

与 GaAs 中 EL2 能级有关的 局域振动中心的模型计算*

钟学富 江德生 葛惟银 宋春英

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1987年7月23日收到

本文试图对与 EL2 中心有关的局域模振动的一个最新测量结果给予解释, 认为一个填隙的(或偏心代位的)氧原子可能是产生这些局域模振动的原因。设计了一个简单的模型。并在双心键理论的基础上, 进一步考虑了晶格弛豫, 对模型进行了估算, 发现产生所观察的局域模振动是完全可能的。这个分析强烈暗示氧与所观测样品中 EL2 中心的关系。

主题词: GaAs, 红外光谱, 晶体缺陷, 深能级, 晶格弛豫, 化学键

一、基本思想

由于物理上和器件应用上的重要性, 半绝缘 GaAs 中的 EL2 缺陷引起了人们巨大

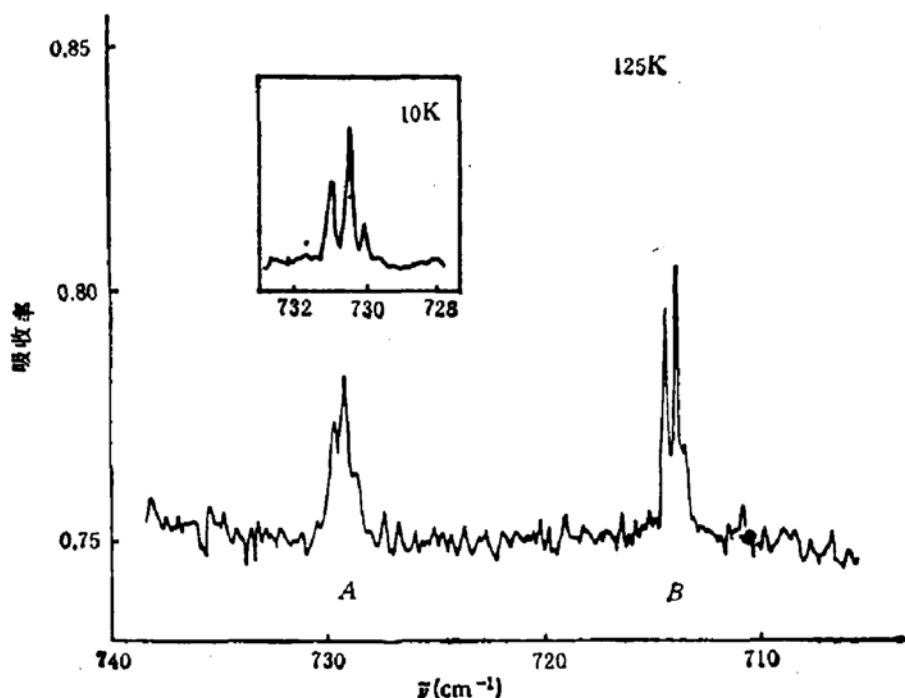


图1 半绝缘 GaAs 中两个局域振动模吸收带

* 国家自然科学基金资助课题

的兴趣。现在普遍认为，这些缺陷与 As_{Ga} 反位缺陷有关，并具有复杂的微观结构，它们产生一个 EL2 能级族。其中一类据信和氧的存在有关（称为 EL20 能级）。新近的一个测量发现^[1]，在一些未掺杂的半绝缘 GaAs 晶体中，波数为 730cm^{-1} 和 714cm^{-1} 处有两个局域模吸收峰，它们的精细结构完全相同（图1），并表现出典型的光转移效应。显然，这些振动模式应当提供缺陷的某些微观结构的信息。

首先必须排除由单纯的代位杂质产生这些局域模振动的可能性。因为 GaAs 中无论 B_{Ga} 或 B_{As} 的最高振动频率都低于 700cm^{-1} ，而较 B 更轻的杂质在 GaAs 中大量存在的可能性极小。其次，它也不像是由本文部分作者原先猜想由 As 填隙杂质产生的^[2]，因 As 的原子质量很大，除非有超常的力常数，否则将很难产生所观察到的高振动频率。

