中 国 科 学
1987 年 12 月　　A 辑　　第 12 期

含氢硅单晶 2210cm^{-1} 红外吸收峰本质的理论研究

——II. 振子强度及振动势函数的 MNDO 计算*

白国仁　周健坤　陈建民　施天生
祁明维　谢雷鸣
（中国科学院上海冶金研究所）

摘　要

在前文[1]价键力场频率计算的基础上，本文利用 MNDO 量子化学方法对含氢硅单晶中 2210cm^{-1} 吸收峰对应缺陷复合体的两个模型（空位 +4H，间隙硅烷），在氢氘混合气氛下各自产生的 5 种组态，12 个红外活性的振动模式进行了振子强度计算．计算结果表明，空位 + 4H 模型是可取的．根据用 MNDO 对 $Si_{16}H_1$，$Si_{16}H_3$，$Si_{16}H_4$，SiH_4，$Si_{11}H_4$ 原子集团 A 振动模式势函数的计算结果，讨论了建立在价键力场频率计算基础上的振子强度计算的合理性以及影响硅单晶中 Si—H 伸缩振动吸收峰频率的因素．此外还介绍了证实理论预言的实验结果．

一、前　言

2210cm^{-1} 红外吸收峰是含氢硅单晶中一个具有代表性的，强度很高的 Si—H 振动吸收峰．关于它的本质，虽然进行了很多研究[2-7]，但至今仍在争论之中．在前文[1]，我们根据最近在实验方面取得的重要进展[8]，按 Urey-Bradely 力场的思想，用价键力场的方法从振动频率的角度对该吸收峰对应的缺陷复合体的两个可能的模型：空位 +4H，间隙硅烷，进行了研究．吸收峰的强度和振动频率一样，是反映吸收峰本质的重要因素．特别是在氢氘混合气氛下区熔的硅单晶中，2210cm^{-1} 吸收峰和他的同位素位移峰 1604cm^{-1} 在低温下共分裂成 10 个吸收峰，这给我们从强度方面研究该峰的本质提供了坚实的基础．本文就是在前文价键力场计算频率的基础上，利用 MNDO 量子化学计算振子强度的方法，对 2210cm^{-1} 吸收峰对应缺陷复合体的两个可能的模型：空位 +4H，间隙硅烷，作进一步的考查，为澄清模型，深入理解该吸收峰的本质提供理论上的背景．

本文 1986 年 11 月 13 日收到．
* 国家自然科学基金资助项目．

二、振子强度和 MNDO 方法

1. 振子强度

在简谐近似下，基频吸收带的积分强度与温度无关，与振子的强度和振子的数目成正比. 振子的强度正比于 $\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_i}\right)^2$，其中 $\bar{\mu}$ 是振子的偶极矩，Q_i 是第 i 个被激发的简正模式的简正坐标. 振子的数目取决于杂质或缺陷的浓度，对氢氘混合气氛下生长的硅单晶，可由氢氘分压之比，按二项式分布求出. 因此吸收峰强度计算的实质是计算振子的偶极矩和简正坐标. 简正坐标可按下式，由价键力场给出[1]：

$$\Delta \boldsymbol{X} = \boldsymbol{M}^{-1}\tilde{\boldsymbol{B}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{L}\boldsymbol{\Lambda}^{-1}\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{Q}. \tag{1}$$

式中各符号的意义同前文. 变换矩阵 $\boldsymbol{T}$ 的第 i 列给出简正坐标 Q_i 的位移为一个单位时各原子的位移. 振子的偶极矩用 MNDO 方法求出.

2. MNDO[9] 方法

MNDO 的意思是“修正的忽略双原子重迭”. 他是一种基于自洽的，原子轨道线性组合的分子轨道理论的半经验方法. 下面给予简要的介绍.

