

# 闪锌矿结构半导体声子谱研究

杨伟栋 资 剑 张开明

复旦大学物理系,上海 200433

(1992年2月3日收到;1992年5月28日收到修改稿)

我们采用两参数的 Keating 模型描述晶体的短程相互作用,并引入有效电荷  $Z$  描述长程的库仑相互作用,研究了极性半导体的晶格动力学性质。对 SiC, GaAs, GaSb 和 InSb 的计算表明,本文的结果与实验及其它理论计算符合较好。由于本文的模型只引入了三个参数,具有参数少,物理图象清晰的性质,因此,这个模型可以应用到复杂的体系,如超晶格等。

PACC: 6320

## 一、引言

闪锌矿结构半导体,如 GaAs, SiC 等由于其在新材料和新器件中的重要地位和应用背景,对它们的电子能带结构和晶格动力学研究一直引起着人们很大的关注。通过对晶格动力学性质的研究能了解它们的许多物理性质。随着理论技术的发展,第一性原理在研究晶格动力学性质中取得了很大成功。但由于第一性原理的计算量太大,其应用受很大的限制。而经验的方法物理图象比较清楚,计算量又小,所以经验的方法有它的特殊的应用价值。

Keating 模型<sup>[1,2]</sup>是描述共价晶体弹性性质的一个很成功的半经验势模型,它考虑了最近邻和次最近邻的相互作用。尤其对闪锌矿结构和金刚石结构半导体的弹性性质,用 Keating 模型描述得相当好。应用 Keating 模型计算金刚石结构的体声子时,除了 TA 模需计入更长程的相互作用才能很好描述外,其它各振动模式都得到了很好描述。我们选取的是两参数 Keating 模型,只含有两个参数: $\alpha$  和  $\beta$ ,分别描述键拉伸和键弯曲对晶体弹性能的影响。只有短程相互作用存在时,例如非极性半导体 Si, Ge 等,  $\Gamma$  点的 TO 声子与 LO 声子是简并的。而极性半导体的  $\Gamma$  点 TO 声子与 LO 声子是非简并的。这是由于长程库仑相互作用的影响。考虑到闪锌矿结构半导体中两种原子之间有一定的电荷转移,键上的电子云分布对两种原子并不对称,我们近似地用有效电荷转移  $Z$  来描述这种电子云分布的不对称。有效电荷把原子分为阴离子和阳离子,晶体中就存在着长程库仑相互作用,引起  $\Gamma$  点 LO 模与 TO 模的分裂。

我们的模型只用了三个参数,分别描述键长、键角以及有效电荷对总能的影响,具有参数少,物理图象清晰的优点,可以应用到比较复杂的体系,如半导体超晶格等。特别对两种材料存在着晶格失配,各层原子排列偏离体的情况,可以用此模型研究它的晶格动力学性质。

## 二、计算方法与物理模型

为了研究共价晶体的弹性性质,Keating<sup>[1]</sup>在1966年提出了一个两参数的半经验模型,具有如下形式:

$$E = 2/a^2 \sum \alpha [R_{ss'} R_{ss'} - r_0^2]^2 + 2/a^2 \sum \beta [R_{ss'} R_{ss'} + 1/3r_0^2]^2, \quad (1)$$

其中  $\alpha$  是晶格常数,  $s, s', s''$  是相近邻的原子,  $R_{ss'}$  是  $s$  原子到  $s'$  原子平衡时的位置矢量,  $r_0$  是近邻原子间的距离. 参数  $\alpha$  和  $\beta$  分别描述了键长变化与键角变化对弹性能的贡献. 最后一项中的  $1/3r_0^2$  使四面体结构的成键成为平衡构形. 这种形式的 Keating 模型能很好地描述共价晶体的弹性性质, 尤其对于闪锌矿结构晶体和金刚石结构晶体. 在布里渊区的大部分区域里它很好地描述了金刚石结构的晶格动力学性质.

在闪锌矿结构半导体中, 两种不同原子间所成键上的电子云分布对两种原子并不对称, 它对晶体的晶格动力学性质有影响, 在  $\Gamma$  点使 LO 与 TO 不再保持金刚石结构半导体中的简并.

作为近似, 把键上电子云分布的不对称等效地看作有一部分电荷从一种原子转移到另一种原子上, 这部分电荷称之为有效电荷转移. 这样, 闪锌矿结构晶体中的两种原子被分为各自带土  $Z_{\text{eff}}$  电荷的阳离子与阴离子, 离子间的相互作用势取标准的库仑相互作用势

$$\Phi^{(C)} = Z_i Z_j e^2 / R_{ij}, \quad (2)$$

其中,  $Z_i, Z_j = \pm Z_{\text{eff}}$ ,  $R_{ij}$  是原子  $i$  与原子  $j$  之间的距离.

