

Si 中 S^0 对、 Se^0 对和 Te^0 对的电子结构*

胡伟敏 顾一鸣 任尚元

(中国科学技术大学物理系)

1986年3月10日收到

提 要

利用紧束缚近似下的格林函数方法,讨论了 Si 中 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 及 $(Te^0)_2$ 基态的能级和波函数。分析了几种不同的观点。 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 及 $(Te^0)_2$ 均在禁带中引入一个对称性的 A_{1g} 能级和一个反对称性的 A_{2u} 能级,二者都是填满的。现有实验观测到的是较高的 A_{1g} 能级。从理论上指出了对称性的 A_{1g} 能级反而高于反对称性的能级的原因。而 Si 中 $(Se_2)^+$ 的 g 因子测量值和 $(S_2)^+$, $(Se_2)^+$ 的 ESR 实验结果也支持本文的观点。

一、引 言

由于其技术上的重要性和理论上的意义,半导体中的深能级缺陷态一直是半导体物理和材料物理中最受重视的问题之一。随着研究的深入,不仅单个点缺陷、缺陷对甚至缺陷团也都成了人们十分注意的研究对象。半导体中的杂质对,目前研究最多的主要有两种:一种是 GaP 中的 NN 对^[1],另一种就是 Si 中 S^0 对、 Se^0 对和 Te^0 对^[2,3]。

N 在 GaP 中是最重要的杂质。GaP 中的 N 总是取代 P 的位置而存在,因为 N 和 P 都是五价,这样形成的缺陷被称为等电子陷阱。它在提高 GaP 的发光效率上有极重要的作用。因而有关 N 杂质的行为是 GaP 中杂质问题最重要的研究对象。实验早就发现,两个在 GaP 中相距不远的 N 原子形成新的能级,这些缺陷被称为 NN_i 对^[1], $i = 1, 2, 3, \dots$, 标志两个 N 原子之间的距离。一个十分明显的实验事实就是,两个 N 原子形成的 NN_i 对能级总是低于单个 N 引入的缺陷态能级。

S, Se, Te 在 Si 中被广泛认为是代位式杂质^[2], 而且被认为是到目前为止为数不多的已确定其为代位式的杂质中的几个。实验发现单个中性 S 原子 S^0 在 Si 的禁带中引入一个导带底之下 0.318eV 的能级。实验还发现了 Si 中存在 $(S^0)_2$ 的能级,这个能级是由两个而且很可能是两个彼此处于最近邻的中性 S 原子形成的,它在 Si 的禁带中导带下 0.188eV 处,即比单个 S^0 原子能级要高。 $(Se^0)_2$ 在禁带中的能级是导带下 0.206eV,也高于单个 Se^0 在禁带中的能级,即导带下 0.307eV。为什么 GaP 中 NN 对的能级低于单个 N 的能级,而 Si 中 $(S^0)_2$ 或 $(Se^0)_2$ 的能级却高于单个 S^0 或单个 Se^0 的能级?

Janzén 等人^[3]研究过 Si 中 S^0 对、 Se^0 对的电子结构问题。他们是用有效质量方法来

* 中国科学院科学基金资助的课题。

处理其激发态的能级. 对于基态, 不能期待有效质量方法给出正确的定量的描述. 他们仅从点群的角度讨论了基态的对称性: $(S^0)_2$ 或 $(Se^0)_2$ 的点群对称性是 D_{3d} , 由 Si 的六个导带底可以组成 A_{1g} , A_{2u} , E_g , E_u 四种不可约表示. 他们提出其顺序应为 A_{1g} , E_g , E_u , A_{2u} , 即对称的 A_{1g} 态能级最低. 此能级即相当于前面所说的导带底下面的 0.188 eV 或 0.206 eV 的能级. 在这基础上他们利用对称性决定的选择定则和用有效质量理论计算的激发态能级与实验进行比较, 发现能说明大部分光电导和吸收光谱现象. 但是我们知道, 中性 S 原子有六个价电子, 除去四个和最近邻成键以外还多两个电子. $(S^0)_2$ 就要多四个电子, 而 A_{1g} 是非简并态, 考虑自旋以后只能容纳两个电子. 另外两个电子到哪里去了? Janzén 等人的文章并没有能回答这样的问题.

我们用简单紧束缚近似下的格林函数方法来处理 Si 中 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 和 $(Te^0)_2$ 基态的电子结构. 从过去的 S^+ 基态的波函数研究表明^[4], 有效质量方法并不能正确地描述 S^+ 的基态, 而简单紧束缚近似下的格林函数方法则能相当好地描述 S^+ 基态的电子结构. 我们将看到, 同样的方法应用到 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 或 $(Te^0)_2$ 的基态问题上, 也能得出一系列有意义的结果, 而这些结果是有效质量方法所不能得到的.

