

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所

碩 士 論 文

砷化鎵與磷化銦遠紅外光譜與聲子態密度之研究

Research on far infrared spectrum and phonon density of
states of GaAs and InP

研 究 生：楊政紘

指 導 教 授：李建平教授

顏順通教授

中 華 民 國 一〇二年 九月

砷化鎵與磷化銦遠紅外光譜與聲子態密度之研究

Research on far infrared spectrum and phonon density of
states of GaAs and InP

研究生：楊政紘

Student : Jheng-Hong Yang

指導教授：李建平

Advisor : Dr. Chien-Ping Lee

顏順通

Dr. Shun-Tung Yen

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所

碩士論文

1896
A Thesis

Submitted to Department of Electronics Engineering and
Institute of Electronics

College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electronics Engineering

September 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一〇二年 九月

砷化鎵與磷化銦遠紅外光譜與聲子態密度之研究

學生 楊政紘

指導教授 顏順通博士

李建平博士

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所

摘要

我們使用傅氏紅外光譜儀量測了砷化鎵與磷化銦兩個代表性的三五族半導體材料的遠紅外波段頻譜，並分析於頻譜中剩餘射線頻段以外，特徵譜線的產生機制。我們使用了十一個參數的剛性離子模型計算聲子色散關係，並使用特殊 k 點方法得到雙聲子的態密度頻譜。藉由比對特徵譜線與態密度頻譜的強度、位置以及形狀，將這些特徵譜線的來源歸因於特定的雙聲子組合以及臨界點。我們在不可約布里淵區中分析臨界點的所在位置，發現臨界點的分布不僅限於對稱性好的對稱點與對稱線上，也存在於不可約布里淵區中的三個對稱面上。

Research on far infrared spectrum and phonon density of states of GaAs and InP

Student : Jheng Hong Yang

Advisor : Dr. Chien Ping Lee

Dr. Shun Tung Yen

Department of Electronics Engineering & Institute of Electronics Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

We measured and analyzed the far infrared spectra of two typical III-V semiconductors, GaAs and InP. The measurement was performed by an FTIR at room temperature. Observed features other than the Reststrahlen-band were assigned critical points associated with specific two-phonon combinations, according to the strength, position, and shape of two-phonon densities of states which were calculated by the 11-parameter rigid-ion model and the special-k point method. The critical points are related to van Hove singularities of the density-of-states spectra. We located the critical points in an irreducible wedge of the first Brillouin zone and found that the critical points responsible for most prominent features are located not only at high-symmetry points and lines but also on the quadrangular faces of the irreducible wedge.

誌 謝

首先要感謝我的兩位指導老師：顏順通教授與李建平教授，特別感謝顏順通老師在研究上的悉心教導，給了理論基礎薄弱的我許多方向，以及研究上面的技巧，還讓我將來能夠有機會去國外參與會議增廣見聞。也感謝李建平教授，有了老師團隊的豐富資源，使我在先前做實驗時能夠無後顧之憂，也讓我有機會能夠在老師團隊裡面訓練我的報告技巧，以及學習其他人的許多有趣研究題目，和接受團隊中另外兩位老師：林聖迪老師與林國瑞老師的指點，兩位老師在實驗以及理論上的豐富經驗也總是讓我受益良多。

再來是感謝實驗室的大家長-鐘佩鋼學長，感謝佩鋼學長撥出無數個白天夜晚和我討論研究上和實驗上的各種問題，也感謝學長總是非常無私的教導我如何使用實驗室所提供的各種儀器，更是謝謝學長幫助我完成我的論文，對學長的感激之情是說三天三夜也說不完。還要謝謝小家長-李冠成學長，感謝冠成學長總是能夠幫忙我解決我寫程式上所遇到的問題，還常常帶好吃的東西來與實驗室的我們分享，也常常帶我們去歡樂的聚餐，感謝冠成學長帶來的歡樂。還要感謝謝泓文學長，泓文學長盡得老師研究上的嚴謹態度，之前有機會和泓文學長合作與學習真的很開心，希望泓文學長身體健康平安，還有感謝王德賢學長，有了德賢學長的幫忙總算是突破了困擾許久的許多問題。也要感謝已經畢業的張廷誠、簡佳帆、沈庭宇、林芳如、洪唯倫學長姐們，謝謝你們在你們最忙碌的碩二時期還能幫忙訓練我這個什麼都不懂的碩零新生。當然也要謝謝同學們：傅志正、陳冠宇、曾韋傑和吳明錡，感謝你們在碩士生活這段路上的眾多關心與陪伴，有了你們實驗室才有活力與快樂。還要謝謝兩位聰明乖巧的學弟：競加與晟綱，兩位學弟的貼心和聰明讓我能夠快速的交接我和學長們所傳承的總總。

天啊怎麼謝不完。還要感謝李建平老師 MBE 實驗室中的各個學長姐：感謝鄭旭傑學長當初二話不說地提供我們樣品、感謝蘇聖凱學長對我研究的建議、感謝林建宏學長幫我們辛苦的長晶、感謝張家豪學長幫忙我解決許多製程上碰過的問題、感謝李宗霖學長總是在我無助時給我建議、感謝林仕偉學長分享的各種想法、感謝傅英哲學長幫忙我學習 SEM、感謝周柏存學長幫我解決各種 e-gun 的疑難、更是感謝林岳民學長，岳民學長對我實驗上以及生活上的各種關心與照顧真的是非常多，要再三感謝岳民學長，另外也要感謝 MBE 實驗室的其他學長姐們的諸多幫忙與照顧。還要感謝許多 MBE 實驗室的好同學，能有一起努力的夥伴是很幸福的一件事，也感謝學弟妹們，讓我們能在碩二的最後用照片留下許多回憶。

最後，感謝這些年來陪伴我的文馨，有了你的陪伴才能走過這幾年在新竹的日子，有因為有你我才有機會待在一個有這麼多親切的人們的環境，謝謝你總是為我付出許多、關心許多、鼓勵許多，甚至不成材的我還總是麻煩你幫助我很多事情，也感謝文馨的爸爸媽媽對我的許多照顧，謝謝你們。

最後的最後，感謝我的家人，無論什麼時候我都知道背後有你們在支持我，非常、非常的感謝。

真的是要感謝的人太多了，謝不完只能謝天，還有許多曾幫助過我的人，謝謝你們。

謹以此文獻給所有幫助過我的人。

政紘

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	v
圖目錄	vi
一、	緒論	1
1.1	背景	1
1.2	研究目的	2
二、	原理	4
2.1	聲子光子交互作用	4
2.1.1	單聲子光子交互作用	4
2.1.2	多聲子光子交互作用	5
2.2.	特徵頻譜分析	8
三、	計算方法	10
3.1	聲子色散關係	10
3.1.1	晶體結構	10
3.1.2	動態矩陣	11
3.1.3	剛性離子模型	13
3.1.4	計算結果	21
3.2	聲子能態密度	23
3.2.1	特殊 k 點積分	23
3.2.2	計算結果	26
四、	實驗與分析	29
4.1	頻譜量測	29
4.1.1	實驗架設	29
4.1.2	量測結果	32
4.2	分析	33
五、	結論	52
參考文獻	53
附錄一	55
附錄二	57
簡歷	59

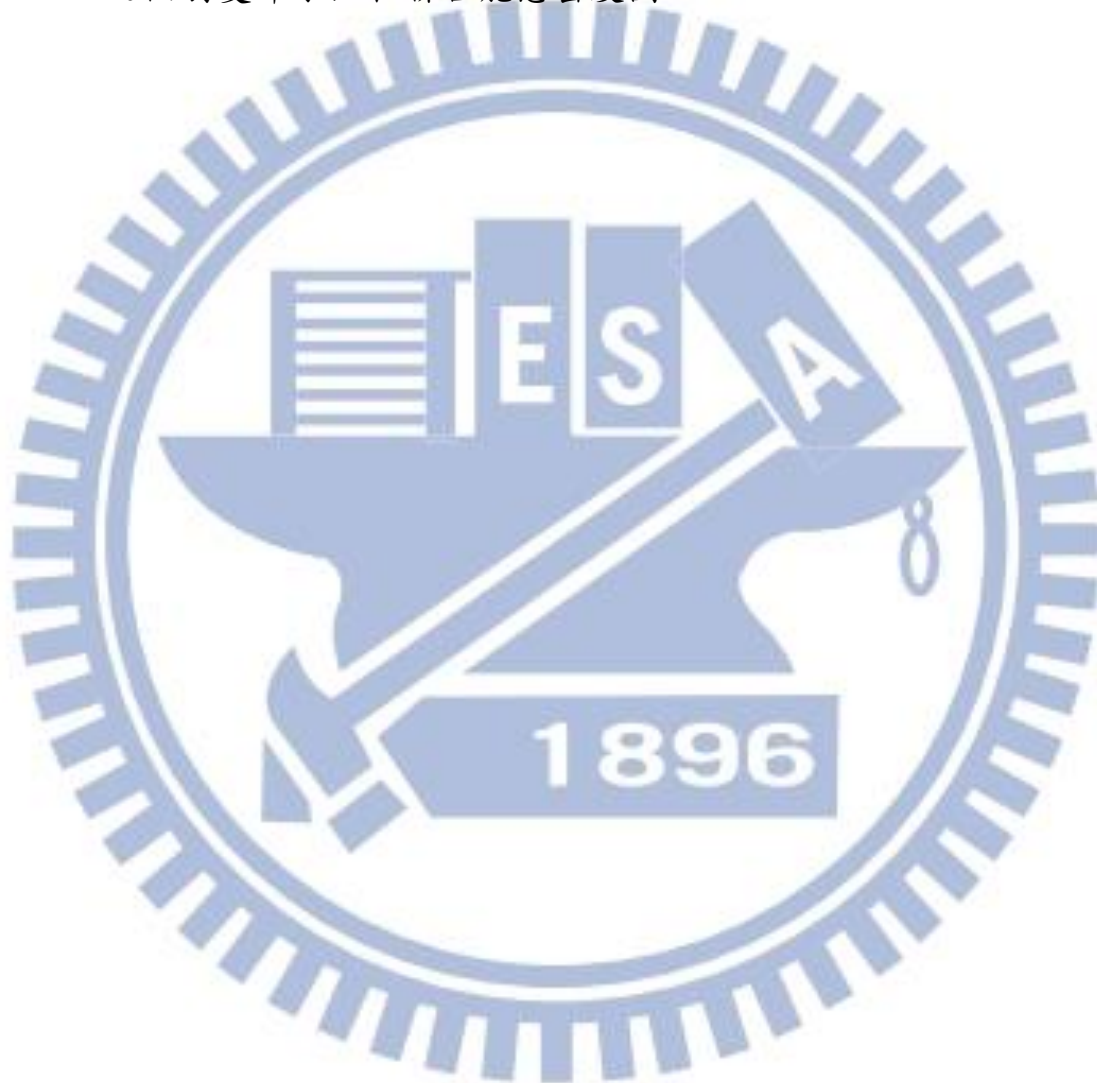
表目錄

表 1 最鄰近原子力常數矩陣.....	16
表 2 次鄰近原子力常數矩陣.....	17
表 3 自身力常數矩陣.....	18
表 4 GaAs 剛性離子模型參數.....	22
表 5 InP 剛性離子模型參數.....	22
表 6 GaAs 單聲子簡諧振盪模型擬合參數.....	32
表 7 InP 單聲子簡諧震盪模型擬合參數.....	33
表 8 GaAs 之吸收係數頻譜特徵與奇異點分析.....	41
表 9 InP 之吸收係數頻譜特徵與奇異點分析.....	50
表 10 GaAs 奇異點分析.....	55
表 11 InP 奇異點分析.....	57

圖目錄

圖 1 2-finger pHEMT 之紅外波段輻射頻譜與 S.I.GaAs 吸收頻譜.....	2
圖 2 半導體材料之吸收頻譜與簡諧震盪子模擬反射率.....	5
圖 3 聲子和機制.....	7
圖 4 聲子差機制.....	7
圖 5 閃鋅結構.....	10
圖 6 兩原子相對位置圖.....	14
圖 7 閃鋅結構最鄰近原子.....	15
圖 8 閃鋅結構次鄰近原子.....	16
圖 9 GaAs 聲子色散關係圖.....	21
圖 10 InP 聲子色散關係圖.....	22
圖 11 閃鋅結構第一布里淵區與不可約布里淵區.....	25
圖 12 GaAs 單聲子態密度.....	26
圖 13 GaAs 聲子和與聲子差態密度.....	27
圖 14 InP 單聲子態密度.....	27
圖 15 InP 聲子和與聲子差態密度.....	28
圖 16 FTIR Bruker IFS 66v/S 主腔體.....	29
圖 17 反射率量測模組.....	29
圖 18 穿透率量測模組.....	30
圖 19 架設示意圖.....	31
圖 20 GaAs 穿透頻譜與反射頻譜.....	32
圖 21 InP 穿透頻譜與反射頻譜.....	33

圖 22 GaAs 之吸收係數與雙聲子聯合能態密度圖·····	34
圖 23 式(51)與式(52)在不同的 T 與 R 狀況下的二次曲線·····	35
圖 24 GaAs 之個別雙聲子組合聯合能態密度圖·····	38
圖 25 InP 之吸收係數與雙聲子聯合能態密度圖·····	44
圖 26 InP 之個別雙聲子組和聯合能態密度圖·····	46



一、緒論

1.1 背景

兆赫波(頻率：0.1~10 Terahertz、波長：30 μm ~3000 μm)波段之科學與技術一直以來都是研究的熱門領域，因為這個波段包含多數分子之轉動及震動頻率，可針對不同材料有良好的辨識能力，且視金屬為良好導體，又可以穿透布料、塑膠等材料，且比起 X 光而言兆赫波為非游離性輻射，對人體傷害較小，故具有於醫療及安檢[1]等應用之潛力。

本實驗室致力於開發室溫兆赫波段輻射元件以及應用，先前曾應用常見於微波元件之高電子遷移率電晶體(High Electron Mobility Transistor 簡稱：HEMT)作為輻射波源，量測得到其遠紅外波段輻射頻譜，以及其他光學特性如偏極等等。

