

非晶 Si 和非晶 Si 基合金半导体的 g 因子计算

于 工 陈光华 苏玉成 张仿清

兰州大学物理系电子材料研究所,兰州,730001

1989 年 11 月 24 日收到

本文采用改进的 CNDO/2 (Semi Empirical Hartree-Fock of Complete Neglect of Differential Overlap) 分子轨道方法计算了非晶 Si 和非晶 Si 基合金半导体的顺磁共振朗德劈裂因数(g 值),讨论了晶格弛豫对 g 值的影响. 计算结果与实验符合.

PACC: 7125J;7280N;7630

一、引 言

在过去的几年中,人们应用电子自旋共振 (ESR) 技术对非晶态 Si 基合金薄膜的电子结构、掺杂和缺陷态方面做了大量的研究,给出了许多有重要意义的实验结果,使人们对非晶 Si 基合金的物理特性有了深入的认识^[1]. 人们通过 ESR 吸收谱中的自旋密度 (N_s), g 值,峰-峰宽度 (ΔH_{pp}) 和吸收峰的形状,可以获得有关非晶态半导体中掺杂和缺陷态的类型、密度分布、电子状态及组份关系等信息,从而探明非晶 Si 基合金的微观结构机制. 因此, ESR 技术已成为目前研究非晶态半导体电学结构的重要手段之一.

从实验可知,非晶态半导体的 ESR 谱是比较复杂的,往往存在多个大小不同、形状各异的吸收峰,使人们难以辨认. 分析这些 ESR 谱的一个重要物理量就是 g 因数. g 因数是物质电子能态结构的客观反映,是沟通微观理论与宏观测试结果的一座桥梁,所以对 g 因数的研究成为研究缺陷态的微观机制以致深入了解非晶态半导体结构性能的一项重要工作.

1963 年, Stone^[2] 由 Dirac 方程出发,考虑规范不变性的要求,推导出计算分子系统 g 因数的普遍表达式,为计算分子团的 g 值奠定了理论基础. 1964 年 Watkins 和 Corbett^[3], 1973 年 Lee 和 Corbett^[4] 对晶态 Si 中与缺陷中心有关的 g 值做了半定量的估算. 由于非晶材料 g 因数理论计算的复杂性,直到 80 年代初,随着计算机技术的进步,非晶态半导体 g 因数定量计算工作才得到较快的发展. 1981 年 Ishi 等人^[5] 用扩展的 Huckel 理论计算分子轨道系数,得到了 a-Si, a-C 和 a-Ge 的 g 值的初步结果. 后来他们又用该法计算了 a-Si_{1-x}C_x:H 和 a-Ge_{1-x}C_x:H 的 g 值^[6].

如上所述, g 因数的理论计算是一个棘手的工作,计算结果依赖于多种因素,如原子团的选取、矩阵元的计算、采用那种分子轨道近似及对激发态如何考虑等等. 直至目前,

究竟怎样计算 g 值更好尚无定论。

本文在借鉴前述工作的基础上,对各种矩阵元做了合理的归类和取舍,用改进的 CNDO/2 分子轨道方法,对选定的含悬挂键的原子团模型做了计算。结果表明, a-Si:H, a-Si_{1-x}C_x:H 和 a-Si_{1-x}N_x:H 的理论 g 值与实验符合较好。还对晶格弛豫效应和 a-Si:H 中的掺杂也做了相应的计算。有关掺杂的结果将另文发表。

二、计算方法

从 Stone^[2] 的 g 值公式出发

$$g_{ij} = 2.0023\delta_{ij} + 2 \sum_{\substack{N \\ (N \neq M)}} \frac{1}{E_M - E_N} \sum_K \langle \phi_M | \hat{l}_i^{(K)} | \phi_N \rangle \langle \phi_N | \zeta_K \hat{l}_j^{(K)} | \phi_M \rangle, \quad (1)$$

