第7卷 第4期 半 导 体 学 报 Vol. 7, No. 4
1986 年 7 月 CHINFSE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS July, 1986

Si:Cr 中的 E 能级的计算

王永良
(中国科学院半导体研究所)

1935 年 6 月 3 日收到

用非自洽的准带晶格场方法计算了 Si:Cr 中的 E 能级. 杂质的局域态波函数用单中心的类氢波函数展开. 在格林函数的计算中用大元胞模型使对布里渊区的求和大大简化. 硅中替代杂质 Cr 所产生的屏蔽微扰势用线性响应理论得到. 计算得到的 E 能级在带隙中的位置同自洽的同类计算的结果符合很好.

一、引 言

半导体中的杂质一直是半导体物理中研究的重要课题. 五十年代提出的有效质量理论对浅杂质性质的描述取得了很大的成功. 这类杂质的主要特点是: 1. 起主导作用的微扰势是长程库伦势. 2. 杂质能级离带边很近, 其性质主要由最近的带边决定. 3. 杂质波函数是扩展的.

与浅杂质相对应的另一类杂质——深杂质就要复杂得多. 几十年来虽然进行了大量的理论与实验的研究, 但迄今还不能说对深杂质的研究取得了满意的结果. 这类杂质有下面一些主要特征: 1. 起主导作用的微扰势是短程的局域势, 有明显的晶格弛豫. 2. 杂质能级一般离带边较远, 杂质波函数含有多带及布里渊区多点的波函数. 3. 杂质波函数比较局域.

半导体中的过渡族杂质是深能级杂质的一类, 对这类杂质的大量实验研究[1] 很少得出明确的结论. 其主要原因是由于实验上很难确定杂质在半导体中究竟是替位还是代位, 以及形成这两种结构的条件是什么. 另外杂质在半导体中的化学状态也是各种各样的: 有的形成杂质团, 有的同其它杂质形成络合物. 由于这些复杂情况, 使实验研究变得很困难.

在理论上提出了解决深能级杂质的各种方法[2], 其中最有效最精确的方法是缺陷格林函数法[3]. 这种方法充分利用了深杂质的微扰势的局域性, 使计算局限在一个可行的范围内. 这种方法在解决通常的 s-p 电子深杂质态时取得了一定的成功. 在这类深杂质中, 微扰势 $\Delta V(r)$ 的范围通常有一两个键长. 过渡族深杂质态由于其 d 轨道电子的特征, 微扰势的范围只有一个键长或更小, 使得通常的格林函数法变得不实用, 结果也不可靠. 为了克服通常的格林函数法的这种困难 Ulf Lindefelt 及 Alex Zunger[4] 提出了准带晶格场格林函数法. 这种方法的实质就是在能带计算中事先引入杂质 d 轨道构成的布洛赫和为基, 这些局域轨道构成的准带在晶体格林函数中更便于对局域杂质态的描述, 从而在小规模的计算中得到收敛的结果.

本文的目地就是将非自洽的准带格林函数法应用到 Si:Cr 中的 E 能级的计算中，并表明已能得到同自洽计算相似的结果.

下面首先介绍准带格林函数法的原理，然后介绍我们计算的细节及结果.

二、准带晶体场格林函数法

若杂质在晶体中引起的微扰势为 $\Delta V(r)$ 那么杂质问题的薛定格方程为:

$$[\mathrm{H}_0 + \Delta V(r)]\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \tag{2.1}$$

其中 $\phi_i(r)$ 为杂质波函数，ε_i 为相应的能量，无微扰哈密顿 H_0 满足的方程为:

$$\mathrm{H}_0\phi_i^0(k, r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla + V(r)\right]\phi_i^0(k, r) = \varepsilon_i^0(k)\phi_i^0(k, r) \tag{2.2}$$