取原子价壳层的原子轨道 ϕ_μ 组成分子轨道，由分子轨道构成行列式波函数，代入 Schrondinger 方程并进行变分处理，便可得到下列熟知的 Hartree-Fock-Roothan 方程

$$\boldsymbol{F}\boldsymbol{C} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{C}\boldsymbol{E}. \tag{2}$$

$\boldsymbol{C}$ 是由

$$\phi_i = \sum_\mu C_{i\mu}\phi_\mu \tag{3}$$

的系数组成的矩阵，$\boldsymbol{S}$ 是基原子轨道的重迭积分，$S_{\mu\nu} = \langle\phi_\mu|\phi_\nu\rangle$，$\boldsymbol{F}$ 是 Hartree-Fock 算符矩阵，$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{H} + \boldsymbol{G}$，$\boldsymbol{H}$ 是单电子算符，$\boldsymbol{G}$ 是双电子算符. $\boldsymbol{E}$ 是 $\boldsymbol{F}$ 算符的本征值组成的对角阵. $\boldsymbol{F}$ 的矩阵元为：

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}\left(\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \frac{1}{2}\langle\mu\sigma|\lambda\nu\rangle\right). \tag{4}$$

其中，$P_{\lambda\sigma}$ 是原子轨道 $\phi_\lambda, \phi_\sigma$ 间的密度矩阵元. $\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle$ 代表下列的表达式：

$$\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle = \iint \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)d\tau_1 d\tau_2. \tag{5}$$

在处理 (5) 式所定义的四维电子相互作用积分时，和通常的 CNDO，INDO 等半经验方法不同，MNDO 法只对属于不同原子 (A, B) 的 ϕ_μ 和 ϕ_ν 才采用零微分重迭近似 $\left(\int \phi_\mu(1)\phi_\nu(1)d\tau_1 = 0, \text{当 } \mu \neq \nu \text{ 时}\right)$. 因此虽然忽略了全部三中心，四中心积分，但却保留了全部单中心和大部分双中心积分，特别是保留了偶极、偶极相互作用. MNDO 中主要的矩阵元有：(1) 单中心单电子能量，单中心双电子排斥积分和交换积分，(2) 双中心单电子共振积分，(3) 双中心双电子排斥积分，(4) 双中心单电子吸引能和核实-核实排斥能. MNDO 对这些矩阵元的具体处理是：

1) 对第一类积分用光谱数据表示使之参量化.

2) 第二类积分正比于重迭积分,后者用解析方法严格算出.

3) 第三类积分通过把双电荷分布 $e\phi_\mu\phi_\nu$ 间的相互作用展开为不同级别和位向的经典多极间的相互作用叠加而得出.

4) 第四类积分通过带参量的函数来处理.

此外, MNDO 方法通过参量化处理,部分地考虑了电子的相关能.

MNDO方法的上述特点,使得它在计算分子的电子结构、平衡构型、生成热、偶极矩等方面取得了显著成功[9-11], 近年来在研究半导体硅中的杂质和缺陷方面也取得了很大的成就[12-14].

在 MNDO 近似下,偶极矩由两部分贡献之和计算: [11]

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{\text{电荷}} + \boldsymbol{\mu}_{\text{杂化}}. \tag{6}$$

第一项贡献来自各原子核的净电荷:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{电荷}} = 2.5416 \sum_A (Z_A - P_{AA})\boldsymbol{R}_A. \tag{7}$$

式中 $\boldsymbol{R}_A$ 是核 A 的位置矢量, Z_A 是核电荷, P_{AA} 是原子 A 的总电荷, $P_{AA} = 2\sum_{\mu}^{A}\sum_{i}^{occ} C_{i\mu}^2$. 第二项贡献 $\boldsymbol{\mu}_{\text{杂化}}$ 主要来自杂化项,衡量电荷偏离核中心位移的大小. 对于第三周期的元素,这种效应正比于 A 原子 $3s$ 和 $3p$ 轨道的非对角密度矩阵元 $P_{3s_A 3p_A}$, 典型组份之一是:

$$(\mu_{\text{杂化}})_x = 10.27155 \sum_A {}^*\zeta_A^{-1} P_{3s_A 3p_{x_A}}. \tag{8}$$

式中 ζ_A 是 A 原子价轨道的轨道指数,求和中的星号表示求和仅限于第三周期的原子.

