

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 和 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶的长波长光学声子谱

汪兆平 韩和相 赵学恕 李国华 涂相征

(中国科学院半导体研究所)

1984年12月22日收到

本文报道 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 和 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 混合晶体系统的拉曼光谱的测量结果。证实两种材料都呈现典型的“双模”行为。从拉曼光谱的测量结果得到了长波长光学声子模频随组分的变化关系。在修正的等位移模型的基础上,提出一种简化模型:忽略次邻力的作用,仅考虑近邻力和极化场的作用,并假设近邻力常数随组分线性变化。没有任何调节参数,计算了长波长光学声子模频的组分关系。计算结果和实验符合较好。

一、引言

$\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ 型 III-V 族化合物半导体混合晶体的长波长光学声子谱已经从理论上和实验上广泛地研究了。大部分这类材料具有所谓“双模”行为。即同时出现两类光学声子模,其频率分别接近于组成混晶的两纯晶材料的光学声子模的频率;而模的强度随着纯晶材料所占组分的增加而增强。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 和 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 都是具有双模行为的混晶材料。许多工作^[1-6]报道了这两种混晶系统的长波长光学声子谱。但对于 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 系统的研究主要对于富 GaAs ($x \leq 0.5$) 的材料分析。而对于 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 系统的研究,或许由于 GaAs 和 GaP 晶格常数相差较大,晶格匹配不好,不易得到良好质量的单晶材料。无序激活的区域边界的声子模也同时出现,以致于对模式的分析需要进一步的探讨。

理论上,提出了多种模型来解释混晶系统的双模行为。其中,最成功的一种模型可能算是 Chen 等^[4]提出的等位移模型(REI 模型)。他们假设同种原子以相等的振幅和相同的位相振动,B 和 C 原子是按组分 x 值统计平均分布的。从原子的运动方程出发,得到了长波长光学声子模频随组分的变化关系。黄昆^[7]早就指出,在离子晶体中,光学支的振动必须考虑离子极化场,由此得到众所周知的黄昆方程。根据这一方程和具体的模型^[7,8],Chang 等提出了修正的等位移模型(MREI 模型)^[5],把极化场引入等位移模型。Lucovsky 等^[9]考虑到近邻,次邻三个力常数应有不同的组分关系。最近,吴汲安^[10]从近邻离子间反幂型排斥势假定来估算两个近邻力常数的组分关系,在考虑到三个力常数有不同的组分关系的情况下,不用任何可调参数计算了混晶长波长光学声子模频随组分的变化关系。

实验上研究混晶材料的长波长光学声子谱主要用红外反射谱和拉曼光谱两种方法。前者虽然能给出更多的信息,但从测量到的红外光谱分析模频时,一定程度上依赖于具体

的分析方法并且要使用调节参数, 而拉曼光谱直接给出长波长光学声子模的频率, 带宽和相对强度的变化. 我们测量了不同组分的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 和 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 材料的拉曼光谱. 对于 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, 我们补充了富 AlAs 的样品的测量结果, 并对两种混晶的模式分析作了进一步的探讨. 在修正的等位移模型的基础上, 提出一种简化模型. 仅考虑近邻力和极化场的作用, 并假设两个近邻力常数各自随组分线性变化, 计算了长波长光学声子模的频率关系. 计算结果与实验符合较好.

二、实验和结果

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 样品是用液相外延方法生长在晶向(100)的 GaAs 衬底上的^[11]. $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 样品是用汽相外延方法生长的, 对于富 GaAs 的样品使用 GaAs 衬底, 富 GaP 的样品则用 GaP 衬底. 衬底为(100)晶向. 少数样品为多晶. 两种样品都未故意掺杂. 混晶组分用电子探针方法测定.

