

Si 中 D_{3d} 对称性态密度分布和缺陷对 电子结构*

顾一鸣 任尚元

(中国科学技术大学物理系)

1986年7月21日收到

提 要

本文考虑了晶体中总的电子态密度在低对称性下用点群不可约表示基函数分解的问题,并给出了Si中用 D_{3d} 群不可约表示基函数分解最近邻两原子总态密度的计算结果. 结合在位势近似 Koster-Slater 格林函数方法,文中将计算结果用于 Si 中双空位和硫属元素杂质对 (S^0 , Se^0 和 Te^0) 缺陷态电子结构的讨论. 讨论得到的结果是: 与点缺陷和缺陷对的深缺陷态对称性相匹配的部分态密度的分布是相似的;在态密度对缺陷能级的驱赶作用下, S^0 等的 A_1 能级在 A_1 能级之上,双空位的 E_g 能级在 E_u 能级之上,这种情况与通常双原子分子成反键能级位置完全相反;所讨论的缺陷对的波函数在 Bloch 空间的分布情况与对应的点缺陷类似.

一、引 言

随着对半导体中深缺陷态研究的不断深入,人们越来越清楚地意识到在决定缺陷态电子结构的诸因素中,半导体内的电子态密度分布起了重要的作用^[1-3].

目前,运用各种成功的能带计算方法辅之以被普遍采用的布里渊区四面体分割法^[4,5],都能得到与实验相符合的态密度分布曲线. 作为一种能带计算方法,紧束缚近似有其明显的特点,其一是计算较简单,二是能带结构与构成固体的原子的轨道之间存在一座自然的桥梁,另外该方法还便于利用对称性将单电子状态分类. 该方法的这些特点同样体现在对电子态密度分布的讨论中,例如对 Si 而言,完整晶体内某原子具有 T_d 点群对称性,若将该原子的一个 s 和三个 p 价轨道按照 T_d 群的不可约表示分解为一个 A_1 对称态(类 s 态)和一个三重简并的 T_2 对称态(类 p 态),则可把该原子的总的电子态密度分解为一个 A_1 部分态密度和三个相同的 T_2 部分态密度. 这种做法能使人们分别讨论与 A_1 和 T_2 对称态有关的物理问题,特别令人感兴趣的是 A_1 和 T_2 部分态密度分别和点缺陷在半导体中引入 A_1 和 T_2 深缺陷态的电子结构有关,例如 Si 中的单空位缺陷在禁带中引入的 T_2 态与 T_2 部分态密度分布有关^[6],而中性的硫属元素点缺陷(S^0 , Se^0 和 Te^0) 在 Si 禁带中引入的 A_1 缺陷态则与 A_1 部分态密度有关^[1].

值得注意的是,目前按照点群不可约表示分解总电子态密度的做法仅限于单个原子

* 中国科学院科学基金资助的课题.

T_d 点群对称性的情况, 能用来讨论的物理问题也只能是 A_1 和 T_2 对称性的问题。但是, 实际的物理问题往往是低对称性的, 例如具有 D_{3d} 对称性的 Si 中最近邻双空位和硫属元素杂质对 (S_2^0 , Se_2^0 和 Te_2^0), 甚至还有对称性更低的空位团^[7]和缺陷原子团^[8]。在这些低对称性情形下晶体的部分态密度至今还未见有人讨论过, 而有关的物理问题也未见有人从部分态密度的角度给以讨论。本文用 Vogl 等人^[9]的 sp^3s^* 紧束缚模型讨论了低对称性下部分态密度的分布问题, 并具体给出了 Si 中最近邻两原子总的态密度按 D_{3d} 群不可约表示分解的计算结果, 本文的做法可以推广到不同的晶体和不同的点群对称性。作为计算结果运用的两个特例, 本文用在位势近似下的格林函数方法讨论了 Si 中研究得较多的双空位和硫属元素杂质对 (S_2^0 , Se_2^0 和 Te_2^0) 的电子结构。讨论围绕以下几个问题进行: 和这些缺陷对在 Si 禁带中引入的缺陷态有关的部分态密度有些什么特征? 与通常的“缺陷分子”模型的结论相反, 双空位和硫属元素杂质对引入的 E_g 和 A_{1g} 能级分别在 E_u 和 A_{2u} 能级之上, 其物理原因何在? 这些缺陷对的波函数在 Bloch 空间的分布情况如何? 文中的讨论企图对这些问题给出有意义的回答。