二、理 论

$(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 或 $(Te^0)_2$ 在 Si 的禁带中引入的电子态 $|\phi\rangle$ 满足方程

$$|\phi\rangle = GH_1|\phi\rangle. \quad (1)$$

这里 G 是主体半导体的格林函数, 而 H_1 则是缺陷引入的微扰. 我们用 Vogl 等人的紧束缚哈密顿量来描述 Si 的能带结构^[5]. 对缺陷引入的微扰作在位势近似

$$\begin{aligned} H_1 = & |S_1\rangle V_S \langle S_1| + |P_{X_1}\rangle V_P \langle P_{X_1}| + |P_{Y_1}\rangle V_P \langle P_{Y_1}| \\ & + |P_{Z_1}\rangle V_P \langle P_{Z_1}| + |S_2\rangle V_S \langle S_2| + |P_{X_2}\rangle V_P \langle P_{X_2}| \\ & + |P_{Y_2}\rangle V_P \langle P_{Y_2}| + |P_{Z_2}\rangle V_P \langle P_{Z_2}|. \end{aligned} \quad (2)$$

这里 1, 2 是两个 S^0 原子的标志, $|S\rangle$, $|P_X\rangle$, $|P_Y\rangle$, $|P_Z\rangle$ 等则是相应的每个原子处的 Löwdin 轨道.

对于 $(S^0)_2$ 中两个 S^0 在最近邻位置的情形, 不失一般性, 可假定两个 S^0 原子之间的连线是在 $\langle 111 \rangle$ 方向, 这时的点群对称性是 D_{3d} , 我们可将 (1), (2) 式按照 D_{3d} 的不可约表示重新写出. 因而在缺陷空间里

$$\begin{aligned} H_1 = & |A_{1g}, 0, 1\rangle V_S \langle A_{1g}, 0, 1| + |A_{1g}, 0, 2\rangle V_P \langle A_{1g}, 0, 2| \\ & + |A_{2u}, 0, 1\rangle V_S \langle A_{2u}, 0, 1| + |A_{2u}, 0, 2\rangle V_P \langle A_{2u}, 0, 2| \\ & + |E_g^1, 0, 1\rangle V_P \langle E_g^1, 0, 1| + |E_g^2, 0, 1\rangle V_P \langle E_g^2, 0, 1| \\ & + |E_u^1, 0, 1\rangle V_P \langle E_u^1, 0, 1| + |E_u^2, 0, 1\rangle V_P \langle E_u^2, 0, 1| \end{aligned} \quad (3)$$

这里

$$\begin{aligned} |A_{1g}, 0, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|S_1\rangle + |S_2\rangle], \\ |A_{1g}, 0, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [|P_{X_1}\rangle + |P_{Y_1}\rangle + |P_{Z_1}\rangle - |P_{X_2}\rangle - |P_{Y_2}\rangle - |P_{Z_2}\rangle], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|A_{2u}, 0, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|S_1\rangle - |S_2\rangle], \\
|A_{2u}, 0, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [|P_{X_1}\rangle + |P_{Y_1}\rangle + |P_{Z_1}\rangle + |P_{X_2}\rangle + |P_{Y_2}\rangle + |P_{Z_2}\rangle], \\
|E_g^1, 0, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} [2|P_{X_1}\rangle - |P_{Y_1}\rangle - |P_{Z_1}\rangle - 2|P_{X_2}\rangle + |P_{Y_2}\rangle + |P_{Z_2}\rangle], \\
|E_g^2, 0, 1\rangle &= \frac{1}{2} [|P_{Y_1}\rangle - |P_{Z_1}\rangle - |P_{Y_2}\rangle + |P_{Z_2}\rangle], \\
|E_u^1, 0, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} [2|P_{X_1}\rangle - |P_{Y_1}\rangle - |P_{Z_1}\rangle + 2|P_{X_2}\rangle - |P_{Y_2}\rangle - |P_{Z_2}\rangle], \\
|E_u^2, 0, 1\rangle &= \frac{1}{2} [|P_{Y_1}\rangle - |P_{Z_1}\rangle + |P_{Y_2}\rangle - |P_{Z_2}\rangle]. \quad (4)
\end{aligned}$$

