

研究快报

金刚石结构中填隙原子振动谱

傅英 徐文兰

(中国科学院上海技术物理研究所)

1986年4月25日收到

本文用递归方法计算了金刚石结构晶体中 T_d 对称填隙原子的振动谱。研究了不同参数填隙杂质原子的声子局域模和共振模。

一、引言

填隙原子是晶体中一种常见的点缺陷。填隙原子可以是由于晶格热运动，使原在格点上的原子进入了晶格中的空隙而形成的，也可以是外来掺杂原子造成的。不论何种情形，填隙原子的存在破坏了晶格排列的周期性，使晶格的电子态，声子态性质都发生了很大的变化。对于电子态的研究，已见报道。例如文献[1]就计算出 Si 中填隙原子的电子态能级在禁带附近。但迄今为止，还尚未见到填隙原子所引起声子态变化的研究。这方面工作的欠缺与替代杂质研究比较充分的情形比，是很不相称的。也是使许多实验结果得不到这方面分析的重要原因。本文首次比较系统地研究了在金刚石结构中处于 T_d 对称的填隙原子所引起的声子态密度变化。以期引起这方面理论和实验工作者的注意。

二、不同参数的填隙原子振动谱

金刚石结构中，有相当一类填隙原子是处于 T_d 对称的。如 Si 中掺了微量 B (替代

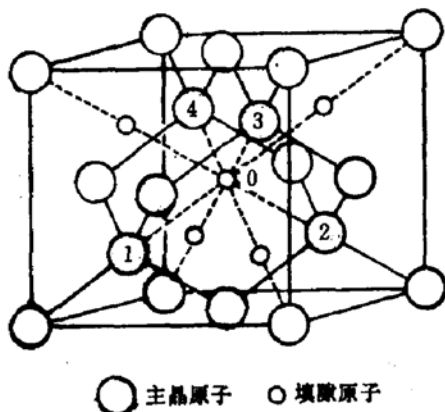


图1 金刚石结构中 T_d 对称的填隙原子

杂质)后,为了补偿其高的载流子浓度,扩散进施主型杂质 Li, 已知 Li 就处于 T_d 的填隙位置^[2], 见图 1.

金刚石结构的对称性决定每个原子和周围 4 个第一近邻间力常数有下列形式:

$$\begin{aligned}
 & - \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} & - \begin{pmatrix} \alpha & \beta & -\beta \\ \beta & \alpha & -\beta \\ -\beta & -\beta & \alpha \end{pmatrix} \\
 & - \begin{pmatrix} \alpha & -\beta & \beta \\ -\beta & \alpha & -\beta \\ \beta & -\beta & \alpha \end{pmatrix} & - \begin{pmatrix} \alpha & -\beta & -\beta \\ -\beta & \alpha & \beta \\ -\beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{1}$$

