

亚稳定型合金 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 带间跃迁能量 E_1 的椭圆偏振谱研究

薛 大 中

(天津市技术物理研究所)

Paul M. Raccati, L. L. Abels

(Physics Department, University of Illinois at Chicago, U.S.A.)

摘要——用自动椭圆偏振谱方法研究亚稳定型合金 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 带间跃迁能量 E_1 的曲线特征, 得到 E_1 的线性特征与 E_0 完全一样, 呈现非抛物线特征。我们认为这是由于 Ge 与 Ga 和 As 原子相互作用造成 Ge 电荷分布的变化引起的, 这一结论对闪锌矿结构和金刚石结构都是正确的。

一、引 言

已用不同的方法生成各种亚稳态异质外延晶体^[1~3], 已有文章报道了 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 第一禁带宽度 E_0 与组份 x 之间的关系^[4,6], 这些报道的结果是通过研究迁移率或者光致发光而获得的。实验结果与预期的抛物线性质呈现很大的偏差, 但对于某些混晶, 这一偏差却比较小。Alferov 等人把这种现象归因于光致发光测量时的能带拖尾效应^[5,6], 而 Barnett 等人使用不同方法制备的材料所获得的迁移率结果与光致发光效应符合得很好。这一实验上的差异被认为是采用不同晶体生长技术所致, 但至今尚未解释清楚。

许多从事这方面研究的物理工作者都提出了他们在实验中获得了明显的非抛物线特性, D'yakonov 和 Raikh 第一个提出由闪锌矿结构相变换为金刚石结构的可能性^[7]。按照这一设想, Ge 在取代次晶格结构 Ga 和 As 的位置时变得难以区分。在这种模型中, 晶体材料将随组份 x 的变化而发生相变, 由缺乏反演对称结构变成富于反演对称结构。计算结果与实验数值基本相符, 在组份 x_0 大约为 0.43 时反演对称消失。

Newman 等人最近进行了更为基础和定量的处理^[8], 他们得到 x_0 约为 0.3, 与第一禁带宽度 E_0 与组份 x 的关系相同, 实验结果表明带间跃迁能量 E_1 与组份 x 也呈现非抛物线特性。而后者更引人注意。测量带间跃迁能量 E_1 将进一步验证理论, 我们使用自动椭圆偏振谱法测量了带间跃迁能量 E_1 与组份 x 的关系曲线。

本文 1986 年 10 月 23 日收到。修改稿 1987 年 6 月 24 日收到。

二、实验原理及样品

我们采用的自动椭圆偏振谱法(A. S. E.)^[11]最早由 Schnatteeely 等人提出^[9], 实验装置参考了 Bermudez 等人最近的报道^[10], 装置原理如图 1 所示。该方法可以测量介电函数的实部 $\epsilon_1(E)$ 和虚部 $\epsilon_2(E)$ 随入射光子能量变化的函数曲线。

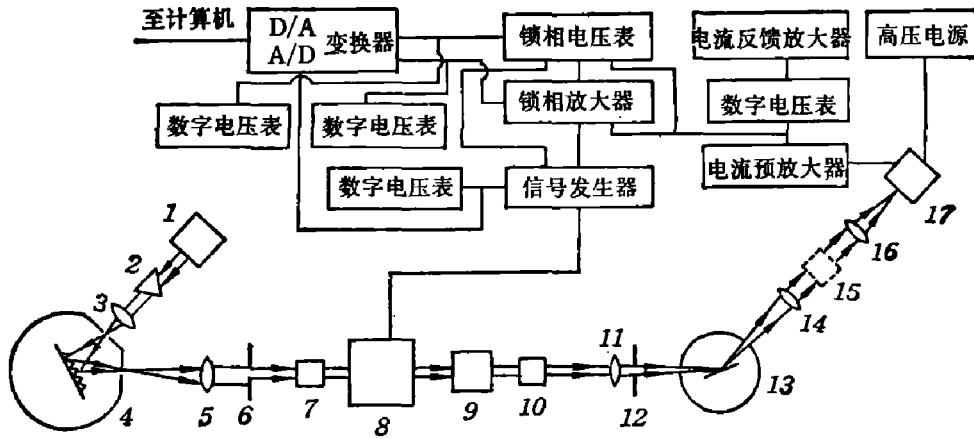


图 1 自动椭圆偏振谱法(A.S.E)

实验装置原理图

- 1: 光源, 2: 棱镜, 3: 镜头, 4: 单光栅谱仪, 5: 镜头, 6: 光阑, 7: 偏振器, 8: 调制器, 9: 补偿器(在标定位置), 10: 分析器(在标定位置), 11: 镜头, 12: 光阑, 13: 可旋转样品支架, 14: 镜头, 15: 处于测量位置的分析器, 16: 镜头, 17: 光电管

Fig. 1 Experimental set-up of automatic spectroscopic ellipsometry.

