

在 TB 框架中能带结构对 深能级波函数的影响

范希庆 张德萱 申三国

(郑州大学物理系)

1986 年 11 月 3 日收到; 1987 年 8 月 10 日收到修改稿

提 要

用第三近邻紧束缚的基体的能带, 计算了 Si 中深能级杂质的 A_1, T_1 对称波函数, 并同现有的 TB 计算结果进行了比较. 定量地给出了在 TB 框架中不同的能带近似给波函数带来的分散性.

一、引 言

对深杂质缺陷波函数的理论, 一直是个困难的问题. 近年来, 任尚元及其合作者对方半导体中 sp^3 型代位式深能级缺陷进行了深入的研究^[1-4], 提出了引人注目的深能级缺陷电子态波函数理论, 基本上也就是 ENDOR 和 ESR 谱的理论. 第一次给出了同实验数据符合较好的理论结果. 他们的计算是基于 Koster-Slater 的格林函数方法, 并假定缺陷势只在缺陷所在格点存在, 即在位势近似; 将深能级杂质态的波函数表示成能量 E 的函数. 从而, 克服了缺陷势难以确定的困难. 因此, 在计算格林函数和波函数时, 关键在于对基体半导体中的能带结构(本征值 $E_{n,k}$ 和本征矢 $|n, k\rangle$) 进行怎样的描述. 很显然, 在不同的近似下基体的能带结构不同, 将对计算结果有影响. 他们采用 Vogl 等人^[5] 的 sp^3s^* 最近邻的 10×10 的哈密顿量(记作 TBH_{10}) 来描述基体能带. 为了对能带结构不同给波函数带来的影响有个定量的认识, 本文以半导体 Si 为例, 采用 Papaconstantopoulos 等人^[6] 的含第三近邻的 8×8 的哈密顿量(记作 TBH_8) 来描述基体能带. 按照文献 [1-4] 发展的一套方法对格林函数和 A_1, T_1 对称化波函数进行了计算, 并将所得结果同文献 [1-4] 进行了比较.

二、理论公式和计算结果

半导体中深能级杂质的波函数 $|\psi\rangle$ 和能量 E 由以下方程确定:

$$\det[1 - G(E)V] = 0, \quad (1)$$

$$|\psi\rangle = G(E)V|\psi\rangle. \quad (2)$$

波函数的归一化条件

$$\langle \phi | \phi \rangle = - \left\langle \phi | V \frac{\partial G}{\partial E} V | \phi \right\rangle = 1. \quad (3)$$

这里

$$G = \frac{1}{E - H_0}, \quad (4)$$

其中 H_0 为基体半导体的哈密顿量, V 为缺陷势. 不考虑晶体非对称畸变效应, V 具有 T_d 点群的对称性. 选取形式上对称化正交化的 Löwdin 轨道作为 T_d 群不可约表示的基函数态. 为此, 将围绕缺陷中心沿成键方向的杂化轨道按 T_d 群作对称组合, 即得 T_d 群的不可约表示的基函数态, 记作 $|l, R, m, \alpha\rangle$. 其中指标 l 代表 T_d 群的第 l 个不可约表示, 如 A_1, T_2 等; R 代表缺陷中心邻近的晶格组成的第 R 壳层; m 代表第 R 壳层处按第 l 个不可约表示变换的基函数态的编号, 而 α 为其中某个分量.

将深能级波函数在 $|l, R, m, \alpha\rangle$ 正交归一对称波函数空间表象中展开

$$|\phi'_\alpha\rangle = \sum_{R, m} |l, R, m, \alpha\rangle \langle l, R, m, \alpha | \phi'_\alpha \rangle. \quad (5)$$

可以证明 $\langle l, R, m, \alpha | \phi'_\alpha \rangle$ 与 α 无关.

