

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 光学声子形变势研究*

王 仁 智 黄 美 纯¹⁾

厦门大学物理系, 厦门, 361005

1990 年 1 月 15 日收到

本文用 LMTO-ASA 能带技术结合新的虚晶近似处理方法和冻结声子模型, 计算了三元合金 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ Γ 点的光学声子形变势 (ODP) d_0 及 Δ 轴上 ODP 的 $d_{30}, d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$. 预言了它们作为 Al 组分 x 的函数关系. 发现这些 ODP 都可用 x 的二次方程表示. 其中 d_0 随 x 增加而减小的弯曲参数很小, 是近乎线性的. 理论预言了 $x \approx 0.65$ 处 $d_{10}(\text{val}) = d_{10}(\text{cond})$, 因而 d_{30}/d_{10} 比值在此组分下发散. 表明在此组分下, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 体系的二带项对 $E_v - E_c + \Delta_c$ 能隙的一级共振 Raman 散射的贡献可以被忽略.

PACC: 6320K; 7138, 7830

一、引 言

由于电子和长光学声子之间的相互作用在描述半导体化合物中电子散射机制和 Raman 散射过程有重要意义. 在 Pötz 和 Vogl^[1] 对一系列金刚石和闪锌结构半导体的光学声子形变势 (ODP) 进行系统的经验势法和 LCAO 方法计算之后, 最近又获得广泛注意, 有许多研究者用第一原理方法, 包括 LMTO 方法^[2-7]和从头计算势法^[8], 重新进行了研究. 这些计算对元素半导体及二元化合物在 Γ 点的 ODP 的 d_0 和 L 点的 ODP 的 $d_{30}, d_{10}(\text{Val})$ 及 $d_{10}(\text{cond})$ 提供了可供利用的参数. 但是对于半导体技术上十分重要的三元半导体合金, 由于其结构更加复杂, 至今尚未被广泛地研究过.

本文将以前 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 为例, 报道对它的 ODP 及其与 Al 组分 x 的关系进行第一原理研究的结果. 本文理论方法是基于 LMTO-ASA 能带技术和虚晶近似的结合 (简称 LMTO-ASA-VCA), 在冻结声子模型下通过能带本征值的分裂和能移导出 ODP. 对不同组分下 Δ 轴上的 ODP 与波矢的关系及 Γ 点 d_0 , L 点的 ODP 的 $d_{30}, d_{10}(\text{Val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$ 的组分关系进行讨论.

二、理 论 方 法

1. 三元合金的 LMTO-ASA-VCA 能带结构计算

为了研究三元半导体合金在虚晶近似下的光学声子形变势, 必须计算平衡的和形变

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室)理论物理分中心.

的三元合金的电子结构。我们已经用 LMTO-ASA-VCA 方法对它们进行了研究。在这一方法中,久期方程的矩阵元是由结构常数矩阵和势参数组成的。为了确定结构常数,把三元合金,例如 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 视为具有闪锌结构的赝二元化合物。其中 III 族原子由一个等价的赝原子 ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x$) 替代。在这一近似下,三元合金的格常数 a^* 可以用两个有关的 III-V 二元化合物格常数 $a(\text{GaAs})$ 和 $a(\text{AlAs})$ 之间的线性组分平均表示

$$a^* = xa(\text{AlAs}) + (1-x)a(\text{GaAs}). \quad (1)$$

在能带结构计算中,所有涉及格常数的物理量,例如格矢,倒格矢,原子球半径和原胞体积等,都用(1)式计算。假定在这个虚晶原胞中的 V 族原子(As)和 III 族原子($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x$)分别位于 $a^*(000)$ 和 $(a^*/4)(111)$ 。用这一方法可以确定各种组分下的结构常数。

