

氢原子间非键相互作用对 α -Si:H 振动谱的影响

朱 邦 芬

(中国科学院半导体研究所)

1983年9月28日收到

对于含氢量较高的 α -Si:H, H原子间相互作用尽管比 Si-Si, Si-H 键作用小一个量级, 但不容忽视。在此前提下, 本文采用 CBLM 方法(即 Cluster-Bethe-Lattice Method) 计算了 α -Si:H 的声子态密度。计算所用的集团模型有氢原子饱和的硅空位(HSV)、断键模型(BB)及带有若干悬键的 HSV。计算结果表明, H-H 非键作用导致了沈学础等发现的 213cm^{-1} “准局域模”的出现, 并使拉伸模(2000cm^{-1})和摇摆模(630cm^{-1})移动和展宽。用相同方法计算 α -Si:F、 α -Ge:H 及 α -Si:D 的振动谱, 得到了相类似的效应。

一、引 言

在一些氢化无定形硅材料(α -Si:H)中, H含量高达10~30 at.%, H原子密度为 $10^{22}/\text{cm}^3$, 而且H原子不是均匀分布, 有所谓的“组织”(tissue)和“岛”(island)。在富氢的“组织”区域, 一些H原子间距离只有1—2 Å。此时H原子之间非键相互作用起什么作用, 还能不能忽略不予考虑? 这是一个饶有兴趣的问题。

W. Y. Ching 等人^[1]在计算 α -Si:H 的电子态时, 曾假设了一种“BB(Broken-Bond)模型, 即连接两个 Si 原子的键断开, 两根悬键分别由两个 H 原子饱和。这两个氢原子距离很近, 相互作用较大。他们的计算表明, SiHHSi 位形是一种可能性较大的存在于 α -Si:H 中的局部结构。最近 Pickett 等人^[2]用自洽赝势方法计算了 H 原子饱和的 Si 空位(HSV)的电子态密度, 在考虑晶格对称弛豫时, 发现 H 原子间很大的相互作用导致 H 原子及其最近邻的 Si 原子分别向外弛豫 0.24 Å 和 0.18 Å。

然而, 如果 H 原子之间非键相互作用果真起作用, 那么它对 α -Si:H 的振动谱, 必然会有所影响。迄今还没有人对此作过研究, 除了有人估计红外吸收谱中 2000cm^{-1} 拉伸模及 630cm^{-1} 摇摆模展宽的可能原因是 HH 非键作用^[3]。

晶体 Si 由于对称性, 不存在一阶红外吸收; 而 α -Si 由于不存在晶格周期性, 选择定则不再有效, 是红外激活的。通过比较 α -Si:H 的红外谱与拉曼谱, 可以看到两者之间的某种相似性, 这说明两者的跃迁矩阵元随频率改变很慢, 两种谱的特征主要反映了声子态密度的特征。因此, 本文在考虑 H 原子之间非键相互作用的前提下, 计算 α -Si:H 的声子态密度, 并将计算结果与 α -Si:H 的声子态密度及红外谱作比较。为了确认非键作用在

一类非晶态材料中的普遍性,还分别计算 a-Si:F、a-Si:D及 a-Ge:H 的声子谱。

二、计算方法,模型及力常数选择

鉴于 CBLM 方法 (Cluster-Bethe-Lattice Method) 既考虑到集团内部的局部结构,又用 Bethe 格子充当边界条件、较好地模拟了集团外部四面体键无规网络^[4],本文用它来计算声子态密度。至于孤立的局域模,我们是通过求点阵格林函数实部的奇点来确定其频率,而通过求集团的本征矢来确定其相应的模式。之所以采用这样的方法,是因为当局域模频率较低时,孤立集团的边界条件对振动频率将产生较大的影响。

点阵格林函数的形式是

$$G_{\alpha\beta}(i, j; \omega) = (1/\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle u_{i\alpha}(t) u_{j\beta} \rangle\rangle e^{i\omega t} dt. \quad (1)$$