拉曼光谱用 JY-T800 型激光拉曼光谱仪在室温下测量. 采用背散射配置和 Ar 离子激光器的 4880 Å 线. 对个别的高 x 值, 外延层厚度又较薄的样品, 使用 Ar 离子激光器的 4579 Å 线. 照射在样品上的激光功率大约 50—200 mW. 采用柱面聚焦透镜, 即使在 400mW 的激光功率下, 也未观察到激光辐照所引起的拉曼峰的频移. 因此, 在 200 mW 以下的功率下, 确保没有样品的局部加热效应. 测量拉曼光谱的详情已在别处发表^[12].

图 1 是 5 块不同组分的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 混晶样品的拉曼光谱. 图中每条曲线都包含类 GaAs 和类 AlAs 两支光学声子模, 呈现典型的双模行为. 对于(100)晶向的闪锌矿结构的材料, LO 模是拉曼活性的, TO 模是禁戒的. 在图 1 中, 弱的 TO 峰的出现, 可能是晶向的微小偏离和混晶无序引起动量选择定则弛豫的缘故. 从图 1 可见, 随着 AlAs 组分增加

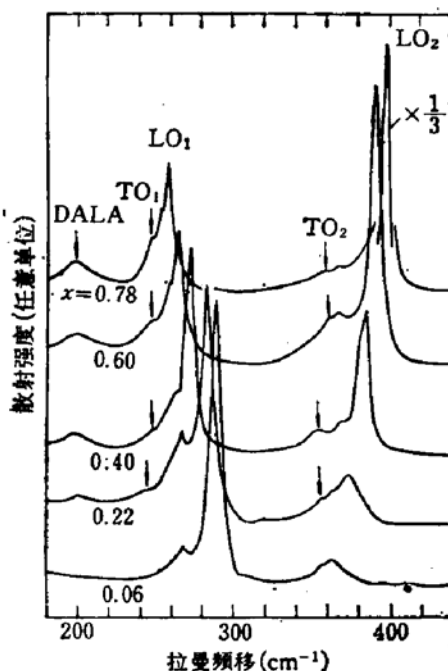


图 1 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 混晶系统的拉曼光谱

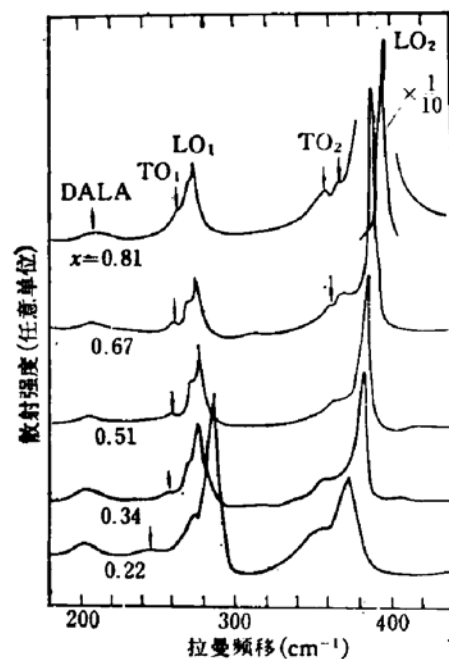


图 2 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶系统的拉曼光谱

(x 值增大), 类 GaAs 的 TO 模相对 LO 模的相对强度明显增强. 同样, 类 AlAs 的 TO 模的相对强度随着 GaAs 组分的增加(x 值减小)而明显加强. 这一现象似乎说明了混晶无序引起动量选择定则的弛豫. 从图 1 还看到, 除了 $x = 0.06$ 的样品外, 在 198 cm^{-1} 附近都观察到一个宽而弱的峰, 其强度似乎随着 AlAs 组分的增加而有所增强. Kawamura 等^[13]识别这个峰为无序激活的纵声学声子模 (DALA). 对于 $x = 0.06$ 的样品, 混晶无序的影响很小, 未观察到无序激活的纵声学声子模.

