

非晶态硅的带隙态密度

夏 建 白

(中国科学院半导体研究所)

1982年11月29日收到

提 要

本文提出了一个带悬键和饱和键的 Bethe 格子模型, 计算了非晶态硅的带隙态密度, 证明了 Spear 实验的带隙态 E_x 峰是由悬键产生的, E_y 峰是由饱和键产生的。还得出了: 当饱和原子改变时, E_x 峰保持不变, E_y 峰位置随饱和原子与 Si 原子键的能量差而变化, 能量差越小, E_y 峰与 E_x 峰的间距越大, 峰的强度也随之改变。

一、引言

晶体的导带和价带之间有一个带隙, 在带隙中是没有电子态的。非晶态则不同, 在带隙中有电子态。1971年, Spear 首先用场效应的方法在实验上测量了带隙态密度^[1]。他的主要结果见图 1^[2], $N(E)$ 是态密度曲线。可以看到, 在态密度曲线上有两个峰 E_x 、 E_y 。这两个峰至今还没有得到解释。最近, Fritzsche 等人^[3]对 Spear 所用的场效应方法中计算 $N(E)$ 的方法提出疑问, 认为态密度曲线上的某些特征可能是 Spear 所用的 Step-by-Step 分析的结果。为此, Spear 组的 Le Comber 又作了回答^[4], 他结合其它的实验(如光电导、光吸收等), 论证了 E_y 、 E_x 峰的存在以及态密度曲线其它一些特征。但他也承认, 由于 E_x 峰很小, 场效应的测量是不够精确的。因此, 带隙态密度是目前人们所关心的问题。本文希望从理论上考察一下, 带隙中的态密度, 特别是 E_x 、 E_y 峰是如何产生的。

非晶态的理论还很不成熟。目前应用得较多的是 Bethe 格子。Bethe 格子最早是由 Thorpe、Weaire^[5] 用来研究非晶态的。Bethe 格子保持了与金刚石或闪锌矿结构相同的配位数 4, 但是没有闭合环。以后, Yndurain、Joannopoulos 等人^[6,7]又发展了集团-Bethe 格子模型, 可以考虑环的拓扑效应, 并可应

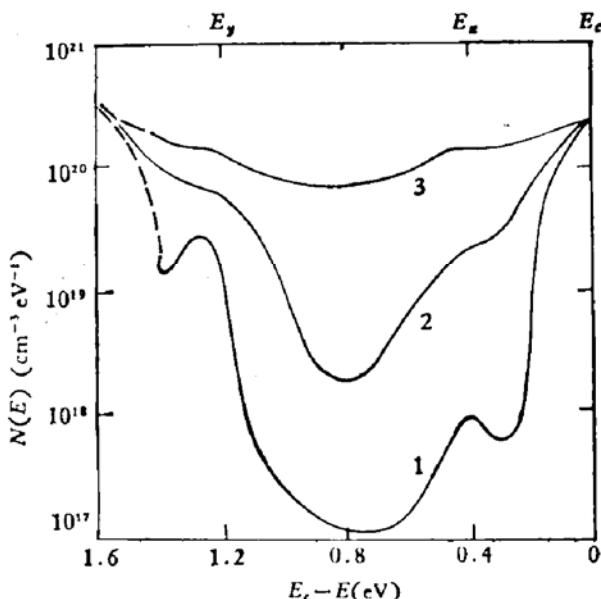


图 1 a-Si 态密度
曲线 1. 550K 的辉光放电样品, 2. 350K 的辉光放电样品, 3. 蒸发或溅射薄膜

用于实际哈密顿量。他们的计算结果主要说明了价带态密度，但是得不到带隙中的态密度。关于带隙中的态密度，Joannopoulos^[7]认为，对纯 a-Si 有两种可能性产生局域态：断键和涨落。后者对非晶态来说主要是拓扑无序。Joannopoulos 考虑了涨落的效应，证明了在非晶态四面体极性固体中，没有悬键也能产生局域态，但是这些态主要位于价带顶附近，因此还是没有解决问题。

我们认为带隙中的态主要应该由悬键产生。目前的各种 Bethe 格子模型虽然包含了各种各样的环的拓扑形状，但是键与键之间总是相连的，没有包括悬键，因此不能考虑悬键的效应。为了考虑非晶态中的悬键和外来原子（H, F, Cl 等）产生的饱和键效应，我们提出了一个简单的带悬键和饱和键的 Bethe 格子模型。