对缺陷势 V 作在位势近似, 对类 S 态 A_1 , 有

$$|\langle A_1, 0, 1 | \phi^{A_1} \rangle|^2 = \frac{-|\langle A_1, 0, 1 | G | A_1, 0, 1 \rangle|^2}{\frac{d}{dE} \langle A_1, 0, 1 | G | A_1, 0, 1 \rangle}, \quad (6a)$$

$$\langle A_1, R, m | \phi^{A_1} \rangle = \frac{\langle A_1, R, m | G | A_1, 0, 1 \rangle}{\langle A_1, 0, 1 | G | A_1, 0, 1 \rangle} \langle A_1, 0, 1 | \phi^{A_1} \rangle. \quad (6b)$$

对类 P 态 T_2 , 有

$$|\langle T_2, 0, 1 | \phi^{T_2} \rangle|^2 = \frac{-|\langle T_2, 0, 1 | G | T_2, 0, 1 \rangle|^2}{\frac{d}{dE} \langle T_2, 0, 1 | G | T_2, 0, 1 \rangle}, \quad (7a)$$

$$\langle T_2, R, m | \phi^{T_2} \rangle = \frac{\langle T_2, R, m | G | T_2, 0, 1 \rangle}{\langle T_2, 0, 1 | G | T_2, 0, 1 \rangle} \langle T_2, 0, 1 | \phi^{T_2} \rangle. \quad (7b)$$

以上各式表明, 缺陷波函数是杂质态能级 E 的函数, 而不明显地依赖于缺陷势 V . 同时也表明, 求缺陷波函数, 关键在于计算格林函数的矩阵元

$$\langle l, R, m, \alpha | G(E) | l, 0, 1, \alpha \rangle = \sum_{n, \mathbf{k}} \frac{\langle l, R, m, \alpha | n, \mathbf{k} \rangle \langle n, \mathbf{k} | l, 0, 1, \alpha \rangle}{E - E_{n, \mathbf{k}}}, \quad (8)$$

其中 $|n, \mathbf{k}\rangle$ 和 $E_{n, \mathbf{k}}$ 为基体 Si 的单电子的有效哈密顿量的本征矢和本征值. 由此可知, 在 TB 框架里, 采取不同的近似, 将得到近似程度不同的能带结构, 从而由 (8) 式算得矩阵元也就不同. 在对 \mathbf{k} 求和中, 我们采用 10 个特殊点来代替对整个布里渊区所有 \mathbf{k} 点的求和. 注意到对 T_2 表示, (8) 式右边被求和的函数对于 \mathbf{k} 不具有 T_d 对称性, 于是对 $\alpha = 1, 2, 3$ 作平均后, 再采取特殊点法代替对 \mathbf{k} 的求和.

作为计算的出发点, 我们重复计算了文献 [1—4] 的结果和文献 [6] 所给出的能带, 得到了与其完全相同的结果. 继而, 根据 (8), (6a), (6b) 等式计算了 $\langle A_1, 0, 1 | G | A_1, 0, 1 \rangle = g_{A_1}$, $\langle A_1, R, m | G | A_1, 0, 1 \rangle$ 格林函数矩阵元和波函数 $\langle A_1, R, m | \phi^{A_1} \rangle$ 以及 $|\langle A_1, R, m | \phi^{A_1} \rangle| A_1$ 波函数各向同性部分. 将这些结果分别画在图 1, 图 2 和图 3 中. 与