式中 $u_{i\alpha}(t)$ 表示第 i 个原子在 t 时刻沿 α 方向 ($\alpha = x, y, z$) 的位移,符号 $\langle\langle A(t)B \rangle\rangle$ 表示 $\mp \theta(\pm t) \langle [A(t), B] \rangle_T$, 其中 $[\dots]$ 为对易括弧, $\langle \dots \rangle_T$ 表示热平均,而

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (2)$$

经过化简,格林函数的矩阵形式为

$$[G](\omega) = ([M]\omega^2 - [\Phi])^{-1}. \quad (3)$$

这里质量矩阵 $[M]$ 是一个对角矩阵,矩阵元 $M_{i\alpha, i\alpha}$ 是第 i 个原子的质量 m_i 。动力学矩阵 $[\Phi]$ 的计算采用了玻恩模型,即

$$\Phi_{i\alpha, j\beta} = \partial^2 V / \partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}. \quad (4)$$

点阵振动势 V 为

$$V = \frac{3}{4} \sum_{i,j} \beta_{ij} [(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}]^2 + \frac{1}{4} \sum_{i,j} (\alpha_{ij} - \beta_{ij}) (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^2, \quad (5)$$

其中 $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ 为连接一对最近邻的 i, j 原子的单位矢量。 i, j 原子间中心力常数是 $\alpha_{ij} + 2\beta_{ij}$, 非中心力常数是 $\alpha_{ij} - \beta_{ij}$ 。

总声子态密度为

$$\begin{aligned} \nu(\omega) &= -(2\omega/\pi) \text{ImTr}([M] \cdot [G]) \\ &= \sum_i \nu_i(\omega). \end{aligned} \quad (6)$$

其中局域在 i 原子的声子局域态密度为

$$\nu_i(\omega) = -(2m_i\omega/\pi) \text{Im} \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha}(i, i; \omega). \quad (7)$$

局域模频率是通过发现 $\text{Re}G(\omega)$ 的奇点来确定的。因为对于孤立的局域模,其格林函数的虚部是零,而在本征值点,格林函数的实部呈现奇异性。

SiSi 键力常数 $\alpha_{\text{SiSi}}, \beta_{\text{SiSi}}$ 的选取是拟合晶体 Si 的振动谱^[9]。我们取 Γ 点光学声子频率为 $\omega_{\text{max}}(\Gamma) = 520 \text{ cm}^{-1}$, 由 $\omega_{\text{max}}^2(\Gamma) = 8\alpha_{\text{SiSi}}/m_{\text{Si}}$ 可确定 α_{SiSi} , 而 $\beta_{\text{SiSi}}/\alpha_{\text{SiSi}} = 0.65$ 。

SiH 键力常数 α_{SiH} 、 β_{SiH} 是通过拟合 a-Si:H 中 SiH 拉伸模频率 2000cm^{-1} 的摇摆模频率 630cm^{-1} 来确定的。

比较难确定的是 HH· 非键力常数。通常物理化学工作者采用的非键耦合势的形式为

$$-Ar^{-6} + B \exp(-cr) + D/r, \quad (8)$$

式中第一项表示范德瓦耳斯作用,第二项是由于两个非键原子间距较近,电子波函数重叠引起的排斥作用,这一项是最重要的。第三项是由于原子电负性不同产生电荷转移,非键原子带电引起的库仑排斥作用。参数 A 、 B 、 C 、 D 数值各人选取略有不同。鉴于以往人们往往忽略非键作用,所以我们倾向于选取最低估的一组参数^[6]: $A = 3.42 \times 10^{-60}$ 尔格, $B = 1.2 \times 10^{-10}$ 尔格, $C = 3.54 \times 10^8\text{cm}^{-1}$, $D = 0$ 。根据 Pickett 计算,我们可得弛豫后的 HSV 集团内, H 原子间距为 $1.82 \text{ \AA}$, SiH 键长为 $1.42 \text{ \AA}$ 。如果认为在静止位置时, Si 原子对 H 原子的斥力平衡了 H 原子间的非键斥力,则文献[6]的参数值也是相符合的。

