

# Ge 和 GaAs 线膨胀系数和能隙的温度关系

陆 栋 王利民

(复旦大学物理系现代物理研究所, 上海, 200433)

**摘要** 用3个特征频率的爱因斯坦模型, 以 Grüneisen 参数  $\gamma_i$  和约化的电子-声子耦合强度  $(g^2 F)_{\omega_i}$  为参数, 较好地拟合了 Ge 和 GaAs 的线膨胀系数与能隙的温度关系的实验曲线, 结果表明 TA 声子的负的 Grüneisen 参数是引起低温区 Ge 和 GaAs 的线膨胀系数反常的原因, 同时, Ge 和 GaAs 的价带顶状态的  $(g^2 F)_{\omega_i}$  为正值, 而导带底状态的相应量为负值.

**关键词** 爱因斯坦模型, 线膨胀系数, Ge, GaAs, TA 声子.

## 引言

半导体的本征性质, 如能带结构、光吸收边、带间临界点光吸收特征等, 在恒定压力下都是温度的函数. 这是由于: 第一, 晶格热膨胀时仍然保持周期性而膨胀了的晶格周期场使电子能级发生位移; 第二, 晶体处于不为零的温度时, 晶格原子各自离开它们的平衡位置, 发生相对位移  $\vec{u}$ , 产生电子-声子相互作用, 引起能带中电子能级的修正. 价带顶和导带底的能级移动使半导体的能隙  $E_g$  随温度  $T$  而变化<sup>[1]</sup>, 有

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{T.E.} \quad (1)$$

按热力学关系, 热膨胀引起的能隙温度变化率为

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{T.E.} = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial E_g}{\partial \ln V}\right)_T = -3\alpha \cdot B \cdot \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_T \quad (2)$$

式(2)右边3个物理量可由实验测定,  $B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  是晶体的体变模量,  $\alpha = L^{-1} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P$  是晶体的线膨胀系数,  $3\alpha = \alpha_V = V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  是晶体的体膨胀系数.  $\alpha(T)$  是随温度  $T$  强烈变化的函数, 且在低温区 ( $n+k$  以下) 有  $\alpha(T) < 0$ , 呈反常行为.  $\alpha(T) \neq 0$  反映出原子间的相互作用力不能简单归结为简谐力, 而是存在非谐的特性.  $\left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_T$  是恒温条件下能隙的压力变化率.

范绪筠 (H. T. Fan)<sup>[2]</sup>最早提出电子-声子相互作用, 通过发射或吸收虚声子使电子能

级有自能修正, 即二级微扰能量修正. 随后 E. Antoncik<sup>[3]</sup> 及 H. Books 和 S. C. Yu<sup>[4]</sup> 分别提出原子位移的均方值  $\langle \bar{u}^2 \rangle$  引起附加势场使电子能级有修正, 该项称为 ABY 项, 类似于 X 射线斑点强度随  $T$  变化的 Debye-Waller 因子, 所以又称为 Debye-Waller 项. M. L. Cohen 和 D. J. Chadi<sup>[1]</sup> 总结了半导体能隙温度关系  $E_g(T)$  的理论和实验的研究结果, 认为除去热膨胀因素的影响之外, 用局域赝势理论在只计 ABY 项时可得到大体上同实验符合的结果. 若同时计入 Fan 项和 ABY 项, 理论结果反而同实验曲线的歧离扩大. 对 IV 族和 III-V 族半导体, 结果就是如此. V. Heine 和 J. A. Van Vechten<sup>[5]</sup> 认为 Fan 项是电子-声子相互作用一级微扰势  $H'$  的二级修正能量, 而 ABY 项乃是电子-声子相互作用的二级微扰势  $H''$  的修正能量. 因此这两项应大致相当, 属于同一个量级的能量修正, 去掉 Fan 项能得到同实验结果更接近的结论, 这不能令人信服. 1983 年, P. B. Allen 和 M. Cardona<sup>[6]</sup> 对 Si 和 Ge 用局域赝势法同时计算了电子态、声子谱及电子-声子相互作用的 ABY 项和 Fan 项, 得到同实验符合的结果. 这与 Heine 等<sup>[5]</sup> 基于物理原理给出的判断是一致的. 这样的计算是相当复杂和繁重的.