杂质波函数 $\phi_i(r)$ 可用 H_0 的本征函数 $\phi_i^0(k, r)$ 展开为

$$\phi_i(r) = \sum_{j'=1}^{Mj}\sum_{k'}^{BZ} A_{ij'}(k')\phi_{j'}^0, (k', r) \tag{2.3}$$

对深杂质而言由于 $\phi_i(r)$ 及 $\phi_i^0(k, r)$ 差别太大，所以展开式 (2.3) 收敛很慢，对带号 j' 及布里渊区 (BZ) 的求和要取得很大才可能得到满意的结果. 这在实际上由于计算量太大而不可行. 一个替代的办法是在 (2.3) 式中用准带函数 $\phi_{j'}^{QB}(k', r)$ 取代 $\phi_i^0(k', r)$:

$$\phi_i(r) = \sum_{j'=1}^{Mj}\sum_{k'}^{BZ} A_{ij'}^{QB}(k')\phi_{j'}^{QB}(k', r) \tag{2.4}$$

准带函数满足下面的条件:

$$\langle\phi_{j'}^{QB}(k', r)|\mathrm{H}_0|\phi_j^{QB}(k, r)\rangle = \varepsilon_j^{QB}(k)\delta_{jj'}\delta_{kk'} \tag{2.5}$$

$$\int \phi_j^{QB*}(k, r)\phi_{j'}^{QB}(k', r)\,dr = \delta_{jj'}\delta_{kk'} \tag{2.6}$$

这些条件比满足 (2.2) 的条件要弱，而且 $\phi_j^{QB}(k, r)$ 的选取也不是唯一的. 这样我们就有可能事先在 $\phi_j^{QB}(k, r)$ 中引入便于描述局域态 $\phi_i(r)$ 的分量使 (2.4) 中的求和取少数项就能得到收敛的结果.

将 (2.4) 式代入 (2.1) 中并左乘以 $\phi_j^{QB}(k, r)$ 得到

$$\begin{aligned}\sum_{j'=1}^{Mj}\sum_{k'}^{BZ} A_{ij'}^{QB}(k')[&\langle\phi_j^{QB}(k, r)|\mathrm{H}_0|\phi_{j'}^{QB}(k', r)\rangle\\ &+\langle\phi_j^{QB}(k, r)|\Delta V(r)|\phi_{j'}^{QB}(k', r)\rangle\\ &-\varepsilon_i\langle\phi_j^{QB}(k, r)|\phi_{j'}^{QB}(k', r)\rangle] = 0\end{aligned}$$

利用条件 (2.5) 及 (2.6) 得到:

$$\begin{aligned}[\varepsilon_j^{QB}(k) - \varepsilon_i]A_{ij}^{QB}(k) + \sum_{j'=1}^{Mj}\sum_{k'}^{BZ} A_{ij'}^{QB}(k')&\langle\phi_j^{QB}(k, r)\\ \times|\Delta V(r)|\phi_{j'}^{QB}(k', r)\rangle &= 0\end{aligned}$$

再利用 (2.4) 得到:

$$[\varepsilon_j^{QB}(k) - \varepsilon_i]A_{ij}^{QB}(k) + \langle\phi_j^{QB}(k, r)|\Delta V(r)|\phi_i(r)\rangle = 0 \tag{2.7}$$

由微扰势的局域性我们有:

$$\Delta V(r) = \Delta V(r)\theta(r - R_c) \tag{2.8}$$

$\theta(r - R_c)$ 为阶梯函数，当 $r > R_c$ 时其值为零．在局域势有效的范围内可将杂质波函数展开为：

$$\theta(r - R_c)\phi_i(r) = \sum_a c_{ia} g_a(r) \tag{2.9}$$

其中 $g_a(r)$ 是一组以杂质为中心的单中心基，一般它们是非正交的，其重叠积分矩阵 S 的矩阵元为 $S_{ab} = \langle g_a | g_b \rangle$，将 (2.8)，(2.9) 代入 (2.7) 得：

$$A_{ij}^{QB}(k) = \sum_a \frac{\langle \phi_j^{QB}(k, r) | \Delta V(r) | g_a \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j^{QB}(k)} c_{ia} \tag{2.10}$$

