

半经验 CNDO 自治场分子轨道法 在共价半导体研究中的应用

吴汲安

(中国科学院半导体研究所)

1984年8月23日收到

对模拟共价半导体晶体的集团作了半经验 CNDO (全略微分交迭) 自治计算。我们发现, 为了使结果能合理地描述晶体的性质, 除了需要恰当地选取集团边界原子外, CNDO 计算中所用的原子成键参数必须加以重新确定。

一、引言

研究半导体表面、界面、空位、杂质和非晶态半导体中一些有趣的问题, 如原子的几何排列、电荷分布和局域电子态等在科学和技术应用上都有重要意义, 因而一直受到人们的重视。实验上已做了大量研究工作。理论上, 若把建立在晶体具有平移对称性基础上的传统的能带理论用来处理这些对称性受到破坏的体系时, 必须引进一些修正, 计算比较繁复, 所得到的结果有时也不甚理想。

用恰当的集团模型模拟完整的或带缺陷的固体或固体表面, 然后借助于量子化学中的理论方法, 对集团进行分子轨道计算来研究物理和化学现象, 是值得重视的另一条理论研究途径。Snyder 和 Wasserman^[1] 以及 Bagus 等^[2] 用全电子 ab initio 方法、Redondo 等^[3] 用全价电子 ab initio 和 GVB 法、张开明和叶令^[4] 用 EH 法, Verwoerd 和 Kok^[5] 用 MINDO/3 法研究了硅和金刚石表面或一些原子在硅表面上化学吸附的性质。Watkins 和 Messmer^[6]、Larkins^[7] 以及陆栋和陆奋^[8] 利用 EH 法、Cartling 等^[9] 以及 Hemstreet^[10] 用 Xα-Sw 法研究了硅中深能级杂质态。Johnson 等^[11] 用 Xα-Sw 法研究了 a-Si:H 的电子结构。

集团模型确定后, 采用不同的计算方法所需要的计算工作量和所得结果的精度差别颇大。ab initio 法虽然在理论上比较严谨, 所引近似的物理意义也很明确, 但是计算量极大。由于忽略了关联能, 所得结果有时也不太满意。EH 法具有计算量小且往往能得到合理的定性结果的优越性, 但是它一般不是自治的。MINDO/3 法在讨论 Si(111) 表面的弛豫和再构时, 对饱和集团边界的氢原子要作小心的处理。Xα-Sw 法具有计算是自治的而计算量又比 ab initio 法的计算量小得多等优点, 但是有时不适于由能量曲线极值位置来确定集团的几何。因此, 寻找一种适宜的量子化学理论方法来计算模拟完整的和带缺陷的半导体晶体或半导体表面的集团, 使得计算量既不太大而又能获得自治而合理的结果, 是一个值得探索的问题。

Pople 等建立的 CNDO 法^[12]是一种计算量不大而又是自治的分子轨道理论，它已被广泛地用于无机和有机分子以及金属原子簇的电子结构研究中。一些金属表面上的化学吸附问题也可用它来处理^[13]。但是，很少见到用它来研究半导体性质。用集团模型研究带缺陷的固体或固体表面，就需要把计算结果与模拟完整固体集团的计算结果相比较。因此，首先应该使集团模型的计算结果能合理地描写完整固体。我们用集团模型 Si_4H_{12} 或 $\text{Si}_4\text{Si}'_{12}$ (H 是氢原子， Si' 指虚拟的硅原子) 模拟完整硅晶体，然后作通常的 CNDO/2 计算，用所得结果去描写晶体的性质与实验结果差别太大。对于带边界的集团，我们建议重新确定成键参数。由此所得的计算结果有很大改善，它能较好地描写硅晶体的一些性质。

用完全相同的途径研究金刚石和锗晶体，计算结果表明，这种方案至少对研究 IV 族共价半导体具有普遍意义。

二、计算方法

1. 集团模型

用 X_4Y_{12} 集团模型模拟共价半导体硅、金刚石和锗晶体， X 表示半导体原子， Y 是集团边界原子，采用氢原子或相当于半导体原子的虚拟原子(它是类氢原子，包含一个 sp^3 杂化轨道)。键角保持真实晶体相应的值。当采用氢原子时，它到近邻半导体原子的键长取

$$d_{\text{H-Si}} = 1.480 \text{ \AA}$$

$$d_{\text{H-C}} = 1.102 \text{ \AA}$$

$$d_{\text{H-Ge}} = 1.544 \text{ \AA}$$

它们是 SiH_4 、 CH_4 和 GeH_4 分子中键长 $d_{\text{H-Si}}$ 、 $d_{\text{H-C}}$ 、 $d_{\text{H-Ge}}$ 的实验测量值。当采用虚拟的半导体原子时，键长取得和中心半导体原子到它的最近邻原子的间距相一致。