我们已指出吸收峰的精细结构源于同位素效应。由于它包括三个强度比约为 2:3:1 的尖峰^[3]，这就提示缺陷的核心极可能是 XY₂ 型的三原子分子结构，其中 Ga 原子占据 Y 的位置。事实上，Ga 原子存在两种同位素， Ga^{69} 和 Ga^{71} ，丰度比为 6:4。按照 XY₂ 型分子的结构可以出现三种构型，即两个 Ga^{69} ，一个 Ga^{69} 和一个 Ga^{71} ，以及两个 Ga^{71} 。假如以同位素的丰度进行统计，所产生的分裂谱线强度比差不多正好是 2:3:1，与实验观察的强度几乎完全一致。

至于原子 X，从频率考虑，它必须为较轻的元素。而且和 Ga 原子间的键长应当很短，所以具有较强的电负性。这就使人立即想到氧。的确，目前观测到这两个吸收峰的 Si-GaAs 样品都是在石英坩埚或石英舟 (SiO_2) 中生长的，完全可能存在氧的玷污。在富砷条件下，在 BN 坩埚中生长的半绝缘 GaAs 晶体中，目前还未观测到这两个吸收峰的存在。因此我们认为把氧作为引起局域模振动吸收的填隙杂质是有道理的。按照上述假设可得到局域振动的微观模型。该模型中的代位氧原子偏离四面体中心，因而破坏了原来的四面体键，造成图2所示的结构。其中氧原子只和两个 Ga 原子成键，而另外两个 Ga 原子则处于桥键状态。类似的模型在 Si 中曾经被用于研究 A 中心，并由双心键理论估算了相应的振动频率，结果与 835cm^{-1} 的吸收峰相符^[2]。

二、双心键理论下的晶格弛豫

进一步的考虑自然是模型的实际计算，以获得局域模振动的频率。这可以借助 Harrison 发展的双心键理论^[3]。一个需要考虑的因素是晶格弛豫，它显然是造成这个结构的重要原因，所以不能忽略。

我们采取的基本作法是，先以双心键理论在原来的键轨道模型 (BOM)^[4] 的框架内计算 Ga-O 和 Ga-As 键的长度。然后选择一种简单的弛豫几何学，允许它们的长度和夹角有适当的变化，在每一个可能的原子位置写出各条键对结合能的贡献以及键-键相互作用能，再求结合能的极小值，以确定平衡的键长和键角。最后计算力常数和相应的振动频率。

1. 弛豫几何 图 3 画出了我们采用的弛豫几何，即允许氧原子沿 (100) 方向移动。而两个 Ga 原子则允许沿原来 Ga-As 键的方向移动。这样可以有效地缩短两个次近邻的 Ga 原子之间的距离，并从而与两个较短的 Ga-O 键长相适应。（本图不包含图 3）

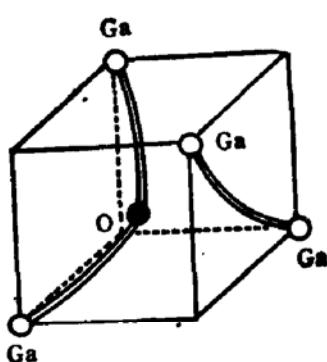


图2 引起局部振动的缺陷的微观模型

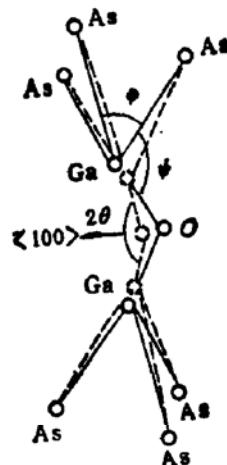


图3 弛豫几何的示意图

这个结构中涉及的 Ga-O 键共两条，Ga-As 键共六条。与次近邻的 Ga 原子成键的六个 As 原子被认为是不动的。除上述八条键以及它们之间的相互作用对结合能的贡献之外，其余的能量关系（如上述六条 Ga-As 键与下一层 Ga-As 键之间的相互作用）在求结合能的极小值时均忽略不计。

2. 键轨道参数及其自治计算 Ga-As 键的键轨道参数系由 Ga、As 原子的 sp^3 杂化轨道计算。[4] 中给出它们的相互作用矩阵元为：

$$V_2(\text{Ga-As}) = (V_{ss\sigma} - 2\sqrt{3}V_{sp\sigma} - 3V_{pp\sigma})/4 \quad (1)$$

