

## 研究简报

# 硅、锗单晶中 IV 族代位式杂质产生的局域模与红外吸收

叶亦英 陈畅生 张哲华

(武汉大学物理系)

1982年11月22日收到

### 提 要

本文探讨了 IV 族代位式杂质在硅、锗单晶中的晶格动力学问题。引用“局域有效电荷模型”得到三个主要模型参量,结合 W. Weber 的“绝热键电荷模型”所得到的硅、锗单晶的声子态密度数据,分别计算了 IV 族代位杂质在硅、锗单晶中所产生的局域模及带内模频率和红外吸收系数。理论计算结果与已有实验结果符合较好,同时预示了一些目前实验尚未测得的结果,进一步证明所提出模型的合理性。

### 一、引 言

杂质引入晶体后,破坏了晶体原有的平移对称性,在杂质及其近邻,会出现一些不同于主晶格原有正则模的振动模式,引起具有一定强度的单声子红外吸收。许多人在实验上对此作了大量工作<sup>[1]</sup>,但理论上缺乏统一的物理模型同时满意地解释上述实验结果。我们曾提出“局域有效电荷模型”,并计算了碳作为代位式杂质掺入单晶硅时引起的局域模频率和红外吸收系数<sup>[2]</sup>,其结果与 R. C. Newman 等人的实验结果符合甚好<sup>[3]</sup>。本文将此模型进一步推广,用于计算 IV 族系列的元素碳、硅、锗、锡等分别以代位式掺入硅或锗单晶后所产生的局域模及带内模的频率位置和红外吸收系数。

### 二、三个主要模型参数

理论上计算代位杂质所产生的局域模及带内模频率和红外吸收系数,涉及到三个主要的模型参数:杂质原子  $i$  与最近邻主晶格原子  $P$  间的键长  $R_{i-P}$ 、有效电荷  $e^*$  和原子极化率  $\alpha'_i$ 、 $\alpha'_p$ 。

我们从杂质原子与主晶格原子的质量、原子尺度和负电性的差异会引起杂质原子与其最近邻主晶格原子所构成的局域区间的晶格畸变和空间电荷密度重新分布这两个特性出发,提出了“局域有效电荷模型”,得出计算上述三个模型参数的理论公式<sup>[2]</sup>。本文利用这些公式,分别计算了碳、锗、锡在硅单晶以及碳、硅、锡在锗单晶的六种情况下的三个模

表 1 三个主要的模型参数的理论计算值

| 模 型                | 杂质与最近邻主原子的键长 $R_{I-P}$ ( $\text{\AA}$ ) | 有效电荷 $e^*$ ( $e$ )    | 原子极化率                            |                                  |
|--------------------|---|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                    |   |                       | $\alpha'_i(10^{-24}\text{cm}^3)$ | $\alpha'_p(10^{-24}\text{cm}^3)$ |
| C-Si <sub>4</sub>  | 2.00                                    | 0.34                  | 2.32                             | 3.44                             |
| Ge-Si <sub>4</sub> | 2.345                                   | $1.7 \times 10^{-4}$  | 3.87                             | 3.76                             |
| Sn-Si <sub>4</sub> | 2.43                                    | $1.62 \times 10^{-3}$ | 4.73                             | 3.76                             |
| C-Ge <sub>4</sub>  | 2.06                                    | 0.41                  | 2.72                             | 4.04                             |
| Si-Ge <sub>4</sub> | 2.40                                    | $2.49 \times 10^{-3}$ | 4.03                             | 4.50                             |
| Sn-Ge <sub>4</sub> | 2.51                                    | $1.08 \times 10^{-3}$ | 5.0                              | 4.5                              |

型参数值,其结果如表 1 所示.

### 三、杂质振动模频率和红外吸收系数的计算

1. 由 J. W. Petersen 等人导出的金刚石结构晶体中的局域模及带内模必须满足的条件:<sup>[4]</sup>

$$1 - \rho(\omega)S(\omega) = 0 \quad (1)$$

和由 W. Weber 的“绝热键电荷模型”得到的纯硅、锗单晶的声子态密度数据  $g(\omega)$ <sup>[5]</sup>, 可以计算代位杂质产生的局域模或带内模的频率.