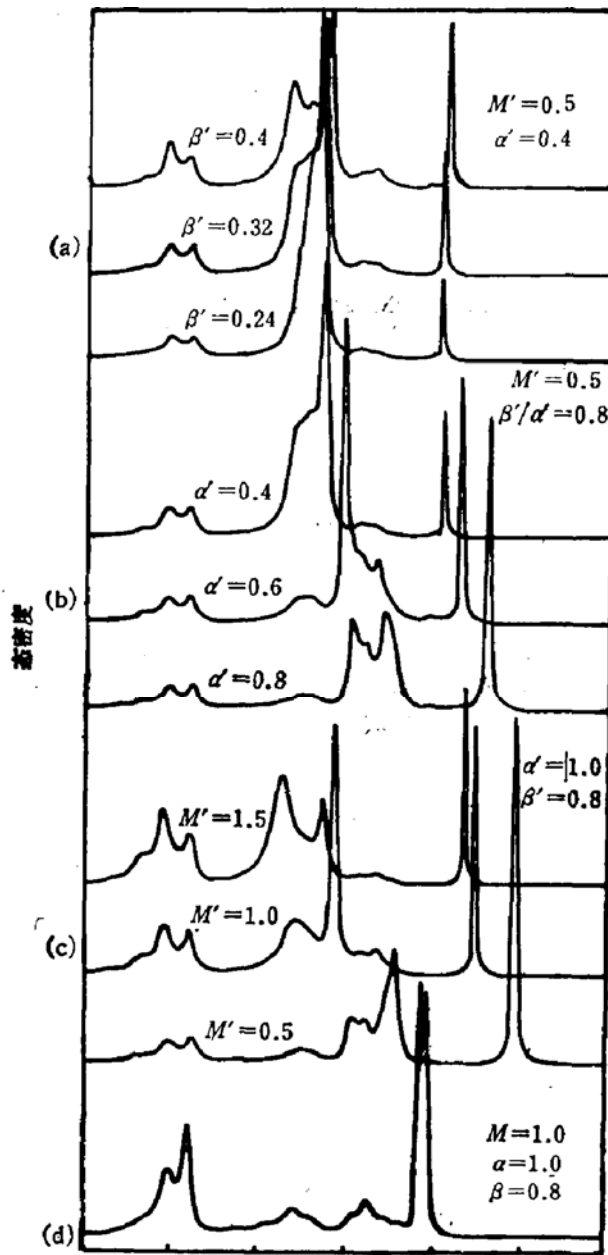


图 2 理想晶格和填隙原子的局域态密度

- (a) M' 、 α' 固定, 不同 β' 填隙原子 (b) M' 、 β'/α' 固定, 不同 α' 填隙原子
 (c) α' 、 β' 与主晶一样, 不同 M' 填隙原子 (d) $\alpha = 1, \beta = 0.8, M = 1$ 理想晶格

当填隙原子处于 0 位时,它与周围四个第一近邻主晶原子间力常数仍有 (1) 的形式,但参数数值有变化,设为 α' 和 β' 。注意到现在晶格原子的排序和文献 [3] 的差异,见表 1。

表 1 原子排序情况比较

| 层 号 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------|---|---|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| 理想晶格 | 1 | 5 | 17 | 41 | 83 | 147 | 239 | 363 | 525 | 729 | 981 | 1285 | 1647 |
| 含填隙原子 | 1 | 5 | 15 | 39 | 79 | 143 | 233 | 357 | 517 | 721 | 971 | 1275 | 1635 |

当主晶的原子质量 M 和力常数参数 α, β 一定时,变化填隙原子的质量 M' 和力常数参数 α', β' 。对填隙原子所在位的局域态密度进行了计算。图 2 给出了结果,计算全部使用约化单位。所有的计算均在第 18 层上进行自洽截断。递归系数从第 12 层开始就收敛得非常好。在第 16 层上进行截断计算结果与第 18 层上截断计算结果相去无几,表明了我们计算的足够精度。

三、分析和讨论

(1) 在相当于主晶禁带处,即 $\omega^2 = \frac{4\alpha}{M}$ 附近,填隙杂质的局域态密度曲线呈现了尖峰,这个峰的位置 ω_k 则随 M' 的下降或 α' 的增大而上移。

(2) 在主晶振动谱带外,有填隙原子局域态密度尖峰 ω_L 这个 ω_L 也随 M' 的下降或 α' 的增大而增大。

(3) 引人注目的是当填隙原子的质量和力常数参数与主晶原子完全相同,图 2(c) 中 $M' = 1$ 的曲线中也可见到 ω_L 的存在。当填隙原子为重杂质时,还有 ω_L 出现。这与替代杂质的质量缺陷模型得到的结果大不相同。可以认为填隙原子破坏了晶格的拓扑结构,从而对晶格带来较大的扰动。

(4) 当填隙原子的质量 M' 和力常数 α' 都一定时,变化 β' 的大小对于 ω_k 和 ω_L 的位置都没有太大的影响,而只是变化了峰的宽度。与替位杂质情形比,可以更清楚地了解到两个力常数参数对谱图的不同作用。 α 决定峰的位置, β 决定峰的形状。对于 α 和 β 比较详细的分析,将有另文说明。

