

$\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 混 晶 声 子 谱

傅 英 徐 文 兰

(中国科学院上海技术物理研究所)

1987 年 2 月 23 日收到

提 要

本文在虚晶背景中嵌入 5 原子集团,采用 Recursion 方法计算了 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 混晶的声子谱,详细分析了振动模式的形成和发展过程.

一、引 言

半导体混晶振动谱的研究近年来有了很大的发展. 这一方面是因为在许多实际应用方面,人们愈来愈多地使用混晶材料,因而愈来愈有必要研究混晶的声子振动及其对混晶各种物理性质的影响;另一方面,混晶在理论研究上也颇具特殊意义,在许多物理概念和现象方面,混晶是从完全理想的单晶到完全无序的非晶态固体之间的桥梁. 就晶格振动谱的研究而言,人们可以预期,随着组分参数的连续变化,某些定域化的振动模是如何形成、扩展和发育成为振动带模的.

混晶是一类结构有序,组分无序的固体. 如 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 混晶系统中,除了组分参数 x 的约束外,每个格点上可以置锗原子也可以置硅原子,这样的结构显然不具有实空间的平移不变性. 迄今已发展有多种实空间的数值计算方法^[1], Recursion 方法是其中之一. 我们曾用此法成功地计算了微掺杂晶体中替代式杂质和填隙式杂质的声子谱^[2]. Sinai 等人^[3,4] 也用 Recursion 方法计算了混晶的声子谱. 由于混晶的态密度是各种原子构形态密度的系综平均,数值计算的工作量是十分庞大的. 比如在二维平方格子上,计算 10 对递推系数,涉及到一个 221 个原子组成的原子集团,这个原子集团含有 2^{221} 个原子构形. 如果需要计算更多对递推系数以提高计算精度,涉及到的原子构形数将更大. 实际上要对每一种构形进行计算是不可能的. Sinai 等人的计算是在 2^{221} 种原子构形中,随机地对 100 种构形进行计算,认为计算的结果代表了所有可能构形的平均. 这种近似在统计意义上并无不可,但总带有某种程度上的不确定性,况且计算量仍然偏大,特别在三维实际体系中.

也有人曾用虚晶近似模型 (VCA) 计算混晶的声子谱^[1]. 这种计算实际上是假造一种晶体,其原子质量,原子间力参数是混晶组分参数的相应量的线性组合,人为地恢复了实空间的平移不变性. 因而虚晶近似至多只能描述具有单模行为的一类混晶,而不能反映双模及多模混晶更为丰富的振动行为.

在共价性极强的锗晶体和硅晶体中,声子局域态密度主要由互为最近邻的原子间的

短程作用决定,而且互为第二近邻原子间的振动相关性较第一近邻原子间的振动相关性小得多^[5]。因此我们认为,至少在金刚石结构共价性极强的晶体中,声子局域态密度主要由最近邻原子的排列与作用决定。我们设计了一个五原子集团,在最近邻相互作用范围内,充分考虑集团所含的各种构形,再将其嵌入到相应的虚晶背景中,用 Recursion 方法计算集团中心原子的声子局域态密度。我们这种模型及方法的物理思想十分明确,计算量也比较小,计算结果与实验结果以及由其它方法计算的结果符合得相当好。

二、物理模型和计算方法

$\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 混晶系统中, 硅原子和锗原子为等电子共价替位, 晶格结构为金刚石结构。在金刚石结构中, 互为最近邻原子间的作用力矩阵采用玻恩模型, 由两个参数决定。