使用基於砷化鎵(Gallium Arsenide 簡稱 GaAs)基板的 n 通道 p 型高電子遷移率電晶體(pHEMT)元件，量測得到的高解析度與低解析度輻射頻譜，將其與半絕緣(Semi-insulating 簡稱 S.I.)GaAs 基板量測反射率反推得到的吸收率頻譜作圖，如圖 1 所示。

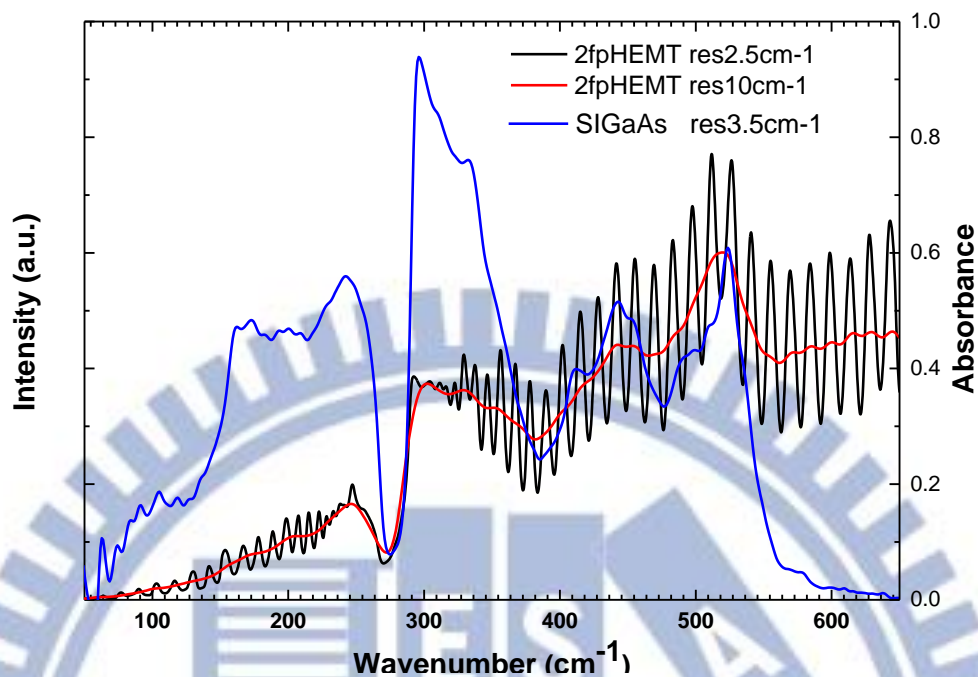


圖 1 2-finger pHEMT 之紅外波段輻射頻譜與 S.I. GaAs 吸收頻譜，解析度達 2.5 cm^{-1} 以下後會因為 Feby-Perot 干涉的緣故造成頻譜上的震盪現象。

從圖 1 中我們發現，pHEMT 輻射頻譜特徵與 S.I. GaAs 之吸收頻譜特徵頻率位置有部分對應關係，使我們懷疑量測到的訊號有許多是來自於元件基板材料的輻射。

為了要進一步研究與設計此兆赫波的輻射元件，我們希望先能了解材料本身在遠紅外波段的輻射(吸收)特性。

而在遠紅外波段，半導體材料的輻射(或吸收)特性和半導體材料本身的聲子模態與光的交互作用有一定的關係[2],[3]。

1.2 目的

為了探討材料吸收頻譜(輻射頻譜)與光子-聲子間交互作用的關係，以及期望能幫助了解元件輻射之機制，作為未來設計元件的基礎，我們使用傅氏紅外光譜儀，量測砷化鎵與磷化銦之紅外波段頻譜，並且分析在遠紅外波段造成頻譜特徵的可能原因。



二、 原理

2.1 聲子光子交互作用

聲子與光子的交互作用可分為單聲子-光子交互作用以及多聲子-光子交互作用：

2.1.1 單聲子-光子交互作用

化合物半導體材料的紅外線波段中稱為餘輝帶、強反射帶或剩餘射線帶(Reststrahlen-Band)的波段，其頻譜特徵可由單聲子與光子的交互作用描述，而此物理機制可以由簡諧振盪子模型解釋[4]。

因為橫波光頻聲子(Transverse optical phonon 簡稱 TO 聲子)與光子的共振，而使得反射率在這區間趨近於百分之百，讓光無法穿透，造成反射頻譜與穿透頻譜這個區段有明顯的特徵。

由考慮阻尼的簡諧振盪子的模型下可以得到其材料介電常數與頻率間的關係式如下[4]：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{TO}}\right)^2\right] - i\gamma\left(\frac{\omega}{\omega_{TO}}\right)} \quad (1)$$

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}} = \left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}}\right)^2 \quad (2)$$

γ : 阻尼係數 ω_{TO} : 橫波光頻聲子頻率

ω_{LO} : 縱波光頻聲子頻率 ϵ_{∞} : 高頻介電常數

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

$$\epsilon = N^2 = (n + ik)^2 \quad (3)$$

$$n^2 = \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}) \quad (4)$$

$$k^2 = \frac{1}{2}(-\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}) \quad (5)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6)$$

利用式(1)~式(6)這些關係式可以將這個 Reststrahlen-band 區間，實驗量測到的反射率擬合，得出四個材料參數 ϵ_{∞} 、 ω_{TO} 、 ω_{LO} 、 γ ，如圖 2 中實線部分是實驗量測到的反射率頻譜，虛線則是調整材料參數的擬合曲線。

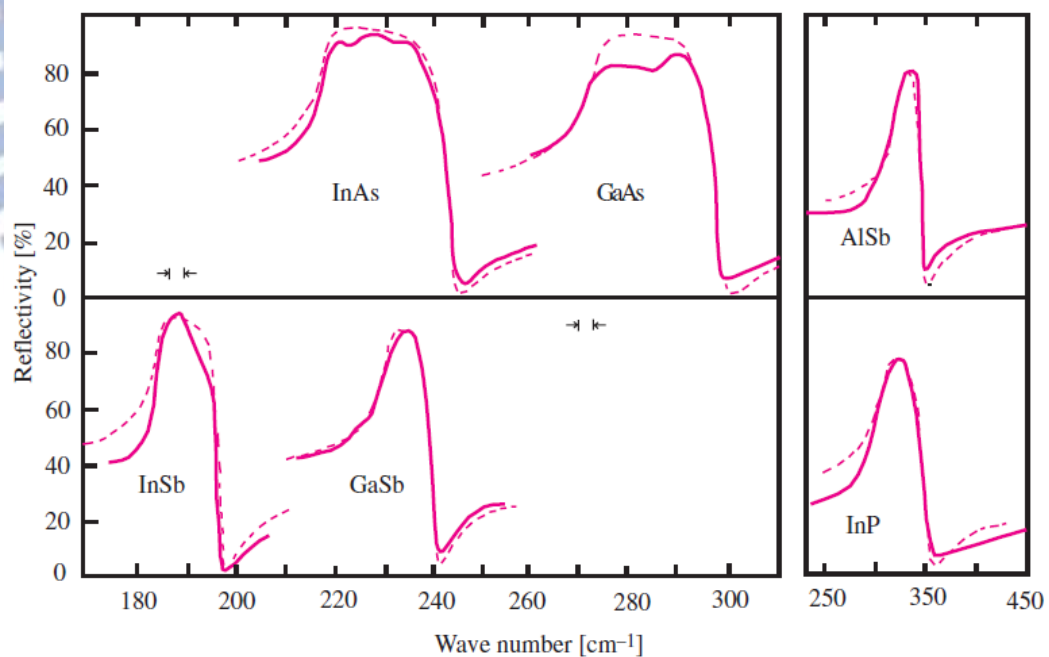


圖 2 化合物半導體材料之吸收頻譜與簡諧震盪子模擬反射率[4]

2.1.2 多聲子-光子交互作用

在上述的剩餘射線帶外，圖 2 頻譜上也有許多特徵，造成這些特徵的原因在文獻中大多以多聲子-光子間的交互作用解釋。

多聲子-光子交互作用泛指兩個以上的聲子與光子間的交互作用，其物理機制可分為以下兩類：

1. 透過非諧效應(Anharmonicity effect)與光子交互作用，非諧效應中光子透過激發一個虛擬的 TO 聲子作為媒介，與多個聲子進行交互作用[2]。

2. 二階或高階的電多極效應，其機制為：當某原子偏離其平衡位置時，會使鄰近的原子感應而產生電多極，再藉由感應電多極與光交互作用[3]。

而本論文僅處理頻譜中，與雙聲子-光子間的交互作用相關的頻譜特徵，以下討論雙聲子-光子間交互作用為主。

光子與兩個聲子進行交互作用，不論機制是非諧效應或是二階以上電偶極效應，都必須遵守能量及動量守恆，在遵守能量與動量守恆的條件下，此交互作用可分為兩類，交互作用關係圖可表示如圖 3、圖 4，以下以非諧效應說明：

第一類為聲子和(phonon sum process)交互作用如圖 3：光子激發一個動量極小(相對於晶格的布里淵區，光子的動量非常的小)的 TO 聲子後，此 TO 聲子再生成兩個動量相互抵銷的新聲子，而兩新聲子能量與初始狀態的光子能量相同。

第二類為聲子差(phonon difference process)如圖 4：光子激發一個 TO 聲子後，消滅材料內原本存在之聲子，並生成一個具有較高能量，但與消滅聲子幾乎相同動量的新聲子。

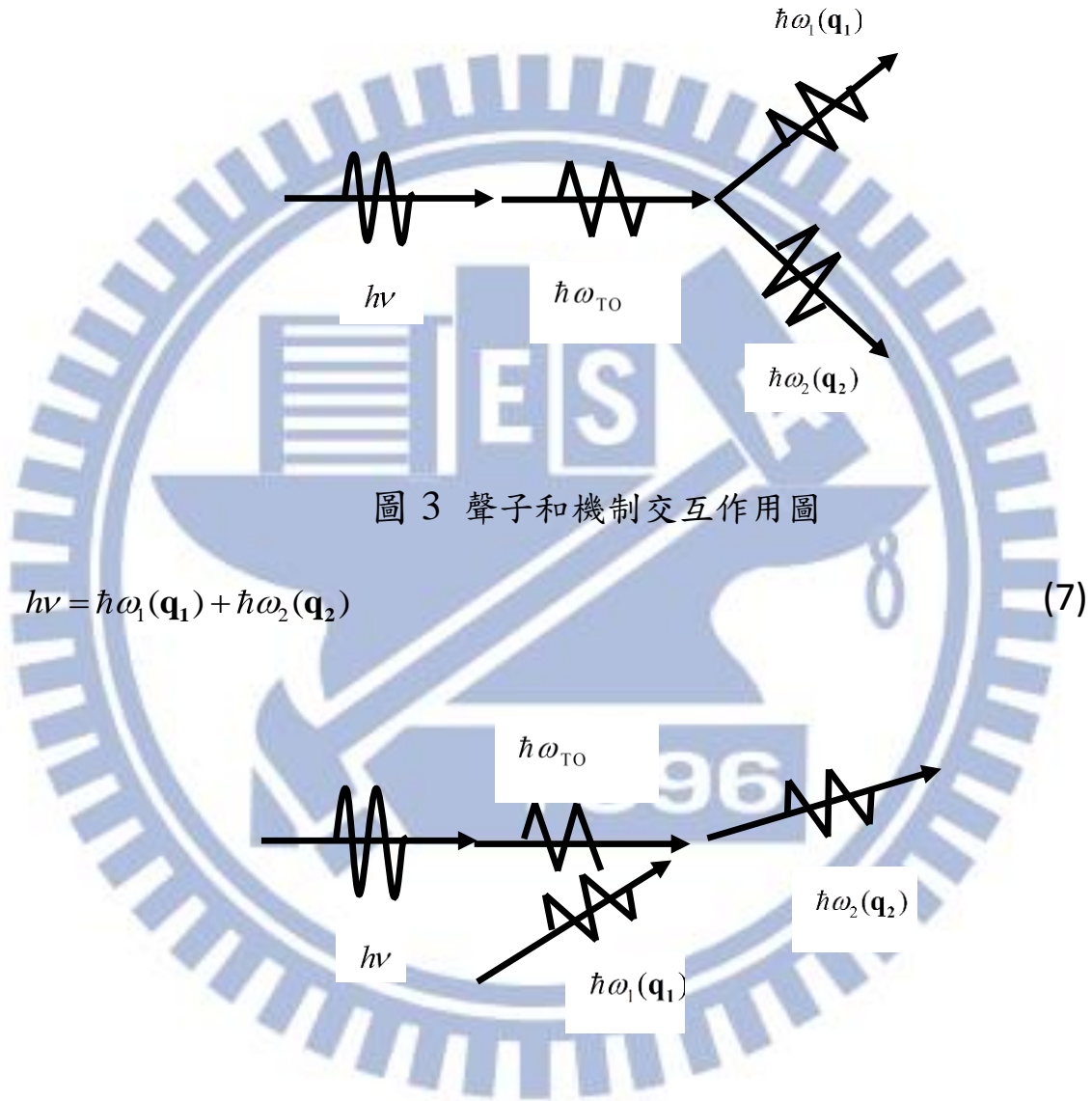


圖 4 聲子差機制交互作用圖

$$h\nu = \hbar\omega_2(\mathbf{q}_2) - \hbar\omega_1(\mathbf{q}_1) \quad (8)$$

吸收係數的大小與聲子能態密度有關，可以預期在能態密度大的區域會有

比較強的吸收[5]。

所以在討論光與兩個聲子間的交互作用時，我們考慮雙聲子的聯合態密度(joint density of states)較大的位置並分析之。

2.2 特徵頻譜分析

紅外波段的化合物半導體材料光譜特徵的解釋，主要就是上述的聲子與光子間的交互作用，有實驗[5]-[8]及理論文獻[9],[10]對半導體材料的吸收特徵做過觀察與探討。

聲子色散關係中，考慮聲子頻率對動量空間的變化，在趨近於布里淵區的邊界的對稱點時，聲子頻率變化相當緩慢，因此預期在對稱點附近的聲子以及聲子組合的態密度將會比較高。以往曾對常見晶體結構做過對稱性分析，例如 Birman 曾對鑽石結構(diamond structure)及閃鋅結構(Zincblende structure)的材料，推導過雙聲子及三聲子與光子的交互作用，在高對稱點 X 、 L 、 W 、 Γ 的選擇律[9],[10]，而早期的文獻便主要是以這些位於對稱點的且符合選擇律的各種聲子組合與位置，作為頻譜特徵的可能主要貢獻[5]-[8]。