我们在计算中所用的力常数见表 1, 这些数值与其他人通常选用的相一致。

表 1 计算所用的力常数(单位: 10^4 达因/厘米)

材料	键	中心力常数	非中心力常数
a-Si:H	Si-Si	1.29	0.20
	Si-H	2.28	0.22
	H-H 非键	0.117	0
a-Si:F	Si-Si	1.29	0.20
	Si-F	4.43	0.94
	F-F 非键	0.336	0
a-Ge:H	Ge-Ge	1.20	0.12
	Ge-H	2.01	0.18
	H-H 非键	0.07	0

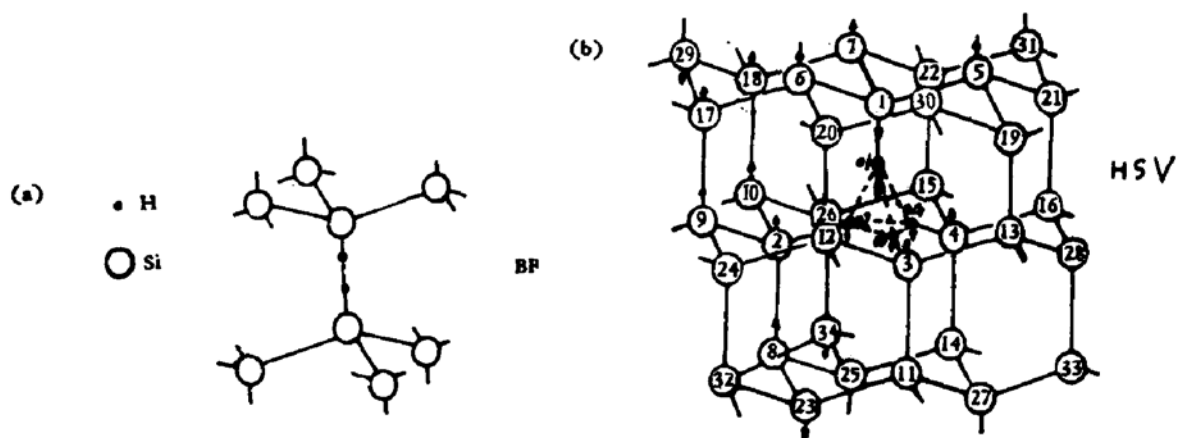


图 1 CBLM 中所用的集团模型

(a) BB 集团 (b) HSV 集团

计算所用的集团主要有两类: 一是 HSV 模型, 一是 BB 模型。图 1(a) 是二面角为 60° 的 BB 集团, 即 $(\text{SiHHSi})\text{Si}_4$ 集团。图 1(b) 是 H 原子饱和的 Si 空位模型。为了考察

集团大小及硅键环的存在对声子态密度的影响, 为了研究 H 原子、与 H 原子成键的 Si 原子及其他 Si 原子相互之间振动位相的关联, 我们对 HSV 模型分别计算了 $(\text{SiH})_n$ 、 $(\text{SiH})_n\text{Si}_3$ 、 $(\text{SiH})_n\text{Si}_{24}$ 、 $(\text{SiH})_n\text{Si}_{30}$ 集团。为了考察悬键的影响, 在 HSV 中分别拿走 1、2、3 个 H 原子, 得到带 1、2、3 个悬键的集团。

三、计算结果

1. HH 非键作用对于连续谱的影响

计算结果表明, HH 相互作用的引进使计算所得的没有考虑 HH 作用的 a-Si:H 声子连续谱的 TA、TO 峰下降, 并且, 在两种集团模型的连续谱中都出现了一个共振峰, 其位置约在 208cm^{-1} , 即在 TA 声子带的顶端。这个共振峰与沈学础等人^[7]在红外吸收实验中观察到的 213cm^{-1} “准局域模”, 与 Shanks 等最近在中子散射测量声子态密度实验中观察到的 TA 带顶端的峰, 十分接近。计算显示, 这个共振峰有如下特点:

