

闪锌矿结构杂质振动特性的研究

徐 文 兰

郑 兆 勃

(中国科学院上海技术物理研究所)

(中国科学技术大学)

1988年4月13日收到

本文给出闪锌矿结构中替位杂质的声子谱。系统分析了杂质诱发的局域模、禁带模和共振模的形成规律及特性。除了TA带上方的准局域模外,还发现了在TA声学带下方的新的低频共振模式。

一、引 言

闪锌矿结构中杂质振动行为比金刚石结构中的杂质振动行为更为复杂。这不仅是因为闪锌矿结构的理想晶体声子谱存在着一个分隔光学支和声学支的禁带,杂质的引入有可能诱发该区域内的振动模式,更由于替代杂质的种类可以更加繁多,它们可以替代闪锌矿结构中的阴离子,也可以替代阳离子。这就使闪锌矿结构中的杂质振动谱表现出更为丰富的特征。

以往对于每个原胞中有两个不同原子的晶体振动谱的系统研究主要是采用双原子的一维线性链模型^[1]。可以想见,这种计算给出的定量结果是不能用于三维真实系统的。再者,以往的计算着眼点往往限于局域程度很高的高频局域模和禁带模,对于带内共振模,尤其是声学支内的共振模则很少涉及。

本文则在闪锌矿结构这样一个三维真实系统上,用 Recursion 方法计算了不同杂质在全频率范围内的局域态密度。除了得到最近在一系列实验中发现的TA声学带上方的共振模(准局域模)外^[2],还预见更低频的TA声学带下方的共振模式。后者或许与物质的德拜比热异常有关。在讨论杂质近邻的主晶原子振动行为时,也发现了一些不同于金刚石结构的特点。

二、计算与结果

假设闪锌矿结构由A、B两种原子组成,它们的质量分别为 M_A 和 M_B ($M_A > M_B$),只考虑第一近邻作用时,力常数矩阵为

$$\Phi = \begin{pmatrix} \alpha, & \pm\beta, & \pm\beta \\ \pm\beta, & \alpha, & \pm\beta \\ \pm\beta, & \pm\beta, & \alpha \end{pmatrix}. \quad (1)$$

替代杂质质量为 M' ,它与主晶原子间力常数矩阵的形式同(1)式,参数分别为 α' 和 β' 。

在计算机上建立起由 A 原子和 B 原子组成的闪锌矿结构和系统的哈密顿量 H , 则晶格振动的本征方程为

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

本征矢 $|u\rangle$ 的分量 u_{kx} 与第 k 个原子在 x 方向的振动振幅 A_{kx} 有如下关系:

$$u_{kx} = \sqrt{m_k} A_{kx}. \quad (3)$$

体系的 Green 函数 $G(\omega^2)$ 满足

$$G(\omega^2)(\omega^2 - H) = I, \quad (4)$$

I 为单位矩阵.

根据问题的需要选取一个初基矢 φ_0 , 例如 $\varphi_0 = (100000 \cdots \cdots)$, 然后通过一系列递推关系^[3]将哈密顿量三对角化, 则可以求得 $G_{00} = \langle \varphi_0 | G | \varphi_0 \rangle$, 于是相应于上述选定 φ_0 的第一个原子在 x 方向的局域态密度

$$g_{1x}(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{Im}(G_{00}(\omega^2 + j\varepsilon)). \quad (5)$$

现采用约化单位, 设 $M_A = 1.0$, $M_B = 0.5$, $\alpha = 1.0$, $\beta = 0.8$, 计算了 A, B 原子的局域态密度, 见图 1 的 (A) 和 (B). 谱图明显地存在一个禁带, 图 1 中 (A) 的声学带的截止频率以及图 1 中 (B) 的光学带的起始频率都表现得相当清楚, 按我们的模型, 这两个频率分别为 $\sqrt{4\alpha/M_A}$ 和 $\sqrt{4\alpha/M_B}$, 即分别只与一个原子的质量有关. 我们知道, 对应这两个频率的振动模式是一个原胞中仅一个原子在作振动, 另一个原子则是不动的, 关于这一点在下面导出(9)式后, 就看得更清楚了.

