

赝原子轨道集团方法计算 Si 和 GaAs 中的空位

夏 建 白

(中国科学院半导体研究所)

1981年11月5日收到

提 要

本文提出了由赝原子轨道组成的集团计算半导体中深能级的方法。通过比较在布里渊区原点能带能量的方法，确定了赝原子轨道的局域参量。用赝原子轨道的线性组合，得到了较好的能带结构。采用 Baraff 的 Si 空位自洽赝势，计算得到的局域态和共振态能级与格林函数方法的结果基本一致。此外，还得到了空位态波函数在空间分布的形状。对 GaAs 进行类似的计算，结果发现，在禁带中存在 Ga 空位的浅能级和 As 空位的深能级。

一、引言

由于半导体中的深能级对半导体的性质有重要的影响，因此近年来对半导体深能级性质的研究逐渐增多。深能级中心的理论研究有各种的方法，例如：格林函数方法^[2,3]、集团方法、大元胞方法^[10]等等。集团方法中又有缺陷分子模型、 X_α 散射波方法^[13]、Hückel 方法^[12]以及原子轨道方法^[5]等。半导体中的空位是广泛研究的深能级。目前，自洽的格林函数方法^[2,3]已经比较精确地确定了理想 Si 空位的能级位置，但是对空位的局域态波函数了解得很少。同时，自洽格林函数方法的计算工作量是很大的。本文采取集团模型的方法，晶体势取经验赝势，每个原子取 4 个价电子轨道，直接计算空位的能级和波函数，以求对空位的性质有进一步的了解。

本文的第二节介绍集团模型，第三节是赝原子轨道的选择，第四节是赝原子轨道之间的相互作用矩阵元，第五节是用赝原子轨道集团方法计算 Si 和 GaAs 的空位，第六节是结果与讨论。

二、集团模型介绍

在文 [1] 中已经详细介绍了如何构造集团及对称化波函数，这里仅作一简单的介绍。集团以 s 和 p 轨道组成的杂化轨道作为基函数。从中心原子出发，沿着杂化键方向，一层接着一层向外扩展，就得到由 L 层键组成的集团。各层原子和键的方位示于图 1。将集团中各层原子的杂化轨道按照晶体点群(四面体群)的不可约表示进行分类。由于中心原子的轨道属于 T_2 和 A_1 表示，因此只需要构造属于这两个表示的对称化函数。为

为了消除集团边界的悬键效应,用与这些悬键相对的杂化键和它们饱和。表 1 列出了一至六层集团中 T_2 和 A_1 对称化波函数的数目和原子数目。

表 1 集团的对称化函数和原子数目

层数 L	1	2	3	4	5	6
T_2 对称化函数数目	2	6	16	34	66	106
A_1 对称化函数数目	2	4	8	16	30	46
原子数目	1	5	17	41	83	147

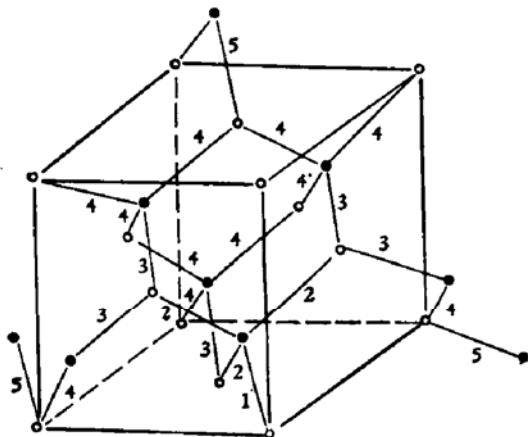


图 1 集团键的层数的定义
○—A 原子 ●—C 原子

三、赝原子轨道的选择

Kane^[5] 和 Chadi^[6] 等都曾经提出用原子轨道在实空间中研究一些问题。但他们都认为要很好地描述晶体的性质,例如能带,每个原子需要 10 个以上的基函数。如 [5] 中提出,需要 3 个 s 函数,9 个 p 函数,以及 6 个 d 函数,这就使问题变得很复杂。

本文采用 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道。为了使轨道积分有解析表达式,轨道采用高斯型的。

$$f_s = \left(\frac{2\alpha_s}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_s r^2} \quad (3.1)$$

$$f_{p_x} = \frac{2^{7/4} \alpha_p^{3/4}}{\pi^{3/4}} x e^{-\alpha_p r^2} \quad (3.2)$$