在這些高對稱性的對稱點的聲子組合以外，後來則有 Patel 將此態密度較大的位置分析延伸到對稱線[11]、或是 Koteles 和 Datars 針對布里淵區的六角形面做進一步的分析[12]。

最近則有 Shirley 與 Lawler 將此分析拓展至整個第一布里淵區中，因晶體對稱性可化簡為 $1/48$ 的楔型布里淵區，該區又稱為不可約布里淵區 (Irreducible Brillouion Zone 簡稱 IBZ)，加以分析非極性晶體的常見四族半導體：矽(Si)與鍺(Ge)，尋找其他可能貢獻特徵之聲子在動量空間的位置 [13]。

由於屬於有極性晶體的化合物半導體尚未有完整的臨界點分析，我們將兩個常見的代表性三五族化合物半導體：砷化鎵(GaAs)與磷化銦(Indium Phosphide 簡稱 InP)在 IBZ 內做完整的分析，並尋找以往文獻中沒有找到的，其他可能對頻譜特徵有貢獻的聲子組合與動量空間位置。

三、 計算方法

3.1 聲子色散關係

3.1.1 晶體結構

研究材料為 GaAs 及 InP 兩種三五族半導體，其晶體結構為閃鋅結構，如圖 5 所示。

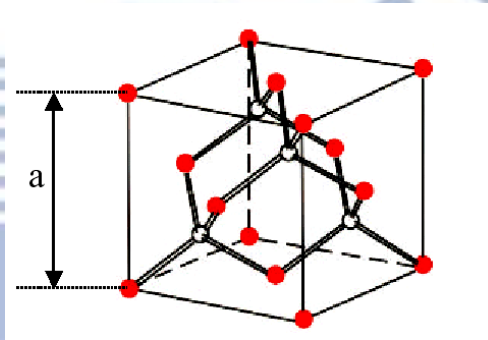


圖 5 閃鋅結構， a 為晶格常數

定義晶格向量：

$$\mathbf{a}^l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (9)$$

其中 l_1, l_2, l_3 為整數， $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 為單位晶格向量，直角坐標系中定義如下：

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(0,1,1), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1,0,1), \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,0) \quad (10)$$

定義基底向量：

$\mathbf{r}_k (k=1,2)$ 代表兩個不同原子

$$\mathbf{r}_1 = 0, \mathbf{r}_2 = \frac{a}{4}(1,1,1) \quad (11)$$

定義倒晶格向量：

$$\mathbf{b}^h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 \quad (12)$$

h_1, h_2, h_3 為整數且滿足 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$ ， $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 為單位倒晶格向量：

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1), \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1) \quad (13)$$

3.1.2 動態矩陣

考慮某原子 (l, k) ，其平衡位置可表示為式(14)：

$$\mathbf{r}_k^l \Big|_0 = \mathbf{a}^l + \mathbf{r}_k \Big|_0 \quad (14)$$

兩原子間平衡狀態下間距表示如式(15)：

$$\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'} \Big|_0 = \mathbf{a}^l - \mathbf{a}^{l'} + \mathbf{r}_k \Big|_0 - \mathbf{r}_{k'} \Big|_0 = \mathbf{a}^{l-l'} + \mathbf{r}_k \Big|_0 - \mathbf{r}_{k'} \Big|_0 = \mathbf{r}_{kk'}^{l-l'} \Big|_0 \quad (15)$$

考慮各原子自平衡位置各自獨立之位移 \mathbf{u}_k^l 後，兩原子間間距可表示為式

(16)：

$$\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'} = \mathbf{r}_{kk'}^{l-l'} \Big|_0 + \mathbf{u}_k^l - \mathbf{u}_{k'}^{l'} \quad (16)$$

假設此晶格位能與原子間相對位置有關，則整個晶體能量為所有原子間位能疊加，如式(17)：

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{l'} \sum_{kk'} \phi_{kk'}(\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}), \quad (l, k) \neq (l', k') \quad (17)$$

將此能量以位移 \mathbf{u}_k^l 為底在平衡狀態下的原子位置附近作泰勒展開可得式

(18)：

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_{higher\ order} \quad (18)$$

其中位能基準可選為 0，故 $\Phi_0 = 0$ ，又平衡狀態下一次展開項 $\Phi_1 = 0$

二次項可表示如式(19)：

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{l'} \sum_{kk'} \sum_{xy} \frac{\partial^2}{\partial u_{kx}^l \partial u_{k'y}^{l'}} \phi_{kk'}(\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}) \cdot u_{kx}^l u_{k'y}^{l'} \quad (19)$$

在簡諧近似條件下，只考慮到二次項，省略高次項，則此系統的 Hamiltonian

表示如式(20)：

$$\begin{aligned} H = T + V &= \frac{1}{2} \sum_l \sum_k \sum_x m_k \left(\frac{\partial}{\partial t} u_{kx}^l \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{l'} \sum_{kk'} \sum_{xy} \frac{\partial^2}{\partial u_{kx}^l \partial u_{k'y}^{l'}} \phi_{kk'}(\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}) u_{kx}^l u_{k'y}^{l'} \\ &= \frac{1}{2} \sum_l \sum_k \sum_x \frac{(p_{kx}^l)^2}{m_k} + \frac{1}{2} \sum_{l'} \sum_{kk'} \sum_{xy} \frac{\partial^2}{\partial u_{kx}^l \partial u_{k'y}^{l'}} \phi_{kk'}(\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}) u_{kx}^l u_{k'y}^{l'} \end{aligned} \quad (20)$$

由 Hamilton's classical equation of motion 式(21)、式(22)：

$$\frac{\partial}{\partial t} u_{kx}^l = \frac{\partial H}{\partial p_{kx}^l} = \sum_{l'} \sum_{k'} \sum_{x'} \frac{p_{k'x'}^{l'}}{m_{k'}} \frac{\partial p_{k'x'}^{l'}}{\partial p_{kx}^l} = \frac{p_{kx}^l}{m_k} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p_{kx}^l &= -\frac{\partial H}{\partial u_{kx}^l} = -\frac{\partial}{\partial u_{kx}^l} \frac{1}{2} \sum_{l''} \sum_{k''} \sum_{x''} \frac{\partial^2}{\partial u_{k'x'}^{l''} \partial u_{k''y''}^{l''}} \phi_{k''}(\mathbf{r}_{k''}^{l''-l''}) u_{k'x'}^{l''} u_{k''y''}^{l''} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{l''} \sum_{k''} \sum_{x''} \frac{\partial^2}{\partial u_{k'x'}^{l''} \partial u_{k''y''}^{l''}} \phi_{k''}(\mathbf{r}_{k''}^{l''-l''}) \left[u_{k'y'}^{l''} \frac{\partial u_{k'x'}^{l''}}{\partial u_{kx}^l} + u_{k'x'}^{l''} \frac{\partial u_{k''y''}^{l''}}{\partial u_{kx}^l} \right] \\ &= -\frac{1}{2} \left[\sum_{l''} \sum_{k''} \sum_{y''} \frac{\partial^2}{\partial u_{kx}^l \partial u_{k''y''}^{l''}} \phi_{k''}(\mathbf{r}_{k''}^{l''-l''}) u_{k''y''}^{l''} + \sum_{l''} \sum_{k'} \sum_{x'} \frac{\partial^2}{\partial u_{k'x'}^{l''} \partial u_{kx}^l} \phi_{k''}(\mathbf{r}_{k''}^{l''-l''}) u_{k'x'}^{l''} \right] \\ &= -\sum_{l''} \sum_{k'} \sum_{x'} \frac{\partial^2}{\partial u_{kx}^l \partial u_{k'x'}^{l''}} \phi_{k''}(\mathbf{r}_{k''}^{l''-l''}) u_{k'x'}^{l''} \end{aligned} \quad (22)$$

可得運動方程式(23)、式(24)：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial}{\partial t} u_{kx}^l \right) = \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_{kx}^l = \frac{\partial}{\partial t} \frac{p_{kx}^l}{m_k} \Rightarrow m_k \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_{kx}^l = \frac{\partial}{\partial t} p_{kx}^l \quad (23)$$

$$m_k \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_{kx}^l + \sum_{l''} \sum_{k'} \sum_{x'} \frac{\partial^2}{\partial u_{kx}^l \partial u_{k'x'}^{l''}} \phi_{k''}(\mathbf{r}_{k''}^{l''-l''}) u_{k'x'}^{l''} = 0 \quad (24)$$

以平面波方程式做為基底，帶入此運動方程式得式(25)：

$$u_{kx}^l = \frac{e_{kx}}{\sqrt{m_k}} \exp\left(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k^l|_0 - \omega t)\right) \quad (25)$$

$|\mathbf{q}| = \frac{1}{\lambda}$ ， λ 為平面波波長。

而由 Born-von Karman 週期性邊界條件，得波向量 $\mathbf{q}_i = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3$ ，且

晶體之總晶格數為 $N_1 N_2 N_3 = N^3$ ， $h_{1,2,3} = 0, 1, \dots, N_{1,2,3} - 1$ 為整數。

則此運動方程式可表示為式(26)：

$$\omega^2 e_{kx} = \sum_{l'} \sum_{k'} \sum_{x'} \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \frac{\partial^2}{\partial u_{kx}^{l'} \partial u_{k'x'}^{l'}} \phi_{kk'}(\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}|_0) e_{k'x'} \quad (26)$$

定義動態矩陣(dynamical matrix) $D(\mathbf{q})$ 式(27)：

$$D_{kk'}^{ll'}(\mathbf{q})_x \equiv \sum_{l'} \sum_{k'} \sum_{x'} \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \frac{\partial^2}{\partial u_{kx}^{l'} \partial u_{k'x'}^{l'}} \phi_{kk'}(\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}|_0) \quad (27)$$

將動態矩陣對角化即可得本徵頻率，對應到的就是聲子模態之特徵頻率。

3.1.3 剛性離子模型

為了將動態矩陣的矩陣元素值求出，可以經由與實驗數據擬合的經驗模型得到。

計算聲子特徵頻率的經驗模型有幾個代表性的模型，有力常數模型(Force constant models)、球殼模型(Shell model)、鍵結模型(Bond models)、和鍵結電荷模型(Bond Charge models)等[4]，這裡選用力常數模型中早期直觀的剛性離子模型(Rigid ion model)做為計算工具。

剛性離子模型只討論原子-原子間的作用力，相較其他模型來說簡單的多，且已經能夠不錯的擬合實驗量測到的聲子能量-動量關係圖。

我們可以將動態矩陣分為兩個部分討論：1.短距離作用力矩陣 D^{SR} 以及 2.長距離的庫倫作用力矩陣 D^C 。

1. 短距離作用力矩陣 D^{SR}

考慮原子-原子間的短距離作用力，作用力的範圍可以由最鄰近原子開始，考慮到次鄰近甚至第三鄰近或以上的原子-原子間作用力[14]。

而常見狀況僅考慮至次鄰近的原子作用力[15]。

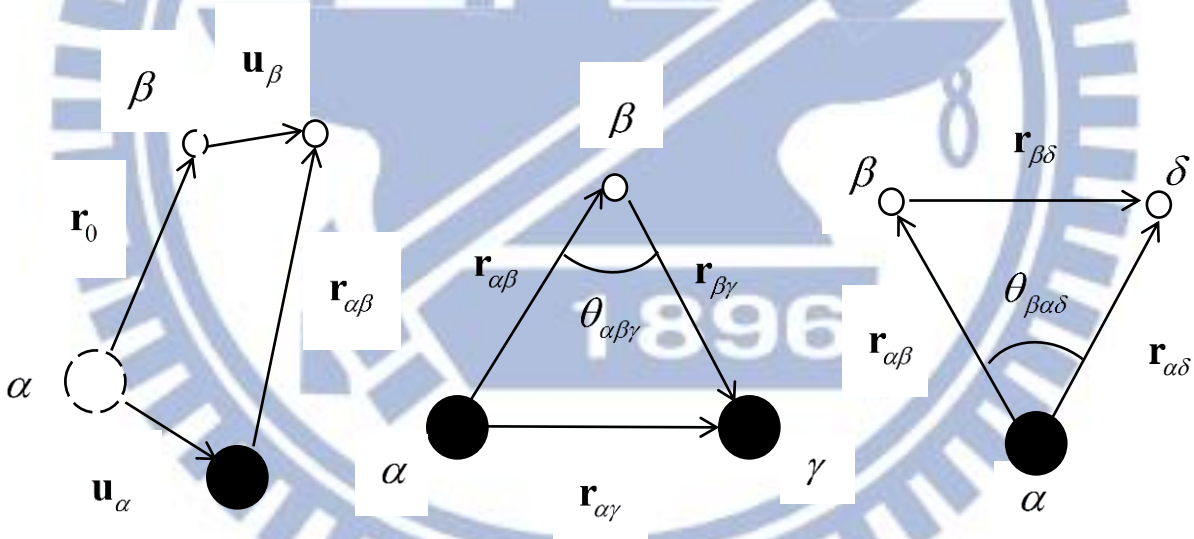


圖 6 原子間相對位置示意圖

α, γ : 原子 1, β, δ : 原子 2

以 GaAs 為例，由圖 6，利用價立場模型 (Valence Force Field Model 簡稱 VFFM) 考慮原子間位能形式假設如式(28)[15]：

$$\begin{aligned}
\Phi = & r_k \xi \sum_{As-Ga} \Delta r_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \lambda \sum_{As-Ga} \Delta r_{\alpha\beta}^2 + a' \rho \sum_{As-As} \Delta r_{\alpha\gamma} + \frac{1}{2} \mu \sum_{As-As} \Delta r_{\alpha\gamma}^2 + a' \sigma \sum_{Ga-Ga} \Delta r_{\beta\delta} + \frac{1}{2} \nu \sum_{Ga-Ga} \Delta r_{\beta\delta}^2 \\
& + \frac{1}{2} k_\theta r_k^2 \sum_{Ga-As-Ga} \Delta \theta_{\beta\alpha\delta}^2 + \frac{1}{2} k'_\theta r_k^2 \sum_{As-Ga-As} \Delta \theta_{\alpha\beta\gamma}^2 \\
& + \frac{1}{2} k_{r\theta} r_k \sum_{Ga-As-Ga} \Delta \theta_{\beta\alpha\delta} \Delta r_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} k'_{r\theta} r_k \sum_{As-Ga-As} \Delta \theta_{\alpha\beta\gamma} \Delta r_{\alpha\beta} \\
& + \frac{1}{2} k_{rr} \sum_{Ga-As-Ga} \Delta r_{\beta\alpha} \Delta r_{\beta\delta} + \frac{1}{2} k'_{rr} \sum_{As-Ga-As} \Delta r_{\alpha\beta} \Delta r_{\beta\gamma}
\end{aligned} \tag{28}$$