设 $D'(\omega)$ 为未归一的整体态密度, 则它与第 k 个原子在 x 方向的局域态密度 $g_{kx}(\omega)$ 有以下两个等式成立:

$$D'(\omega) = \sum_{k=1}^{2N} (g_{kx} + g_{ky} + g_{kz}), \quad (6)$$

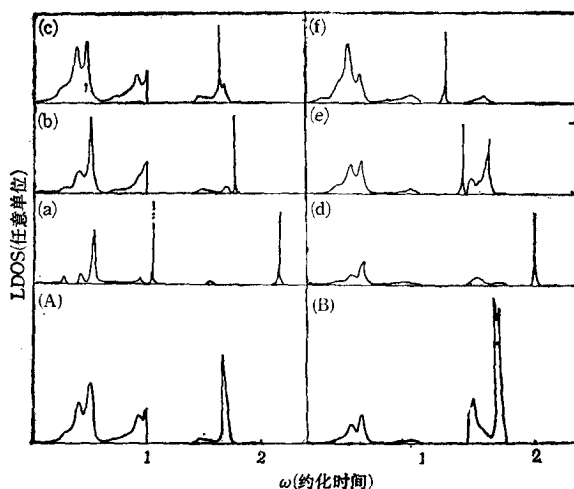


图1 $M_B/M_A = 0.3, 0.7, 1.2$ 分别替代 $M_A = 1.0$, $M_B = 0.5$ 的局域态密度; (A) 和 (B) 分别为理想晶体中 A, B 原子的局域态密度 (LDOS)

$$g_{kx}(\omega) = M_k |A_{kx}|^2 D'(\omega), \quad (7)$$

式中 N 为晶体中原胞数, 当有简并存在时, (7) 式应作一修正^[4]. 因而, A, B 原子在任一方向振动的局域态密度和振动振幅之间满足

$$g_A(\omega) = M_A |A_A|^2 D'(\omega), \quad (8)$$

$$g_B(\omega) = M_B |A_B|^2 D'(\omega),$$

故
$$\frac{|A_A|^2}{|A_B|^2} = 0.5 \frac{g_A}{g_B}. \quad (9)$$

从图 1 中可见, 在光学支部份, $g_B > g_A$, 确实较轻的 B 原子在光学支振动要比 A 原子强. 此外, 禁带边缘的 (9) 式值分别为 ∞ 和 0, 这正好说明了在声学支最高频率处, 仅重原子在振动; 而在光学支的最低频率处, 只有轻原子在振动.

现在我们用一个杂质原子 M' 替代 M_A 或 M_B , 用质量缺陷模型, 考虑到不同的质量, 就有下列六种情形:

(a) M' 替代 M_A , $M' < M_A$, $M' < M_B$;

(b) M' 替代 M_A , $M' < M_A$,

$M' > M_B$;

(c) M' 替代 M_A , $M' > M_A$ (当然也大于 M_B);

(d) M' 替代 M_B , $M' < M_B$ (当然也小于 M_A);

(e) M' 替代 M_B , $M' > M_B$,

$M' < M_A$;

(f) M' 替代 M_B , $M' > M_B$,

$M' > M_A$.