$V_{ss\sigma}$ 、 $V_{sp\sigma}$ 、 $V_{pp\sigma}$ 分别为 s 和 p 态原子轨道之间的矩阵元，利用 [3] 中的数值算出 $V_2(\text{Ga-As}) = 3.22/d^2(\text{eV}/\text{\AA}^2)$ 。需要单独考虑的是 Ga-O 键。因为它们处于一个平面内，所以对氧原子应取 sp^2 杂化轨道。它和 Ga 原子 sp^3 杂化轨道之间的矩阵元为：

$$V_2(\text{Ga-O}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} V_{ss\sigma} - \frac{1}{2} \left[\left(1 + \sqrt{\frac{2}{3}} \right) V_{sp\sigma} + \sqrt{2} V_{pp\sigma} \right] \quad (2)$$

由 $V_{ss\sigma}$ 等的数值算出 $V_2(\text{Ga-O}) = 3.26/d^2(\text{eV}/\text{\AA}^2)$ 。两个 V_2 分别给出两种键的同极能量。极性能量 V_3 仍取两个杂化轨道能量相差的一半。由 V_2 和 V_3 可以计算任意键长 d 下的成键能量

$$E_b = 2\sqrt{V_2^2 + V_3^2} \quad (3)$$

和极性

$$\alpha_p = V_3 / \sqrt{V_2^2 + V_3^2} \quad (4)$$

这里需要指出一个重要的改进，即对键轨道参数的自治修正。由于在键形成过程中只要有极性存在就必然有价电荷由正离子到负离子的转移，这个转移将影响原子的轨道能量，因而影响键的极性，于是又反过来影响电荷转移本身。可以设计一个简单的自治计算方案来考虑这个过程，从而修正描写键轨道的参数。办法是用 Clementi 和 Roetti 对正负离子轨道能量的计算^[5]，按照电荷转移量的大小（通常 $\sim 1e_0$ ）进行内插，使轨道能量逐次改变，直至产生的极性和电荷转移量“自治”为止。这个方法我们在考查表面原子吸附的光电子发射谱中曾经采用^[6]，得到了较好的效果。

3. 对结合能的贡献 每条 Ga-As 或 Ga-O 键对结合能的贡献可以写为^[4]:

$$\varepsilon_{coh} = -E_b + E_{ov} + E_{prom} \quad (5)$$

如果考虑金属化的修正还应加上一项^[3]

$$E_{met} = 3[(V_1^e)^2 + (V_1^i)^2](1 - \alpha_p)^{3/2}/4V_1 \quad (6)$$

这里 V_1^e 和 V_1^i 分别代表正负离子的 V_1 参量。对于 sp^3 杂化的原子, $V_1 = (\epsilon_s - \epsilon_p)/4$, 而 sp^2 杂化的原子, $V_1 = (\epsilon_p - \epsilon_s)/3$. ϵ_p 和 ϵ_s 分别代表 p 轨道和 s 轨道的能量。(5)式中的 E_b 由(3)式给出。 E_{ov} 代表重叠相互作用, 按照[3]中的办法, 可以在 Hückel 理论的范围内将它写为

$$E_{ov} = CV_1^2 \quad (7)$$

这里 C 是一个依赖元素所在周期的参量, 由经验方法决定。它的选择对计算结果有重要影响。最后一项 E_{prom} 表示由于轨道杂化而带来的能量增加, 它与键长(原子间距)无关, 因而在决定键长或考虑弛豫的过程中不起作用。

4. 键-键相互作用能 利用键轨道参数容易写出两条 Ga-O 键之间的相互作用能为:

$$\varepsilon_i(Ga-O, Ga-O) = \frac{1}{3} \left(\frac{1 + \alpha_p(Ga-O)}{2} \right) (\varepsilon_i^0 + 2\varepsilon_p^0 \cos 2\theta) \quad (8)$$

其中 2θ 是它们之间的夹角。

类似地, Ga-As 键之间的相互作用能为:

$$\varepsilon_i(Ga-As, Ga-As) = \frac{1}{4} \left(\frac{1 - \alpha_p(Ga-As)}{2} \right) (\varepsilon_i^{Ga} + 3\varepsilon_p^{Ga} \cos \varphi) \quad (9)$$