为了确定赝原子球的势参数,本文的 LMTO 处理与赝势法不同。赝势法通常采用两个有关二元化合物的赝势进行直接的组分平均,类似于(1)式,以确定赝原子的赝势。与此相反,由于本文采用全电子的 LMTO 方式,在 ASA 势和电荷密度中都包含着芯态的贡献,而 Ga 和 Al 是非等芯原子,如果对 ASA 势或电荷密度直接进行组分平均将导致错误的结果。有关赝势的一种概念认为,把晶体中各个原子划分为球内和球外原子间空间两部分,在球内区,赝势是一种能够对球面提供正确的径向波函数对数微商 $\mathcal{S}_l$ 的假想势,该正确的 $\mathcal{S}_l$ 值实际上就是球外区在球边界处的正确边界条件,以便在求解原子间空间的薛定谔方程时可以得到正确的能带结构。与此类似,在 LMTO 方法中,全电子的 ASA 势的作用是对 ASA 原子球球面提供一系列的势参数(简记为 Y_l),势参数 Y_l 与结构常数组成计算能带结构的久期方程。因此,势参数 Y_l 和对数微商 $\mathcal{S}_l$ 类似,它们都是确定能带结构的与角量子数 l 有关(不显含主量子数 n)的物理量。根据球面上 $\mathcal{S}_l$ 值可以进行组分平均的计算经验^[9],在 LMTO 虚晶近似中,也将 GaAs 和 AlAs 的势参数 $Y_l(\text{GaAs})$ 和 $Y_l(\text{AlAs})$ 按组分平均计算 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 的势参数 Y_l^* ,即

$$Y_l^* = xY_l(\text{AlAs}) + (1-x)Y_l(\text{GaAs}), \quad (2)$$

式中 Y_l 表示原子球边界上的径向波函数 ϕ_l , 径向导数 ϕ'_l , 能量导数 ϕ_l 和 ϕ'_l 之值以及积分 $\langle \phi^2 \rangle = \int_0^s r^2 \phi_l^2 dr$ 之值。这里 s 为原子球半径。由此,只要有关的二元化合物的自洽解给出,就可以建立并解出三元合金的 LMTO-ASA-VCA 久期方程,得到三元合金各组分下的电子结构。关于这一方法及其相干势修正的详细讨论见文献^[10-11]。

2. ODP 的虚晶近似计算

我们已经发展了一种确定光学声子形变势的从头计算方法,即基于密度泛函理论和 LMTO 能带计算及冻结声子模型的方法^[5]。该方法已成功地用于 III-V 化合物 ODP 的研究。在虚晶近似下,该方法可直接推广应用于三元合金 ODP 的计算。考虑 III 族赝原子格和 V 族原子格之间有一沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的相对位移 $\mathbf{u}_r = (a^*/4)(\delta, \delta, \delta)$ 。 a^* 由(1)式给出, δ 被取在 $0 < \delta \leq 0.001$ 的范围内。在此实际上不考虑 Ga-As 和 Al-As 相对位移的差别。冻结声子模型表明,由长波光学声子模诱导的原子位移可用上述 $\mathbf{u}_r$ 模拟。能带态电子和长波光学声子之间的相互作用便可定量地由 $\mathbf{u}_r$ 和光学形变势描述。由于这一相互作用,简并的价带态 L_{3v} 的能量分裂 $\Delta E^*(L_{3v})$ 和能量移动 $\delta E^*(L_{3v})$ 以及导带态 L_{1c}

的能量移动 $\delta E^*(L_{1c})$ 可以通过求解平衡时($\delta = 0$)和形变时($\delta \neq 0$)的电子结构得到^[5]. 考虑到 Λ 轴与 L 点有相同的 C_{3v} 对称性, 这些本征值变化的计算公式可被推广到 Λ 轴情形, 在 $\mathbf{u}_r$ 一级近似下, 有

$$\Delta E^*(\Lambda_{3v}) = (|\mathbf{l}_v \times \mathbf{u}_r|/a^*)d_{30}, \quad (3)$$

$$\delta E^*(\Lambda_{3v}) = (\mathbf{l}_v \cdot \mathbf{u}_r/2a^*)d_{10}(\text{val}), \quad (4)$$

$$\delta E^*(\Lambda_{1c}) = (\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{u}_r/2a^*)d_{10}(\text{cond}), \quad (5)$$

式中 $\mathbf{e}_r$ 为与谷极值位矢平行的单位矢量, d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$ 为与价带 Λ_{3v} 的能量分裂 ΔE^* 和移动 δE^* 有关的 ODP, 而 $d_{10}(\text{cond})$ 为导带 Λ_{1c} 的能移相应的 ODP.