三、计 算 结 果

本文首先计算原子集团在平衡位置时的偶极矩, 再由 (1) 式算出 $Q_i = 0.02$ (接近平衡位置)时各原子的位置,然后计算在这种位置时的偶极矩. 偶极矩的变化与简正坐标的变化相除并平方, 便得到偶极矩对简正坐标导数的平方, 其值正比于振子强度. 计算偶极矩时, 两模型所用的原子集团同前文图 1,即空位+4H 模型用 $Si_{16}H_4$ 原子集团,间隙硅烷模型用 $Si_{11}H_4$ 原子集团. 为了减小表面悬键的影响,用氢原子饱和表面悬键[12]. 对 $Si_{16}H_4$ 原子集团,表面的 Si—H 键长为 1.47 Å,对 $Si_{11}H_4$ 原子集团,表面的 Si—H 键长取 1.5 Å.

图 1 给出两模型在 Si—H, Si—D 伸缩振动区域各吸收峰积分强度的计算值随氢的相对浓度 (H/(H + D)) 的变化. 由于在测量光谱时,我们采用的是分区域减谱法[8],因此图 1 中 Si—H 伸缩振动区域的各吸收峰的强度均归一到 2223cm^{-1} 吸收峰, Si—D 伸缩振动区域的则归一到 1617cm^{-1} 吸收峰. 图中各曲线上△点对应的纵坐标表示实验上给出的各吸收峰的相对强度. 从这个数值可以看出,在我们生长单晶的条件下 (H/D = 0.36/0.64),氢氘混合气氛区熔硅单晶光谱的基本特征是, 2224, 2226cm^{-1} 和 1615, 1613, 1617cm^{-1} 是两组较强的吸收峰,其它吸收峰则较弱. 按峰强度大小排列的顺序是, $I_{2224} > I_{2226} > I_{2237} > I_{2245}$, $I_{1615} > I_{1613} > I_{1617} > I_{1629} > I_{1621}$. 从图 1 可以看出,在 H/D = 0.36/0.64 的情况下, 空位 +4H 模型在光谱的基本特征上,即 2224, 2226, 1615, 1613, 1617cm^{-1} 是强峰, 能给出与实验基本相符合的结果,但间隙硅烷模型则不能. 实际上,由于在测量氢氘分压上存在误差,以及氢、氘在硅中扩散动力学上的不同,样品中实际氢氘浓度比可能不同于 0.36/0.64. 氢的同位素实验已经证实[8],

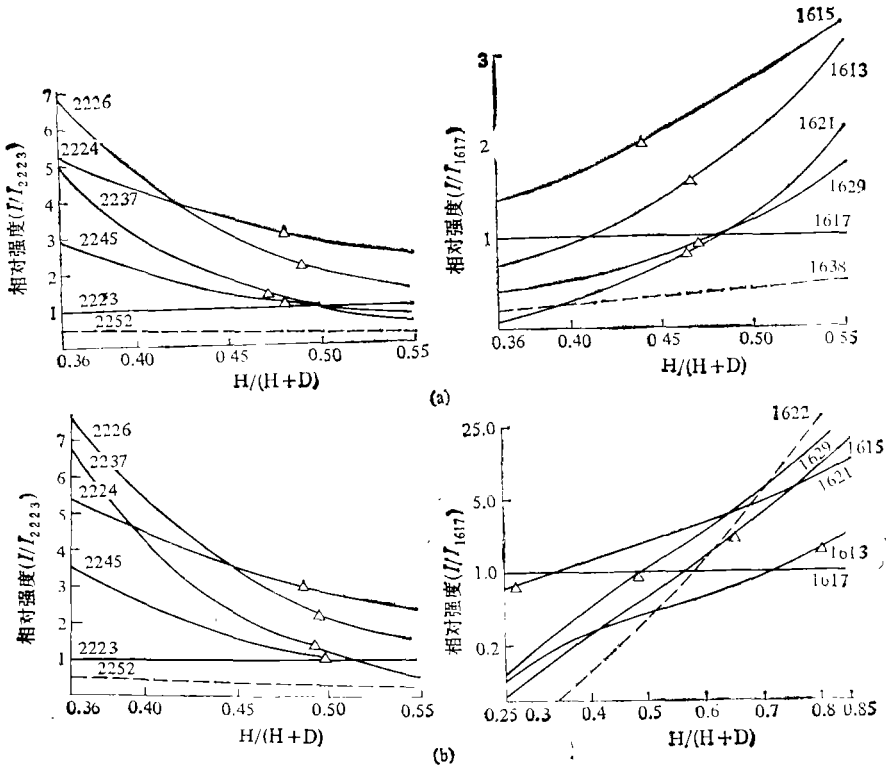

图 1　空位 +4H，间隙硅烷模型各吸收峰积分强度的计算值随氢气相对浓度 (H/(H + D)) 的变化[1)]
((a)空位 + 4H，(b)间隙硅烷)