Ga-As 键和 Ga-O 键之间的相互作用能为:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i(Ga-As, Ga-O) &= \frac{1}{4} \left(\frac{1 - \alpha_p(Ga-O)}{2} \right)^{1/2} \\ &\times \left(\frac{1 - \alpha_p(Ga-As)}{2} \right)^{1/2} (\varepsilon_i^{Ga} + 3\varepsilon_p^{Ga} \cos \phi) \end{aligned} \quad (10)$$

在图 3 所示的弛豫几何之下, φ 、 ϕ 等角度很容易通过键长及其变化表出。

将(5)、(6)、(8)、(9)、(10)结合起来, 我们可以写出进行变分的总结合能:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{coh} &= 2\varepsilon_{coh}(Ga-O) + 6\varepsilon_{coh}(Ga-As) + \varepsilon_i(Ga-O, Ga-O) \\ &+ 6\varepsilon_i(Ga-O, Ga-As) + 6\varepsilon_i(Ga-As, Ga-As) + \Delta s \end{aligned} \quad (11)$$

最后一项 Δs 表示由于电荷转移, 氧原子上未成键电子轨道能量的增加, 它同样可根据[5]的数据由内插方法确定。(11)式的极小值就给出平衡的键长和键角。

三、力常数和振动频率的计算

[3] 中给出一条键的(径向)力常数为:

$$K = -\frac{8V_1\alpha_c}{d^2} + \frac{9[(V_1^e)^2 + (V_1^i)^2]}{V_1d^2} (5\alpha_c^2 - 4)\alpha_c^2 \quad (12)$$

式中 α_c 是表示键的共价性的参数; $\alpha_c = \sqrt{1 - \alpha_p^2}$ 。对于我们下面采用的计算振动频率的公式, 重要的只是 Ga-O 键的 K 。所以在由弛豫分析决定了平衡的键长和键角之后, 用

Ga-O 键的自治修正的键轨道参数代入(12)，就得到所需的力常数 K。

我们采用了 Herzberg 给 XY₂型三原子分子的伸张振动写出的频率计算公式^[7]

$$4\pi^2\nu^2 = \left(1 + 2 \frac{M_{Ga}}{M_o} \sin^2\theta\right) \frac{K}{M_{Ga}} \quad (13)$$

其中 M_{Ga} 和 M_o 分别表示 Ga 和 O 原子的质量，K 是 Ga-O 键的力常数， θ 是两条 Ga-O 键之间夹角的一半。这些数据从前面的计算中均已得到。

关于同位素效应，由(13)还可以导出一个计算频率移动的公式

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{\Delta M_{Ga}}{2M_{Ga}} \left[1 + 2 \frac{M_{Ga}}{M_o} \sin^2\theta\right]^{-1} \quad (14)$$

它给出两个 Ga 原子均为 Ga⁶⁹ 或 Ga⁷¹ 时的频率差 ($\Delta M = 2$)。而在一个 Ga 为 Ga⁶⁹，另一个为 Ga⁷¹ 的情况下，波数在以上两者之间，近似等于它们波数的平均。

无可否认，用三原子分子振动的频率代替填隙原子的局域模振动频率只是一个近似。不过，由于 Ga-O 键比 Ga-As 键短许多，力常数也大许多，而氧原子的质量同 Ga 或 As 原子相比又很小，所以这样做可以认为是合理的。

四、结果和讨论

上述计算中的全部参数，除原子能级的数据来自 [5] 之外，其余都是 Harrison 在 [3] 和 [4] 中给出的。只有在决定 Ga 和 O 原子重叠相互作用的参数 C 时允许适当的选择。因为 [3] 中提出决定 C 的经验方法只适合于属于同一周期的元素（如 Ga 和 As），而 Ga 和 O 原子却属于不同的周期，因此带来一定的不确定性。假如采用 Ga 和 O 原子各自所属周期 C 值的几何平均 (0.1399)，则决定的 Ga-O 键就过长，因而力常数和振动频率就显著偏低。如果采用 O 原子所属周期的 C 值 (0.0943)，则可得到 763 cm⁻¹ 的波数，它比观察值 730 cm⁻¹ 偏高。而当取 C = 0.0956 时，就可以给出实验上观察的波数。这个 C 值从化学趋势来看是完全合理的。考虑到现有频率计算的一般精度，这似乎相当明确地表明，在我们假设的结构模型下，产生实验上观察到的局域模振动是完全可能的。