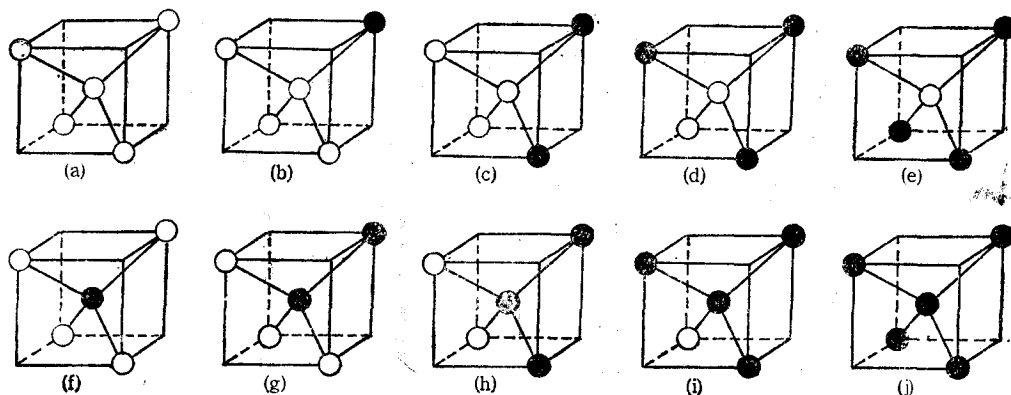


图 1

● 为锗原子; ○ 为硅原子

(a) $f_{1,x} = x^2$ (b) $f_{2,x} = 4x^4(1-x)$ (c) $f_{3,x} = 6x^2(1-x)^2$ (d) $f_{4,x} = 4x^2(1-x)^3$
 (e) $f_{5,x} = x(1-x)^4$ (f) $f_{6,x} = x^4(1-x)$ (g) $f_{7,x} = 4x^2(1-x)^2$ (h) $f_{8,x} = 6x^2(1-x)^3$
 (i) $f_{9,x} = 4x(1-x)^4$ (j) $f_{10,x} = (1-x)^5$

考虑如图1所示的五原子集团,每个格点上置硅原子或锗原子,共 $2^5=32$ 种构形,以集团中心原子为参考点,仅有 10 种不同构形。图 1 中还给出了各构形出现的几率 $f_{n,x}$, 此处的 f_n 完全由混晶组分参数 x 以及金刚石结构的配位数所决定。将此五原子集团嵌入到相应组分参数 x 的虚晶背景中,求出各构形中心原子的局域声子态密度 $D_{n,x}(\omega)$, 乘以各构形出现的几率并求和,便得到我们所要求的声子态密度

$$D_x(\omega) = \sum_{n=1}^{10} f_{n,x} D_{n,x}(\omega). \quad (1)$$

显见, 构形几率 $f_{n,x}$ 较大的 $D_{n,x}(\omega)$ 将对 $D_x(\omega)$ 有较大的贡献。虚晶背景中, 虚晶原子的原子质量 m 为