前面的系数是归一化常数。 α_s 、 α_p 是标志波函数局域范围的参数。 α_s 和 α_p 可以是不相等的。对于化合物半导体,两种离子的 α_s 和 α_p 也是不同的,因此一共有 4 个待定常数。

我们通过比较由(3.1)、(3.2)组成的 Bloch 函数在 Γ 点的能量值与实验值,来确定这 4 个待定常数。由(3.1)、(3.2)组成的 Bloch 函数为,

$$\phi_m^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} f_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\tau}_j) \quad (3.3)$$

其中 $m = 1, 2, 3, 4$ 分别代表 s 和 3 个 p 轨道, $j = 1, 2$ 代表一元胞中 A, C 两类原子, $\boldsymbol{\tau}_j$ 是原子在元胞中的位置矢量。

晶体的哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

其中势场用经验赝势的形状因子 $V_j(G)$ 表示^[4]

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}} (V_1(G) e^{-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}_1} + V_2(G) e^{-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}_2}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.5)$$

将 Bloch 波函数(3.3)代入薛定谔方程,得到久期方程为

$$|H_{mn}^{ij}(\mathbf{k}) - E S_{mn}^{ij}(\mathbf{k})| = 0 \quad (3.6)$$

其中 H_{mn}^{ij} 、 S_{mn}^{ij} 分别为哈密顿量矩阵元和重叠积分。

H_{mn}^{ij} 、 S_{mn}^{ij} 的计算有两种方法,下面先介绍一种。由于波函数(3.3)和哈密顿量(3.4)都是晶格的周期函数,因此可以变换至倒格矢空间中进行计算^[6]。

$$\phi_m^i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} \beta_m^i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \beta_m^i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \varphi_m^i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_f} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} f_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.8)$$

代入 $f_m(\mathbf{r})$ 的表示式(3.1)、(3.2),就可以求得,

$$\beta_s^i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \left(\frac{2\pi}{a_s} \right)^{3/4} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_f - \frac{(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{4a_s^2}} \quad (3.9)$$

$$\beta_{p_z}^i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = - \frac{i}{\sqrt{\Omega}} \left(\frac{2\pi}{a_p} \right)^{3/4} \cdot \frac{1}{\sqrt{a_p}} (k_z + G_z) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_f - \frac{(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{4a_p^2}} \quad (3.10)$$

利用(3.7)和(3.4)、(3.5),求得

$$S_{mn}^{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} \beta_m^{i*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \beta_n^i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} H_{mn}^{ij}(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \beta_m^{i*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \beta_n^i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \\ &\times \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \nu(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

其中

$$\nu(\mathbf{G}) = \frac{1}{2} [V_1(G) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_1} + V_2(G) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_2}]$$

久期方程(3.6)带有重叠积分,不能用通常的方法求解,我们采用[6]中介绍的方法求解。

在 Γ 点($\mathbf{k} = 0$), Bloch 函数 φ_s 和 φ_p 分别属于 Γ_1 和 Γ_{15} 表示,它们之间没有耦合。久期方程(3.6)简化为 2 个 2×2 维的方程,一个是 φ_s 的,一个是 φ_p 的(三重简并)。因此 Γ_1 的能量只是 a_{s_1} , a_{s_2} 的函数, $E(\Gamma_1) = E(a_{s_1}, a_{s_2})$ 。其中 a_{s_1} , a_{s_2} 分别是一元胞中两个原子 s 轨道(3.1)的局域参量。对元素半导体, $a_{s_1} = a_{s_2}$ 。同理, $E(\Gamma_{15}) = E(a_{p_1}, a_{p_2})$ 。利用优选法,根据 $E(\Gamma_1)$, $E(\Gamma_{15})$ 与实验数据的比较,对于 Si,选取 $x_s = 3.62$, $x_p = 3.89$, x_s , x_p 与 a_s , a_p 的关系为

$$a_s = \frac{x_s^2}{a^2}, \quad a_p = \frac{x_p^2}{a^2} \quad (3.13)$$

其中 a 是晶格常数。以选定的参数计算能带,结果示于图 2。由图可见,它与由平面波展开方法求得的能带^[4]符合得很好。

选取 a_s 和 a_p 是计算的关键之一。以上的结果说明,只要将 Γ 点的能量调整得合适,那末布里渊里其它点的能量也相应地保持不变。在计算中还发现,能带结构对于 x_s 和 x_p 的变化是比较灵敏的。