(1) 不考虑 H 原子间非键作用, 没有“准局域模”(图 2)。单纯的 H 原子与 Si 原子质量的差异和 SiSi 键与 SiH 键力常数的差异, 并不能产生共振峰。

(2) 共振峰的位置及其谱形特征对我们选取的力常数在一定范围内很不敏感。在计算中, 我们曾先后取 $\beta_{\text{SiSi}}/\alpha_{\text{SiSi}}$ 为 0.55、0.6 及 0.7, 曾在 $1.0-1.86\alpha_{\text{SiSi}}$ 范围内取 α_{SiH} , 在 $0.6-1.6\alpha_{\text{SiSi}}$ 范围内取 β_{SiH} , 所有这些对于共振峰的出现没有定性的影响。特别是 HH 非键力常数 α_{HH} 在 $0.05-0.1\alpha_{\text{SiSi}}$ 范围内改变(实际上对于更大的值也是如此), 共振峰的位置改变很小。只是随着 α_{HH} 值增大, 共振峰更尖锐, 而 TA 峰相对下降(图 2)。

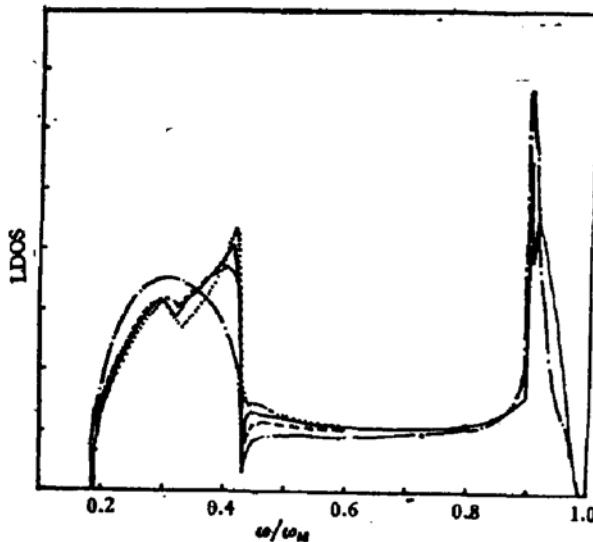


图 2 不同 α_{HH} 值, a-Si:H 的局域声子态密度 (HSV 模型)

--- $\alpha_{\text{HH}} = 0$ $0.05\alpha_{\text{SiSi}}$
— 0.07 0.10

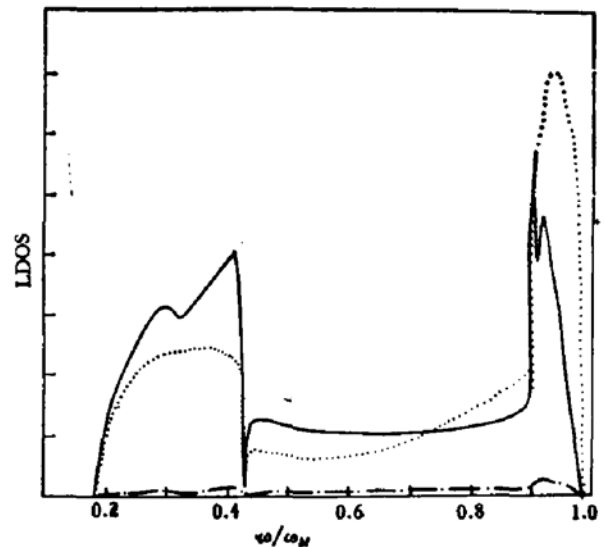


图 3 局域在 H 原子、最近邻 Si 原子、次近邻 Si 原子的声子态密度 (HSV 模型)