三、带悬键和饱和键的 Bethe 格子模型

我们的 Bethe 格子模型以原子的杂化键(以下简称键)作为基函数, 只考虑最近邻键之间的相互作用(见图 2). 因此一共有二个相互作用参量

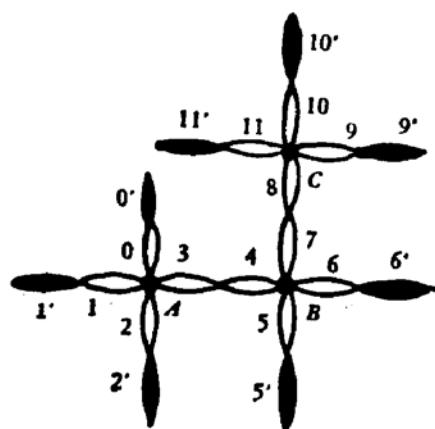


图 2 Bethe 格子模型

为了书写简便起见,我们取键自身的能量。

$$E_0 = \langle 0 | H | 0 \rangle = \langle 1 | H | 1 \rangle = \dots = 0$$

作为能量的原点。这个模型虽然简单，但

作为能量的深点。这个模型虽然简单，但是已经能说明晶体能带的基本特征。为了考虑不同的情况，以下提出四种模型。

1. 模型一：理想 Bethe 格子

每个原子有 4 个键，每个键又与相邻原子的

1个键相连,没有悬键(见图2)。从某一个键O出发,写出Dyson方程

$$G = G_0 + G_0 H_1 G \quad (2.1)$$

在各个键之间的矩阵元。其中

$$\left. \begin{aligned} G_0 &= \frac{1}{E - H_0} \\ G &= \frac{1}{E - H} \\ H &= H_0 + H_1 \end{aligned} \right\}. \quad (2.2)$$

哈密顿量 H_0 代表各个键自身的能量, H_1 代表相邻键之间的相互作用。

$$\left. \begin{array}{l} EG_{00} = 1 + V_1 G_{10} + V_1 G_{20} + V_1 G_{30} + V_2 G_{0'0} \\ EG_{10} = V_1 G_{00} + V_1 G_{20} + V_1 G_{30} + V_2 G_{1'0} \\ EG_{20} = V_1 G_{00} + V_1 G_{10} + V_1 G_{30} + V_2 G_{2'0} \\ EG_{30} = V_1 G_{00} + V_1 G_{10} + V_1 G_{20} + V_2 G_{40} \end{array} \right\}. \quad (2.3)$$

各个键的标号见图 2。这组方程还能继续往下写，是一个有无穷个未知量的线性方程组。我们将采用传输矩阵(变量)的方法^[6]求解。引入传输变量

$$\beta = \frac{G_{0'0}}{G_{00}} = \frac{G_{1'0}}{G_{10}} = \frac{G_{2'0}}{G_{20}} = \frac{G_{40}}{G_{30}} = \dots \quad (2.4)$$

由于方程组(2.3)对于除中心原子以外的任何一个原子的 4 个键，形式上都是相同的，因此引入一个传输变量 β 来描述上述各格林函数矩阵元之间的关系是合理的。将(2.4)代入(2.3)，就得到关于 $G_{00}, G_{10}, G_{20}, G_{30}$ 的一个线性方程组：

$$\left. \begin{array}{l} (V_2\beta - E)G_{00} + V_1G_{10} + V_1G_{20} + V_1G_{30} = -1 \\ V_1G_{00} + (V_2\beta - E)G_{10} + V_1G_{20} + V_1G_{30} = 0 \\ V_1G_{00} + V_1G_{10} + (V_2\beta - E)G_{20} + V_1G_{30} = 0 \\ V_1G_{00} + V_1G_{10} + V_1G_{20} + (V_2\beta - E)G_{30} = 0 \end{array} \right\} \quad (2.5)$$

由(2.5)可求得

$$G_{00} = -\frac{(2V_1 + V_2\beta - E)}{(3V_1 + V_2\beta - E)(-V_1 + V_2\beta - E)} \quad (2.6)$$

所以只要已知传输变量 β ， G_{00} 也就已知了。传输变量 β 的方程可以由除中心原子以外的任何一个原子 4 个键的 Dyson 方程求得。例如，对于键 4、5、6、7 写出 Dyson 方程，利用(2.4)，就得到

$$\left. \begin{array}{l} EG_{40} = \frac{V_2}{\beta} G_{40} + V_1G_{50} + V_1G_{60} + V_1G_{70} \\ EG_{50} = V_1G_{40} + V_2\beta G_{50} + V_1G_{60} + V_1G_{70} \\ EG_{60} = V_1G_{40} + V_1G_{50} + V_2\beta G_{60} + V_1G_{70} \\ EG_{70} = V_1G_{40} + V_1G_{50} + V_1G_{60} + V_2\beta G_{70} \end{array} \right\} \quad (2.7)$$