$\xi, \lambda, \rho, \mu, \sigma, \nu, k_\theta, k'_\theta, k_{r\theta}, k'_{r\theta}, k_{rr}, k'_{rr}$ 為彈力常數

$$\Delta r_{\alpha\beta} = |\mathbf{r}_{\alpha\beta}| - |\mathbf{r}_{\alpha\beta}|_0 = |\mathbf{r}_k + \mathbf{u}_\beta - \mathbf{u}_\alpha| - |\mathbf{r}_k|, \Delta r_{\alpha\gamma} = |\mathbf{a}' + \mathbf{u}_\gamma - \mathbf{u}_\alpha| - |\mathbf{a}'|$$

$$\cos \theta_{\beta\alpha\delta} = \mathbf{r}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{r}_{\alpha\delta} / |\mathbf{r}_{\alpha\beta}| |\mathbf{r}_{\alpha\delta}| \cong -1/3 - 2\sqrt{2}\Delta\theta_{\beta\alpha\delta}/3$$

同理可得 $\Delta r_{\alpha\delta}, \Delta r_{\beta\gamma}, \Delta r_{\beta\delta}, \Delta \theta_{\alpha\beta\gamma}$ 。

將位能微分後可得力常數矩陣，矩陣元素計算如下：

首先考慮最鄰近原子如圖 7：

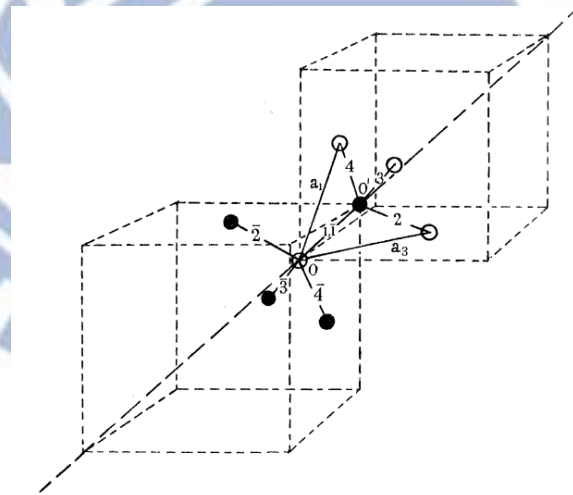


圖 7 閃鋅結構最鄰近之原子[16]

由圖 7 中，白色原子 1 當作觀察點，其力常數矩陣元素：

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1x} \partial u_{1x}} \phi_{11} = -\frac{2}{3} \xi - \frac{1}{3} \lambda - \frac{4}{3} k_\theta - \frac{4}{3} k'_\theta + \frac{2\sqrt{2}}{3} (k_{r\theta} + k'_{r\theta}) + \frac{1}{6} (k_{rr} + k'_{rr}) \cong -A \tag{29}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1y} \partial u_{1x}} \phi_{1\bar{1}} = \frac{1}{3} \xi - \frac{1}{3} \lambda + \frac{2}{3} k_\theta + \frac{2}{3} k'_\theta + \frac{\sqrt{2}}{6} (k_{r\theta} + k_{r\theta}') + \frac{1}{6} (k_{rr} + k_{rr}') \equiv -B \quad (30)$$

同理可得 $\frac{\partial^2}{\partial u_{1x} \partial u_{1y}} \phi_{1\bar{1}}, \frac{\partial^2}{\partial u_{1x} \partial u_{1z}} \phi_{1\bar{1}}, \dots$

將矩陣整理得

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1x} \partial u_{1x'}} \phi_{1\bar{1}} = \begin{bmatrix} -A & -B & -B \\ -B & -A & -B \\ -B & -B & -A \end{bmatrix}, \text{ 利用同樣方法將原子1與 } \bar{2}, \bar{3}, \bar{4} \text{ 之間的力常數矩}$$

陣求出，可得最鄰近原子之力常數矩陣如下表 1：

表 1 最鄰近原子力常數矩陣

kk'	$\bar{a}^{l-l'}$	矩陣	kk'	$\bar{a}^{l-l'}$	矩陣
$1\bar{1}$ $\bar{1}1$	$(0,0,0)$ $(0,0,0)$	$\begin{bmatrix} -A & -B & -B \\ -B & -A & -B \\ -B & -B & -A \end{bmatrix}$	$1\bar{3}$ $\bar{1}3$	$\frac{a}{2}(\bar{1},0,\bar{1})$ $\frac{a}{2}(1,0,1)$	$\begin{bmatrix} -A & B & -B \\ B & -A & B \\ -B & B & -A \end{bmatrix}$
$1\bar{2}$ $\bar{1}2$	$\frac{a}{2}(\bar{1},\bar{1},0)$ $\frac{a}{2}(1,1,0)$	$\begin{bmatrix} -A & -B & B \\ -B & -A & B \\ B & B & -A \end{bmatrix}$	$1\bar{4}$ $\bar{1}4$	$\frac{a}{2}(0,\bar{1},\bar{1})$ $\frac{a}{2}(0,1,1)$	$\begin{bmatrix} -A & B & B \\ B & -A & -B \\ B & -B & -A \end{bmatrix}$

再考慮次鄰近原子如圖 8：

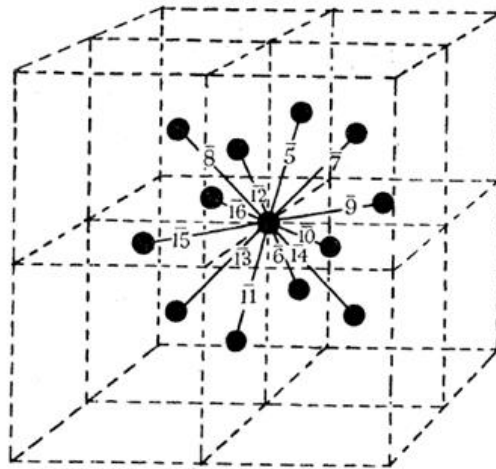


圖 8 閃鋅結構次鄰近原子[16]

矩陣元素整理如下

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1x} \partial u_{5x}} \phi_{15} = -\frac{1}{2} \rho - \frac{1}{2} \mu - \frac{1}{6} k_{\theta}' - \frac{\sqrt{2}}{6} k_{r\theta} - \frac{1}{6} k_{rr} \equiv -C_1 \quad (31)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1x} \partial u_{5z}} \phi_{15} = \frac{1}{2} \rho - \frac{1}{2} \mu - \frac{1}{6} k_{\theta}' - \frac{\sqrt{2}}{6} k_{r\theta} - \frac{1}{6} k_{rr} \equiv -D_1 \quad (32)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1x} \partial u_{5y}} \phi_{15} = -\frac{1}{3} k_{\theta}' - \frac{\sqrt{2}}{12} k_{r\theta} + \frac{1}{6} k_{rr} \equiv -E_1 \quad (33)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1y} \partial u_{5y}} \phi_{15} = -\rho + \frac{2}{3} k_{\theta}' - \frac{\sqrt{2}}{3} k_{r\theta} + \frac{1}{6} k_{rr} \equiv -F_1 \quad (34)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1x} \partial u_{5x}} \phi_{15} = -\frac{1}{2} \sigma - \frac{1}{2} \nu - \frac{1}{6} k_{\theta}' - \frac{\sqrt{2}}{6} k_{r\theta} - \frac{1}{6} k_{rr}' \equiv -C_2 \quad (35)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1x} \partial u_{5z}} \phi_{15} = \frac{1}{2} \sigma - \frac{1}{2} \nu - \frac{1}{6} k_{\theta}' - \frac{\sqrt{2}}{6} k_{r\theta} - \frac{1}{6} k_{rr} \equiv -D_2 \quad (36)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1x} \partial u_{5y}} \phi_{15} = -\frac{1}{3} k_{\theta}' - \frac{\sqrt{2}}{12} k_{r\theta} + \frac{1}{6} k_{rr} \equiv -E_2 \quad (37)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial u_{1y} \partial u_{5y}} \phi_{15} = -\sigma + \frac{2}{3} k_{\theta}' - \frac{\sqrt{2}}{3} k_{r\theta} + \frac{1}{6} k_{rr} \equiv -F_2 \quad (38)$$

表 2 次鄰近原子力常數矩陣

$\bar{15}$ 15	$\frac{a}{2}(1,0,1)$	$\begin{bmatrix} -C_{\alpha} & -E_{\alpha} & -D_{\alpha} \\ E_{\alpha} & -F_{\alpha} & E_{\alpha} \\ -D_{\alpha} & -E_{\alpha} & -C_{\alpha} \end{bmatrix}$	$\bar{111}$ 111	$\frac{a}{2}(\bar{1},0,\bar{1})$	$\begin{bmatrix} -C_{\alpha} & E_{\alpha} & -D_{\alpha} \\ -E_{\alpha} & -F_{\alpha} & -E_{\alpha} \\ -D_{\alpha} & E_{\alpha} & -C_{\alpha} \end{bmatrix}$
$\bar{16}$ 16	$\frac{a}{2}(1,0,\bar{1})$	$\begin{bmatrix} -C_{\alpha} & E_{\alpha} & D_{\alpha} \\ -E_{\alpha} & -F_{\alpha} & E_{\alpha} \\ D_{\alpha} & -E_{\alpha} & -C_{\alpha} \end{bmatrix}$	$\bar{112}$ 112	$\frac{a}{2}(\bar{1},0,1)$	$\begin{bmatrix} -C_{\alpha} & -E_{\alpha} & D_{\alpha} \\ E_{\alpha} & -F_{\alpha} & -E_{\alpha} \\ D_{\alpha} & E_{\alpha} & -C_{\alpha} \end{bmatrix}$
$\bar{17}$ 17	$\frac{a}{2}(0,1,1)$	$\begin{bmatrix} -F_{\alpha} & E_{\alpha} & E_{\alpha} \\ -E_{\alpha} & -C_{\alpha} & -D_{\alpha} \\ -E_{\alpha} & -D_{\alpha} & -C_{\alpha} \end{bmatrix}$	$\bar{113}$ 113	$\frac{a}{2}(0,\bar{1},\bar{1})$	$\begin{bmatrix} -F_{\alpha} & -E_{\alpha} & -E_{\alpha} \\ E_{\alpha} & -C_{\alpha} & -D_{\alpha} \\ E_{\alpha} & -D_{\alpha} & -C_{\alpha} \end{bmatrix}$
$\bar{18}$ 18	$\frac{a}{2}(0,\bar{1},1)$	$\begin{bmatrix} -F_{\alpha} & E_{\alpha} & -E_{\alpha} \\ -E_{\alpha} & -C_{\alpha} & D_{\alpha} \\ E_{\alpha} & D_{\alpha} & -C_{\alpha} \end{bmatrix}$	$\bar{114}$ 114	$\frac{a}{2}(0,1,\bar{1})$	$\begin{bmatrix} -F_{\alpha} & -E_{\alpha} & E_{\alpha} \\ E_{\alpha} & -C_{\alpha} & D_{\alpha} \\ -E_{\alpha} & D_{\alpha} & -C_{\alpha} \end{bmatrix}$
$\bar{19}$ 19	$\frac{a}{2}(1,1,0)$	$\begin{bmatrix} -C_{\alpha} & -D_{\alpha} & -E_{\alpha} \\ -D_{\alpha} & -C_{\alpha} & -E_{\alpha} \\ E_{\alpha} & E_{\alpha} & -F_{\alpha} \end{bmatrix}$	$\bar{115}$ 115	$\frac{a}{2}(\bar{1},\bar{1},0)$	$\begin{bmatrix} -C_{\alpha} & -D_{\alpha} & E_{\alpha} \\ -D_{\alpha} & -C_{\alpha} & E_{\alpha} \\ -E_{\alpha} & -E_{\alpha} & -F_{\alpha} \end{bmatrix}$

$\bar{1}\bar{1}0$	$\frac{a}{2}(\bar{1},1,0)$	$\begin{bmatrix} -C_\alpha & D_\alpha & -E_\alpha \\ D_\alpha & -C_\alpha & E_\alpha \\ E_\alpha & -E_\alpha & -F_\alpha \end{bmatrix}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{6}$	$\frac{a}{2}(1,\bar{1},0)$	$\begin{bmatrix} -C_\alpha & D_\alpha & E_\alpha \\ D_\alpha & -C_\alpha & -E_\alpha \\ -E_\alpha & E_\alpha & -F_\alpha \end{bmatrix}$
110			116		

$\alpha=1,2$

另外由恆等式

$$\sum_{kk'} \sum_{xx'} \frac{\partial^2}{\partial u_{kx}^l \partial u_{k'x'}^{l'}} \phi_{kk'}(\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}) = 0 \quad (39)$$

求得11與22的自身力常數矩陣如表3：

表3 自身力常數矩陣

11	(0,0,0)	$\begin{bmatrix} 4A+8C_\alpha+4F_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 4A+8C_\alpha+4F_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 4A+8C_\alpha+4F_\alpha \end{bmatrix}$
22		

$\alpha=1,2$

最後整理得到 6x6 的短距離動態矩陣 D^{SR} ：

$$D^{SR} = \begin{bmatrix} D_\alpha / M_\alpha & S / \sqrt{M_\alpha M_\beta} \\ \left(S / \sqrt{M_\alpha M_\beta} \right)^* & D_\beta / M_\beta \end{bmatrix} \quad (40)$$