1989 年 S. Biernacki 和 M. Schffler<sup>[7]</sup> 用第一性原理密度泛函理论计算了 Si 的热膨胀系数的温度关系, 得到同实验曲线符合的结果. 这一结果可简单地用两个频率声子的爱因斯坦模型来描写: 低频的 TA 声子的 Grüneisen 参数  $\gamma(\text{TA})$  是负的, 晶体体积增大时, 频率上升; 高频的其它各种模式的声子  $\gamma(\text{H.F.})$  是正的, 晶体体积增大时, 频率下降. 这种机理造成 Si 低温线膨胀系数的反常行为.

综上所述, 似乎可寻找一种简单的模型, 同时阐明比热-温度曲线  $C(T)$ 、线膨胀系数-温度关系  $\alpha(T)$  和能隙-温度曲线  $E_g(T)$  的可能性. 本文试图以 3 个特征频率  $\omega_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) 的爱因斯坦模型, 分别以约化的声子简并度  $g_i$ 、各频率的 Grüneisen 参数  $\gamma_i$ 、及各频率的电子-声子相互作用强度  $(g^2 F)_i$  为可调参数, 拟合  $C(T)$ 、 $\alpha(T)$  及  $E_g(T)$  曲线.

## 1 理论公式

设晶体的体积是一个摩尔体积, 它的内能  $U(T, V)$  是电子内能  $E^{el}(V)$  与声子系统内能  $U^{vib}(T, V)$  之和, 即

$$U(T, V) = E^{el}(V) + U^{vib}(T, V). \quad (3)$$

半导体的自由能为  $F(T, V)$ , 熵为  $S(T, V)$ . 由于 Ge 的  $E_g = 0.74 \text{ eV}$ , GaAs 的  $E_g = 1.5 \text{ eV}$ , 所以  $(E_g/k_B)_{\text{Ge}} = 9800 \text{ K}$ ,  $(E_g/k_B)_{\text{GaAs}} = 17500 \text{ K}$ , 在  $0 < T < 300 \text{ K}$  范围内可以认为电子系统受激发的几率很小, 可忽略电子系统的熵  $S^{el}(T, V) \approx 0$ . 所以式 (3) 中  $E^{el}(V)$  是  $T=0$  时晶体的结合能.

若采用 3 个特征频率的爱因斯坦模型  $\omega_i$  或  $x_i = \frac{\hbar\omega_i}{k_B T}$  ( $i=1, 2, 3$ ), 则有

$$U^{vib}(T, V) = 3R \sum_{i=1}^3 g_i x_i \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{x_i} - 1} \right). \quad (4)$$

式中  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  为气体常数,  $g_i$  为约化简并度. 对于 IV 族半导体,  $g_1 + g_2 + g_3 = 1$ ;

对于 III - V 族半导体,  $g_1 + g_2 + g_3 = 2$ . 晶体的摩尔比热为

$$C_V(T) = \left( \frac{\partial U^{vib}}{\partial T} \right)_V = 3R \sum_{i=1}^3 g_i f(x_i), \quad (5)$$

这里  $f(x_i) = x_i^2 e^{x_i} / (e^{x_i} - 1)^2$ .

按热力学关系可求得

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P (-V) \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \alpha_V(T, P) \cdot B, \quad (6)$$

所以, 线膨胀系数

$$\begin{aligned} \alpha(T, P) &= \frac{1}{3} \alpha_V(T, P) = \frac{1}{3B} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ &= -\frac{1}{3B} \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{3B} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ &\doteq -\frac{1}{3B} \left( \frac{\partial S^{vib}}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \quad (7)$$

利用 Grüneisen 参数定义

$$\gamma_i = - \left( \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \right)_T = - \frac{V_0}{x_i} \left( \frac{\partial x_i}{\partial V} \right)_T, \quad (8)$$

可由文献 [8] 求得

$$\alpha = - \frac{R}{3BV_0} \sum_i g_i \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2}. \quad (9)$$

式中  $V_0$  为晶体的摩尔体积.

关于能隙 - 温度关系  $E_g(T)$ , 人们常用 Y. P. Varshni 经验公式<sup>[9]</sup>

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{C_1 T^2}{T + C_2} \quad (10)$$

来描写其行为. 在低温下能隙随  $T^2$  变化, 而在较高温度时能隙随  $T$  线性变化. 式 (10) 中  $C_1$  和  $C_2$  是材料的特性参量, 例如, 对于 GaAs 有  $C_1 = 5.8 \times 10^2$  eV/K,  $C_2 = 300$  K.