几块不同组分的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶样品的拉曼光谱示于图 2 中. 双模结构包含类 GaAs 和类 GaP 两支光学声子峰. 从图 2 同样看到, 类 GaAs 的 TO 模相对 LO 模的相对强度随着 GaP 组分的增加而增强. 类 GaP 的 TO 模的相对强度随着 GaAs 组分的增加而增强. 此外, 在 206 cm^{-1} 附近出现的一个宽而弱的峰, 我们识别它是无序激活的纵声学声子模 (DALA).

三、模型分析

Genzel 等^[14]指出, REI 模型的缺点在于使用了调节参数. 为了拟合实验数据, 导致某些参数不可靠. 例如, 次邻力常数一般偏大, 有些情况下, 甚至比近邻力常数还要大. Barker 等^[15]指出, 在壳层模型中, 次邻力常数是负值, 而在 REI 模型中, 为了拟合实验数据, 次邻力常数通常都是正值. 这样就失去其物理意义, 仅仅起有效参数的作用. 我们以为, 次邻力常数应该远小于近邻力常数. 为了回避上述的次邻力常数所引起的混乱, 作为近似, 忽略次邻力常数, 只考虑近邻力和极化场的作用, 则 $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ 型混合晶体(假设 $m_C < m_B$) 的运动方程可以写为:

$$\left. \begin{aligned} m_A \ddot{u}_A &= -(1-x)F_{AB}(x)(u_A - u_B) - xF_{AC}(x)(u_A - u_C) + [(1-x)e_{AB} + xe_{AC}]E_{\text{eff}}; \\ m_B \ddot{u}_B &= -F_{AB}(x)(u_B - u_A) - e_{AB}E_{\text{eff}}; \\ m_C \ddot{u}_C &= -F_{AC}(x)(u_C - u_A) - e_{AC}E_{\text{eff}}; \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其中 m_A, u_A, m_B, u_B 和 m_C, u_C 分别是原子 A, B 和 C 的质量和对平衡位置的位移, e_{AB} 和 e_{AC} 是纯晶 AB 和 AC 的 Sziget 有效电荷, $F_{AB}(x)$ 和 $F_{AC}(x)$ 是近邻力常数, E_{eff} 是有效电场, 从参考文献[10, 16],

$$\left. \begin{aligned} \text{对 TO 模式, } E_{\text{eff}} &= \frac{4\pi \epsilon(x) + 2}{3} \frac{(1-x)e_{AB}(u_A - u_B) + xe_{AC}(u_A - u_C)}{Q(x)}; \\ \text{对 LO 模式, } E_{\text{eff}} &= -\frac{8\pi \epsilon(x) + 2}{3} \frac{(1-x)e_{AB}(u_A - u_B) + xe_{AC}(u_A - u_C)}{3\epsilon(x)Q(x)}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

其中 $Q(x)$ 和 $\epsilon(x)$ 是混晶 $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ 的原胞体积和高频介电常数, 由下式给出:

$$Q(x) = (1-x)Q_{AB} + xQ_{AC}, \quad (3)$$

$$\frac{\epsilon(x) - 1}{\epsilon(x) + 2} = (1-x) \frac{\epsilon_{AB} - 1}{\epsilon_{AB} + 2} \frac{Q_{AB}}{Q(x)} + x \frac{\epsilon_{AC} - 1}{\epsilon_{AC} + 2} \frac{Q_{AC}}{Q(x)}. \quad (4)$$

其中 Q_{AB}, ϵ_{AB} 和 Q_{AC}, ϵ_{AC} 分别是纯晶 AB 和 AC 的原胞体积和高频介电常数. 将(2)式代入(1)式, 并令 $W_{AB} = u_A - u_B$ 和 $W_{AC} = u_A - u_C$, 则可得到

$$\begin{aligned}\ddot{W}_{AB} &= -k_1 W_{AB} - k_{12} W_{AC}, \\ \ddot{W}_{AC} &= -k_2 W_{AC} - k_{21} W_{AB}.\end{aligned}\quad (5)$$

