

纤锌矿半导体中双空位态的电子结构*

顾一鸣 黄明竹 任尚元

(中国科学技术大学物理系)

1986年7月7日收到

本文利用格林函数方法及 A. Kobayashi 等人的紧束缚哈密顿量, 计算了七种纤锌矿半导体的 C_{1s} 和 C_{1s} 理想双空位态在禁带中引入的能级。为了理解计算结果的基本物理, 文中还给出了一个简单的物理讨论。

一、引言

半导体中缺陷引入禁带内的深能级由于技术上的重要性及理论上的困难, 长期以来一直是半导体基本研究的一个重要课题。由于种种原因, 过去的研究主要都集中在立方半导体上, 对纤锌矿六方半导体中深缺陷的研究, 相对来说要少得多。不久前, Kobayashi^[1] 等人用半经验的紧束缚方法讨论了部份纤锌矿材料的能带结构, 并且他们还用类似于 Hjalmarson 等人^[2] 讨论闪锌矿中缺陷的方法讨论了纤锌矿中单个替代性杂质的电子结构^[3]。对于纤锌矿中的空位缺陷, 尤其是双空位缺陷, 目前的理论与实验研究还相当缺乏。

关于立方半导体双空位电子结构的研究, 是从 1965 年 Watkins 等人^[4]对硅中双空位的研究开始的。为了解释他们用 ESR 方法得到的实验结果及后来的 ENDOR 实验结果^[5], 曾有一系列的理论工作^[6], 但这些理论工作距离能解释 ESR 谱和 ENDOR 谱都还很远。不久前任尚元等人^[7]用 Koster-Slater 格林函数方法, 对立方半导体中深能级缺陷态的电子波函数的一般性质进行了一系列讨论, 第一次解释了有关半导体深能级缺陷态的 ESR 谱和 ENDOR 谱^[8]。任尚元等人还将这种方法发展到用于立方半导体双空位的研究^[9], 在有 ESR 和 ENDOR 实验结果可资比较的情况下, 看来他们得到的硅中双空位态的波函数显著地优于国外同行的结果。

本文把文 [9] 对立方半导体双空位的讨论推广到六方纤锌矿半导体。这里主体半导体能带结构用一个最近邻相互作用的紧束缚哈密顿量描述, 缺陷引入的微扰则采用在位势 (on-site) 近似。本文先给出研究不同位形双空位电子态的基本方程, 然后再给出由这些方程算出的不同材料的双空位能级, 并对六方和立方二种不同结构的数值结果进行比较和对有关的物理问题进行讨论。

* 中国科学院科学基金资助的课题

二、基本公式

纤锌矿的原胞如图 1 所示。每个原胞有四个原子(二个阳离子,二个阴离子),故最近邻构形的双空位有两种不同的情况:一种是 d_1, d_2 处的双空位,它具有 C_{3v} 对称性;另一种是 d_1, d_3 处的双空位,它具有 C_{1h} 对称性。

禁带中双空位缺陷态 $|\psi\rangle$ 满足下列方程

$$|\psi\rangle = G^0(E)V|\psi\rangle, \quad (1)$$

其中

$$G^0(E) = \frac{1}{E - H_0} \quad (2)$$

为完整晶体的格林函数算符, V 为空位缺陷引入的微扰势算符。

我们从双空位缺陷处的 Löwdin 轨道开始,由内向外组成 C_{3v} (或 C_{1h}) 点群的不可约表示基函数 $|l, R, n, \alpha\rangle$, 并