Keating 模型描述的弹性势  $E$  和库仑相互作用势  $\varphi^{(C)}$  之和就是闪锌矿结构半导体的有效势  $\varphi$ . 在绝热近似下, 有效势  $\varphi$  可对平衡位置作泰勒展开

$$\begin{aligned} \varphi &(\dots R^0(\frac{1}{k}) + U(\frac{1}{k}), \dots, R^0(\frac{1}{k'}) + U(\frac{1}{k'}) \dots) \\ &= \varphi_0 + 1/2 \sum_{\substack{1ka \\ 1'k'\beta}} \varphi_{\alpha\beta} \binom{1 1'}{k k'} U_\alpha \left( \frac{1}{k} \right) U_\beta \left( \frac{1'}{k'} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

式中  $\varphi_0$  是静态能,  $R^0(\frac{1}{k})$  是原胞1中的第  $k$  个原子的平衡位置矢量,  $U(\frac{1}{k})$  是原胞1中第  $k$  个原子离开平衡位置的小位移,  $U_\alpha(\frac{1}{k})$  ( $\alpha=1, 2, 3$ ) 是  $U(\frac{1}{k})$  的坐标分量.

$$\varphi_{\alpha\beta} \left( \frac{1}{k} \frac{1'}{k'} \right) = \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial U_\alpha \left( \frac{1}{k} \right) \partial U_\beta \left( \frac{1'}{k'} \right)} \right|_0$$

是原子间的力常数.

本征方程由下式给出<sup>[3]</sup>

$$|| D_{\alpha\beta} \left( \frac{K}{kk'} \right) - W^2(K) \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} || = 0, \quad (4)$$

其中  $D_{\alpha\beta} \left( \frac{K}{kk'} \right)$  是动力学矩阵  $D(K)$  的矩阵元

$$D_{\alpha\beta} \left( \frac{K}{kk'} \right) = (m_k m_{k'})^{-1/2} \sum_l \varphi_{\alpha\beta} \left( \frac{0}{k k'} \right) \exp \left[ i K (R^0(\frac{1}{k'}) - R^0(\frac{1}{k})) \right]. \quad (5)$$

由 Keating 模型描述的相互作用是短程的, 位矢  $L = R^0(\frac{1}{k'}) - R^0(\frac{1}{k}) = a/4(111)$  的两

最近邻原子间的力常数矩阵为

$$\begin{bmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{bmatrix}.$$

而间距  $L=a/2(110)$  的两次近邻原子间的力常数矩阵为

$$\begin{bmatrix} C & D & E \\ D & C & E \\ -E & -E & F \end{bmatrix}.$$

对闪锌矿结构,有4个最近邻原子,12个次近邻原子.与其余的3个最近邻原子及11个次近邻原子间的力常数矩阵可由对称性求出.

这样,动力学矩阵中的短程部分由  $A, B, C, D, E, F$  六个参数决定.通过对 Keating 模型描述的弹性能两次微分,得到了这六个参数的值为

$$\begin{aligned} A &= \alpha + \beta, \\ B &= \alpha - \beta, \\ C &= D = F = \beta/4, \\ E &= -\beta/4. \end{aligned} \quad (6)$$

由于库仑相互作用势与原子间距离成反比,库仑相互作用是长程的,在实空间收敛很慢. Ewald 提出了一个方法来计算库仑相互作用的动力学矩阵. 在 Ewald 方法<sup>[4,5,6]</sup>中,库仑势被分为两部分,一部分在实空间很快收敛,另一部分在倒空间很快收敛.

动力学矩阵的库仑作用部分记为  $N_{\alpha\beta}\left(\frac{\mathbf{K}}{kk'}\right)$ ,  $N$  可分为两部分

$$N_{\alpha\beta}\left(\frac{\mathbf{K}}{kk'}\right) = N_{\alpha\beta}^{(G)}\left(\frac{\mathbf{K}}{kk'}\right) + N_{\alpha\beta}^{(H)}\left(\frac{\mathbf{K}}{kk'}\right), \quad (7)$$

