

微量掺杂金刚石结构半导体材料中替位式杂质的声子局域模和准局域模

徐文兰 傅英

(上海技术物理研究所)

郑兆勃

(中国科学技术大学物理系)

1986年9月4日收到

本文运用递归方法,计算了微量掺杂金刚石结构半导体材料中替位式杂质的声子谱。通过对声子态密度的多方面讨论,详细分析了杂质诱导的局域模、准局域模的振动行为,研究表明除了杂质原子质量因素外,杂质原子与主晶格原子互作用力常数的变化对这些模的出现至关重要。

一、引言

对于掺杂晶体声子谱的研究由来已久,然而在一个相当长的时间内,由于实验条件的限制,带内的低频区几乎无人问津。与此相应的是理论上杂质空间内格林函数的计算也仅集中在高频定域模。近年来,随着实验技术的发展,在许多微量掺杂半导体材料的红外谱及喇曼谱中,除了在主晶声子谱带外存在标志杂质特征的高频定域模外,都发现了在主晶声子谱 TA 带上方态密度陡然下降到几乎为零的频率处出现有很强的吸收峰,即所谓的准局域模^[1]。这些准局域模的起因,特点是什么还鲜为人知。我们已注意到文献[2]中探讨了 a-Si:H 中这类现象产生的物理起因。本文则讨论了金刚石结构上一般的微量掺杂替位杂质问题,给出了包括带内,带外的全频率范围内的完整声子谱图。通过对掺杂原子参数的各种考虑,得到产生准局域模、局域模的条件,并在一些具体材料上与实验进行比较。

由于杂质的引入,破坏了晶格的平移对称性,许多基于 \mathbf{K} 空间的理论和计算方法随之失效。而实空间的递归(Recursion)方法的特点在于不通过色散关系就可以直接求出声子态密度曲线。本文和我们在填隙杂质,杂质对等方面工作一起对微量掺杂金刚石结构材料全频率范围内的声子谱作了一个系统的计算和描述。

二、递归方法简介

在简谐近似下,原子振动的方程可以写成矩阵形式

$$H|u\rangle = \omega^2|u\rangle. \quad (1)$$

其中

$$u_{kz} = \sqrt{m_k} u'_{kz},$$

$$H_{kk'zz'} = \phi_{kk'zz'} / \sqrt{m_k m_{k'}}.$$

u'_{kz} 为第 k 个原子在 z 方向的振幅分量, $\phi_{kk'zz'}$ 是第 k 个原子与第 k' 个原子相互作用力常数矩阵的第 zz' 矩阵元, m_k 为第 k 个原子的质量, ω 为振动圆频率。

首先我们根据欲考察的杂质原子所在位置(例如 0 位)选定一个基函数 $|\varphi_0\rangle$, 用递推公式求得一组正交归一基 $\{|\varphi_i\rangle\}$, 在这组基下, 体系的哈密顿量 H 三对角化。局部格林函数 $G_{0z} = \langle \varphi_0 | (H - I\omega^2)^{-1} | \varphi_0 \rangle$ 可以用三对角化的 H 的对角元 $\{a_i\}$ 和非对角元 $\{b_i\}$ 表示为连分式的形式。这里 I 为单位阵。在 a_i , b_i 和 $|\varphi_i\rangle$ 的递推计算中, 可以发现随着 I 的增大, 计算中涉及的原子数以“分层”的形式增大。考虑到体系的局部态密度主要与局部性质相联系, 我们就在连分式的某个层次上进行截断, 自治计算。具体计算过程参见文献[3]。0 位原子 z 方向的局域态密度

$$\rho_{0z}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im} G_{0z}(\omega^2) \quad (2)$$

在计算带外模时, 应给 ω^2 赋于一个小的虚部 $i\delta$ 以展宽带外的 δ 函数形式的模, 求得模的位置和强度。计算中我们取 $\delta = 0.01$ 。