从 (2.4) 及 (2.9) 有：

$$\sum_{j=1}^{M_j} \sum_{k}^{BZ} A_{ij}^{QB}(k)\theta(r - R_c)\phi_j^{QB}(k, r) = \sum_a c_{ia} g(r)$$

由此得：

$$c_{ia} = \sum_{j=1}^{M_j} \sum_{k}^{BZ} A_{ij}^{QB}(k) \sum_b (S^{-1})_{ab} \langle g_b | \theta(r - R_c) | \phi_j^{QB}(k, r) \rangle \tag{2.11}$$

将 (2.10) 左乘以 $\sum_b (S^{-1})_{a'b} \langle g_b | \theta(r - R_c) | \phi_j^{QB}(k, r) \rangle$ 并对 $j\,(j = 1, \cdots, M_i)$ 及 k $(k \in BZ)$ 求和利用 (2.9) 得

$$\sum_a \left[\delta_{a'a} - \sum_b (S^{-1})_{a'a} \times \sum_{j=1}^{M_j} \sum_{k}^{BZ} \frac{\langle g_b | \theta(r - R_c) | \phi_j^{QB}(k, r) \rangle \langle \phi_j^{QB}(k, r) | \Delta V | g_a \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j^{QB}(k)} \right] c_{ia} = 0 \tag{2.12}$$

为了计算上的方便，假定：

$$\langle \phi_j^{QB}(k, r) | \theta(r - R_c)\Delta V(r) | g_a \rangle = -\sum_{b''b'} \langle \phi_j^{QB}(k, r) | \theta(r - R_c) | g_{b''} \rangle (S^{-1})_{b''b'} \langle g_{b'} | \Delta V(r) | g_a \rangle \tag{2.13}$$

这样就得到与一般格林函数法类似的形式：

$$\sum_a \left[\delta_{aa'} - \sum_b \tilde{G}^0(\varepsilon_i)_{a'b} V_{ba} \right] c_{ia} = 0 \tag{2.14}$$

其中

$$\tilde{G}^0(\varepsilon_i)_{a'b} = \sum_{b'b''} (S^{-1})_{a'b'} G^0(\varepsilon_i)_{b'b''} (S^{-1})_{b''b} = (S^{-1} G^0(\varepsilon_i) S^{-1})_{a'b} \tag{2.15}$$

$$G^0(\varepsilon_i)_{ab} = -\sum_{j=1}^{M_j} \sum_{k}^{BZ} \frac{\langle g_a | Q(r - R_c) | \phi_j^{QB}(k, r) \rangle \langle \phi_j^{QB}(k, r) | Q(r - R_c) | g_b \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j^{QB}(k)} \tag{2.16}$$

$$V_{ab} = \langle g_a | \Delta V(r) | g_b \rangle \tag{2.17}$$

三、计算方法及结果

1. 准带的计算

前面我们已经提到过，准带函数要满足(2.5)及(2.6)．我们能够作到满足这两个条件的同时引入一些便于描述局域轨道的成分，使准带函数 $\phi_i^{QB}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 更适于对杂质态 $\phi_i(\boldsymbol{r})$ 的描述，也就是使展开式(2.4)中的项数尽可能地少．

为此，我们首先用经验赝势法求解理想硅晶体的薛定格方程．在平面波表象中为下面的形式[5]：

$$\det|\mathscr{H}_{\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{G}'}(\boldsymbol{k})-E(\boldsymbol{k})\delta_{\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{G}'}|=0 \tag{3.1}$$

其中

$$\mathscr{H}_{\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{G}'}=(\hbar^2/2m)(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})^2\delta_{\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{G}'}+V(|\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}'|)\cos[(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}')\cdot\boldsymbol{\tau}] \tag{3.2}$$