式中 ϕ_N 为全满或全空的分子轨道; ϕ_M 为含未偶电子(即悬键)的分子轨道; $\hat{l}_i^{(K)}$ 为以 K 原子为参考点的电子轨道角动量的第 i 分量, $i = x, y, z$; E_M 和 E_N 分别为 ϕ_M 和 ϕ_N 态的本征值; $\zeta_K = \zeta_K(r)$ 为原子 K 处电子的自旋-轨道耦合系数。考虑到 ζ_K 随距离很快衰减 ($\sim 1/r^3$), 因而(1)式中含 ζ_K 的矩阵元可近似写为

$$\langle \phi_N | \zeta_K \hat{l}_i^{(K)} | \phi_M \rangle = \zeta_K \langle \phi_N^{(K)} | \hat{l}_i^{(K)} | \phi_M^{(K)} \rangle. \quad (2)$$

按照分子轨道理论,分子轨道可展为原子团中各原子的原子轨道的线性组合,

$$\phi_N = \sum_K \phi_N^{(K)}, \quad \phi_M = \sum_K \phi_M^{(K)}, \quad (3)$$

$$\phi_N^{(K)} = a_j^{(K,N)} \phi_j^{(K)}, \quad \phi_M^{(K)} = a_j^{(K,M)} \phi_j^{(K)}. \quad (4)$$

这里 $\phi_N^{(K)}$ 为 ϕ_N 在原子 K 上的分量; $\phi_j^{(K)}$ 为原子 K 的第 j 个原子轨道,如 $|3p_x\rangle, |3p_y\rangle$ 和 $|3p_z\rangle$; $a_j^{(K,N)}$ 为对应的分子轨道系数。(4)式中采用了爱因斯坦求和约定(下同)。各原子轨道满足

$$\langle \phi_i^{(K)} | \phi_k^{(K')} \rangle = \delta_{ik}; \quad \langle \phi_i^{(K)} | \phi_k^{(K'')} \rangle = S_{ik}^{K'K''}, \quad (5)$$

式中 $S_{ik}^{K'K''}$ 为原子轨道交迭积分。

(2),(3),(4)式代入(1)式后,将得到各种形如 $\langle \phi_i^{(K')} | \hat{l}_i^{(K)} | \phi_k^{(K'')} \rangle$ 的矩阵元。它们可归四类:

1) $K = K' = K''$ 这时,根据

$$\hat{l}_i | p_j \rangle = i \varepsilon_{ijk} | p_k \rangle, \quad (6)$$

推知 $\langle \phi_M^{(K)} | \hat{l}_i^{(K)} | \phi_N^{(K)} \rangle = i a_k^{(K,M)} a_j^{(K,N)} \varepsilon_{ijk} \equiv B_i(K, K),$ (7)

式中 ε_{ijk} 为单位全反对称张量。

2) $K' = K'' \neq K$ 这时,利用

$$\mathbf{l}^{(K)} = \mathbf{l}^{(K')} + 1/\hbar \mathbf{r}_{KK'} \times \mathbf{p} \quad (8)$$

($\mathbf{r}_{KK'}$ 为从 K 核指向 K' 核的位矢, \mathbf{p} 为平移动量),再考虑宇称性^[2],可推知

$$\langle \phi_M^{(K')} | \hat{l}_i^{(K)} | \phi_N^{(K'')} \rangle = \langle \phi_M^{(K')} | \hat{l}_i^{(K')} | \phi_N^{(K'')} \rangle \equiv B_i(K', K''). \quad (9)$$

3) $K' = K \neq K''$ 和 $K' \neq K = K''$ 这时,由(5)式可推知

$$\langle \phi_M^{(K')} | \hat{l}_i^{(K)} | \phi_N^{(K'')} \rangle = i a_k^{(K',M)} a_j^{(K'',N)} \varepsilon_{ijk} S_{ik}^{K'K''} \equiv B_i(K', K''); \quad (10)$$

$$\langle \phi_M^{(K)} | \hat{I}_i^{(K)} | \phi_N^{(K')} \rangle = -i a_i^{(K,M)} a_i^{(K',N)} \epsilon_{ijk} \mathcal{S}_{kl}^{KK'} \equiv B_i(K, K'). \quad (11)$$