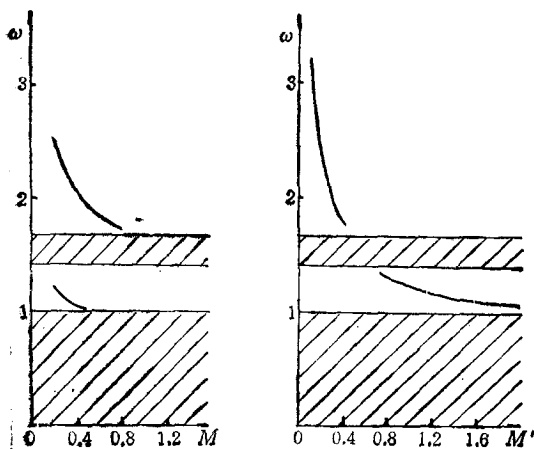


图 2 杂质诱发的高频局域模和禁带模频率与杂质质量的关系 左图为替代 M_A 的, 右图为替代 M_B 的. 阴影部份表示主晶振动带

图 1 中的上面六个图分别给出了 $M' = 0.3, 0.7$ 和 1.2 的计算结果. 可以看到, 在主晶带外有: (a) 禁带模和高频局域模; (b) 和 (d) 仅有高频局域模; (e) 和 (f) 仅有禁带模; (c) 无带外振动模式.

这个结论与一维链模型计算一致. 一维链中只列出四种情形.

图 2 给出了高频局域模和禁带模频率随杂质质量不同而变化的情形. 计算结果与一维链情形也十分类似.

表 1 为对应于以上 (a)–(f) 六种情形 GaP 中的计算结果. 在与实验相比较的计算中, 我们发现质量缺陷模型显得过于粗糙. 一般而言, 由于杂质的离子半径与主晶原子离子半径不同, 电子云交叠情况发生了变化. 杂质离子半径越小, 力常数就越小^[12]. 表 1 的力常数值是拟合了实验值得到的, 它们反映了上面所述的一般规律. 当然, 严格而言, 力常数是应该从定义, 即总能对原子位移的二阶导数求得, 正如我们在其它体系中所做的那样^[13]. 表 1 仅表明了质量缺陷模型的不足以及力常数的大致变化.

表 1 GaP 的计算参数和结果

杂质	力常数 (10^4dyn/cm)		禁带模 (cm^{-1})		高频局域模 (cm^{-1})		文献
	α	β	实验值	计算值	实验值	计算值	
B10	4.72	2.19	292	278	594	602	
B11	4.72	2.19	284	277	570	579	[6]
Zn64	7.48	5.98			460	459	[7]
Sn118.6	5.00	4.54			383*	391*	[8]
C12	5.92	4.72			606	606	[9]
C14	5.92	4.72			564	566	
S32	5.18	4.14			398*	398*	[10]
As75	5.75	4.60	272	293			[11]

* 为共振模. 主晶力常数 $\alpha = 5.75 \times 10^4 \text{dyn/cm}$, $\beta = 4.60 \times 10^4 \text{dyn/cm}^{[11]}$.

三、讨 论

从图 1 中可以看到,在 (a), (e) 和 (f) 中均出现了禁带模,然而它们的起源和特性是不一样的. 下面通过计算 Green 函数的非对角元,对这一问题作一说明.

可以选取初基矢 φ_0 分别为 $\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(100100\cdots)$ 和 $\varphi_- = (100\bar{1}00\cdots)$. 现在

杂质原子为 1 号原子. 同样可以通过 Recursion 方法求得相应于 φ_+ 和 φ_- 的 Green 函数第一个对角矩阵元 $G_{\pm}$,

$$\begin{aligned} G_{\pm} &\equiv \langle \varphi_{\pm} | G | \varphi_{\pm} \rangle \\ &= \frac{1}{2} [\langle 1 | G | 1 \rangle + \langle 2 | G | 2 \rangle \pm \langle 1 | G | 2 \rangle \pm \langle 2 | G | 1 \rangle], \end{aligned} \quad (10)$$

式中 $|1\rangle = (100000\cdots)$; $|2\rangle = (000100\cdots)$. 因为 G 为厄密的, 故 Green 函数的非对角元

$$G_{1\pm 2\pm}(\omega^2) \equiv \langle 1 | G | 2 \rangle = \langle 2 | G | 1 \rangle = \frac{1}{2}(G_+ - G_-), \quad (11)$$

并有

$$g_{1\pm 2\pm}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{Im}(G_{1\pm 2\pm}(\omega^2 + i\varepsilon)). \quad (12)$$