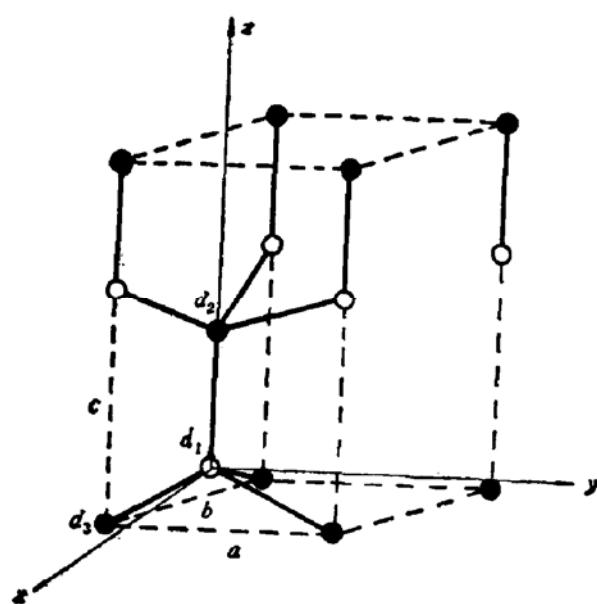


图 1 纤锌矿结构的原胞
[“●”表阴离子 “○”表阳离子 实线表价键]

将缺陷电子态波函数按其展开为

$$|\psi_l^n\rangle = \sum_{R,n} \langle l, R, n, \alpha | \psi \rangle |l, R, n, \alpha \rangle \quad (3)$$

这里 $|l, R, n, \alpha\rangle$ 表示在离双空位第 R 个壳层按照第 l 个不可约表示变化的第 n 个基函数的第 α 个分量。

按照群论分类,在双空位 d_1, d_2 处的 8 个 s, p 原子轨道可分别得到 4 个 A_1 态基函数和 2 个二重简并的 E 态基函数;在双空位 d_1, d_3 处的原子轨道可得到 6 个 A' 态基函数和 2 个 A'' 基函数。

在位势近似下,方程 (1) 可以写为

$$\sum_{d', n'} \langle l, d, n, \alpha | G^0 | l, d', n', \alpha \rangle V_{n'}^{d'} \langle l, d', n', \alpha | \psi \rangle = 0, \quad (4)$$

式中 d', n' 求和分别对 d_1, d_2 (或 d_1, d_3) 缺陷位和 l 表示的诸不同基函数进行, $V_{n'}^{d'}$ 则是 d' 缺陷位对应的 l 表示的第 n' 个基函数的缺陷微扰势。方程 (4) 有解的条件为

$$\det |\langle l, d, n, \alpha | G^0 | l, d', n', \alpha \rangle| = 0, \quad (5)$$

这就是决定双空位 l 对称能级的基本方程。例如 d_1, d_2 双空位 A_1 态,由于 d 和 d' 分别可取 d_1, d_2 ; n 和 n' 分别可取 1, 2, 所以 (5) 式实际上是一个 4×4 的行列式。由于 (5) 式存在,使得仅从 (4) 式得不到唯一的 $V_{n'}^{d'} \langle l, d, n, \alpha | \psi \rangle$ 解,必须再加上归一化条件

$$\sum_{R,n} (\langle l, R, n, \alpha | \psi \rangle)^2 = 1 \quad (6)$$

方能得到唯一解。由此便可从(1)式求得双空位态的 l 对称波函数，即：

$$\begin{aligned} \langle l, R, n, \alpha | \phi \rangle = & \sum_{d, d'} \langle l, R, n, \alpha | G^0 | l, d', n', \alpha \rangle \\ & \cdot V_{d'}^{d''} \langle l, d', n', \alpha | \phi \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

三、计算结果

我们利用 Kobayashi 等人^[1]有关纤锌矿半导体的 16×16 最近邻近似下的紧束缚哈密顿量和十二个特殊点方法^[10]计算了格林函数，并由(5)式计算了不同位形双空位态的能级。由于我们注重单空位过渡到双空位时深能级的变化趋势，故类似 Kobayashi 等人采用的局部 T_d 近似在计算中仍被保留。