--- H — $n.n.\text{Si}$ $2^{nd}n.\text{Si}$

(3) 我们在 $(\text{SiH})_n\text{Si}_3$ 集团和 $(\text{SiHHSi})\text{Si}_6$ 集团模型中, 分别计算了 H 原子的局域态密度, H 原子最近邻 Si 原子的局域态密度、H 原子次近邻 Si 原子的局域态密度。由图 3 可见, 共振峰是局域在 H 原子和与 H 成键的 Si 原子上。当 $\alpha_{\text{HH}} = 0.1\alpha_{\text{SiSi}}$ 时, 局域在

次近邻 Si 原子的态密度上已无此峰, 可见共振峰是相当局域的。

(4) 通过比较 $(\text{SiH})_4$ 集团、 $(\text{SiH})_4\text{Si}_{20}$ 集团、 $(\text{SiH})_4\text{Si}_{30}$ 集团的局域声子态密度, Si 原子的个数、键环、集团大小对共振峰影响很小, 对 TA、LA、LO、TO 诸带的影响却较大 (图 4)。这进一步说明了共振峰的“准局域性”。

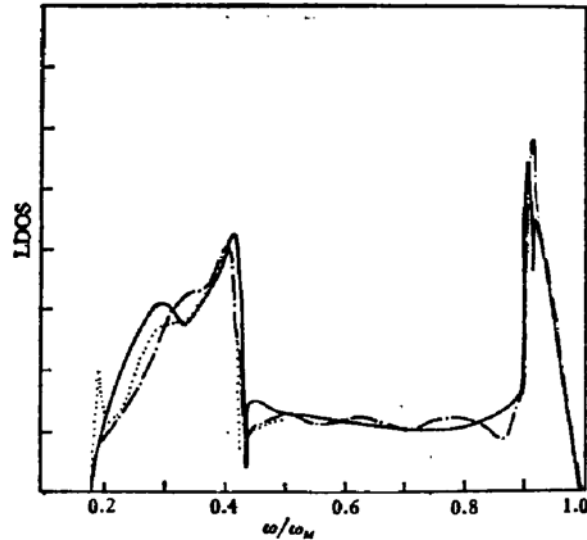


图 4 不同大小集团的局域态密度比较

— $(\text{SiH})_4$ $(\text{SiH})_4\text{Si}_{20}$ - · - · $(\text{SiH})_4\text{Si}_{30}$

(5) 当 HSV 集团中一个或几个 H 原子被悬键代替后, 在同样的 HH 非键力常数下, 共振峰消失。

(6) 通过计算位移-位移相关函数

$$S_{\alpha\beta}(i, j; \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle u_{i\alpha}(t) u_{j\beta} \rangle_T e^{i\omega t} dt, \quad (9)$$

可以看到, 在共振峰频率, H 原子与最近邻 Si 原子之间的相关函数达到极大值, 而且振动位相一致。此时 H 原子、与之成键的 Si 原子位移均方振幅也极大。在 $(\text{SiH})_4\text{Si}_{30}$ 集团中, 在共振频率, H 原子 01 与其他原子沿 (1, 1, 1) 方向位移分量相关如图 1 (b) 箭头所示。这样的位移相关表明, 共振峰是红外激活的。这也许是因为“准局域模”在红外吸收谱特别明显, 而在拉曼谱不很明显的原因。

2. HH 非键作用对局域模的影响

如果我们假定 HH 非键作用的引入并没有改变 SiH 键力常数, 那么计算结果表明, HH 非键作用使有些局域模频率向高端移动, 并使原先简并的局域模发生劈裂 (表 2)。