容易看出，若去掉中心的半导体原子 X ，集团模型 X_4Y_{12} 可用于研究半导体中的空位。当中心半导体原子 X 被杂质原子 I 所取代，集团模型 IX_4Y_{12} 就可用来研究半导体中取代杂质态。若把一个子集团 XY_3 从 X_4Y_{12} 中分离开，存下部分 X_4Y ，可用作半导体(111)表面性质的研究。要讨论(111)面上化学吸附，只需把吸附的原子加在集团 X_4Y 上。

2. 半经验 CNDO 近似分子轨道法

在 CNDO 方法中，Hartree-Fock-Roothaan 方程为：

$$\sum_l (F_{kl} - \varepsilon_p \delta_{kl}) C_l^p = 0. \quad (\text{对每个 } k). \quad (1)$$

ε_p 是分子轨道 p 的本征能量， C_l^p 是 p 轨道波函数系数， F_{kl} 是 Fock 矩阵元，它可写成

$$F_{kk} = H_{kk} + \sum_m P_{mm} \Gamma_{km} - \frac{1}{2} P_{kk} \Gamma_{kk}, \quad (2)$$

$$F_{kl} = H_{kl} - \frac{1}{2} P_{kl} \Gamma_{kl}. \quad (3)$$

式中 H_{kk} 、 H_{kl} 、 P_{mm} 、 P_{kl} 、 Γ_{kk} 、 Γ_{kl} 和 Γ_{km} 的意义可以参看 Pople 和 Beveridge 的专著^[12]。单电子哈密顿矩阵对角元 H_{kk} 又写成

$$H_{kk} = U_{kk}^A + \sum_{B \neq A} V_{kk}^B. \quad (4)$$

其中

$$U_{kk}^A = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \int \phi_k^*(i) \nabla_i^2 \phi_k(i) d\tau_i - Z_A^* \int \frac{\phi_k^*(i) \phi_k(i)}{r_{Ai}} d\tau_i, \quad (5)$$

$$V_{kk}^B = -Z_B^* \int \frac{\phi_k^*(i) \phi_k(i)}{r_{Bi}} d\tau_i. \quad (6)$$

U_{kk}^A 是原子轨道为 $\phi_k(i)$ 的电子的动能和与原子轨道 $\phi_k(i)$ 所属的核 A 互相吸引势能之和, V_{kk}^B 是与其它核 B 的互相吸引势能, Z_A^* 和 Z_B^* 是原子 A 和 B 的有效核电荷。体系的总能量

$$E = \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A^* Z_B^*}{r_{AB}} + \sum_k \sum_l P_{kl} \frac{H_{kl} + F_{kl}}{2}. \quad (7)$$

本文采用半经验 CNDO 自治分子轨道法, 并不真正计算上面出现的所有量值 Γ_{kk} 、 Γ_{km} 、 Γ_{kl} 、 U_{kk}^A 、 V_{kk}^B 和 H_{kl} , 而是把其中大部分量采用参数来处理, 对它们建立简化的计算方法计算或从实验值估计。考虑到坐标旋转不变性, 采用类似 Pople-Segal 提出的 CNDO/2 方案^[12]

$$U_{kk}^A = -\frac{1}{2} (I_k + A_k) - \left(Z_A^* - \frac{1}{2} \right) \Gamma_{AA}, \quad (8)$$

$$V_{kk}^B = -Z_B^* \Gamma_{AB}, \quad (9)$$

$$H_{kl} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) s_{kl}. \quad (10)$$

其中 Γ_{AA} 和 Γ_{AB} 是用 A、B 原子的 s -型价轨道函数计算的双电子积分

$$\Gamma_{AA} = (s_A s_A | s_A s_A), \quad (11)$$

$$\Gamma_{AB} = (s_A s_A | s_B s_B). \quad (12)$$

s_{kl} 是交迭积分矩阵元, I_k 和 A_k 分别是 k 轨道电子的电离势和亲和势, β_A^0 和 β_B^0 分别是原子 A 和 B 的成键参数。为了使原来用于研究分子体系的 CNDO 方法适合于现在通过计算带一定边界的集团来描写共价半导体的性质, 需要重新确定成键参数。下节将具体说明计算中各参数的确定方法。