而(1)式的写法为

对 A_{1g} 态

$$\begin{aligned}
\langle A_{1g}, \mathbf{R}, n | \phi \rangle &= \langle A_{1g}, \mathbf{R}, n | G | A_{1g}, 0, 1 \rangle V_S \langle A_{1g}, 0, 1 | \phi \rangle \\
&+ \langle A_{1g}, \mathbf{R}, n | G | A_{1g}, 0, 2 \rangle V_P \langle A_{1g}, 0, 2 | \phi \rangle. \quad (5)
\end{aligned}$$

有解条件是

$$\begin{vmatrix}
1 - \langle A_{1g}, 0, 1 | G | A_{1g}, 0, 1 \rangle V_S & -\langle A_{1g}, 0, 1 | G | A_{1g}, 0, 2 \rangle V_P \\
-\langle A_{1g}, 0, 2 | G | A_{1g}, 0, 1 \rangle V_S & 1 - \langle A_{1g}, 0, 2 | G | A_{1g}, 0, 2 \rangle V_P
\end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

如果 V_S 和 V_P 已知, 则很容易由(5), (6)式求出 A_{1g} 态的能量和波函数.

对 A_{2u} 态, 方程的形式完全相同, 只需将(5), (6)式中所有的 A_{1g} 换成 A_{2u} 即得到相应的 A_{2u} 的方程, 对 E_g, E_u 态方程的形式更为简单.

我们的作法是: 由单个 S^0, Se^0 或 Te^0 的能级实验值定出 V_S , 再由 $(S^0)_2, (Se^0)_2$ 或 $(Te^0)_2$ 的 A_{1g} 态能级实验值定出 V_P , 再代入相应的方程中算出 A_{1g} 态的波函数和 A_{2u} 态的能级和波函数. 对于 E_g, E_u 态, 相应的能级方程无解, 因此我们将仅限于讨论 A_{1g}, A_{2u} 态. 在下节中我们将给出 $(S^0)_2$ 和 $(Se^0)_2$ 的 A_{1g}, A_{2u} 态波函数和能级. 为了给出波函数, 需要给出 $(S^0)_2, (Se^0)_2$ 或 $(Te^0)_2$ 附近各壳层的 $|A_{1g}, \mathbf{R}, n\rangle$ 和 $|A_{2u}, \mathbf{R}, n\rangle$. 采用与文献[6]同样的标记方法, 我们算波函数仅算到六近邻为止. 这里一共有九种不等价的原子层, 其中七种是每层有六个原子, 我们称为 I 型原子层, 两种是每层有十二个原子的, 我们称为 II 型原子层, 对于 I 型原子层

$$\begin{aligned}
|A_{1g}, \mathbf{R}, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [(AU_1 + BU_2 + CU_3) + (AD_1 + BD_2 + CD_3)], \\
|A_{1g}, \mathbf{R}, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} [(AU_2 + AU_3 + BU_1 + BU_3 + CU_1 + CU_2) \\
&+ (AD_2 + AD_3 + BD_1 + BD_3 + CD_1 + CD_2)], \\
|A_{1g}, \mathbf{R}, 3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [(AU_4 + BU_4 + CU_4) + (AD_4 + BD_4 + CD_4)], \quad (7)
\end{aligned}$$

对于 II 型原子层

$$\begin{aligned}
|A_{1g}, R, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} [(AU_1 + BU_2 + CU_3 + FU_1 + GU_2 + HU_3) \\
&\quad + (AD_1 + BD_2 + CD_3 + FD_1 + GD_2 + HD_3)], \\
|A_{1g}, R, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} [(AU_2 + BU_3 + CU_1 + FU_3 + GU_1 + HU_2) \\
&\quad + (AD_2 + BD_3 + CD_1 + FD_3 + GD_1 + HD_2)], \\
|A_{1g}, R, 3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} [(AU_3 + BU_1 + CU_2 + FU_2 + GU_3 + HU_1) \\
&\quad + (AD_3 + BD_1 + CD_2 + FD_2 + GD_3 + HD_1)], \\
|A_{1g}, R, 4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} [(AU_4 + BU_4 + CU_4 + FU_4 + GU_4 + HU_4) \\
&\quad + (AD_4 + BD_4 + CD_4 + FD_4 + GD_4 + HD_4)] \quad (8)
\end{aligned}$$

对于 A_{2u} 表示, 仅需将(7), (8)式中两个小括弧之间的+号换成一号即可。这里 AU_1 , BD_1 等的含义同文献[6], 这里不再重复。

三、数值结果

表 1 至表 6 是对于 S^0 对、 Se^0 对和 Te^0 对的 A_{1g} 能级的实验值, 定出的参量 V_S 和 V_F

表 1 Si 中 S^0 有关深中心能级和参量

S^0 能级(实验值)	导带下 0.318 eV
V_S	-5.283 eV
$(S^0)_2 A_{1g}$ 能级(实验值)	导带下 0.188 eV
V_P	0.031 eV
$(S^0)_2 A_{2u}$ 能级	导带下 0.508 eV

