

化合物半导体中离子射程参数与化学键中离子特性间关系研究

王德宁 王渭源

(中国科学院上海冶金研究所)

1988年9月2日收到

本文基于分子轨道法线性组合理论,推导出不同原子组成的分子的久期方程,从而得出分子波函数线性组合的特征常数 N 和 λ 的定量关系式,以及成键能量和反键能量的方程式.并通过这两能量之差,使 N , λ 系数与晶体对称势 $V_{共价}$ 所产生的平均能隙 E_A ,反对称势 $V_{离子}$ 所产生的能隙 C 和其总能隙 E_g 等相联系起来,导出了 λ 与分数光谱离子性 f_i 和 C/E_A 比值间的关系式.由 λ, N 可导出 f_i 与化合物半导体中离子射程参数间的关系式.

应用上述一些关系式结合闪锌矿和纤锌矿结构特性,可以很好地解释两种结构的偏离系数 γ (即化合物半导体中实际电子阻止本领对Bragg电子阻止本领的偏离系数)间互成倒数和压电系数 e_{pol} 的符号相反的原因.因此从 C/E_A , γ , e_{pol} 对 f_i 三曲线转折点完全一致,可以清晰地看出半导体化合物的价键和晶体结构特性决定了它的一系列物理、化学特性.

一、引 言

在文献[1]中研究了离子注入化合物半导体的特性,指出所有具有闪锌矿结构的 III-V 族化合物都正偏离 Bragg 定律(偏离系数 $\gamma < 1$),而所有具有纤锌矿结构的 II-VI 族化合物都负偏离 Bragg 定律($\gamma > 1$).文献[2]也指出对 III-V 族和 II-VI 族化合物的压电系数也有类似情况.这决不是偶然的巧合,而是与其晶体结构,化合物极性密切相关.研究化合物半导体的这些本质特性,不仅对深刻理解化学键对化合物半导体离子注入本质和得出准确的射程参数表有着重要的意义,而且对深入研究化合物的离子特性与其晶体结构特性力学特性、键能、能带结构和热化学的关系也有着重要作用.通过研究还可以把量子化学、半导体物理和化学与离子注入粒子间相互作用密切地联系起来,可把化合物半导体中离子注入研究引向更深入.

本文从分子轨道法的理论出发,导出线性组合波函数的特征常数 N , λ 的定量表达式.且通过成键能量和反键能量的关系式和化合物晶体的对称势 $V_{共价}$ 产生的平均能隙 E_A 和反对称势 $V_{离子}$ 产生的能隙 C 相联系起来,可得出化合物中光谱离子特性分数 f_i 对 λ , N 的定量关系式.由此可定量地解释 f_i , C , E_A 等参数对 III-V 族和 II-VI 的偏离系数 γ 和压电系数 e_{pol} 的截然不同结果的影响,为研究化合物靶中离子注入奠定理论基础.

二、理论推导

根据分子轨道法,化合物的波函数 ϕ 可由原子A和B的波函数 ϕ_A 和 ϕ_B 的线性组合,即

$$\phi = C_1\phi_A + C_2\phi_B = N(\phi_A + \lambda\phi_B), \quad (1)$$

式中 C_1 和 C_2 为线性组合的特征常数, $N = C_1$, $\lambda = C_2/C_1$ 为归一化常数.

为得出归一化特征常数 N , λ 的定量关系式,可用变分法原理求解薛定谔方程

$$E\phi = H\phi, \quad (2)$$

式中 H 为哈密顿算符, E 为分子的总能量.

