

# 代位杂质局域振动的键轨道方法

钟学富 江德生

(中国科学院半导体研究所)

1986年6月21日收到

本文在通常价力场模型之下根据弹性常数  $C_{11}$  和成键能量  $E_b$  之间的一个经验关系得到由键轨道参数计算径向力常数的简单方法,并由采用原子波函数的局域计算得到描写杂质-主晶格原子之间键轨道的参数,从而得到代位杂质-主晶格原子间的力常数和局域振动的频率. 本方法适用于必须考虑力常数变化的情况. 对 GaAs 中硼和碳的不同代位及荷电状态的局域振动进行了计算和讨论,得到的频率随杂质种类和荷电状态变化的趋势与实验结果是一致的. 此外,结果表明晶格弛豫对力常数的变化有重要的影响.

## 一、基本思想

在杂质的局域振动模式 (LVM) 的研究中目前主要采用质量欠缺模型. 它只考虑了由于杂质和主晶格原子的质量差异而带来的频率移动,对于像同位素效应和等电子杂质一类的现象能较好说明. 然而它却不计入力常数的变化,这就使得一些重要的问题,例如荷电杂质的振动吸收情况不能得到恰当的处理.

许多作者都指出了考虑力常数变化的必要性<sup>[1-2]</sup>,但力常数的实际计算却是一件十分复杂的事情,暂时还没有严格的理论. 不过,在 Harrison 的键轨道模型 (BOM) 中曾对键扭曲的力常数  $C_i$  进行过讨论,并给出了一个由表征价键性质的键轨道参数计算  $C_i$  的公式[见下节,公式(3)]. 我们现在考查键伸张模式,需要的是径向力常数  $C_o$ ,它原则上也应当取决于价键结合的状况,所以,寻找由键轨道参数计算  $C_o$  的方法是十分自然而合理的.

为了这一目的需要解决两个方面的问题. 第一,如何由表征价键性质的 BOM 参数计算  $C_o$ ; 第二,对于代位杂质,如何得到表征它和近邻主晶格原子价键结合性质的 BOM 参数. 须知, Harrison 给出的 BOM 参数都只属于四面体结构的完整晶体,而代位杂质和近邻主晶格原子的键合则不同于完整晶体的情形,多数还根本没有完整晶体与之相对应. 例如 GaAs 中取代 As 位的 B 原子应和近邻的 Ga 原子组成 B-Ga 键,但自然界并不存在四面体结构的 BGa 晶体.

关于第二个方面的问题,本文的作者之一曾经建立了由原子波函数得到键轨道参数的系统方法<sup>[3]</sup>,这是一个真正的局域计算,因而可以直接用于确定杂质和近邻主晶格原子之间的 BOM 参数,并且不限于中性原子,即在荷电杂质的情况下只需用相应的孤立离子的轨道能量及波函数代入即可. 对于带  $\pm 1$  个电荷的离子, Clementi 等已经给出了详

细的计算结果<sup>[4]</sup>, 如果有多于 1 个的附加电荷, 则轨道能量和波函数可以适当外插的方法来解决. 因此, 沿用[3]的方法可以方便地得到表征代位杂质和近邻主晶格原子的 BOM 参数, 这实际上扩大了应用 BOM 的范围, 也是对 BOM 的进一步检验.

## 二、径向力常数的计算

采用价力场模型之后, 键伸张和键扭曲的力常数  $C_0$  和  $C_1$  可以宏观的弹性常数表出<sup>[5]</sup>:

$$C_0 = 3a^3(C_{11} + 2C_{12})/16, \quad (1)$$

$$C_1 = a^3(C_{11} - C_{12})/32. \quad (2)$$

式中  $a$  为晶格常数,  $C_{11}$  和  $C_{12}$  为通常的弹性常数. 另外, Harrison 给出的由键轨道参数计算  $C_{11} - C_{12}$  的公式为<sup>[6]</sup>:

$$C_{11} - C_{12} = \sqrt{3} \lambda \alpha_c^2 V_c^2 / d^3. \quad (3)$$

其中  $\alpha_c^2$  为共价性参数,  $V_c^2$  为共价能量,  $d$  为最近邻原子间距, 参量  $\lambda$  对四面体结构为 0.88. 由 (3) 式可以立即计算  $C_1$ , 但仅仅依靠以上的关系还不能得到  $C_0$ .