二、方法与公式

这里需要分别说明讨论部分态密度分布和讨论缺陷对电子结构所采用的方法。首先, 指出两种讨论中的共同点, 即均采用 Vogl 等人的紧束缚哈密顿量, 该模型中的 10 个能带根据能量的大小依次记为 $n = 1, 2, 3, \dots, 10$, 其中 $n = 1, 2, 3, 4$ 为 4 个价带, $n = 5, \dots, 10$ 为 6 个导带。

先说明讨论部分态密度的方法和公式。考虑 Si 中处于最近邻位置上的一对原子, 不失一般性, 设该对原子的连线在 $\langle 111 \rangle$ 方向, 坐标原点选在原子 1 上, 则原子 2 的坐标为 $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$ 。在 D_{3d} 对称性下, 原子 1 和 2 的 8 个价轨道 (2 个 s 和 6 个 p 轨道) 可以重新组合为如下 8 个 D_{3d} 群的不可约表示基函数

$$|A_{1g}, 0, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|s^1\rangle + |s^2\rangle],$$

$$|A_{1g}, 0, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} [|p_x^1\rangle + |p_y^1\rangle + |p_z^1\rangle - |p_x^2\rangle - |p_y^2\rangle - |p_z^2\rangle],$$

$$|A_{2u}, 0, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|s^1\rangle - |s^2\rangle],$$

$$|A_{2u}, 0, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} [|p_x^1\rangle + |p_y^1\rangle + |p_z^1\rangle + |p_x^2\rangle + |p_y^2\rangle + |p_z^2\rangle],$$

$$|E_g^1, 0, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} [2|p_x^1\rangle - |p_y^1\rangle - |p_z^1\rangle - 2|p_x^2\rangle + |p_y^2\rangle + |p_z^2\rangle],$$

$$|E_g^1, 0, 2\rangle = \frac{1}{2} [|p_y^1\rangle - |p_x^1\rangle - |p_y^2\rangle + |p_x^2\rangle],$$

$$\begin{aligned}
 |E_u^1, 0, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} [2|p_x^1\rangle - |p_y^1\rangle - |p_z^1\rangle + 2|p_x^2\rangle - |p_y^2\rangle - |p_z^2\rangle], \\
 |E_u^2, 0, 1\rangle &= \frac{1}{2} [|p_y^1\rangle - |p_z^1\rangle + |p_y^2\rangle - |p_z^2\rangle],
 \end{aligned} \quad (1)$$

波函数 $|A_{1g}, 0, 1\rangle$ 等的意义见文献[10,11], $|s^1\rangle, |p_x^1\rangle, |p_y^1\rangle, |p_z^1\rangle$ 和 $|s^2\rangle, |p_x^2\rangle, |p_y^2\rangle, |p_z^2\rangle$ 分别为原子 1 和原子 2 的 Löwdin 轨道。用这 8 个基函数就可以把原子 1 和原子 2 的总的电子态密度分解,即

$$\begin{aligned}
 \rho_1(E) + \rho_2(E) &= 2\rho(E) = \langle s^1 | \rho(E) | s^1 \rangle \\
 &\quad + \langle p_x^1 | \rho(E) | p_x^1 \rangle + \langle p_y^1 | \rho(E) | p_y^1 \rangle \\
 &\quad + \langle p_z^1 | \rho(E) | p_z^1 \rangle + \langle s^2 | \rho(E) | s^2 \rangle + \langle p_x^2 | \rho(E) | p_x^2 \rangle \\
 &\quad + \langle p_y^2 | \rho(E) | p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 | \rho(E) | p_z^2 \rangle \\
 &= \langle A_{1g}, 0, 1 | \rho(E) | A_{1g}, 0, 1 \rangle + \langle A_{1g}, 0, 2 | \rho(E) | A_{1g}, 0, 2 \rangle \\
 &\quad + \langle A_{2u}, 0, 1 | \rho(E) | A_{2u}, 0, 1 \rangle + \langle A_{2u}, 0, 2 | \rho(E) | A_{2u}, 0, 2 \rangle \\
 &\quad + \langle E_g^1, 0, 1 | \rho(E) | E_g^1, 0, 1 \rangle + \langle E_g^2, 0, 1 | \rho(E) | E_g^2, 0, 1 \rangle \\
 &\quad + \langle E_u^1, 0, 1 | \rho(E) | E_u^1, 0, 1 \rangle + \langle E_u^2, 0, 1 | \rho(E) | E_u^2, 0, 1 \rangle
 \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $\rho(E) = \sum_{n\mathbf{k}} |n\mathbf{k}\rangle \delta(E - E_{n\mathbf{k}}) \langle n\mathbf{k}|$, $|n\mathbf{k}\rangle$ 为 Bloch 波函数, n 为能带标号, $\mathbf{k}$ 为 Bloch 波矢。本文的态密度计算采用布里渊区四面体分割法^[4,5], 由于 Si 的布里渊区具有高度的对称性,使得计算仅需对四十八分之一布里渊区进行,四十八分之一布里渊区中计算了 286 个能量值,态密度的能量间隔为 0.05eV。