通过求填隙原子附近主晶原子振动情形,我们进一步确认了 ω_k 是共振模, ω_L 则是局域模。

图 2 仅是分别讨论了填隙杂质的质量和力常数变化对谱图的影响。对某种具体材料而言,杂质对主晶的扰动是以上诸因素的综合。

下面就 ω_k , 这个填隙杂质情形下特有的问题进行一些讨论。文献 [4] 从理论上提供了当杂质的掺入使体系的自由度发生变化时,可以采取的计算办法。但事实上这种计算是繁琐的或行不通的。下面我们提出一简单的模型来说明 ω_k 的存在。假设处于 0 位的填隙原子与周围 4 个主晶原子组成一个系统,而 4 个主晶原子钉住不动。见图 (1)。该

体系的动力学方程

$$M' \ddot{u}_{0\alpha} = - \sum_{\beta i} \phi_{\alpha\beta}(0, i) u_{i\beta} \\ = - \sum_{i \neq 0} \phi_{\alpha\beta}(0, i) u_{i\beta} - \sum_{\beta} \phi(0, 0) u_{0\beta}, \quad (2)$$

$\phi_{\alpha\beta}(0, i)$ 为 0 原子和 i 原子 ($i = 0, 1, 2, 3, 4$) 间力常数。 $u_{i\beta}$ 为第 i 个原子在 β 方向的位移。因该 5 原子集团也是刚性移动不变的

$$\phi_{\alpha\beta}(0, 0) = - \sum_{i \neq 0} \phi_{\alpha\beta}(0, i), \quad (3)$$

代入 (2) 得

$$M' \ddot{u}_{0\alpha} = \sum_{i \neq 0} \phi_{\alpha\beta}(0, i) [u_{0\beta} - u_{i\beta}]. \quad (4)$$

解得一个三度简并模 $\omega^2 = \frac{4\alpha'}{M'}$ 。我们认为含填隙杂质的体系正是在此频率附近发生了共振。图 3 给出不同填隙杂质由上面谱图 (2) 定出的 ω_k 和 $\frac{4\alpha'}{M'}$ 的比较。

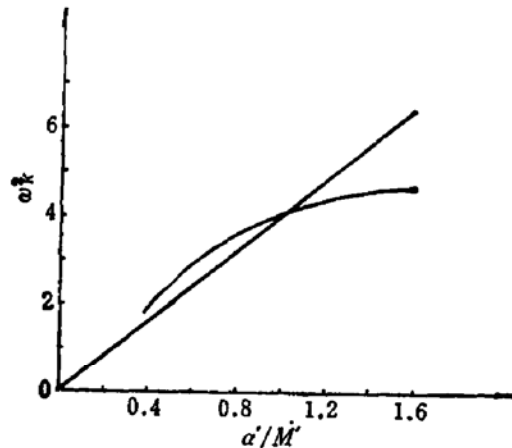


图 3 ω_k^2 和 $\frac{\alpha'}{M'}$ 关系直线为 $\omega^2 = \frac{4\alpha'}{M'}$

我们的 5 原子模型是基于填隙原子相对地保持自己独立振动特性这一考虑的。计算的定性正确和定量差异表明这一模型的基本合理性和不足。实际的情况当然是填隙原子的振动和主晶原子振动会发生耦合,从而影响了共振频率的值。

目前 Si 这一类材料的填隙杂质的研究还不很充分,尚无实验证明 Si 的自身填隙杂质是否存在。我们的工作提供了填隙杂质的一些信息。今后还将发表一些具体材料的替代杂质,填隙杂质和杂质对的工作,对已有的实验结果作出比较令人满意的解释。

参 考 文 献

- [1] E. Kauffer, P. Pêcheur and M. Gerl, *J. Phys.*, C, 9, 2319(1976).
 [2] M. Balkanski and W. Nazarewicz, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 671(1976).

[3] 吴式玉, 郑兆勃, 物理学报, **32**, 1(1983).

[4] M. Wagner, *Phys. Rev.*, **131**, 2520(1963).

Vibrational Spectra of the Interstitials in the Diamond Structure Semiconductors

Fu Ying and Xu Wenlan

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

Abstract

The vibrational spectra of the interstitials with local symmetry T_d in the diamond structure semiconductors are calculated by the Recursion method. The localized and resonance modes of the interstitials with various parameters are studied.