

硅中杂质能级的理论计算*

陆 栋 陆 奋

(复旦大学现代物理研究所)

提 要

本文采用EHT方法计算硅原子集团中简单的替代式杂质的电子能级。研究的杂质是中性的铬、钴、镍、铜和锌原子。在所有情形集团包含71个原子。为了约简久期方程必须运用群论知识。得到的杂质能级在能隙中的位置除铜外均同实验值符合良好。

一、引 言

杂质对半导体的电学和光学特性起重要的作用。浅能级的施主和受主杂质决定半导体的导电类型,而深能级杂质多数起复合中心的作用,在有些材料中对半导体发光特性有重要影响。所以计算半导体中的杂质能级是一个重要的理论问题。对于浅能级杂质,有效质量理论比较成功。但对深能级杂质,有效质量理论不太适用。原因是后一类杂质产生的势在晶格常数的范围就有足够深的势阱以致可以产生深能级。在此能级上的电子波函数具有强烈的定域特征,因而用价带和导带非定域的波函数的叠加来描写杂质电子态是不太相宜的。所以硅中杂质深能级的计算是一个困难问题。

Coulson 和 Kearsley^[1] 首先提出缺陷分子的模型,即缺陷及其周围晶体的原子组成一个分子,计算缺陷产生的能级。后来发展成原子集团模型的计算。Walter 和 Birman^[2] 首先用 EHT 方法计算固体中的缺陷产生的电子态。Watkins 和 Messmer^[3,4] 对原子集团模型的 EHT 计算进行了系统的研究,他们生动地描绘了金刚石原子集团规模增大,电子能级分布逐渐过渡到无限晶体的能带。他们还计算了金刚石中氮的能级,包括考虑杂质原子周围碳原子位移产生的影响。Larkins^[5] 提出硅原子集团的悬挂键用氢原子给以饱和,因为 H-Si 键的强度同 Si-Si 键接近。Cartling^[6] 则采用 X_α 散射波的方法计算硅中含有硫、锌和铁等杂质的能级。Hemstreet^[7] 则以同样的方法计算硅中含有铬、钴、镍、铜和锌等杂质的能级,他们的结果除个别情况外同实验值符合良好。他所采用的模型 x-Si₄-H₁₂ (其中 x 代表杂质原子),只有 17 个原子,是比较小的。

本文对硅原子集团模型作二点修改,硅原子集团包含35个硅原子(或一个杂质原子 x 和 34 个硅原子);使悬挂键饱和挂的氢改为等效于四分之一硅原子的“虚拟硅”原子^[9]。这个“虚拟硅”原子相当于只含一个价电子的“硅”原子,设此价电子处于 3s 态。为了使 35 个硅原子集团的悬挂键饱和需要 36 个“虚拟硅”原子,记以 Si₃₅。因此我们的硅原子集团有 71

* 1979年10月24日收到。

个原子,其中 35 个硅原子各有四个价键轨道, 36 个“虚硅”原子各有一个价键轨道,共有 176 个价键轨道。利用 EHT 方法进行计算,得到 176 阶的久期行列式。为了便于数字计算,利用群论知识对 176 个轨道函数作不同的对称组合,再来计算集团的电子能级。表 1 列出原子集团中各层原子的坐标。

二、计算方法

原子集团的单电子波函数 ϕ_i 由原子的价电子波函数 (Slater 型) χ_μ 迭加而成:

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (1)$$

其中 $C_{i\mu}$ 为迭加系数。确定能级的久期方程是

$$\det|(H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu})| = 0. \quad (2)$$

式中矩阵元

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \hat{H} \chi_{\nu} d\tau. \quad (3)$$

