

# $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶体红外吸收系数的计算

曾怀忍 王福恒

(航空航天部二院二〇七所, 北京 100854)

引进偶极矩的格林函数建立了计算晶体辐射吸收系数的理论模型, 并用 Recursion 方法求解晶体偶极矩的格林函数, 对  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体的红外吸收系数作了理论计算, 结果表明  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体在红外波段  $7\sim 30\ \mu\text{m}$  之间有选择吸收, 与已有报道一致。

关键词:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体, 格林函数, 红外吸收系数。

## 1 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶体吸收系数的计算原理

本文以具有良好性能和广泛用途的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体为研究对象, 通过求解电偶极矩的格林函数, 计算了它的红外吸收系数。

$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体的每个晶胞含有两个  $\text{Si}_3\text{N}_4$  结构单元, 共 14 个原子, 是斜六方晶系, 属  $p63/m$  对称群, 晶胞参数为<sup>[1]</sup>  $|a| = 7.606 \times 10^{-4}\ \mu\text{m}$ ,  $|c| = 2.911 \times 10^{-4}\ \mu\text{m}$ , 其结构如图 1 所示。

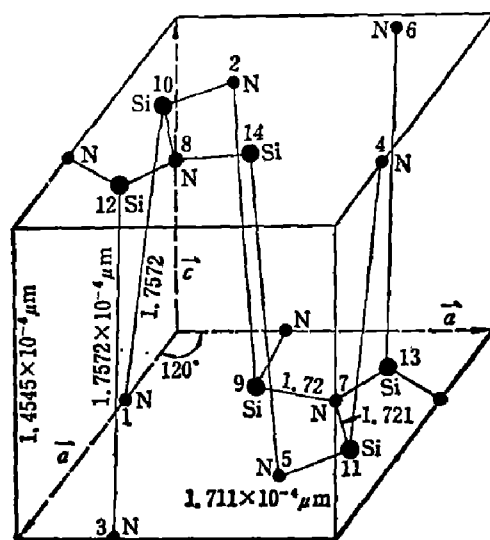


图1  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体结构图

Fig. 1 The structure of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystal

晶体中原子振动产生了电偶极矩, 电偶极矩与红外光场相互作用, 引起了红外吸收. 吸收系数可以用复介电常数  $\chi$  表述为<sup>[2]</sup>

$$\alpha(\omega) = (4\pi\omega/n_1^2) \cdot \text{Im}\chi(\omega), \quad (1)$$

式中  $n_1$  为折射率,  $\chi(\omega)$  是  $\chi(t)$  的傅立叶变换, 并有

$$\chi(t) = (1/\hbar V) \langle M(t), M(0) \rangle, \quad (2)$$

式中  $V$  为晶体的体积,  $M$  为电偶极矩,  $\langle \rangle$  表示格林函数. 由式(1), (2)可知, 通过求偶极矩的格林函数, 就可以方便地求出吸收系数.

## 2 电偶极矩方程的建立及格林函数的求解

在  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体中, Si 原子的  $sp^3$  杂化轨道与 N 原子的 3 个 p 轨道以共价键结合, 每个 N 原子以共价键与 3 个 Si 原子结合, 如图 2 所示. 考虑到整个晶体的电中性及电子成键时的合理分布, 可以假设每个 N 原子所带的有效电荷为  $-q$ , 而 Si 原子为  $\frac{4}{3}q$ .