其本征频率 ω 由下式决定:

$$\begin{vmatrix} -\omega^2 + k_1 & k_{12} \\ k_{21} & -\omega^2 + k_2 \end{vmatrix} = 0, \quad (6)$$

则

$$\omega^2 = \frac{k_1 + k_2}{2} \pm \left[\left(\frac{k_1 - k_2}{2} \right)^2 + k_{12} k_{21} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

对 TO 模式:

$$\begin{aligned}k_1 &= (1-x) \frac{F_{AB}(x)}{m_A} + \frac{F_{AB}(x)}{m_B} - \frac{4\pi\epsilon(x)}{3} + \frac{2(1-x)e_{AB}}{Q(x)} \left[\frac{(1-x)e_{AB} + xe_{AC}}{m_A} + \frac{e_{AB}}{m_B} \right], \\ k_2 &= x \frac{F_{AC}(x)}{m_A} + \frac{F_{AC}(x)}{m_C} - \frac{4\pi\epsilon(x)}{3} + \frac{2xe_{AC}}{Q(x)} \left[\frac{(1-x)e_{AB} + xe_{AC}}{m_A} + \frac{e_{AC}}{m_C} \right], \\ k_{12} &= x \frac{F_{AC}(x)}{m_A} - \frac{4\pi\epsilon(x)}{3} + \frac{2xe_{AC}}{Q(x)} \left[\frac{(1-x)e_{AB} + xe_{AC}}{m_A} + \frac{e_{AB}}{m_B} \right], \\ k_{21} &= (1-x) \frac{F_{AB}(x)}{m_A} - \frac{4\pi\epsilon(x)}{3} + \frac{2(1-x)e_{AB}}{Q(x)} \left[\frac{(1-x)e_{AB} + xe_{AC}}{m_A} + \frac{e_{AC}}{m_C} \right],\end{aligned}\quad (8)$$

对 LO 模式:

$$\begin{aligned}k_1 &= (1-x) \frac{F_{AB}(x)}{m_A} + \frac{F_{AB}(x)}{m_B} + \frac{8\pi\epsilon(x)}{3} + \frac{2(1-x)e_{AB}}{3\epsilon(x)Q(x)} \left[\frac{(1-x)e_{AB} + xe_{AC}}{m_A} + \frac{e_{AB}}{m_B} \right], \\ k_2 &= x \frac{F_{AC}(x)}{m_A} + \frac{F_{AC}(x)}{m_C} + \frac{8\pi\epsilon(x)}{3} + \frac{2xe_{AC}}{3\epsilon(x)Q(x)} \left[\frac{(1-x)e_{AB} + xe_{AC}}{m_A} + \frac{e_{AC}}{m_C} \right], \\ k_{12} &= x \frac{F_{AC}(x)}{m_A} + \frac{8\pi\epsilon(x)}{3} + \frac{2xe_{AC}}{3\epsilon(x)Q(x)} \left[\frac{(1-x)e_{AB} + xe_{AC}}{m_A} + \frac{e_{AB}}{m_A} \right], \\ k_{21} &= (1-x) \frac{F_{AB}(x)}{m_A} + \frac{8\pi\epsilon(x)}{3} + \frac{2(1-x)e_{AB}}{3\epsilon(x)Q(x)} \left[\frac{(1-x)e_{AB} + xe_{AC}}{m_A} + \frac{e_{AC}}{m_C} \right],\end{aligned}\quad (9)$$