在讨论 Si 中双空位和硫属元素杂质对的电子结构中,我们利用了部分态密度的数值计算结果和在位势近似下的 Koster-Slater 格林函数方法^[12]。由于对缺陷对的讨论同时涉及到点缺陷的问题,注意到缺陷对的能级和波函数与部分态密度分布的依赖关系同点缺陷类似并且公式的推导也差别不大,故这里仅给出点缺陷的有关公式以说明方法,缺陷对的公式讨论中遇到时再给出。

缺陷在 Si 禁带中引入的电子态 $|\phi\rangle$ 满足方程

$$|\phi\rangle = GH_1|\phi\rangle. \quad (3)$$

这里 G 为主体半导体的格林函数,而 H_1 则为缺陷引入的微扰。决定深能级能量的方程为

$$\det|1 - GH_1| = 0. \quad (4)$$

在位势近似下,对点缺陷在禁带中引入的能级,方程(4)变为

$$\langle l, 0, 1 | G | l, 0, 1 \rangle = \frac{1}{V_l}. \quad (5)$$

波函数 $|l, 0, 1\rangle$ 的意义同文献[10,11], l 为深能级波函数的对称性标志。当 $l = A_1$ 对称性时, $|l, 0, 1\rangle$ 即原子 s 轨道;当 $l = T_2$ 对称性时, $|l, 0, 1\rangle$ 即为原子 p 轨道。引入第 n 个能带对应的态密度算符

$$\rho^{(n)}(E) = \sum_{\mathbf{k}} |n\mathbf{k}\rangle \delta(E - E_{n\mathbf{k}}) \langle n\mathbf{k}|, \quad (6)$$

即可把(5)式等号左边格林函数矩阵元写为

$$\langle l, 0, 1 | G | l, 0, 1 \rangle = \left(\sum_{n=1}^4 + \sum_{n=5}^{10} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle l, 0, 1 | \rho^{(n)}(E) | l, 0, 1 \rangle}{E - E'} dE'. \quad (7)$$

稍加推导便不难证明缺陷波函数在 Bloch 空间第 n 能带占据的几率

$$p^{(n)} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle l, 0, 1 | \rho^{(n)}(E) | l, 0, 1 \rangle}{(E - E')^2} dE'. \quad (8)$$

从(5)、(7)、(8)式可以清楚地看到,点缺陷的深能级位置和波函数在 Bloch 空间第 n 能带上的几率,直接依赖于与波函数对称性匹配的部分态密度的分布情况.缺陷对也具有类似的关系式.

三、计算结果与讨论

图 1 至图 6 给出了 Si 中最近邻两原子总的态密度按照 D_{3d} 群不可约表示分解的计算结果.为了便于讨论,由于图 1 中的部分态密度仅和 s 态波函数有关,故简称 A_{1g}^s 态密度,图 2 至图 6 类似地分别为 A_{1g}^p , A_{2u}^s , A_{2u}^p , E_g 和 E_u 态密度. 由于 E 态是二重简并