而

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\tau \quad (4)$$

是迭积积分。这里 \hat{H} 是原子集团的哈密顿量。通常取对角元

$$H_{\mu\mu} = -I_{\mu}. \quad (5)$$

非对角元

$$H_{\mu\nu} = -K \frac{I_{\mu} + I_{\nu}}{2} S_{\mu\nu}. \quad (6)$$

表 1 硅原子集团中的原子坐标

原子种类	层 次	位置坐标(以 $\frac{1}{4}a$ 为 单位)
Si 或杂质 x	1	(0, 0, 0)
Si	2	(1, 1, 1); (1, -1, -1); (-1, 1, -1); (-1, -1, 1)
Si	3	(2,0,2); (2,0,-2); (-2,0,-2); (-2,0,2); (2,-2,0); (-2,2,0); (2,2,0); (-2,-2,0); (0,2,2); (0,-2,-2); (0,2,-2); (0,-2,2)
Si	4	(-1,-3,-1);(-1,3,1);(1,-3,1);(1,3,-1);(-1,-1-3);(-1,1,3);(1,-1,3); (1,1,-3); (-3,-1,-1); (-3,1,1);(3,-1,1);(3,1,-1)
Si	5	(0,4,0); (0,-4,0); (0,0,4); (0,0,-4); (4,0,0); (-4,0,0)
虚 Si	6	(3,1,3);(3,-1,-3);(-3,1,-3);(-3,-1,3); (3,3,1); (3,-3,-1); (-3,3,-1);(-3,-3,1);(1,3,3);(1,-3,-3);(-1,3,-3);(-1,-3,3)
虚 Si	7	(-2,-4,-2);(-2,4,2);(2,-4,2);(2,4,-2);(-2,-2,4);(-2,2,4); (2,-2,4);(2,2,-4); (-4,-2,-2); (-4,2,2); (4,-2,2);(4,2,-2)
虚 Si	8	(1,5,1);(1,-5,-1);(-1,5,-1);(-1,-5,1); (1,1,5); (1,-1,-5); (-1,1,-5);(-1,-1,5);(5,1,1);(5,-1,-1);(-5,1,-1);(-5,-1,1)

其中 I_{μ} 、 I_{ν} 是有关原子价电子的电离能, K 是由经验选择的参数,对于各种原子我们选

用的 K 值列于表 2 中。原子的价电子轨道 Slater 型函数参量均取 Clementi^[6] 的结果。

表 2 K 的经验值

原子类型	Si	Cr, Co, Cu	Ni	Zn
K	1.6	1.3	1.2	1.5

为了减少久期方程的阶数, 对原子的价电子波函数 χ_μ 先组合成按 T_d 群不可约表示对称变换的函数, 简称对称化的价电子波函数。令 Ψ_α^p 代表按不可约表示 p 的第 α 列变换的价电子波函数,

$$\Psi_\alpha^p = \sum_\mu a_{\mu}^{p,\alpha} \chi_\mu. \quad (7)$$

$$\chi_\mu = \chi_f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (8)$$

其中 μ 与一组指标 f, j 相对应。 f 代表原子波函数的不同的状态, 即 f 与一组量子数 n, l, m 相对应; \mathbf{R}_j 表示原子的位置矢量。利用群论知识, 先对一组函数 $\{\chi_\mu\}$ 按不可约表示分解可得简约系数 n^p 为:

$$n^p = \frac{1}{\text{ord}} \sum_{\hat{R}} \chi^p(\hat{R}) \cdot \chi(\hat{R}). \quad (9)$$

其中 \hat{R} 代表群操作, $\chi^p(\hat{R})$ 是不可约表示 p 的特征标, $\chi(\hat{R})$ 代表以 $\{\chi_\mu\}$ 为基矢的群表示的特征标, ord 是群的阶。

由于

$$\begin{aligned} \hat{R}\chi_f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) &= \chi_f(\hat{R}^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ &= \chi_f(\hat{R}^{-1}(\mathbf{r} - \hat{R}\mathbf{R}_j)) \\ &= \chi_f(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (10)$$

其中

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \hat{R}\mathbf{R}_j. \quad (11)$$

设原子波函数 $\chi_f(\mathbf{r})$ 是按不可约表示 q 的第 β 列变换的, 则

$$\begin{aligned} \chi_f(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}') &= \hat{R}\chi_f(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\alpha} \Gamma^q(\hat{R})_{\alpha\beta} \chi_g(\mathbf{r} - \hat{R}\mathbf{R}_j) \end{aligned} \quad (12)$$

其中指标 f 与 β 相对应, g 与 α 相对应, $\Gamma^q(\hat{R})_{\alpha\beta}$ 为不可约表示 q 的矩阵元。故对 α 求和时 g 也随着变化。

\therefore 特征标

$$\chi(\hat{R}) = \chi^q(\hat{R}) \cdot V_m(\hat{R}). \quad (13)$$

$V_m(\hat{R})$ 为在操作 \hat{R} 作用下原子位置保持不变的原子的数目, 即能使 $\hat{R}\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i$ 的 i 的个数。 Ψ_α^p 则由下式确定:

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha^p &= N_\alpha^p \sum_{\hat{R}} \Gamma^p(\hat{R}) \cdot \hat{R}\chi_f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ &= N_\alpha^p \sum_{\hat{R}} \Gamma^p(\hat{R})_{\alpha\beta} \cdot \sum_{i'} \Gamma^q(\hat{R})_{\alpha'g'} \chi_g(\mathbf{r} - \hat{R}\mathbf{R}_j). \end{aligned} \quad (14)$$