4) $K' \neq K \neq K''$ 这时, 可根据 Ishi 等人^[5]提出的近似式得

$$\begin{aligned} \langle \phi^{(A)} | \hat{I}_i^{(C)} | \phi^{(B)} \rangle &= \frac{1}{2} \{ \langle \phi^{(A)} | \hat{I}_i^{(A)} | \phi^{(B)} \rangle + \langle \phi^{(A)} | \hat{I}_i^{(B)} | \phi^{(B)} \rangle \} \\ &+ i\eta(\phi_A, \phi_B) \frac{\mathbf{r}_{CA} \times \mathbf{r}_{AB}}{d^2}, \end{aligned} \quad (12)$$

式中 d 为最近邻距离, $\eta(\phi_A, \phi_B)$ 为 Harrison 参数^[5]. 由此推知

$$\langle \phi_M^{(K')} | \hat{I}_i^{(K)} | \phi_N^{(K'')} \rangle = \frac{1}{2} \{ B_i(K, K') + B_i(K', K) \} + C_i(K, K', K''), \quad (13)$$

式中

$$C_i(K, K', K'') = i\eta(\phi_i^{(K')}, \phi_i^{(K'')}) a_i^{(K',M)} a_i^{(K'',N)} \left(\frac{\mathbf{r}_{KK'} \times \mathbf{r}_{K'K''}}{d^2} \right)_i. \quad (14)$$

这样, 全部矩阵元都可由原子团的几何参数和轨道参数表达出来. 经整理得

$$\begin{aligned} g_{ij} &= 2.0023\delta_{ij} + 2 \sum_{\substack{N \\ (N \neq M)}} \frac{1}{E_M - E_N} \sum_K \zeta_K B_i^*(K, K) \left\{ B_i(K, K) \right. \\ &+ \sum_{\substack{K' \\ (K' \neq K)}} \left[B_i(K', K') + 1.5B_i(K, K') + 1.5B_i(K', K) \right. \\ &+ \left. \left. \sum_{\substack{K'' \\ (K'' \neq K')}} C_i(K, K', K'') \right] \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

$$\text{最后, } \bar{g} = \frac{1}{3} (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}).$$

计算所需的分子轨道系数、原子轨道交迭积分以及能量本征值, 均由分子轨道方法得到. 在 IBM 微机上用改进的 CNDO/2 程序进行了大量的工作, 在 M-340 计算机上, 用 ab initio 的 GAUSS-80 程序也进行了计算.

三、结果与讨论

1. a-Si:H 的 g 因数的计算

a-Si:H 中最主要的缺陷态是 Si 的悬挂键 (Si^\ddagger), 它有一个未成对的电子处在无键态上, 对 ESR 有贡献. 因而, 未掺杂 a-Si:H 的 ESR 共振吸收峰是由 Si^\ddagger 中心决定的.

选用图 1 所示的 Si_4H , 原子团计算 Si^\ddagger 的 g 值. 图 1 中 Si(1) 就是 Si^\ddagger , 周围的 9 个 H 原子为饱和子. 其结构仍为理想金刚石结构: Si—Si 键长 $d = 2.35 \text{ \AA}$; Si—H 键长 $d = 2.35 \text{ \AA}$; 键角 $\theta = 109^\circ 28'$. 选取自旋-轨道耦合系数 $\zeta_K = \zeta_{\text{Si}} = 0.024 \text{ eV}$ (Ishi 等人取 $\zeta_{\text{Si}} = 0.019 \text{ eV}$; Watkins 等人取 $\zeta_{\text{Si}} = 0.030 \text{ eV}$).

计算得到 $\bar{g} = 2.00547 \approx 2.0055$, 而实验值^[1]亦为 2.0055, 两者完全符合.