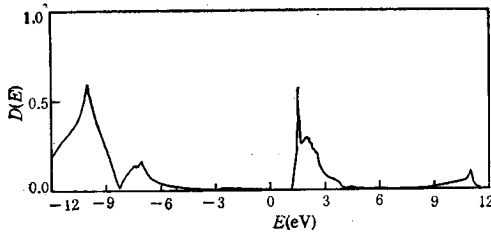


图 1

图 1 A_{1g}^s 态密度 $\langle A_{1g}, 0, 1 | \rho(E) | A_{1g}, 0, 1 \rangle$

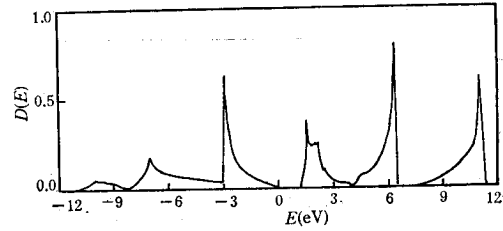


图 2 A_{1g}^p 态密度 $\langle A_{1g}, 0, 2 | \rho(E) | A_{1g}, 0, 2 \rangle$

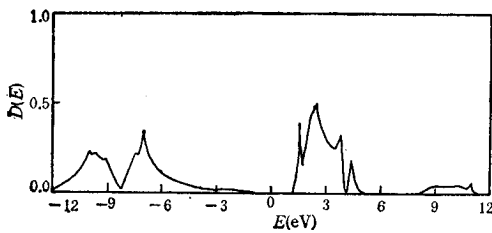


图 3 A_{2u}^s 态密度 $\langle A_{2u}, 0, 1 | \rho(E) | A_{2u}, 0, 1 \rangle$

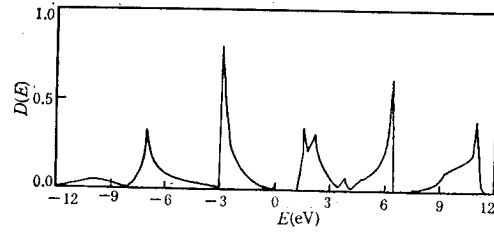
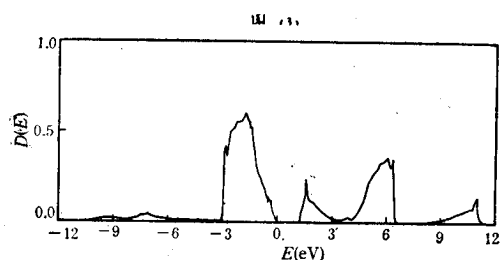
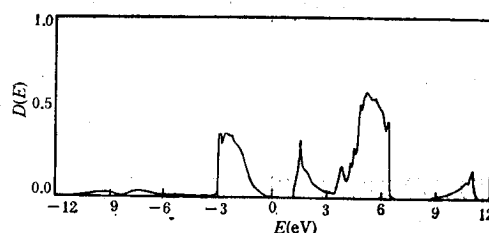


图 4 A_{2u}^p 态密度 $\langle A_{2u}, 0, 2 | \rho(E) | A_{2u}, 0, 2 \rangle$

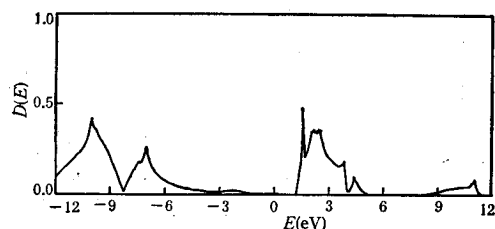
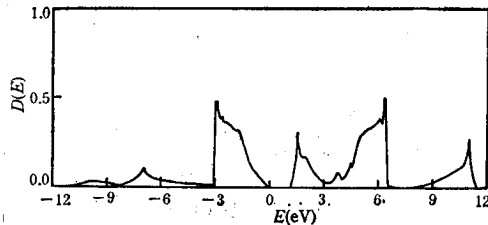
态,体现在态密度上就是 $\langle E_g^1, 0, 1 | \rho(E) | E_g^1, 0, 1 \rangle = \langle E_g^2, 0, 1 | \rho(E) | E_g^2, 0, 1 \rangle$ 和 $\langle E_u^1, 0, 1 | \rho(E) | E_u^1, 0, 1 \rangle = \langle E_u^2, 0, 1 | \rho(E) | E_u^2, 0, 1 \rangle$,故图5、6仅列出其中一个,并称为 E_g 和 E_u 态密度. 首先从图中可以看到态密度分布的几个明显特点:

1. 一般说来,某种对称性的部分态密度在 Bloch 空间诸能带上的分布是很不均匀的,例如: A_{1g}^s 和 A_{2u}^s 态密度集中在 $n = 1, 2$ 两个能量最低的价带以及 $n = 5, 6$ 两个能

图5 E_g 态密度 $\langle E_g, 0, 1 | \hat{\rho}(E) | E_g, 0, 1 \rangle$ 图6 E_u 态密度 $\langle E_u, 0, 1 | \hat{\rho}(E) | E_u, 0, 1 \rangle$

量最低的导带上,而 E_g, E_u 态密度大部分集中在 $n = 3, 4$ 和 $n = 7, 8$ 这四个带上. 这些结果在表 1 和表 2 中看得更清楚.