测量中使用的样品与在激光激发喇曼散射研究中使用的样品^[4]相同, 即在 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 衬底温度条件下, 采用超高真空离子束溅射沉积方法获得的 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 单晶体亚稳定型合金, 衬底材料为(1 0 0)方向 GaAs。

三、实验结果

我们得到的自动椭圆偏振谱实验结果如图 2, 图 2 表明在 $0 \leq x \leq 1$ 整个组份区域内不同组份样品的 $\epsilon_2(E)$ 谱。正如预期的那样: 合金谱峰展宽了, E_1 和 $E_1 + \Delta_1$ 能谱合并形成了较宽的谱峰。为了处理实验数据, 我们采用了两个经过修正的 Lorentzian 函数来拟合实验曲线中的 E_1 和 $E_1 + \Delta_1$ 。这一方法的系统分辨率优于 40 meV , 本文仅讨论 E_1 。

不同组份测量 E_0 和 E_1 值与线性函数内插的差值用图 3 表示, 其中 E_0 可参看参考文献[4]。从图 3 可明显看出 E_1 谱线是非抛物线性的, E_1 与 E_0 特性一样, 都是一条非对称曲线, 这不是由于能带拖尾效应所致。

四、讨 论

这一实验结果支持了相转变的假设。在 $x_c = 0.3$ 这一特定临界值时, Ga 和 As 次晶格

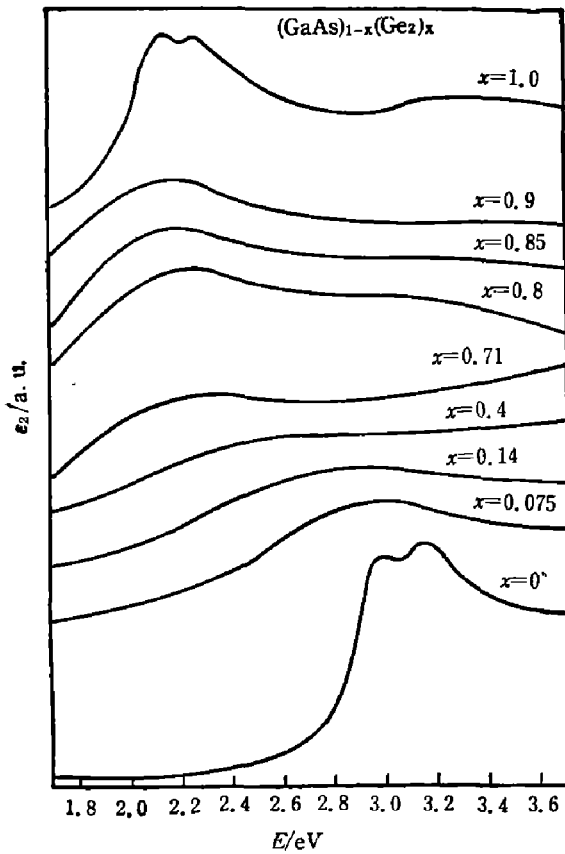


图2 不同 x 值时相对强度 ϵ_2 与能量 E 的关系曲线
Fig. 2 Plot of $\epsilon_2(E)$ for various values of x .

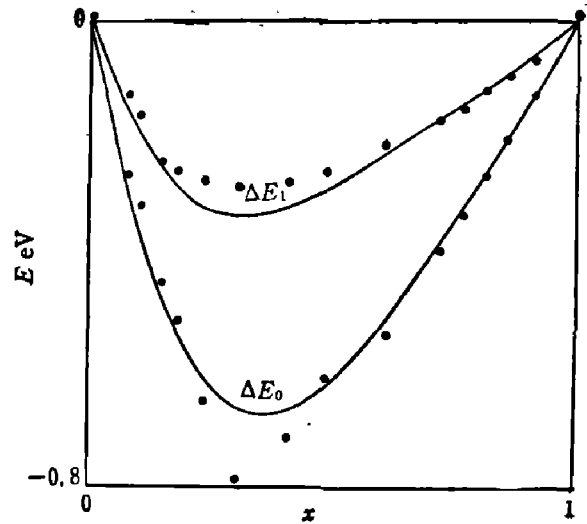


图3 $E_1(x)$ 与 $E_0(x)$ 和线性内插的偏差 ΔE_1 与 ΔE_0 (黑点为实验值, 实线为理论值)

Fig. 3 Deviation ΔE_1 and ΔE_0 between $E_1(x)$, $E_0(x)$ and the linear interpolation of E_1 and E_0 for GaAs and Ge. The experimental data are represented by asterisks while the theoretical result is represented by a solid line.