对 GaAs 也进行了类似的计算。计算的结果连同赝势形状因子列于表 2。

表 2 蕴势形状因子和局域参数 x_s , x_p

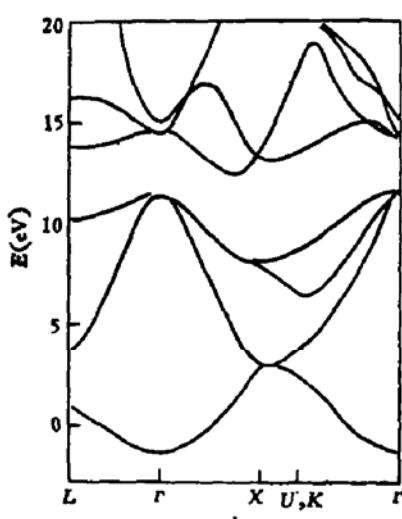


图 2 LCPAO 计算的 Si 能带

晶格常数 $a(\text{\AA})$	蕴势形状因子 (Ry)				x_s	x_p
	$G(3)$	$G(4)$	$G(8)$	$G(11)$		
Si 5.42	-0.2110	0.00	0.0403	0.0805	3.62	3.89
Ga 5.65	-0.1840	-0.1440	0.0277	0.0807	3.53	3.53
As	-0.3140	-0.2360	-0.0052	0.0502	4.50	4.50

这样定义的原子轨道是在赝势作用下的一组变分函数，因此称为赝原子轨道。由表 2 可见，局域参数 $x \sim 4$ 。由(3.13)和(3.1)、(3.2)可见，赝原子轨道的半宽度为 $\frac{a}{x}$ ，也就是约 $0.25a$ 。而最近邻原子之间的距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.43a$ 。因此轨道的半宽度约为最近邻原子距离的一半，这在物理上也是合理的。

四、赝原子轨道之间的相互作用矩阵元

为了用集团方法计算杂质能级，需要求在不同原子位置上赝原子轨道之间的重叠积分和相互作用矩阵元。利用(3.1)、(3.2)、(3.4)、(3.5)可以求得重叠积分，

$$\langle f_i(\alpha_i, \mathbf{R}_n) | f_j(\alpha_j, \mathbf{R}_m) \rangle = c_i(\alpha_i) c_j(\alpha_j) \left(\frac{\pi}{\alpha_i + \alpha_j} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\alpha_i} \frac{\partial}{\partial R_n} \right) \left(\frac{1}{2\alpha_j} \frac{\partial}{\partial R_m} \right) e^{-\alpha(R_m - R_n)^2} \quad (4.1)$$

动能算符矩阵元

$$\begin{aligned} & \langle f_i(\alpha_i, \mathbf{R}_n) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | f_j(\alpha_j, \mathbf{R}_m) \rangle \\ &= c_i(\alpha_i) c_j(\alpha_j) \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^{3/2} 2\alpha_i \alpha_j}{(\alpha_i + \alpha_j)^{5/2}} \left(\frac{1}{2\alpha_i} \frac{\partial}{\partial R_n} \right) \left(\frac{1}{2\alpha_j} \frac{\partial}{\partial R_m} \right) \\ & \cdot [3 - 2\alpha(R_m - R_n)^2] e^{-\alpha(R_m - R_n)^2} \end{aligned} \quad (4.2)$$

和赝势算符矩阵元，

$$\begin{aligned} & \langle f_i(\alpha_i, \mathbf{R}_n) | V(r) | f_j(\alpha_j, \mathbf{R}_m) \rangle \\ &= c_i(\alpha_i) c_j(\alpha_j) \left(\frac{\pi}{\alpha_i + \alpha_j} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\alpha_i} \frac{\partial}{\partial R_n} \right) \left(\frac{1}{2\alpha_j} \frac{\partial}{\partial R_m} \right) \\ & \cdot e^{-\alpha(R_m - R_n)^2} \cdot \sum_{\mathbf{G}} v(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_c - \frac{G^2}{4(\alpha_i + \alpha_j)}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

其中，

$$\alpha = \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j}$$

$$\mathbf{R}_c = \frac{\alpha_i \mathbf{R}_n + \alpha_j \mathbf{R}_m}{\alpha_i + \alpha_j}$$

f_i, f_j 代表 f_s 或 f_p . 如果 $f_i = f_s$, 则其中的算符 $\frac{1}{2\alpha_i} \frac{\partial}{\partial R_n} = 1$, 如果 $f_i = f_{p_x}$, 则

$$\frac{1}{2\alpha_i} \frac{\partial}{\partial R_n} = \frac{1}{2\alpha_i} \frac{\partial}{\partial R_{n_x}},$$

余此类推. $c_i(\alpha_i), c_j(\alpha_j)$ 是 f_i, f_j 的归一化常数.