2. 注意到 D_{3d} 群的 A'_{1g} 和 A'_{1u} 态是从两个 T_d 群的 A_1 态重新组合得到的, 与 A_1 态密度相比(图 7), 尽管态密度在诸带的值有差别, 但它们态密度分布曲线是相似的. 同样, A'_{1g}, A'_{1u}, E_g 和 E_u 态是从两个 T_d 群的三重简并 T_2 态重组得到的, 与图 8 T_2 态密度相比, 它们的态密度分布曲线也是相似的, 但是相比较而言, A'_{1g}, A'_{1u} 态密度分布的变化明显要比 E_g 和 E_u 态密度大一些.

图7 A_1 态密度 $\langle A_1, 0, 1 | \hat{\rho}(E) | A_1, 0, 1 \rangle$ 图8 T_2 态密度 $\langle T_2, 0, 1 | \hat{\rho}(E) | T_2, 0, 1 \rangle$

3. 对构成 Si 晶体共价键的 sp^3 键轨道而言, 导带基本上是反键带, 价带基本上是成键带. 尽管我们用原子轨道成反键组合的不可约表示基函数来分解态密度, 但导带和价带的构成对结果仍然是有影响的. 其影响表现为, 相对于 A_1 态密度而言, 成键的 A'_{1g} 态密度在价带升高而在导带降低, 反键的 A'_{1u} 态密度的变化则反之; 相对于 T_2 态密度而言, 成键的 E_g 态密度在价带升高而在导带降低, 反键的 E_u 态密度变化相反.

迄今为止, Si 中研究的较多的缺陷对是双空位和硫属元素杂质对(S_i^0, Se_i^0 和 Te_i^0). 我们用计算得到的各种态密度分布分别对这两种情况进行讨论.

首先讨论 Si 中的双空位. 1965 年 Watkins 和 Corbett 最先从实验上研究了 Si 中双空位缺陷的电子结构^[43], 为了解释他们的实验结果, 他们认为: 理想双空位在 Si 的禁带中引入一个双重简并的 E_g 能级和一个双重简并的 E_u 能级, 其中 E_g 能级在 E_u 能级之上. 此后, 有一系列与双空位有关的理论工作, 其中 Humphreys 等人^[44]在 1983 年用自洽势格林函数方法首次得到理想双空位在禁带中引入两个分开的二重简并能级, 但他们并没有区别出 E_g 和 E_u . 最近茅德强等人^[45]用在位势近似格林函数方法计算了理想双空位的能级, 他们得到的结果是: 禁带中存在两个二重简并能级, 一个为 E_g , 另一个为

E_u , 其中 E_g 能级在 E_u 能级之上约 0.01eV. 但现有的理论都没有进一步从物理本质上说明 E_g 和 E_u 能级能在禁带出现的原因, 也没有指出 E_g 能级在 E_u 能级之上的物理原因. 从本文态密度分布的计算结果可以回答以上问题并且还可以定性地讨论双空位波函数在 Bloch 空间分布的大体情况.

对 Si 中单空位而言, 由于 $1/V_s \rightarrow 0$, $1/V_p \rightarrow 0$, 从(3), (5)式可得到决定单空位在禁带中引入的能级的方程为

$$\left(\sum_{n=1}^4 + \sum_{n=5}^{10} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle l, 0, 1 | \rho^{(n)}(E) | l, 0, 1 \rangle}{E - E'} dE' = 0. \quad (9)$$

由于 Si 的能带是一定的, 故某种对称性的能级能否在禁带出现取决于该对称性的态密度分布情况. 文献[6]指出 T_2 态密度分布即可在禁带中引入一个三重简并的 T_2 能级. 当在单空位的最近邻引入另一个空位的时候, 在禁带中的两个 T_2 能级就要重组成一个 E_g , 一个 E_u , 一个 A_{1g}^p 和一个 A_{1u}^p 能级, 这些能级哪个可能在禁带中出现, 对应的态密度分布曲线可以提供定性的判断. 注意到 E_g 和 E_u 态密度分布与 T_2 态密度差别不大, 而且决定 E_g , E_u 能级的方程与(9)式类似^[16], 即

$$\begin{aligned} \left(\sum_{n=1}^4 + \sum_{n=5}^{10} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle E_g, 0, 1 | \rho^{(n)}(E) | E_g, 0, 1 \rangle}{E - E'} dE' &= 0, \\ \left(\sum_{n=1}^4 + \sum_{n=5}^{10} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle E_u, 0, 1 | \rho^{(n)}(E) | E_u, 0, 1 \rangle}{E - E'} dE' &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