(2.7) 是变量 $G_{40}, G_{50}, G_{60}, G_{70}$ 的一个线性齐次方程组。要使(2.7)有解，要求各变量的系数行列式为零，得到

$$\left(\frac{V_2}{\beta} - E \right) (V_2\beta + 2V_1 - E) - 3V_1^2 = 0. \quad (2.8)$$

(2.8) 是 β 的二次代数方程，容易解得

$$\beta = \frac{1}{2EV_1} \{ -[E(2V_1 - E) - V_1^2 + 3V_1^2] \pm \sqrt{[E(2V_1 - E) - V_1^2 + 3V_1^2]^2 - 4EV_1^2(E - 2V_1)} \}. \quad (2.9)$$

根号前土号要根据物理条件决定。将(2.9)代入(2.6)，就得到 G_{00} 。由于在模型一中，各个键都是等价的，因此一个键的局域态密度就是整个固体的态密度：

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{00}(E). \quad (2.10)$$

2. 模型二： $\frac{1}{4}$ 悬键的 Bethe 格子

每个原子有 3 个键，1 个悬键，每个键与相邻原子的一个键相连，每个原子悬键的方向是随机的，见图 2。设 0、6、11…键为悬键。

同样引入传输变量

$$\beta = \frac{G_{10}}{G_{10}} = \frac{G_{20}}{G_{20}} = \frac{G_{30}}{G_{30}} = \dots, \quad (2.11)$$

则由悬键O出发的 Dyson 方程为

$$\left. \begin{aligned} EG_{00} &= 1 + V_1 G_{10} + V_1 G_{20} + V_1 G_{30}, \\ EG_{10} &= V_1 G_{00} + V_2 \beta G_{10} + V_1 G_{20} + V_1 G_{30}, \\ EG_{20} &= V_1 G_{00} + V_1 G_{10} + V_2 \beta G_{20} + V_1 G_{30}, \\ EG_{30} &= V_1 G_{00} + V_1 G_{10} + V_1 G_{20} + V_2 \beta G_{30} \end{aligned} \right\}. \quad (2.12)$$

得到

$$G_{00} = \frac{2V_1 + V_2 \beta - E}{E(2V_1 + V_2 \beta - E) + 3V_1^2}. \quad (2.13)$$

β 的方程由键 4、5、6、7 的 Dyson 方程得到:

$$\left. \begin{aligned} EG_{40} &= \frac{V_2}{\beta} G_{40} + V_1 G_{50} + V_1 G_{60} + V_1 G_{70}, \\ EG_{50} &= V_1 G_{40} + V_2 \beta G_{50} + V_1 G_{60} + V_1 G_{70}, \\ EG_{60} &= V_1 G_{40} + V_1 G_{50} + V_1 G_{70}, \\ EG_{70} &= V_1 G_{40} + V_1 G_{50} + V_1 G_{60} + V_2 \beta G_{70} \end{aligned} \right\}. \quad (2.14)$$

由齐次线性方程组 (2.14) 系数行列式等于零, 得到 β 的二次代数方程

$$\begin{aligned} V_2(E^2 - V_1^2)\beta^2 + [(E + V_1)^2(3V_1 - E) - EV_1^2]\beta \\ - V_2[E(V_1 - E) + 2V_1^2] = 0. \end{aligned} \quad (2.15)$$

对模型二, 由 G_{00} 求态密度(如(2.10)式)是不行的, 因为悬键O与其它三个键 1、2、3 是不等价的, G_{00} 只代表了悬键的局域态密度。为此, 还需要求 G_{11} (键 1、2、3 是等价的)。引入传输变量

$$\beta' = \frac{G_{11}}{G_{11}} = \frac{G_{21}}{G_{21}} = \frac{G_{31}}{G_{31}} = \dots,$$

可以证明 β' 的方程与 β 的方程 (2.15) 是完全一样的, 因此以下就不再区分 β' 与 β 。由键 1 出发的 Dyson 方程为

$$\left. \begin{aligned} EG_{11} &= 1 + V_1 G_{01} + V_1 G_{21} + V_1 G_{31} + V_2 \beta G_{11}, \\ EG_{01} &= V_1 G_{11} + V_1 G_{21} + V_1 G_{31}, \\ EG_{21} &= V_1 G_{01} + V_1 G_{11} + V_2 \beta G_{21} + V_1 G_{31}, \\ EG_{31} &= V_1 G_{01} + V_1 G_{11} + V_1 G_{21} + V_2 \beta G_{31} \end{aligned} \right\}. \quad (2.16)$$