对二元化合物的 ΔE 和 δE 随 δ 的变化的数值试验已经证明, 在 $\delta \leq 0.002$ 的范围内, 它们有极好的线性关系^[5,7]. 有理由相信, 以上结果对于三元合金也是正确的. 因此, 对于一给定的 x 值, 在 $\delta = 0$ 和 $\delta = 0.001$ 两种情形下对 Λ 轴上每一个 $\mathbf{k}$ 点的 LMTO-ASA-VCA 久期方程的解可以被应用于(3)–(5)式, 从而确定 ODP 值.

考虑到价电荷密度在绝热要求下应当和与它有关原子一起运动, 在本文处理中, 位于间隙位置 $(a^*/2)(111)$ 和 $(3a^*/4)(111)$ 处的空原子球的位移应当分别和位于 $(a^*/4)(111)$ 和 $a^*(000)$ 处的原子同步. 已经证明, 空球运动方式对于某些 ODP, 特别是与导带有关的 $d_{10}(\text{cond})$ 是重要的^[5,7].

三、计算结果与讨论

用上节介绍的方法计算了 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 在不同 Al 组分下沿 Λ 轴 ($\Gamma-L$) 的 d_{30} , $d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$. 图 1 给出 $x = 0, 0.3, 0.7$ 和 1.0 的结果. 在计算中, Γ 点附近的 d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$ 之值是用不包含 s 态的 LMTO-ASA-VCA 久期方程得到的, 而在计算 $E^*(\Lambda_{1c})$ 时, 因为 s 态参与杂化, 只能用包含 s 态的结构常数建立久期方程. 因 s 态结构常数在 Γ 点发散, 引起 Γ 点附近 $\delta E^*(\Lambda_{1c})$ 有较大误差, 因而图 1 未示出 Γ 点附近 $d_{10}(\text{Cond})$ 随 $\mathbf{k}$ 变化的结果. 由图 1 可以看出, 从 GaAs 过渡到 AlAs 时各 ODP 的变化趋势. 在所有组分值下, 与价带有关的 d_{30} 和 $-d_{10}(\text{val})$ 从 Γ 到 L 都表现出类似的单调下降趋势. 如果考察它们作为组分 x 和波矢 $\mathbf{k}$ 的函数关系, 可以看出当 x 增大时, d_{30} 和 $-d_{10}(\text{val})$ 的波矢关系是逐步由 GaAs 之值过渡到 AlAs 的. 在 Γ 点, 虽然各组分下的 d_{30} 和 $-d_{10}(\text{val})$ 之值都系统地变化, 但 $d_{30} - |d_{10}(\text{val})|$ 之值似乎与组分无关而保持常数, 而在 L 点, 该值则随 x 的增大而明显变小. 这是 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 系统的一个特点. 与导带能移有关的 $-d_{10}(\text{cond})$ 的波矢关系比较复杂, 大约在 $\mathbf{k} = 0.42L$ 处有一极大值, 其值随组分 x 的增加也有系统的变化, 但极大值的位置几乎与 x 无关.

关于 Γ 点的 d_0 和 L 点的 d_{30} , $d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$ 随组分变化的虚晶近似计算结果列于表 1, 其中 d_0 是按文献[5]的方法以 $\mathbf{k} = \frac{\pi}{a}(\lambda, \lambda, \lambda)$, $\lambda = 0.00001$ 作为 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ 的近似