由表 2 可知, 对于 BB 集团, HH 非键作用不影响摇摆模, 然而使二重简并的拉伸模分裂, 其一仍在 2000cm^{-1} , 另一频率紫移, HH 非键力常数越大, 紫移越大。对于 HSV 集团, HH 非键作用使八重简并的摇摆模分裂, 其中三重简并的 630cm^{-1} 与二重简并的 765cm^{-1} 不是红外激活的, 只有位于 713cm^{-1} 的局域模是红外激活的。四重简并的拉伸模分裂成红外激活的三重简并的 2065cm^{-1} 和红外不激活的 2185cm^{-1} 模。非键力常数越大, 分裂也越大。

表 2 非键作用对局域模的影响(括弧内数字是模式简并度)

材料	集团模型	非键力常数 (10^4 达因/厘米)	摇摆模 (cm^{-1})	拉伸模 (cm^{-1})
a-Si:H	HSV	0	630(8)	2000(4)
	BB	.117 .168	630(3), 713(3), 765(2) 630(4)	2065(3), 2185(1) 2000(1), 2133(1)
a-Si:F	HSV	.336	317*	844(3), 872(1)
	BB	.336	300*	830(1), 850(1)
a-Ge:H	HSV	.07	565(3), 629(3), 663(2)	1900(3), 1983(1)
	BB	.07	565(4)	1855(1), 2000(1)

* 不是局域模, 是共振模。

在含氢较高的 a-Si:H 中, 人们通常把 2090cm^{-1} 红外吸收峰归结于 SiH_2 拉伸振动。然而, 有些具有 2090cm^{-1} 吸收的样品却无 SiH_2 弯曲模特有的 $850\text{—}900\text{cm}^{-1}$ 吸收带。W. Paul 首先提出疑问^[8], 后来 H. R. Shanks 等人提出集团状的 SiH 分布, 它的拉伸模位于 2090cm^{-1} ^[9]。本文的计算, 也许为 Shanks 的模型提供了一个具体的佐证。当然, 最后确认尚需准确的定量计算, 尚需作进一步的分析与研究。

四、讨论和结论

实验工作者在 a-Si:F、a-Si:D 及 a-Ge:H 等材料中也发现了“准局域模”^[7,10]。为了进一步确认非键作用确是“准局域模”出现的根源, 我们用相似的步骤, 计算了 a-Si:F、a-Si:D 及 a-Ge:H 的声子态密度。计算所用力常数选取的原则是一样的, 除了因为 F 的电负性较强, FF 间非键力常数取得较大, $\alpha_{\text{FF}} = 0.2\alpha_{\text{SiSi}}$ 。具体数值见表 1。计算结果表

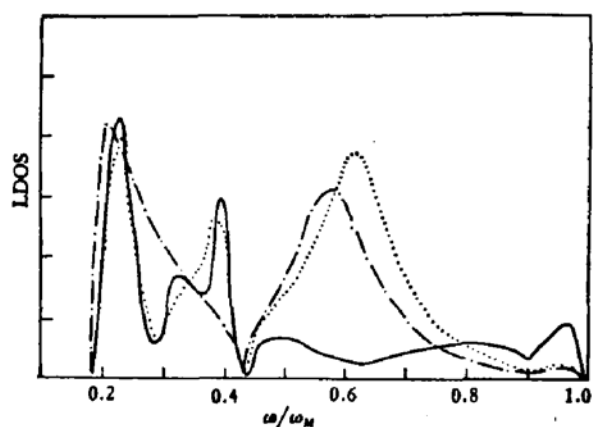


图 5 a-Si:F 声子态密度 (HSV 集团)

--- $\alpha_{\text{FF}} = 0$, F 原子 LDOS
 $\alpha_{\text{FF}} = 0.2\alpha_{\text{SiSi}}$ F 原子 FDOS
 — $\alpha_{\text{FF}} = 0.2\alpha_{\text{SiSi}}$ Si 原子 LDOS