所以从态密度分布曲线就可以看出, E_g 和 E_u 能级很有可能在禁带出现. 其余能级对应的态密度分布与 T_2 态密度相比差别较大, 而且决定能级的方程与(9)式不同, 所以出现在禁带的可能性较小. 总之, E_g 和 E_u 能级出现在禁带中的物理原因是决定它们位置的态密度分布与 T_2 态密度相似.

我们可以把双空位看成一个“空位分子”, 该分子由两个最近邻的“空位原子”构成. E 态是由两个“空位原子”的 T_2 态重组之后构成的, 按照通常双原子分子成反键的情况, 对称成键的 E_g 态的能量应该低于反对称反键的 E_u 态的能量, 为什么在晶体中 E_g 能级反而在 E_u 能级之上? 这个问题也可以从态密度分布曲线中找到答案. 前面已指出, 相对于 T_2 态密度而言, E_g 态密度在价带升高而在导带降低, 而 E_u 态密度的变化却反之. 由于态密度对能级的驱赶作用^[3](从(10)式也能看出, 若 E_g 态密度在价带升高, 导带则一定降低, 因为总的态密度是一定的. 为了使式子在变化下仍然等于零, 缺陷能级必须向导带底靠近), E_g 能级往导带底移动, E_u 能级往价带顶移动. 只要态密度变化足够大, 就可以使得 E_g 能级在 E_u 能级之上.

我们定性地讨论双空位 E_g, E_u 缺陷态波函数在 Bloch 空间分布的情况. 表 1 列出了归一的 T_2, E_g, E_u 态密度在 10 个能带上的积分值. 利用文献[16]中的结果, 稍加推导即可得到双空位 E 态(包括 E_g 和 E_u 态)波函数在 Bloch 空间第 n 带上的几率

$$p^{(n)} \propto \frac{\partial G^{(n)}}{\partial E} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle E, 0, 1 | \rho^{(n)}(E) | E, 0, 1 \rangle}{(E - E')^2} dE'. \quad (11)$$

这里决定 $p^{(n)}$ 大小有两个因素, 态密度和 $(E - E')^{-2}$ 因子. 由于 $(E - E')^{-2}$ 收敛较快, 无论是 T_2, E_g 还是 E_u 态, $n = 1, 2$ 两个价带和 $n = 7, 8, 9, 10$ 四个导带对 p 的贡

表 1

带 号 对称性	1	2	3	4	$\sum_{n=1}^4$	5	6	7	8	9	10	$\sum_{n=1}^{10}$
T_2	0.027	0.091	0.166	0.165	0.449	0.080	0.044	0.165	0.156	0.040	0.066	0.551
E_g	0.014	0.048	0.221	0.318	0.601	0.047	0.033	0.147	0.110	0.039	0.023	0.399
E_u	0.021	0.031	0.119	0.147	0.318	0.073	0.046	0.307	0.199	0.022	0.035	0.682

献是很小的,尽管 $n = 7, 8$ 两带态密度并不小(见表 1). 尽管 $n = 5, 6$ 两个带态密度值并不大,但 $(E - E')^{-2}$ 较大,它们对波函数的贡献不小,尤其是第 5 带的贡献更大. 注意到 T_2, E_g, E_u 能级差不多都位于禁带中央^[6,15], 故对 T_2, E_g, E_u 波函数 $n = 3, 4, 5, 6$ 四个带的贡献较大. T_2 波函数在 Bloch 空间的分布文献[2]已经讨论过,本文的态密度分布的计算得到的新结论是: 双空位缺陷 E_g 和 E_u 态波函数具有与 T_2 波函数类似的 Bloch 空间分布特性.