其中 $\boldsymbol{\tau}=\frac{a}{8}(1.1.1)$，$a$ 为晶格常数，$\boldsymbol{G}$ 为倒格矢、$\boldsymbol{k}$ 为布里渊区波矢．所用的赝矢参量见表1．(3.2)式为坐标原点在键心上的形式，对替代杂质进行计算时，须将坐标原点移到格点上，这时(3.2)式的赝势部分变为：

$$\frac{1}{2}V(|\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}'|)(1+e^{-i2(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}')\cdot\boldsymbol{\tau}}) \tag{3.3}$$

坐标原点的移动对本征值不会有影响，但波函数的形式会有所变化．我们用65个平面波来计算Si晶体主要对称点的20个带的能量．见表2

表 1 Si 能带计算中用到的势参量(单位为里德堡)及晶格常数

晶格常数	$V(\sqrt{3})$	$V(\sqrt{8})$	$V(\sqrt{11})$
5.43 Å	−0.2241	0.0551	0.0724

表 2 用65个平面波算出的Si能带的 L，T，X 点的20个带的能量(单位 eV)

对称点＼带号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
L	0.065	3.016	9.079	9.079	12.445	14.206	14.206	19.006	21.853	21.853
Γ	−2.333	10.351	10.351	10.351	13.643	13.643	13.643	14.545	18.043	18.043
X	0.446	3.808	7.47	7.47	11.338	12.078	20.646	20.646	21.264	22.993
对称点＼带号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
L	23.132	23.132	23.666	25.541	31.925	32.518	33.864	33.864	34.689	34.689
Γ	18.617	22.821	22.821	22.821	25.962	37.795	37.795	37.795	38.755	38.755
X	25.553	25.788	25.788	27.089	27.922	28.403	28.403	28.765	35.213	35.906

为了计算Si准带的能量，我们取65个平面波算出的Si能带中能量低的15个带的带波函数为基函数，另外五个基函数取由自由Cr原子的 d 轨道组成的布洛赫和：

$$x_i(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mu=1}^{N} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\mu} f_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\mu) \tag{3.4}$$

其中 $\boldsymbol{R}_\mu$ 为 Si 晶体的格矢．Cr 原子的 d 轨道表达为下面的形式：

$$f_i(\boldsymbol{r}) = \left(\sum_{j=1}^{5} N_j r^2 e^{-\alpha_j r^2}\right) Y_i(\hat{r}) \tag{3.5}$$

其中的角度部分可写为：

$$\begin{aligned}
Yd_{yz} &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2,1} - Y_{2,-1}) \\
Yd_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) \\
Yd_{xy} &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2,2} - Y_{2,-2}) \\
Yd_{[z^2-\frac{1}{2}(x^2-y^2)]} &= Y_{2,0} \\
Yd_{(x^2-y^2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,2} + Y_{2,-2})
\end{aligned} \tag{3.6}$$

其中前三个构成 T_d 群的 T_2 表示，后二个构成 E 表示．5 个 d 轨道角度部分都用球谐函数的形式来表示．(3.5) 式的径向部分是这样得到的：首先用 Herman-Skillman 法[6]求解自由原子 Cr 的径向方程，将求解到的 d 轨道函数用 5 个高斯函数进行单纯性拟合，所得到的系数 N_i 及 α_i 列于表 3．Cr 的 d 轨道径向函数见图 1．