在 $x=0$ 和 $x=1$ 的边界条件下, 上述方程仍应满足, 由此得到下列边界条件:

$$\begin{aligned}\omega_{AB,TO}^2 &= \frac{F_{AB}(0)}{\mu_{AB}} - \frac{4\pi\epsilon_{AB} + 2}{3} \frac{e_{AB}^2}{\mu_{AB}Q_{AB}} \\ \omega_{AB,LO}^2 &= \frac{F_{AB}(0)}{\mu_{AB}} + \frac{8\pi\epsilon_{AB} + 2}{3} \frac{e_{AB}^2}{\mu_{AB}Q_{AB}} \\ \omega_{100}^2 &= \frac{F_{AC}(0)}{m_C} \\ \omega_{AC,TO}^2 &= \frac{F_{AC}(1)}{\mu_{AC}} - \frac{4\pi\epsilon_{AC} + 2}{3} \frac{e_{AC}^2}{\mu_{AC}Q_{AC}} \\ \omega_{AC,LO}^2 &= \frac{F_{AC}(1)}{\mu_{AC}} + \frac{8\pi\epsilon_{AC} + 2}{3} \frac{e_{AC}^2}{\mu_{AC}Q_{AC}} \\ \omega_{\text{asp}}^2 &= \frac{F_{AB}(1)}{m_B}\end{aligned}\quad (10)$$

其中 μ_{AB} 和 μ_{AC} 分别是纯晶 AB 和 AC 的折合质量。如果假设近邻力常数随组分 x 线性变化,即

$$\begin{aligned} F_{AB}(x) &= F_{AB}(0)(1 + \theta_{AB}x) \\ F_{AC}(x) &= F_{AC}(0)(1 + \theta_{AC}x) \end{aligned} \quad (11)$$

则从公式(10)和(11),即可由光谱测量得到的纯晶的横光学声子模的频率 $\omega_{AB,TO}$ 和 $\omega_{AC,TO}$, 纵光学声子模的频率 $\omega_{AB,LO}$ 和 $\omega_{AC,LO}$, 局域模频率 ω_{loc} 和隙模频率 ω_{gap} 定出 $F_{AB}(0)$, $F_{AC}(0)$, θ_{AB} , θ_{AC} , e_{AB} 和 e_{AC} 六个参量,从而由公式(7),(8)和(9),不用任何可调参数计算混晶的长波长光学声子模频率随组分的变化关系。

四、分析和讨论

图3和图4分别表示 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 和 $GaAs_{1-x}P_x$ 混晶系统的长波长光学声子模的频率的组分关系曲线。图中实线是理论曲线,是按照第三节中的模型计算的,计算中所使用的参数如表1所示。从图3和图4看到,理论计算和实验结果符合较好。但对中间组分值平均偏离较大,这可能是忽略次邻力和假设近邻力常数随组分线性变化的近似所造成的。Genzel等^[14]也曾在 REI 模型的基础上,忽略次邻力,仅考虑近邻力和极化场的作用,不用任何可调参数,计算了一系列混晶系统的长波长光学声子谱的组分关系,并对混晶系统进行了新的分类。但是他们的模型中也忽略了近邻力常数和其它一些参数,如有效电荷,极化场等的组分关系,由于模型过于简化,计算结果与实验比较偏离太大。