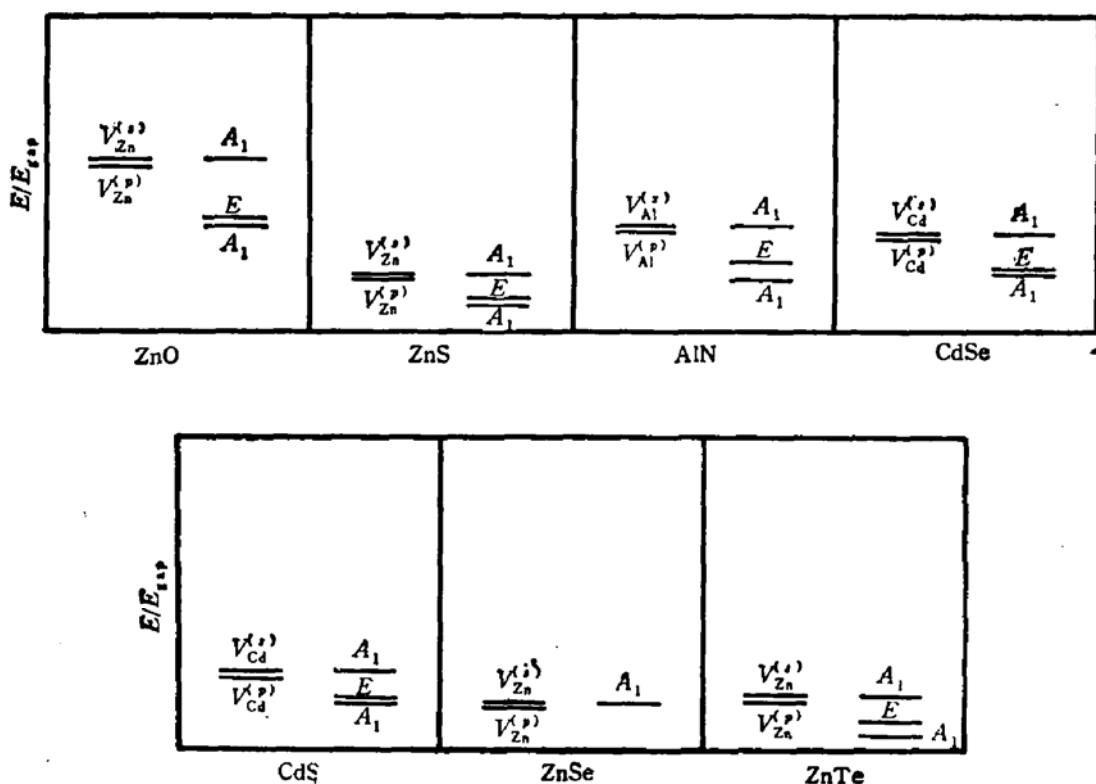


图2 图中左边的能级由阳离子单空位引入，右边的能级是 d_1, d_2 位 C_{3v} 双空位引入的。

图2是ZnO等7种纤锌矿半导体 C_{3v} 双空位能级的计算结果，为了便于比较图中还给出了单空位引入的能级。

从图2可以看到，能在这些材料中引入禁带深能级的是阳离子空位，而阴离子空位引入的都是导带中的共振态^[3]。除了ZnO的阳离子空位引入的深能级差不多位于禁带中央之外，其余的均在禁带的下半部份。在局部 T_d 近似下，阳离子空位在禁带中引入的 A_1 (类s)和 T_2 (类p)能级几乎是简并的(T_2 态本身又是三重简并的)，这种简并通常被认为是人为的，一旦考虑了激发态和次近邻影响，这种简并便会消除。当在 d_1 阳离子空位最近

邻 d_3 处引入另一个阴离子空位时, 图 2 中的结果表明, 禁带中的深能级有明显的类阳离子空位的特征。这里类阳离子空位的意义是指禁带中的深能级仍然主要由阳离子空位决定并且能级的数目也没有什么变化, 阴离子空位的引入仅仅产生了简并能级的分裂和重组。从图可见, 分裂和重组的结果使得原阳离子单空位的 A_1 和 T_2 能级变为一个类 s 的 A_1 态、一个类 p 的 A_1 态和一个二重简并类 p 的 E 态。有个别材料(例如 ZnSe)由于原阳离子单空位能级离价带较近, 分裂和重组的结果使得仅类 s 的 A_1 态留在禁带中, 而类 p 的 A_1 态和 E 态进入了价带。