另外, 还计算了 Si^\ddagger 发生晶格弛豫时 g 值的变化. 令图 1 中 Si(1) 原子分别垂直下移

0.1, 0.2, 0.3 和 0.4 Å, 其它原子保持不动, 这时, 键长逐渐减小, 键角逐渐增大. 计算出相应的 g 值示于图 2 中. 由图 2 看到, 随着 Si(1) 原子下移, g 值几乎是线性下降, 但下降十分缓慢. 由此表明, 在计算非晶态半导体的 g 值时, 沿用同类晶态

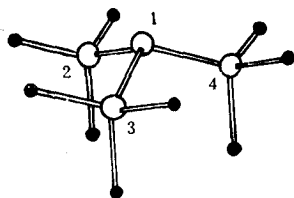


图 1 Si_4H_4 原子团的结构 ○ 为 Si 原子; ● 为 H 原子

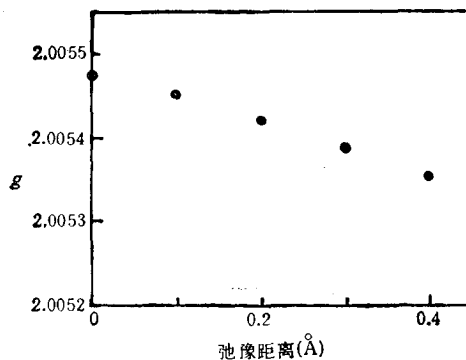


图 2 g 值随 Si(1) 原子弛豫距离的变化

半导体的键长和键角, 误差并不大.

2. $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ g 因数的计算

用 C 原子陆续取代图 1 中的 Si(2), Si(3), Si(4) 直至 Si(1), 则得 Si_3CH_3 , $\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_2$, SiC_3H_3 和 C_4H_4 原子团, 用它们模拟 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 随 C 原子含量 x 的变化情况. 计算中, 取 Si—C 键长为 1.84 Å; C—C 键长为 1.54 Å^[8]; C 的自旋-轨道耦合系数 $\zeta_{\text{C}} = 0.004$; 计算结果见图 3.

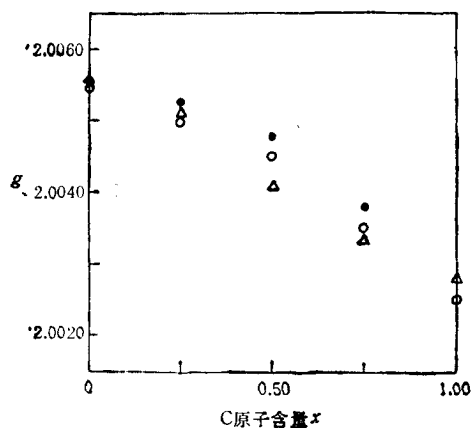


图 3 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 的 g 值随 N 原子含量 x 的变化
● 为计算值 ($d = 1.95 \text{ \AA}$); ○ 为计算值 ($d = 1.85 \text{ \AA}$); △ 为实验值 (G.D)

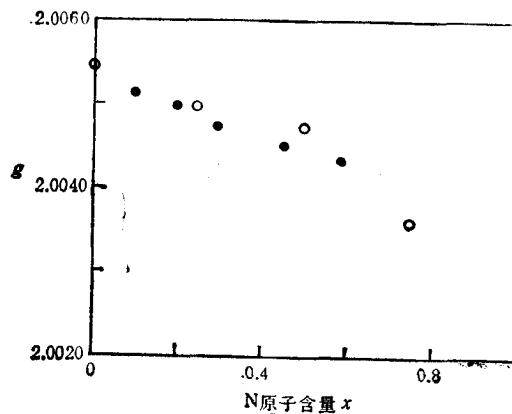


图 4 $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ 的 g 因数随 N 原子含量 x 的变化
● 为实验值; ○ 为计算值

另外, 取 Si—C 键长为 $\frac{1}{2}(d_{\text{Si-Si}} + d_{\text{C-C}}) = 1.945 \text{ \AA}$, 也做了计算, 连同实验值^[7]一起示于图 3 中. 由图 3 看到, 随 C 原子含量的增加, g 值不断下降. 理论与实验值符合较好. g 因数随 C 原子含量增加而减小的原因是 C 原子的电负性大于 Si 原子, C 原子的掺入使分子轨道的能隙增大. 由(1)式知, 分母增大导致 g 值变小.