根据文献 [6], 半导体中电子 - 声子的相互作用导致能带中电子能级  $E_{\vec{k}, n}$  的移动为

$$\Delta E_{\vec{k}, n}(T) = \sum_{j\vec{q}} \left( \frac{\partial E_{\vec{k}, n}}{\partial n_{j\vec{q}}} \right) \left[ n_{j\vec{q}}(T) + \frac{1}{2} \right], \quad (11)$$

式中  $j$  为声子模的支指标,  $\vec{q}$  为声子模波矢,  $\vec{k}$  为电子态波矢,  $n_{j\vec{q}}(T) = \left( e^{\hbar\omega_{j\vec{q}}/k_B T} - 1 \right)^{-1}$  为热平衡时模式为  $\omega_{j\vec{q}}$  的声子数. 这里, 能级的变化依赖于电子 - 声子相互作用的 Fan 项和 ABY 项, 故有

$$\left( \frac{\partial E_{\vec{k}, n}}{\partial n_{j\vec{q}}} \right) = \left( \frac{\partial E_{\vec{k}, n}}{\partial n_{j\vec{q}}} \right)_{\text{Fan}} + \left( \frac{\partial E_{\vec{k}, n}}{\partial n_{j\vec{q}}} \right)_{\text{ABY}} \quad (12)$$

定义电子-声子耦合强度的谱函数为

$$g^2 F(\vec{k}, n, \vec{q}) = \sum_{j\vec{q}} \left( \frac{\partial E_{\vec{k}, n}}{\partial n_{j\vec{q}}} \right) \delta(\Omega - \omega_{j\vec{q}}), \quad (13)$$

所以

$$\Delta E_{\vec{k}, n}(T) = \int_{\delta}^{\omega_{\max}} d\Omega g^2 F(\vec{k}, n, \vec{q}) \left[ (e^{\hbar\Omega/k_B T} - 1)^{-1} + \frac{1}{2} \right]. \quad (14)$$

若采用 3 个特征频率的爱因斯坦模型, 式 (14) 可写成

$$\Delta E_{\vec{k}, n}(T) = \sum_i g_i (g^2 F)_{\omega_i} \left[ (e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1)^{-1} + \frac{1}{2} \right]. \quad (15)$$

由

$$E_g(T) = E_g(0) + \Delta E_g(T) \quad (16)$$

可知, 单纯由于电子-声子相互作用引起的能隙的温度变化为

$$\Delta E_g(T) = \sum_i g_i \left[ (g^2 F)_{\omega_i}^c - (g^2 F)_{\omega_i}^v \right] (e^{\hbar\omega_i/k_B T})^{-1}, \quad (17)$$

式中上标  $c$ 、 $v$  分别代表导带底和价带顶状态的电子-声子耦合强度。

## 2 频率选择

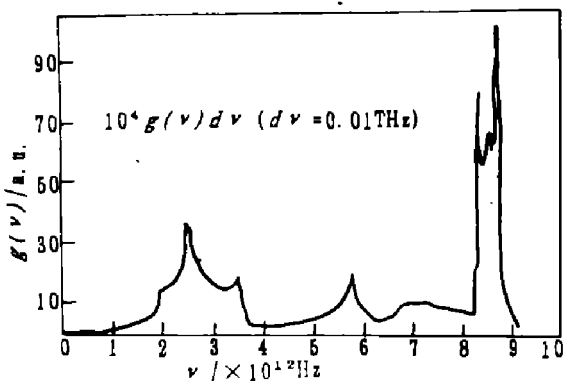


图 1 Ge 的单声子态密度<sup>[10]</sup>  
Fig. 1 The density of states  
for phonon in Ge

比较 Ge 的单声子态密度谱图 1<sup>[10]</sup>和理论电子-声子耦合强度谱图 2<sup>[6]</sup>, 可以看出它们的峰位一致. 这表明可用统一的多频率的爱因斯坦模型来描述比热、线膨胀系数和能隙的温度关系. 对 Ge 我们选用  $\nu_1 = 2.5 \times 10^{12}$  Hz,  $\nu_2 = 5.5 \times 10^{12}$  Hz,  $\nu_3 = 9.0 \times 10^{12}$  Hz 3 个频率. 基本上  $\nu_1$  对应 TA 声子,  $\nu_2$  代表 LA 声子, 而  $\nu_3$  是包括所有光学声子 (TO 及 LO 模). 对于 GaAs, 我们比较 G. Dolling 和 R.A. Cowley<sup>[11]</sup> 用 14 个参数的壳层模型计算所得的单声子态密度谱图 3, 及 U. Scherz 等用局域密度泛函