$$m = (1 - x)m_{\text{Ge}} + xm_{\text{Si}}, \quad (2)$$

虚晶原子间作用的力参数为

$$\alpha = (1 - x)\alpha_{\text{Ge}} + x\alpha_{\text{Si}}, \quad (3)$$

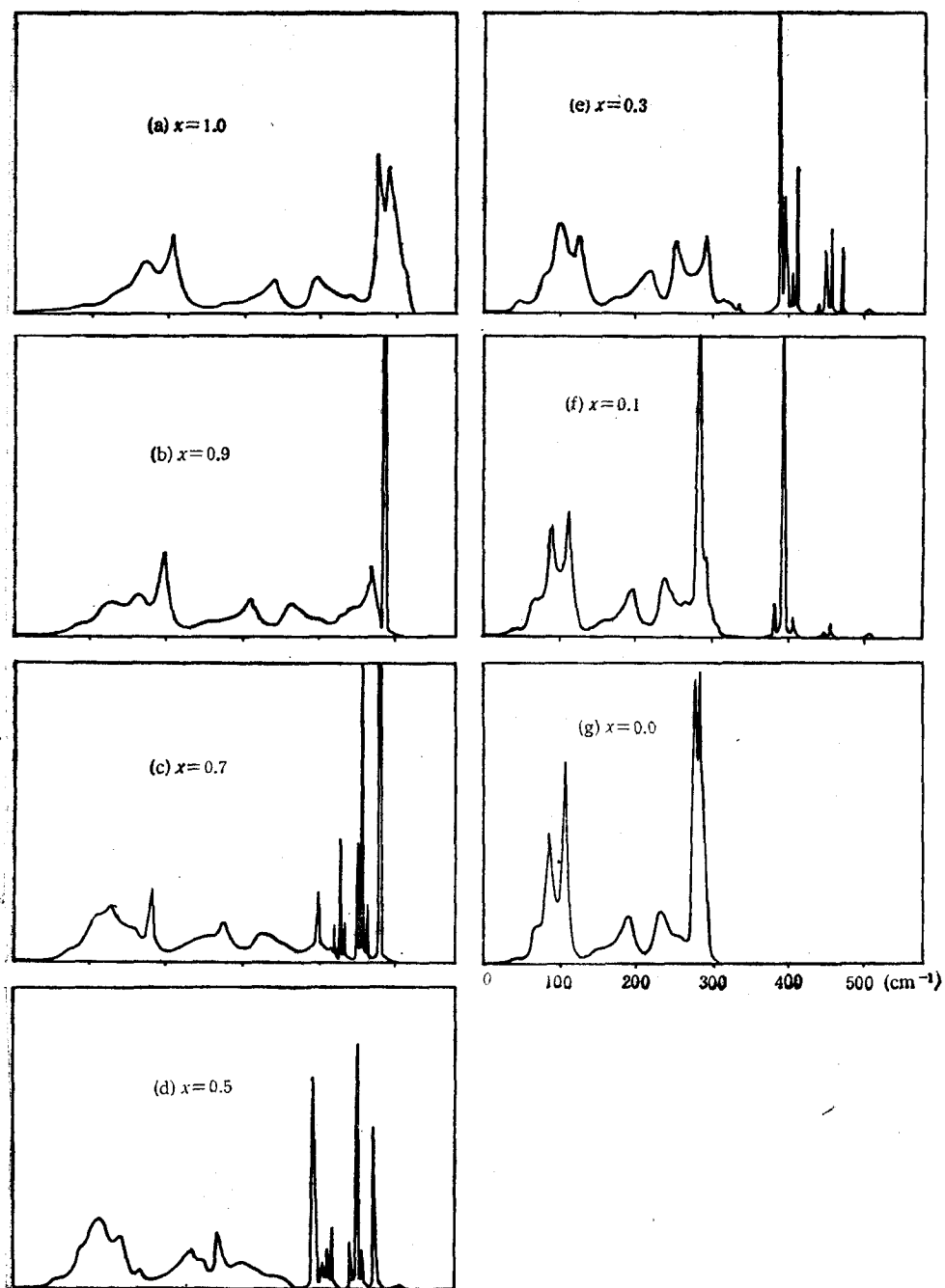


图 2

$$\beta = (1 - x)\beta_{\text{Ge}} + x\beta_{\text{Si}}. \quad (4)$$

这里 m_{Ge} , m_{Si} 分别为锗原子和硅原子的原子质量, α_{Ge} , β_{Ge} , α_{Si} , β_{Si} 分别为锗原子间和硅原子间的作用力参数。五原子集团内锗原子间的作用力参数取 α_{Ge} , β_{Ge} , 硅原子间的取

$\alpha_{\text{Si}}, \beta_{\text{Si}}$, 锗原子和硅原子间的作用力参数取锗晶体中掺杂硅原子和硅晶体中掺杂锗原子情形下两种原子间的作用力参数 α' 和 β' . 虚晶原子与集团内原子间的作用力参数取 α 和 β . 作用力参数的具体数值为^[6]: $\alpha_{\text{Ge}} = 4.938 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$, $\beta_{\text{Ge}} = 3.555 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$, $\alpha_{\text{Si}} = 5.576 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$, $\beta_{\text{Si}} = 3.624 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$, $\alpha' = 5.257 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$, $\beta' = 3.848 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$.

按照以上的物理模型及力常数选取方法,再由文献[2]中所述的原子排序及动力学矩阵的建立过程,通过 Recursion 方法分别求出各组参数下 10 种构形的声子局域态密度,由(1)式便可得图 2 所示的各组参数的声子态密度谱线,其中(a)和(g)分别为完整硅晶体和锗晶体的声子态密度谱线. 递推系数计算到第 20 对.

三、讨论与结论

图 2 十分明显地表明了谱线随组分参数 x 变化的情况. 对比用 Dean 数值计算法计算的一维双原子无序链的谱图^[7],可以看出两图间十分明显的相似结构.

在与实验结果相联系前,先分析各模的形成、扩展和退化、消失的过程. 在组分参数 x 较小,如 $x = 0.1$ 时,由硅原子的引入引起的准局域模还能分辨出,随着 x 的增大,该准局域模逐步发展成连续谱带,并向高频处移位,最后形成纯硅晶体的 TA 带模. 锗晶体的 LA 带模连续地从纯锗的带模移位至纯硅的带模. 锗晶体的 TO 模峰值随 x 下降,峰值基本保持不变,而 LO 模则逐渐向高频处移位并且峰值下降,最后在 x 接近 1.0 时与 TO 模相叠,形成硅晶体中由于锗原子的引入而形成的准局域模. 众所周知,单点孤立硅原子在锗晶体中引入一个孤立局域模,当 x 增大时,近旁硅原子的出现劈裂了该孤立峰,并逐渐形成带模成为硅晶体的 LO 模;另外随着 x 增大,硅原子自聚形成硅原子集团,在锗晶体中引入了频率更高的两个模,最后形成硅晶体的 TO 带模.