再来看一下深能级电子填充情况。若阳离子单空位是电中性的, 则对 II-VI 族半导体而言, 其 6 个电子将占据 T_2 态, 而位于下半禁带的 A_1 态上将有 2 个空穴, 构成一个双受主态。若双空位态是电中性的, 则 8 个电子将填满禁带中的所有能级, 而最高的填充能级将是类 s 的 A_1 态。注意对 AlN 而言, 阳离子空位情况的电子占据数是 5。

类似地计算同样可以对 d_1 , d_3 位 C_{1s} 双空位进行, 图 3 中给出了 C_{1s} 双空位能级的数值计算结果。

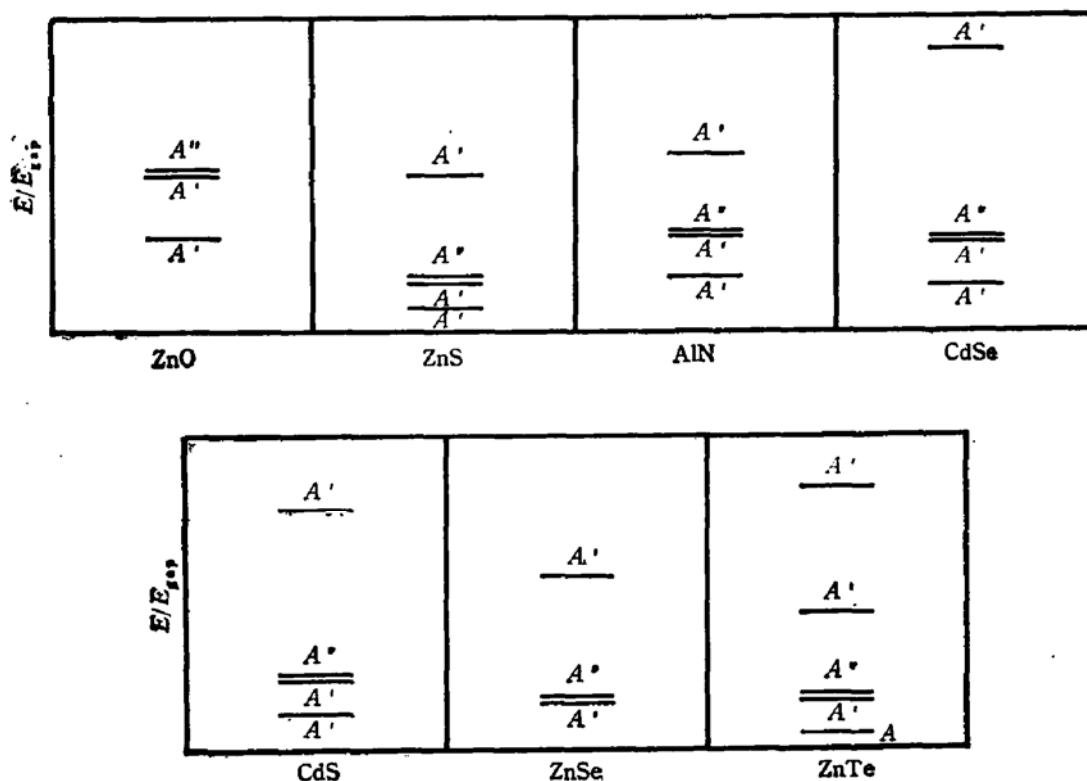


图 3 d_1 , d_3 位 C_{1s} 双空位在禁带中引入的 A' 和 A'' 态能级

从图 3 可见, 尽管不如 C_{3s} 双空位态那么明显, 但 C_{1s} 双空位态还是呈现了类阳离子空位的特征。当在 d_1 阳离子空位附近引入 d_3 阴离子空位时, 原阳离子空位的 A_1 和 T_2 能级分裂和重组为三个 A' 和一个 A'' 能级, 其中一个 A' 态和 A'' 态仍然是简并的。另外, C_{1s} 双空位态比 C_{3s} 双空位态的对称性低, 导致前者的能级分裂较后者大, 甚至在个别情况下会将处于导带中的阴离子空位共振态驱入禁带(如 ZnTe)。类似于 C_{3s} 双空位态, 由于 ZnSe 的阳离子空位态靠价带较近, 分裂和重组之后的一个 A' 态进入价带。从图 2 和 3