由 (2.16) 可求得

$$G_{11} = -\frac{E(V_2 \beta + V_1 - E) + 2V_1^2}{[E(V_2 \beta + 2V_1 - E) + 3V_1^2](V_2 \beta - V_1 - E)}, \quad (2.17)$$

态密度

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{4} \operatorname{Im} G_{00} + \frac{3}{4} \operatorname{Im} G_{11} \right]. \quad (2.18)$$

3. 模型三： $\frac{1}{4}$ 饱和键的 Bethe 格子

为了考虑悬键被外来原子饱和的情形，设模型二中的悬键被外来原子饱和。见图 2，设 $0'、6'、11' \dots$ 为外来原子。引入传输变量

$$\beta = \frac{G_{1'0}}{G_{10}} = \frac{G_{2'0}}{G_{20}} = \frac{G_{40}}{G_{30}} = \dots, \quad (2.19)$$

则由键 O 出发的 Dyson 方程为

$$\left. \begin{aligned} EG_{00} &= 1 + V_1 G_{10} + V_1 G_{20} + V_1 G_{30} + V_3 G_{0'0} \\ (E - \Delta) G_{0'0} &= V_3 G_{00} \\ EG_{10} &= V_1 G_{00} + V_2 \beta G_{10} + V_1 G_{20} + V_1 G_{30} \\ EG_{20} &= V_1 G_{00} + V_1 G_{10} + V_2 \beta G_{20} + V_1 G_{30} \\ EG_{30} &= V_1 G_{00} + V_1 G_{10} + V_1 G_{20} + V_2 \beta G_{30} \end{aligned} \right\}, \quad (2.20)$$

其中 V_3 是外来原子与悬键的相互作用， Δ 是外来原子相对于键能的能量：

$$\left. \begin{aligned} V_3 &= \langle 0' | H | 0' \rangle \\ \Delta &= \langle 0' | H | 0' \rangle \end{aligned} \right\}. \quad (2.21)$$

由 (2.20) 第二式

$$G_{0'0} = \frac{V_3}{E - \Delta} G_{00}$$

代回第一式，就得到

$$FG_{00} = 1 + V_1 G_{10} + V_1 G_{20} + V_1 G_{30}, \quad (2.22)$$

其中

$$F = E - \frac{V_3^2}{E - \Delta}. \quad (2.23)$$

将 (2.22) 与 (2.20) 后三式联立，求得

$$G_{00} = \frac{2V_3 + V_2 \beta - E}{F(2V_1 + V_2 \beta - E) + 3V_1^2}. \quad (2.24)$$

由键 1 出发的 Dyson 方程与 (2.16) 相同，只是其中的第 2 式改为

$$FG_{01} = V_1 G_{11} + V_1 G_{21} + V_1 G_{31}, \quad (2.25)$$

结果求得

$$G_{11} = - \frac{F(V_2 \beta + V_1 - E) + 2V_1^2}{[F(V_2 \beta + 2V_1 - E) + 3V_1^2](V_2 \beta - V_1 - E)}. \quad (2.26)$$

还要考虑外来原子对态密度的贡献，写出从外来原子 O' 出发的 Dyson 方程

$$(E - \Delta) G_{0'0'} = 1 + V_3 G_{00'}, \quad (2.27)$$

以及

$$\left. \begin{aligned} EG_{00'} &= V_3 G_{0'0'} + V_1 G_{10'} + V_1 G_{20'} + V_1 G_{30'} \\ EG_{10'} &= V_1 G_{00'} + V_2 \beta G_{10'} + V_1 G_{20'} + V_1 G_{30'} \\ EG_{20'} &= V_1 G_{00'} + V_1 G_{10'} + V_2 \beta G_{20'} + V_1 G_{30'} \\ EG_{30'} &= V_1 G_{00'} + V_1 G_{10'} + V_1 G_{20'} + V_2 \beta G_{30'} \end{aligned} \right\}. \quad (2.28)$$

由(2.28)可求得

$$G_{\infty\infty} = \frac{(2V_1 + V_2\beta - E)V_3}{E(V_2\beta + 2V_1 - E) + 3V_1^2} G_{0'0'}, \quad (2.29)$$

代入(2.27), 就得到

$$G_{0'0'} = \left[E - \Delta - \frac{(2V_1 + V_2\beta - E)V_3^2}{E(V_2\beta + 2V_1 - E) + 3V_1^2} \right]^{-1}. \quad (2.30)$$