根据文献[3]的推导,可得出不同原子组成化合物的久期方程为

$$C_1(H_{AA} - E) + C_2(H_{AB} - ES_{AB}) = 0, \quad (3a)$$

$$C_1(H_{AB} - ES_{AB}) + C_2(H_{BB} - E) = 0, \quad (3b)$$

式中 H_{AA} , H_{BB} 和 H_{AB} 分别为AA, BB和AB原子对的库仑积分; S_{AB} 为分子的重叠积分.解上述一组联立方程可得

$$(H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES_{AB})^2. \quad (4)$$

按文献[3]可作允许的近似, $H_{AA} \approx E_A$, $H_{BB} \approx E_B$, 这里 E_A 和 E_B 分别为A和B原子的轨道能量.且 $ES_{AB} \ll H_{AB}$, 则

$$(E_A - E)(E_B - E) - H_{AB} = \beta^2. \quad (5)$$

解上式,可得 E 的二个解

$$E_I = E_A - B, \quad (6a)$$

$$E_{II} = E_B + B. \quad (6b)$$

这里 $B = \sqrt{(E_A/2)^2 + \beta^2} + E_A/2$ 和 $E_A = E_A - E_B$, 将(6a)式代入(3a)式得

$$C_1B + C_2\beta = 0,$$

则

$$\lambda = \frac{C_2}{C_1} = -\frac{B}{\beta}. \quad (7)$$

正如文献[3]中(7-30)式所示, β 总为负数.故 λ 为正值.按文献[1]的解:

$$N^2 = (1 + 2\lambda S_{AB} + \lambda^2)^{-1}. \quad (8)$$

按与晶体内A—B键有关的总能隙 E_g 的定义^[4],它是成键能量 E_I 与反键能量 E_{II} 之差,则

$$E_g = E_{II} - E_I = 2B - E_A = 2\sqrt{\left(\frac{E_A}{2}\right)^2 + \beta^2}. \quad (9)$$

按文献[4]中(2.23)式的 E_g 还有如下表式:

$$E_g^2 = E_A^2 + C^2, \quad (10a)$$

式中 E_A 代表晶体对称势 $V_{\text{共价}}$ 产生的平均能隙, C 代表反对称势 $V_{\text{离子}}$ 产生的能隙.当 $V_{\text{离子}} \rightarrow 0$ 时(即 $E_A \approx E_B$),分子完全由共价键组成,则 $E_g = E_A$,且 $E_A \rightarrow 0$,故

$$E_A = -2\beta. \quad (10b)$$

同理, 当 $\beta \rightarrow 0$ 时(即完全由离子键组成分子), 则

$$C = E_g \quad (10c)$$

由(7)式可知,

$$\lambda = -\frac{B}{\beta} = \frac{\sqrt{(E_g/2)^2 + \beta^2} + E_g/2}{E_h/2} = \frac{E_g/2 + C/2}{E_h/2} = \frac{E_g + C}{E_h} \quad (11)$$

按文献[4]中(2.28)式的定义分数光谱离子性 f_i 为

$$f_i = \frac{C^2}{E_g^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{E_h}{C}\right)^2} \quad (12a)$$

将(10a)和(12a)式代入(11)式得

$$\lambda = \frac{1 + C/E_g}{\sqrt{1 - (C/E_g)^2}} = \frac{1 + f_i^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{1 - f_i}} \quad (12b)$$

则

$$f_i^{\frac{1}{2}} = \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} = 1 - \frac{2}{\lambda^2 + 1} \quad (12c)$$

根据文献[1]的结果, 化合物靶的电子阻止本领

$$S_e(E) = N^2(S_{c_{AA}} + 2\lambda S_{c_{AB}} + \lambda^2 S_{c_{BB}}) + S_{c_i} \quad (13a)$$

式中 $S_{c_{AB}}$, $S_{c_{AA}}$ 和 $S_{c_{BB}}$ 分别为 AB, AA 和 BB 原子对的电子阻止本领, S_{c_i} 为注入离子的电子阻止本领, 具体情况可参阅文献[1]表 1。如果化合物离子性趋于零, 化合物为共价键分子, 则符合 Bragg 定律

$$S_e(E)_{\text{Bragg}} = S_{c_{AA}} + S_{c_{BB}} + S_{c_i} \quad (13b)$$

定义偏离系数

$$\gamma = \frac{S_e(E)}{S_e(E)_{\text{Bragg}}} \quad (14)$$

可以设想, C 越大, γ 越偏离 1, 即 $S_e(E)$ 越偏离 Bragg 定律。而 E_h 越大, 则 γ 越接近 1。这在文献[1]中已得到证实。根据(12c), (11)式可知 λ , f_i 与 γ 密切相关。