计算发现, 随着原子间距离的增大, 蕴原子轨道之间的重叠积分和哈密顿矩阵元逐渐减小, 但减小得并不很快, 这是由高斯函数的尾部重叠引起的. 因此赝原子轨道不是“紧束缚”的. 随之产生的问题是需要考虑多远相邻原子之间的相互作用.

还是计算能带. 类似于紧束缚方法的计算, 求得,

$$\begin{aligned} H_{mn}^{ij}(\mathbf{k}) &= \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i)} \cdot \int \phi_m^*(\mathbf{r}) H \phi_n^l(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l-\mathbf{r}_i+\mathbf{r}_j) d\mathbf{r} \\ S_{mn}^{ij}(\mathbf{k}) &= \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l+\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i)} \cdot \int \phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_n^l(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l-\mathbf{r}_i+\mathbf{r}_j) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (4.4)$$

其中对格点 \mathbf{R}_l 的求和包括对各层相邻原子贡献的求和.

利用(4.4)和(3.6), 我们计算了考虑到不同相邻层原子相互作用时, 能带在 Γ 点的能量. 结果列于表 3. 表中最后一行是用上一节的方法(3.11)、(3.12), 级数取 65 个 \mathbf{G} 得到的结果. 由表 3 可以看到, 在倒格矢空间计算和在实空间计算, 得到了相同的结果. 此外, 要得到正确的能带, 至少要考虑到第 5 个次近邻层原子的相互作用.

赝原子轨道的线性组合方法有些类似于紧束缚方法, 但是又有许多不同的地方.
1. 有重叠积分. 2. 二心近似^[8] 不再成立. 3. 需要考虑较多层相邻原子. 4. 能得到较好的导带. 5. 它的相互作用参数不再像[7]中那样, 由经验给出, 而是直接由赝势形状因子(表

表 3 考虑不同相邻原子时, Γ 点的能量(eV)

第几次近邻	代表点坐标单位: (a)	价 带		导 带	
		Γ_1	Γ_{1s}	Γ_{1s}	Γ_1
2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	-1.15	9.35	15.04	4.60
3	$\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	-1.46	11.34	12.82	15.27
4	$0, 0, 1$	-1.49	11.73	13.44	13.72
5	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	-1.53	11.34	14.07	14.96
6	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1$	-1.55	11.45	14.25	14.59
7	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{5}{4}$ $-\frac{3}{4}, -\frac{3}{4}, -\frac{3}{4}$	-1.55	11.43	14.28	14.67
8	$1, 1, 0$	-1.55	11.43	14.29	14.66
9	$\frac{3}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{5}{4}$	-1.55	11.43	14.29	14.66
倒格矢空间		-1.55	11.43	14.29	14.66

1) 经计算求得。因此就摆脱了经验紧束缚方法需要对每一种元素或化合物进行拼凑参数的麻烦^[7]。对 Si 和 GaAs, 我们已经计算了相互作用参量, 由于参量的数目较多, 这里不再列出。

五、赝原子轨道集团方法

假设晶体的哈密顿量为 H (3.4), 而空位在中心原子处产生一个微扰势 ΔH , 将集团的对称化波函数代入薛定谔方程, 得到久期方程为,

$$|H_{mn} + \Delta H_{mn} - ES_{mn}| = 0 \quad (5.1)$$

其中 H_{mn} 是哈密顿量在第 m 和 n 个对称化波函数之间的矩阵元, S_{mn} 是相应的重叠积分。上一节中, 我们已经求得了赝原子轨道之间的相互作用矩阵元, 则 H_{mn} 和 S_{mn} 可以由文[1]的方法求得。

