

红外晶格振动频率求和律与力常数

徐 文 兰

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室)

摘要——研究了闪锌矿结构晶格振动频率的平方和与力常数之间的关系。计算并分析了常见的 11 种金刚石和闪锌矿结构中化合物的力常数。

一、引 言

晶格振动频率求和律是个老问题^[1],但最近仍有人研究这一问题,并用于研究有关晶格振动的一些物理量^[2],其中相当一部分工作是对求和律进行修正和充实。本文简要地给出比较完整的求和律的推导过程,并推出闪锌矿结构的求和律的具体形式,研究了常见的 11 种金刚石和闪锌矿结构中的化合物的力常数。

二、晶格动力学简介

晶格上的原子处于不停的热运动,在简谐近似下有运动方程^[3]

$$|D_{\alpha\beta}(kk'|\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'}| = 0, \quad (1)$$

其中,动力学矩阵

$$D_{\alpha\beta}(kk'|\mathbf{q}) = (m_k m_{k'})^{-\frac{1}{2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}(0k, lk') \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{x}(0) - \mathbf{x}(l)]\}. \quad (2)$$

式(1)、(2)中 α, β 为直角坐标; k 和 k' 分别代表 0 和 l 原胞中的原子种类,在闪锌矿结构中 $k=1, 2$, m_k 为原子质量; \mathbf{q} 是振动波矢; $\mathbf{x}(l)$ 为第 l 个原胞的位置矢量; ω 为振动圆频率。 $\Phi_{\alpha\beta}(0k, lk')$ 称为力常数,是晶格振动问题中引入的一个唯象的量,它表示当第 l 个原胞中第 k' 个原子沿 β 方向移动一个单位距离,并且晶格中其它原子在平衡位置时,作用在第 0 个原胞中第 k 个原子在 α 方向上力的负值。原则上可以认为如果系统中诸原子间力常数已知,则其振动问题如色散关系、态密度等均可求得。

由对称性分析,在闪锌矿结构中,第一近邻是异种原子,力常数矩阵为^[4]

$$\Phi_{\alpha\beta}(0k, lk') = - \begin{vmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{vmatrix}. \quad (3a)$$

第二近邻是同种原子, 设阳离子 $k=1$, 阴离子 $k=2$, 则有

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}(01, l1) &= - \begin{vmatrix} C_1 & D_1 & E_1 \\ D_1 & C_1 & E_1 \\ -E_1 & -E_1 & F_1 \end{vmatrix} \\ \Phi_{\alpha\beta}(02, 02) &= \begin{vmatrix} C_2 & D_2 & E_2 \\ D_2 & C_2 & E_2 \\ -E_2 & -E_2 & F_2 \end{vmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (3b)$$

第三近邻又是异种原子, 有

$$\Phi_{\alpha\beta}(0k, 0k') = - \begin{vmatrix} G & H & I \\ H & G & I \\ I & I & J \end{vmatrix} \quad (3c)$$

第四近邻有

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}(01, l1) &= - \begin{vmatrix} K_1 & O & O \\ O & K_1 & O \\ O & O & L_1 \end{vmatrix} \\ \Phi(02, l2) &= - \begin{vmatrix} K_2 & O & O \\ O & K_2 & O \\ O & O & L_2 \end{vmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (3d)$$

在金刚石结构中 $C_1=C_2$, $D_1=D_2$, 等等。

三、振动频率平方和及力常数

定义 $B_2(\mathbf{q})$ 为振动频率平方和, 即

$$B_2(\mathbf{q}) = \sum_j \omega_j^2(\mathbf{q}), \quad (4)$$

这里 j 是对各声子分支求和, 在我们的情形中有 $j=1, 2, \dots, 6$ 。由动力学方程 (1) 可知, $B_2(\mathbf{q})$ 实际上就是动力学矩阵的本征值之和, 即该矩阵的阵迹, 因此有

$$B_2(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha k} D_{\alpha\alpha}(k|\mathbf{q}), \quad (5)$$

由式 (2) 可得

$$B_2(\mathbf{q}) = \sum_{k|\alpha} m_k^{-1} \Phi_{\alpha\alpha}(0k, lk) \exp(-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{x}(o) - \mathbf{x}(l)]). \quad (6)$$