其中  $N_{\alpha\beta}^{(G)}\left(\frac{\mathbf{K}}{kk'}\right)$  在倒空间很快收敛,  $N_{\alpha\beta}^{(H)}\left(\frac{\mathbf{K}}{kk'}\right)$  在实空间很快收敛. 它们的形式为

$$\begin{aligned} N_{\alpha\beta}^{(G)}\left(\frac{\mathbf{K}}{kk'}\right) &= -\pi/(V_a R^2) \sum_h (K_\alpha + \tau_\alpha(h))(K_\beta + \tau_\beta(h)) \\ &\quad G(|\mathbf{K} + \tau(h)|^2/4R^2) \exp(i\tau(h)(X(1,k) - X(1,k'))), \end{aligned} \quad (8)$$

$$N_{\alpha\beta}^{(H)}\left(\frac{\mathbf{K}}{kk'}\right) = R^3 \sum_{k'} H_{\alpha\beta}(R(X(1',k') - X(1,k))) \exp(i\mathbf{K}(X(1',k') - X(1,k))), \quad (9)$$

其中,  $\mathbf{K}$  是波矢,  $V_a$  是原胞体积,  $\tau(h)$  是倒空间格点,  $R$  是收敛系数,  $G$  与  $H$  定义为

$$G(x) = \exp(-x)/x, \quad (10)$$

$$H_{\alpha\beta}(X) = \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha \partial X_\beta} H(|X|), \quad (11)$$

$$H(|X|) = 2/(\sqrt{\pi} X) \int_x^\infty e^{-t^2} dt. \quad (12)$$

(8)式是在倒空间中对所有倒格矢求和,但忽略  $h=(0,0,0)$  点. (9)式是在正空间中求和,如果同时有  $1'=(0,0,0)$  以及  $k'=k$ ,就用  $H_{\alpha\beta}^0(X)$  代替  $H_{\alpha\beta}(X)$ .

$$H_{\alpha\beta}^0(X) = 4/(3\sqrt{\pi}) \delta_{\alpha\beta}.$$

总的动力学矩阵  $C^{\text{tot}}(K)$  由 Keating 模型描述的短程相互作用部分  $C(K)$  及库仑长程相互作用部分  $N(K)$  之和得到

$$C^{\text{tot}}(\mathbf{K}) = C(\mathbf{K}) - M^{-1/2} Z_{\text{eff}} e N(\mathbf{K}) Z_{\text{eff}} e M^{-1/2} \quad (13)$$

其中,  $M$  是质量矩阵,  $Z_{\text{eff}}$  是有效电荷转移量.

通过解这个矩阵的本征值, 就可以得到  $K$  空间任意点的声子振动频率.

### 三、结果与讨论

通过拟合实验得到的体声子在布里渊区特殊点  $\Gamma$ 、 $L$ 、 $X$  上的频率值, 我们得到了 SiC、GaAs、GaSb 和 InSb 的 Keating 参数  $\alpha$ 、 $\beta$  和有效电荷量  $Z$ . 并进而利用这些参数作出了布里渊区三个特殊方向上的声子色散曲线. 图1到图4分别是 SiC、GaAs、GaSb 和 InSb 的声子色散曲线.