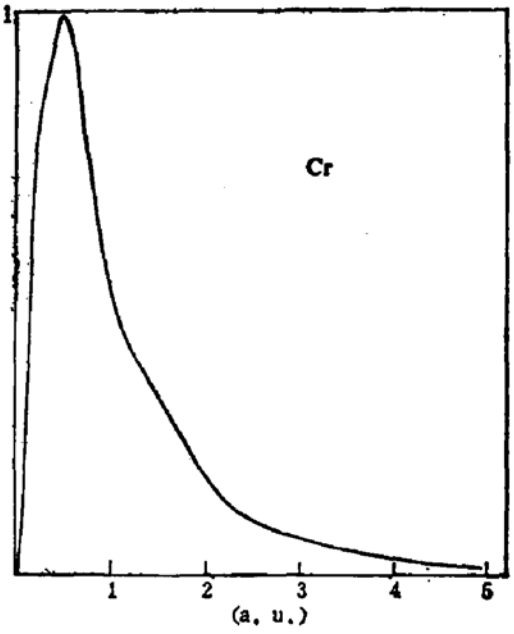

图 1　Cr 原子的 d 轨道径向函数

利用这样 20 个非正交基构成的准带波函数为：

$$\begin{aligned}
\phi_i^B(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) &= \sum_{i=1}^{M_b} b_{ii}\phi_i^{BS}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \\
&+ \sum_{i'}^{M_a} a_{ii'} x_i(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})
\end{aligned} \tag{3.7}$$

其中 M_b 为 15，M_a 为 5，$\phi_i^{BS}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 为平面波基表达的带波函数，$x_i(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 为 Cr 的 d 轨道构成的布洛赫和．由于准带波函数中有含有 d 轨道成分的 x_i，使其描述局域函数的能力大为加强．

利用展开式 (3.7) 求解移位后的 (3.2) 式，就可得到准带能量及波函数．由于基函数是非正交的，在解能带的久期方程时必须先进行正交化[7]，求解出的主要对称点的 20 个准带能量列于表 4．

将表 4 与表 2 的结果进行比较就可以发现表 4 中的头 15 个准带能量都略低于表 2 中的相应能量，但后 5 个准带能量则大大高于表 2 中的相应能量．这是由于局域 d 轨道有较高的动能所引起的，是很容易理解的．

表 3 Cr 的 d 轨道的拟合参数

	1	2	3	4	5
N_i	0.10526213×10^{-2}	0.37269979×10^{-1}	0.83824179	9.3676262	31.59533
α_i	0.51730618×10^{-1}	0.1929999	0.86415957	4.2523705	29.85563

表 4 含 Cr 的 d 轨道的 Si 的准带能量

对称点 \ 带号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
L	0.0612	3.012	9.069	9.069	12.434	14.196	14.196	18.997	21.837	21.837
Γ	−2.334	10.34	10.34	10.34	13.633	13.633	13.633	14.534	18.029	18.029
X	0.443	3.802	7.463	7.463	11.331	12.07	20.63	20.63	21.248	22.977

对称点 \ 带号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
L	23.116	23.116	23.65	25.525	31.904	49.259	49.259	54.412	57.736	57.736
Γ	18.608	22.808	22.808	22.808	25.949	47.929	47.929	47.929	53.935	53.935
X	25.535	25.77	25.77	27.072	27.905	46.687	54.329	57.81	57.81	61.063

2. 格林函数的计算

由 (2.16) 式格林函数的形式，我们可以看出：为了计算格林函数，除了计算准带函数外，需要给出 g_i 的形式，还要对布里渊区求和.

首先决定 g_i 的形式. 由于过渡族杂质势的高度局域性，势的主要部分局限在一个键长的范围内[10]，对这样局域的势产生的局域波函数一般采用类氢函数来描述. 由于我们感兴趣的是 T_d 群的 E 对称态，能给出这种对称特性的类氢函数只有 l 为 2 及 4 函数. 类氢函数的径向部分的形式为:

$$F_{nl}(|\boldsymbol{r}|)=\left[\alpha^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2}(\alpha r)^l \times e^{-\alpha r/2}L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r) \tag{3.8}$$

其中 $\alpha=2Z^*/n$，Z^* 为有效电荷，取为 10.