M_α, M_β 為兩個不同原子的質量，而 D_α, S 為 3x3 之矩陣，其矩陣元素如下：

$$(D_\alpha(\mathbf{q}))_{xx} = 4A + 4C_\alpha \left[2 - \cos \pi q_x (\cos \pi q_y + \cos \pi q_z) \right] + 4F_\alpha (1 - \cos \pi q_y \cos \pi q_z)$$

$$(D_\alpha(\mathbf{q}))_{xy} = 4D_\alpha \sin \pi q_x \sin \pi q_y + i4E_\alpha \sin \pi q_z (\cos \pi q_x - \cos \pi q_y)$$

$$(S(\mathbf{q}))_{xx} = -4A \left(\cos \frac{\pi}{2} q_x \cos \frac{\pi}{2} q_y \cos \frac{\pi}{2} q_z - i \sin \frac{\pi}{2} q_x \sin \frac{\pi}{2} q_y \sin \frac{\pi}{2} q_z \right)$$

$$(S(\mathbf{q}))_{xy} = 4B \left(\sin \frac{\pi}{2} q_x \sin \frac{\pi}{2} q_y \cos \frac{\pi}{2} q_z - i \cos \frac{\pi}{2} q_x \cos \frac{\pi}{2} q_y \sin \frac{\pi}{2} q_z \right)$$

其餘矩陣元素透過依序代換可得，例如：

$$(S(\mathbf{q}))_{xz} = 4B \left(\sin \frac{\pi}{2} q_x \sin \frac{\pi}{2} q_z \cos \frac{\pi}{2} q_y - i \cos \frac{\pi}{2} q_x \cos \frac{\pi}{2} q_z \sin \frac{\pi}{2} q_y \right)$$

2. 長距離庫倫力

原子-原子間的庫倫作用力為長距離的作用力，必須將所有原子的貢獻疊加起來，故與短距離作用力考慮少數鄰近原子不同，必須分開討論。

其庫倫力項如下：

$$Z_1 Z_2 e^2 \sum_{l'} \sum_{k'} \frac{\partial^2}{\partial u_{kx}^l \partial u_{k'x'}^{l'}} \phi_{kk'}^C(\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{kk'}^{l-l'} |_0) \quad (41)$$

$$\phi^C = \frac{1}{|\mathbf{r}|}$$

其疊加項因為 $\frac{1}{|\mathbf{r}|}$ 的關係收斂得非常慢，為了加快運算速度常以 Ewald 方法處理此疊加項[17]。

參考 Kellermann[18]藉由 Ewald 方法處理面心結構(FCC)氯化鈉的庫倫作用力矩陣：

$$\begin{aligned} & \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_{kk'}} \sum_l \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'})} \\ &= \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_{kk'}} \sum_l \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|} \operatorname{erf}(E|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'})} + \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_{kk'}} \sum_l \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|} \operatorname{erfc}(E|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'})} \quad (42) \\ & \lim_{\mathbf{r} \rightarrow 0} \sum_l \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'})} \\ &= \lim_{\mathbf{r} \rightarrow 0} \left(\sum_l \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|} - \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right) \operatorname{erf}(E|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'})} + \lim_{\mathbf{r} \rightarrow 0} \left(\sum_l \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|} - \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right) \operatorname{erfc}(E|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'})} \end{aligned}$$

$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$ 且 $\operatorname{erf}(x) + \operatorname{erfc}(x) = 1$ ，因為 $\operatorname{erfc}(x)$ 的特性，

$\sum_l \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|} \operatorname{erfc}(E|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'})}$ 本身在直接晶格空間收斂的很快，另外將

$\sum_l \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|} \operatorname{erf}(E|\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'}|) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{a}^{l-l'})}$ 轉換至倒晶格空間

$$\begin{aligned}
& \sum_l \frac{\text{erf}(E|\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'}|)}{|\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'}|} e^{-iq(\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'})} \\
&= \frac{1}{\Omega} \sum_h \left(\int_{\Omega} \frac{\text{erf}(E|\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'}|)}{|\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'}|} e^{-iq(\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'})} e^{-i\mathbf{b}_h(\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'})} d\Omega \right) e^{i\mathbf{b}_h(\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'})} \\
&= \frac{4\pi}{\Omega} \sum_h e^{-\frac{(\mathbf{q}+\mathbf{b}_h)^2}{4E^2}} e^{i\mathbf{b}_h(\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'})}
\end{aligned} \tag{43}$$

Ω ：單位晶格體積

並透過選擇積分參數 E ，使 $\sum_l \frac{1}{|\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'}|} \text{erfc}(E|\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'}|) e^{-iq(\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'})}$ 與 $\frac{4\pi}{\Omega} \sum_h e^{-\frac{(\mathbf{q}+\mathbf{b}_h)^2}{4E^2}} e^{i\mathbf{b}_h(\mathbf{r}+\mathbf{a}^{l-l'})}$

都能收斂。

微分後代入閃鋅結構的晶格向量 \mathbf{a}^l 與基底向量 \mathbf{r}_k ，可以得到庫倫力的

動態矩陣：

$$D^C = \frac{x}{2} \begin{bmatrix} C^{11} / M_{\alpha} & C^{12} / \sqrt{M_{\alpha} M_{\beta}} \\ \left(C^{12} / \sqrt{M_{\alpha} M_{\beta}} \right)^* & C^{22} / M_{\beta} \end{bmatrix} \tag{44}$$

$$C^{11} = -G^{11} + H^{11} + \frac{8\varepsilon^3}{3\sqrt{\pi}} \delta_{xy}$$

$$C^{12} = G^{12} - H^{12}$$

$$G_{xy}^{11} = 4\pi \sum_h \frac{(h_x + q_x)(h_y + q_y)}{(\mathbf{h} + \mathbf{q})^2} \exp\left[-\frac{\pi^2}{4\varepsilon^2} (\mathbf{h} + \mathbf{q})^2\right]$$

$$G_{xy}^{12} = 4\pi \sum_h \frac{(h_x + q_x)(h_y + q_y)}{(\mathbf{h} + \mathbf{q})^2} \exp\left[-\frac{\pi^2}{4\varepsilon^2} (\mathbf{h} + \mathbf{q})^2 - i\frac{\pi}{2}(h_x + h_y + h_z)\right]$$

$$H_{xy}^{11} = 2 \sum_l \left(-f(l)\delta_{xy} + g(l)\frac{l_x l_y}{l^2}\right) \cos \pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{l}$$

$$H_{xy}^{12} = 2 \sum_m \left(-f(m)\delta_{xy} + g(m)\frac{m_x m_y}{m^2}\right) \exp(\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{m})$$

$$f(l) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon \frac{\exp(-\varepsilon^2 l^2)}{l^2} + \frac{\text{erfc}(\varepsilon l)}{l^3}$$

$$g(l) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \varepsilon^3 \exp(-\varepsilon^2 l^2) + 3f(l)$$

\mathbf{h} 為單位 $2\pi/a$ 的倒晶格向量， \mathbf{l} 為單位 $a/2$ 的晶格向量， $\mathbf{m} = \mathbf{l} + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ，

$\varepsilon = E/a$ 為調整參數使疊加收斂， x 為原子等效電荷參數，定義為

$$Z_1 Z_2 e^2 / (a/2)^3 \quad \circ$$

完整的動態矩陣 $D(\mathbf{q}) = D(\mathbf{q})^{SR} + D(\mathbf{q})^C$ ，一共由 11 個材料參數：

$A, B, C_1, D_1, E_1, F_1, C_2, D_2, E_2, F_2, x$ 決定。

將動態矩陣對角化，得到聲子模態的特徵頻率對動量空間的色散關係

$\omega(\mathbf{q})$ 。

3.1.4 計算結果

我們參考了 Patel[11][20] 以及 Shinde[19] 對 GaAs、InP 所使用的剛性

離子模型參數，可作聲子模態頻率對動量空間之色散關係如圖 9、圖 10：

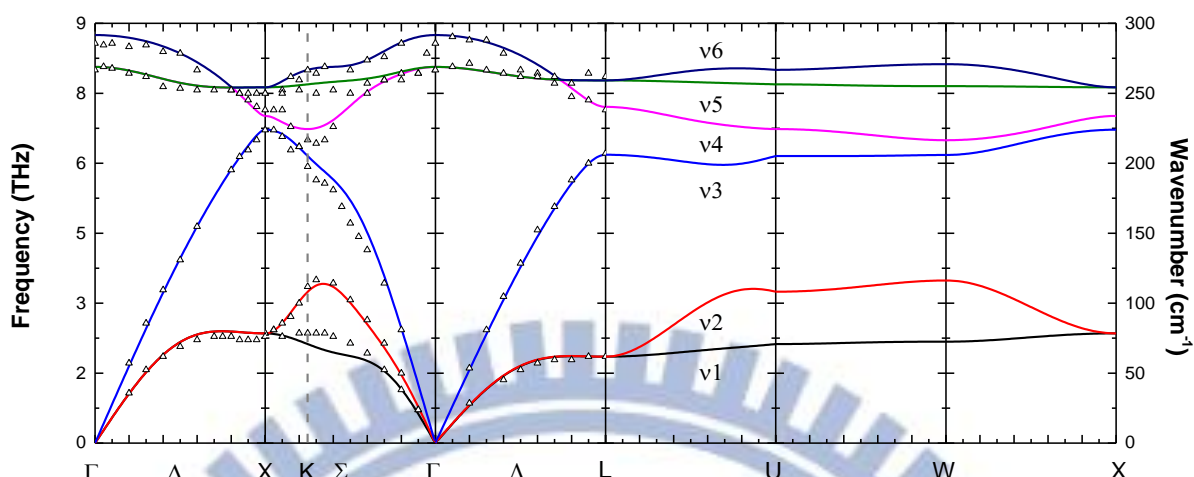


圖 9 GaAs 聲子色散關係圖，圖中三角形為中子繞射實驗數據[21]。

表 4 GaAs 剛性離子模型材料參數[11]，單位為 dyne/cm

A	B	C ₁	D ₁	E ₁	F ₁	C ₂	D ₂	E ₂	F ₂	x
40770	20420	3280	2580	-8000-	8400	3080	9470	-7000	-17580	4330

$$M_{Ga} = 1.158 \times 10^{-22} (g), M_{As} = 1.244 \times 10^{-22} (g)$$

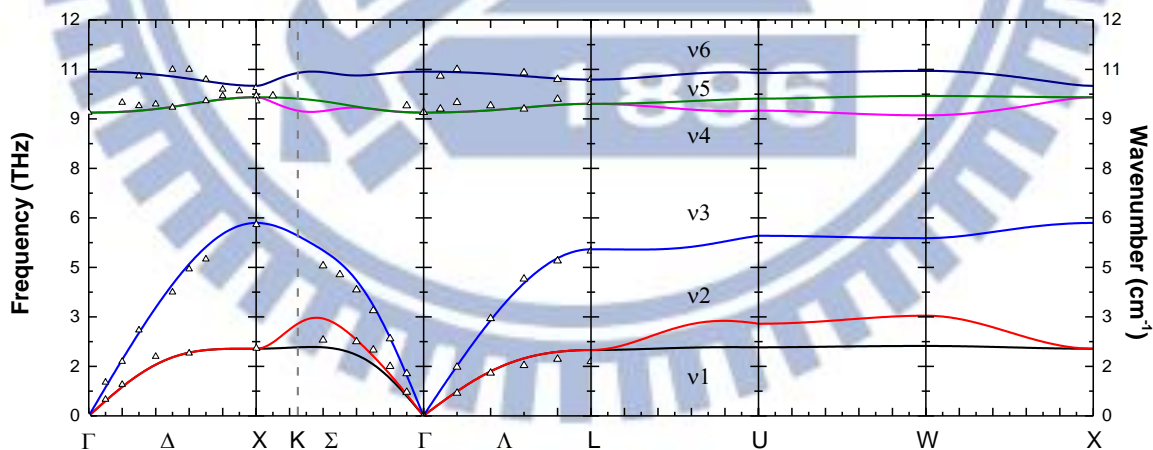


圖 10 InP 聲子色散關係圖，圖中三角形為中子繞射與拉曼數據[22]。

表 5 InP 剛性離子模型材料參數[19][20]，單位為 dyne/cm

A	B	C ₁	D ₁	E ₁	F ₁	C ₂	D ₂	E ₂	F ₂	x
---	---	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	---

37000	15000	6000	9000	-9120	-19250	2600	100	3400	3250	6190
-------	-------	------	------	-------	--------	------	-----	------	------	------

$$M_m = 1.907 \times 10^{-22} (g), M_p = 0.514 \times 10^{-22} (g)$$

色散關係圖如：圖 9、圖 10，位於右側的縱軸 Wavenumber，是在遠紅外波段的習慣用法，表示該頻率對光子的波數。

另外，閃鋅結構中的聲子色散關係 $\omega(\mathbf{q})$ 因為單位晶格中有兩個構成原子，所以一共有六條聲子支(phonon branch)，這裡將這六條聲子支由頻率低到高稱為 $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_6$ ，雙聲子的聯合態密度即這六條聲子支的兩兩組合，分別考慮聲子和與聲子差兩種機制：

聲子和的機制組合 $\nu_i + \nu_j; i, j = 1, 2, \dots, 6$ 且 $i \geq j$ 共有 21 種，由於時空反演對稱性(time-reversal symmetry)的關係，當存在一聲子 $\omega(\mathbf{q})$ 則有相對應的具相反動量、但相同能量之聲子 $\omega(-\mathbf{q})$ ，且晶體具有倒轉對稱性(Inversion symmetry)， $\omega(\mathbf{q}) = \omega(-\mathbf{q})$ ，所以考慮聲子和的聯合態密度時，直接由相同 \mathbf{q} 點的不同聲子支的組合即符合動量守恆。

另外，聲子差的機制組合 $\nu_i - \nu_j; i, j = 1, 2, \dots, 6$ 且 $i > j$ ，考慮的方法與聲子和機制類似，但是不存在自身以外動量完全相等的聲子，在不考慮與自身相同的聲子相消的狀況下，共有 15 種聲子組合。

3.2 聲子態密度

3.2.1 特殊 k 點積分

聲子能態密度由定義表示為式(45)

$$D.O.S. = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{B.Z.} \delta(\hbar\omega(\mathbf{q}) - \hbar\omega) d\mathbf{q} \quad (45)$$