在许多掺杂金刚石结构材料中, 由于掺杂浓度足够低, 单点杂质的位形出现几率最大, 而且如我们在后面所指出的那样, 微量掺杂的问题可以当孤立杂质处理。下面我们就按照文献[3]给出的原子排序方法, 计算局部态密度。

三、计算结果和分析

金刚石结构中互为第一近邻原子之间的键群为 C_{1z} , 如图 1 所示, 处于 $(0,0,0)$ 和 $(1/4,1/4,1/4)$ 位上原子间作用力常数矩阵的形式为

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}. \quad (3)$$

采用约化单位, 主晶原子质量 $m = 1$, 主晶原子之间作用 $\alpha = 1$, $\beta = 0.8$, 计算得到理想晶格的态密度见图 2-1-b。这里我们不涉及任何具体材料。分别考虑了包括 3127 个原子集团的局部空间和 6209 个原子集团局部空间, 局部空间外取截断自治的结果表明, 6209 个原子集团已足以反映了所研究原子周围的性质。另外分别用 $\{a_i\}$, $\{b_i\}$ 系数小数点后保留 7 位及 11 位的值计算得到的谱

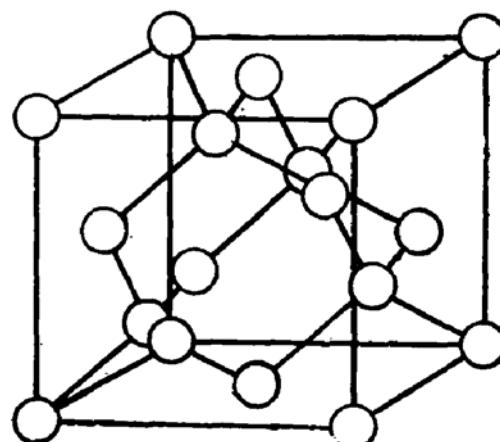


图 1 金刚石结构

线在小数点后前 5 位完全一致，说明我们在以后计算过程中小数点后保留 15 位足够精确。需要指出的是由于我们这里的计算采用的是(3)式这样一种简单的力常数模型，得到的

理想晶格态密度与用其它方法，其它模型计算的态密度曲线不尽一致。但可以见到图 2-1-b 已基本反映了态密度的主要特征，更何况作为背景，进而考虑掺杂问题时，可以得到与实验颇为一致的结果。

现在 0 位上置杂质原子，质量 m' ，与四个最近邻主晶原子间作用力常数矩阵形式仍为(3)，但参数分别为 α' 和 β' 。分别考虑不同的 m' 、 α' 和 β' 得到图 2。图 2-1 为质量缺陷模型，图 2-2 为 α' 硬化和软化的结果，图 2-3 则考察了 β'/α' 对谱图的影响。我们看到一个孤立杂质，只要它的质量或力常数与主晶原子有所不同，其局部态密度就出现许多新的特点。首先是当替位杂质的质量 m' 小于主晶原子 m 时，原来主晶带外出现一个孤立的高频模。随着杂质与主晶原子间力常数的硬化，这个高频模的频率上升。这一点在以往的实验和理论中有了比较充分的讨论。重的替位杂质一般是不会产生带外高频模的，但是如果力常数足够硬化，我们的计算也表明会从带内拉出一个高频模来，目前尚未见到对应的实验报道，这里也就没有给出