在非简并情形时,与(7)式对应应有

$$g_{1\pm 2\pm}(\omega) = \sqrt{M_1 M_2} |A_{1\pm}| |A_{2\pm}| \cos \Delta \cdot D'(\omega), \quad (13)$$

Δ 为 1, 2 两个原子的振动位相差. 因而可以从 $g_{1\pm 2\pm}(\omega)$ 的正负来判别两个原子振动是基本同相,还是基本反相^[14]. 计算结果表明,由比主晶所有原子都轻的杂质原子替代主晶原子时,产生的禁带模具有声学振动的特性. 而另外两种情形,即 (e) 和 (f) 中,由重杂质诱发的禁带模则具有光学振动的特性.

仔细观察杂质振动的声学支,可以发现,在 (a) (b) 和 (d) 中,即轻杂质替代时,都可以在 TA 带上方诱发出共振模,这就是近年来沈学础等人在实验中发现,并命名的所谓准

局域模^[2]. 在 GaP 中掺 B_{10} 和 B_{11} 时也会发现这种模式. 用表 1 中的参数, 可以得到该模频率为 151cm^{-1} 它与实验的 158cm^{-1} 相去不远. 这种振动模式发生在理想晶体振动态密度比较低的区域, 它的振动振幅在杂质上比较强, 随着离开杂质距离的增大, 而趋于理想晶体原子在这个频率的振幅.

在 (c), (e) 和 (f) 中, 即重杂质替代时, 可在 TA 带下方发现共振模式. (c) 中箭头所示便是这种振动模式的一个典型例子. 在 NaCl 结构的离子晶体中可以观察到这样低频的振动模式, 然而, 就我们所知, 迄今为止, 不论是实验或其它的理论都没有在闪锌矿结构中发现这种模式. 在低温下, 如把晶格振动视为连续弹性波, 则态密度 $\rho(\omega) \sim \omega^2$, 固体的比热就与 T^3 成正比, 这就是固体比热的德拜理论. 我们的计算表明, 由于杂质存在, 在低频区激发新的振动模式, 因而使固体比热比理想晶体的大.

我们的计算同时也给出了光学支内的共振模以及高频局域模, 对于这两种模式, 一般的晶格动力学文献都已讨论过, 此处不再赘述.

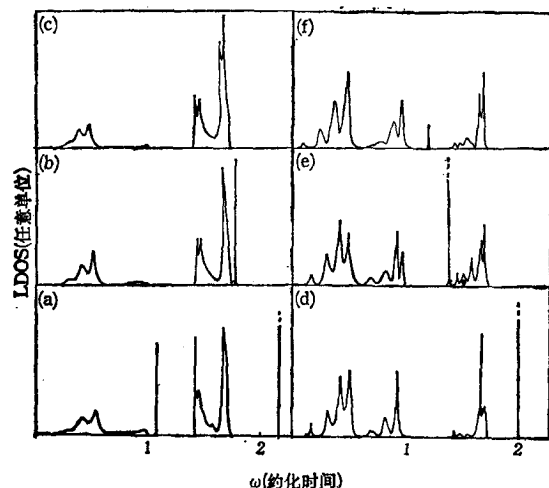


图 3 对应文中 (a)–(f) 杂质替代时, 杂质近邻主晶原子振动局域态密度 (LDOS)

图 3 给出了情形 (a)–(f) 中紧邻杂质的主晶原子的局域态密度. 与单原子的金刚石结构不同, 杂质的存在对近邻主晶原子的影响颇大. 这种影响在主晶中轻原子被替代时表现更为明显. 如图 3 中 (d)–(f). 对照理想晶体轻原子的局域态密度, 图 1(B), 可以看到除了因杂质引入诱发的禁带模和高频局域模在杂质近邻的主晶原子上有所反映外, 带内模的行为也有了很大的改变. 此外, 由前所述, 理想晶体声学支最高频率为 $\omega = \sqrt{4\alpha/M_A}$, 与轻原子质量无关, 然而在轻原子被杂质替代后, 声学支的最高频率值以及重原子的振动振幅都发生了变化.