(1)式中:

$$S(\omega) = -1 + \omega^2 \int_0^{\omega_m} \frac{g(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}$$

$$\rho(\omega) = \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} - \frac{\omega^2}{\mu(+2)} \frac{\lambda}{1 - \lambda}$$

$\epsilon = 1 - \frac{m_i}{m_p}$  为杂质处质量改变参数;  $\lambda = -\frac{\Delta\phi_{xx}(0)}{\phi_{xx}(0)}$  为杂质处力常数的改变参数;

$$\mu(+2) = \int_0^{\omega_m} \omega^2 g(\omega) d\omega.$$

令  $x = \frac{\omega}{\omega_m}$ ,  $y = \frac{\omega'}{\omega_m}$  并引入函数

$$\begin{aligned} \tilde{f}(x) = \omega_m^2 \left\{ G(x) \ln \left( \frac{1-x}{1+x} \right) + \frac{1}{x} \left[ \int_0^1 \frac{yG(y) - xG(x)}{y+x} dy \right. \right. \\ \left. \left. + \int_0^1 \frac{yG(y) - xG(x)}{y-x} dy \right] \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

则

$$S(\omega) = -1 + \frac{x}{2} \tilde{f}(x)$$

从而(1)式可变形为:

$$\tilde{f}(x) = \frac{2 \left( 1 + \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} - \frac{\omega_m^2}{\mu(+2)} \frac{\lambda}{1 - \lambda} x^2 \right)}{x \left( \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} - \frac{\omega_m^2}{\mu(+2)} \frac{\lambda}{1 - \lambda} x^2 \right)} \quad (3)$$

令(3)式的右边的分式等于  $A(x)$ , 则有

$$f(x) = A(x) \quad (4)$$

由[2]所推出的计算  $\lambda$  的公式计算上述六种情况下的  $\lambda$  值, 可以得出  $A(x)-x$  曲线, 利用电子计算机计算(2)式, 可以得出  $f(x)-x$  曲线。由(4)式知, 这两根曲线的交点即为满足(1)式的局域模或带内模的频率值。

2. 红外吸收系数的计算: 由[2]中推导得到的详细公式, 代入前面计算得到的模型参量值, 即可求出各相应系统的红外吸收系数。

#### 四、结果与讨论

理论计算结果与已有实验值列于表 2、表 3。

表 2 局域模及带内模频率的理论值与实验值的比较

| 系 统   | 主要计算参数     |           | 局域模及带内模频率理论值                   |                                | 已有的实验结果                        |                                |
|-------|------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|       | $\epsilon$ | $\lambda$ | $\omega_L$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\omega_B$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\omega_L$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\omega_B$ (cm <sup>-1</sup> ) |
| Si:C  | 0.57       | 0.02      | 624                            | 486                            | 605 <sup>[3]</sup>             |                                |
| Si:Ge | -1.64      | ~0        | —                              | 483, 406, 400, 354, 317, 291   | —                              | 485, 405, 125 <sup>[4]</sup>   |
| Si:Sn | -3.29      | ~0        | —                              | 473, 450                       |                                |                                |
| Ge:C  | 0.84       | 0.02      | 518                            | 279                            |                                |                                |
| Ge:Si | 0.62       | ~0        | 382                            | 280                            | 389 <sup>[4]</sup>             |                                |
| Ge:Sn | -0.62      | ~0        | —                              | 481, 437                       |                                |                                |