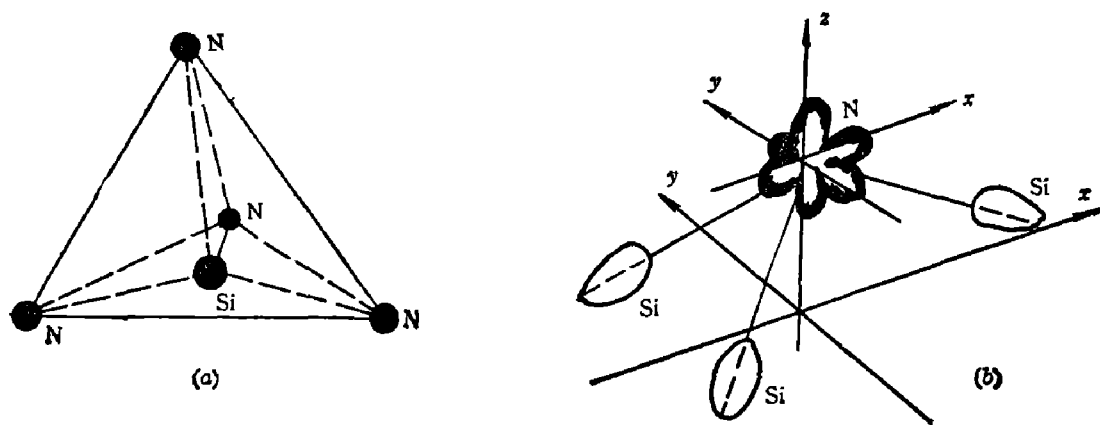


图 2 (a) $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  中  $\text{SiN}_4$  单元结构图, (b) $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  中  $\text{Si}_{3/4}\text{N}$  单元结构图

Fig. 2 (a) The structure of  $\text{SiN}_4$  bonding unit in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , (b) The structure of  $\text{Si}_{3/4}\text{N}$  bonding unit in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

设  $n_i$  为晶胞中第  $i$  个原子位移产生的偶极矩, 则有

$$n_i = q_i r_i = q_i (r_{i0} + u_i) = n_{i0} + n'_i, \quad (3)$$

式中  $r_{i0}$  为原子处于平衡位置时的位矢,  $u_i$  为原子偏离平衡位置的位移,  $q_i$  为  $i$  原子的有效电荷. 把晶体的哈密顿写成原子间相互作用势  $V$  与总动能  $T$  之和为<sup>[8]</sup>

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} m_i \dot{u}_{i\alpha}^2 + V_0(r_{10}, r_{20}, \dots, r_{n0}) + \sum_{i\alpha j\beta} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \cdot u_{i\alpha} u_{j\beta}, \quad (4)$$

式中  $m_i$  为  $i$  原子的质量,  $u_{i\alpha}$  为  $i$  原子位移的  $\alpha$  分量. 晶格振动方程为

$$m_i \ddot{u}_{i\alpha} = - \sum_{j\beta} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \cdot u_{j\beta}, \quad (5)$$

把电荷引入式(5)可得偶极矩的振动方程为

$$\frac{m_i}{q_i^2} \ddot{n}_{i\alpha} = - \sum_{j\beta} \frac{\partial^2 V}{\partial n_{i\alpha} \partial n_{j\beta}} \cdot n'_{j\beta} \quad (6)$$

设  $n'_{i\alpha}$  的解为  $n''_{i\alpha} \exp(-i\omega t)$ , 则有

$$\sum_{j\beta} D'_{ij} n''_{j\beta} - \omega^2 n''_{i\alpha} = 0, \quad (7)$$

其中

$$D'_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \cdot \frac{q_i}{q_j} \cdot \frac{1}{m_i}.$$

式(7)同晶格振动方程形式上一致, 因而我们完全可以采用类似求晶格振动态密度的 Recursion 方法<sup>[4]</sup>, 先求解偶极矩振动的格林函数  $\chi(\omega)$ , 再求解吸收系数. 采用文献[4~6]的原子分层方法与格林函数截断方法可求得  $\chi(\omega)$ .

### 3 计算结果与分析

晶体中的相互作用势是一个难题, 到目前为止, 大多数工作都采用近似方法处理. 本文对于  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶体中任意两原子间的相互作用势采用膺高斯势来描述<sup>[7]</sup>, 即

$$V(r) = -D_e \left[ 1 + \beta \left( 1 - \frac{r_e^2}{r^2} \right) \right] \cdot \exp \left[ \beta \left( 1 - \frac{r_e^2}{r^2} \right) \right], \quad (8)$$

表 1 膺高斯势参数表

Table 1 Parameters of Gaussian pseudo-potential

|       | $D_e$ (eV) | $\beta$ | $r_e$ (10 <sup>-10</sup> m) |
|-------|------------|---------|-----------------------------|
| Si—Si | 3.242      | 1.8296  | 2.6531                      |
| Si—N  | 5.701      | 1.70068 | 1.5718                      |
| N—N   | 9.905      | 1.61925 | 1.904                       |