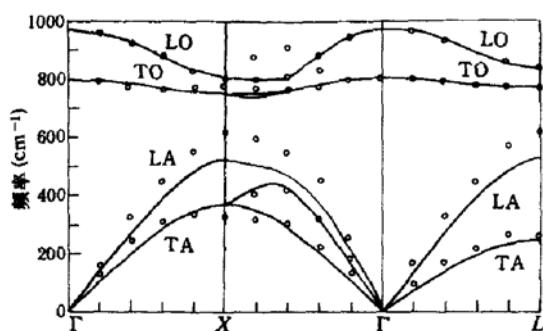


图1 3C-SiC 声子色散曲线 圆点代表实验值<sup>[8]</sup>

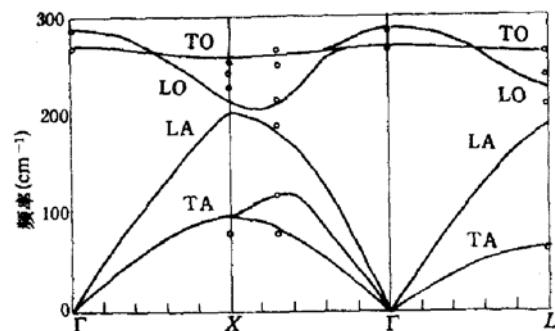


图2 GaAs 声子色散曲线 圆点代表实验值<sup>[9]</sup>

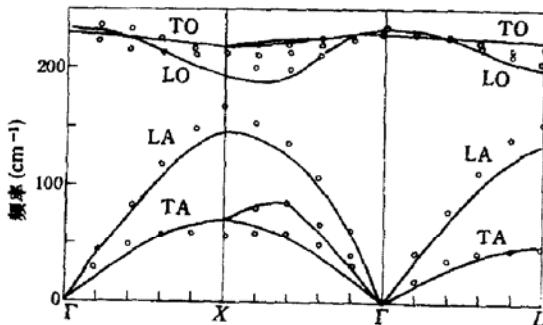


图3 GaSb 声子色散曲线 圆点代表实验值<sup>[10,11]</sup>

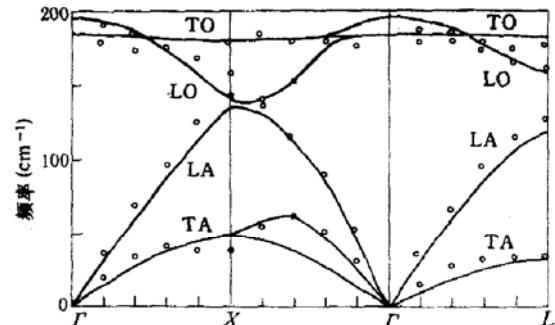


图4 InSb 声子色散曲线 圆点代表实验值<sup>[12]</sup>

在  $\Gamma$  点, 从动力学矩阵可以得到 LO、TO 声子频率的分裂值与 Keating 参数及有效电荷量之间的关系, 所以, 由实验得到的  $\Gamma$  点 LO、TO 声子频率的分裂值, 可以首先定有效电荷量  $Z$ :

$$Z = [(W_{\text{LO}}^2 - W_{\text{TO}}^2) \frac{1}{4} a^3 M_r / 4\pi e^2]^{1/2} \quad (14)$$

其中,  $a$  是晶格常数,  $M_r$  是约合质量.

得到有效电荷量  $Z$  以后, 我们通过拟合布里渊区三高对称点  $\Gamma$ 、 $X$ 、 $L$  的光学与声学声子频率得到了 Keating 参数  $\alpha$  与  $\beta$ . 在拟合过程中, 由于考虑到  $\Gamma$  点的重要性, 有意把  $\Gamma$  点的权重放得较大. 这样拟合得到的参数由表1给出, 表1同时在括号中列出了 Lee 和 Fong 在文献<sup>[7]</sup>中的拟合结果. 表2给出了特殊点声子频率的实验值与计算值.

与实验相比, 拟合的曲线中, (111) 方向上的 TA 附合得很好, 但 LA 都偏小. X 点的

LO 与 TO 相对实验都偏大. 特别对 GaAs, 实验得到的 LO(X)、TO(X) 接近简并, 而我们拟合得到的 LO(X)、TO(X) 的分裂值比实验大很多. 这可能与 Keating 只计入次近邻相互作用有关. 在(110)方向上, TA 与实验附合很好. 光学支声子除在 X 点相差较大外, 其它部分都与实验符合很好, 尤其在 L 点, 只有 GaAs 的 LO(L) 与 TO(L) 分裂比实验大.

表1 拟合得到的 Keating 参数与有效电荷转移  
括号内是 Insook Lee 和 C. Y. Fong 在文献[7]中的拟合结果

	SiC	GaAs	GaSb	InSb
$\alpha(10^{-1} \text{N/cm})$	8.34	3.750	3.155	3.030
$\beta(10^{-1} \text{N/cm})$	0.88	0.303 (0.396)	0.315 (0.319)	0.072
$Z$	1.03	0.573	0.308	0.612
$\beta/\alpha$	0.11	0.081 (0.109)	0.100 (0.100)	0.024

表2 特殊点声子频率的计算值与实验值的比较  
括号内是 SiC, GaAs, GaSb 和 InSb 的实验值 分别取自参考文献[8—12]

	SiC	GaAs	GaSb	InSb
$W_{\text{LO}}(\Gamma)(\text{cm}^{-1})$	970 (960)	288 (285)	233 (233)	197 (197)
$W_{\text{TO}}(\Gamma)(\text{cm}^{-1})$	802 (790)	270 (267)	229 (231)	185 (185)
$W_{\text{LO}}(X)(\text{cm}^{-1})$	801 (795)	210 (241)	193 (211.7)	140 (165)
$W_{\text{TO}}(X)(\text{cm}^{-1})$	746 (780)	256 (252)	219 (212)	180 (179)
$W_{\text{LA}}(X)(\text{cm}^{-1})$	524 (615)	203 (227)	146 (166)	136 (143)
$W_{\text{TA}}(X)(\text{cm}^{-1})$	367 (328)	95 (79)	70.7 (56.6)	49 (37)
$W_{\text{LO}}(L)(\text{cm}^{-1})$	827 (840)	225 (238)	199 (205)	158 (161)
$W_{\text{TO}}(L)(\text{cm}^{-1})$	771 (768)	263 (261)	224 (216)	182 (177)
$W_{\text{LA}}(L)(\text{cm}^{-1})$	533 (615)	187 (209)	135 (153)	118 (127)
$W_{\text{TA}}(L)(\text{cm}^{-1})$	249 (264)	64.7 (62)	49.5 (45)	32 (33)

