^d\rangle + |P_y^{d'}\rangle - |P_z^{d'}\rangle). \quad (18)
\end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned}
\langle A_{1g}, \mathbf{R}, n | \phi \rangle &= \langle A_{1g}, \mathbf{R}, n | G_0 | A_{1g}, 0, 1 \rangle \langle A_{1g}, 0, 1 | V | A_{1g}, 0, 1 \rangle \langle A_{1g}, 0, 1 | \phi \rangle \\
&+ \langle A_{1g}, \mathbf{R}, n | G_0 | A_{1g}, 0, 2 \rangle \langle A_{1g}, 0, 2 | V | A_{1g}, 0, 2 \rangle \langle A_{1g}, 0, 2 | \phi \rangle. \quad (19)
\end{aligned}$$

引入

$$\alpha_g = \langle A_{1g}, 0, 1 | V | A_{1g}, 0, 1 \rangle \langle A_{1g}, 0, 1 | \phi \rangle$$

和

$$\beta_g = \langle A_{1g}, 0, 2 | V | A_{1g}, 0, 2 \rangle \langle A_{1g}, 0, 2 | \phi \rangle,$$

并考虑到对理想双空位有

$$\langle A_{1g}, 0, 1 | \phi \rangle = \langle A_{1g}, 0, 2 | \phi \rangle = 0,$$

令

$$\begin{aligned}
\langle A_{1g}, 0, 1 | G_0 | A_{1g}, 0, 1 \rangle \alpha_g + \langle A_{1g}, 0, 1 | G_0 | A_{1g}, 0, 2 \rangle \beta_g &= 0, \\
\langle A_{1g}, 0, 2 | G_0 | A_{1g}, 0, 1 \rangle \alpha_g + \langle A_{1g}, 0, 2 | G_0 | A_{1g}, 0, 2 \rangle \beta_g &= 0. \quad (20)
\end{aligned}$$

因而有 α_g, β_g 不同时为零解的条件是

$$\det \begin{vmatrix} \langle A_{1g}, 0, 1 | G_0 | A_{1g}, 0, 1 \rangle & \langle A_{1g}, 0, 1 | G_0 | A_{1g}, 0, 2 \rangle \\ \langle A_{1g}, 0, 2 | G_0 | A_{1g}, 0, 1 \rangle & \langle A_{1g}, 0, 2 | G_0 | A_{1g}, 0, 2 \rangle \end{vmatrix} = 0. \quad (21)$$

此即决定 A_{1g} 态能级的基本方程。完全类似于前面的讨论，此时决定于波函数的方程是(20)式中的一个和

$$\begin{aligned}
-\alpha_{1g}^2 \frac{d}{dE} \langle A_{1g}, 0, 1 | G_0 | A_{1g}, 0, 1 \rangle - \beta_{1g}^2 \frac{d}{dE} \langle A_{1g}, 0, 2 | G_0 | A_{1g}, 0, 2 \rangle \\
- 2\alpha_{1g}\beta_{1g} \frac{d}{dE} \langle A_{1g}, 0, 1 | G_0 | A_{1g}, 0, 2 \rangle = 1, \quad (22)
\end{aligned}$$

以及(5)式和(19)式。

对于 A_{1u} 态有完全类似的方程. 决定能级的方程为

$$\det \begin{vmatrix} \langle A_{1u}, 0, 1 | G_0 | A_{1u}, 0, 1 \rangle & \langle A_{1u}, 0, 1 | G_0 | A_{1u}, 0, 2 \rangle \\ \langle A_{1u}, 0, 2 | G_0 | A_{1u}, 0, 1 \rangle & \langle A_{1u}, 0, 2 | G_0 | A_{1u}, 0, 2 \rangle \end{vmatrix} = 0. \quad (23)$$

而决定波函数的方程为

$$\begin{aligned} \langle A_{1u}, \mathbf{R}, n | \phi \rangle &= \langle A_{1u}, \mathbf{R}, n | G_0 | A_{1u}, 0, 1 \rangle \alpha_{1u} \\ &+ \langle A_{1u}, \mathbf{R}, n | G_0 | A_{1u}, 0, 2 \rangle \beta_{1u} \end{aligned} \quad (24)$$

和

$$\begin{aligned} \alpha_{1u} \langle A_{1u}, 0, 1 | G_0 | A_{1u}, 0, 1 \rangle + \beta_{1u} \langle A_{1u}, 0, 1 | G_0 | A_{1u}, 0, 2 \rangle &= 0, \\ \alpha_{1u} \langle A_{1u}, 0, 2 | G_0 | A_{1u}, 0, 1 \rangle + \beta_{1u} \langle A_{1u}, 0, 2 | G_0 | A_{1u}, 0, 2 \rangle &= 0 \end{aligned}$$

之中的任一个和

$$\begin{aligned} -\alpha_{1u}^2 \frac{d}{dE} \langle A_{1u}, 0, 1 | G_0 | A_{1u}, 0, 1 \rangle \\ -\beta_{1u}^2 \frac{d}{dE} \langle A_{1u}, 0, 2 | G_0 | A_{1u}, 0, 2 \rangle \\ -2\alpha_{1u}\beta_{1u} \frac{d}{dE} \langle A_{1u}, 0, 1 | G_0 | A_{1u}, 0, 2 \rangle = 1 \end{aligned} \quad (25)$$

以及(5)式.

对于 E_g 和 E_u 态, 问题很简单. 我们只需讨论其中一个分量

$$\begin{aligned} \langle E_g, \mathbf{R}, n, 1 | \phi \rangle &= \langle E_g, \mathbf{R}, n, 1 | G_0 | E_g, 0, 1, 1 \rangle \\ &\times \langle E_g, 0, 1, 1 | V | E_g, 0, 1, 1 \rangle \langle E_g, 0, 1, 1 | \phi \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

即可.