氢气区熔硅单晶中另一强吸收峰 1952cm⁻¹ 对应的缺陷复合体只含有一个氢原子，因此我们可用同时含有氢、氘的硅单晶中这个峰的积分强度和它的同位素位移峰 1421cm⁻¹ 的强度估计样品中氢氘浓度的真实比值．在一级近似下，Mohan 等已经证明：[15]

$$\frac{A}{A_{iso}}=\left(\frac{\omega}{\omega_{iso}}\right)^2. \tag{9}$$

式中 A,ω 分别是同位素替代前振子强度和频率，A_{iso},ω_{iso} 分别是同位素替代后振子强度和频率．实验上在氢氘混合区熔样品中，1952，1421cm⁻¹ 两吸收峰的积分强度比约为 1.55±0.15，从而根据 $\frac{N_H A_H}{N_D A_D}=\frac{N_H}{N_D}\left(\frac{W_H}{W_D}\right)^2=1.55\pm0.15$，得出 H/D=(0.45±0.02)/(0.55∓0.02)．从图 1 可以看出，在这个比值范围内，空位 +4H 模型不仅在基本特征上，而且在数值上都能给出与实验符合得很好的结果，但间隙硅烷模型仍不行，即使在基本特征上．从图 1 还可看出，不仅在上述浓度比范围内，而且在氢氘浓度比为 0.42/0.58—0.50/0.50 的范围内，空位+4H 模型在数值上都可给出与实验基本相符合的结果．

四、讨　论

1．仔细分析便可看出，在 Si—H 伸缩振动区域，间隙硅烷模型和空位 +4H 模型一样，

1) 图中用虚线表示的吸收峰系模型而言，但实验上没有观察到的吸收峰．

算出的振子强度和实验结果也是相符的. 显然这是因为在拟合频率时对间隙硅烷模型也使 Si—H 伸缩振动区域 A 模式的频率高于 T_2 模式频率的缘故. 二个模型在这个区域给出的结果与实验相符,说明 A 模式的频率必须高于 T_2 模式的频率. 在 Si—D 伸缩振动区域,因为间隙硅烷模型不能给出 A 模式的频率高于 T_2 模式,因此在振子强度方面给不出与实验相符合的结果. 可以设想,如果不管 Si—H 伸缩振动区域各吸收峰的频率是否合理,只管 Si—D 伸缩振动区域各峰的频率,通过调节力常数,硬使间隙硅烷模型在 Si—D 伸缩振动区域 A 模式的频率高于 T_2 模式,在此基础上再进行振子强度计算,则间隙硅烷模型在这个区域也能给出与实验相符合的结果. 计算的结果证实了这种设想. 为什么只有 A 模式的频率高于 T_2 模式时,理论计算的结果才能与实验结果相符,可从表 1 找到答案.

表 1 空位 +4H、间隙硅烷两模型各振动模式振子强度的计算值

	组态		4H	3H	2H	1H	4D	3D	2D	1D
空位+4H	对称振动类	振动模式	A	A	A	A	A	A	A	A
		振子强度	0.0	0.38	0.79	1.17	0.0	0.28	0.55	0.83
	反对称振动类	振动模式	T_2	E	B_1		T_2	E	B_2	
		振子强度	1.77	1.85	1.85		0.92	0.92	0.96	
间隙硅烷	对称振动类	振动模式	A	A	A	A	A	A	A	A
		振子强度	0.0	0.07	0.17	0.28	0.0	0.04	0.05	0.05
	反对称振动类	振动模式	T_2	E	B_1		T_2	E	B_2	
		振子强度	0.31	0.34	0.36		0.16	0.12	0.09	