ΔH 是空位微扰势。严格说来, ΔH 应该通过自洽计算求得。假设空位微扰势已知,

$$\Delta H = p(r) \quad (5.2)$$

并且是球对称的, 则可以求得,

$$\begin{aligned} & \langle f_i(\alpha_i, R_n) | p(r) | f_j(\alpha_j, R_m) \rangle \\ &= c_i(\alpha_i) c_j(\alpha_j) \left(\frac{1}{2\alpha_i} \frac{\partial}{\partial R_n} \right) \left(\frac{1}{2\alpha_j} \frac{\partial}{\partial R_m} \right) \frac{2\pi}{|\alpha_i R_n + \alpha_j R_m|} e^{-\alpha_i R_n^2 - \alpha_j R_m^2} \\ & \cdot \int r p(r) e^{-(\alpha_i + \alpha_j)r^2} \text{sh}[2(\alpha_i + \alpha_j)rR_c] dr \end{aligned} \quad (5.3)$$

通常 $p(r)$ 是由数值给出的, 因此(5.3)中的积分在实际计算时是化为辛普生求和做的。由于微扰势是缓变的函数, 只要函数值的点不是太少, 用辛普生求和公式能达到较高的精度。也有人, 例如[5], 将 $p(r)$ 拟合成高斯函数, 然后再计算积分值。

求得了 ΔH_{mn} , 代入(5.1), 就能求得空位能级和波函数。

六、结果与讨论

1. Si 空位

我们利用 Baraff 计算的空位自洽赝势^[2]作为微扰势, 计算了空位能级。集团用的是 5 层集团, 83 个原子(表 1)。结果发现, T_2 能级在禁带中产生了局域态, 而 A_1 能级在价带中产生了共振态。共振态的特点是: 1. 能级位置与晶体集团的对应能级相差较大。2. 波函数是悬键性质, 与空位相对的杂化键分量特别大, 其它的杂化键分量随着与空位距离的增大, 逐渐减小。表 4 列出了 T_2 和 A_1 空位能级与 Baraff 结果^[2] 的比较。由表 4 可见, A_1 能级符合较好, T_2 能级稍低。部分原因是由于受集团大小的限制。

表 4 Si 的 T_2 和 A_1 空位能级

空位能级 (eV)	T_2 定域态	A_1 共振态	
本文结果	0.45	-1.41	-8.09
Baraff 结果	0.7	-1.1	-8.4

禁带是由 $0 - 1.07\text{eV}$.

用集团方法不仅求得了空位能级，同时还求得了空位态波函数。图 3 为 T_2 空位态电子密度的等值面图。图 4 和图 5 分别为 T_2 和 A_1 空位态波函数在 $[001]$ 、 $[011]$ 、 $[111]$ 轴上的变化情形。