不仅如此，由公式 (14) 给出的同位素移动差不多和观察值完全一致，即两个 Ga⁶⁹ 和两个 Ga⁷¹ 的构形波数值之差正好接近 1 cm⁻¹！

由这些数值得到的弛豫后的 Ga-O 键长为 1.83 Å，Ga-As 键长为 2.72 Å（对应于 730 cm⁻¹ 的波数）。与不考虑弛豫的 Ga-O 和 Ga-As 键长相比，前者变化极小，而后者则差不多伸长了 0.27 Å。这是完全可以料想得到的，因为 Ga-O 键显然比 Ga-As 键更为“牢固”，它对结合能的贡献约在 16 eV 上下，而 Ga-As 键则只在 7 eV 附近。

弛豫后氧原子偏离原来的砷格点位置约 0.22 Å，考虑到弛豫几何的近似性（Ga 原子只沿原 Ga-As 键拉伸），实际偏离的程度可能会更大一些。在这种意义上该氧原子既可以说是偏心代位式的，又可以说是填隙式的。

值得注意的是波数为 714 cm⁻¹ 的局域模。为什么会有这种频率较低、精细结构却完全相似的局域振动？一种可能的设想是氧填隙原子或 Ga-O 键上的电子处于激发的亚稳态。然而这在现在的简单理论中不太容易处理。另一种设想则是氧原子处于负电荷态

(O^-)，而整个缺陷中心则变成亚稳态，也就是说，设想含O的EL2中心的基态向亚稳态的过渡伴随着内部组分间的电荷转移。在这种情况下由于原子轨道半径增大 ($r(O^-) > r(O^0)$)，会使 V_z 和 V_{vv} 都增大（其比例可在相同的原子间距下分别计算 O^0 和 O^- 的价轨道波函数与 Ga 原子的交叠积分决定^[8]），从而使 Ga-O 键略为增长，导致较低的振动频率。不过，从一般局域模的实验分析中知道，各种原子在不同电荷态下的频率变化趋势并不统一。除了键长之外，离子间的库仑力（由电荷转移决定）也是一个重要因素。实际情况究竟如何应由计算决定。我们采用完全类似的弛豫几何，只是改变氧原子的电荷态，将 V_z 、 V_v 和 C 按相应的修正值计算，那么，当 V_z 和 C 的数值增大到中性情况下的 1.19 倍时即可由上述模型得波数为 714cm^{-1} 的局域振动。其精细结构分裂也约为 1cm^{-1} ，与实验几乎完全一致。而 Ga 和中性及负一价氧原子的价电子轨道的交叠积分之比（以杂化轨道计算）约为 1.1，这就说明，由氧的负电荷态产生 714cm^{-1} 的局域模振动并非没有可能。我们指出此时 Ga-O 键和 Ga-As 键的长度分别为 1.91\AA 和 2.68\AA ，并且 Ga-O 键的离子性也有所降低 ($\alpha_p(O^0) = 0.359$, $\alpha_p(O^-) = 0.324$ ，原因是氧负离子的轨道能量高，因而和 Ga 原子的轨道能量更接近)。较低的离子性意味着较小的电荷转移，因而较小的库仑力。所以在氧的负电荷态下可能产生的频率降低应当包含键的共价性和离子性的共同影响。