表 1 给出空位 +4H,间隙硅烷两模型在不同组态下各振动模式振子强度的计算值. 从表 1 可以看出,无论是空位 +4H 模型,还是间隙硅烷模型,各组态对称振动类的振子强度均明显低于反对称振动类的振子强度. 这在物理上是可以理解的. 根据价键力场的计算结果及群与其子群的相关表可知,对于与氢有关的振动模式,其对称振动均是从 4H 组态的 A 模式演化而来,反对称振动是由 4H 组态的 T_2 模式分裂出来的. 在 4H 组态时,A 模式是红外不活性的,振子强度等于零,而 T_2 模式是红外活性的,振子强度较高. 随着组态中氢数目的减少,对称性逐渐降低,A 模式的振子强度逐渐增强,但由于起点低,使其强度仍明显低于反对称振动类的振子强度. 基于同样的道理,与氘有关的振动模式,对称振动类的振子强度也明显低于反对称振动类的振子强度. 前面已经说过,峰的积分强度正比于振子数目与振子强度的乘积. 在氢氘浓度比一定的情况下,振子强度的上述特点有助于指派各吸收峰所属的振动对称类. 例如,实验表明,2224, 2226, 1615, 1613cm^{-1} 都是较强的吸收峰,如果把他们归结为对称振动类,由于振子强度明显低于反对称振动类的振子强度,因此不可能给出与实验相符合的结果. 对于属于对称振动类的吸收峰,由于组态不同,振子强度也有较大的差异,因此也有具体的指派问题. 当 4H, 4D 组态 A 模式的频率都高于相应 T_2 模式的频率时,不仅使 2226, 2224, 1615, 1613cm^{-1} 等吸收峰都归结于反对称振动类,而且使 Si—H 伸缩振动区域的吸收峰 2245, 2237, 2226, 2224, 2223cm^{-1} 与 Si—D 伸缩振动区域的吸收峰 1629, 1621, 1613, 1615, 1617cm^{-1} 之间,在所属的振动对称类上存在一一对应关系. 这种对应关系符合振子强度的上

述特点，从而能给出与实验一致的结果．这也再次说明光谱图出现的两组，彼此间靠得很近的吸收峰 2226，2224，2223cm^{-1} 和 1617，1615，1613cm^{-1} 不是偶然的，是峰所属振动对称类这一内在本质的反映．空位 +4H 模型能够满足上述的一一对应关系并揭示光谱分布的这种本质，而间隙硅烷模型则不能．

2．本文的第二部分曾经指出，强度计算时所用到的简正坐标是由价键力场方法按(1)式给出的．由 (1) 式看出ΔX与力常数有关．因此强度计算是否合理在很大程度上取决于力常数调节的是否合理．在力常数的调节上，前文[1]的基本思想是：对空位 +4H 模型，H—H 非键原子间的排斥作用增大 Si—H 键的伸缩振动力常数；对间隙硅烷模型，处在六角环上的硅原子对氢原子的排斥作用，降低硅烷分子 Si—H 键的伸缩振动力常数．为了考查这个判断是否正确，我们用 MNDO 方法分别计算了 $Si_{16}H_1$ (空位 +1H)，$Si_{16}H_3$ (空位 +3H)，$Si_{16}H_4$(空位 +4H)，SiH_4 和 $Si_{11}H_4$(间隙硅烷)原子集团 A 振动模式的位能曲线．之所以选择 A 模式，一方面是因为 A 模式是全对称的，原子位移的大小、方向好确定，不受价键力场的影响，另一方面 A 模式的位能曲线反映力常数的大小比较直接．对五种原子集团位能曲线的计算结果示于图 2．从图 2 左图可以看出，随着空位中氢原子数目的增加，Si—H 伸缩振动力常数逐渐增大，这种力常数的增大，显然是由于 H—H 非键排斥作用的结果．从图 2 中图可看出，SiH_4 分子的 Si—H 伸缩力常数高于间隙硅烷的 Si—H 伸缩力常数．这种力常数的降低可能是由于处在六角环上的硅原子与氢原子之间的排斥作用．上述两方面的结果表明，我们在应用 Urey-Bradely 力场的思想计算各模型的振动频率时，力常数调节所遵循的原则是正确的．从图 2 中右图也可看出，空位 +4H 模型 Si—H 伸缩振动力常数高于硅烷分子 Si—H 伸缩振动力常数．硅烷分子 Si—H 伸缩振动力常数为 2.726[16]，对空位 +4H 模型进行频率拟合时 Si—H 力常数取值为 2.87，显然从力常数的大小上来看，调节也是合理的．

