

流体静压力下的 Si 中的深杂质能级

夏建白

(中国科学院半导体研究所)

1983年8月23日收到

在硬原子赝势近似下,由赝势平面波方法计算的能隙压力系数与实验符合较好。压力下,赝原子轨道的 s 态局域半径扩大, p 态局域半径减小。考虑了局域半径的变化,用赝原子轨道线性组合方法也得到了与实验相当的能隙压力系数。以变化后的赝势和原子轨道为基础,用集团方法计算了 Si 中杂质能级的压力系数,得到了与 Vogl 不同的结论。施主态压力系数的大小与能级的对称性有关,而与深浅无关。S、Se、Te 的 A_1 态压力系数的计算值与实验符合较好。受主态相对于价带顶的压力系数与能隙的压力系数相近(~ -1.5)。

一、引言

流体静压力是研究固体性质的一种有力的工具。在流体静压力下,晶体的对称性不改变,仅仅晶格常数发生了变化。近年来,由于引入了金刚石砧室技术,使得这方面的研究大大开展起来了。流体静压力的效应包括:①改变能带结构,影响光学性质。②改变晶格振动谱。③高压下引起结构相变。最近, W. Jantsch 等人^[1]用 DLTS 研究了 Si 中 S、Se、Te 深能级的压力效应。本文用赝势方法研究了能带的压力效应,在这基础上,用赝原子轨道集团方法^[2]计算了 Si 中深杂质能级的压力效应,并与实验作了比较。

二、硬原子赝势近似

假定固体的赝势是由原子的赝势叠加而成,每个原子的赝势 $v_i(r)$ 在静压力下是不变的。固体赝势

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \sum_i \sum_{\mathbf{R}_n} v_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_i) \\ &= \sum_i \sum_{\mathbf{G}} V_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} V_i(\mathbf{G}) &= \frac{1}{V} \int V_i(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V} \int \left[\sum_{\mathbf{R}_n} v_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_i) \right] e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{Q} \left[\int v_i(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right] e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} v_i(G) e^{-iG \cdot r_i} \quad (2.2)$$

其中

$$v_i(G) = \frac{1}{Q_i} \int v_i(r) e^{-iG \cdot r} dr \quad (2.3)$$

是赝势的形状因子。当晶体没有受到压力时(以后称“正常态”), $v_i(G)$ 取经验赝势值^[3]。也就是当

$$|G|^2 = \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^2 (3, 4, 8, 11) \quad (2.4)$$

时, 给定 $v_i(G)$ 值, 当 G 为其它值时, $v_i(G)$ 取为零。

当晶体在压力下时(以后称“加压态”), 晶格常数缩小。由于作了硬原子赝势假设, (2.3)式中 $v_i(r)$ 不变, 因此函数形式 $f(G) = \int v_i(r) e^{-iG \cdot r} dr$ 也是不变的。变化的是倒格矢基矢

$$|G'|^2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (3, 4, 8, 11) \quad (2.5)$$

和归一化元胞体积 Q_i 。其中 a 是加压态的晶格常数。

由于我们不知道 $v_i(r)$ 的具体形式, 因此不能直接算得函数 $f(G)$ 。我们用一个函数去拟合正常态的赝势形状因子 $v_i(G)$,

$$v_i(q) = \begin{cases} \frac{a_1(q^2 - a_2)}{e^{a_3(q^2 - a_4)} + 1} & |q|^2 \leq \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \cdot 11 \\ 0, & |q|^2 > \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \cdot 11 \end{cases} \quad (2.6)$$

使得当 $q = G(2.4)$ 时的 $v_i(q)$ 值等于经验赝势值。则加压态的赝势形状因子

$$v'_i(q) = \left(\frac{a_0}{a}\right)^3 v_i(q), \quad (2.7)$$

其中 $q = G'(2.5)$ 。

三、加压时的物态方程

晶体的晶格常数与压力的关系由 Murnaghan 方程^[4]描述:

$$p = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{a_0}{a} \right)^{3B'_0} - 1 \right], \quad (3.1)$$

其中 B_0 是体模量, 单位是压强的单位。 B'_0 是 B_0 对压强的微商。它基本上是常数, 对 GaAs, $B'_0 = 4.67$ 。

当压强很小时, Murnaghan 方程能化为线性方程

$$p = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{a_0}{a_0 + \Delta a} \right)^{3B'_0} - 1 \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{1}{1 + \frac{\Delta a}{a_0}} \right)^{3B'_0} - 1 \right] \\
 &= -B_0 \cdot \frac{3\Delta a}{a_0}.
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

另一个物理量是压缩系数

$$K = \frac{\Delta V/V_0}{P} = \frac{3\Delta a/a_0}{P} = \frac{1}{B_0}, \tag{3.3}$$

所以 B_0 与 K 互为倒数.