在观察到 730cm^{-1} 、 714cm^{-1} 吸收峰的样品中还常常观察到一个波数为 845cm^{-1} 的局域模振动，它没有明显的精细结构。曾有人提出这个频率吸收峰与填隙氧有关^[9]，但它显然不可能是由上面讨论的 Ga-O 键的伸张振动引起的。我们估计它是由 As-O 键在类似的结构下产生的。因为 As 基本上只有一种同位素，所以实验上应当只观察到单峰。然而，如果是 As-O 键，则除了由砷的 sp^3 杂化轨道和氧的 sp^2 杂化轨道形成 σ 键之外，还应当由其余的 p 电子成分形成一定的 π 键。这是因为 As 是负离子，在和背后的三个 Ga 原子结合后会有较多的电荷积累，因而含有多余的 p 电子成分。如果加入 π 键的成份，则键长会缩短，相应地使振动频率提高。严格计算 π 键的强度有一定困难，它涉及对原子的有效电荷予以精确的定义。然而，我们发现，只消加入 1.06 个 π 键的强度，并对相应的 V_z 和 C 值进行修正，就可以在类似于上述 Ga-O 键的模型下，经过晶格弛豫的考虑，计算 As-O 键的伸张振动而得到观察的 845cm^{-1} 波数的频率。从 Ga-As 键和 As-O 键的离子性出发粗略估计 As 原子的有效电荷，上述 π 键的强度值应在容许范围。而这时得到的平衡的 As-O 键长为 1.82\AA ，Ga-As 键长为 2.73\AA ，和中性氧原子与 Ga 成键的情况相比，键长略小。这从 As 原子轨道的有效半径（比 Ga 原子的略小）来看完全是合理的，从而可以部分解释 As-O 键的伸张振动频率为什么会更高的原因（另一部分原因在于库仑力）。

最后我们应当说明，上述模型中填隙氧原子另一侧还有两个与之不成键的 Ga 原子。它们在上面的讨论中被完全忽略了。这两个 Ga 原子之所以与氧不成键并因而远离它的原因主要在于氧原子本身的电子结构。在氧原子的两个成键的 sp^2 杂化轨道之外，还有一个 sp^2 杂化轨道及一个与 Ga-O 键平面垂直的 p 轨道，它们必须填充四个电子，即每条轨道两个，所以都有形成孤对的自然趋向。在弛豫过程中没有考虑这两个 Ga 原子相当于只把它们作为均匀外场，这自然是较粗略的近似。

双心键理论虽然不同于更严格的理论计算,但由于它十分简单,并且概念清晰,所以很适合于对各种假设的原子组态模型进行初步的估算,以分析晶体中填隙原子的状态和振动频率。在这种意义上,用它讨论局域模振动吸收的实验结果是非常有用的。这些估算的结果指出我们假设的填隙氧模型在一定程度上的合理性。而观察到与 EL2 缺陷有关的局域模振动的事实使我们相信, [1] 所测得的局域模振动吸收与氧的存在是有关系的。EL20 中心可能是包括 As_{Ga} 反位缺陷在内的点缺陷络合物, Ga-O 键则是复合缺陷中心的一个组成部分。在此需要强调这些估算只是局部地反映了 EL2 中心的性质。进一步的实验和分析尚待继续进行。

参 考 文 献

- [1] 宋春英, 葛惟锟, 江德生, 许振熹, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 1666(1987).
- [2] R. C. Newman, *Infrared Studies of Crystal Defects*. Taylor & Francis LTD(1973).
- [3] W. Harrison, *Phys. Rev.*, B27, 3592(1982).
- [4] W. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Freeman & Company, San Francisco. (1980).
- [5] Clementi and Roetti, *Atomic Data & Nuclear Data Tables*. V14, (1974).
- [6] 钟学富, 邢益荣, 半导体学报, 9, 23(1988).
- [7] Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure V. II*, p168, 6ed, D. Van Nostrand Company, New York, 1954.
- [8] 钟学富, 半导体学报, 8, 426(1987).
- [9] Z. L. Auckmann, L. A. Borisova, A. F. Kravchenko, *Sov. Phys. Semicond.*, 10, 590(1976).

Model Calculation of Local Vibration Center Related to EL2 Levels in GaAs

Zhong Xuefu, Jiang Desheng, Ge Weikun and Song Chunying
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

A tentative explanation for the newly reported local vibration mode-induced infrared absorption related to EL2 centers in GaAs is given. The interstitial (or off-center substitutional) oxygen is suggested to be responsible for these vibration modes. Taking the lattice relaxation into account, a simple model based on the two center bond theory is proposed and evaluated. It seems that the model is quite adequate for the observed vibration modes, which strongly implies the relation of EL2 centers in the measured samples to oxygen.

KEY WORDS: GaAs, Infrared spectra, Local vibration mode absorption, Crystal defects, Deep level, Lattice relaxation, Chemical bond.