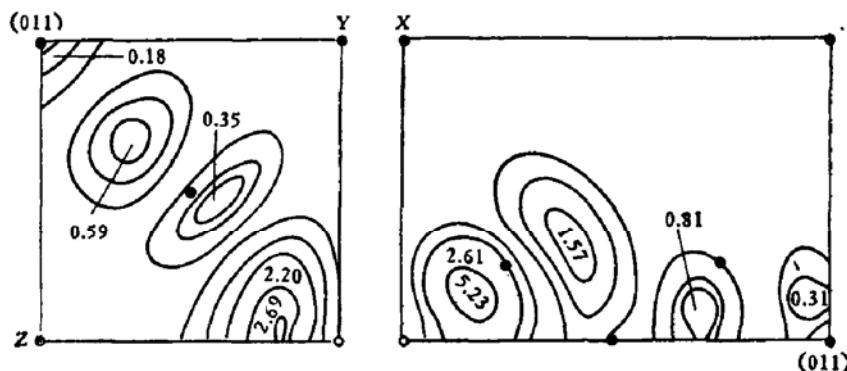


图 3 Si 空位 T_2 能级 (Z) 电子密度的等值面图

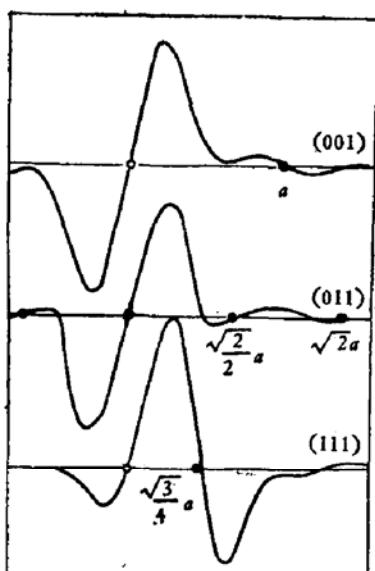


图 4 Si 空位 T_2 能级 (Z) 的波函数

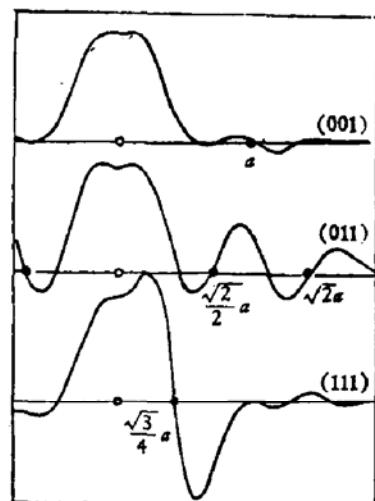


图 5 Si 空位 A_1 共振态的波函数

由图可见空位态有下列几个特点：1. 局域性。由图 4 和图 5，波函数主要集中在空位附近，向外衰减得很快。沿 $[011]$ 轴， T_2 局域态几乎没有振荡，而 A_1 共振态则是衰减的振荡。2. 悬键性。由图 3，空位态电子密度主要集中在与空位相邻的四个原子的悬键上，还有部分密度集中在背键上。参看图 1，由中心空位出发，沿着三个 $[011]$ 方向，有三个由 A-C 原子交替组成的“之”字形链。电子密度以悬键的形式集中在这些“之”字形链上的第 1、第 3，…近邻原子上。3. 对称性。 T_2 能级和 A_1 能级的对称性分别对应于 p 态和 s 态。空位态同样也保持这个特性。 T_2 态波函数在原点值为零，在对称轴上对原点是反对称的。 A_1 态波函数在原点值不为零，在对称轴上对原点是对称的。 A_1 态电子密度沿着三个 $[110]$ 方向“之”字形链上的分布是相同的，而 T_2 态电子密度在垂直于 T_2 态对称方向（例如：Z 方向）的“之”字形链上几乎为零。

2. GaAs 中的空位

到目前为止,还没有人计算过 GaAs 中空位的自治赝势。仿照 Si 空位势,我们假定 Ga 和 As 空位势的 $\nu(r)$ 和 $\nu(k)$ 为图 6 和图 7 的形状。 $\nu(k)$ 是 $\nu(r)$ 的傅里叶变换形式。图 7 中的黑点是晶体赝势的形状因子。我们利用这两个空位势对 Ga、As 空位作一些初步的研究。

表 5 列出, GaAs 中 Ga、As 空位的 T2、A1 能级以及 Jaros^[11] 和 Pantelides^[9] 的结果。禁带是由 0—1.22eV。由表 5 可见, Ga 空位在禁带中产生一个浅的 T2 局域态, 在价带中产生一个 A1 共振态。As 空位在导带中产生一个 T2 共振态, 在禁带中产生一个 A1 局域态。由图 6、7 可见, As 空位势比 Ga 空位势深得多, 因此 As 空位能级比 Ga 空位能级要高。Pantelides 结果是从经验紧束缚的格林函数方法得到的。Jaros 结果中, As 空位没有在禁带中产生能级。

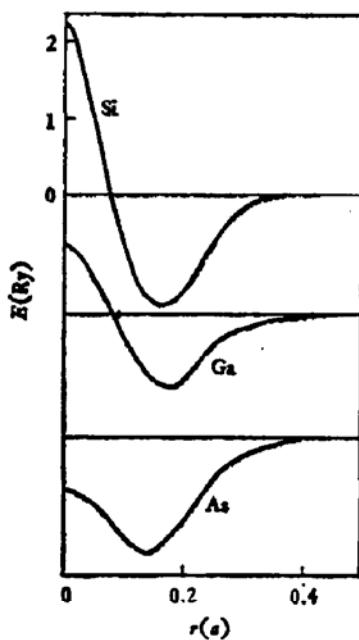


图 6 Si、Ga、As 空位势(r 空间)