β 的方程与(2.14)相同, 只是其中的第3式改为

$$FG_{\infty} = V_1G_{40} + V_1G_{50} + V_1G_{70}, \quad (2.31)$$

结果求得

$$\begin{aligned} V_2(EF - V_1^2)\beta^2 + [(V_1 - E)(EF - V_1^2) + 2V_1^2(2V_1 + E + F) - V_1^2F]\beta \\ - V_2[F(V_1 - E) + 2V_1^2] = 0, \end{aligned} \quad (2.32)$$

态密度

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{5} (\text{Im } G_{\infty\infty} + \text{Im } G_{0'0'}) + \frac{3}{5} \text{Im } G_{11} \right]. \quad (2.33)$$

4. 模型四: $\frac{1}{8}$ 悬键、 $\frac{1}{8}$ 饱和键的 Bethe 格子

实际的非晶态材料中可能部分是悬键, 部分是饱和键。为了考虑部分饱和的情形, 假设一个原子有一个悬键, 相邻原子有一个饱和键, 次近邻原子又有一个悬键, ……。见图2, 设原子A、C有悬键, 0、11为悬键, 原子B有饱和键, 6'为外来原子。引入传输变量

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{G_{1'0}}{G_{10}} = \frac{G_{2'0}}{G_{20}} = \frac{G_{40}}{G_{40}} = \dots \\ \alpha &= \frac{G_{5'0}}{G_{50}} = \frac{G_{80}}{G_{70}} = \dots \end{aligned} \quad (2.34)$$

可求得 $G_{\infty\infty}$ 与(2.13)相同, G_{11} 与(2.17)相同, G_{44} 、 G_{55} 、 $G_{6'6'}$ 在形式上分别与(2.24)、(2.26)、(2.30)相同, 只是其中的 β 要换成 α :

$$G_{44} = \frac{2V_1 + V_2\alpha - E}{F(V_2\alpha + 2V_1 - E) + 3V_1^2}, \quad (2.35)$$

$$G_{55} = -\frac{F(V_2\alpha + V_1 - E) + 2V_1^2}{[F(V_2\alpha + 2V_1 - E) + 3V_1^2](V_2\alpha - V_1 - E)}, \quad (2.36)$$

$$G_{6'6'} = \left(E - \Delta - \frac{(2V_1 + V_2\alpha - E)V_3^2}{E(2V_1 + V_2\alpha - E) + 3V_1^2} \right)^{-1}. \quad (2.37)$$

为了求 β 和 α 的方程, 先写出键4、5、6、7相对于键0的 Dyson 方程, 得到

$$\begin{vmatrix} \frac{V_2}{\beta} - E & V_1 & V_1 & V_1 \\ V_1 & V_2\alpha - E & V_1 & V_1 \\ V_1 & V_1 & -F & V_1 \\ V_1 & V_1 & V_1 & V_2\alpha - E \end{vmatrix} = 0, \quad (2.38)$$

再写出键8、9、10、11相对于键0的 Dyson 方程, 得到

$$\begin{vmatrix} \frac{V_2}{\alpha} - E & V_1 & V_1 & V_1 \\ V_1 & V_2\beta - E & V_1 & V_1 \\ V_1 & V_1 & V_2\beta - E & V_1 \\ V_1 & V_1 & V_1 & -E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.39)$$

结果求得,

$$\alpha = \frac{1}{V_2(EF - V_1^2)\beta - V_2^2F} \{ -[(V_1 - E)(EF - V_1^2) + 2V_1^2(2V_1 + E + F)]\beta \\ + V_2[F(V_1 - E) + 2V_1^2] \}, \quad (2.40)$$

$$\{V_2(E^2 - V_1^2)[(V_1 - E)(EF - V_1^2) + 2V_1^2(2V_1 + E + F)] + EV_1^2(EF - V_1^2)\}\beta^2 \\ + \{-V_1^2(E^2 - V_1^2)[F(V_1 - E) + 2V_1^2] + (E + V_1)^2(3V_1 - E)[(V_1 - E) \\ \times (EF - V_1^2) + 2V_1^2(2V_1 + E + F)] + V_1^2(EF - V_1^2) \\ \times [E(V_1 - E) + 2V_1^2] - EFV_1^2\}\beta - \{(E + V_1)^2(3V_1 - E)V_1 \\ \times [F(V_1 - E) + 2V_1^2] + FV_1^2[E(V_1 - E) + 2V_1^2]\} = 0, \quad (2.41)$$

态密度

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{9} (\text{Im } G_{\infty} + \text{Im } G_{\infty} + \text{Im } G_{\infty}) + \frac{1}{3} (\text{Im } G_{\infty} + \text{Im } G_{\infty}) \right]. \quad (2.42)$$