表 2 Si 中 $(S^0)_2$ 的波函数

表示 位置	A_{1g}					A_{2u}				
	$\langle A_{1g}, R, 1 \phi \rangle$	$\langle A_{1g}, R, 2 \phi \rangle$	$\langle A_{1g}, R, 3 \phi \rangle$	$\langle A_{1g}, R, 4 \phi \rangle$	几率(%)	$\langle A_{2u}, R, 1 \phi \rangle$	$\langle A_{2u}, R, 2 \phi \rangle$	$\langle A_{2u}, R, 3 \phi \rangle$	$\langle A_{2u}, R, 4 \phi \rangle$	几率(%)
$(S^0)_2$ 处	0.296	-0.294			17.40	0.442	0.322			29.90
最近邻	-0.559	0.083	0.075		32.50	-0.535	0.156	0.106		32.18
次近邻	-0.083	-0.020	-0.128	0.029	2.45	0.008	-0.127	0.011	-0.124	3.17
三近邻-1	-0.042	-0.064	-0.106		1.71	-0.019	-0.039	0.012		0.20
三近邻-2	-0.000	0.143	-0.046		2.26	-0.022	0.043	-0.051		0.49
四近邻	-0.094	0.115	-0.023		2.30	-0.018	0.044	-0.003		0.23
五近邻-1	0.077	0.040	0.041		0.92	0.009	0.003	0.025		0.07
五近邻-2	-0.056	-0.042	0.003	-0.024	0.55	-0.068	-0.013	-0.019	-0.006	0.52
六近邻-1	0.015	-0.028	-0.030		0.19	-0.092	0.004	-0.004		0.85
六近邻-2	-0.001	0.016	0.043		0.21	0.009	-0.012	-0.007		0.03
几率和										
	60.49					67.64				

以及 A_{2u} 能级的计算值和 A_{1g} 态、 A_{2u} 态波函数的计算结果。

表 3 Si 中 Se^0 有关深中心能级和参量

Se^0 能级(实验值)	导带下 0.307eV
V_S	-5.023eV
$(\text{Se}^0)_2 A_{1g}$ 能级(实验值)	导带下 0.206eV
V_P	-0.283eV
$(\text{Se}^0)_2 A_{2u}$ 能级	导带下 0.528eV

表 4 Si 中 $(\text{Se}^0)_2$ 的波函数

表示 位置	A_{1g}					A_{2u}				
	$\langle A_{1g}, R, 1 \psi\rangle$	$\langle A_{1g}, R, 2 \psi\rangle$	$\langle A_{1g}, R, 3 \psi\rangle$	$\langle A_{1g}, R, 4 \psi\rangle$	几率(%)	$\langle A_{2u}, R, 1 \psi\rangle$	$\langle A_{2u}, R, 2 \psi\rangle$	$\langle A_{2u}, R, 3 \psi\rangle$	$\langle A_{2u}, R, 4 \psi\rangle$	几率(%)
$(\text{Se}^0)_2$ 处	0.301	-0.276			16.68	0.445	0.342			31.50
最近邻	-0.574	0.086	0.075		34.25	-0.522	0.157	0.109		30.90
次近邻	-0.086	-0.019	-0.128	0.030	2.50	0.008	-0.135	0.015	-0.120	3.29
三近邻-1	-0.041	-0.065	-0.096		1.50	-0.018	-0.037	0.015		0.19
三近邻-2	-0.002	0.142	-0.045		2.22	-0.022	0.039	-0.050		0.45
四近邻	-0.091	0.114	-0.021		2.17	-0.016	0.040	-0.002		0.19
五近邻-1	0.072	-0.039	0.041		0.84	0.008	0.002	0.026		0.07
五近邻-2	-0.057	-0.041	0.002	-0.022	0.54	-0.065	-0.013	-0.019	-0.005	0.48
六近邻-1	0.008	-0.026	-0.029		0.16	-0.094	0.005	-0.003		0.89
六近邻-2	-0.000	0.016	0.042		0.20	0.006	-0.012	-0.007		0.02
几率和					61.06					67.98

表 5 Si 中 Te^0 有关深中心能级和参量

Te^0 能级(实验值)	导带下 0.199eV
V_S	-4.421eV
$(\text{Te}^0)_2 A_{1g}$ 能级(实验值)	导带下 0.158eV
V_P	-0.657eV
$(\text{Te}^0)_2 A_{2u}$ 能级	导带下 0.414eV