类似地讨论可以对 Si 中硫属元素杂质对 (S_2^0, Se_2^0 和 Te_2^0) 进行. 对于单 S^0, Se^0, Te^0 缺陷,普遍被人们认为在 Si 中形成代位式缺陷,它们在禁带引入一个 A_1 能级. 从点缺陷过渡到最近邻缺陷对时,注意到 A'_{1g} 和 A'_{2u} 态密度与 A_1 态密度的分布相似,而且硫属元素 $|V_p|$ 与 $|V_s|$ 相比均很小,略去 V_p 对结果影响很小^[17]. 故在略去 V_p 的前提下, A'_{1g} 和 A'_{2u} 能级将由如下方程来定:

$$\left(\sum_{n=1}^4 + \sum_{n=5}^{10} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle A_{1g}, 0, 1 | \rho^{(n)}(E) | A_{1g}, 0, 1 \rangle}{E - E'} dE' = \frac{1}{V_s},$$

$$\left(\sum_{n=1}^4 + \sum_{n=5}^{10} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle A_{2u}, 0, 1 | \rho^{(n)}(E) | A_{2u}, 0, 1 \rangle}{E - E'} dE' = \frac{1}{V_s}. \quad (12)$$

方程(12)与决定 A_1 能级的方程(5)和(7)是完全类似的. 类似的方程和相似的态密度分布使 A'_{1g} 和 A'_{2u} 能级很有可能在禁带出现. 而其它态密度与 A_1 态密度相差较大,而且决定能级的方程往往与 A_1 能级不一样,故它们在禁带中出现的可能性较小. 这里的定性判断与目前较普遍的看法是一致的,即硫属元素杂质对在禁带中引入两个缺陷能级,一个为 A'_{1g} 能级,另一个为 A'_{2u} 能级. 只不过本文的态密度计算结果进一步指出,硫属元素杂质对的 A'_{1g} 和 A'_{2u} 能级之所以能够在禁带出现的原因,是由于 A'_{1g} 和 A'_{2u} 态密度具有与 A_1 态密度相似的分布.

关于缺陷对引入的 A'_{1g} 和 A'_{2u} 两个能级在禁带中的相对位置, 目前存在两种截然不同的看法. 第一种看法以文献[18]为代表,他们按照通常双原子分子成反键的概念,认为反对称反键的 A'_{2u} 能级应该在对称成键的 A'_{1g} 能级之上, 实验上测到的应该是 A'_{2u} 能级. 第二种看法以文献[3,19]为代表,尽管考虑问题的角度不完全相同,但他们都意识到 A'_{1g} 能级应该在 A'_{2u} 能级之上,文献[3]还指出了产生这种与通常双原子分子成反键情况完全相反的物理原因是导带和价带态密度对能级的驱赶作用. 本文态密度的计算明确地支持了后一种看法. 相对图 7 的 A_1 态密度而言, A'_{1g} 态密度在价带升高而在导带降低, A'_{2u} 态密度则反之. 由于态密度的驱赶作用, A'_{1g} 能级往导带底移动,而 A'_{2u} 能级

表 2

带 号 对称性	1	2	3	4	$\sum_{n=1}^4$	5	6	7	8	9	10	$\sum_{n=5}^{10}$
A_1	0.414	0.198	0.006	0.002	0.62	0.079	0.239	0.002	0.015	0.031	0.051	0.38
A'_{1g}	0.607	0.123	0.005	0.001	0.736	0.095	0.129	0.000	0.002	0.018	0.020	0.264
A'_{2u}	0.220	0.273	0.006	0.003	0.502	0.063	0.348	0.002	0.030	0.044	0.011	0.498

则向价带顶移动,只要相对 A_1 态密度的变化足够大,就能使 A'_{1g} 能级高于 A'_{2u} 能级.

在略去 V_p 影响的近似下, A'_{1g} 和 A'_{2u} 态波函数在 Bloch 空间第 n 能带的占据几率与(11)式完全类似,例如对 A'_{1g} 波函数

$$p^{(n)} \propto \frac{\partial G^{(n)}}{\partial E} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle A_{1g}, 0, 1 | \hat{\rho}^{(n)}(E) | A_{1g}, 0, 1 \rangle}{(E - E')^2} dE', \quad (13)$$

对 A'_{2u} 波函数仅需把上式中出现的 A_{1g} 换为 A_{2u} 即可. 和双空位类似,第 n 带的占据情况取决于态密度分布和 $(E - E')^{-2}$ 因子. 表 2 中列出了归一的 A_1, A'_{1g}, A'_{2u} 态密度在 10 个能带上的积分值. 从图 1, 2, 7 和表 2 可以看到, A_1, A'_{1g}, A'_{2u} 态密度主要分布在 $n = 1, 2$ 两个价带和 $n = 5, 6$ 两个导带上. 但是对 $n = 1, 2$ 两个价带, 由于 $(E - E')^{-2}$ 因子很小, 它们对波函数的贡献仍然很小. 所以对 A_1, A'_{1g}, A'_{2u} 波函数 $n = 5, 6$ 两个带的贡献是主要的, 可见粗略地讨论波函数, 一个更简单的二带模型是可行的. 以上分析说明, 硫属元素杂质点缺陷和缺陷对的 A_1, A'_{1g}, A'_{2u} 波函数在 Bloch 空间的分布是类似的.