三、结果和讨论

从(13a)–(14)式可知, 偏离系数 γ 与分子波函数的归一化特征常数 λ , N 密切相关。而 λ , N 又与 f_i , C 和 E_h 等密切相关, 因此可推出 γ 与 f_i 等有联系。根据(12a)–(14)式结合文献[1]的计算可得出图 1 所示的 γ – f_i 关系。由图 1 可见, 所有 III–V 族化合物 γ 均小于 1, 而所有 II–VI 族化合物的 γ 均大于 1 (图 1 中 f_i 均取自表 1)。但文献[4]报道, 所有的 III–V 族化合物的压电系数 e_{pol} 均为负数, 而所有的 II–VI 族化合物的 e_{pol} 均为正值, 结果示于图 2。两者的规律几乎完全相同。其中必定存在着必然的内在联系。

根据文献[5, 6]的一系列推导可从理论上算得按 f_i 大小序列, 列出各化合物的 E_g , E_h 和 C 值, 汇总列于表 1。

由(12a)式可知, f_i 与 C/E_h 有一定关系, 应用表 1 中一系列数据可作出 C/E_h 与

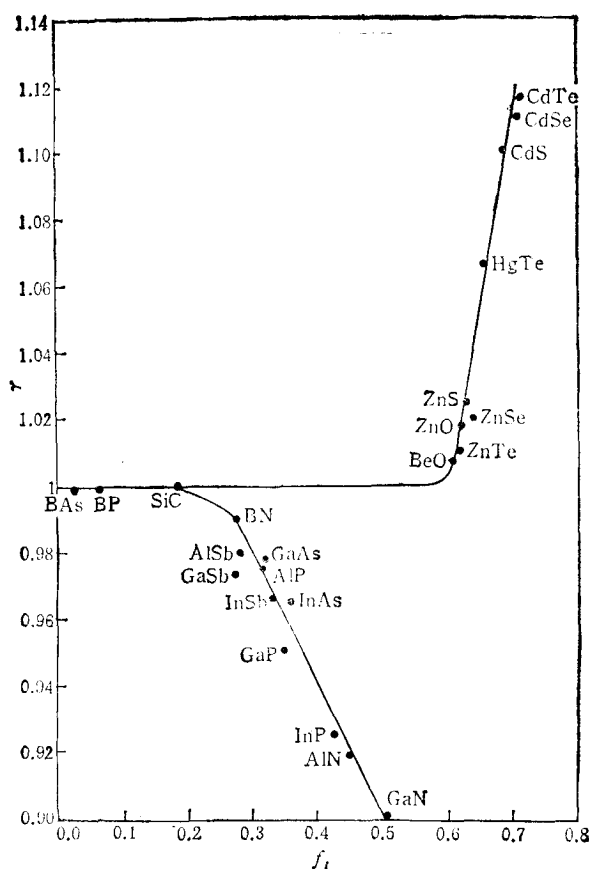


图 1 偏离系数 γ 与分数光谱离子性 f_i 的关系

f_i 的关系图, 示于图 3。由图 3 可见, 所有的闪锌矿和金刚石结构的晶体的 C/E_h 均小于 1, 说明 III-V 族化合物的离子性小于其共价特性, 而所有的具有纤锌矿结构的 III-VI 族化合物的 C/E_h 均大于 1, 说明其离子性大于其共价特性。而且随着 f_i 的增加, 这种倾向更明显, 结合图 1 和图 2 情况, 可见化合物的 C 大于 E_h 后, γ, e_{pol} 值在 $f_i = 0.5$ 处发生转折, 恰巧是两种结构的分界线。可以想象, 这种性质的差异是由其晶体结构的差异所引起的。在典型的共价键结构的金刚石晶体点阵中, 定向轨道指向最近邻的原子, 因而降低了占据的成键轨道能量, 使其共价键性能最强(表 1 中 C, Si, Ge 的 C 为零), 结果使它的结构由两个相互穿插的面心立方点阵组成。如果当两个穿插的面心立方点阵包含不同原子, 则为闪锌矿结构, 由于原子大小的不同, 键角大小也不同, 虽仍保持四重对称轴, 但其不对称性增加, 随着 f_i 增加, 这种不对称性也增加, 使 C 也随之增加, C 越来越接近 E_h 。结果在 $f_i = 0.5$ 处 $C/E_h = 1$ (见图 3), 此时四重对称轴型结构遭破坏, 转变为六重对称轴型结构, 即为纤锌矿结构, 它具有两个穿插的六角密堆积晶体点阵。随着 f_i 进一步增加, 量变引起质变, 使 C/E_h 比值发生倒转, 即 C/E_h 开始大于 1。恰恰是这种倒转引起 e_{pol} 的倒转(图 2), 因为离子性增加, 由压力产生的附加电场也随之增加, 使 e_{pol} 也随之增加, 转折后由负变正。同时也可以想象, 由闪锌矿转变为纤锌矿结构时, 即 C 随 f_i 增加而增