为了考察晶格常数随压强的非线性变化, 用 Murnaghan 公式 (3.1) 和线性公式 (3.2) 计算了当晶格常数线性减小时所需的压强. 取 GaAs, $a_0 = 5.64 \text{ \AA}$, $K = 1.34 \times 10^{-6}/\text{bar}$, 结果列于表 1.

表 1 晶格常数与压强的关系

$a(\text{\AA})$	5.5896	5.5392	5.4888	5.4385
线性公式 $p(\text{kbar})$	20	40	60	80
Murnaghan $p(\text{kbar})$	21.41	45.93	74.04	106.23

由表 1 可见, 当 $p \lesssim 20 \text{ kbar}$ 时, 线性公式是有效的. 本文以下的计算都假定压强是 20 kbar , 在这范围内, 晶格常数、能带间隙的变化都是线性的.

四、能带的形变势

为了检验第二节中硬原子赝势假设的正确性, 我们用平面波方法计算了正常态和加压态下的能带以及能隙的压力系数, 并与实验和它的理论计算^[5,6]作了比较. 表 2 是一些材料的重要能隙的压力系数.

表中每一栏的第一列是本文的计算值, 第二、三列的计算和实验值取自[5]和[6]. 其中[5]的计算值也是由赝势计算得到的, 但是他们作了硬离子赝势的近似, 再考虑介电屏蔽, 才得到晶体的赝势. [6]的计算值是根据 Van Vechter 的半经验公式得到的. 由表可见, 我们的结果与实验基本符合, 与它的理论结果也是相近的. 由此证明了在压力不是太大的情况下(线性范围), 硬原子赝势近似是适用的.

五、用赝原子轨道线性组合方法计算能带的形变势

为了计算半导体中的杂质缺陷能级, 我们引入赝原子轨道方法^[2]. 为了检验赝原子轨道线性组合方法在加压情况下是否还适用, 我们先用这种方法计算能带的形变势. 这时波函数不再是平面波展开, 而是由赝原子轨道组成的布洛赫函数

$$\psi_m^i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} f_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\tau}_i), \tag{5.1}$$

其中 $f_m(r)$ 是赝原子轨道, 每个原子包括一个 s 轨道和 3 个 p 轨道,

$$\begin{aligned} f_s &= \left(\frac{2\alpha_s}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_s r^2}, \\ f_{px} &= \frac{z^{7/4} \alpha_p^{5/4}}{\pi^{3/4}} x e^{-\alpha_p r^2}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

其中 α_s, α_p 是局域参量. 在[2]中已经介绍了如何确定 α_s, α_p 的方法. 在正常态下, 由(5.1)求得的能带与实验符合很好.

在加压态, 晶格常数改变, 赝势也变了, 这时赝原子轨道的 α_s, α_p 也要随之改变. 代替 α_s, α_p , 我们讨论 x_s, x_p ,

$$\alpha_s = \frac{x_s^2}{a^2}, \quad \alpha_p = \frac{x_p^2}{a^2}, \quad (5.3)$$

其中 a 是晶格常数.

我们将通过与平面波计算的能带压力系数相比较, 确定 x_s 和 x_p 的变化. 例如 GaAs, 正常态的 x_s, x_p 为

$$\begin{aligned} \text{Ga: } x_s &= 4.02, \quad x_p = 3.00. \\ \text{As: } x_s &= 4.41, \quad x_p = 4.50. \end{aligned} \quad (5.4)$$

(这组参数与之[2]的参数不同, 得到的能带稍好一些, 但是差别不是很大). 在压力态下, 4 个 x_s, x_p 参数都有可能变化. 我们取, ($P = 20\text{kbar}$)

$$(\Delta x_s)_{\text{Ga}} = 0, \pm 0.1, \quad (\Delta x_p)_{\text{Ga}} = 0, \pm 0.1,$$