结构变得不清晰了, 当 Ge 原子替代 Ga 或者 As 原子位置时, 其原子晶格结构仍可以辨认, 而当 Ga 和 As 原子替代 Ge 位置时, 其晶格结构就难以辨认了。在 Ga 或 As 原子与 Ge 原子形成 sp^3 价键的过程中, 这一替代过程必然引起俘获或者释放电子电荷的涨落波动。这一结果支持了 Van Vechten 提出的量子介电理论 (Q. D. T.)^[1,2], 根据 Q. D. T. 理论, 可以得出 C 和 D_{av} 特性与常规不同 (C 为非对称性系数, D_{av} 为 d 带与价带之电位差), 即随组份变化呈现出明显的非线性关系, 这一非线性应与尚未解释清楚的晶格结构和喇曼非线性双模特征相关^[3, 4]。

二元复合晶体的带间跃迁能量为

$$E_1 = [E_{1h} - (D_{av} - 1)A_{1h}] (1 + C^2/E_{1h}^2)^{1/2}, \quad (1)$$

式(1)中方括号内为 E_1 的同极性部分, Si 晶体的 E_{1h} 已知, 其他晶体的 E_{1h} 可按其晶格常数与 Si 晶格常数之比的幂指数关系算出。

采用等价计算方法计算禁带宽度 E_0 , 当 E_{0h} 和 ΔE_{0h} 使用幂法则由 Si 计算时, C 与 D_{av} 为共用参数, 且所有这些函数关系的系数与幂指数都已知^[1,2]。使用这些数据可得到近似的 E_1 和 E_0 值。Van Vechten 已经计算了大部分半导体材料的 C 和 D_{av} 值^[1,2], 我们认为 Van Vechten 的计算结果仅可作为参考, 应予重新评价。我们得到的 E_1 与 E_0 值都具有足够的精度, 选用通常采用的 C 和 D_{av} 数值推算出的 E_1 和 E_0 与实验结果符合很好, 表 1 列出了这些数值。

为了计算合金材料的 E_1 和 E_0 值, 必须知道晶格常数 a_0 及组份 x 条件下的 C 和 D_{av} 。在三元复合物情况下, 往往假设 $E_1(x)$ 和 $E_0(x)$ 按三种元素 E_1 、 E_0 的组份比例关系相叠加,

即三元复合物 $A_xB_zC_{1-x-z}$, 其 $E_1(x)$ 和 $E_0(x)$ 可分别表示为

$$E_1(x) = x E_{1A} + y E_{1B} + z E_{1C}, \quad (2)$$

$$E_0(x) = x E_{0A} + y E_{0B} + z E_{0C}. \quad (3)$$

由此推算出抛物线函数

$$E_1(x) = a + bx + Cx^2. \quad (4)$$

但在合金无序时, 往往由于其能隙减小而影响计算的正确性, 在某种意义上可以说破坏了有效晶体近似, 需要增加一个修正项, 此时 E_1 表达式可以写成

$$E_1(x) = a + bx + C_1x^2 - C_2x(1-x). \quad (5)$$

式(5)中 C_1 为非对称系数, C_2 为修正项系数。对于 E_0 表达式也需要作类似的修正, 只是系数不同。这种带间跃迁能量与组份 x 相关的表达式已被物理工作者所接受。

表1 E_1 和 E_0 的计算结果

Table 1 Calculated results of E_0 and E_1 .