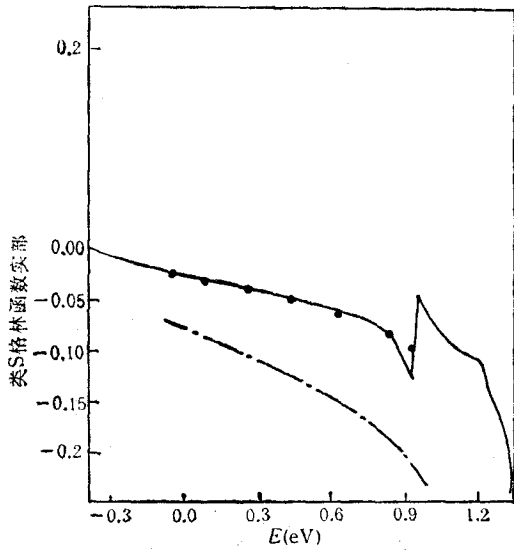


图1 类S格林函数的实部随能量 E 的变化曲线
实线为文献[6]的结果; 虚线为文献[2]的结果;
圆点为本文的结果

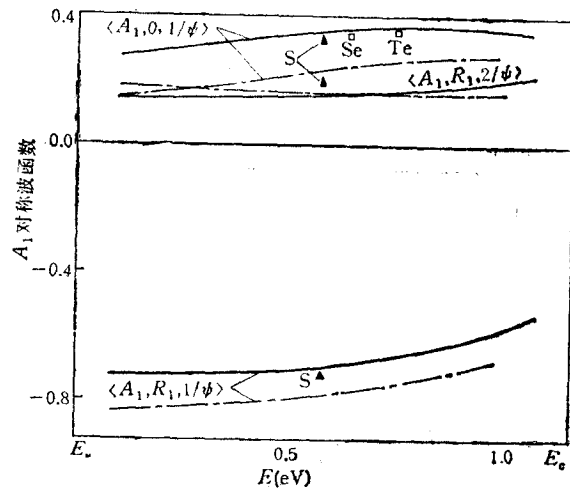


图2 Si中深能级杂质态的 $\langle A_{1,0,1} | \psi^A \rangle$, $\langle A_{1,R,1} | \psi^A \rangle$ 和 $\langle A_{1,R,2} | \psi^A \rangle$ 随能量 E 的变化曲线
实线和实验点都来自文献[1, 4]; 虚线为本文结果

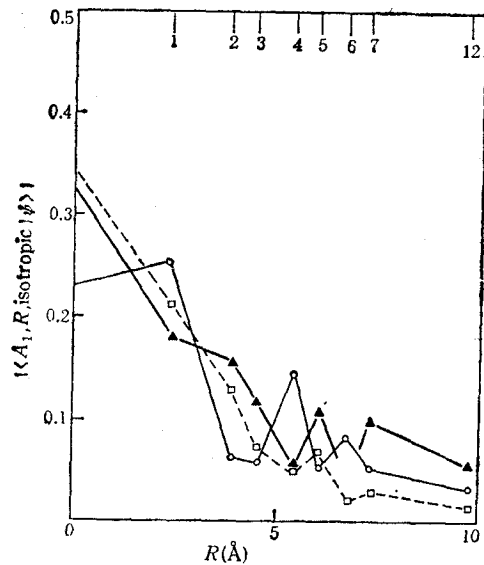


图3 Si中 S^+ 杂质波函数的各向同性部分的大小 $|\langle A_{1,R} | \text{isotropic} | \psi^A \rangle|$
离杂质距离的变化 粗实线连接的实三角为实验值(取自文献[1]); 虚线连接的
的空方块为文献[1]的结果; 细实线连接的空圆为本文的结果

此同时,将文献[1,4]的结果也画在相应的图中,以资比较。

同样,对 T_2 情况,我们也计算了有关的量,所得结果连同文献[2,3]中的结果一并画在图4—7中。

需要说明,本文用的含第三近邻 8×8 哈密顿量给出的禁带宽度 $E_g = 0.9781 \text{ eV}$,比文献[1—4]所用的 10×10 哈密顿量给出的 $E_g = 1.173 \text{ eV}$ 要小。为了进行比较,文中有关杂质能量 E 都是相对价带边而言的,即 $(E - E_v)$;而且本文所用的文献[2]中