四、讨 论

先讨论能级.关于 Si 中 S_2^0 和 Se_2^0 的基态,除开前面所引文献[3]的说法外,还有两种完全不同的说法:其中文献[7]从类似于双原子分子的成键情况的想法出发,认为当 Si 中两个 Se^0 原子靠近而形成 Se_2^0 对时,由原来的两个 Se^0 原子的 T_d 群 A_1 能级形成 D_{3d} 群的一个 A_{1g} 能级和一个 A_{2u} 能级,其中成键态的 A_{1g} 能级低于反键态的 A_{2u} 能级,因此 Se_2^0 的三个多余电子将有两个填充于 A_{1g} 态,而另一个填充在高一些的 A_{2u} 态(图 1)。完全类似地, Se_2^0 的四个多余电子则是两个填充在低的 A_{1g} 态,两个填充在高一些的 A_{2u} 态。这

表 6 Si 中 $(Te^0)_2$ 的波函数

表示 位置	A_{1g}					A_{2u}				
	$\langle A_{1g}, R_1 \phi \rangle$	$\langle A_{1g}, R_2 \phi \rangle$	$\langle A_{1g}, R_3 \phi \rangle$	$\langle A_{1g}, R_4 \phi \rangle$	几率(%)	$\langle A_{2u}, R_1 \phi \rangle$	$\langle A_{2u}, R_2 \phi \rangle$	$\langle A_{2u}, R_3 \phi \rangle$	$\langle A_{2u}, R_4 \phi \rangle$	几率(%)
$(Te^0)_2$ 处	0.309	-0.246			15.60	0.455	0.367			34.17
最近邻	-0.568	0.094	0.080		33.79	-0.474	0.170	0.114		26.66
次近邻	0.044	-0.000	0.000	0.000	0.19	0.011	-0.168	0.028	-0.115	4.24
三近邻-1	-0.041	-0.067	-0.091		1.45	-0.008	-0.031	0.001		0.10
三近邻-2	-0.002	0.149	-0.049		2.46	-0.023	0.024	-0.055		0.41
四近邻	-0.096	0.112	-0.020		2.22	-0.015	0.032	-0.001		0.13
五近邻-1	0.077	0.042	0.045		0.97	0.010	-0.003	0.036		0.14
五近邻-2	0.009	0.000	0.000	-0.000	0.00	-0.056	-0.019	-0.026	-0.007	0.42
六近邻-1	0.006	-0.026	-0.031		0.17	-0.097	0.002	-0.007		0.95
六近邻-2	-0.003	0.017	0.047		0.25	0.004	-0.018	-0.010		0.00
几率和					57.10					67.22

样 Se^0 的最高填充能态是 A_{2u} 态. 文献[8]也采用了这个说法的基本精神. 文献[9]和这完全不同, 他们最先指出了 (S, S) 对的能级顺序应和通常双原子分子的能级相反. 他们称之为“全反键”(totally antibonding) 的态低于被称之为“介键态”(meso-bonding state) 的态, 后者是单个 S 缺陷的反键态的一个“成键”组合.

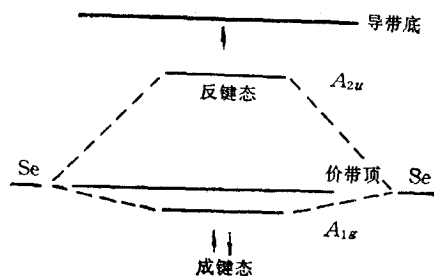


图 1

我们计算的能级如图 2 所示. $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 和 $(Te^0)_2$ 都存在一个反对称的 A_{2u} 能级. 这个能级不仅远深于观测到的对称性的 A_{1g} 能级, 也深于单个 S^0 , Se^0 或 Te^0 的能级. 这是和简单双原子分子的情况完全相反, 因而和文献[9]是一致的. 在简单的双原子分子中, 对称性的成键态的能量总是低于反对称的反键态的能量. 为什么我们一旦把这样两个 S^0 原子放在 Si 晶体中, 能级顺序就倒过来? 这里反映了什么物理内容?