一个重要的关键是, 我们发现弹性常数  $C_{11}$  和成键能量  $E_b$  之间有一个很好的经验关系(图 1), 这使我们可以将  $C_{11}$  写成:

$$C_{11} = AE_b^2. \quad (4)$$

其中常数  $A, B$  在  $E_b$  单位取 eV,  $C_{11}$  单位取  $10^{11} \times \text{erg/cm}^2$  时分别为 0.053 和 2.285. 为了理解 (4) 式的意义, 我们要指出一个重要事实, 即成键能量  $E_b$  和共价能量  $V_c^2$  之间有一个极其准确的比例关系(过原点的直线!), 不过 IV 族元素和 III-V 族、II-VI 族及 I-VII 族化合物各自具有不同的斜率. 这点可以从 Harrison 给出的数据直接进行检验. 可是通常认为  $V_c^2$  与最近邻原子间距  $d$  之间大致成平方反比的关系, 这样  $E_b$  也应服从相对于  $d$  的平方反比律. 然而  $C_{11}$  是晶体能量对原子位移展开式中二次项的系数, 晶体的谐和性要求它与原子位移无关, 或至少关系极小. 这就要求  $E_b$  的指数接近于 2, 而(4)中的  $B$  恰好满足这个要求. 可见, 这个关系不是偶然的巧合, 而是和晶体的谐和性密切相关.

将(4)和(1)、(2)、(3)式联立, 我们得到:

$$C_0 = \frac{9}{16} a^3 C_{11} - 12 C_1$$

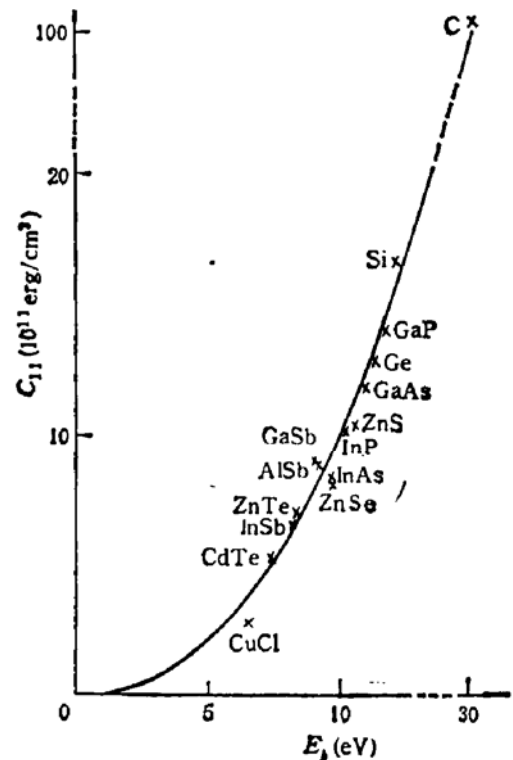


图 1 弹性常数  $C_{11}$  和成键能  $E_b$  的关系

可见, 这个关系不是偶然的巧合, 而是和晶体的谐和性密切相关.

$$= \frac{9}{16} a^3 A E_0^2 - 8 \lambda \alpha_c^2 V_1^2. \quad (5)$$

这就给出了由键轨道参数计算  $C_0$  的公式。我们先对一系列完整晶体进行了检验，证实由(5)式得到的  $C_0$  与实验值相当吻合，这表明所采用的关系(1)–(5)是基本正确的。