理论确定 E. Kane 的价键力模型, 得到同实验声子色散曲线符合的结果, 再由此求得单声子状态密度谱, 如图 4 所示. 我们选取  $\nu_1 = 1.5 \times 10^{12}$  Hz,  $\nu_2 = 5.5 \times 10^{12}$  Hz,  $\nu_3 = 8.5 \times 10^{12}$  Hz 3 个频率, 同 Ge 相似,  $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$  大体上分别代表 GaAs 晶体的 TA、LA 以及所有光学模声子的频率.

根据文献 [6], Ge 的导带底状态的电子-声子耦合强度  $(g^2 F)_{\omega_i(\text{Ge})}^c$  是负的, 价带顶状态的  $(g^2 F)_{\omega_i(\text{Ge})}^v$  是正的. 由于 Ga 和 As 在周期表中是 Ge 的左右邻, 可以大致认为 GaAs 的某些特性与 Ge 相近. 所以, 我们先验假设  $(g^2 F)_{\omega_i(\text{GaAs})}^c$  是负的,  $(g^2 F)_{\omega_i(\text{GaAs})}^v$  是正的. 实际上, 如果我们假定这两者都是正的或都是负的, 就得不到同实验符合的结果.

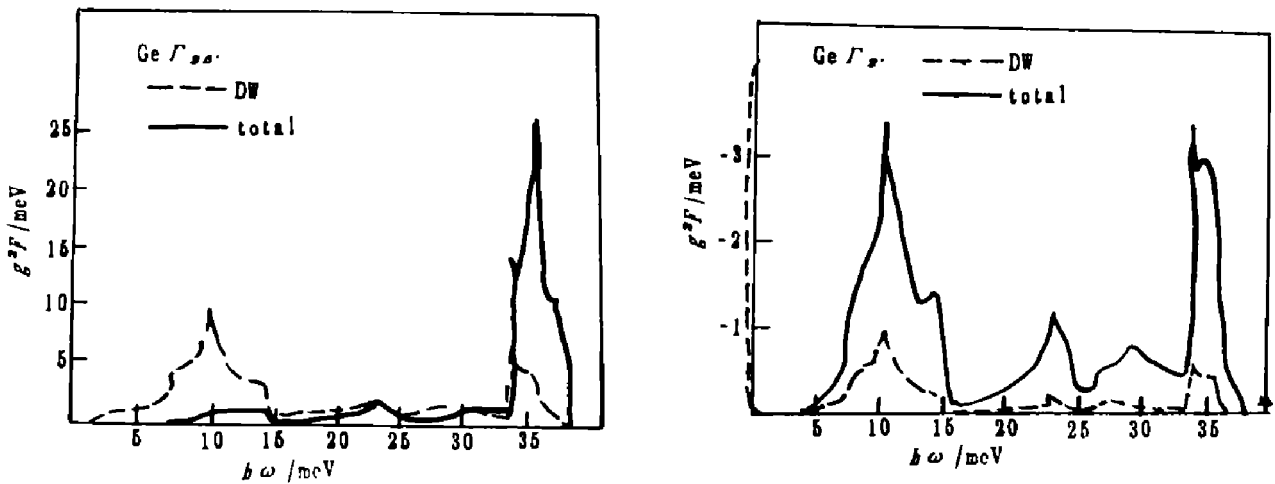


图 2 (a) Ge 的价带顶状态电子-声子耦合谱函数  $g^2F$ , (b) Ge 的导带底电子-声子耦合谱函数  $g^2F$   
 Fig. 2 (a) The electron-phonon coupling spectral function  $g^2F$  for the top of the valence band in Ge, (b) The electron-phonon coupling spectral function  $g^2F$  for the bottom of the conduction band in Ge