为了说清楚这一点, 我们来讨论一个非常简单的模型. 设主体半导体的能带结构可以用在 $E = -1$ 处(相当于价带)的一个为 1 的态密度和在 $E = +1$ 处(相当于导带)的一个为 1 的态密度来描述, 则在 $-1 < E < 1$ 时

$$G = \frac{1}{E-1} + \frac{1}{E+1} = \frac{2E}{E^2-1}. \quad (9)$$

这里 $-1 < E < 1$ 相当于禁带. 在一个数值为 $-V$ ($V > 0$) 的在位势作用下, 禁带中产

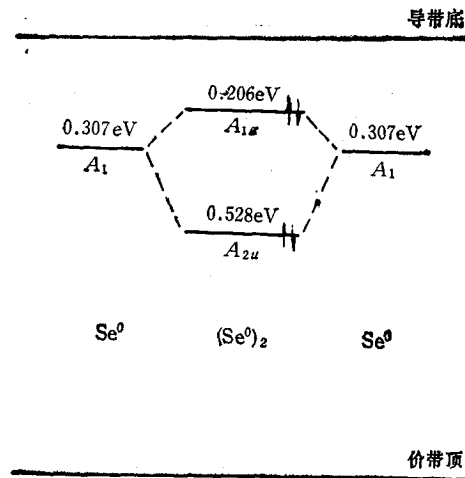


图 2

生的能级由 $G(E) = -\frac{1}{V}$ 决定,很容易得出在禁带中的能级是

$$E = \sqrt{V^2 + 1} - V. \quad (10)$$

假定态密度并非导带和价带均为 1,而是导带为 1.5,价带为 0.5,则

$$G = \frac{0.5}{E+1} + \frac{1.5}{E-1} = \frac{2E+1}{E^2-1}. \quad (11)$$

这时在同样的 $-V$ 的在位势作用下,禁带中产生的能级是

$$E = \sqrt{V^2 - V + 1} - V. \quad (12)$$

低于(10)式中给出的能量.反过来若态密度在导带为 0.5,价带为 1.5,则

$$G = \frac{1.5}{E+1} + \frac{0.5}{E-1} = \frac{2E-1}{E^2-1} \quad (13)$$

因而在同样 $-V$ 的作用下,禁带中产生的能级是

$$E = \sqrt{V^2 + V + 1} - V. \quad (14)$$

高于(10)式给出的数值.上面的简单分析表明一个简单道理:态密度具有驱赶能级的作用,导带态密度高,同样在位势 $-V$ 产生的能级向下移.价带态密度高,则产生的能级向上移.

有了这样的基础,为什么 Si 中 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 或 $(Te^0)_2$ 中 A_{1g} 态高于 A_{2u} 态就很清楚了:这里 V_p 均很小,因此根据(6)式,决定 A_{1g} , A_{2u} 能级位置的将基本上是同一个在位势 V_s 和不同的格林函数 $\langle A_{1g}, 0, 1 | G | A_{1g}, 0, 1 \rangle$ 或 $\langle A_{2u}, 0, 1 | G | A_{2u}, 0, 1 \rangle$. 导带基本上是个反键带,在导带里反对称的 $|A_{2u}, 0, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|S_1\rangle - |S_2\rangle]$ 的态密度将比对称的 $|A_{1g}, 0, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|S_1\rangle + |S_2\rangle]$ 的态密度大很多,它将把反对称的 A_{2u} 态的能级向下驱赶.价带基本上是个成键带,在价带里对称的 $\frac{1}{\sqrt{2}} [|S_1\rangle + |S_2\rangle]$ 的态密度

将比反对称的 $\frac{1}{\sqrt{2}} [|S_1\rangle - |S_2\rangle]$ 的态密度大很多. 因而它将把对称化的缺陷态 A_{1g} 态向上驱赶, 因此反对称态 A_{2u} 态低于对称态 A_{1g} 态. 因为 A_{1g} 和 A_{2u} 都是非简并态, 考虑自旋后每个态可以有两个电子, 共有四个电子, 而最高填充能态是 A_{1g} 态. 因此对于 Si 中 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 或 $(Te^0)_2$ 的情形, 除了实验上观测到的 A_{1g} 态以外, 还应有一更深的 A_{2u} 态, 其上也填有两个电子. 这里我们也看到, 文献[7]和[8]的作者根据与简单的双原子分子类比认为 A_{2u} 态高于 A_{1g} 态, 这是不妥当的. 文献[3]借用简单有效质量理论来讨论缺陷对的基态也是欠妥的. 其基本原因在于有效质量理论不可能正确处理在一个键长的范围内有剧烈变化的势场的基态问题.