表 1 二元四面体配位晶体的平均能隙

晶体	E_g (eV)	C (eV)	E_g (eV)	f_i
C	13.5	0	13.5	0
Si	4.77	0	4.77	0
Ge	4.31	0	4.31	0
Sn	3.06	0	3.06	0
BA _s	6.55	0.38	6.56	0.002
BP	7.44	0.68	7.47	0.006
BeTe	4.54	2.05	4.98	0.169
SiC	8.27	3.85	9.12	0.177
AlSb	3.53	2.07	4.14	0.250
BN	13.1	7.71	15.2	0.256
GaSb	3.55	2.10	4.12	0.261
BeSe	5.65	3.36	6.57	0.261
AlAs	4.38	2.67	5.14	0.274
BeS	6.31	3.99	7.47	0.286
AlP	4.72	3.14	5.67	0.307
GaAs	4.32	2.90	5.20	0.310
InSb	3.08	2.10	3.73	0.321
GaP	4.73	3.30	5.75	0.327
InAs	3.67	2.74	4.58	0.357
InP	3.93	3.34	5.16	0.421
AlN	8.17	7.30	11.0	0.449
GaN	7.64	7.64	10.8	0.500
MgTe	3.20	3.58	4.80	0.554
InN	5.93	6.78	8.99	0.578
BeO	11.5	13.9	18.0	0.602
ZnTe	3.59	4.48	5.74	0.609
ZnO	7.33	9.30	11.8	0.616
ZnS	4.82	6.20	7.85	0.623
ZnSe	4.29	5.60	7.05	0.630
HgTe	2.92	4.0	5.0	0.65
HgSe	3.43	5.0	6.1	0.68
CdS	3.97	5.90	7.11	0.685
CdSe	3.61	5.50	6.58	0.699
CdTe	3.08	4.90	5.79	0.717
MgS	3.71	7.1	8.01	0.786
HgS	3.76	7.3	8.30	0.79

加,表示库仑引力也随之增加,对注入离子的吸引也随之增加,靶对离子的电子阻止本领当然也增加,这样 γ 也随之变大,在 $f_i = 0.5$ 处 γ 由小于1转变为大于1,而且越来越大,正如图1所示结果.事实上由(12b)式可得出 λ 与 f_i 关系示于图4,更可直接观察到与 λ 密切有关的 $S_e(E)$ 值将随 f_i 增加而增加,开始 $S_e(E)$ 小于 $S_e(E)_{\text{Bragg}}$,随 f_i 增加 $S_e(E)$ 渐渐接近 $S_e(E)_{\text{Bragg}}$,随后在 $f_i = 0.5$ 处 $S_e(E)$ 等于 $S_e(E)_{\text{Bragg}}$. f_i 再增加, $S_e(E)$ 越来越大于 $S_e(E)_{\text{Bragg}}$,这就从定量上证实了 γ 转折和增加的原因.