在离子晶体中,

$$\Phi_{\alpha\alpha}(0k, lk) = \Phi_{\alpha\alpha}^s(0k, lk) + \Phi_{\alpha\alpha}^c(0k, lk), \quad (7)$$

这里 $\Phi_{\alpha\alpha}^s(0k, lk)$ 为短程作用力常数, $\Phi_{\alpha\alpha}^c(0k, lk)$ 为长程库仑作用力常数。由于静电势满足拉普拉斯方程, 可以证明库仑作用力常数矩阵是无迹的, 即

$$\sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha}^c(0k, lk) = 0. \quad (8)$$

这样, 式 (6) 中 $\Phi_{\alpha\alpha}(0k, lk)$ 可直接认为是短程作用力常数。如果仅考虑第一近邻, 则有

$$\begin{aligned} B_2(\mathbf{q}) &= \sum_{\alpha k} m_k^{-1} \Phi_{\alpha\alpha}(0k, 0k) = m_1^{-1} \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha}(01, 01) + m_2^{-1} \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha}(02, 02) \\ &= 12(m_1^{-1} + m_2^{-1})A, \end{aligned} \quad (9)$$

这里用到了平移不变性, 即

$$\Phi_{\alpha\alpha}(0k, 0k) = -\sum_{l=1}^4 \Phi_{\alpha\alpha}(0k, lk). \quad (10)$$

由式(9)可见, 在仅有长程库仑作用以及第一近邻短程作用时, $B_2(\mathbf{q})$ 是一个与波矢 \mathbf{q} 无关的常数, 这就是求和律的一种最原始的形式。

但在实际晶体中, $B_2(\mathbf{q})$ 与 \mathbf{q} 的大小和方向都有关, 这就说明了短程作用必然延伸到第一近邻以外。根据闪锌矿结构的特点, 下面推导出考虑到第四近邻短程作用时 $B_2(\mathbf{q})$ 在 \mathbf{q} 的三个高对称方向的公式。

为计算上的方便, 也由于方法的局限性, 我们假设诸力常数参数 $C_1=C_2=C$, $F_1=F_2=F$, 等等。根据平移不变性

$$\begin{aligned} R &\equiv \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha}(01, 01) = \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha}(02, 02) \\ &= 12A + 12(2C + F) + 12(2G + J) + 6(2K + L) \end{aligned} \quad (11)$$

(这里 \mathbf{q} 以 $a/2\pi$ 为单位, a 是晶格常数, $m = 2m_1m_2/(m_1+m_2)$), 在 Δ 方向, \mathbf{q} 为 $(\xi, 0, 0)$, 有

$$B_2(\mathbf{q}) = 2Rm^{-1} - 8m^{-1}(2C + F)(1 + 2\cos\xi\pi) - 4m^{-1}(2K + L)(2 + \cos 2\xi\pi); \quad (12a)$$

在 Σ 方向, \mathbf{q} 为 $(\xi, \xi, 0)$, 有

$$B_2(\mathbf{q}) = 2km^{-1} - 4m^{-1}(2C + F)(1 + \cos 2\xi\pi + 4\cos\xi\pi) - 4m^{-1}(2K + L)(1 + 2\cos 2\xi\pi); \quad (12b)$$

在 A 方向, \mathbf{q} 为 (ξ, ξ, ξ) , 则有

$$B_2(\mathbf{q}) = 2Rm^{-1} - 12m^{-1}(2C + F)(1 + \cos 2\xi\pi) - 12m^{-1}(2K + L)\cos 2\xi\pi. \quad (12c)$$

可见, $B_2(\mathbf{q})$ 确实与 \mathbf{q} 的大小、方向均有关。如果考虑更远的短程作用范围, $B_2(\mathbf{q})$ 的推导是类似的。但从式(12)可知, $B_2(\mathbf{q})$ 随 \mathbf{q} 的变化与异种原子间的力常数是无关的。换言之, 在仅有长程库仑作用和异种原子短程作用时, $B_2(\mathbf{q})$ 是一个与波矢 \mathbf{q} 无关的常数。

根据从实验得到的 $\omega(\mathbf{q})$ 可求得 $B_2(\mathbf{q})$ 的值, 从而反解出 A 、 $2C + F$ 、 $2G + J$... 等短程作用力常数。