然而在将这些关系用于杂质计算时还有一个概念上的困难。因为弹性常数  $C_{11}$ 、 $C_{12}$  是宏观参数，而杂质和近邻主晶格原子之间的键合却仅仅具有局域性质。所以我们还不得不采取如下的假定，即以价键性质和杂质-近邻主晶格原子之间的键合完全相同的某种假想晶体的力常数的计算来代替杂质-近邻主晶格原子之间局域相互作用的力常数的计算。类似的假定在其它场合也被别人采用过。

### 三、GaAs 中代位杂质 B 和 C 的 LVM

B、C 两种杂质的质量彼此接近，主晶格中 Ga、As 两种原子的质量也彼此接近。这些杂质在不同格位引起的质量欠缺差别不大，相应的 LVM 频率的变化应当主要反映力常数的变化。表 1 列出了这些杂质在 GaAs 晶格中主要的键轨道参数和由此算出的径向力常数和 LVM 能量。由于 B、C 原子的质量较 Ga 或 As 原子小很多，所以我们近似地用这些原子的质量来代替折合质量。

表 1 GaAs 中代位杂质 B、C 在不同荷电状态下的键轨道参数、力常数和 LVM 频率

杂质和代位		$B_{Ga}$	$B_{As}$	$B_{As}^0$	$B_{As}^{-1}$	$B_{As}^{-2}$	$C_{As}^0$	$C_{As}^{-1}$	
键型		B-As	B-As	$B^0$ -Ga	$B^{-1}$ -Ga	$B^{-2}$ -Ga	$C^0$ -Ga	$C^{-1}$ -Ga	
键长 ( $a_0$ )		4.6265	3.9091	4.6265	4.6265	4.6265	4.6265	4.6265	
$E_b$ (eV)		9.7140	15.7209	11.5290	11.2376	10.9652	11.6877	11.3208	
$V_b^0$ (eV)		1.26	1.26	1.273	2.479	3.272	3.251	1.519	
$V_b^{-1}$ (eV)		5.016	8.078	5.948	4.695	3.325	5.809	5.058	
$\alpha_p^0$		0.244	0.154	0.209	0.467	0.701	0.488	0.288	
$C_{11}(10^{11} \text{erg/cm}^2)$		9.5154	28.5873	14.0738	13.2743	12.5505	14.5208	13.4999	
$C_0$ (eV)		30.993	54.571	50.153	61.375	71.167	64.968	54.383	
LVM 能量 ( $\text{cm}^{-1}$ )	B <sup>0</sup> 或 C <sup>12</sup>	计算值	373.58	586.68	475.22	525.70	566.09	493.74	451.73
		实验值 <sup>(7)(8)</sup>	540		547*	628	647*	?	582
	B <sup>11</sup> 或 C <sup>13</sup>	计算值	356.18	559.38	453.10	501.24	539.75	474.36	434.00
		实验值 <sup>(7)</sup>	517		523*	601	619*	?	560

\* 按 Grimm 的经验规律外推的预期值。

看得出来，如果忽略晶格弛豫，即取杂质与最近邻主晶格原子间距与未受扰动的主晶格一致时，计算得到的所有 LVM 能量都比实验值低。这是并不奇怪的。因为 B、C 原子属于第一周期，有效半径很小，当它们作为杂质时，周围的主晶格原子必然会朝它们收缩。一些作者认为，非完整晶体(如混晶)中不存在统一的键长，即不同元胞中的最近邻原子间距有取得和对应的完整晶体中接近的数值的趋势<sup>(9)</sup>。可以设想代位杂质和主晶格原子之间的键合也有类似的情况，所以，例如 B 取代 Ga 位和周围的 As 原子组成 B-As 键，其键长就应和对应的 BA<sub>s</sub> 晶体的键长(3.9091 $a_0$ )接近。按这个数值计算得到的 LVM 能量

为  $586\text{cm}^{-1}$ , 略高于实验值  $540\text{cm}^{-1}$ . 可见, GaAs 中 B 代 Ga 位产生的 B-As 键保持自己键长的趋势是很强烈的. 这一事实也同时显示出晶格弛豫对于力常数, 因而 LVM 频率的重要影响.