其中需處理三維的布里淵區內之積分，如果單純在布里淵區內均勻取點，則為了要有很高的精準度必須在整個布里淵區內取樣非常多的點將使計算非常緩慢。

由於晶格具有對稱性的關係，聲子在反晶格空間的色散關係亦滿足晶格對稱性，而有相當大的重複性，利用這種重複性可以化簡此三維積分問題，使用在布里淵區內較少的取樣點來加快計算速度，這種在布里淵區內取的少數點稱為平均值點[23]或是特殊 k 點[24]。

$$D.O.S. = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{B.Z.} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q})) d\mathbf{q} \approx \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^n f_i \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q}_i)) \quad (46)$$

f_i 為對應動量空間點 \mathbf{q}_i 之權重。

最早提出這個方式的是 Baldereschi[23]，稱為平均點方法，後來 Chadi 和 Cohan 提出在 IBZ 由晶體的對稱性取更多 \mathbf{q}_i 點的方法，進一步的提高此方法的準確性[24]，但由於 Chadi 和 Cohan 的方法需要用到對稱群的方式產生更多的動量空間點，在分析不同的晶體結構時每次都需要重新分析，而 Monkhorst 與 Pack(簡稱 M-P)提出了更具一般性的特殊 k 點取法[25]。

這裡的特殊 k 點積分法所使用的反晶格空間點是使用 M-P 的方法，沿著倒晶格向量 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 在 IBZ 內平均取點，並計算權重。

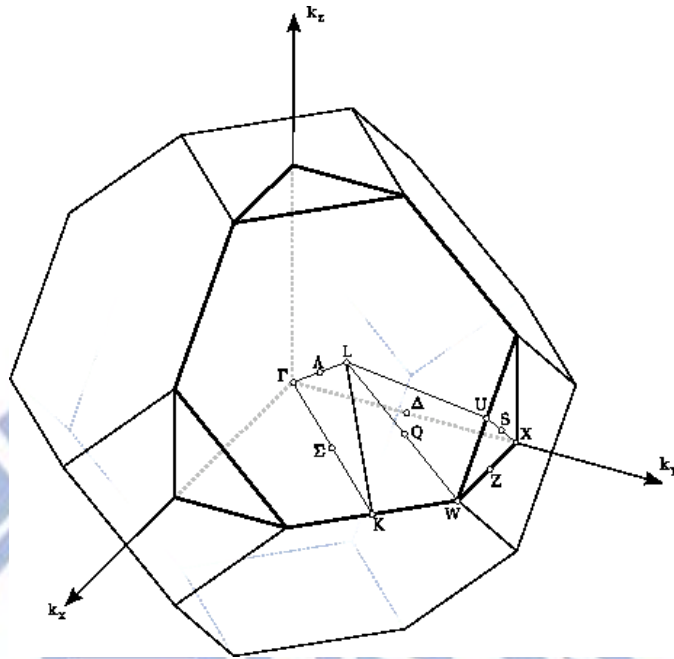


圖 11 閃鋅結構第一布里淵區以及不可約布里淵區 Irreducible Brillouin Zone

對稱點

$$\Gamma = (0,0,0),$$

$$X = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) = \frac{2\pi}{a}(0,1,0),$$

$$L = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$W = \frac{\mathbf{b}_1}{2} + \frac{\mathbf{b}_2}{4} - \frac{3\mathbf{b}_3}{4} = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, 1, 0\right)$$

$$K: \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right), U = K' = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{4}, 1, \frac{1}{4}\right)$$

IBZ

$$S(\Gamma K W X): q_z \geq 0$$

$$S(L K W U): q_x + q_y + q_z \leq \frac{3\pi}{a}$$

$$S(U W X): q_y \leq \frac{2\pi}{a}$$

$$S(\Gamma L K): q_x - q_y \leq 0$$

$$S(\Gamma L U X): -q_x + q_z \leq 0$$

而在對稱線上的點 \mathbf{q}_i 之比重可以透過計算平面的夾角獲得如下：

$$\Lambda: 1/6; \Sigma: 1/4; \Delta: 1/8; L(LK): 1/4;$$

$$L(LU): 1/4; Z: 1/4; S: 1/4;$$

$$L(KW): \cos^{-1}(1/\sqrt{3})/2\pi; L(UW): \cos^{-1}(-1/\sqrt{3})/2\pi$$

對稱面上的點 \mathbf{q}_i 之比重為 1/2

IBZ 內取點 \mathbf{q}_i 的權重須滿足 $\sum_i f_i = 1$ ，依 \mathbf{q}_i 所在位置將其比重除以總點

數即得對應取樣點 \mathbf{q}_i 之權重 f_i ，這裡使用的總 \mathbf{q}_i 點數 $\approx 2 * 10^8$ 。

δ 函數則用一個半高寬足夠窄的 Gaussian 函數近似之。

3.2.2 計算結果

利用上述特殊 k 點的方式處理三維布里淵區內的積分，可以得到 GaAs、InP 之聲子態密度圖，為了與量測得到的實驗光譜做比對，橫軸將頻率轉換以 Wavenumber 作圖，分別計算 GaAs 與 InP 之單聲子與雙聲子態密度如圖 12-圖 15：

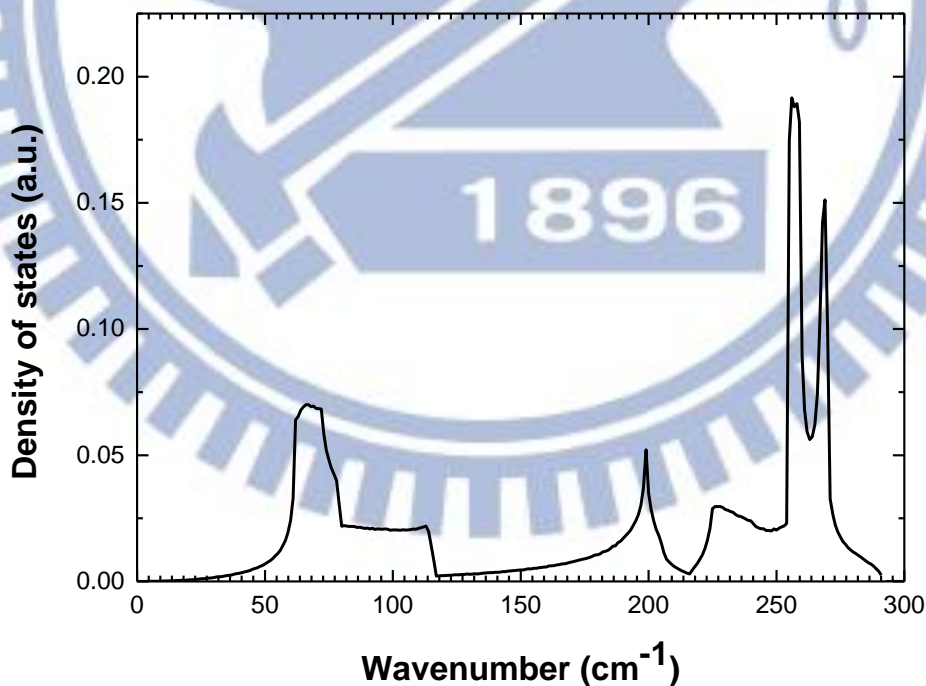


圖 12 GaAs 單聲子態密度

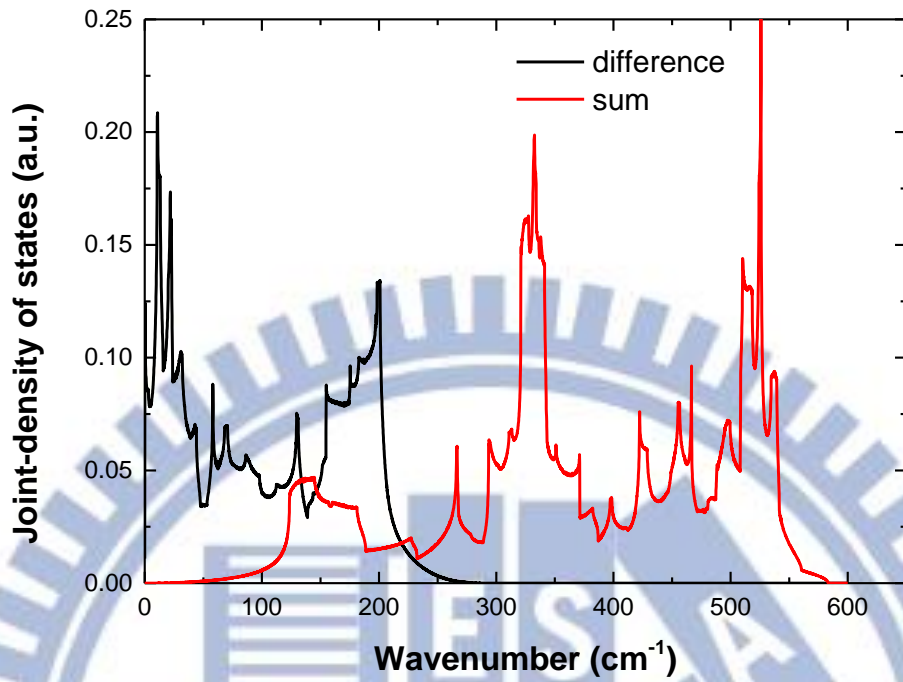


圖 13 GaAs 聲子和與聲子差聯合態密度

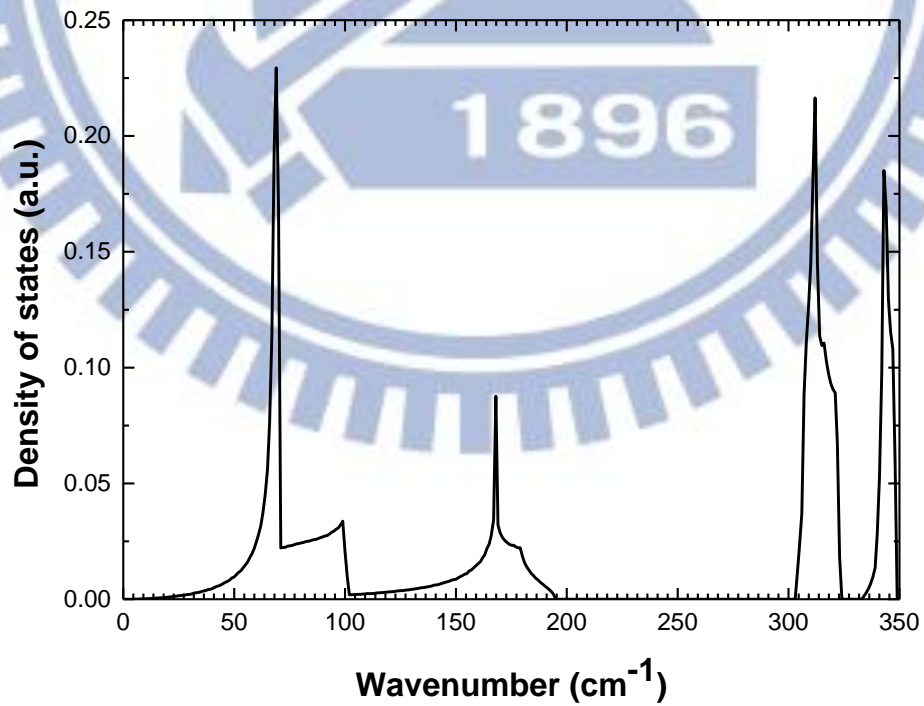


圖 14 InP 錒單聲子態密度

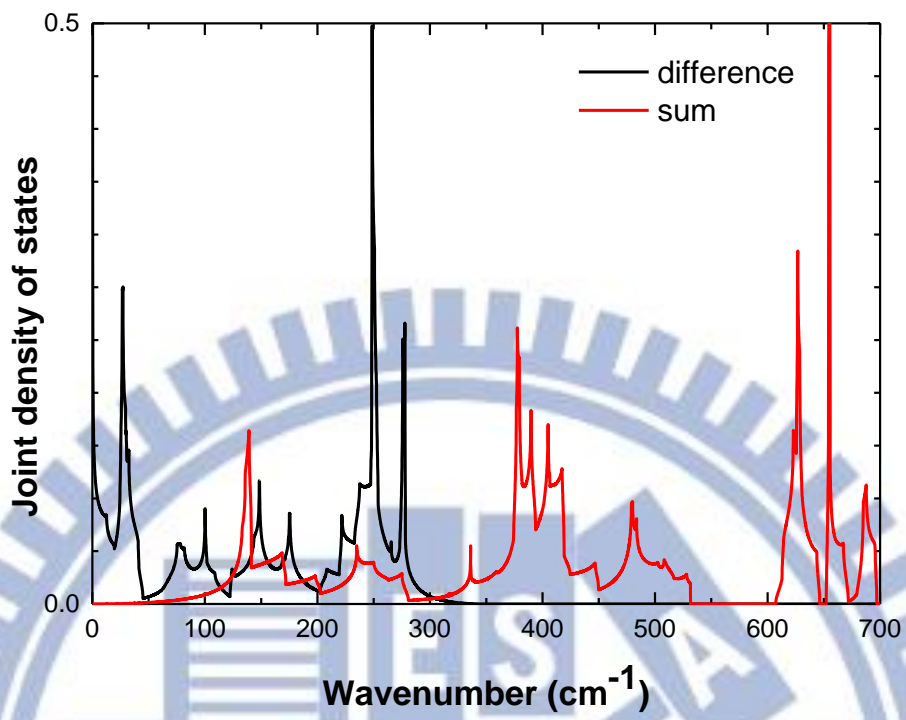


圖 15 InP 聲子和與聲子差聯合態密度

四、 實驗與分析

4.1 頻譜量測

4.1.1 實驗架設

實驗所使用的樣品為雙面拋光的半絕緣(S.I.)無摻雜 GaAs 與摻雜鐵(Fe)的 InP 之 2 吋晶圓 1/4 切片，厚度為 $370 \pm 5 \text{ um}$ 。