令

$$\gamma_g = \langle E_g, 0, 1, 1 | V | E_g, 0, 1, 1 \rangle \langle E_g, 0, 1, 1 | \phi \rangle,$$

则(26)式化为

$$\langle E_g, \mathbf{R}, n, 1 | \phi \rangle = \gamma_g \langle E_g, \mathbf{R}, n, 1 | G_0 | E_g, 0, 1, 1 \rangle. \quad (27)$$

决定能量的方程为

$$\langle E_g, 0, 1, 1 | G_0 | E_g, 0, 1, 1 \rangle = 0. \quad (28)$$

而 γ_g 由下式决定:

$$\gamma_g^2 = - \frac{1}{\frac{d}{dE} \langle E_g, 0, 1, 1 | G_0 | E_g, 0, 1, 1 \rangle}. \quad (29)$$

由(5), (27), (29)式可确定 E_g 态的波函数.

对 E_u 态问题完全类似, 决定能量的方程为

$$\langle E_u, 0, 1, 1 | G_0 | E_u, 0, 1, 1 \rangle = 0. \quad (30)$$

而决定波函数的方程为

$$\langle E_u, \mathbf{R}, n, 1 | \phi \rangle = \gamma_u \langle E_u, \mathbf{R}, n, 1 | G_0 | E_u, 0, 1, 1 \rangle, \quad (31)$$

$$\gamma_u^2 = - \frac{1}{\frac{d}{dE} \langle E_u, 0, 1, 1 | G_0 | E_u, 0, 1, 1 \rangle} \quad (32)$$

和(5)式.

五、讨 论

我们给出了决定立方半导体中理想双空位在禁带中引入的电子态的能级和波函数的完整方程组,如果在禁带中决定能级的方程能够得到满足,就会存在相应对称性的电子态.事实上,并不一定对任何一种半导体我们在前面第三节或第四节给出的决定能级的方程都能得到满足.例如对于硅中的理想双空位,在禁带中我们只发现一个 E_u 能级和一个 E_g 能级.关于这些方程的应用,我们将在以后几部分中详细讨论.

在本工作基本完成之后,我们看到了 Pantelides 等人在第 12 届半导体中的缺陷国际会议上关于硅中多空位的文献[10],该文指出,双空位在禁带中引入的能级应由

$$D(E) = \det[G_{ab}^0(E)]$$

的零点决定,这点和我们的观点是一致的,但在他们的文献中缺乏相应的群论分析,而且他们在分析禁带中的双空位态时,也并没有从这个方程出发而是引用了一个悬挂键模型,因而得到的结果和我们的结果有区别,这点我们将在以后讨论.至于我们这里得到的决定波函数的方程和相应的计算结果,他们则完全没有涉及到.我们以后将会看到,在有实验可以比较的硅中双空位态问题上,我们得到的波函数看来比迄今我们所看到的其他所有作者都要好.

作者感谢黄昆教授富有启发性的讨论.

参 考 文 献

- [1] G. A. Baraff and M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 892; *Phys. Rev.*, B19 (1979), 4965; J. Bernholc, N. O. Lipari and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 895; *Phys. Rev.*, B21 (1980), 3545.
- [2] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **138** (1965), A543.
- [3] 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.
- [4] T. F. Lee and T. C. McGill, *J. Phys.*, C6 (1973), 3438; C. A. J. Ammerlaan and J. C. Wolfrat, *Phys. Stat. Sol.*, **b89**(1978), 85; C. Weigel and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Stat. Sol.*, **b94** (1979), 505; R. G. Humphreys, S. Brand and M. Jaros, *J. Phys.*, C16 (1983), L343.
- [5] M. Jaros, *Deep Levels in Semiconductors*, Adam Hilger Ltd., (1982).
- [6] S. Y. Ren, W. M. Hu, O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, B26 (1982), 951; 李名复、任尚元、茅德强, *物理学报*, **32**(1983), 1263; M. F. Li(李名复), D. Q. Mao(茅德强), S. Y. Ren(任尚元), *Solid state Comm.*, **48**(1983), 789; 任尚元, *中国科学(A辑)*, (1)(1984), 92; 李名复、任尚元、茅德强, *物理学报*, **33**(1984), 738; 茅德强、李名复、任尚元, *物理学报*, **33**(1984), 897.
- [7] G. W. Ludwig, *Phys. Rev.*, **137** (1965), A1520; U. Kaufmann, J. Schneider and A. Räuber, *Appl. Phys. Lett.*, **29**(1976), 312; R. J. Wagner, J. J. Krebs, G. H. Stauss and A. M. White, *Solid State Comm.*, **36**(1980), 15.
- [8] 黄昆、杨桂林,待发表.
- [9] 例如 H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford and J. D. Dow, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1984), 810.
- [10] S. T. Pantelides, I. Ivanov, M. Scheffler and J. P. Vigneron, *Physica*, **116B** (1983), 18.

ELECTRONIC STRUCTURE OF THE DIVACANCY IN SEMICONDUCTORS (I)

BASIC EQUATIONS

REN SHANG-YUAN 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)

ABSTRACT

A complete set of equations for determining the energy levels and the wavefunctions with different symmetry of electronic states of the ideal divacancy in cubic semiconductors is obtained using the Koster-Slater Green's function method. Using an empirical tight binding Hamiltonian for the band structure of the host and the on-site perturbation approximation for the defect, only the on-site and the off-site Green's functions of the host and their derivatives with respect to energy E are involved in these equations.