为了具体计算带隙态密度, 必须定出相互作用参数 V_1 、 V_2 、 V_3 、 Δ 。

三、相互作用参数的确定

V_1 、 V_2 是Si的参数。利用模型一的公式, 计算了 V_1 、 V_2 取不同值时的态密度, 见图3a。结果发现, 价带态密度和导带态密度对于禁带的中心点是对称的。现把 V_1 、 V_2 取不同值时, 价带宽度、禁带宽度以及价带、导带顶、底的位置列于表2。

表2 价带宽度、禁带宽度与 V_1 、 V_2 的关系(单位: eV)

V_1	V_2	价带底	价带顶	导带底	导带顶	价带宽度	禁带宽度
-3	-7	-15.4	-6.6	0.6	9.4	8.8	7.2
-1	-3.5	-6.2	-3.2	1.2	4.2	3.0	4.4
-1.5	-3.5	-7.6	-3.4	0.4	4.6	4.2	3.8
-1.5	-5.0	-9.2	-4.4	1.4	6.2	4.8	5.8
-1.5	-6.0	-10.2	-5.4	2.4	7.2	4.8	7.8
-2.0	-5.0	-10.6	-4.6	0.6	6.6	6.0	5.2
-2.5	-3.0	-10.2	-5.4	0.4	5.2	4.8	5.8
-2.5	-4.0	-11.0	-5.2	0.2	6.0	5.8	5.4
-2.5	-5.0	-12.0	-5.2	0.2	7.0	6.8	5.4
-2.5	-6.0	-13.0	-5.6	0.6	8.0	7.4	6.2
-3.0	-6.0	-14.4	-6.2	0.2	8.4	8.2	6.4

其中有一个规律就是凡禁带宽度小的, 价带宽度也小。这可能是由于我们的模型比较简单所造成的。由于我们是定性的分析, 不要求定量符合得很好, 我们取

$$V_1 = -2.5 \text{ eV}, \quad V_2 = -5.0 \text{ eV} \quad (3.1)$$

作为非晶态硅的相互作用参数。

现在考虑外来原子的相互作用参数 V_3 和 Δ , 它们的定义见 (2.21)。通常所用的外来原子为 H、F、Cl。我们利用 SiH_4 、 SiCl_4 等分子的轨道能量计算这些参数。 SiH_4 、 SiCl_4 分子结构都类似于甲烷 CH_4 分子^[8], 成正四面体形状。C、Si 原子在中心, 其它四个原子在四面体的四个顶角上。Si 的 4 个价电子和 H 的 4 个电子组成共价键。令 Si 的 4 个杂化键为 $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$, 与它们相对的 H 原子波函数分别为 $|1'\rangle, |2'\rangle, |3'\rangle, |4'\rangle$ 。由于分子具有四面体群 (T_d) 的对称性, 可以将函数 $|1\rangle, |2\rangle \dots$ 组合成 T_d 群表示的基函数。

$$\begin{aligned} A_1 \text{ 表示: } & \frac{1}{2} (|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle), \\ & \frac{1}{2} (|1'\rangle + |2'\rangle + |3'\rangle + |4'\rangle). \end{aligned} \quad (3.2)$$

以 (3.2) 为基的久期方程为

$$\begin{vmatrix} 3V_1 - E & V_3 \\ V_3 & \Delta - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.3)$$

$$E = \frac{(3V_1 + \Delta) \pm \sqrt{(3V_1 - \Delta)^2 + 4V_3^2}}{2}. \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} T_2 \text{ 表示: } & \frac{1}{2} (|1\rangle + |2\rangle - |3\rangle - |4\rangle), \\ & \frac{1}{2} (|1'\rangle + |2'\rangle - |3'\rangle - |4'\rangle). \end{aligned} \quad (3.5)$$

久期方程为

$$\begin{vmatrix} -V_1 - E & V_3 \\ V_3 & \Delta - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.6)$$

$$E = \frac{-(V_1 - \Delta) \pm \sqrt{(V_1 + \Delta)^2 + 4V_3^2}}{2}. \quad (3.7)$$

因此, 只要知道分子的轨道能量, 就可以由 (3.4)、(3.7) 反推出 V_1 、 V_3 、 Δ 来。但是, 查阅了现有的化学物理杂志, 目前只找到 CH_4 和 SiH_4 的分子轨道能量。现将 CH_4 和 SiH_4 的资料列于表 3。

表 3 CH_4 、 SiH_4 的分子轨道能量(单位: a. u.)