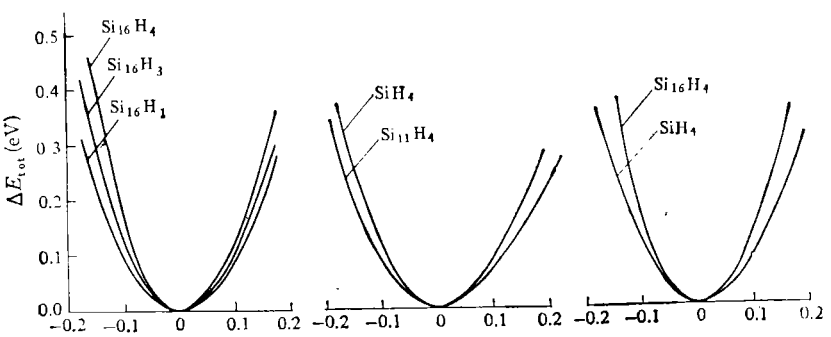

图 2　$Si_{16}H_1$，$Si_{16}H_3$，$Si_{16}H_4$，SiH_4，$Si_{11}H_4$ 原子集团 A 模式势能曲线

3．含氢硅单晶中存在众多的 Si—H 红外吸收峰，峰的位置、数目、强度等又随中子、质子、电子、γ 射线等峰照手段的不同而不同，因此弄清这些吸收峰的本质是很困难的．显然能够找到影响频率的一些原则或规律是很有意义的．Stein[17]首先指出，Si—H 红外吸收峰的多重性来源于缺陷的多重性．．施天生等认为[4]，一些电负性强的杂质 (O，C，P，B) 和悬键可影响 Si—H 振动频率．本文则揭示了另外一方面的因素，即 H—H 非键排斥作用对 Si—H 振动频率的影响．从图 2 中左图看出，随着空位中氢原子数目的增加，A 模式势能曲线变得越来越陡，从而振动频率越来越高．在解释各种辐照含氢硅单晶中 Si—H 红外吸收峰的本质时，

必须考虑这种因素，因为在这类硅单晶中，氢与各种空位或空位集团的相互作用是产生多重红外吸收峰的重要原因.

4. 在用价键力场进行频率计算时，空位 +4H 模型在 Si—H，Si—D 伸缩振动区域各自预言了一个吸收峰，2252，1638cm^{-1}. 由图 1 看出，这两个吸收峰的强度比实验上已观察到的吸收峰中最弱的峰还要低一半左右.如果理论预言的是正确的话，增加样品的厚度就应观察到它们. 为此我们把样品的厚度增加一倍，这方面的测量结果示于图 3. 从图 3 看出，在 Si—H 伸缩振动区域，除了原来的五个峰外，在 2245cm^{-1} 吸收峰的高频方向确实出现了一个强度低于其它吸收峰的新峰. 在 Si—D 伸缩振动区域没有发现新的吸收峰，可能是由于预言的 1638cm^{-1} 吸收峰的强度低(比 2252cm^{-1} 峰还要低)，以及在这个区域易受到水峰、声子谱干扰的缘故.从图 1 也可看出，间隙硅烷模型在 Si—H 伸缩振动区域也预言了一个新峰 2252cm^{-1}. 它和新测量到的吸收峰频率位置是一致的. 这种一致显然是由于对间隙硅烷模型，为了给出与实验相符合的光谱分布，在拟合频率时也使 4H 组态 A 模式的频率高于 T_2 模式而不管力常数调节是否合理的结果. 理论的预言被实验所证实，表明我们的频率拟合和强度计算都是合理的.