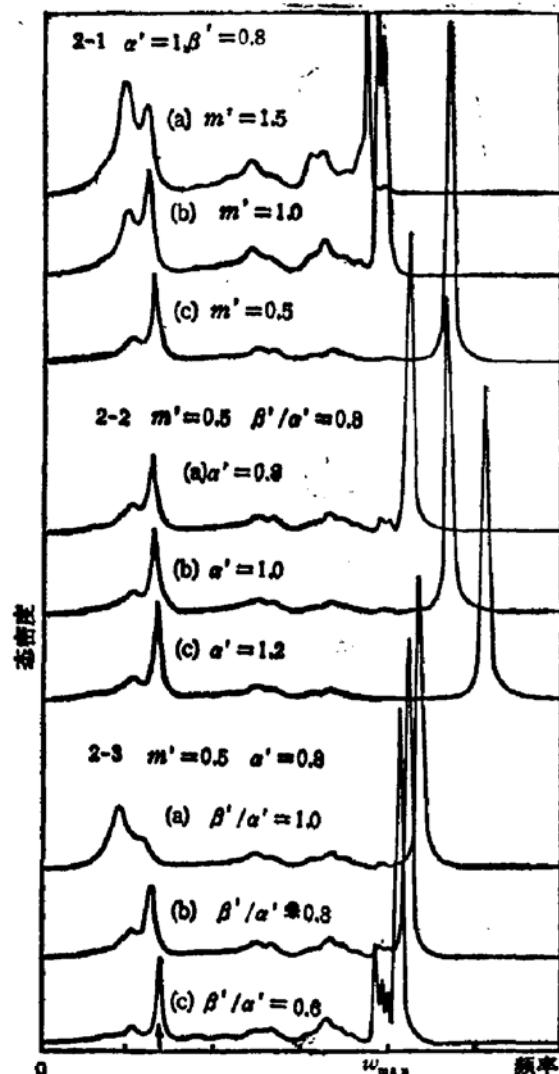


图 2 杂质局部态密度
主晶原子质量 $m = 1$ ，力常数 $\alpha = 1, \beta = 0.8$ 。
 ω_{max} 为理想晶体声子谱频率上限。

谱图。需要我们特别注意的是杂质的引入对带内诸峰位置，形状的影响。观察这些模对应原来理想晶体带内模的变化，便可以确认出共振模的存在。按照文献[1]的提法，图 2-3-c 箭头所示处就是一个典型的原主晶 TA 带上方的准局域模。

四、讨 论

现在我们就带外模与带内类 TA 模的性质作进一步的讨论。

第 k 个原子， x 方向的局部态密度与未归一的整体态密度 $\rho'(\omega)$ 间有如下关系

$$\rho_{kx}(\omega) = |\bar{u}_{kx}(\omega)|^2 \rho'(\omega). \quad (4)$$

其中

$$|\bar{u}_{kx}(\omega)|^2 = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r |u_{kx}^j(\omega)|^2. \quad (5)$$

r 是对应于 ω 的简并度, $u_{kx}^j(\omega)$ 为频率为 ω 的第 j 个本征函数在 k_x 上投影, 当 $r=1$ 即不简并时, $\bar{u}_{kx}(\omega) = u_{kx}(\omega)$, $u_{kx}' = u_{kx}/\sqrt{m_k}$, 就是 k 原子在 x 方向的振幅。所以不同 k_x 的局域态密度反映了不同原子在不同方位的振动大小。我们可以把杂质及其近邻原子分别选定为 0 位, 求出不同的 $\rho_{kx}(\omega)$, 也可以把 0 位固定在杂质原子上, 根据近邻原子的序号选不同的 $|\varphi_0\rangle$, 计算出杂质原子和近邻原子的局域态密度。图 3 给出了杂质原子, 其第一近邻, 第二近邻主晶原子 x 方向的局域态密度曲线, 从相应带外模和带内类 TA 模的高度变化, 我们明确认定带外模为局域模, 带内类 TA 模为准局域模。

从群论分析可知, 具有 T_d 对称的杂质在带外引起的频率为 ω_L 的局域模是三度简并的, 即

$$\rho'(\omega_L) = \sum_{kx} \rho_{kx}(\omega_L) = 3. \quad (6)$$

求和号应遍及晶体中所有原子的各个方向。在我们的计算中, 由于虚部 ϵ 的引入, (6) 式应为

$$\rho'(\omega_L) = \int_A \sum_{kx} \rho_{kx}(\omega) d\omega = 3. \quad (7)$$

积分区域 A 为局域模展宽范围。我们的计算仅计及杂质本身及其第一, 第二近邻主晶原子时就有 $\rho'(\omega_L) = 2.978$ 。这表明我们计算的精度和带外局域模的局域性。