頻譜量測所使用之儀器為傅氏紅外線光譜分析儀(FTIR)，型號為 Bruker IFS 66v/S，如圖 16：



圖 16 FTIR Bruker IFS 66v/S 主腔體

利用其內建中紅外光源、鏡組及反射率量測模組(圖 17)與穿透率量測模組(圖 18)來量測得到實驗樣品的輻射頻譜。

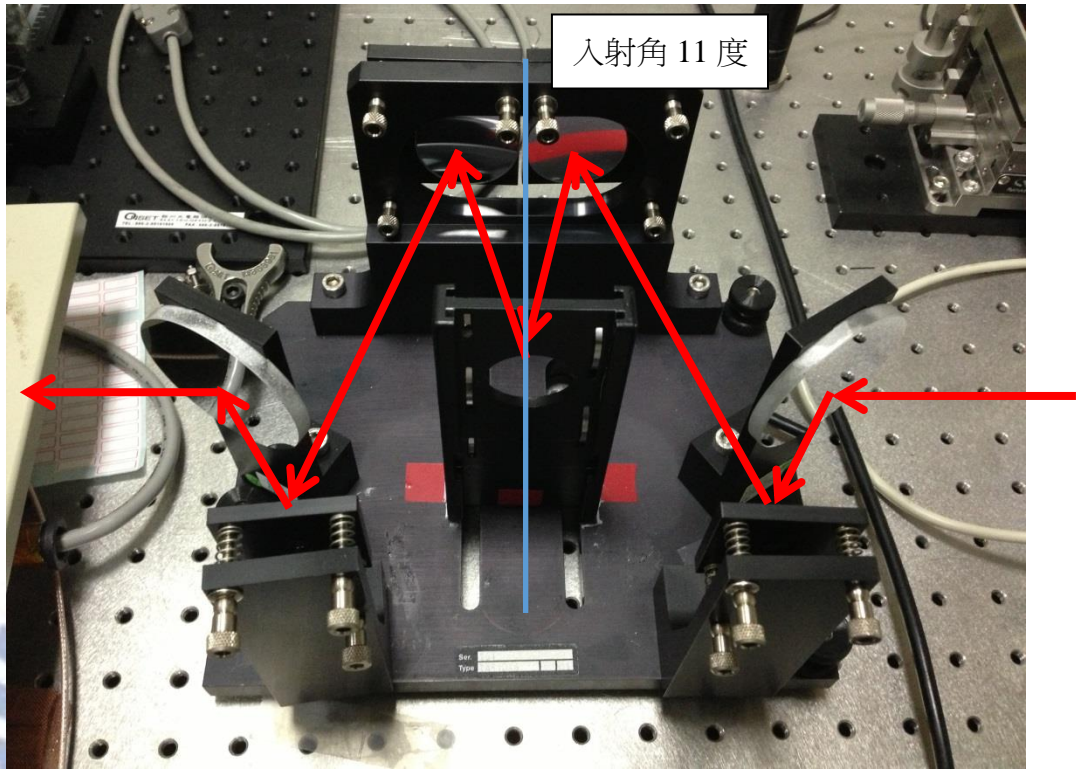


圖 17 反射率量測模組，紅色箭頭為光行進方向



圖 18 穿透率量測模組，紅色箭頭為光行進方向

其架設示意圖可表示如圖 19：

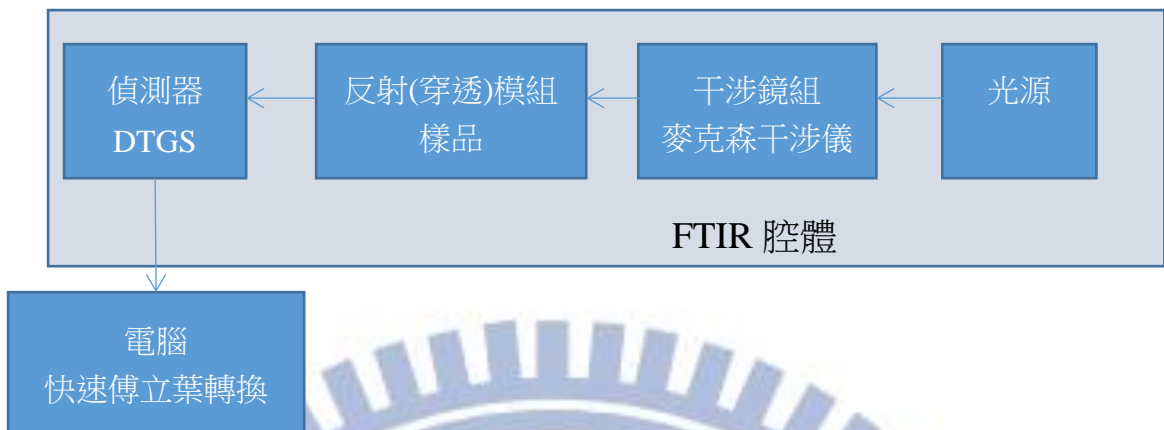


圖 19 架設示意圖

在反射模組的架設下，量測得到的頻譜可表示如下式：

$$S(\omega) = I_s(\omega) \times \text{Response}_{\text{sys}}(\omega) \times R_{\text{sample}}(\omega) \quad (47)$$

$S_{\text{sample}}(\omega)$ ：量測信號

$I_s(\omega)$ ：光源頻譜

$\text{Response}_{\text{sys}}(\omega)$ ：系統響應

$R_{\text{sample}}(\omega)$ ：樣品反射率

為萃取樣品的反射頻譜，我們可以使用金(Au)作為參考值，因為金在這個遠紅外的波段，其反射率非常接近 1。

$$S_{\text{Au}}(\omega) = I_s(\omega) \times \text{Response}_{\text{sys}}(\omega) \times R_{\text{Au}}(\omega) \quad (48)$$

$$R_{\text{sample}}(\omega) = R_{\text{Au}}(\omega) \frac{S_{\text{sample}}(\omega)}{S_{\text{Au}}(\omega)} \approx \frac{S_{\text{sample}}(\omega)}{S_{\text{Au}}(\omega)} \quad (49)$$

同理，為萃取樣品的穿透頻譜，則使用空的樣品架，直接利用光源當作參考值。

4.1.2 量測結果

經萃取後得到的樣品反射率與穿透率輻射頻譜圖如圖 20 所示：

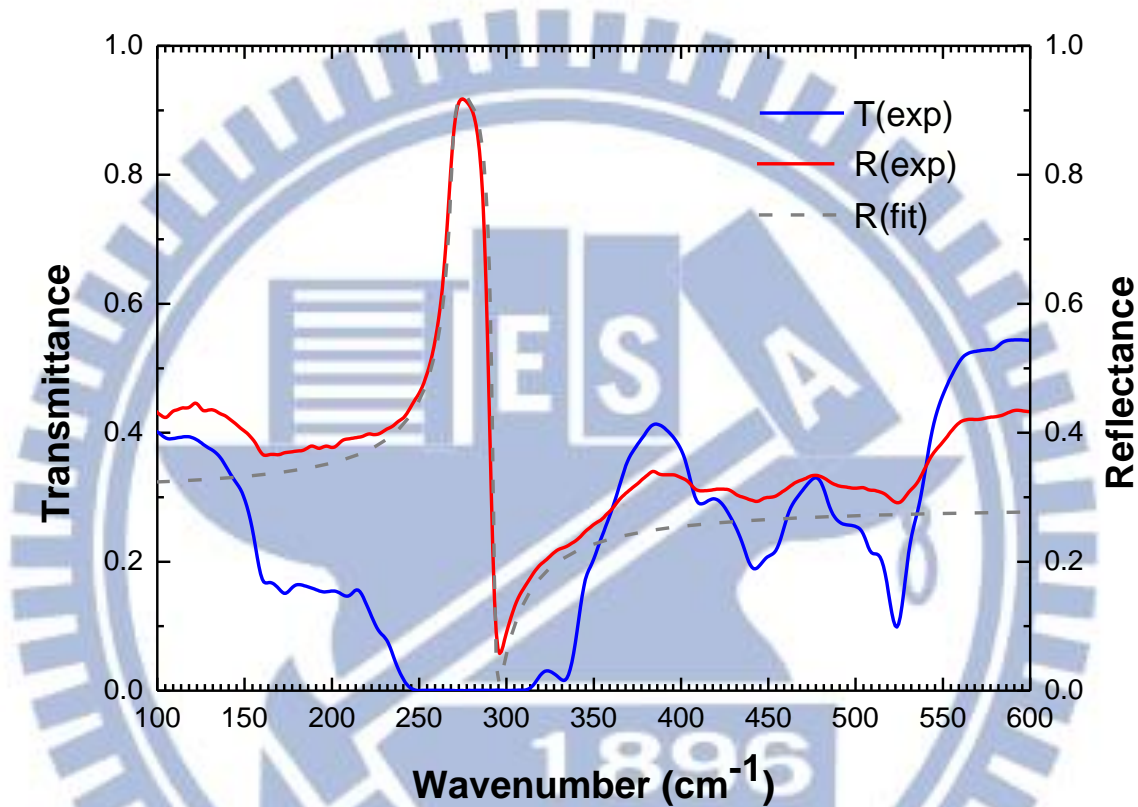


圖 20 GaAs 之穿透頻譜與反射頻譜，解析度為 3.5cm^{-1}

由圖 20 可見 $269\sim 293\text{cm}^{-1}$ 為 Reststrahlen band 的特徵，光無法在此波段穿透，且反射率趨近於 1。

可利用單聲子的簡諧振盪模型擬合出材料參數如表 6、表 7：

表 6 GaAs 單聲子簡諧震盪模型擬合參數

ϵ_∞	ω_{TO} (cm^{-1})	ω_{LO} (cm^{-1})	γ
11	268.9	292.5	1.8

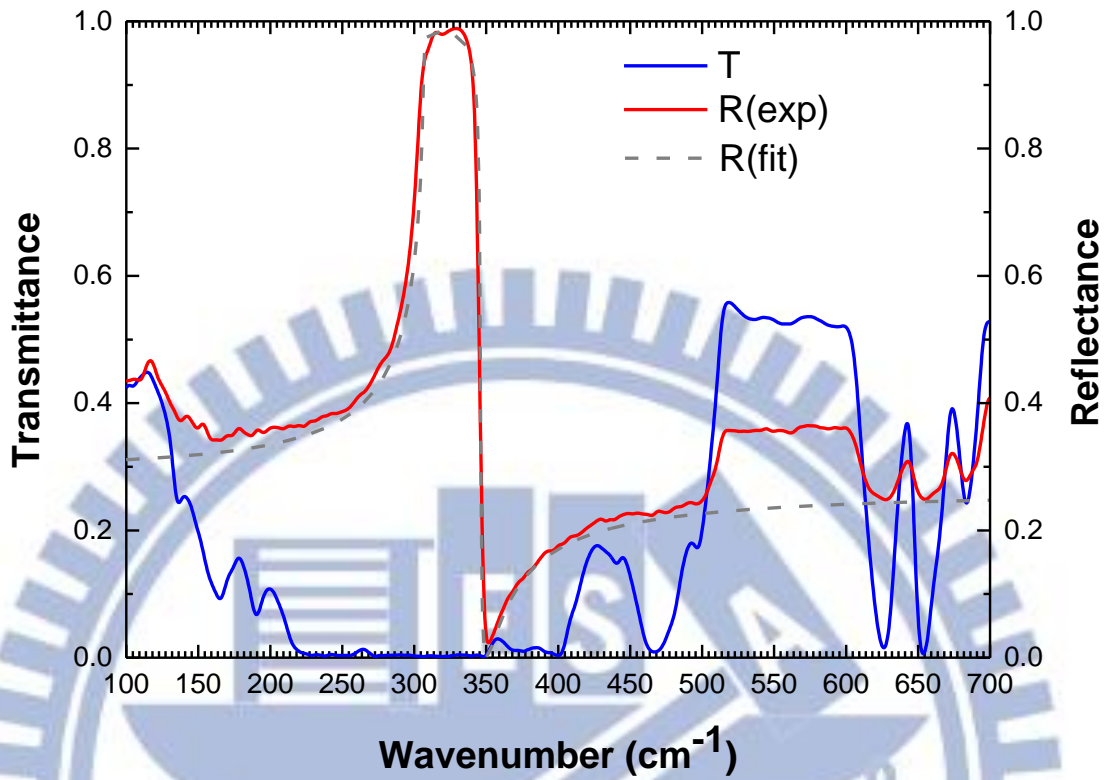


圖 21 InP 之穿透頻譜與反射頻譜，解析度為 3.5cm^{-1}

表 7 InP 單聲子簡諧振盪模型擬合參數

ϵ_{∞}	ω_{TO} (cm^{-1})	ω_{LO} (cm^{-1})	γ
9.5	306.5	346	0.7

4.2 分析

樣品為兩面拋光，考慮正向入射的情況下，量測到的反射率由多重

反射的結果可表示如下[26]：

$$T = \frac{(1-\rho)^2 e^{-\alpha d}}{1-\rho^2 e^{-2\alpha d}} \quad (50)$$

$$R = \frac{\rho(1 + (1 - 2\rho)e^{-2\alpha d})}{1 - \rho^2 e^{-2\alpha d}} \quad (51)$$

實驗量測穿透率 T 與量測反射率 R 與樣品厚度 d ，可推得此材料的

吸收係數 α 與樣品表面反射率 $\rho = \left(\frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1}\right)^2$ 。