其中 N_α^p 为归一化常数, g 随着 α' 变化。

通过整理(13)式可得

$$\Psi_a^p = N_a^p \sum_{\mu} B_{\mu}^{p,\alpha} \chi_{\mu}. \quad (15)$$

归一化要求

$$N_a^p = \left[\sum_{\mu} (B_{\mu}^{p,\alpha})^2 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

比较(7)式与(15)式可得

$$a_{\mu}^{p,\alpha} = N_a^p \cdot B_{\mu}^{p,\alpha}. \quad (17)$$

通过适当地改变 B 以及 f 的值,可由(14)式选取 n^p 个独立的 $\Psi_{r,\alpha}^p (r = 1, 2, \dots, n^p)$, 然后再由这些 $\Psi_{r,\alpha}^p$ 迭加而组成 ϕ_j . 根据群论知识进一步可得:

矩阵元

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{r,\alpha}^p | H | \Psi_{r',\alpha'}^p \rangle &= N_a^p \cdot N_{a'}^p \left\langle \sum_{\hat{R}} \Gamma^p(\hat{R})_{\alpha\beta} \hat{R} \chi_r(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | H | \sum_{\hat{S}} \Gamma^q(\hat{S})_{\alpha'\beta'} \hat{S} \chi_{r'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right\rangle \\ &= N_a^p \cdot N_{a'}^p \frac{\text{ord}}{\eta_p} \left\langle \chi_r(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | H | \sum_{\hat{R}} \Gamma^p(\hat{R})_{\beta\beta'} \hat{R} \chi_{r'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right\rangle. \quad (18) \end{aligned}$$

其中 η_p 为不可约表示 p 的维数.

关于波函数的对称化组合,可根据公式(14)、(16)、(17)由计算机自动完成,同样矩阵元(18)的计算也可由计算机自动完成.

在计算杂质能级时,则以杂质原子代替中心硅原子. 对于过渡金属杂质价电子处于未填满的 d 态,在原子轨道的迭加中我们计入 s 、 p 、 d 共 9 个态. 对于 5 个 d 原子轨道为了应用公式(12),必须先把它们线性组合形成按不可约表示对称变换的函数形式.

三、结果和讨论

(1) 对于纯硅晶体的原子集团模型以及含替代式杂质原子的模型,计算所得的单电子能级由图 1 给出. 由图可见价带顶和导带底的位置是不随杂质变化的. 价带顶能量是 -8.87eV , 具有 T_1 对称性,为三度简并. 导带底能量是 -6.74eV , 具有 E 对称性,为二度简并. 禁带宽度 $E_g = 2.13\text{eV}$, 同硅晶体间接能隙实验值 1.15 电子伏特相比大得多,而同 Γ 点直接能隙的实验值 2.8 电子伏特相比较近. 这是由于原子集团模型计算得到的都是相当 Γ 点的能量. 我们所得到的价带顶和导带底的对称性也是合理的.

(2) 硅晶体模型所计算的能级,在能隙中没有出现,说明“虚硅”挂在集团表面不会在能隙中产生定域的表面态能级. 这意味着原子集团挂“虚硅”相当于一个较合理的边界条件.

(3) 我们算得的杂质能级是硅中中性杂质原子的能级,均以相对价带顶的位置表示,这是因为价带的结果要比导带的精确度高. 我们的计算值同实验值和 Hemstreet 计算值的比较列在表 3 中. 由表 3 可知,我们得到的结果中 Cr、Co、Ni 和 Zn 的计算值同实验值符合较好, Cu 符合得稍差些. 对于 Co 来说,我们所算的结果比 Hemstreet 的结果好.