	E_0 (eV)	E_1 (eV)	C	D_{av}
GaAs	1.43	2.94	1.69	1.241
Ge	0.8	2.12	0	1.275

我们实验中观察到的 E_1 与 E_0 都与抛物线呈现很大的差异, 需进一步讨论 a_0 、 C 、 D_{av} 这些直接影响曲线特征的系数。

首先讨论晶格常数 a_0 。通常认为大多数合金符合 Vegard 定则即线性假设, 但 Alferov 等人提出许多合金不符合这一定则^[5]。实际上 $a_0(x)$ 函数曲线具有非常明显的非线性, 同时也具有非抛物线性质。 $a_0(x)$ 函数曲线具有一个正的弯曲系数, 这一结果表明 Ge、Ga 和 As 的电离半径随组份 x 而变化, 因此产生电荷迁移。与 Vegard 定则偏差最大处的 x 值为 0.8, 此处 TO 光学声子频率 $\omega(x)$ 也与线性关系偏差最大。依照《缺陷理论》^[13], TO 频率与组份 x 应呈线性变化, 这一结论亦符合一定数量的合金。我们实验中观察到的现象显然不符合 Vegard 定则, 表现出很明显的偏差, 这与相转变有关系。

下面讨论非对称系数 C 。 $C(x)$ 可表示为

$$C(x) = xC_{Ge} + (1-x)C_{GaAs}. \quad (6)$$

通常假设在 $x=0$ 时, $C_{Ge}=0$ 。如果 $x \neq 0$ 且 $x \neq 1$ 时, 发生电荷迁移, C_{Ge} 将不再为 0, 并且 C_{Ge} 是 x 的函数, 有

$$C_{Ge}(x) = Ax(1-x). \quad (7)$$

将式(7)代入式(6), 取 $A \doteq 11$, 函数 $C(x)$ 半定量地证明实验中出现的 $x_c \doteq 0.8$ 突变点, 这一结果表明在 Ge 中电荷迁移影响的一阶近似。

通过 Van Vechten-Fisher 模型^[12, 14], 对 $(II-VI)_{1-x}(III-V)_x$ 合金可以计算出 $C(x)$ 。由简单的线性内插可以算出 D_{av} , 已知 $C(x)$ 和 D_{av} 就可以计算带间跃迁能量 E_1 与组份 x 的函数关系。我们的计算表明量子介电理论对于 $E_1(x)$ 和 $E_0(x)$ 非抛物线特性是适用的, 我们重申这是由于 Ga 和 As 杂混于 Ge 的结果。

通过这一简单的计算还得到一个非常有意义的推论, 即解释了 TO 光学声子频率特征。我们可以把 $C(x)$ 与 $\omega(x)$ 的关系式写成

$$\omega_{TO}(x) = [(\omega_{Ge} - \omega_{GaAs})/C_{GaAs}]C(x) + \omega_{Ge} \quad (8)$$

或者

$$\omega_{T_0}(x) = 12.4C(x) + 300.5. \quad (9)$$

从图 4 可以看出, 实验结果与用式(9)计算数值符合得相当好, 实际上用 $\omega_{T_0}(x)$ 来推导 $C(x)$ 是可能的。这一结果证明使用 Q.D.T. 理论在研究(III-V)、(II-VI)和(III-V)-(IV)族合金中假设 $C(x)$ 特性是合理的, 其原因在于运用“缺陷理论”时, 其光学声子频率随组份 x 成线性变化, 而 $C(x)$ 随组份 x 也成线性变化。我们对 $C(x)$ 表达式唯一的修正为附加 Ge 项, 这一结果进一步证明晶格性质的异常现象主要是由于 Ge 分子电荷迁移的结果。

最后讨论 $D_{av}(x)$ 非线性特性。我们用比较复杂的函数经验表达式来表示 $C(x)$ 和 $D_{av}(x)$:

$$C(x) = 1.3x(1-x) + 2.69(1-x^3)^{3/2}, \quad (10)$$

$$D_{av}(x) = 1.275 \times [1 + 0.16(0.7-x)(1-x)] + 1.242(1-x), \quad (11)$$

这两个经验公式与实验数据符合得很好。公式(10)在 $x=0.7$ 时 $c(x)$ 曲线迅速下降, 公式(11)与线性内插相比多了 Ge 项, 这一项用 $0.16(0.7-x)(1-x)$ 来表示, 0.16 为经验系数。

我们需要对 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 进行深入的研究以了解 E_1 随 x 变化的关系曲线, 从而更深入了解 Ge/GaAs 相互之间的关系。这一近似结论有利于发展成为更方便的基本数据处理手段, 用以研究处理三元合金 $E_1(x)$ 线性特征。

已经有人报道了 $(\text{II-VI})_{1-x}(\text{III-V})_x$ 类合金 E_0 具有类近于我们观察到 $(\text{III-V})_{1-x}(\text{IV})_x$ 类合金特征^[15], 这一结果支持了用喇曼散射研究这类合金光学声子频率与组份 x 呈非线性关系的结论。