以上的计算和讨论, 原则上可以应用于离子性不太强的任何 III-V 族闪锌矿结构的掺杂半导体, 只要杂质浓度足够低. 从闪锌矿结构的点渗流理论, 可以推断当杂质浓度小于 0.06 时大部份杂质是孤立点杂质, 而这正是许多实际晶体的掺杂浓度. 当然, 在杂质浓度比较高时, 可以有杂质对, 三杂质等杂质集团存在. 用我们的方法完全可以进行比较小的杂质集团声子谱计算, 只要在晶格相应位置上放上杂质就可以. 这样, 我们实际上也

提供了研究小组份混晶 $AB_{1-x}C_x$ 振动谱的手段. 此外, 用本文的方法研究混晶两个端点 $AB:C$ 和 $AC:B$ 的禁带模, 高频局域模的存在与否, 也可以给混晶 $AB_{1-x}C_x$ 的振动单模性, 双模性或混模性作出一定的判别和解释.

这里要指出的是, 虽然(1)式中包含了第一近邻间短程排斥作用以及长程库仑作用, 但就总体而言, 本文没有考虑整个长程库仑作用, 这正是 Recursion 方法本身的弱点. 但我们的计算着眼点是给出各种杂质诱发的不同振动模式. 在与混晶等位移模型计算的比较中, 两者的结果惊人地一致^[15]. 这就表明, 我们的方法仍不失为一种理论上探讨杂质振动特性, 并可以与实验比较的半定量方法.

总之, 本文系统地研究了多种杂质在闪锌矿结构中诱发的多种振动模式. 我们希望本文所发现的在 TA 带下方的低频共振模以及杂质存在对近邻主晶原子的影响能在今后实验中得到证实.

- [1] A. S. Barker, Jr. and A. J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.*, **47** suppl. 2(1975), s1.
- [2] 沈学础, 物理学进展, **4**(1984), 452.
- [3] 吴式玉、郑兆勃, 物理学报, **32**(1983), 46.
- [4] 徐文兰、傅英、郑兆勃, 半导体学报, **9**(1987), 520.
- [5] J. Sinal, S. Y. Wu and Zheng Zhaobo, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 3721.
- [6] W. Hayes, H. F. MacDonald and C. J. Sennett, *J. Phys. C*, **2**(1969), 2402.
- [7] C. H. Henry, J. J. Hopfield and L. C. Luther, *Phys. Rev. Lett.*, **17**(1966), 1178.
- [8] P. J. Dean, D. D. Manchon, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **25**(1970), 1027.
- [9] W. Hayes, M. C. K. Wiltshire and P. J. Dean, *J. Phys. C*, **3**(1970), 1762.
- [10] A. S. Barker, Jr., *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 2507.
- [11] H. W. Varleur, A. S. Barker, Jr., *Phys. Rev.*, **149**(1966), 715.
- [12] D. W. Taylor, in "Dynamical Properties of Solid" Vol. 2, G. K. Horton, A. A. Maradudin eds, North-Holland Publishing Company, (1975), p. 324.
- [13] Luo Ningsheng, Xu Wenlan and S. C. Shen, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **147**(1988), to be published.
- [14] Fu Ying, *Chin. Phys. Lett.*, **4**(1987), 309.
- [15] Lu Wei, Ye Hongjiuan, Yu Zhiyi, Zhang Suying, Fu Ying, Xu Wenlan and Shen Xuechu, *Solid State Commun.*, **64**(1987), 1167.

VIBRATION PROPERTIES OF IMPURITIES IN ZINCBLLENDE STRUCTURE

XU WEN-LAN

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ZHENG ZHAO-BO

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The phonon spectra of substitutional impurities in zincblende structure are calculated. The form law and characteristics for impurity induced local modes, gap modes and resonant modes are analyzed systematically. Besides the quasi-local mode above TA acoustic band, we also find a new low frequency resonant mode just below TA acoustic band.