值. 由 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ 时 $d_{30}/\sqrt{2} \rightarrow d_0$ 的关系得到的. 表 1 中同时列出 d_{30}/d_{10} 比值的组分变化. 利用最小二乘法把这些计算值同二次式拟合示于图 2, 并可表示为

$$d_0(\Gamma, x) = 31.0 - 1.777x - 0.101x^2 \quad (6)$$

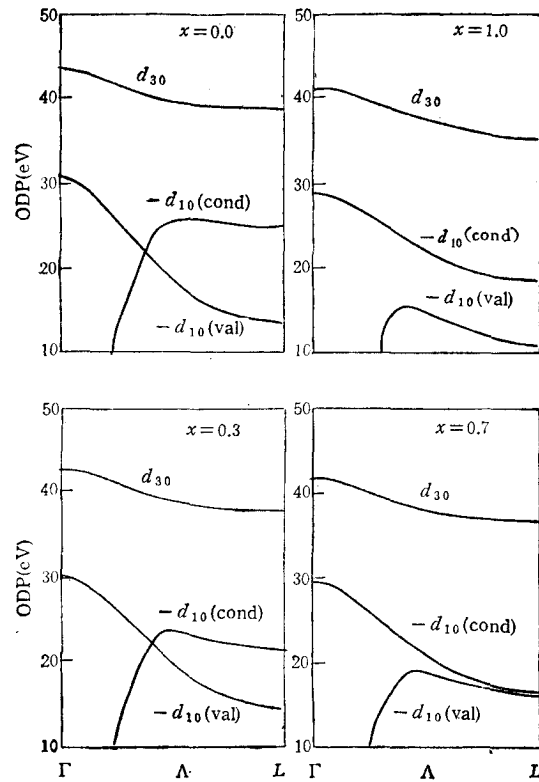


图1 不同组分 x 情况下, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 沿 Δ 轴的光学声子形变势 d_{30} , $d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$ 的 LMTO-ASA-VCA 虚晶近似的计算结果

表1 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 光学声子形变势 (Γ 点的 d_0 和 L 点的 d_{30} , $d_{10}(\text{val})$, $d_{10}(\text{cond})$ 及 d_{30}/d_{10}) 随组分 x 变化的虚晶近似计算结果 (单位为 eV)

x	0.0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
$d_0(\Gamma)$	31.0	30.8	30.4	30.1	29.7	29.3	29.1
$d_{30}(L)$	38.9	38.7	38.2	37.6	37.0	36.3	35.9
$d_{10}(L, \text{val})$	-13.4	-13.8	-14.8	-15.8	-17.0	-18.2	-18.8
$d_{10}(L, \text{cond})$	-24.7	-23.9	-21.6	-19.0	-16.1	-12.8	-11.0
d_{30}/d_{10}	-3.4	-3.8	-5.6	-11.8	41.1	6.7	4.6

$$d_{10} = d_{10}(\text{cond}) - d_{10}(\text{val}).$$

$$d_{30}(L, x) = 38.9 - 2.139x - 0.861x^2, \quad (7)$$

$$d_{10}(L, x, \text{val}) = -13.4 - 4.381x - 1.063x^2 \quad (8)$$

$$d_{10}(L, x, \text{cond}) = -24.7 + 9.157x + 4.610x^2 \quad (9)$$

方程(6)表明, Γ 点的 d_0 与 x 的关系基本上为一条直线, 因为弯曲参数 ($b = -0.101$) 很小, 只引起对线性的微小偏离。而 L 点的 d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$ 都有较明显的上弯特征(弯曲参数 < 0), 与此相反, L 点导带的 $d_{10}(\text{cond})$ 则有突出的下弯特征(见图 2)。同时, 方程(8)和(9)预言, 在 $x \approx 0.65$ 处, 将有 $d_{10}(\text{val}) = d_{10}(\text{cond})$ 。因而 d_{30}/d_{10} 比值在该 x 值发散而分为两支。在 $x < 0.65$ 范围内 $d_{30}/d_{10} < 0$, 当 $x > 0.65$ 时则改变符号, 如图 3 所