五、结 论

我们使用 A. S. E 方法测量了 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 带间跃迁能量 E_1 与组份 x 的函数关系, 发现了非常明显的非抛物线特性, 说明了禁带宽度 E_0 与组份 x 非抛物线特性并不是由于能带拖尾效应所致, 而是有序与无序的结果^[6,7], 这种相转变主要是由于在形成 SP^3 价键时电荷涨落使 Ge-As 或者 Ge-Ga 相混而引起。可以用 Q.D. T. 理论来分析实验数据, 我们实验证明了由于 Ge 与 Ga 和 As 原子相互作用的结果造成 Ge 电荷分布变化, 这一结论对闪锌矿结构和金刚石结构的晶体都是正确的。

我们的结果表明, Q. D. T. 理论可以有效地用于定性观察半导体合金的物理性质, 近似地给出半导体合金光学性质的定量表达式, 及分析有序-无序转变过程。

参 考 文 献

- [1] Ziko J. L. and Greene J. E., *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 1549.
- [2] Cadien K. C. Eltoukhy A.H. and Greene J. E., *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1981), 773.
- [3] Cadien K. C. Eltoukhy A. H. and Greene J. E., *Vacuum*, **31**(1981). 253.

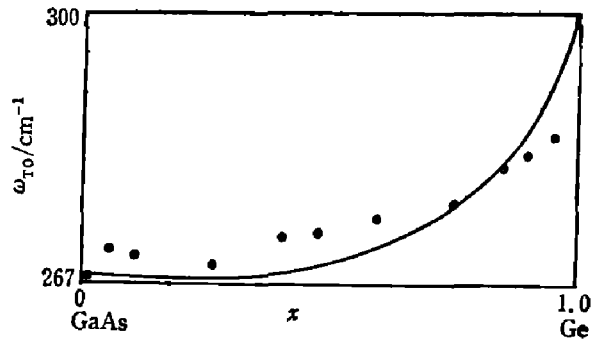


图 4 TO 光学声子频率 ω_{T_0} 与组份 x 的关系(黑点为实验值, 实线为理论值)

Fig. 4 Plot of $\omega_{T_0}(x)$. The experimental values are represented by asterisks while the theoretical result is represented by a solid line.

- [4] Xue Dazhong, *Chinese Journal of Infrared Research*, **3**(1984), **4:262**.
- [5] Alferov Zh. I. et al., *Sov. Phys. Semicond.*, **16**(1982), 532.
- [6] Alferov Zh. I. et al., *Sov. Phys. Semicond.* **16**(1982), 567.
- [7] D'yakonov M. I. and Raikh M. E., *Sov. Semicond.*, **16**(1982), 570,
- [8] Newman K. E. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1466.
- [9] Jaspersen S. N. and Schnatterly S. E., *Rev. Sci. Instrum.*, **40**(1969), 761.
- [10] Bermudez V. M. and Ritz V. H., *Appl. Optics*, **17**(1978), 542.
- [11] Aspnes D. E., in *Optical Properties of Solids, New Developments*, Chapter 15, North Holl and Pubblishing, Amsterdam, 1976.
- [12] Van Vechten J. A., *Phys. Rev.*, **187**(1969), 1007.
- [13] Van Vechten J. A., *Handbook on Semiconductors*. Chap. 1, Ed. S. Moss, North Holland Publishing, 1980.
- [14] Fisher J. E., Glicksman M. and Van Vechten J. A., in *Physics of Semiconductors*, Ed, F. G. Fumi, Rome, 1976.
- [15] Bloom S., *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 1864.

STUDY OF INTERBAND TRANSITION ENERGY E_1 IN METASTABLE ALLOYS $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ BY SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY

XUE DAZHONG

(*Tianjin Technical Physics Institute*)

PAUL M. RACCAH, L. L. ABELS

(*Physics Department, University of Illinois at Chicago, U.S.A.*)

ABSTRACT

A systematic study of line shapes of interband transition energy E_1 by automatic spectroscopic ellipsometry (ASE) on samples of metastable alloys $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ is carried out. The non-parabolicity is obvious and E_1 does indeed behave like E_0 . This result may be caused by the change in the charge distribution of Ge, resulting from its interaction with Ga and As. This turns out to be true both in the zinc blende and the diamond phases.