3. $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ g 因数的计算

分别将图 1 中的 Si(2), Si(3) 和 Si(4) 用三配位的 N 原子取代, 得到 Si_3NH_3 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{H}_2$ 和 SiN_3H_3 原子团, 以模拟 $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$. 取 Si—N 键长为 1.74 \AA ^[8], N 原子的 H 饱和子之间的夹角为 95° , 计算结果示于图 4 中.

图 4 中还给出 Shimizu 等人的实验结果^[9], 可以看到, 理论值与实验值比较符合. g 因数随 N 原子含量的增加亦呈下降规律, 其原因与 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 相同.

通过计算, 可以认为对 g 值贡献最大的项是能隙附近的那些分子轨道, 它们的位置和分布极其重要. 这正是 Watkins 等人采用简单的三轨道模型^[3] 就能获得较满意的估算结果的原因. 另外, 采用理论上更为严格的从头算分子轨道方法, 改进似乎并不明显. 原因在于对 g 值起决定作用的不是众多的内层轨道, 而是外层未偶轨道及其上、下邻近的轨道.

从计算方法讲, Stone^[2] 的 g 值公式虽然已涉及到二级微扰的等效自旋哈密顿, 但仍然只是考虑了单电子跃迁的总贡献. 实际上, 相距较远的轨道之间的跃迁几率是极小的, 可不予考虑, 而价带电子的多形式跃迁和多体关联效应则可能起更大的作用^[10-12]. 所以, 非晶态半导体 g 因数的计算方法尚有待进一步改进.

[1] M. Stutzmann, D. K. Bigelsen and R. A. Street, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 5666.

[2] A. J. Stone, *Proc. Roy. Soc., London A.* **271**(1963), 424.

[3] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **A134**(1964), 1359.

[4] Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 2810.

[5] N. Ishi, M. Kumeda and T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**(1981), L673.

[6] N. Ishi, M. Kumeda and T. Shimizu, *Solid State Commun.*, **41**(1982), 143.

[7] T. Shimizu, M. Kumeda and Y. Kiriya, *Solid State Commun.*, **37**(1981), 699.

[8] 廖沐真、吴国是、刘洪霖, 量子化学从头计算方法, 清华大学出版社, (1984), 176 页.

[9] A. Morimoto, Y. Tsujimura, M. Kumeda and T. Shimizu, *Japn. J. Appl. Phys.*, **24**(1985), 1394.

[10] T. Shimizu, S. Oozora, A. Morimoto, M. Kumeda and N. Ishi, *Solar Energy Materials*, **8**(1982), 311.

[11] P. A. Fedders and A. E. Carlsson, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 8506.

[12] C. F. Lo, K. H. Johnson and D. Adlet, *J. Noncryst. Solids*, **103**(1988), 3.

CALCULATION FOR g -VALUES OF THE AMORPHOUS Si AND AMORPHOUS Si-BASED ALLOY SEMICONDUCTORS

YU GONG CHEN GUANG-HUA SU YU-CHENG
ZHANG FANG-QING

Research Institute of Electronic Materials, Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou, 730001

(Received 24 November 1989)

ABSTRACT

In this paper, the g -values of the ESR signals in amorphous Si and Si-based alloys have been calculated by using the improved CNDO/2 molecular orbital method. The effects of the structural relaxation on the g -values have been also discussed. The calculated results are in accord with the experiments.

PACC: 7125J; 7280N; 7630