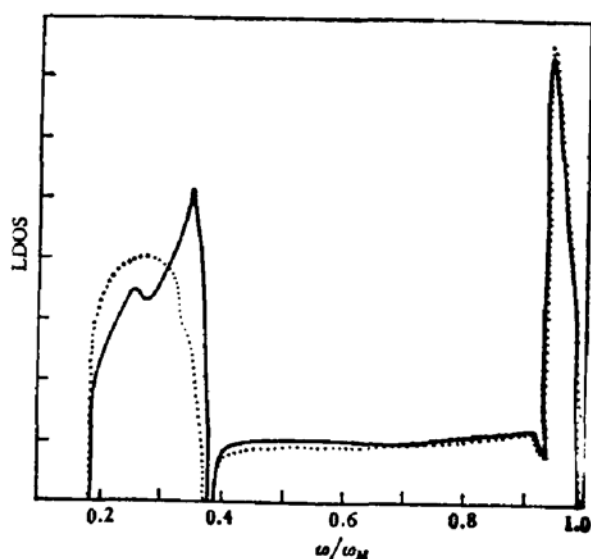


图 6 a-Ge:H 声子态密度 (HSV 集团)

— $\alpha_{\text{HH}} = 0.05\alpha_{\text{GeGe}}$
 $\alpha_{\text{HH}} = 0$

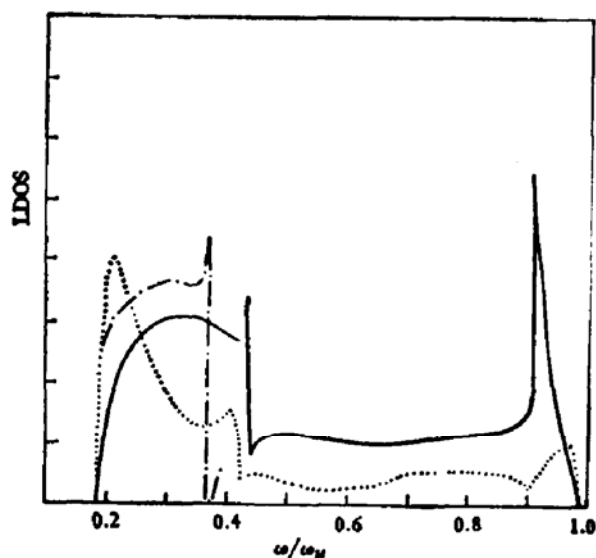


图7 用 BB 集团计算的声子态密度

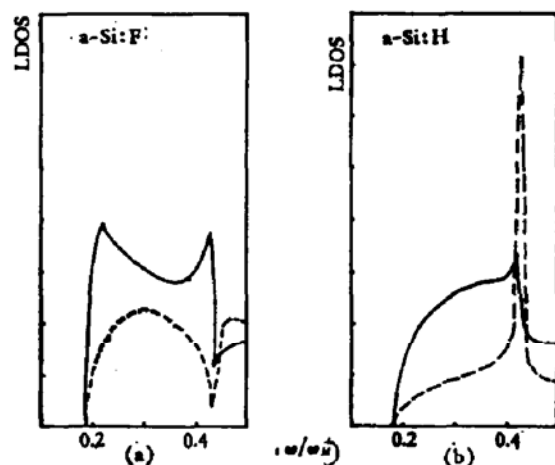


图8 用 CBLM 法计算沈等质量缺陷 4 模型(虚线)及考虑非键作用的质量缺陷 29 模型(实线)

明, $a\text{-Si:F}$ 、 $a\text{-Si:D}$ 及 $a\text{-Ge:H}$ 当分别考虑非键作用时, 都确实存在“准局域模”, 而且此共振峰的特点与 $a\text{-Si:H}$ 十分相似(图 5、6、7)。对于局域模也有类同的效应(表 2)。