为了考察用孤立杂质模型处理微量掺杂问题的准确程度, 我们分别在杂质的第 6 层

200 号位置和第 12 层 1400 号位置放置另一相同杂质, 原点杂质的局部态密度谱线见图 4。6 层内共有 239 个原子, 12 层内共有 1647 个原子。因而相应的杂质浓度为 10^{-2} 和 10^{-3} 。从图可见, 在浓度小于 10^{-2} 时, 孤立杂质模型就足以描述一般的微量掺杂问题。由文献 [4] 可知, 当掺杂浓度小时, 体系的动力学问题可按杂质浓度展开。可以证明, 当这个展开仅取到线性项时, 由 n 个杂质引起的整体态密度变化就是单点杂质所引起的变化的 n 倍。整体态密度 $\rho'(\omega)$ 可写为

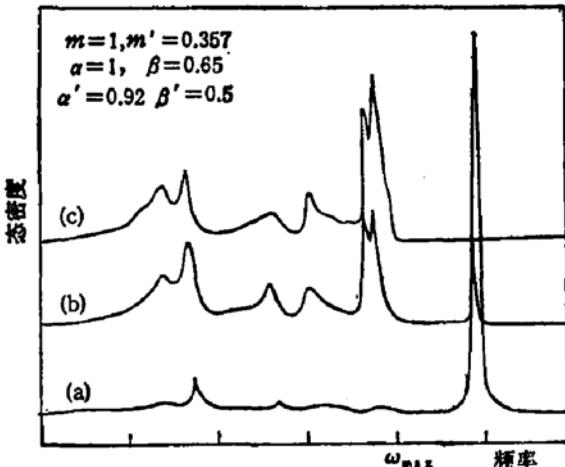


图 3 杂质及其第一、第二近邻原子的局部态密度的比较
(a) 杂质 (b) 第一近邻 (c) 第二近邻

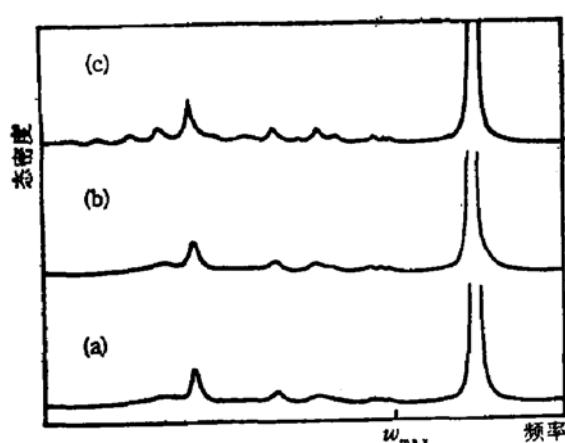


图 4 杂质浓度对杂质局部态密度的影响
a 孤立杂质 b 杂质第 12 层 1400 号位置有另一杂质
c 杂质第 6 层 200 号位置有另一杂质
 $m=1, m'=0.357, \alpha=1, \beta=0.65,$
 $\alpha'=0.92, \beta'=0.5.$

$$\rho'(\omega) = (N - n)\rho_{\text{基}} + n\rho_{\text{杂质}}. \quad (8)$$

由于杂质浓度极低, 准局域模和局域模都不会明显地在整体态密度上反映出来。理想晶体的金刚石结构材料的一级声子模是红外不激活的, 喇曼谱也仅在 $\text{TO}(\Gamma)$ 点即 $K \approx 0$ 的横光学声子频率处有一尖孤立峰。然而少量杂质的引入破坏了晶格的平移对称性, 各振动模式, 只要有扩展范围超过原子间间距的非零偶极矩, 都变成红外活动了。这种偶极矩可以起源于杂质电荷与主晶原子电荷状态的不同, 也可以起源于杂质原子附近晶格振动本征矢的变化, 两种情况在杂质周围空间尤为明显。所以虽然掺杂浓度不高, 在材料的红外谱和喇曼谱中杂质诱导振动仍能明显反映出来。