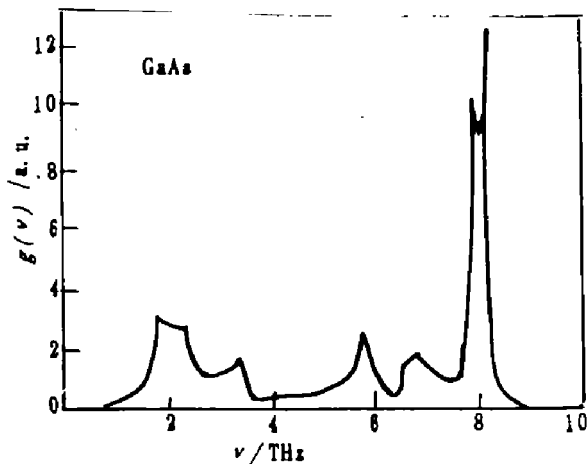


图 3 GaAs 的单声子态密度<sup>[11]</sup>  
 Fig. 3 The density of states for phonon in GaAs<sup>[11]</sup>

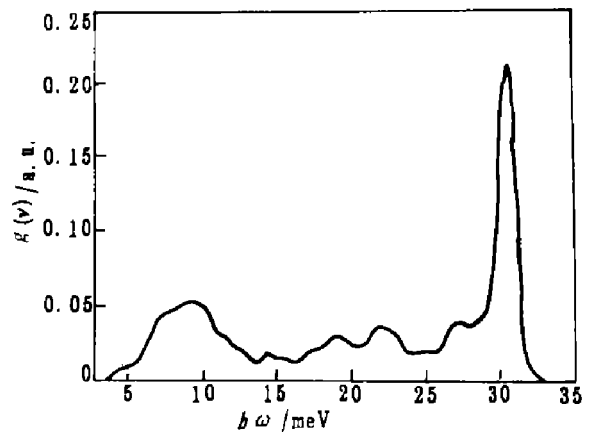


图 4 GaAs 的单声子态密度<sup>[12]</sup>  
 Fig. 4 The density of states for phonon in GaAs<sup>[12]</sup>

### 3 结果和讨论

#### 3.1 Ge 和 GaAs 的 $\alpha(T)$ 曲线

我们由拟合比热曲线  $C(T)$  得出晶体的约化简并度  $g_i$  ( $i=1, 2, 3$ ), 又拟合  $\alpha(T)$  曲线得到晶体的 Grüneisen 参数  $\gamma_i$  ( $i=1, 2, 3$ ), 列于表 1.

表 1 Ge 和 GaAs 的拟合参数  $g_i$  和  $\gamma_i$   
 Table 1 The fitting parameters  $g_i$  and  $\gamma_i$  for Ge and GaAs

	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
Ge	0.38	0.18	0.44	-0.263	4.80	4.01
GaAs	0.59	0.31	1.10	-0.44	2.73	4.20

图 5 和图 6 分别是我们拟合得到的 Ge 和 GaAs 的  $\alpha(T)$  曲线. 在 0~300 K 范围拟合曲线和实验结果符合较好. 但从低温区放大插图来看, 拟合曲线和实验结果仍有小的差别, 曲线极值附近弯曲部分显示出这一差别. 这是因为我们的模型较简单, 没有考虑声子态密度谱的细节. 但也可以认为, 作了如此多的简化, 还能与实验结果较好地符合是有意义的. 这也突出表明了这两种材料中 TA 模声子的行为不同于其它声子, 造成晶体的低温区线膨胀系数反常. 这可能反映 GaAs 晶体中价键力对原子间的相互作用起主要作用, 离子间的电磁力只对 LO 和 TO 声子的频率分裂起作用. 线性膨胀系数则由短程价键力的非简谐性决定的.

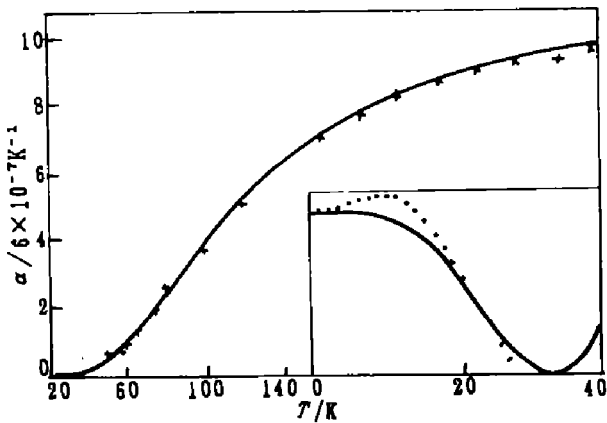


图 5 Ge 的热膨胀系数的温度关系  $\alpha(T)$  的拟合曲线

Fig. 5 The fitted curve of the temperature dependence of the thermal expansion coefficient of Ge