还可以看到， C_{3v} 双空位态的最高能级不会超过阳离子单空位的 A_1 (类 s) 态，而 C_{1h} 双空位则有一个 A' 态却远高于它。

下一节我们将 d_1 、 d_2 位 C_{3v} 双空位的计算结果与立方闪锌 C_{3v} 双空位的计算结果进行比较，指出它们不同的性质。并企图用文 [11] 中提出的简单“空位分子模型”来阐明它们的主要物理。

四、物理讨论

表1中给出了文 [11] 中用类似方法得到的立方闪锌矿半导体 GaAs 和 GaP 的单空位态和 C_{3v} 最近邻双空位态的深能级。为了便于比较，表 1 中还列出了本文得到的 ZnS 和 CdS 六方纤锌矿半导体单空位态和 d_1 、 d_2 位 C_{3v} 双空位态的深能级。由表可见，闪锌

表1 GaAs、GaP、ZnS 和 CdS 中单空位和双空位深能级* (单位: eV, 价带顶为0)

		立 方 闪 锌 矿		六 方 纤 锌 矿	
		GaAs	GaP	ZnS	CdS
单 空 位	阳	无	无	$A_1: 0.60$ $T_2: 0.57$	$A_1: 0.58$ $T_2: 0.55$
	阴	$A_1: 0.61$ $T_2: 1.46$	$A_1: 1.10$ $T_2: 2.06$	无	无
双 空 位		$A_1: 0.88$ $E: 1.46$	$A_1: 1.38$ $E: 2.06$	$A_1: 0.28, 0.59$ $E: 0.35$	$A_1: 0.35, 0.57$ $E: 0.38$

* 立方闪锌矿双空位是最近邻位形 C_{3v} 双空位，而六方纤锌矿双空位则是 d_1, d_2 位 C_{3v} 双空位。

矿半导体能在禁带中引入深能级的是阴离子空位，而 C_{3v} 双空位的能级则是类阴离子空位的，在这里类阴离子空位的意义同上一节提到的类阳离子空位类似。而纤锌矿则恰恰相反，能引入禁带深能级的是阳离子空位，而 C_{3v} 双空位能级则是类阳离子空位的。

值得注意的是，一个理想空位能否在禁带中引入某种对称性的深能级取决于决定该深能级位置的格林函数值，而格林函数又是由主体能带及与该能级对称性匹配的态密度分布决定的，故归根到底是由主体能带和态密度分布决定的。立方闪锌矿和六方纤锌矿不同的能带结构和态密度分布分别导致了阴离子和阳离子空位能在禁带中引入能级。那么，究竟是何种原因使闪锌矿和纤锌矿的 C_{3v} 双空位态成为类阴离子和类阳离子空位的呢？我们以下借助文 [11] 中提出的“空位分子模型”来说明这个问题。

类似于立方半导体，纤锌矿半导体中的“空位分子模型”是指：每个理想单空位被看作是个“空位原子”，在局部 T_d 近似下，它具有一个非简并的 A_1 能级和三重简并的 T_2 能级；当在它的最近邻引入另一个“空位原子”时，系统的对称性将变为前述的 C_{3v} 和 C_{1h} 情况，而对应的能级也会发生分裂和重组；由于 C_{3v} 和 C_{1h} 双空位能级分裂和重组的情况不

同,故纤锌矿中可得到二种不同的“空位分子”。

与立方闪锌矿半导体 E 态的讨论类似,决定六方纤锌矿 C_{3v} 双空位 E 态的能量也有如下方程:

$$E_E = \frac{E_p^A + E_p^C}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_p^A - E_p^C}{2}\right)^2 + V_{pp\pi}^2}, \quad (8)$$