表 1 给出了几个具体材料的计算实例。由于实验的误差, 我们没有对各模的位置进行十分仔细的计算定位。

表 1

材料	杂质	$\alpha \times 10^4 \text{dyn/cm}$	$\beta \times 10^4 \text{dyn/cm}$	$\alpha' \times 10^4 \text{dyn/cm}$	$\beta' \times 10^4 \text{dyn/cm}$	$\omega_{QL}(\text{cm}^{-1})$		$\omega_L(\text{cm}^{-1})$		索引
						计算值	实验值	计算值	实验值	
C-Si		5.576	3.624							[1]
C-Ge		4.938	3.555							[1]
Si	^{10}B	5.576	3.624	5.130	2.788	226.13	225	639.76	644	[5][6]
Si	^{11}B	5.576	3.624	5.130	2.788	226.13	225	617.73	620	[5][6]
Si	^{31}P	5.576	3.624	5.018	1.673	444.12	440	—	—	[6]
Ge	^{28}Si	4.938	3.555	5.284	3.852	124.51	124	394.28	389	[1]

* ω_{QL} 为准局域模频率, ω_L 为局域模频率。

在进行实际材料的计算与实验拟合过程中, 杂质的质量是一客观存在不可调节量。仅考虑它与主晶原子质量差异的质量缺陷模型虽然也给出高频定域模, 但计算值与实验值有较大的偏差。只有考虑力常数的变化, 才能给出满意的结果。对角化矩阵(3)可以有如下的形式:

$$\begin{pmatrix} \alpha' + 2\beta' & 0 & 0 \\ 0 & \alpha' - \beta' & 0 \\ 0 & 0 & \alpha' - \beta' \end{pmatrix}. \quad (9)$$

显见 $\alpha' + 2\beta'$ 是中心力常数, $\alpha' - \beta'$ 是非中心力常数。在 α' 一定的情形下, 减小 β'/α' 值会使中心力减小, 非中心力增大。这有利于类 TA 模向高频方向移动; 而增大 β'/α' 值则使类 TA 模向低频端移动。实验中准局域模就由此而来。

总之, 我们的结论是, 在微量掺杂的金刚石结构半导体材料中, 替位式杂质与主晶原子的质量, 力常数的差异扰动了晶格结构, 从而诱发出局域模和准局域模。

我们的工作还表明递归法不失为在全频率范围内求出声子态密度谱线的一种行之有效的方法。我们还将发表不同材料, 多种掺杂结构的计算结果。

参 考 文 献

- [1] 沈学础, 物理学进展, 4, 453(1984).
- [2] 朱邦芬, 半导体学报, 5, 484(1984).
- [3] 吴式玉, 郑兆勃, 物理学报, 32, 46(1983).

- [4] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, *Sol. St. Phys.*, Suppl. 3, 2nd ed. (1971).
[5] Manuel Cardona, S. C. Shen and S. P. Varma, *Phys. Rev.*, B23, 5329 (1981).
[6] J. F. Angress, A. R. Goodwin and S. D. Smith, *Proc. Roy. Soc.*, 287a, 64 (1965).

Local and Quasi-Local Modes Induced by Substitutional Impurities in Diamond Structure Semiconductors with Dilute Impurity Concentrations

Xu Wenlan, Fu Ying

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

and Zheng Zhaobo

(Department of Physics, University of Science & Technology of China)

Abstract

The phonon spectra of substitutional impurities in the diamond structure semiconductors with dilute impurity concentrations are calculated using recursion method. From various aspects of the local density of states, the vibrational behavior of the local and quasi-local modes are analyzed in detail. It is concluded that the important factor for the presentation of those modes is the change of the interaction between impurity and host atoms in addition to their mass difference.