四、计算结果和讨论

从实验往往可以得到多达 ~ 20 个 $B_2(\mathbf{q})$ 值, 因此在利用式(12)进行计算时, 需要运用最小二乘法。表 1 给出 11 种金刚石或闪锌矿结构材料的第一近邻、第二近邻力常数 A 和 $2C + F$ 的计算结果, 对于更远的近邻力常数, 由于实际运用意义不大, 本文没有给出计算, 也未给出所用实验数据的文献出处。

从计算结果可以得到如下结论:

1. 表 1 自上而下按离子性逐渐增大而排列, 从中可以明显地看到第一近邻力常数 A 随离子性增大而逐渐减小, 这种情形可能同两原子间交叠电子云的电荷分布状态有关。我们的计算结果揭示了这一力常数变化规律, 在其他理想晶格或非等电性杂质的掺杂晶格动力学计算中, 可根据这一规律考虑力常数的选取。例如, 在计算 Ge 中掺 Si 的红外局域模和准局域模时, 我们发现取 $A_{\text{Si}} = 5.3 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$ 、 $A_{\text{Ge}} = 4.9 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$ 时, 与实验符合颇好^[5]。

表1 11种物质的力常数

Table 1 The force constants of 11 kinds of materials.

材 料	$A(10^{11}\text{dyn cm}^{-1})$	$2C+F(10^{11}\text{dyn cm}^{-1})$	$(2C+F)/A$
Si	5.60	0.0037	0.00066
Ge	4.92	0.034	0.0069
α -Sn	3.44	0.065	0.019
GaSb	3.45	0.12	0.035
InSb	2.97	0.18	0.061
InP	3.82	0.45	0.12
ZnTe	2.28	0.17	0.075
ZnS	3.04	0.64	0.21
HgTe	1.98	0.32	0.16
CdTe	1.97	0.20	0.10
CuCl	1.33	0.37	0.28

2. 就金刚石结构的元素半导体而言, 我们看到, 随着原子量的增加, 同是共价性的晶体力常数是减小的。因此, 理论上尽管可以预言当掺杂原子的力常数足够大时, 重杂质原子也可诱发带外高频局域模^[5], 但在实验上迄今没有发现这一现象。本文的计算结果说明了重杂质力常数往往比主晶原子的要小。

3. 从 $(2C+F)/A$ 可以看出, 实际晶体第二近邻力常数都比第一近邻力常数小得多, 尤其对于 Si、Ge、 α -Sn、InSb、GaSb、ZnTe 等 IV 族或 III-V 族材料, 因此, 对这类材料作晶格动力学计算时, 仅考虑到第一近邻就足够了, 前人已做过的不少计算都是仅考虑到第一近邻的^[6]。而对于离子性较强的晶体, 不仅有长程库仑作用的问题, 短程力往往也延伸得比较远, 这当然大大增加了计算工作的难度。

4. 用本方法确定力常数是简便且准确的, 该方法的不足之处在于它仅能确定力常数矩阵的阵迹, 如 $2C+F$ 等, 对于非对角力常数只能通过色散关系调节谱图的其它细节获得。

5. 观察实验振动频率平方和随 q 的变化规律, 可以发现, 它们虽然基本上遵循式(12), 然而还是有起伏的。将式(12)推广考虑到更多的近邻, 在很多场合下仍然无助于解释这些起伏, 这说明了力常数这种唯象模型的局限性, 但这已超出了本文的讨论范围。

参 考 文 献

- [1] Blackman M., Proc. Roy. Soc., **A181**(1942), 58.
- [2] Frei V. Mandula M. and Slanina F., Czech. J. Phys., **B35**(1985), 95.
- [3] Maradudin A. A. et al., Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Solid State Physics, 2nd Ed. Supp., **3**(1971).
- [4] Herman F., J. Phys. Chem. Solids., **8**(1959), 405.
- [5] 徐文兰、傅英、郑兆勃, 半导体学报, 待发表。
- [6] Vandevyver M. and Talwar D. N., Phys. Rev., **B21**(1980), 3405.

FREQUENCY SUM RULE OF INFRARED LATTICE VIBRATION AND FORCE CONSTANTS

XU WENLAN

(Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The relation between the sum of the squared frequency of lattice vibration and the force constants in the zincblende structure is studied. The force constants of 11 kinds of common compounds with diamond and zincblende structures are calculated and analysed.