事实上, 对这里图 2 的能级顺序给予实验支持的恰恰是文献[7], 那里测量了 $(Se)^+$ 的不配对电子的 g 因子, 并给出了 Δg 张量的表达式如下:

$$\Delta g_{ji} = 2|\lambda_{sc}|\eta^2\beta^2\sum_n \frac{|\langle\phi_{4p}|L_i|\phi_n\rangle|^2}{E_D - E_n}. \quad (15)$$

实验发现 $\Delta g > 0$. 在文献[7]中, 因为认为电子处在 A_{2u} 态, 仅具有 D_{3d} 群的 E_u 对称性的 ϕ_n 态才会对(15)式中的求和有贡献, 其中一个来自孤立 Se 的 T_2 态, 这个态的能级应位于导带里, 因而它在(15)式中的贡献应是负的. 一个正的 Δg 则要求在价带顶附近存在着显著的 E_u 态密度, 它对(15)式的贡献超越了前面那个负的 Δg 的贡献才能给出一个实验上观测到的正的 Δg . 但我们知道 Si 的价带顶是 Γ_{25}' , 因而在价带顶附近应仅有很小的 E_u 态密度. 但如果按照这里讨论, 认为这个不配对电子处在 A_{1g} 态, 则仅有 D_{3d} 群的 E_g 对称性的 ϕ_n 态才会对(15)式的求和有贡献, 一方面来自孤立 Se 的 T_2 态的 E_g 态应比 E_u 高, 因而在(15)式中的负 Δg 贡献为小, 另一方面更重要的, 价带顶显然有高得多的 E_g 态密度, 因而导致(15)式中 $\Delta g > 0$. 这个分析显然看起来比认为电子处在 A_{2u} 态合理得多.

在这基础上, 我们也很容易理解为什么 GaP 中 NN 对的能级总是低于单个 N 的能级而 Si 中 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 或 $(Te^0)_2$ 总是高于单个 S^0 , Se^0 或 Te^0 的能级的问题. 当两个具有 A_1 态的杂质原子 (GaP 中的 N 或 Si 中的 S^0 , Se^0 , Te^0) 靠近而导致杂质态的波函数重叠而形成杂质对时, 总是同时形成两个能级, 一个高于原来的 A_1 态能级, 一个低于原来的 A_1 态能级, N 在 GaP 中不引入多余的电子, 两个能级都是空的, 观察到的是下面的能级, 因而 GaP 中 NN 对的能级总是低于单个 N 的能级. Si 中 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 或 $(Te^0)_2$ 要引入四个多余的电子, 两个能级都填满, 观测到的则是上面的能级, 因而 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 或 $(Te^0)_2$ 观测到的能级总高于单个 S^0 , Se^0 或 Te^0 的能级.

从一个简单的双原子形成的分子模型来讲, 由原子能级到分子能级的分裂决定于其波函数重叠的程度. 上面我们已看到这个简单模型是不够正确的. 认真讨论这样的分裂应从格林函数出发, 因为这里 V_F 都相当小. 粗略讲来, 决定能级的方程可以简化为

$$[G_{ss}(0, 0, E) \pm G_{ss}(0, \mathbf{R}, E)] = \frac{1}{V_s}. \quad (16)$$

这里 $G_{ss}(0, \mathbf{R}, E)$ 是位于原点 (某一个杂质原子位置) 的 s 态和位于 $\mathbf{R}$ 处的一个 s 态之间的主体半导体的格林函数. 因此分裂决定于 $G_{ss}(0, \mathbf{R}, E)$. 对于同样的 E , 一般而

言, $G_{ss}(0, \mathbf{R}, E)$ 的绝对值是随着 R 增加而减少的, 因而, 我们预计, 若 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 或 $(Te^0)_2$ 中的两个 S^0 或两个 Se^0 或两个 Te^0 不处于最近邻位置时, 其观测到的能级将应低于相应的两个 S^0 , Se^0 或 Te^0 处于最近邻位置的能级. 因此看来文献 [2, 3] 中的 $Sc^0(x_1)$, $Sc^0(x_2)$, $Sc^0(x_3)$ 等不象是 $(S^0)_2$. 当两个 S^0 不处在最近邻位置时引入的能级. 实验早就表明^[2], S^0 , Se^0 或 Te^0 有聚在一起的倾向. 文献 [10] 我们将指出, 文献 [2, 3] 中 $Sc^0(x_1)$, $Sc^0(x_2)$, $Sc^0(x_3)$ 等应是由三个或更多 S^0 形成的 S^0 团的最高填充能级. 看来多个 S^0 , Se^0 或 Te^0 聚在一起形成的集团的能级比两个较远的 S^0 , Se^0 或 Te^0 形成的对的能级更易观测到.

虽然没有看到实验结果可以比较, 但从前面的结果可以推断, 如果两个 S^+ 或 Se^+ 或 Te^+ 形成 $(S^+)_2$ 或 $(Se^+)_2$ 或 $(Te^+)_2$, 其能级应低于单个 S^+ 或 Se^+ 或 Te^+ 引入的能级, 且最高填充能态, 应为 A_{2u} 态.