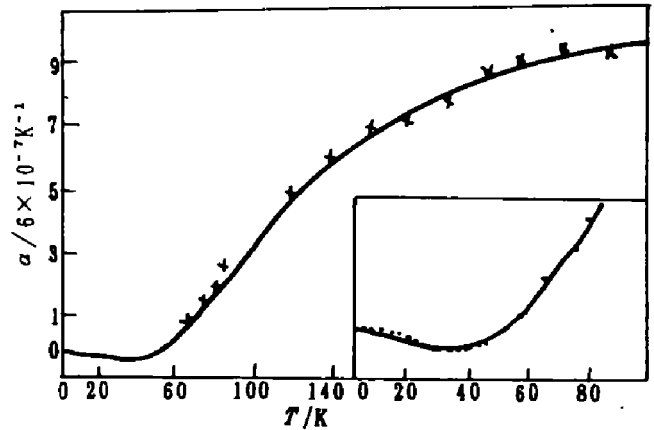


图 6 GaAs 的热膨胀系数的温度关系  $\alpha(T)$  的拟合曲线

Fig. 6 The fitted curve of the temperature dependence of the thermal expansion coefficient of GaAs

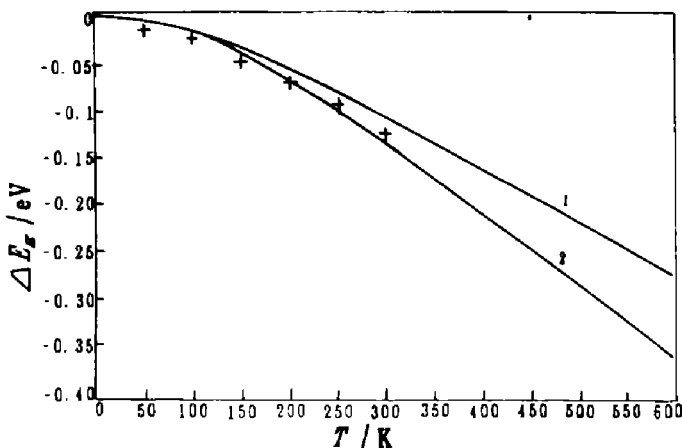


图 7 Ge 的能隙变化  $\Delta E_g$  的温度关系 (曲线 1 不含热膨胀, 曲线 2 含热膨胀)

Fig. 7 The temperature dependence of the energy gap of Ge (1: without thermal expansion, 2: with thermal expansion)

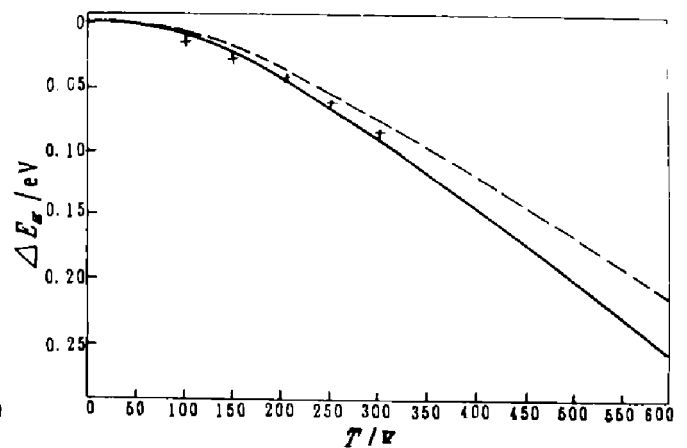


图 8 GaAs 的能隙变化  $\Delta E_g$  的温度关系 (曲线 1 不含热膨胀, 曲线 2 含热膨胀)

Fig. 8 The temperature dependence of the energy gap of GaAs (1: without thermal expansion, 2: with thermal expansion)