表 2 原子的分层编号(以 N<sub>1</sub> 为中心原子)

Table 2 Configuration of shells and labels of atoms (N<sub>1</sub> labeled as site 1)

| 层序号       | 1 | 2   | 3    | 4     | 5     | 6      | 7       |
|-----------|---|-----|------|-------|-------|--------|---------|
| 原子数 $N_r$ | 1 | 3   | 9    | 15    | 35    | 43     | 83      |
| 编号        | 1 | 2~4 | 5~13 | 14~28 | 29~63 | 64~106 | 107~189 |

表 3 原子的分层编号(以 Si 为中心原子)

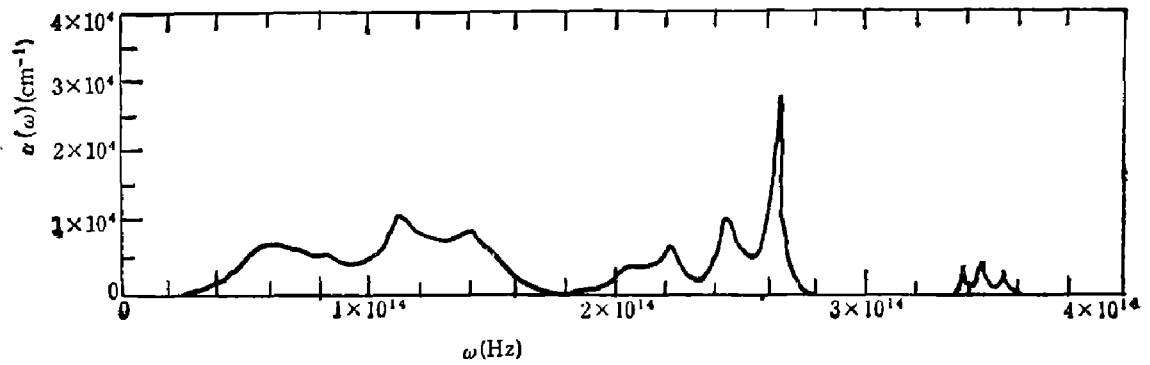
Table 3 Configuration of shells and labels of atoms(Si labeled as site 1)

| 层序号       | 1 | 2  | 3   | 4   | 5   | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12    | 13    |
|-----------|---|----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| 原子数 $N_r$ | 1 | 4  | 8   | 21  | 28  | 57   | 62   | 111  | 108  | 181  | 168  | 270   | 242   |
| 编号        | 1 | 2  | 6   | 14  | 35  | 63   | 120  | 18   | 294  | 401  | 582  | 750   | 1020  |
|           |   | ~5 | ~13 | ~34 | ~62 | ~119 | ~181 | ~293 | ~400 | ~581 | ~749 | ~1019 | ~1261 |

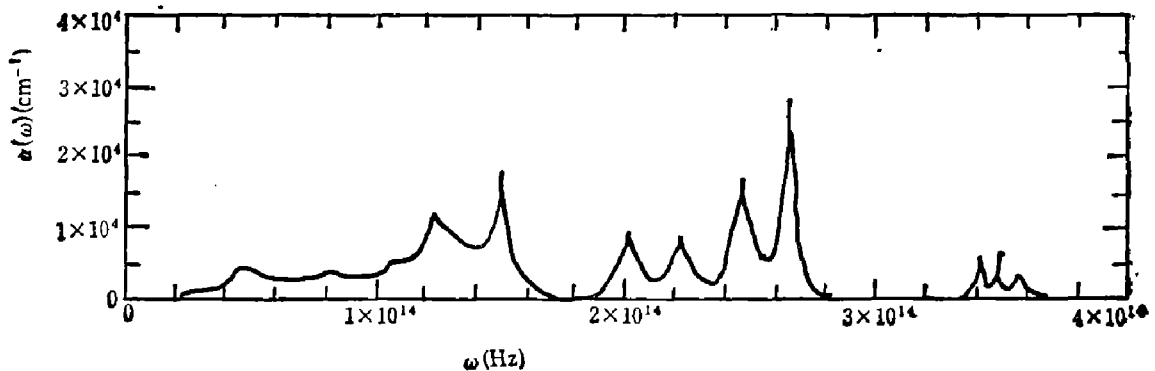
其中各参数的选取如表 1<sup>[8]</sup>. 以 N 为 1 号中心原子, 分层编号如表 2. 以 Si 为 1 号中心原子, 分层编号如表 3.