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x)=\sum_{\nu=0}^{n-l-1}\frac{(-1)^{\nu+1}[(n+l)!]^2x^\nu}{(n-l-1-\nu)!(2l+1+\nu)!\nu!}$$

为缔合拉盖尔多项式.

$l=2$ 的类氢函数，取 $n=3\sim12$ 十个函数，而 $l=4$，取 $n=5\sim12$ 八个函数. 由于它们都有二个角度分量 (E 对称)、共有 36 个函数.

$d(l=2)$ 函数的 E 对称角度部分为:

$$E_g^d=d_{3z^2-r^2}=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{3z^2-r^2}{r^2}=Y_{2,0}$$

$$E_\varepsilon^\gamma = d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,2}+Y_{2,-2}) \tag{3.9}$$

$G(l=4)$ 函数的 E 对称角度部分为：

$$E_\theta^\gamma = \sqrt{\frac{5}{12\pi}}\frac{3}{4}\left[\frac{3z^4+14x^2y^2-4x^2z^2-4y^2z^2}{r^4}-1\right]$$

$$= -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{3}}Y_{4,0}-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{6}}(Y_{4,4}+Y_{4,-4})$$

$$E_\varepsilon^\gamma = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\frac{1}{r^4}[x^4-y^4-6(x^2-y^2)z^2]$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{4,2}+Y_{4,-2}) \tag{3.10}$$

在格林函数的计算中除了对各带 (M_i) 求和外，还有对布里渊区各 $\boldsymbol{k}$ 点的求和。由于我们考虑的是有局域势及局域波函数的深杂质问题，可取一个包含有全部杂质波函数的大元胞[9]作周期性重复。这种大元胞内包含有有限数目的小元胞，对布里渊区的 $\boldsymbol{k}$ 点求和就局限在几个有限点上。(2.16) 的格林函数形式就可写成：

$$G^0(\varepsilon)_{ab} = \delta_{\lambda\lambda'}\delta_{\mu\mu'}\frac{N_\omega}{N_\Omega}\frac{g}{d_\lambda}\sum_\nu\frac{1}{n_\nu}$$

$$\times\sum_j\sum_{r=1}^{M}\sum_{\mu=1}^{d_\lambda}\frac{\langle g_a|Q(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_c)|\phi_j^{QB}(\beta_r\boldsymbol{k}_\nu\boldsymbol{r})\rangle\langle\phi_j^{QB}(\beta_r\boldsymbol{k}_\nu,\boldsymbol{r})|Q(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_c)|g_b\rangle}{\varepsilon-\varepsilon_j^{QB}(\boldsymbol{k}_\nu)} \tag{3.11}$$

其中 λ 为基函数 g_a 所属的对称表示的记号，d_λ 为表示的维数，μ 为表示基函数的序号，N_ω 为小元胞内的原子数，N_Ω 为大元胞的原子数，$M=h/g$，h 为晶体倒空间点群的对称操作数，g 为晶体点群的对称操作数，$n_\nu=h/m_\nu$，m_ν 为波矢群内的不同波矢数。β_r 为能产生波矢群的所有不同波矢的晶体点群操作。

对于 Si:Cr 的计算，取 $N_\Omega=250$，波矢 $\boldsymbol{k}_\nu$ 的选取由下面的公式确定[10]：

$$\boldsymbol{k}_\nu = \frac{n_1}{N}\boldsymbol{b}_1+\frac{n_2}{N}\boldsymbol{b}_2+\frac{n_3}{N}\boldsymbol{b}_3 \tag{3.12}$$