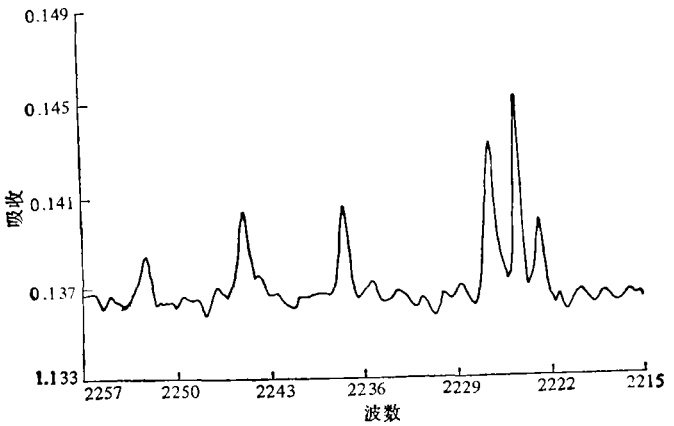

图 3 氢氘混合气氛区熔硅单晶在 Si—H 伸缩振动区域光谱 (10K)

五、结 论

1.氢氘混合气氛下区熔硅单晶在 Si—H 伸缩振动区域的吸收峰 2245，2237，2226，2224，2223cm^{-1} 与 Si—D 伸缩振动区域的吸收峰 1629，1621，1613，1615，1617cm^{-1} 之间，在振动模式所属的对称类上存在一一对应关系. 空位 +4H 模型能够满足这种对应关系，间隙硅烷模型则不能.

2.新的实验结果证实了前文关于新峰的位置，本文关于新峰强度的预言. 理论预言被实验所证实，说明前文的频率拟合和本文的强度计算是比较可靠的.

3.对 $Si_{16}H_1$，$Si_{16}H_3$，$Si_{16}H_4$，SiH_4，$Si_{11}H_4$ 原子集团 A 模式振动势函数的 MNDO 计算表明，H—H 排斥作用增大 Si—H 伸缩振动力常数，SiH_4 分子置入硅四面体间隙后由于处在六角环上硅原子和氢原子间的排斥作用使 Si—H 力常数减小. 这说明前文根据 Urey-Bradely

力场思想确定的力常数调节原则是可信的.

4.空位中氢-氢原子间排斥作用是影响 Si—H 振动频率的重要因素，随着空位中氢原子数目的增加，振动频率逐步增高.

5.空位 +4H 模型是可取的.

本工作得到吴自良教授的热忱指导和关怀，并和 J. W. Corbett 教授、沈学础教授、雷啸林教授、周炳林副教授等进行了有益的讨论. 在此，作者谨向他们表示衷心的感谢. 对中国科学院上海分院计算中心所给予的资助也表示衷心的感谢.

参　考　文　献

[1] 白国仁等，中国科学 A 辑，1987,11: 1201—1210.
[2] Singh, V. A. et al., *Phys. Stat. Sol.*, **B81**(1977), 637.
[3] 崔树范等，物理学报，**28**(1979)，791.
[4] Shi, T S. et al., *Phys. Stat. Sol.*, **A74**(1982), **329**.
[5] 崔树范等，中国科学 A 辑，1983,10: 1033.
[6] Mukashev, B. N. et al., *Phys. Lett.*, **A87**(1982), 376.
[7] 顾本源等，中国科学 A 辑，1985,1: 67.
[8] Bai, G. R. et al., *Solid State Commu.*, **56**(1985), 277.
[9] Dewar, M. J. S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**(1977), 4899.
[10] Dewar, M. J. S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 99(1977), 4907.
[11] 王志中等，半经验分子轨道理论与实践，科学出版社，1981.
[12] 施天生等，中国科学 A 辑，1983,11: 1121.
[13] Deleo, G. G. et al., *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 3193.
[14] Xie Ying et al., *Phys. Stat. Sol.*, **B130** (1985), 333.
[15] Mohan, N. et al., *J. Mol. Struct.*, **27**(1975), 255.
[16] Pirtoriur, C. W. F. T. *J. Chem. Phys.*, **27**(1957), **965**.
[17] Stein, H. J. *J. Electr. Mat.*, **4**(1975), **159**.