及

$$(\Delta x_s)_{\text{As}} = 0, \pm 0.1, \quad (\Delta x_p)_{\text{As}} = 0, \pm 0.1$$

等各种情形计算能带的压力系数. 发现, 只有当 $\Delta x_s \approx -0.1, \Delta x_p = 0$ 时, 得到的能带压力系数与平面波计算的结果符合最好. 表 2 中括弧中的数值就是取 $\Delta x_s = -0.12, \Delta x_p = 0$ 计算的能带压力系数. (硅取 $\Delta x_s = -0.1$)

由表 2 可见, 只要考虑轨道局域参量的变化, 就能基本反映加压下能带的变化. 由(5.3)可求得 GaAs 加压前后的 α_s 和 α_p , 列于表 3.

表 3 加压前后 GaAs 的局域参量

	$\alpha_s (\text{\AA}^{-2})$		$\alpha_p (\text{\AA}^{-2})$	
	正常态	加压态	正常态	加压态
Ga	0.5080	0.4868	0.2829	0.2881
As	0.6114	0.5891	0.6366	0.6481

α_s, α_p 与轨道局域半径的平方成反比. 由表 3 可见, 加压后, s 轨道的局域半径增加, p 轨道的局域半径减小.

六、压力下 Si 中杂质能级的压力系数

在文[7]中我们已经计算了正常态下 Si 中的深能级,发现施主态总是有 $A1$ 和 $T2$ 两种对称性的能级. 这是由谷轨道之间的耦合引起的分裂. 受主态总是 $T2$ 对称性的. 对加压态,我们利用加压后的赝势和赝原子轨道,用集团方法同样计算了这些杂质能级,从而求得了压力系数,结果列于表 4.

七、讨 论

1. 施主 $A1$ 态的压力系数大,都是负值. 能级越深,数值越大. S、Se、Te 的计算值与实验值^[1]基本相符. 另一方面,施主 $T2$ 态的压力系数很小,都为正值. 原因就是加压后,导带边的性质发生了变化. 在正常态下, Si 的导带边由 $T2$ 和 $A1$ 两种对称性组

表 4 Si 中杂质能级的压力系数 ($10^{-6}\text{eV}/\text{bar}$)

	杂质	类型	正常态能级	加压态能级	压力系数	实验值 ^[1]
施主态	P	$A1$	$E_c - 0.0267$	$E_c + 0.0031$	-1.49	-2.05
	P	$T2$	$E_c - 0.0579$	$E_c - 0.0591$	+0.06	
	S	$A1$	$E_c - 0.4448$	$E_c - 0.3952$	-2.48	
	S	$T2$	$E_c - 0.1819$	$E_c - 0.1855$	+0.18	
	Se	$A1$	$E_c - 0.1054$	$E_c - 0.0793$	-1.30	-2.1
	Se	$T2$	$E_c - 0.1852$	$E_c - 0.1887$	+0.17	
	Te	$A1$	$E_c - 0.0508$	$E_c - 0.0248$	-1.30	-1.2
	Te	$T2$	$E_c - 0.2100$	$E_c - 0.2154$	+0.27	
受主态	Al	$T2$	$E_v + 0.0689$	$E_v + 0.0316$	-1.86	
	Mg	$T2$	$E_v + 0.7854$	$E_v + 0.7609$	-1.22	
	Zn	$T2$	$E_v + 0.8471$	$E_v + 0.6273$	-1.58	

成. $A1$ 带边比 $T2$ 带边高约 0.036eV . 加压后, $A1$ 带边比 $T2$ 带边高 0.071eV , 也就是 $A1$ 带边相对地提高了 0.035eV . 加压后, 施主 $A1$ 态的能级相对于 $A1$ 带边的位移是很小的(压力系数 $\sim +0.4$). 但是由于 $A1$ 带边的位移, 使得施主 $A1$ 态相对于真正的带边 $T2$ 有较大的负的压力系数. 同理, 施主 $T2$ 态相对于 $T2$ 带边位移很小, 因此具有小的压力系数. 因此, 可以得出, 施主 $A1$ 和 $T2$ 态相对于同一对称性的带边压力系数很小, 但由于带边性质的变化, 造成了施主 $A1$ 态有较大的负压力系数.