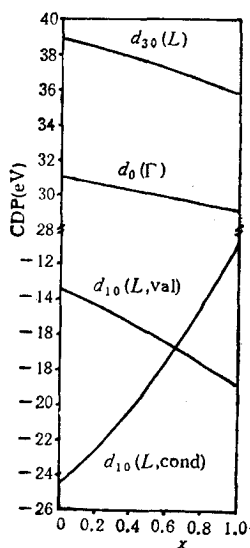


图2 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 光学声子形变势 ODP 随组分 x 变化的计算结果

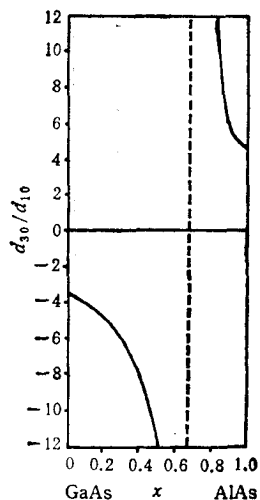


图3 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 光学声子形变势 d_{30}/d_{10} 比值随组分 x 变化的计算结果

示。

目前尚缺乏有关三元合金 ODP 作为组分 x 的函数关系的实验数据或其他理论结果可供对比和验证。不过,判断本文理论方法和计算结果的可靠性,可以从各光学声子形变势之间的内在联系所必须满足的关系中得到论证。Cardona 曾指出^[12],在 Γ 点附近,即 $k \rightarrow 0$ 时,光学声子形变势之间满足以下两个关系式:

$$d_0 = d_3(\Gamma)/\sqrt{2}, \quad (10)$$

$$d_0 = -d_{10}(\Gamma, \text{val}). \quad (11)$$

换言之,如将 Λ 轴上的 ODP 的 d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$ 取逼近 Γ 点之值,应满足关系式 $-d_{10}(\text{val}) = d_{30}/\sqrt{2}$. 这里仍取 $k = (\pi/a)(\lambda, \lambda, \lambda)$, $\lambda = 0.00001$ 作为 Γ 点附近的 k 值,对不同组分 x 计算 $\Delta E^*(\Lambda_{3v})$ 和 $\delta E^*(\Lambda_{3v})$, 由方程(3)和(4)得到对应的 d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$, 然后由(10)和(11)式分别计算 d_0 , 结果列于表 2. 可以清楚地看出,在所有组分值下,两种计算结果所得之 d_0 值有极好的一致性。这说明,不仅方程(3)–(5)是正确的,而且由 LMTO-ASA-VCA 计算的 $\Delta E^*(\Lambda_{3v})$ 和 $\delta E^*(\Lambda_{3v})$ 是合理可靠的。当然,考虑到本文重点在于揭示 ODP 随 x 的变化规律,在计算 ODP 时,没有对各组分下的 E^* 值进行再自洽计算,而是基于冻结势的结果。如果计及电荷密度的重新分布,各组分下的 ODP 值将有小的系统修正^[7],但不会影响本文的主要结论。

最后,我们注意到, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 属于双长光学模晶体,由 N 个原胞组成的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 中,有 xN 个原胞中的 III 族原子是 Al 原子。因此,严格地说,必须考虑 xN 个 Al 原子和 $(1-x)N$ 个 Ga 原子分别与相应的 As 原子作相对运动,并贡献为类 AlAs 和类 GaAs 长光学模。用 N 个赝 III 族原子 ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x$) 与 As 原子的相对运动作为上述机制的近似,因此本文的虚晶近似结果应理解为类 AlAs 模和类 GaAs 模共同作用的结果。这样,它

表 2 不同组分 x 情况下, Γ 点附近 ($k = \frac{\pi}{a}(\lambda, \lambda, \lambda)$ $\lambda=0.00001$) 的 $d_{30}/\sqrt{2}$ 与 $d_{10}(\text{val})$ 的计算值的比较 (单位为 eV)

x	0.0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
$d_{10}/\sqrt{2}$	30.95	30.78	30.43	30.06	29.67	29.27	29.07
$-d_{10}(\text{val})$	31.08	30.92	30.57	30.17	29.79	29.38	29.17

也适用于涉及双模共同作用的问题中,例如在载流子输运的机制中所涉及的声子散射就是一种统计平均的效果,有关的实验也可以同虚晶近似的计算结果相互引证. Adachi^[13]曾用 d_0 随组分有线性关系的假设,解释他们的结果. 这同本文计算发现的 $d_0(\Gamma, x)$ 只有很小的弯曲参数,是近乎线性的结果基本一致.