由图3可见, $f_i = 0.5$ 附近的一些化合物如GaN, AlN和InN等化合物,处于十

分临界状态,特别是 GaN, 其 $f_i = 0.5$, 它既可视作闪锌矿结构,又可视作纤锌矿结构,可

说它具有“两性”结构。因此更深入研究它们的详尽结构,可能更深刻认识图 1 至图 3 上发生转折的原因。

从文献[3]可知, C 和 E_g 的大小与半导体化合物的能带结构、键能、结构特性、力学特性和热化学的一些本质问题密切相关。例如随着离子性增加将引起键长和点阵常数的扩大; 又例如化合物的内聚能 ΔG , 在同一周期系列里有着与 f_i 的线性关系; 再例如键-弯曲力起着稳定打开共价键结构的作用, 并且防止它们崩塌成具有 8 重或 12 重配位密结构的金属和典型离子性晶体等等。当然与离子性密切有关的极化率性质, 可以用来解释半导体化合物的红外模特性、有效电荷、喇曼有源模、极化声子和价带与导带的最小能隙等。由前可见, 离子注入分子靶的电子阻止本领 $S_e(E)$ 与分子

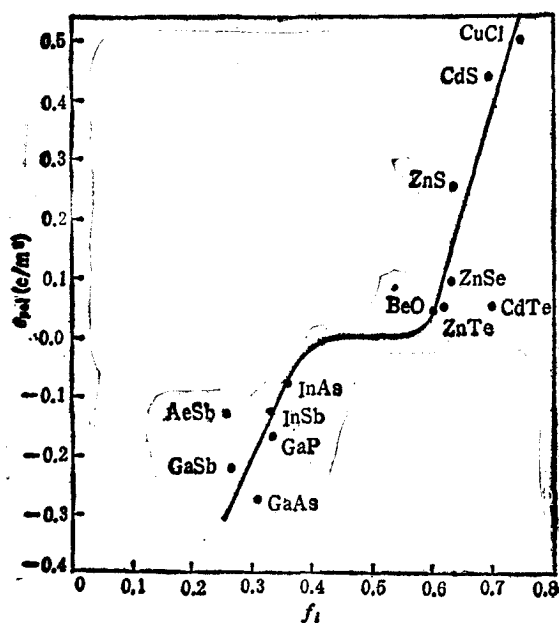


图 2 f_i 对压电系数 e_{pol} 的影响

化学键的离子性是有联系的。因此也可用离子注入靶的 γ 值大小来研究晶体的上述一些

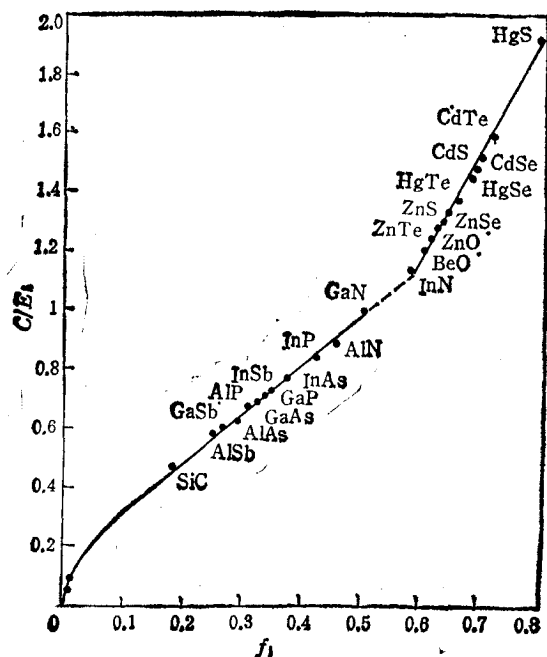
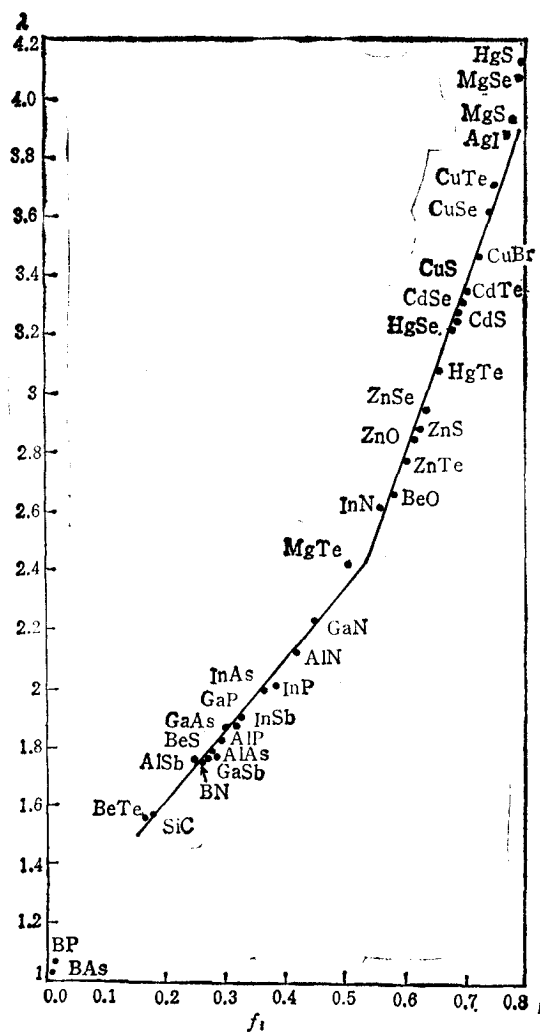


图 3 C/E_g 比值与 f_i 的关系

图 4 特征常数 λ 与 f_i 的关系

特性,甚至一些化合物的未知特性。总之,可通过化合物的离子特性把离子注入分子靶的特性与半导体的物理和化学特性相联系起来,相互补充、渗透而共同发展。

- [1] Wang Dening, Wang Weiyuan, *Nucl. Instr. and Method Phys.*, B28(1987), 488.
- [2] J. F. Nye, *The Physical Properties of Crystals*, Oxford Univ. Press (Clarendon), London and New York, (1960).
- [3] 金松寿,量子化学基础及其应用,上海科学技术出版社,(1980).
- [4] J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductor*, Academic Press, (1979).
- [5] J. A. V. Vechten, *Phys. Rev.*, 182(1969), 182.
- [6] J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, 20(1968), 550.

INVESTIGATION ON THE IONIC CHARACTERISTIC OF CHEMICAL BOND IN COMPOUND SEMICONDUCTOR AND THE EFFECT OF IT ON THE IONIC RANGE PARAMETERS

WANG DE-NING WANG WEI-YUAN

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

Based on the molecular-orbital theory, the secular equation of molecule consisted of two different atoms can be deduced. Solving the above equation, the quantitative expression of the characteristic constant N and λ for the linearly combined wave function of the compound and the equation of the bond forming energy or the anti-bond forming energy are obtained. Using the difference between this two energies, the N and λ can be related to the average energy gap E_h arising from the symmetric potential V_{cov} , the energy gap C arising from the anti-symmetric potential V_{ion} and the total energy gap E_s , hence, the dependence of λ on the fraction of the spectrum ionicity f_i and the ratio C/E_h are deduced. From the dependence of λ on f_i , the expression connecting f_i and the deviation coefficient γ for the electronic stopping power of the compound may be obtained.

According to the above equations and considering the structural characteristic of zincblende and wurtzite structure, the reason which causes the difference of the deviation coefficient γ and the piezoelectric constant e_{pol} between the two structures can be well explained. The same turning point can be found in all the three curves expressing the dependence of C/E_h , γ , and e_{pol} on f_i respectively, hence, we could see that the bond and structural property of crystal will be the most essential cause which results in the change of chemical and physical property of semiconductor compound.