四、结 论

从以上的计算结果和讨论中,可以总结出几条有用的性质:

1. 点缺陷(T_d 对称性)和缺陷对(D_{3d} 对称性)在 Si 禁带中引入的深缺陷态,它们具有一个共同的特征,即与缺陷态对称性匹配的那部分态密度在 Bloch 空间的分布是相似的. 例如: 双空位的 E_g 和 E_u 态密度与单空位的 T_2 态密度相似; S_2^0, Se_2^0, Te_2^0 的 A'_{1g} 和 A'_{2u} 态密度与 S^0, Se^0, Te^0 的 A_1 态密度相似.

2. 由于导带和价带构成的影响,相对于 A_1 和 T_2 态密度, A'_{1g} 和 E_g 态密度在价带升高而在导带降低, A'_{2u} 和 E_u 则反之. 在态密度对缺陷能级的驱赶作用下,致使硫属元素杂质对的 A'_{1g} 能级位于 A'_{2u} 能级之上,双空位的 E_g 能级在 E_u 能级之上,这些结果与通常双原子分子的情况完全相反.

3. 无论是双空位还是硫属元素杂质对,其深缺陷态的波函数在 Bloch 空间分布情况与对应的点缺陷情况类似.

感谢胡伟敏同志提供有关程序.

参 考 文 献

- [1] H. P. Hjalmarson, Ph. D. thesis, University of Illinois, Urbana, (1979).
- [2] 李名复、任尚元、茅德强, 物理学报, **34**(1985), 547.
- [3] 胡伟敏、顾一鸣、任尚元, 物理学报, **35**(1986), 1582.
- [4] J. Rath and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B11** (1975), 2109.
- [5] Shang Yung Ren and W. A. Harrison, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 762.
- [6] 李名复、任尚元、茅德强, 物理学报, **32**(1983), 1263.
- [7] Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 281.; *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 4351.
- [8] E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann and H. G. Grimmeiss, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 1907.
- [9] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**(1983), 365.
- [10] 任尚元, 中国科学(A辑), (1)(1984), 92.
- [11] Ming-fu Li, De-qiang Mao and Shang-yuan Ren, *Solid State Comm.*, **48**(1983), 789.
- [12] H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford and J. D. Dow, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 810.
- [13] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **138**(1965), A543.
- [14] R. G. Humphreys, S. Brand and M. Jaros, *J. Phys. C*, **16**(1983), L337.
- [15] 茅德强、任尚元, 物理学报, 待发表.
- [16] 任尚元、茅德强、李名复, 物理学报, **34**(1985), 455.
- [17] 顾一鸣、任尚元, 物理学报, **36**(1987).
- [18] R. Wörner and O. F. Shirmer, *Solid State Comm.*, **51**(1984), 665.
- [19] O. F. Sankey and J. D. Dow, *Solid State Comm.*, **51**(1984), 705.

D_{3d} SYMMETRIC LOCAL SPECTRAL DENSITIES AND THE ELECTRONIC STRUCTURES OF SUBSTITUTIONAL PAIRS IN Si

GU YI-MING REN SHANG-YUAN

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

ABSTRACT

By using the irreducible representation basis functions of the point group whose symmetry is lower than T_d , a decomposition of the total density of states is considered. The calculation results are obtained for the D_{3d} point group in Si. Combining with the Koster-Slater Green's function method and on site approximation, the calculation results are used to analyse the electronic structures of the divacancy and the chalcogenide pairs (S_2^0 , Se_2^0 , Te_2^0) in Si. Some interesting results are obtained as follows; The distribution of the local spectral densities closely related to the deep states in forbidden band is similar for point and pair defects. Under the expellant action caused by the local spectral density, the symmetrical A_{1g}^* (chalcogenide pairs) and E_g (divacancy) states are higher than the antisymmetrical A_{2u}^* (chalcogenide pairs) and E_u (divacancy) states. The distribution of the deep state wavefunctions in Bloch space is also similar for point and pair defects.