(4) Hemstreet 认为 Cr 的价电子同硅的价电子能成键,而其他过渡元素的价电子不同硅原子的价电子结成键. 我们的计算中没有发现 Cr 同其他过渡元素有特别不同的地

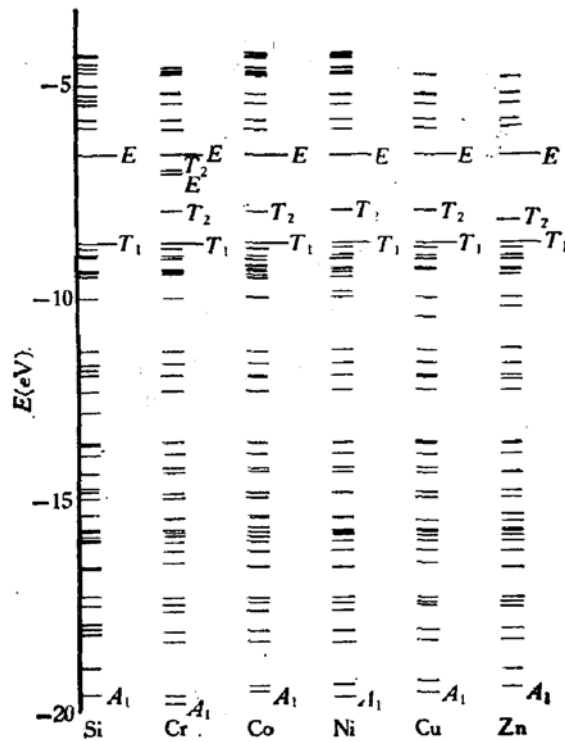


图 1 含杂质的硅原子集团的电子能级

表 3 硅中杂质深能级的数值

杂 质	实验值 ^[10] (电子伏特)	X ₀ SW 法给的值 (电子伏特)	本文 X-Si ₇₀ 集团模型 给的值(电子伏特)
Cr	$E_v + 0.70$	$E_v + 0.74$	$E_v + 0.76$ $E_v + 1.68$ $E_v + 1.75$
Co	$E_v + 0.35$ $E_v + 0.52$ $E_v + 0.62$	$E_v + 1.03$	$E_v + 0.78$
Ni	$E_v + 0.23$ $E_v + 0.82$	$E_v + 0.83$	$E_v + 0.81$
Cu	$E_v + 0.24$ $E_v + 0.37$ $E_v + 0.52$	$E_v + 0.57$	$E_v + 0.76$
Zn	$E_v + 0.31$ $E_v + 0.60$	$E_v + 0.26$	$E_v + 0.55$

方.

(5) 在计算中没有计入杂质引起的周围原子位置变化所产生的影响. 自旋共振的实验表明, 硅中钒、铬、锰、铁诸杂质, g 因子和电子同杂质核的超精细结构相互作用都是各向同性的, 说明这些杂质在硅晶体中处在具有四面体对称的位置^[11]. 所以对硅中的这些杂质可以不考虑 Jahn-Teller 效应. 但硅中某些杂质, 例如钨和铂, 它们所处的位置偏离格

点,就不能用替代式杂质的模型作计算了。

这项工作是在谢希德教授指导下完成的,张开明同志提供计算久期方程的程序,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Coulson, C. A. and Kearsley, M. J., *Proc. E. Soc.*, **A241**, 433(1957).
- [2] Walter, W. and Birman, J. L., *II-VI Semiconducting Compounds*, edited by Thomas, D. G., Benjamin, New York, p. 89.
- [3] Watkins, G. D. and Messmer, R. P., *Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids*, edited by F. Herman, McLean, A. D. and Nesbet, R. K., Plenum, New York, p. 133 (1973).
- [4] Watkins, G. D. and Messmer, R. P., *Proc. of the Tenth International Conf. on the Phys. of Semiconductors*, Cambridge, Massachusetts, p. 623 (1970).
- [5] Larkins, E. P., *J. Phys.* **C4**, 3065, 3077(1971).
- [6] Cartling, B. G., *J. Phys.* **C8**, 3171, 3183(1975).
- [7] Hemstreet, L. A., *Phys. Rev.* **B15**, 834(1977).
- [8] Clementi, E. and Raimondi, D. L., *J. Chem. Phys.* **38**, 2686(1963).
- [9] 张开明等,即将发表。
- [10] Milnes, A. G., *Deep Impurities in Semiconductors*, Wiley, New York, (1973).
- [11] Woodbury, H. and Ludwig, G. W., *Phys. Rev.* **117**, 102(1960), **126**, 466(1962).

THEORETICAL CALCULATION FOR DEEP LEVELS OF IMPURITIES IN SILICON

Lu Dong, Lu Fen

(*Institute of Modern Physics, Fudan University*)

Abstract

By using cluster model, the EHT method was used to calculate the electronic levels associated with simple substitutional impurities in silicon. The impurities studied were neutral chromium, cobalt, nickel, copper and zinc atoms. In all cases the cluster contains 71 atoms. The secular equation was reduced by using group theory. It was found that the calculated positions of impurity levels in the gap were in reasonable agreement with the measured values in all cases except that of copper.