	$1A_1$	$2A_1$	$3A_1$	$4A_1$	$1T_2$	$2T_2$	$3T_2$
$\text{CH}_4^{[9]}$	-11.32	-1.01	0.375		-0.535	0.36	
$\text{SiH}_4^{[10]}$	-68.5857	-5.9630	-0.7145		-3.9791	-0.4390	

对 CH_4 分子, $1A_1$ 能级对应于 C 原子的 $1s$ 核心能级, 对 SiH_4 分子, $1A_1$ 、 $2A_1$ 分别对应于 Si 原子的 $1s$ 、 $2s$ 核心能级, $1T_2$ 对应于 Si 原子的 $2p$ 核心能级, 这些能级对我们的计

算是无用的。对 CH_4 , 由 $2A_1, 3A_1, 1T_2, 2T_2$ 可求得 V_1, V_3, Δ 。对 SiH_4 , 只有 $3A_1, 2T_2$ 两个分子轨道是由价电子产生的, 我们也大致估计了 V_1, V_3, Δ 。结果列于表 4。

表 4 $\text{CH}_4, \text{SiH}_4$ 的 E_0, V_1, V_3, Δ 值 (单位: eV)

	E_0	V_1	V_3	Δ
CH_4	-16.86	-3.31	-4.38	25.84
SiH_4	-13.03	-1.87	-3.76	19.04

$\text{SiF}_4, \text{SiCl}_4$ 的资料没有。可以设想, 由于 F、Cl 与 Si 的负电性差逐渐减小, 因此 Δ 值也逐渐减小, V_3 值估计变化不大。

四、计算结果

- 模型一的结果示于图 3a。由图可见, 有一个价带, 有一个导带。
- 模型二的结果示于图 3b。由图可见, 在禁带中 1eV 处出现了一个很强的峰, 原来的导带边向上推移了, 而价带态密度基本不变。由 $\text{Im } G_{\infty}$ 和 $\text{Im } G_{11}$ 可判别禁带中的峰主要是由悬键产生的。
- 模型三的结果示于图 3c。根据上一节的讨论, 取 $V_3 = -4\text{eV}, \Delta = 20\text{eV}$ 。由图可

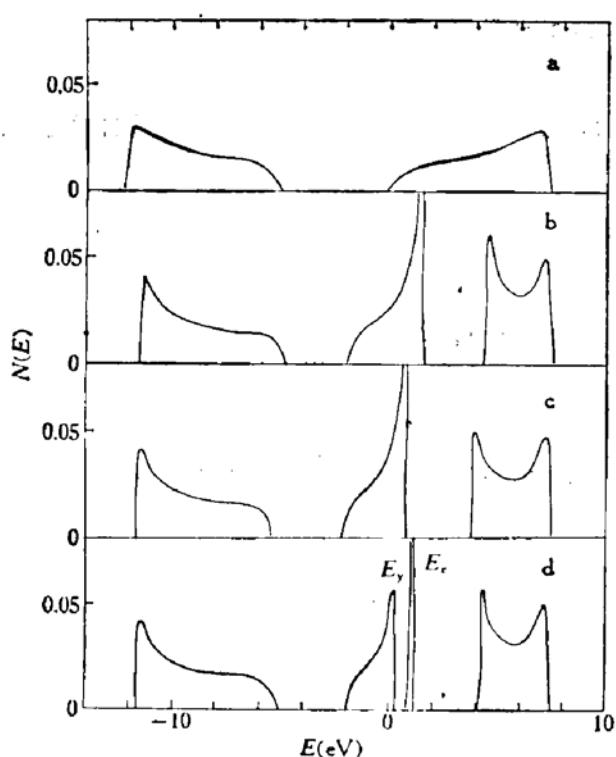
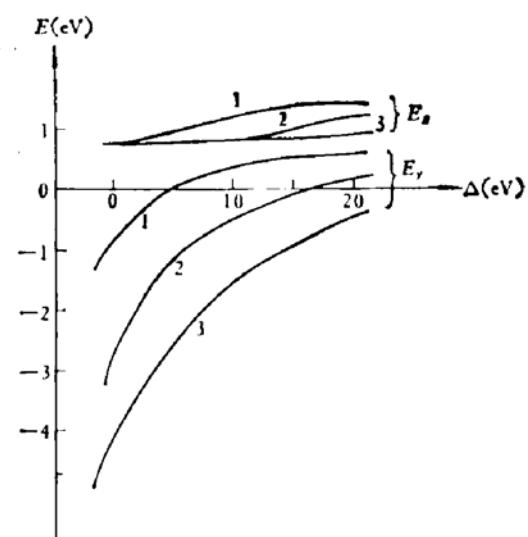


图 3 态密度曲线

a. 模型一, b. 模型二, c. 模型三, d. 模型四。
参数 $V_1 = -2.5\text{eV}, V_2 = -5.0\text{eV}, V_3 = -4\text{eV}, \Delta = 20\text{eV}$