沈学础等人在解释 213cm^{-1} 峰时曾用质量缺陷模型, 即把 $(\text{SiH})_4$ 中 4 个 H 原子当作一个质量为 4 的原子来进行计算, 得到的“准局域模”与实验值大致符合。我们用 CBLM 法于沈等的质量缺陷模型, 确实得到了共振峰(图 8(b))。但是, 这种模型用于 $a\text{-Si:D}$ 及 $a\text{-Si:F}$, 却完全不对了(图 8(a))。乍看起来, 质量缺陷模型是非键作用趋于无穷大的极限情况。然而, 前者靠质量差异产生“准局域模”, 而后者却是靠非键力常数; 前者氢原子之间为无穷大引力, 而后者非键作用是斥力。这些都是很重要的区别。根据我们对于位移-位移相关函数的分析, 在共振频率处, 两个成键的 Si、H 原子相关极大。一种比较符合实际的质量缺陷模型是把 Si、H 两个原子当作一个质量为两者之和 ($28+1=29$) 的原子, 并考虑它们之间有非键耦合。这样的简化模型计算 $a\text{-Si:H}$ 及 $a\text{-Si:F}$ 均得到符合实验的共振峰(图 8 中实线)。

当然, 在真实 $a\text{-Si:H}$ 材料中, Si 原子与 H 原子分布不可能只是 HSV 与 BB 两种理想化的位型, Si 原子与 H 原子的无规分布将使情形复杂得多。但是, 由本文的计算, 我们可以得到定性的结论: 在含氢较高的 $a\text{-Si:H}$ 中, 成集团状的 H 原子之间的非键耦合并不能忽略不计, 它导致了“准局域模”的出现, 并且可能是导致拉模振动 2090cm^{-1} 带出现的因素之一。类似情况也存在于 $a\text{-Si:F}$ 、 $a\text{-Si:D}$ 及 $a\text{-Ge:H}$ 之中。

作者感谢黄昆教授建议和启示作者研究本课题, 感谢夏建白同志在计算时给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] W. Y. Ching, D. J. Lam and Chun C. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 805 (1979).
- [2] W. E. Pickett, *Phys. Rev.*, **B26**, 5650 (1982).
- [3] D. Weaire and F. Wooten, *S. Non-Crystalline Solids*, **35 and 36**, 495 (1980); G. Lucovsky, R. J.

- Nemanich, J. C. Knight, *Phys. Rev.*, B19, 2064 (1979).
- [4] Felix Yndurain and P. N. Sen, *Phys. Rev.*, B14, 531 (1976).
- [5] H. Bilz and W. Kress, *Phonon Dispersion Relations in Insulators*, Springer, Berlin. (1979).
- [6] M. Tasumi and S. Krimm, *J. Chem. Phys.*, 46, 755 (1967).
- [7] S. C. Shen, C. J. Fang, M. Cardona and L. Genzel, *Phys. Rev.*, B22, 2913 (1980).
- [8] W. Paul, *Solid State Commun.*, 34, 283 (1980).
- [9] H. R. Shanks, F. R. Jeffrey and M. E. Lowry, *Proc. Ninth Int. Conf. Amorphous and Liquid. Semicond.*, II, 773 (1981).
- [10] S. C. Shen, C. J. Fang and M. Cardona, *Phys. Stat. sol.*, (b) 101, 451 (1980).

Effect of Non-Bonding Interaction between Hydrogen Atoms on Vibrational Spectra of a-Si:H

Zhu Bangfen

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The non-bonding interaction between H-atoms, although small compared with the bonding interaction, is not negligible for a-Si:H with H-content more than 5 at.%. On this assumption the phonon density of states has been calculated by the Cluster-Bethe-lattice Method (CBLM). The clusters in use include hydrogen-saturated silicon vacancy (HSV), broken-bond model (BB) and HSV with certain dangling bonds. The results show that the non-bonding interaction between H-atoms leads to the appearance of "quasi local mode" at 213 cm^{-1} observed by Shen *et al.* and to the shift and broadening of the local mode (i.e. stretching mode at 2000 cm^{-1} and wagging mode at 630 cm^{-1}). The similar effect has also been obtained in the phonon density of states of a-Si:F, a-Si:D and a-Ge:H calculated by the same method.