

含N金刚石晶格畸变的量子化学研究

孙仁安*

田玉尧

(南京固体器件研究所)

(中国科学院上海有机化学研究所)

1985年3月22日收到

利用 MINDO/III 计算方法能够优化选择分子几何构型的特点,文中讨论了含N金刚石的晶格畸变现象及其电子结构.

一、引言

缺陷原子簇法是研究半导体中深杂质态的一种较为实用的方法.该方法用杂质和杂质周围的晶体原子(有时还包括虚拟的晶体原子)组成的原子簇——虚拟的大分子,来模拟整个固体,将固体中电子结构问题转化为分子电子结构问题,进而利用适当的量子化学理论方法予以处理.由于原子簇模型反映了固体的组成及结构特征.因此利用这种方法能够提供杂质在半导体中的某些重要信息.

当前,对于代位N引起金刚石和硅晶格畸变问题,在理论上引起了极大兴趣^[1,2],成为一个重要研究课题.本文用原子簇模型和量子化学中的 MINDO/III 方法讨论含N金刚石的晶格畸变及其电子结构. MINDO/III 方法具有对分子几何构型优化选择的特点,不象用其它方法要多次重复计算,即可在原子簇法中同时包括因杂质引起的晶格畸变效应.

二、模型

本工作使用的原子簇模型由五个晶体原子组成:一个中央原子 M(M = C, N)和四个位于四面体顶点上的C原子.另外用十二个H原子饱和簇表面上的悬键.原子簇的初始构型按金刚石晶格参数选择(键长为 1.54 Å,键角为 109°28').在计算过程中对中央原子M与其四个第一近邻C原子间的键长和键角加以优化选择,而其他参数保持不变.

三、结果与讨论

文中分别用 C₅H₁₂, NC₄H₁₂ 原子簇模拟本征和含代位N杂质的金刚石晶体,并对其进行了 MINDO/III 计算.得到金刚石能带的价带宽为 26.2eV,带隙为 9.2eV.与其他计算结果基本一致^[1,2].经过 MINDO/III 计算对模拟原子簇 NC₄H₁₂ 几何构型的优化选

* 现在工作单位:大连市,辽宁师范大学化学系.

择,发现,确实如实验所见^[4],由于N原子的引入,致使金刚石晶格沿 C_3 轴方向发生三角畸变(图1). 优化后中央N原子与它的三个第一近邻C原子间的键长,由C—C键长的 1.54 \AA 缩短为 1.44 \AA . 可见,因N原子的引入,体系发生了压缩三角畸变,畸变量为6%. 并对称性由 T_d 降为 C_{3v} (略有偏离). 这可以看作,当所有第一近邻C原子保持不动时,中心N原子朝 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 方向对中心位置的偏移,亦即代位N原子不是正好位于中心位置上. 计算同时给出N在金刚石带隙中引入的杂质能级位于 $E_c - 2.2\text{eV}$ 处,其上占有一个电子,呈施主性质. 优化选择前后的原子坐标列于表1.

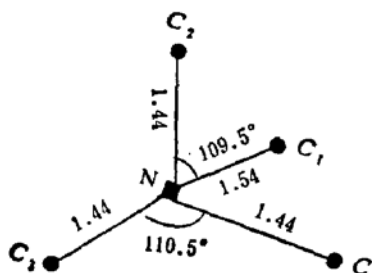


图1 优化后的几何构型
(饱和H原子未画出)

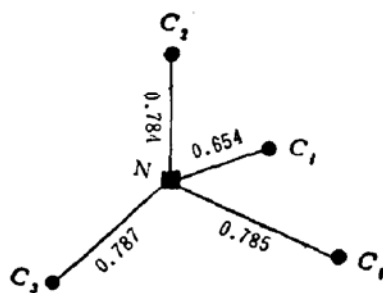


图2 N与近邻C的键序值

表1 优化前、后原子簇中的C原子坐标

原子	坐标	优化前			优化后		
		X	Y	Z	X	Y	Z
C_1		0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
C_2		-0.89	-0.89	0.89	-0.83	-0.83	0.83
C_3		0.89	-0.89	-0.89	0.83	-0.83	-0.83
C_4		-0.89	0.89	-0.89	-0.84	0.84	-0.81

对于发生这种畸变的机理, Watkins 等人做了不少研究工作,认为是赝 Jahn-Teller 效应的结果. 根据我们的计算结果, 试从化学角度说明一下畸变原因. N是周期表中第五族元素, 原子核外有五个电子, 通常象 NH_3 分子那样, N只形成三根化学键, 另外有二个孤对电子. 当N原子替代金刚石中的C原子时, 由于这种特性, 致使N原子与它的三个第一近邻C原子形成强化学键, 而与第四个C原子形成弱化学键. 从而导致了体系的三角畸变. 同时其中一个孤对电子跑到杂质能级上, 使其具有施主性质. 图2示出计算得到的原子间键序值, 其中三根键有较大的近乎相同的键序值, 而另一根键的键序较小, 这很好地说明了键的不等性.

用 MINDO/III 方法优化分子几何构型时, 限于计算机时, 往往不能对所有几何参数优化, 而只能优化一些主要参数. 如本文只优化了N—C键长及图1示出的两个键角. 由于这个原因致使优化后的体系, 略微偏离 C_{3v} 对称性. 尽管如此, 本文的结果已相当好地显示了N原子引起的晶格三角畸变现象.

四、结 论

1. 利用原子簇模型和 MINDO/III 方法能够有效地研究包括晶格弛豫在内的半导体深杂质态问题。

2. 由 MINDO/III 计算方法给出的最佳原子簇几何构型能够体现出杂质N在金刚石晶体中引起的晶格畸变现象。

参 考 文 献

- [1] R. P. Mesmmer and G. D. Watkins., *Phys. Rev.*, B7, 2568 (1973).
- [2] G. G. Deko, W. B. Fowler and G. D. Watkins., *Phys. Rev.*, B29, 3193 (1984).
- [3] A. H. Harker and F. P. Larkins., *J. Phys. C: Solid. St. Phys.*, 12, 2497 (1979).
- [4] W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles and G. J. Lasher., *Phys. Rev.*, 115, 1546 (1959).

Quantum Chemistry Study on the Lattice Distortion of the Diamond Containing Nitrogen

Sun Ren'an

(Research Institute of Solid State Devices, Nanjing)

and Tian Yuyao

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

The lattice distortion of diamond containing N atom and its electronic structure have been studied using the MINDO/3 method by which the geometries of molecules and clusters can be optimized directly.