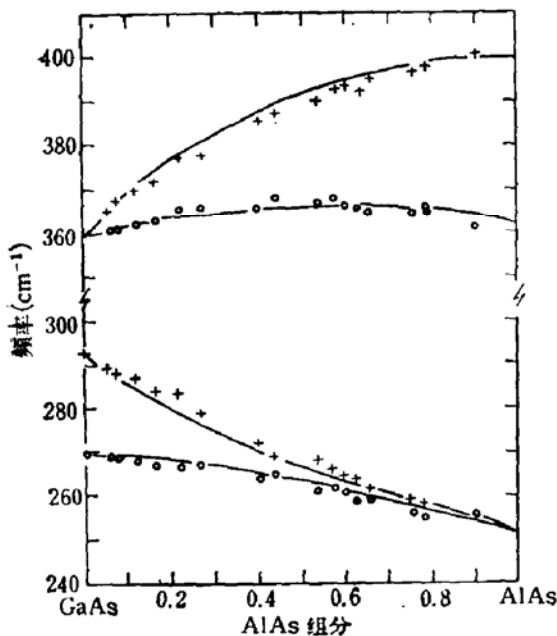


图3 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 混合晶体的长波长光学声子模频率的组分关系

+ 实验值, LO 模
○ 实验值, TO 模
— 理论曲线

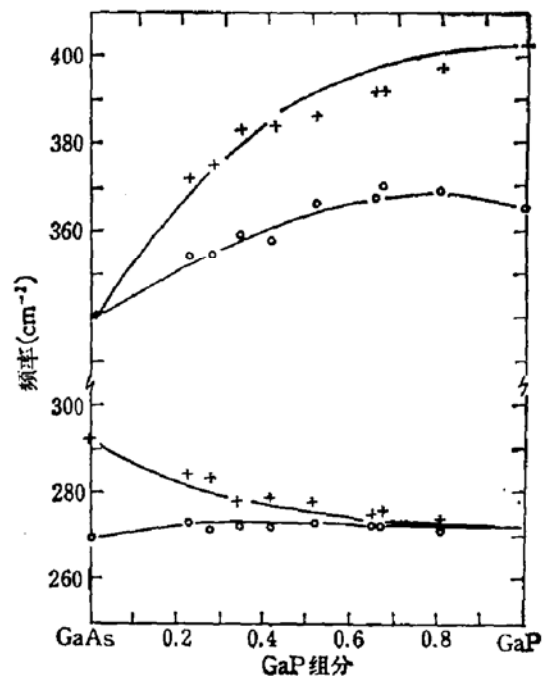


图4 $GaAs_{1-x}P_x$ 混合晶体的长波长光学声子模频率的组分关系

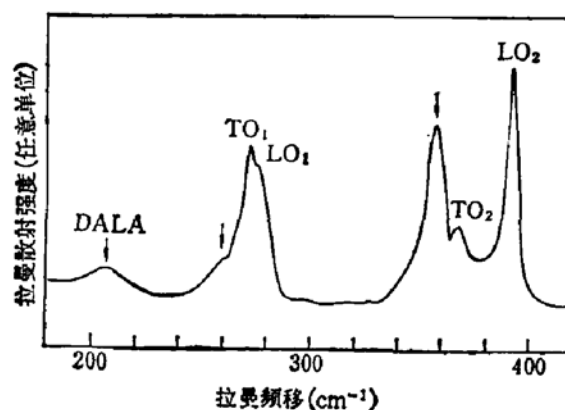
+ 实验值, LO 模
○ 实验值, TO 模
— 理论曲线

从图 1 看到,在有些样品中,在类 GaAs 的 TO 模的低频移侧,在 $245-250\text{ cm}^{-1}$ 附近,有一肩峰结构。Kawamura 等^[13] 识别这一结构为 Ga 原子在 AlAs 晶格中的声学局域模(AL)。我们的测量结果表明,在类 AlAs 的 TO 模的低频移侧,有些样品中,在 $356-362\text{ cm}^{-1}$ 附近,也有一个弱峰。这两个结构仅在一部分样品中观察到(在图 1 中用箭号指出),它们的出现以及它们的模频和强度与 x 值之间不存在有规律的关系,可能和混晶晶体质量有关。我们推断,这两个结构也许是无序激活的区域边界的光学声子模,它们的识别有待进一步研究。

表 1 模频计算中所使用的参数值

	$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}^{[1,2]}$		$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x^{[2]}$	
	GaAs	AlAs	GaAs	GaP
$\omega_{\text{TO}}(\text{cm}^{-1})$	269	362	269	365
$\omega_{\text{LO}}(\text{cm}^{-1})$	292	400	292	402
$\omega_{\text{loc}}, \omega_{\text{gap}}(\text{cm}^{-1})$	359	252	339	272
$\epsilon_{\text{AB}}/\epsilon, \epsilon_{\text{AC}}/\epsilon$	0.508	0.606	0.508	0.590
$\theta_{\text{AB}}, \theta_{\text{AC}}$	0.468	-0.119	0.838	-0.059
$F_{\text{AB}}(0), F_{\text{AC}}(1)(\text{kg/s}^2)$	177.65	180.52	177.65	197.30