3. CNDO/2 参数的确定

在分子的计算中, 通常用 Pople-Segal 的 CNDO 参数^[12]。我们用这套参数对集团 X₁₂Y₁₂ 作 CNDO/2 计算, 所得结果不能合理地描写半导体晶体的性质(结果见下节)。通常的 CNDO/2 中原子成键参数 β^0 是使双原子分子的 CNDO/2 计算结果与精确的 ab initio 计算结果最佳相符来确定的。由于集团是一个用来描写晶体性质的带有一定边界的虚拟的大分子, 因此, 我们建议当把 CNDO 法用于研究共价半导体时, 在合理地选取集团模型的边界原子同时, 由比较集团的计算结果和半导体性质的实验结果使其最佳相符作为

确定成键参数 β^0 的依据。

集团边界上虚拟原子的成键参数取与相应晶体原子的成键参数一致。由于 s 价轨道电子和 p 价轨道电子的电负性参数是不同的，虚拟原子包含一个 sp^3 杂化轨道（虚拟硅原子是 $3s3p^3$ ，虚拟金刚石和锗原子分别是 $2s2p^3$ 和 $4s4p^3$ ），因此它的电负性参数建议由下式确定：

$$\frac{1}{4} \left[\frac{1}{2} (I_s + A_s) \right] + \frac{3}{4} \left[\frac{1}{2} (I_p + A_p) \right]. \quad (13)$$

三、计算结果和讨论

1. 硅

用上节提出的方案，确定出硅原子成键参数 $\beta_{Si}^0 = -6.1\text{eV}$ 。

表 1 列出硅晶体性质的计算结果和实验测量值。除了能隙的计算值过大，其它一些物理量如最近邻原子间距、价带宽度等，都与实验结果相符甚好。中心原子的价电子由硅原子状态的 $3s^2 p^2$ 变成 $3^{1.26} p^{2.72}$ （有 0.02 个电子电荷转移走），基本反映了硅晶体的价电子轨道 sp^3 杂化。由 Mulliken 集居数分析得到的电荷分布可以看出，集团的原子间电荷转移不大，这也是共价晶体所要求的。由此也证明了集团模型中边界原子的电负性参数按 (13) 式确定是恰当的。表 1 中电荷分布三个数依次是中心硅原子、近邻硅原子和边界原子上的净电荷。

表 1 硅晶体的性质

	本文计算值	用通常 CNDO/2 参数计算值	实验值
最近邻原子间距 (Å)	2.35	2.33	2.35
价带宽度 (eV)	12.96	19.69	12.5
能隙 (eV)	6.60	16.43	1.12
轨道杂化分析	$3^{1.26} p^{2.72}$	$3^{0.96} p^{3.13}$	
集团中的电荷分布	0.019	-0.089	
	0.083	0.369	
	-0.029	-0.116	

采用通常的 CNDO/2 参数，集团边界原子无论用氢还是用虚拟硅原子，所得计算结果就差得多，价带宽度竟达 20eV 左右。用氢原子作为边界原子算得的电荷分布反映出集团中原子间发生大量电荷转移，这是因为氢原子 $1s$ 轨道电负性参数与硅原子 $3s$ 和 $3p$ 轨道电负性参数的 sp^3 平均值相差较大。为便于比较，氢原子作边界原子的计算结果一起列于表 1 中。

2. 金刚石和锗

为了验证计算方案用于研究 IV 族共价半导体的普适性，我们对金刚石和锗晶体集团

也作了计算。由于 Pople-Segal 的 CNDO/2 参数只包括周期表中氯原子以前的轻元素原子的参数，锗的电负性参数用 Hase 和 Schweig^[14] 所给出的值。按相同的方法，我们确定出金刚石和锗原子的成键参数分别为 $\beta_c^0 = -8.5\text{eV}$ 和 $\beta_{Ge}^0 = -5.5\text{eV}$ 。

表 2 是金刚石和锗晶体性质的计算结果。和实验测量值比较，结论与硅晶体情况一样，最近邻原子间距、价带宽度与实验值相符得很好，能隙值仍过大。电荷分布的结果又表明边界原子电负性按(13)式选取是恰当的。

表 2 金刚石和锗晶体的性质

	金 刚 石		锗	
	本文计算值	实 验 值	本文计算值	实 验 值
最近邻原子间距(Å)	1.52	1.54	2.43	2.44
价带宽度(eV)	19.40	21.0; 24.2	12.40	12.8
能隙(eV)	8.51	5.47	4.89	0.66
轨道杂化分析	$s^{1.24} p^{2.41}$		$s^{1.39} p^{2.43}$	
集团中的电荷分布	0.049		-0.025	
	0.078		0.155	
	-0.030		-0.049	