这个结论与 Vogl 的结论^[1]是不同的, 他们认为深能级的压力系数大, 浅能级的压力系数小. 按照我们的讨论, 能级的压力系数取决于它的对称性, 而与能级深浅无关. 浅杂质 P 的 $A1$ 能级压力系数也很大, 甚至压进了导带内. 而 $T2$ 能级的压力系数小, 实验上观测到的可能是 $T2$ 能级. 另一方面, 对深能级, 实验上观测到的是 $A1$ 能级. 此外还应有一个压力系数小的 $T2$ 能级.

2. 受主态相对于价带顶的压力系数为负, 数值为 -1.5 左右. 这与带隙的压力系数 $dE_{gr}/dP = -1.05$ (计算值) 差不多. 因为受主态是 $T2$ 对称态, 它相对于 $T2$ 导带边的

位移也是不大的。所以它相对于价带顶的大的压力系数是由价带顶的位移引起的。

3. 为了检验在本文计算的压力范围 ($P \leq 20\text{kbar}$) 内, 计算的能带和杂质能级是否随压力线性变化, 我们还计算了 $P = 10\text{kbar}$ 下硅的能带和几个杂质能级的压力系数, 并与 $P = 20\text{kbar}$ 的结果作了比较, 列于表 5。

表 5 两种压力下的压力系数 (10^{-4}eV/bar)

dE/dP		$P = 10\text{kbar}$	$P = 20\text{kbar}$
平面波计算能带	E_L	6.71	6.69
	E_r	1.68	1.65
	E_x	3.87	3.85
	E_{rL}	5.70	5.67
	E_{rx}	1.33	1.28
原子轨道计算能带	E_L	7.35	7.40
	E_r	1.24	1.21
	E_x	1.26	1.35
	E_{rL}	5.96	5.99
	E_{rx}	-1.54	-1.50
杂质能级	S, A1	-2.50	-2.48
	S, T2	+0.17	+0.18
	Sc, A1	-1.35	-1.30
	Sc, T2	+0.14	+0.17
	Tc, A1	-1.28	-1.30
	Tc, T2	+0.24	+0.27

在不同的压力下, 轨道的局域参数变化取为

$$\Delta x_s = -0.005P(\text{kbar}), \quad \Delta x_p = 0$$

由表 5 可见, 在这两个压力下, 无论是能带, 还是杂质能级的压力系数基本相等, 说明在 $p \leq 20\text{kbar}$ 的范围内, 变化是线性的。

参 考 文 献

- [1] W. Jantsch *et al.*, *Phys. Rev.*, B 25, 5515 (1982).
- [2] 夏建白, 半导体学报, 4, 1 (1983).
- [3] M. L. Cohen and V. Heine, *Solid State Phys.*, 24, 38 (1970).
- [4] R. Trommer, *Phys. Rev.*, B21, 4869 (1980).
- [5] Y. F. Tsay, S. S. Mitra and B. Bendov, *Phys. Rev.*, B10, 1476 (1974).
- [6] G. Martinez, *Handbook on Semiconductors*, 2, 181 (1980).
- [7] 夏建白, 半导体学报, 5, 121 (1984).

Deep Impurity Levels in Silicon under Hydrostatic Pressure

Xia Jianbai

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

Abstract

With the approximation of rigid atomic pseudopotential the pressure coefficients of energy gaps calculated by the plane wave method are in good agreement with the experimental values. Under the pressure, the local radius of the s state of pseudo-atomic orbitals increases, and that of the p state decreases. Considering the variation of the local radii, the pressure coefficients of energy gaps which are also comparable with the experimental values can be calculated by the linear combination of pseudo-atomic orbitals method. Taking these varied pseudopotentials and pseudo-atomic orbitals as the basis, the pressure coefficients of the deep impurity levels in Si are calculated by the cluster method. The conclusion is different from that of Uog1: the magnitude of the pressure coefficient of donor states is dependent on the symmetry, and independent of whether it is deep or shallow. The calculated values of the Al state pressure coefficients of S, Se, Te in Si are in agreement with the experimental values. The pressure coefficients of the acceptor states with respect to the valence band top are nearly equal to that of the energy gap.