再讨论波函数. 由表 2, 4, 6 可以看出, 缺陷对的波函数也并非高度局域化的, 连缺陷在内的 68 个原子, 约包含了波函数的 60% (A_{1g} 态) 或 70% (A_{2u} 态). 且并非随着离缺陷距离的增加单调递减, 而是有一些起伏, 这些和单个点缺陷态的波函数的特点一致^[4, 11]. 在缺陷位置处 A_{2u} 态的波函数比 A_{1g} 态波函数的局域程度更高, 特别是 S 部份的波函数成份更大, 这点和文献 [9] 的结论是一致的. 对于 $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ 的波函数, 没有实验数据可以直接比较. 但对于 $(S_2)^+$, $(Se_2)^+$ 有 ESR 谱可以给出缺陷处的波函数^[7, 12]. 根据前面的分析可知, $(S_2)^+$ 或 $(Se_2)^+$ 的不成对电子也应处在 A_{1g} 态, 它们的能量和 (S^0) 或 (Se^0) 不同, 波函数也应和 (S^0) 或 (Se^0) 不完全相同, 但同是 A_{1g} 态波函数并不会完全不相同. 利用文献 [7] 给出的 ESR 结果和文献 [13] 给出的原子参量, 可以计算出对 $(S_2)^+$ 的 $\langle A_{1g}, 0, 1 | \phi \rangle$ 应为 0.28, 与我们这里计算的 S^0 的 $\langle A_{1g}, 0, 1 | \phi \rangle$ 差别不大, 类似地按照文献 [7] 给出的 ESR 结果, 算出 $(Se_2)^+$ 的 $\langle A_{1g}, 0, 1 | \phi \rangle = 0.26$, $|\langle A_{1g}, 0, 2 | \phi \rangle| = 0.11 - 0.19$, 这也和我们计算结果差不太大. 顺便提一句, 文献 [7] 算出 $(Se_2)^+$ 在缺陷处波函数 S 部分和 P 部分的比值是 18, 因而得出 $(Se_2)^+$ 在缺陷处的波函数全是 S 部份的结论是值得商榷的, 按照文献 [7] 给出的数据, 实际计算的比值应是 2.79, 而非 18.

感谢黄昆先生和李名复同志的富有启发性的讨论.

参 考 文 献

- [1] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **150**(1966), 680.
- [2] P. Wagner, C. Holm, E. Sirtl, R. Oeder and W. Zulehner, *Festkörperprobleme XXIV*(1984), 191.
- [3] E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann and H. G. Grimmeiss, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 1907.
- [4] S. Y. Ren, W. M. Hu, O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 951.
- [5] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**(1983), 365.
- [6] S. Y. Ren, D. Q. Mao and M. F. Li, to be published.
- [7] R. Wörner and O. F. Schirmer, *Solid State Commun.*, **51**(1984), 665.
- [8] JorGen Schneider, 1985 Spring Meeting of the MRS.
- [9] O. F. Sankey and J. D. Dow, *Solid State Commun.*, **51**(1984), 705.
- [10] 黄明竹, 胡伟敏, 待发表.
- [11] Ren Shangyuan, *Scientia Sinica*, **XXVII**(1984), 443, 李名复等, 物理学报, **32**(1983), 1263; M. F. Li, D. Q.

Mao and S. Y. Ren, *Solid State Comm.*, **48**(1983), 789.

[12] G. W. Ludwig, *Phys. Rev.*, **137**(1965), A1520.

[13] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **134**(1964), A1359.

ELECTRONIC STRUCTURES OF CHALCOGENIDE PAIRS IN Si

HU WEI-MIN GU YI-MING REN SHANG-YUAN

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

ABSTRACT

The electronic structures of the ground states of S^0 , Se^0 and Te^0 pairs in Si are investigated using the Green's function method with a tight binding Hamiltonian. Three different opinions are discussed. $(S^0)_2$, $(Se^0)_2$ or $(Te^0)_2$ in Si will introduce a symmetrical A_{1g} state and an anti-symmetrical A_{2u} state in the gap, both are fully occupied, the observed state is the shallower A_{1g} state. The theoretical reason why the symmetrical A_{1g} state is higher than the antisymmetrical A_{2u} state is analysed. The measured g factor of $(Se_2)^+$ in Si and the experimental data of ESR spectra for $(S_2)^+$ and $(Se_2)^+$ in Si also support the conclusions of the present paper.