表 3 红外吸收系数的理论值与实验值的比较

| 系 统   | 主要计算参数                |                       |                               |                        | $\int_{loc} \alpha(\omega) d\omega$<br>理论值*<br>$(\frac{2\pi^2}{\eta C m_i} e^2)$ | 已有的实验值<br>$(\frac{2\pi^2}{\eta C m_i} e^2)$ |
|-------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------|--|---|
|       | $d_1$ (e)             | $d_2$ (e)             | $d_3$ (e)                     | $kr$ (e)               |  |   |
| Si:C  | -2.10                 | -1.05                 | $0.7\sqrt{2}$                 | 0.27                   | 5.30   | ~6 <sup>[1]</sup>                           |
| Si:Ge | $-7.9 \times 10^{-3}$ | $-4.0 \times 10^{-3}$ | $3.8\sqrt{2} \times 10^{-3}$  | $5.27 \times 10^{-3}$  | $1.8 \times 10^{-4}$   |   |
| Si:Sn | $3.0 \times 10^{-2}$  | $1.5 \times 10^{-2}$  | $-1.6\sqrt{2} \times 10^{-2}$ | $-1.64 \times 10^{-2}$ | $4.06 \times 10^{-3}$  |   |
| Ge:C  | -2.21                 | -1.10                 | $0.6\sqrt{2}$                 | 0.22                   | 5.20   |   |
| Ge:Si | $-3.5 \times 10^{-2}$ | $-1.7 \times 10^{-2}$ | $3.6\sqrt{2} \times 10^{-2}$  | $1.71 \times 10^{-3}$  | $2.32 \times 10^{-3}$  | ~5.5 $\times 10^{-3}$ <sup>[1]</sup>        |
| Ge:Sn | $1.9 \times 10^{-2}$  | $1.0 \times 10^{-2}$  | $-1.0\sqrt{2} \times 10^{-2}$ | $-1.03 \times 10^{-2}$ | $8.5 \times 10^{-4}$   |   |

\* 注: 在此红外吸收系数实指单个杂质存在时引起的红外吸收截面, 以  $(\frac{2\pi^2}{\eta C m_i} e^2) \times \text{cm}^2$  为单位。当杂质浓度为  $D$  时, 红外吸收系数应乘以  $D \times (\text{cm})^{-3}$ 。

可见, 我们提出的“局域有效电荷模型”可以同时较好地解释局域模及带内模的频率位置和红外吸收系数的实验结果, 而且它对于 IV 族半导体单晶中的代位式 IV 族杂质的情况具有普遍的适用性。

理论计算值与实验结果的比较, 还可得出下列结论:

1. 杂质所引起的局域模或带内模的频率位置, 主要由它们的质量差异 (以  $\epsilon$  表示) 决

定。

2. 杂质所引起的红外吸收的吸收系数, 主要由有效电荷的大小及其分布情况决定。

应当指出, 理论计算结果还有些是目前因实验测定还存在一定的困难而缺乏实验数据的。例如碳在锗中的情况, 我们的计算可以作为一种预期值。丹麦的 O. H. Nielsen 从理论上也对此种情况作过预示<sup>[7]</sup>, 他的结果与我们的很接近。

本文承上海技术物理所沈学础同志提供 W. Weber 计算的声子态密度数据  $g(\omega)$ , 在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] A. S. Barker and A. J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.*, 47, Suppl. 2 (1975).
- [2] 陈畅生、张哲华、叶亦英, *半导体学报*, 4, 20(1983).
- [3] R. C. Newman, *Adv. Phys.*, 18, 545 (1969).
- [4] J. W. Petersen, O. H. Nielsen, G. Weger, E. Antoncik and S. D. Magarard, *Phys. Rev.*, B21, 4292 (1980).
- [5] W. Weber, *Phys. Rev.* B15, 4789 (1977).
- [6] A. E. Consand and W. G. Spitzer, *J. Appl. Phys.*, 42, 5241 (1971).
- [7] O. H. Nielsen, 私人通讯(1981).

## Local Mode and Infrared Absorption of the Substitutional Impurities of Group IV in Silicon and Germanium Crystals

Ye Yiying, Chen Changsheng and Zhang Zhehua

(Department of Physics, Wuhan University)

### Abstract

A theoretical study of the local modes and infrared absorption have been undertaken on the lattice dynamics of the group IV substitutional impurities in silicon and germanium. The calculations are based on the phonon densities of states from an adiabatic bond-charge model and three main model parameters from the local effective charge model. The results agree reasonably well with the experimental values for Si:C, Ge:Si and Si:Ge. The expected values for the others are listed.