当 $N_\Omega=250$，$N=5$，$-\frac{N}{2}<n_1,n_2,n_3\leqslant\frac{N}{2}$

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\bar{1},1,1)$$

$$\boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,\bar{1},1) \tag{3.13}$$

$$\boldsymbol{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,\bar{1})$$

为倒格基矢，a 为晶格常数。

3. 屏蔽微扰势及 E 能级的计算

为了计算 Si:Cr 中 Cr 引起的屏蔽微扰势，首先需计算 Si 及 Cr 的原子赝势，然后由

赝势之差来计算屏蔽微扰势。

计算原子赝势的方法一般用 D. R. Hamann, M. Schlüter、C. Chiang 的保持归一化的方法[11]。这种方法从 Herman-Skillman[6] 的原子计算结果：自洽原子势 $V(r)$ 及价电子波函数 $u_l(r)$（已乘以 r）出发、构成角动量为 l 的价电子的赝势：

$$V_{1l}^{PS}(r) = \left[1 - f\left(\frac{r}{r_{cl}}\right)\right] V(r) + c_l f\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \tag{3.14}$$

其中

$$f(x) = \exp(-x^4)$$

r_{cl} 约等于 $u_l(r)$ 最外面的峰值所在处的 r_{ml}，当 $r > r_{cl}$ 时 $V_{1l}^{PS}(r)$ 收敛于 $V(r)$，当 $r \to 0$ 时，则收敛于 c_l。

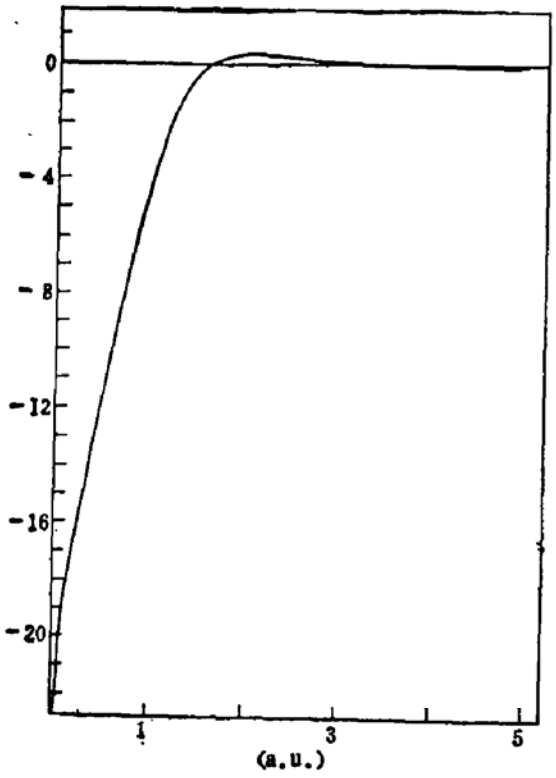

图 2 Cr 在 Si 中的屏蔽赝势

c_l 作为可调参数，调整得使以 V_{1l}^{PS} 为势的径向薛定格方程的无节点解 w_{1l} 的本征值 ε_{1l} 等于相应的原子本征值 ε_l。

当 $r > r_{cl}$ 时，$w_{1l}(r)$ 与 $u_l(r)$ 相差一因子 r_l

$$r_c w_{1l}(r) = u_l(r),\ r > r_{cl}$$

修正的赝波函数可以写成：

$$w_{2l}(r) = re[w_{1l}(r) + \delta_l g_l(r/r_{cl})] \tag{3.15}$$

$$g_l(x) = x^{l+1}\exp(-x^4)$$

δ_l 由归一化条件来定：

$$r_l^2 \int_0^\infty [w_{1l}(r) + \delta_l g_l(r/r_{cl})]^2 dr = 1 \tag{3.16}$$

再用赝波函数 w_{2l} 及本征值 ε_l 由薛定格方程反推出最终的赝势 V_{1l}^{PS}。为了得到离子实的赝势，还要从中减去价电子赝电荷密度产生的库仑势及交换势，其结果就是离子实的赝势 $V_{\text{ion},l}^{PS}$。

没有屏蔽的微扰势由离子实的势差决定：

$$\Delta V_{\text{ion}}^l = V_{\text{Cr},l}^{PS} - V_{\text{Si},l}^{PS} \tag{3.17}$$