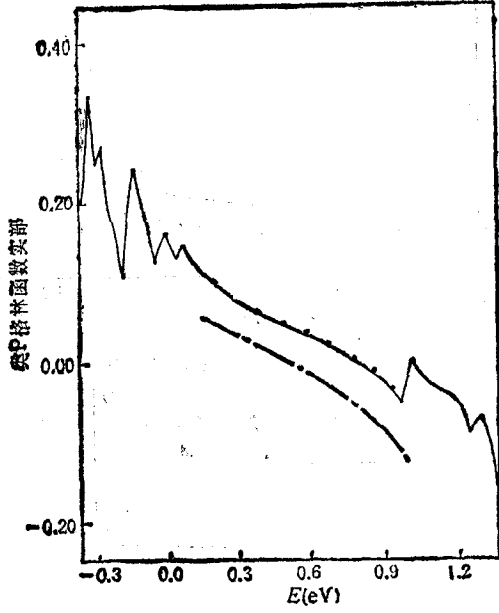


图 4 类 P 格林函数随能量 E 的变化曲线
实线为文献 [6] 的结果; 间断线为文献 [2]
的结果; 圆点为本文结果

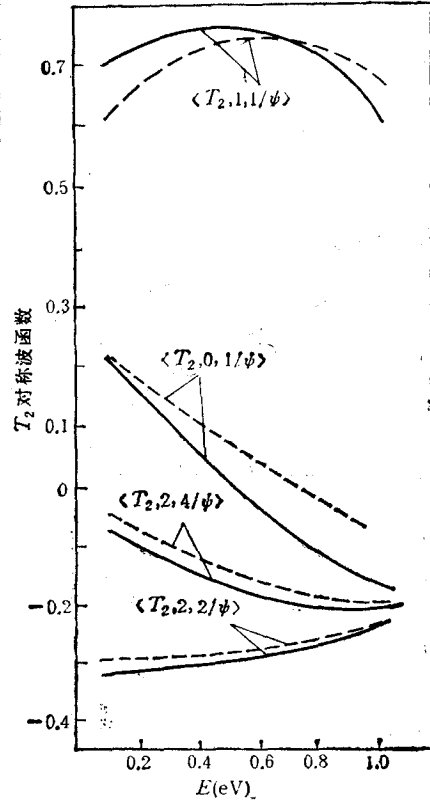


图 5 Si 中深能级杂质态的 $\langle T_{2,0,1} | \psi \rangle$, $\langle T_{2,1,1} | \psi \rangle$,
 $\langle T_{2,2,2} | \psi \rangle$ 和 $\langle T_{2,2,4} | \psi \rangle$ 随能量 E 的变化曲线 实
线为文献 [2,3] 结果; 虚线为本文结果

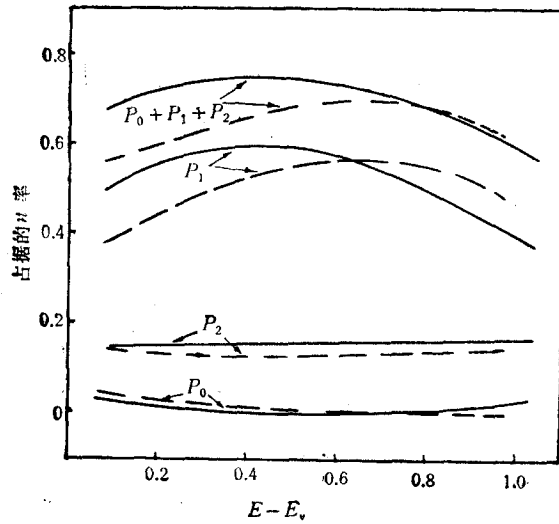


图 6 Si 中深杂质 T_2 对称态电子占据三个最近邻壳层的几率随能量 E 的变化
曲线实线为文献 [3] 的结果; 虚线为本文的结果

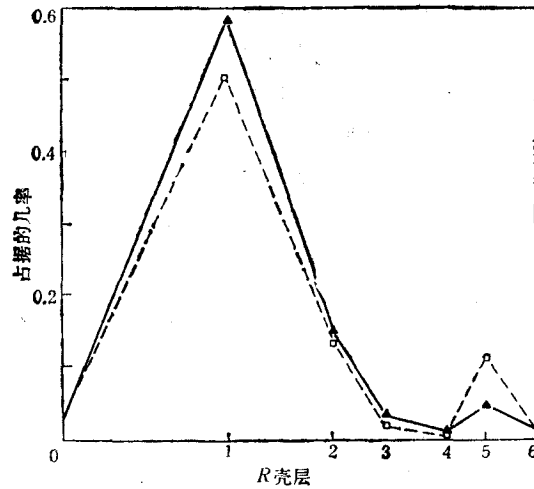


图7 Si 中 $E = 0.33\text{eV}$ 的杂质 T_2 对称态电子占据第 R 壳层的几率
实线为文献 [3] 的结果; 虚线为本文的结果

的曲线都经过重复核对。

三、讨 论

我们用两个构造不同的 TB 哈密顿量(邻近原子壳层数,原子的轨道数,三中心积分等)来描述基体 Si, 对比地计算了深杂质波函数,所得到的结果大致可归纳为以下几点:

1. 从图 2, 图 5 看到,两个 TB 哈密顿量算得的深杂质电子的 A_1 对称波函数和 T_2 对称波函数随杂质能量 E 的变化趋势是相同的,但在整个禁带中,它们的对应数值相差在 0—0.1 之间;从图 6, 图 7 看到,算得的深杂质 T_2 对称态的电子占据三个最近邻壳层的几率随能量 E 的变化以及占据各壳层的几率都差别不很大。同时,这些图还表明,算得的 Si 中深杂质态的电子波函数的分布对其在禁带中的能量的位置依赖性不大;而在空间分布是局域的,其主要部分集中在缺陷最近邻的四个杂化轨道上,也有相当部分集中在 0, 1, 2, 这三个离缺陷最近的原子壳层的其它杂化轨道上,其余部分相当缓慢地随着离缺陷的距离的增加而递减。所有这些皆是文献 [1—4] 对深能级波函数的重要结论之一。正如黄昆、杨桂林最近指出的那样^[7],深杂质波函数具有这种一般特性的基本原因是由于禁带宽度比价带宽度窄得多所引起的。这里的对比计算结果表明,在 TB 框架里,虽然哈密顿量的具体构造以及对基体能量描述的近似程度不同,会对深杂质的电子波函数带来不同影响,但不改变深杂质电子波函数的一般性质。