根据以上的原子编号, 就可以把偶极矩阵写成三对角分块的形式, 然后按 Recursion 方法求出局部格林函数, 进而求出吸收系数.

在  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体中, 应分别以每个元胞含有的 14 个原子为中心, 逐个求出各自的局部格林函数. 根据  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体属 P63/m 对称群, 因而对晶胞中 14 个不同标号原子存在着位置对应, 即  $N_1-N_2$ ,  $N_3-N_4$ ,  $N_5-N_6$ ,  $N_7-N_8$ ,  $\text{Si}_9-\text{Si}_{10}$ ,  $\text{Si}_{11}-\text{Si}_{12}$ ,  $\text{Si}_{13}-\text{Si}_{14}$ . 对这些对应原子, 如果将晶体绕  $z$  轴旋转  $60^\circ$ , 再沿  $z$  轴滑移  $1/2$  周期, 则单号原子会重叠到双号原子原来的位置上. 所以求局部格林函数时, 我们只需计算晶胞中的单号原子或双号原子, 并分别以这 7 个原子为中心, 按前面所讲的方法进行分层编号. 在每一种分层情况下, 在写 H 矩阵元时, 依次按每个原子的  $x, y, z; y, x, z; z, x, y$  顺序写出三对角分块矩阵, 所求出的三个局部格林函数就分别是 1 号中心原子在  $x, y$  和  $z$  方位的局部格林函数. 用这种方法算得吸收系数如图 3(a), (b) 所示. 从图中可以看出, 吸收系数为  $1 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{14} \text{ Hz}$  波段, 即  $7 \sim 30 \mu\text{m}$  范围, 它表明在  $7 \sim 30 \mu\text{m}$  之间有选择吸收, 这与已有的文献报道一致<sup>[9]</sup>.



(a)



(b)

图 3 (a)  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的红外吸收系数(取 8 层) (b)  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的红外吸收系数(取 9 层)

Fig. 3 (a) Infrared absorption coefficient of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (8 shells), (b) Infrared absorption coefficient of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (9 shells)

## 参 考 文 献

- 1 Borgen D. *Acta Chem. Scand.*, 1961; **15**(8): 1789
- 2 Bendow Bernard, Lipson Herbert G. *Phys. Rev. B*, 1977; **16**(6): 2635
- 3 J·卡拉威著,王以铭译. 固体量子理论(上册). 北京: 科学出版社, 1984: 20
- 4 吴式玉, 郑兆勃. 物理学报, 1983; **32**(1): 43
- 5 郑兆勃. 非晶固态材料引论. 北京: 科学出版社, 1987: 219
- 6 Sinai J J, Wu S Y. *Phys. Rev.*, 1983; **28**: 4261
- 7 朱正和. 原子与分子物理学报, 1982; **6**(2): 1041
- 8 Sage M L. *Chem. Phys. Rev.*, 1984; **87**: 431
- 9 Taft E A. *J. Electrochem Soc.*, 1971; **118**: 1341

CALCULATION OF INFRARED ABSORPTION  
COEFFICIENT IN  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> CRYSTAL

ZENG HUAI REN, WAN FU HENG

*(Institute 207, The second Academy, Ministry of Airspace and Aerospace, Beijing 100854, China)*

By using the recursion method, the Green function of electric dipole moment in  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crystal is calculated based on the theoretical model established in this paper, and the infrared absorption coefficient is obtained. The calculated result is in agreement with the preceding experiments, that is, selective absorptions in  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exist in the spectral range from 7 to 30  $\mu$ m.

**Key words:**  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crystal, Green function, infrared absorption coefficient.