这里 E_p^A 、 E_p^C 分别是阴离子和阳离子空位的 T_2 态能量, $V_{pp\pi}$ 是二个“空位原子” T_2 态 π 轨道之间的相互作用矩阵元,通常由于 π 轨道交叠较小,故这个矩阵元一般是很小的。需要注意的是,由图 1 选取的坐标可知,六方纤锌矿 C_{3v} “空位分子”的 σ 方向是 [001] 方向,与其垂直的 [100] 和 [010] 方向分别是 π_1 和 π_2 方向。由于 $V_{pp\pi}$ 很小,从图 2 的计算结果可知,具有较大 $(E_p^A - E_p^C)$ 的六方纤锌矿半导体的 E 态深能级实际上对应于取了(8)式中的负号,即成键能量,其值差不多就是 E_p^C ,显示了 C_{3v} 双空位 E 态的类阳离子空位特性;而具有较大 $(E_p^A - E_p^C)$ 的立方闪锌矿半导体实际上取了(8)式中的正号,即反键能量,其 E 态值差不多就是 E_p^A ,显示了其双空位 E 态的类阴离子空位特性。

关于六方纤锌矿 C_{3v} 双空位的 A_1 态和 C_{1h} 双空位的 A' 、 A'' 态,由于它们牵涉到多个态的耦合和重组,而有些参加耦合和重组的态本身又是二个“空位原子”状态的组合,故“空位分子模型”变得并不像 E 态的讨论那么直接了当了。关于这些态的详细讨论我们不拟在本文进行。

最近文 [12] 的作者们指出了立方闪锌矿半导体中双空位 A_1 , E 态波函数在靠近阴离子空位的三个阳离子上具有最大的几率(约 75%),并指出这些是缺陷态类阴离子空位特性而导致的自然结果。类似地,可以预言六方纤锌矿双空位态的类阳离子特性会导致缺陷态波函数大部份集中在阳离子空位附近的三个阴离子上,详细的数值计算结果和物理讨论我们将在以后给出。

最后说明一点,由于模型的限制,不可能期望本文给出的具体能级数值十分准确,但本文给出的单空位能级和双空位能级的变化趋势以及简单的物理讨论,使我们进一步理解纤锌矿双空位态有了一个良好的出发点。

参 考 文 献

- [1] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B29**, 935(1983).
- [2] H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford and J. D. Dow, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 810(1980).
- [3] A. Kobayashi, O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B28**, 946(1983).
- [4] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **138**, A543 (1965).
- [5] J. G. de Wit, E. G. Sieverts and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev.*, **B14**, 3494 (1976).
E. G. Sieverts, S. H. Muller and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev.*, **B18**, 6834 (1978).
- [6] T. F. Lee and T. C. McGill, *J. Phys.*, **C6**, 3438 (1973)
C. A. J. Ammerlaan and J. C. Wolfrat, *Phys. Stat. Sol.*, **b89**, 85(1978).
C. Weigel and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Stat. Sol.*, **b94**, 505(1979).
R. G. Humphreys, S. Brand and M. Jaros, *J. Phys.*, **C16**, L343(1983).
- [7] S. Y. Ren, W. M. Hu, O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B26**, 951 (1982).任尚元,中国科学(A辑),**1**, 92(1984).
- [8] G. W. Ludwig, *Phys. Rev.*, **137**, A1520 (1965).
- [9] 任尚元,茅德强,李名复,物理学报, **34**, 455(1985).
- [10] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B8**, 5747(1973).

- [11] 茅德强、任尚元、李名复, 物理学报, 35, 808(1986).
[12] 胡伟敏、茅德强、任尚元、李名复, 物理学报, 待发表.

Electronic Structures of the Divacancy in Wurtzite Semiconductors

Gu Yiming, Huang Mingzhu and Ren Shangyuan

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

Abstract

Using the Green-function's method and the tight binding Hamiltonian given by A. Kobayashi *et al.*, the energy levels of the $C_{s\sigma}$ and $C_{t\sigma}$ ideal divacancy states in band gap for seven wurtzite semiconductors are obtained. In order to understand the basic physics of the numerical results, a simple physical discussion is presented.