2. 从图 3 看到,用 TBH_8 计算具体杂质 Si:S⁺ 的波函数的各向同性部分,未能给出像 TBH_{10} 给出的令人满意的理论与实验大致相符的结果。

3. 根据格林函数的对角矩阵元等于零,决定理想空位束缚态的能级。计算结果表明, TBH_8 和 TBH_{10} 都在禁带中不引入 A_1 束缚态能级(见图 1),而给出的 T_2 态能级在禁带中的位置分别在 0.76 eV 和 0.51 eV。同赝势局域密度 (LD) 理论^[8] 结果相比较, TBH_8 的 T_2 态能级恰好与 LD 理论的相同, TBH_{10} 的比 LD 的相差 0.25 eV。这个结果是可以

理解的,因为理想空位的能级完全由基体能带来确定,所以,描叙基体能带近似程度好的 TB 哈密顿量,必然给出与 LD 理论相接近的空位能级. 而 TBH_8 给出的价带和导带都比 TBH_{10} 更接近于 LD 的能带(见文献[5]中图 1(a), 文献[6]中图 11(i)), 因此, TBH_8 给出的理想 Si 空位能级同 LD 的相符(当然,其中还有本文的对称化因素).

原则上,好的能带描叙应该给出更好的结果,但同时杂质势也应相应地用更合理的描叙. TBH_{10} 模型只考虑最近邻相互作用而构成能带,而 TBH_8 考虑了第三近邻,即它的基函数(局域轨道)比 TBH_{10} 的要在空间扩展得多. 即使杂质势完全是短程的,严格来讲,也有除了 $\langle 0|V|0\rangle$ 之外的矩阵元,而且对 TBH_8 非零元的个数和数值的大小都比 TBH_{10} 的要大,对杂质势不完全是短程的情况 ($Si:S^+$), 这一情况更加严重. 因而在 TBH_{10} (即 sp^3s^*) 模型中,在位近似更合理,它也适用研究杂质的化学趋势一类的问题.

通过对以上两种 TB 哈密顿量给出的深杂质电子对称波函数的对比和讨论,说明在 TB 框架里,虽然采取在位势近似(忽略其它效应)抓住了深杂质势的基本特征,但要想就此对不同深杂质的物理现象给以定量的而又全面的描述是有困难的. Sing 等人^[9]指出,现在流行的 TB 理论,之所以不能给出定量的描述,除了在位势近似对不同深杂质原子的适用程度不同外,还有一般 TB 理论所含基体能带数目使能级收敛性差的问题.

本课题得到河南省科学技术委员会资助.

感谢任尚元同志热情的支持和讨论. 感谢黄昆教授和王炳燊同志对本文的指正.

参 考 文 献

- [1] S. Y. Ren, W. M. Hsu, O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 951.
- [2] 茅德强、李名复、任尚元, *物理学报*, **33**(1983), 897.
- [3] M. F. Li, D. Q. Mao, S. Y. Ren, *Solid State Commun.*, **48**(1983), 789.
- [4] 任尚元, *中国科学(A辑)*(1)(1984), 92.
- [5] P. Vogl *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**(1983), 365.
- [6] D. A. Papaconstantopoulos, E. N. Economou, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2903.
- [7] 黄昆、杨桂林, 待发表.
- [8] J. Bernholc *et al.*, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 3545.
- [9] V. A. Sing *et al.*, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 2781.

THE INFLUENCE OF THE BAND STRUCTURE ON DEEP LEVEL WAVE FUNCTION

FAN XI-QING ZHANG DE-XUAN SHEN SAN-GUO

(Department of Physics, Zhengzhou University)

ABSTRACT

Numerical results of A_1 , T_2 symmetric sp^3 bonded deep level wave function in Si are calculated in the third neighbors TB frame work, and compared with the existing TB calculations. The influence of different band structure approach on the wave function is given quantitatively.