从我们的计算谱图可以清楚地看到,在 x 的很大区域内,即 $0 < x < 0.7$, 中心在 390 cm^{-1} 处的模始终存在,该模对应于第四和第五种构形,为单点硅原子和硅原子对所引起. 但在实验中除了极明确的 390 cm^{-1} 处的喇曼谱线外, Feldman 等人还发现了富锗 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 混晶中十分强烈的 448 和 476 cm^{-1} 喇曼谱线^[8], Agrawal 等人通过计算把这两条谱线归于硅原子对的贡献^[9]. 这对应于我们的第四种构形. 然而相应的 $D_{4,x}(\omega)$ 的计算并不给出这两条谱线,倒是在 $D_{1,x}(\omega)$ 和 $D_{2,x}(\omega)$ 的计算中出现了这两条谱线,只是在组分参数 x 较小时,相应的构形几率 $f_{1,x}$ 和 $f_{2,x}$ 太小,故此两条谱未能在总体态密度谱线中显现出来. 我们计算了锗晶体中孤立硅原子对的局域态密度,两硅原子间作用力参数取 α_{Si} 及 β_{Si} ,结果是单点硅原子的 390 cm^{-1} 处的局域模劈裂为 380 cm^{-1} 和 407 cm^{-1} 两条谱线. 如要将此两条谱线认定为上述的 448 cm^{-1} 和 476 cm^{-1} 两条谱线,只有加大硅原子间的作用力参数,但我们以前的工作表明这不可能^[6]. 因此结论只能是 448 cm^{-1} 和 476 cm^{-1} 两条谱线来自硅原子的 4 原子和 5 原子集团,即第一和第二种构形. 这表明硅原子有自聚效应. 图1中所述的构形几率并没有考虑同种原子的自聚效应,如果我们在这些几率式中合理地引入大于 1 或小于 1 的“短程序参数”,总体态密度就会显现这两条谱线.

在富硅 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 混晶的谱图中,对比纯硅晶体的谱图可以发现锗原子在硅晶体中引入的 125cm^{-1} 准局域模。由于锗原子在硅晶体中是重杂质,而且原子间的作用力参数基本保持不变,锗原子在硅晶体中并不引入带外局域模,在带内引入的准局域模也与轻杂质的情况不同,不在 TA 模上方,而在下方。更有趣的是被普遍认为是锗原子引入的在锗原子上的 405cm^{-1} 和 485cm^{-1} 准局域模^[10],并不在锗原子的局域声子态密度上反映出来,而是出现在锗原子邻近的硅原子局域声子态密度里。

本工作对 7 种组分参数的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 混晶共计算了 52 条谱线,由于篇幅所限,文中并未给出各组分参数下不同构形的谱线。结合这些谱线和实验结果,我们得出以下结论:

(1) $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 混晶中硅原子有自聚现象。这种组分元素的“分凝”在其它混晶中也会发生,这涉及原子间结合的物理过程;(2)如果考虑上述特点,合理引入短程序参数,计算结果将与实验结果符合得更好。

我们的计算工作量相对比较小,与文献[3]相比,如为了提高精度,可以计算更多对递推系数而不会显著增大工作量,而且还能给出构形与谱图的对应关系。

由于声学模反映的是晶体的整体运动,混晶中的锗原子和硅原子基本上同相振动,这可由我们的虚晶背景体现出来;而光学模则是反映原子间的反相振动,这种振动方式又能在我们的 5 原子集团中充分体现,因此我们的模型基本反映了物理本质。如果将 5 原子集团扩充为包括第二近邻在内的 17 个原子的原子集团,结果会比目前给出的更好。

参 考 文 献

- [1] 吴式玉、郑兆勃,物理学进展,1(1981),125.
- [2] Fu Ying, Xu Wenlan & Zheng Zhaobo, to be published in *Solid State Comm.*
- [3] J. J. Sinai *et al.*, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 1829.
- [4] J. J. Sinai, S. Y. Wu & Zhaobo Zheng, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 3721.
- [5] Fu Ying, *Chinese Phys. Lett.*, **4**(1987), 309.
- [6] 徐文兰、傅英、郑兆勃,半导体学报,待发表.
- [7] P. Dean, *Rev. Mod. Phys.*, **44**(1972), 127.
- [8] D. W. Feldman, M. Ashkin and J. H. Parker, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **17**(1966), 1209.
- [9] B. K. Agrawal *et al.*, *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 5277.
- [10] 沈学础,物理学进展,4(1984),452.

PHONON SPECTRA OF $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ MIXED CRYSTALS

FU YING XU WEN-LAN

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

With the model of five-atom clusters in virtual crystal background and the recursion method, we calculated the phonon spectra of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ mixed crystal. The development processes of vibrational modes were analysed in detail.