### 3.2 Ge 和 GaAs 的 $E_g(T)$ 曲线

我们按式 (2) 计算热膨胀因素引起的半导体能隙的温度移动, 按式 (17) 计算电子-声子耦合引起的能隙移动, 用调节参数  $g_i(g^2 F)_{\omega_i}^{c,v}$  拟合实验的  $\Delta E_g(T)$  曲线, 如图 7 和图 8. 拟合参数列于表 2. 这些结果表明: GaAs 和 Ge 一样, 导带底的电子-声子耦合强度是负的, 而价带顶的电子-声子耦合强度是正的; 从拟合结果看这两种材料的  $g_i(g^2 F)_{\omega_i}^{c,v}$ , 虽频率各异, 但其数值非常一致. 我们重新查阅了近年的文献, 发现 S. Gopalan 等<sup>[14]</sup>对 GaAs 的电子-声子耦合强度谱作了计算, 其结果也是价带顶状态的电子-声子耦合强度为正的, 导带底状态的有关量是负的. 表明我们这样简单的模型还是相当有效的. 一般来说, 式 (11) 有虚部, 表明电-声耦合成电子态有一定寿命, 但不涉及能级移动, 因而略去.

表 2 Ge 和 GaAs 的  $\Delta E_g(T)$  拟合曲线的参数  
Table 2 The fitting parameters of the shift of energy gap  $\Delta E_g(T)$  for Ge and GaAs

	声子能量 $\hbar\omega_i$ (meV)	$g_i(g^2 F)_{\omega_i}^v$ (meV)	$g_i(g^2 F)_{\omega_i}^c$ (meV)
Ge	14.5	7.0	-12.0
	2.4	3.0	-3.0
	3.2	2.5	-4.5
GaAs	8.7	7.0	-12.0
	2.4	3.0	-3.0
	3.2	2.5	-4.5

致谢 感谢 Technische Universität, Berlin 的 Udo Scherz 教授寄给我们有关的论文预印本及红外物理国家重点实验室的资助.

### 参考文献

- 1 Cohen ML, Chadi D.J. *Temperature Dependence of Semiconductor Band States*. In M. Balkanski, ed. *Handbook of Semiconductors*, Amsterdam: North-Holland, 1980. 155
- 2 Fan H.Y. *Phys. Rev.*, 1950, **82**:900
- 3 Antoncik E, Czechoslov. *J. Phys.*, 1955, **5**:449
- 4 Brooks H. *Adv. Electron.*, 1955, **7**:85;  
Yu S.C. *Ph. D. Thesis*, Cambridge: Harvard University, 1967
- 5 Heine V, Van Vechten J.A. *Phys. Rev.*, 1976, **B13**:1622
- 6 Allen P.B, Cardona M. *Phys. Rev.*, 1983, **B27**:1495
- 7 Biernacki S, Scheffler M. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**:290
- 8 Ashcroft N.W, Mermin N.D. *Solid State Physics*, New York: Holt, Rinehart, Winston, 1976. 495
- 9 Varshni Y.P. *Physica*, 1967, **34**:149
- 10 Nilsson G, Nelin G. *Phys. Rev.*, 1972, **B6**:3777
- 11 Dolling G, Cowley R.A. *Proc. Phys. Soc.*, 1966, **88**:467
- 12 Vina L, Logothetidis S, Cardona M. *Phys. Rev.*, 1984, **B30**:1979
- 13 Kim C.K, Lautenschlager P, Cardona M. *Solid State Commun.*, 1986, **59**:797
- 14 Gopalan S, Lautenschlager P, Cardona M. *Phys. Rev.*, 1987, **B35**:5577

## TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE LINEAR THERMAL EXPANSION COEFFICIENT AND THE BAND GAP IN GERMANIUM AND GALLIUM ARSENIDE

Lu Dong Wang Limin

*(Department of Physics and Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)*

**Abstract** Temperature dependence of the thermal expansion and that of the energy band gap for Ge and GaAs are investigated using the Einstein phonon model with three characteristic frequencies  $\omega_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Using the Grüneisen constants  $\gamma_i$  and the electron-phonon coupling spectral function  $(g^2F)_i$  as the adjusting parameters, the observed temperature dependence of the thermal expansion coefficient  $\alpha(T)$  and that of the band gap  $E_g(T)$  are reproduced. The result shows that the negative  $\gamma$  of TA mode may be responsible for the negative  $\alpha$  in low temperature region for these materials. The negative and positive values of el-ph coupling spectral function respectively for the bottom of the conduction band and the top of the valence band in Ge and GaAs are shown.

**Key words** Einstein model, linear expansion coefficient, Ge, GaAs, TA phonon.