在 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 混合晶体中也有上述类似的情况。如图 2 中箭号所指示的,在 260 和 360 cm^{-1} ,各有一弱结构。在少数样品中,这些弱结构变得很强,如图 5 所示。Kim 等^[2]说明,他们在 $x = 0.20$ 和 $x = 0.36$ 的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 样品中观察到弱结构。我们的拉曼光谱的测量结果,还不足以说明这些弱结构和 x 值之间的关系。在少数多晶样品中,还观察到一些新的结构。我们目前只能估计,它们和无序激活的区域边界的光学声子模可能有关。它们的识别有待进一步分析。

图 5 $\text{GaAs}_{0.3}\text{P}_{0.7}$ 混合晶体的拉曼光谱。其中呈现一些强的结构

我们感谢吴汲安同志的有益的讨论。感谢郑国宪同志帮助测量混晶样品的组分。

参 考 文 献

- [1] M. Illegems and G. L. Pearson, *Phys. Rev.*, B1, 1576 (1970).
- [2] D. K. Kim and W. G. Spitzer, *J. Appl. Phys.*, 50, 4362 (1979).

- [3] A. W. Verleur and A. S. Barker, Jr., *Phys. Rev.*, **149**, 715 (1966).
- [4] Y. S. Chen, W. Shockley and G. L. Pearson, *Phys. Rev.*, **151**, 648 (1966).
- [5] I. F. Chang and S. S. Mitra, *Phys. Rev.*, **172**, 924 (1968).
- [6] N. D. Strahm and A. L. McWhorter, in *Proc. of Int. Conf. on Light Scattering in Solids*, edited by G. B. Wright, Springer-Verlag, New York, p. 455, (1969).
- [7] K. Huang, E. R. A. Report L/T 239, (1950). *Proc. Roy. Soc.*, **A208**, 352 (1951).
- [8] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, 57—9. Oxford University Press, Oxford, (1954).
- [9] G. Lucovsky, K. Y. Cheng and G. L. Pearson, *Phys. Rev.*, **B12**, 4135 (1975).
- [10] 吴汲安, 半导体学报, **1**, 268 (1980).
- [11] 涂相征, 物理学报, **31**, 78 (1982).
- [12] 汪兆平, 韩和相, 李国华, 赵学恕, 半导体学报, **5**, 478 (1984).
- [13] H. Kawamura, R. Tsu and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 1397 (1972).
- [14] L. Genzel, T. P. Martin and C. H. Perry, *Phys. Stat. Sol.*, (b) **62**, 83 (1974).
- [15] A. S. Barker, Jr. and A. J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.*, Suppl. No. 2, **S1**, 47 (1975).
- [16] M. Gorska and W. Nazarewicz, *Phys. Stat. Sol.*, (b) **65**, 193 (1974).

Long-Wavelength Optical Phonon Spectra of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ and $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ Mixed Crystals

Wang Zhaoping, Han Hexiang, Zhao Xueshu, Li Guohua and Tu Xiangzheng
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The Raman spectra of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ and $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ mixed crystal systems have been measured. The typical "two mode" behavior is confirmed in these systems. The dependence of the long-wavelength optical phonon frequencies on the composition of the mixed crystals is obtained from the measured Raman spectra. A simplified model based on the MREI model is presented, in which the authors take into account only the first neighbour interaction and polarization field and assume the different linear variation of the first neighbour force constants with the composition. The dependence of the long-wavelength optical phonon frequencies on the composition of mixed crystal is calculated without any adjustable parameter. The calculated results are in good agreement with the experimental data.