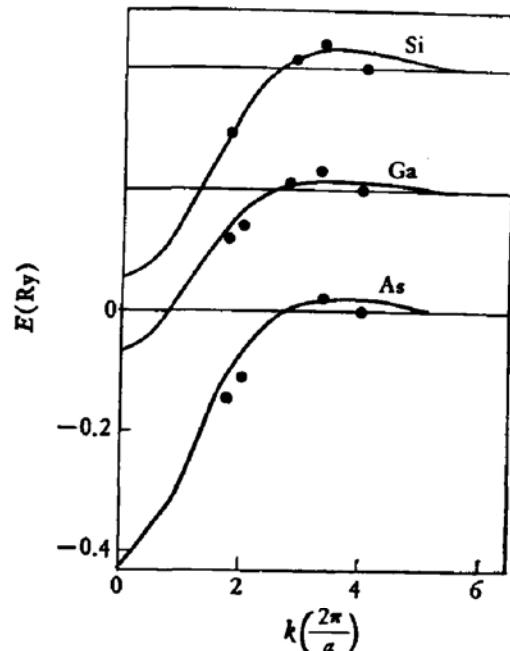


图 7 Si、Ga、As 空位势(k 空间)

● 为赝势形状因子

表 5 GaAs 中 Ga、As 空位的 T2、A1 能级

	Ga 空 位			As 空 位		
	本文结果	Jaros	Pantelides	本文结果	Jaros	Pantelides
T2 能级	0.04	0.16	0.02	1.82	1.35	1.47
A1 能级	-1.42	-	-	0.42	-0.05	0.71

七、小结

本文提出了用 4 个高斯轨道来描述金刚石或闪锌矿结构半导体中的价电子。在赝势作用下,适当地选择它们的局域参数,使得在布里渊区原点的能带能量与实验相符。这样

求得的能带不仅价带与实际符合得较好,而且导带也符合得很好。

利用赝原子轨道的集团模型,计算得到的 Si 空位 T_2 局域态和 A_1 共振态能级与自洽格林函数方法得到的结果基本是一致的。此外,还得到了空位态波函数在空间分布的形状。其特点是:局域、悬键、对称性。

利用假设的 Ga 空位和 As 空位赝势,求得了 GaAs 中的空位能级,在禁带中,有一个浅的 Ga 空位 T_2 能级和一个深的 As 空位 A_1 能级。

本文讨论的只是理想空位的情形。为了与实验比较,还必须考虑空位所引起的晶格畸变,也就是 Jahn-Teller 效应。

作者感谢黄昆教授的指导和帮助以及本组同志有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] 夏建白, 半导体学报, 3, 417 (1982).
- [2] G. A. Baraff and M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.*, 41, 892(1978).
- [3] J. Bernholc, N. O. Lipari, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.*, 41, 895(1978).
- [4] M. L. Cohen and V. Heine, *Solid State Phys.*, V 24, 38(1970).
- [5] E. O. Kane and M. Schlüter, *Phys. Rev.*, B19, 5232(1979).
- [6] D. J. Chadi, *Phys. Rev.*, B16, 3572(1977).
- [7] K. C. Pandey and J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, B13, 750(1976).
- [8] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.*, 94, 1498 (1954).
- [9] J. Bernholc and S. T. Pantelides, *Phys. Rev.*, B18, 1780(1978).
- [10] S. G. Louie, et al., *Phys. Rev.*, B13, 1654(1976).
- [11] M. Jaros and S. Brand, *Phys. Rev.*, B14, 4494(1976).
- [12] J. D. Dow, et al., *Phys. Rev.*, B21, 1708(1980).
- [13] L. A. Hemstreet, *Phys. Rev.*, B15, 834(1977).

Calculation of Vacancies in Si and GaAs Using Pseudo-Atomic Orbitals Cluster Model

Xia Jianbai

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

A method based on a cluster model composed by pseudo-atomic orbitals is proposed for the calculation of deep energy levels in semiconductors. The local parameters of pseudo-atomic orbitals are determined by comparing the energies of the energy band at the origin of Brillouin zone. Using the linear combination of pseudo-atomic orbitals, a fine energy band structure of either the valence band or conduction band is obtained. Taking Baraff's self-consistent pseudopotential of Si vacancy, the local state and resonance states are calculated with this cluster method, and are in substantial agreement with the results obtained through Green's function method. Besides that the space distribution of the vacancy state wave functions is obtained. The vacancies in GaAs are also calculated, the result shows that there is a shallow state of Ga vacancy and a deep state of As vacancy in the energy gap.