对于取代 As 位的 B 或 C, 尽管没有对应的完整晶体的键长相比较, 但从原子大小推断, 它们也应产生类似于 B-As 键的晶格弛豫. 如果计入这一因素, 将会明显改进表 1 的结果.

然而, 即使完全忽略晶格弛豫, 我们得到的 LVM 能量随杂质的种类及荷电状态的变化趋势和实验测量的结果也是基本一致的.

1.  $B_{As}$  在 GaAs 中可取中性、一次电离、二次电离三种状态. 当 B 由中性变为负离子状态时, LVM 频率增大. 这是由于, 虽然此时的 B-Ga 键的成键能量减小, 但它们之间的电荷转移量(和极性  $\alpha_p^+$  有关)却增大了, 这就增加了原子的有效电荷, 使库仑作用增强, 因此力常数总的说来仍是增大的. 这些事实均反映在表 1 之中了.

2. C 和 B 的质量相近. 实验上观察到的  $C_{As}^+$  的 LVM 频率比  $B_{As}^+$  的要低, 我们的计算结果与此是一致的. 有趣的是, 从表 1 看出, 并非荷电杂质的 LVM 频率总是高于中性原子的 LVM 频率, 它和价键的性质(包括近邻原子间的电荷转移、因而原子的有效电荷)有密切关系. 在  $C_{As}$  的情况下,  $C^0$  吸引的 Ga 原子的电子多于  $C^{-1}$  给予 Ga 原子的电子, 因而在前一情况下可能产生较强的库仑作用, 从而使  $C_{As}^+$  的 LVM 频率比  $C_{As}^+$  的更高. 按照表 1 的计算, 加上晶格弛豫的考虑,  $C_{As}^+$  的实际 LVM 能量应略高于  $600\text{cm}^{-1}$ . 在低温下, P 型 GaAs 中 Fermi 能级可能钉扎在  $C_{As}$  能级 ( $E_c + 0.026\text{eV}$ ) 上, 将有约 1/2 的  $C_{As}$  发生消电离, 取电中性状态. 如果我们的估算正确, 就有可能在上述能量范围内搜寻到  $C_{As}^+$  的 LVM 吸收峰.

作者感谢与物理部理论组同志的讨论.

## 参 考 文 献

- [1] A. Grimm, *Lattice Defects in Semiconductors* (Inst. Phys. Conf. Ser. 23) p. 332 (1974).
- [2] M. Vandevyver, D. N. Talwar, P. Plumelle, K. Kunc and M. Zigone, *Phys. Stat. Sol. (b)* 99, 727 (1980).
- [3] 钟学富, *半导体学报*, 8, 291(1987).
- [4] Clementi & Roetti, *Atomic Data & Nuclear Data Tables*, 14, 1(1974).
- [5] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman & Company, San Francisco (1980) p. 195.
- [6] 同 [5], P. 189
- [7] J. Woodhead, R. C. Newman, I. Grant, D. Runby and R. M. Ware *J. Phys. C, Solid State Phys.* 16, 5523 (1983).
- [8] W. M. Theis, K. K. Bajaj, C. W. Litton and W. G. Spitzer, *Physica*, 117B & 118B, 116 (1983).
- [9] C. Y. Fong, W. Weber and J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, B14, 5387 (1976).

## Bond Orbital Approach to Local Vibration of Substitutional Impurities

Zhong Xuefu and Jiang Desheng

*(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)*

### Abstract

Based on usual valence force field model, a simple method for calculating force constants from bond orbital parameters is proposed, using an empirical relation between elastic constant  $C_{11}$  and bond forming energy  $E_b$ . The bond orbital parameters between impurity and surrounding host atoms are obtained by local calculation with atomic wave functions. The local vibration mode (LVM) frequencies for substitutional impurities are calculated. This method is used for LVM frequency calculation when the variation of force constants should be taken into account. The LVM frequencies of B and C in GaAs are examined. The predicted results show the trends of species- and charge state-dependent variations of LVM frequency, in agreement with the experimental observations. The calculations indicate the significant effect of lattice relaxation on the force constants.