四、结 论

三元合金 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 的 Γ 点的光学声子形变势 d_0 以及 Λ 轴上的 ODP 的 $d_{30}, d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$, 及其随合金组分 x 变化的函数关系,已经在虚晶近似下,用第一原理方法进行了计算和预言. GaAs 和 AlAs 的全电子自洽能带参数是基于密度泛函理论和 LMTO-ASA 方法得到的. 在合金能带计算中对势参数进行了虚晶近似的处理. ODP 的计算采用冻结声子模型. 结果表明, Γ 点的 d_0 随 x 增大而减小,只有很小的弯曲参数,是近乎线性的. 但 L 点的 $d_{30}, d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$ 则有较大的弯曲参数,它们都可以用二次方程表示. 理论还预言 $d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$ 在 $x \approx 0.65$ 处相等. 因而 d_{30}/d_{10} 比值在该组分下发散. 由于在 $E_1 - E_1 + \Delta_1$ 能隙的共振散射 Raman 张量中,三带项和二带项分别正比于 d_{30} 和 d_{10} , 因此 $x \approx 0.65$ 处 d_{10} 为零表明,对于 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 体系,在该组分附近,二带项的贡献可以略去不计.

福建省自然科学基金部分资助的课题.

- [1] W. Pötz and P. Vogl, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 2025.
- [2] N. E. Christensen, *Solid State Commun.*, **50**(1984), 177.
- [3] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 5753.
- [4] L. Brey, N. E. Christensen and M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 2638.
- [5] R. Z. Wang, and M. C. Huang, *Chin. J. Semiconductors*, **9**(1988), 223;
王仁智、黄美纯, *半导体学报*, **9**(1988), 352.
- [6] 王仁智、黄美纯, *物理学报*, **39**(1990), 282.
- [7] M. C. Huang and R. Z. Wang, In "Lattice Dynamic and Semiconductor Physics", eds. J. B. Xia *et al.*, World Scientific Publishing Co. Singapore, (1990), p. 214.
- [8] B. S. Wang, Z. Q. Gu, J. Q. Wang and M. F. Li, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 12789.
- [9] 王仁智, *厦门大学学报(自然科学版)*, **24**(1985), 41.
- [10] 王仁智、黄美纯, *厦门大学学报(自然科学版)*, **26**(1987), 166.
- [11] 王仁智、黄美纯, *物理学报*, **37**(1988), 1585.
- [12] M. Cardona, in *Light Scattering in Solids II*; Eds by M. Cardona and Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin, (1982), p. 125.
- [13] S. Adachi, *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), R16.

STUDY OF OPTICAL-PHONON DEFORMATION POTENTIALS IN $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

WANG REN-ZHI

HUANG MEI-CHUN

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, 361005

(Received 15 January 1990)

ABSTRACT

The optical-phonon deformation potentials (ODP's) of the ternary compounds $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ have been calculated by LMTO-ASA band structure technique combining with a virtual crystal approximation and a frozen-phonon model. The ODP's as a function of the Al composition x has been predicted. We find that the ODP's $d_0, d_{30}, d_{10}(\text{val})$ and $d_{10}(\text{cond})$ can be expressed as a quadratic equation of the compositions. Among them a small bending parameter is only connected with the d_0 vs x , showing it to be a nearly linear dependence. The computational results also show that the $d_{10}(\text{val})$ will equal to the $d_{10}(\text{cond})$ at $x \approx 0.65$. So the ratio d_{30}/d_{10} should be divergent at that composition. This fact implies that the contribution of the two-band term to the Raman tensor of the first-order resonance Raman scattering for energy gap $E_1 - E_1 + \Delta_1$ can be neglected at that composition in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. The reliability of our calculation results has been verified by using the relationship between the ODP's.

PACC: 6320K; 7138; 7830