图 4 E^*, E_1 峰值位置随 Δ, V_3 的变化。

曲线 1: $V_3 = -2\text{eV}$, 2: $V_3 = -4\text{eV}$,
3: $V_3 = -6\text{eV}$

见,这时在禁带中也有一个峰,这个峰主要是由饱和键产生的。计算还发现,当 Δ 由0eV变化至20eV时,峰的位置由-2.8eV逐渐向上移动至0.8eV,它的强度逐渐增大,同时价带态密度基本不变。

4. 模型四的结果示于图3d。由图可见,禁带中有两个峰,一个峰是由悬键产生的,另一个峰是由饱和键产生的。计算发现,当 Δ 由0eV变化至20eV时,悬键峰位置基本不变,固定在0.8eV处,而饱和键峰值位置由-2.8eV向上移动至0.2eV。当 Δ 固定, V_3 由-2eV变化至-6eV时,两个峰之间的距离随 $|V_3|$ 增大而增大。对所有以上各种情形,价带态密度基本不变,而导带态密度变化较大。图4是悬键峰和饱和键峰的位置随 Δ 、 V_3 的变化情形,它的变化规律上面已经说过,不再重复。

五、讨 论

1. 由计算结果与实验(图1)的比较,可以认为实验上得到的带隙中 E_x 峰就是悬键产生的峰,而 E_y 峰则是饱和键产生的峰。

2. 如果非晶态硅中的悬键被F或Cl饱和时,从理论上可以预言,随着 Δ 逐渐减小, E_x 峰位置不变, E_y 峰与 E_x 峰之间的距离将增大,这些将有待于实验的验证。

3. 饱和键的峰为什么有以上的性质,原因可以从(2.23)式找到。用饱和键代替悬键,反映在公式中,相当于用F代替某些E。所以当 $E \approx \Delta$ 时,就要产生共振效应。当 $\Delta \gtrsim 20$ eV时,在所考虑的能量范围内,(2.23)第二项的影响很小,所以饱和键峰接近于悬键峰。当 Δ 逐渐变小时,共振效应增强,饱和键峰就远离悬键峰。当 $\Delta < 0$ 时,饱和键峰基本上就是共振峰位置。

4. 引入传输变量的方法不是唯一的,也可以引入其它形式的传输变量。例如对图2,除了引入 β 外,还引入 α :

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{G_{40}}{G_{30}} = \dots, \\ \alpha &= \frac{G_{50}}{G_{30}} = \frac{G_{60}}{G_{30}} = \frac{G_{70}}{G_{30}} = \dots\end{aligned}$$

对各种模型进行了类似的计算,经验算,结果是完全相同的。

5. 本文还考虑了其它一些模型,如 $\frac{1}{8}$ 悬键的Bethe格子、 $\frac{1}{8}$ 饱和键的Bethe格子。它们的态密度基本特征分别与模型二、模型三相似,但是悬键峰和饱和键峰的强度大大减弱。本文只是定性的讨论,为了要定量地研究非晶态硅的态密度特性,还需要用真实的哈密顿量进行计算。

作者感谢黄昆教授的指导和孔光临同志有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] W. E. Spear, and P. G. Le Comber, *J. Non-Cryst. Solids*, **8—10**, 727(1972).
- [2] A. Madan, P. G. Le Comber and W. E. Spear, *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 239(1976).
- [3] N. B. Goodman and M. Fritzsche, *Phil. Mag.*, **B42**, 149(1980).

- [4] P. G. Le Comber, *Amorphous Solids*, W. A. Phillips ed., 46(1981).
- [5] M. F. Thorpe and D. Weaire, *Phys. Rev.*, B4, 3518(1971).
- [6] F. Yndurain and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev.*, B14, 3569(1976).
- [7] J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev.*, B16, 2764(1977).
- [8] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 1, 209(1963).
- [9] R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 32, 1114(1960).
- [10] B. Moccia, *J. Chem. Phys.* 40, 2164(1964).

Density of States in the Energy Gap of Amorphous Silicon

Xia Jianbai

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

A model of Bethe lattice carrying dangling bonds and saturated bonds, which is used to calculate the density of states in the energy gap of amorphous silicon, is proposed. It is proved that the E_x peak in the energy gap obtained by Spear's experiment is produced by dangling bonds and the E_y peak is produced by saturated bonds. It is also shown that if the saturating atoms are changed, the E_x peak remains fixed and the E_y peaks shifts. When the energy difference between the saturating atom and the silicon bond decreases, the distance between the E_x peak and the E_y peak increases and the intensity of E_y peak is also changed.