屏蔽后的微扰势在 Fourier 表象中为：

$$\Delta V^l(k) = \Delta V_{\text{ion}}^l(k)/\varepsilon(k) \tag{3.18}$$

其中 $\Delta V^l(k)$ 及 $\Delta V_{\text{ion}}^l(k)$ 为 $\Delta V^l(r)$ 及 $\Delta V_{\text{ion}}^l(r)$ 的 Fourier 分量，$\varepsilon(k)$ 为与波矢有关的介电函数。这里采用 R. Resta[12] 的对角介电函数：

$$\varepsilon(k) = \frac{q^2 + k^2}{[q^2/\varepsilon(0)]\sin kR/kR + k^2} \tag{3.19}$$

式中用原子单位

$$q = (4k_F/\pi)^{1/2}$$

k_F 为同密度的自由电子气的费米波矢，$\varepsilon(0)$ 为静介电常数，R 由下面的方程决定：

$$\sinh qR/qR = \varepsilon(0)$$

对于 Si 有：

$$q = 1.1 \quad \varepsilon(0) = 11.94 \quad R = 4.28$$

对于 Si:Cr 中的 E 能级，得到的 $\Delta V^2(r)$ 如图 2 所示.

由图 2 可以看出屏蔽微扰势是很局域的，在一个键长的范围内 (4.44 av) 已经基本消失. 这说明我们用单中心的局域类氢函数来描述过渡族深能级是正确的.

为了求解 Si:Cr 系统中 E 能级的位置，我们须求解下面的方程：

$$I - \tilde{G}^{\circ}(\varepsilon_i)\, V = 0 \qquad (3.20)$$

式中各量的含义由式 (2.13)—(2.16) 可以知道，这是一矩阵方程，V 为 Cr 在 Si 中的屏蔽微扰势在局域类氢函数间的矩阵元. 满足这一方程的能量 ε_i 就是 Si:Cr 中的局域态. 求解这一方程，在 Si 的带隙中价带顶之上 0.2067 eV 处有一局域能级，它的对称性为 E，波函数是纯 d 电子性的. 这与自洽的同类计算的结果[8] 0.22 eV 相比略小一些，其原因是我们的能带计算中的带隙也比通常的计算的带隙略小一些.

作者感谢黄昆先生的建议与指导.

参　考　文　献

[1] J. W. Chen, A. G. Milnes, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 10 157(1980).
[2] S. T. Pantelides, *Rev. Mod. Phys.*, 50, 797(1978).
[3] G. A. Baraff, M. Schlüter, *Phys. Rev.*, B19, 4965(1979).
[4] Ulf, Lindefelt, Alex Zunger, *Phys. Rev.*, B26, 846(1982).
[5] J. R. Chelikowcky, M. L. Chen, *Phys. Rev.*, B10, 5059(1974)
[6] F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations.
[7] 王永良，顾宗权，半导体学报，4，574(1983).
[8] Alex Zunger, U. Lindefelt, *Phys. Rev.*, B27, 1191(1983).
[9] U. Lindefelt, *J. Phys. C.* 11, 3651(1978).
[10] U. Lindefelt, *J. Phys. C*, 12, L419(1979).
[11] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 895(1978)
[12] R. Resta, *Phys. Rev.*, B16, 2717(1977).

E-Level in Si:Cr

Wang Yongliang

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The E-Level of Si:Cr is calculated by the non-selfconsistent quasiband crystal-field (QBCF) method. The wave functions of the localized defect states are expanded in one-conter hydrogen-like orbitals. In the calculation of Green's function, by using the supercell model the summations over Brillouin zone are greatly simplified. The screened perturbation potentials produced by the substitutional impurities in silicon are obtained by use of the linear response theory. The E-level in the gap we obtained is comparable with the results of self-consistent calculations.