当采用通常的 CNDO/2 参数，与硅晶体的情况也一样，计算所得金刚石和锗晶体的结果就偏离实验结果较大。

一般认为，分子轨道理论得到的非占据态是不太局域的，因此，非占据态性质对所取集团的大小较敏感。当集团增大时，最高占据态的能级位置没有太大改变，而最低非占据态的能级会逐渐下降，能隙减小。Larkins^[7] 取 5 个原子的集团 EH 法算得硅能隙是 7.3 eV，随集团的原子数增加，能隙的计算值减小，当原子数增至 41 个，能隙降为 4.3 eV。陆栋和陆奋取 71 个原子（包括边界原子）集团，硅能隙的 EH 计算值为 2.13 eV。我们的 CNDO/2 计算中，若原子集团取大些，可望得到较小的能隙值。但由于计算是自洽的，增大集团会增加较多计算机时。不过，需要指出的是本文所指能隙是以一个电子从集团的最高占据轨道激发到最低非占据轨道所需要的能量（没有包括轨道弛豫影响^[15]，即采用 Koopman 近似）来定义的，称为“集团带隙”^[16]，取作比较的能隙实验值是晶体的禁带宽度。“集团带隙”的大小应该介于禁带宽度和价带和导带平均能量之差的“键能隙”^[17] 之间。

用集团模型研究固体表面、杂质态等对称性受到一定破坏的体系时，计算结果的分析都要参照模拟完整固体的相应集团的结果。本文对硅、金刚石和锗的研究表明，对模拟共价半导体晶体的集团模型，边界原子要用虚拟原子；通常用于研究分子性质的 CNDO 半经验分子轨道法要经过成键参数的重新确定，才能较好地处理共价半导体。

要说明为什么采用重新确定的成键参数，用 CNDO 法可以得到比较满意的结果是困难的。不过，有一点比较明显：与分子是个真正的实体不同，有限大小的集团只是为模拟晶体而虚构的大分子。虽然边界原子的选择已作了一些考虑，原来的成键参数不再适用

是可以预料到的，与其它半经验方法一样，方法的成功与否，要看用所得结果解释或预言物理问题的精度和广度。本文用原子数很少的集团模型，所费计算量比其它自治计算小得多，得到的结果基本可以描写共价半导体的一些重要性质。

用相同的计算方案研究半导体表面性质和一些原子在表面上化学吸附的结果将另文发表。

参 考 文 献

- [1] L. C. Snyder and Z. Wasserman, *Surf. Sci.*, **71**, 407(1978); **77**, 52(1978).
- [2] K. Hermann and P. S. Bagus, *Phys. Rev.*, **B20**, 1603(1979).
- M. Seel and P. S. Bagus, *Phys. Rev.*, **B28**, 2023(1983).
- [3] A. Redondo, W. A. Goddard III, T. C. McGill and G. T. Suratt, *Solid State Commun.*, **20**, 733(1976).
- [4] 张开明,叶令,物理学报, **29**, 122(1980); 1596(1980).
- [5] W. S. Verwoerd and F. J. Kok, *Surf. Sci.*, **80**, 98(1979).
- [6] G. D. Watkins and R. P. Messmer, Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, ed. by F. Herman, A. D. McLean and R. K. Nesbet, Plenum, New York, p. 133(1973); Proc. of the Tenth International Conf. on the Phys. of Semiconductors, Cambridge, Massachusetts, p. 623(1970).
- [7] F. P. Larkins, *J. Phys.*, **C4**, 3065(1971); 3077(1971).
- [8] 陆栋,陆奋,半导体学报, **1**, 173(1980).
- [9] B. Cartling, B. Roos and U. Wahlgren, *Chem. Phys. Lett.*, **21**, 380(1973).
- B. G. Cartling, *J. Phys.*, **C8**, 3171(1975); 3183(1975).
- [10] L. A. Hemstreet, *Phys. Rev.*, **B15**, 834(1977).
- [11] K. H. Johnson, H. J. Kolari, J. P. de Neufville and D. L. Morel, *Phys. Rev.*, **B21**, 643 (1980).
- [12] J. A. Pople and D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York, (1970).
- [13] G. Blyholder, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 865(1974); *J. Chem. Phys.*, **62**, 3193(1975).
- [14] H. L. Hase and A. Schweig, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **31**, 215(1973).
- [15] K. Hermann and P. S. Bagus, *Phys. Rev.*, **B16**, 4195(1977).
- 吴汲安,科学通报, **29**, 530(1984).
- [16] A. C. Kenton and M. W. Ribarsky, *Phys. Rev.*, **B23**, 2897(1981).
- [17] J. C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York (1973).

Applications of Semiempirical CNDO SCF MO to Covalent Semiconductors Studies

Wu Jian

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Semiempirical CNDO SCF calculations have been performed on clusters modeling covalent semiconductors. It is found that in order to obtain the results to describe the properties of covalent semiconductors the atomic bonding parameters must be predetermined in CNDO calculations in addition to the reasonable choice of boundary atoms.