表3 不考虑库仑长程相互作用得到的 Keating 参数

	SiC	GaAs	GaSb	InSb
$\alpha(10^{-1} \text{N/cm})$	6.82	3.531	3.109	2.885
$\beta(10^{-1} \text{N/cm})$	2.40	0.522	0.361	0.224
$\beta/\alpha$	0.35	0.148	0.116	0.078

为了考察引入有效电荷对计算结果的影响, 在忽略电荷转移的情况下拟合了 Keating 参数  $\alpha$  与  $\beta$ , 得到结果列于表3. 使用这些参数拟合画出的布里渊区三个特殊方向上的色散关系曲线与计入电荷转移拟合得到的色散曲线相比,  $\Gamma$  点 LO 与 TO 简并是它的主要缺陷. 但两种方法得到的 X 点与 L 点的声子频率相差不大, 而且整个色散曲线的差别也不大. 可见计入有效电荷的作用主要在  $\Gamma$  点的 LO 与 TO 声子频率上. 所以在讨论晶体某些性质时, 不计入长程库仑相互作用也能得到较好的结果.

从两表的对比可以看到,不计人长程库仑相互作用得到的  $\beta/\alpha$  比较大. 我们改变  $\beta$  与  $Z$ , 看到两者对  $L$  点和  $X$  点光学与声学声子频率的影响是一样的. 这样, 在拟合过程中减小  $Z$  就会使  $\beta/\alpha$  增大.

通过我们的计算看到, Keating 模型较好地描述了闪锌矿结构的体声子色散关系. 同时看到, 引入长程库仑相互作用的主要影响在于  $\Gamma$  点的 LO 与 TO 声子的分裂, 所以在某些情况的研究中, 为简单起见可以不计人长程库仑相互作用.

### 参 考 文 献

- [1] P. N. Keating, *Phys. Rev.*, **145**, 637(1966).
- [2] Jian Zi, Ph. D. Thesis, Fudan University, Shanghai, 1991, (Unpublished).
- [3] C. Patel, W. F. Sherman and G. R. Wilkison, *J. Phys.*, **C17**, 471(1984).
- [4] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal Lattices*. (Oxford University Press, Oxford, 1954).
- [5] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, *Solid State Physics*, eds. H. Ehrenreich et al. Suppl. 3, 2nd ed. (Academic Press, New York, and London, 1971)
- [6] Peter Brüesch, *Phonons; Theory and Experiments*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1982, p. 109.
- [7] I. Lee and C. Y. Fong, *Phys. Rev.*, **B44**, 6270, (1991).
- [8] O. Madelung, M. Shulz and H. Weiss (eds.), *Semiconductors*, Landolt-Bornstein, Group III, V17, (Spring, Berlin, Heidelberg 1982) p. 445.
- [9] J. L. T. Waugh and G. Dolling, *Phys. Rev.*, **B15**, 2410, (1963).
- [10] M. K. Farr, J. G. Traylor and S. K. Sinha, *Phys. Rev.*, **B11**, 1587(1975).
- [11] M. E. Straumanis and C. D. Kim, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3822(1965).
- [12] D. L. Price, J. M. Rowe and R. M. Nicklow, *Phys. Rev.*, **B3**, 1268(1971).
- [13] G. A. Baraff, E. O. Kane and M. Shlütter, *Phys. Rev.*, **B21**, 5662(1980).
- [14] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak and M. Cardona, *Solid State Commun.* **8**, 133 (1980).
- [15] S. L. Richardson, M. L. Cohen, S. G. Lonie and J. R. Chelikonskey, *Phys. Rev.*, **B33**, 1177(1982).

### Studies on Phonon Spectra of Zinc-Blende Structure Semiconductors

Yang Weidong, Zi Jian and Zhang Kaiming

Physics Department, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 3 February 1992; revised manuscript received 28 May 1992)

#### Abstract

The lattice dynamical properties of polar semiconductors have been studied by using two-parameter Keating model with long-range Coulomb interactions. Results obtained for SiC, GaAs, GaSb and InSb agree quite well with experiments and other theoretical calculations. The present model involves only three parameters with clear physical significance. Therefore it can be easily applied to some complicated systems, such as semiconductor superlattices.