這裡作的假設為小角度的入射可近似為正向入射的結果，則利用式

(50)與式(51)可求得吸收係數頻譜如圖 22：

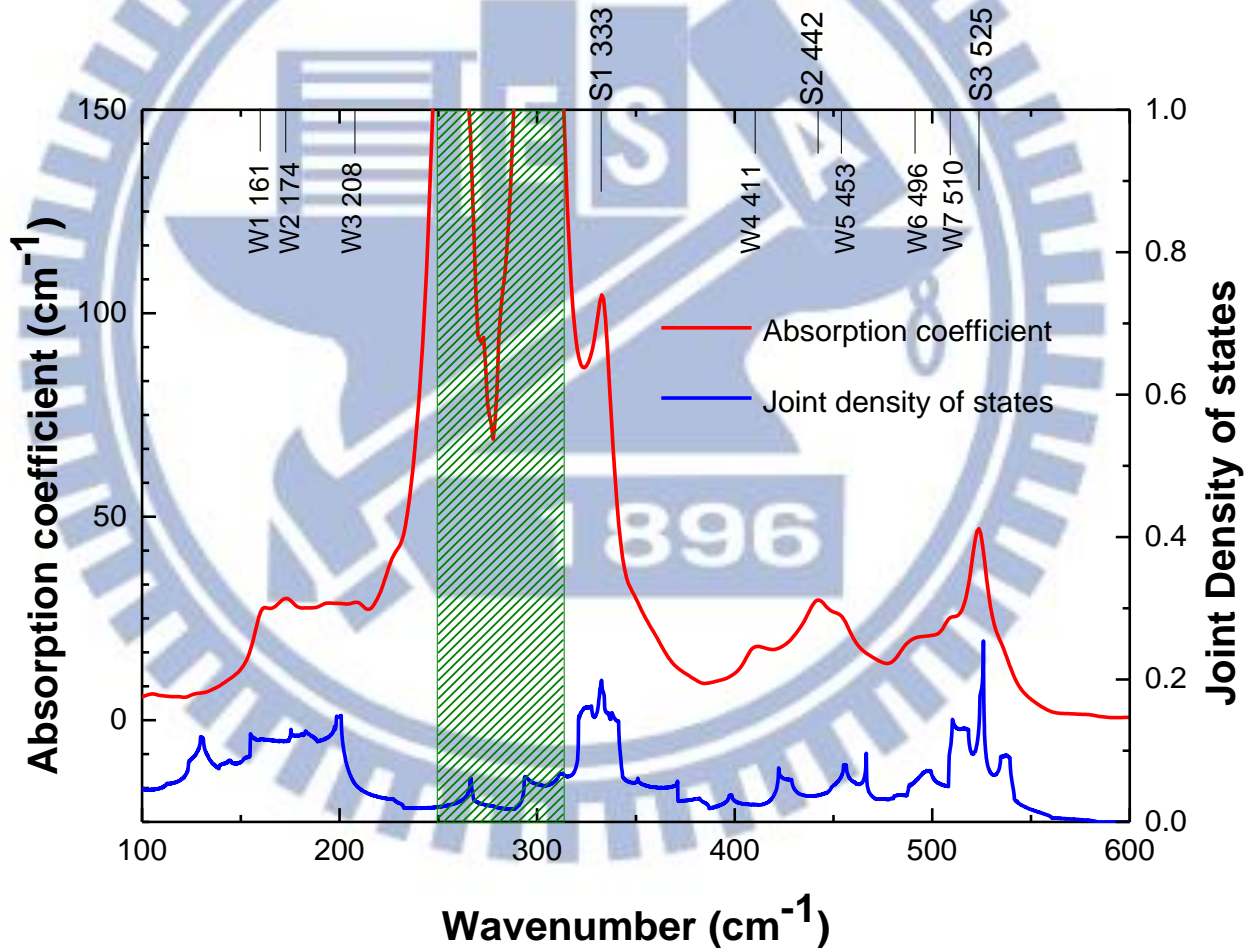


圖 22 GaAs 之吸收係數頻譜與雙聲子聯合態密度圖，綠色遮蔽處是因為

穿透率量測的誤差，使得其吸收係數頻譜計算上不可信的區域。

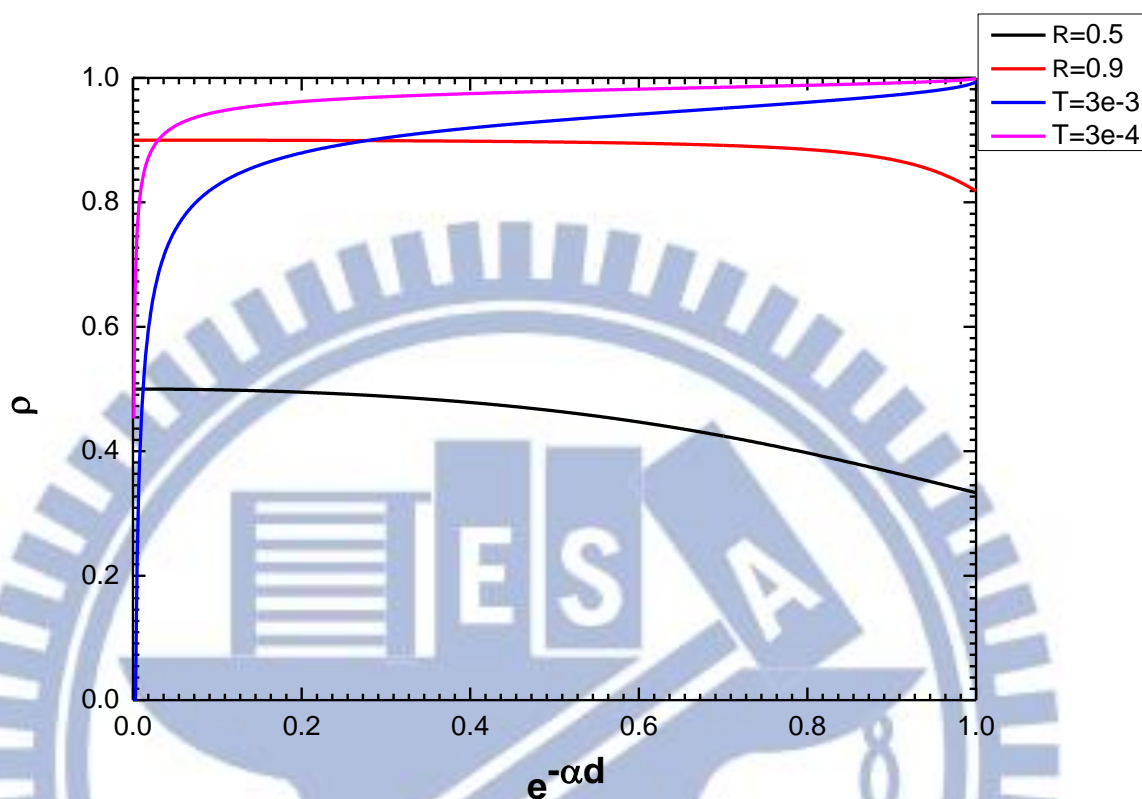


圖 23 式(51)與式(52)在不同的 T 與 R 狀況下的二次曲線

這裡稍微探討使用式(51)與式(52)求得吸收係數頻譜的正確性。

將式(51)與式(52)對 ρ 與 $e^{-\alpha d}$ 作圖 23，黑色線與紅色線分別為 $R=0.5$ 時、 $R=0.9$ 時式(52)的二次曲線，藍色線與紫色線分別為 $T=3\times 10^{-3}$ 與 $T=3\times 10^{-4}$ 時式(51)的二次曲線，式(51)與式(52)的二次曲線交點即為聯立解。

從圖 23 中可以發現，當實驗量測的穿透率 T 接近於 0 時，聯立之解 $e^{-\alpha d}$

的誤差將隨反射率增加而快速增加，吸收係數為 $\ln(e^{-\alpha d})$ 的函數，在 $e^{-\alpha d} < 1$ 的情況下，對於 $e^{-\alpha d}$ 的變化十分敏感，將使推得之吸收係數有相當大的誤差，且實驗量測的穿透率最小值受雜訊影響在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 之間變化，所以在頻譜特徵的判別上只考慮 $T > 10^{-3} \sim 10^{-4}$ 的其他區域。

接著描述我們判斷臨界點位置的方法與吸收頻譜的方式：

由於能態密度又可表示為：

$$D.O.S. = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{B.Z.} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q})) d\mathbf{q} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S(\hbar\omega)} \frac{dS}{|\nabla\hbar\omega(\mathbf{q})|} \quad (52)$$

當 $|\nabla\hbar\omega(\mathbf{q})|$ 趨近於0，會使得能態密度在頻譜上出現不連續的奇異點 (singularities)，所以利用此項 $1/|\nabla\hbar\omega(\mathbf{q})|$ 來判斷聯合能態密度的奇異點，我們將聲子支的組合作梯度運算後取絕對值，聲子支組合在滿足IBZ中的 $|\nabla\hbar\omega(\mathbf{q})|$ 趨近於0的點 \mathbf{q} 稱為臨界點(critical point)。

由於吸收係數頻譜與能態密度頻譜之間具有轉換關係，在只考慮在吸收係數的頻譜上觀察到的特徵位置時，該頻譜特徵位置的頻譜強度與形狀可能是該特徵附近的各個能態密度上的奇異點的貢獻總和，這些奇異點可能是針尖狀或轉折狀，所以我們把這些特徵歸因於特徵附近的奇異點，以及對這些奇異點有貢獻的臨界點。

另外能態密度的強度則受色散關係所影響，當能態密度越大則代表聲子的色散關係在該奇異點附近變化越小、越平緩，我們認為吸收頻譜上的

特徵應為態密度大的針尖狀奇異點為主要貢獻，並且由該奇異點附近的其他造成轉折狀奇異點的臨界點作為該特徵的形狀與強度的修正。

撇除 Reststrahlen-band 附近以及吸收係數誤差大的區域，在 GaAs 的吸收頻譜(圖 22)可以觀察到 3 個較為明顯，位於(333,442,524 cm^{-1})的特徵譜線，將這些吸收強度強的特徵頻率分為第一類，由頻率低至高標註為 S1,S2,S3，另外有其他 7 個強度較弱的吸收特徵頻率，將這些特徵同樣依頻率低至高標註為 W1,W2...W7，為了標註這些吸收頻譜上的特徵主要是哪一種聲子支的組合以及臨界點為主要貢獻，將個別聲子支組合的聯合態密度作圖如圖 24，並且對吸收係數頻譜上三個吸收強度比較強的特徵做敘述：

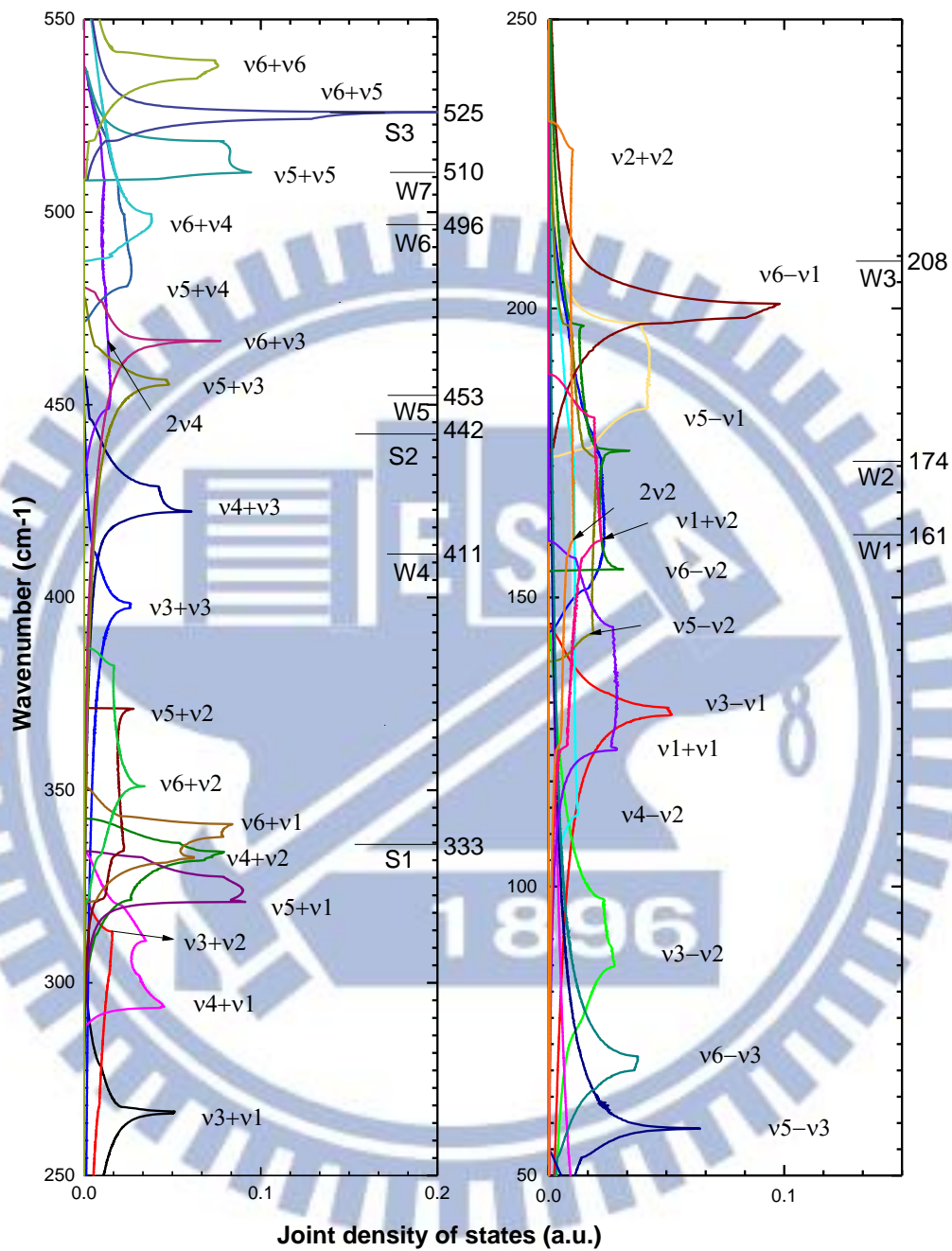


圖 24 GaAs 之個別雙聲子組合聯合能態密度圖

以下的臨界點位置單位為 $2\pi/a$ 。

S1 特徵的位置(333 cm^{-1})附近有兩個針狀的奇異點，這裡由能態密度

的大小決定，將主要貢獻標記給 $\nu_4 + \nu_2$ 位於 (334 cm^{-1}) 的針狀奇異點，臨界點為 $(0,0.7,0)\Delta$ ，而相近的轉折狀奇異點 (332 cm^{-1}) 有位於對稱面上的臨界點 $(0.2,0.8,0.2)\Gamma LUX$ 、 (333 cm^{-1}) 有位於對稱點 W 的臨界點，以及 (336 cm^{-1}) 有位於對稱線 $(0.5,0.9,0.1)Q$ 的臨界點，這些其他奇異點可能對 $S1$ 特徵的形狀以及強度有所修正。

另外在此特徵附近亦有其他聲子支的組合有相近的奇異點，可能對這個特徵有所貢獻，如 (332 cm^{-1}) 有 $\nu_6 + \nu_{1,2}$ ，臨界點在對稱線 $(0.25,0.25,0.25)\Lambda$ 、 (333 cm^{-1}) 有 $\nu_{5,6} + \nu_{1,2}$ 臨界點在對稱點 X 、 $\nu_6 + \nu_1$ 則有兩個臨界點在對稱線上 $(0.38,0.38,0)\Sigma$ 、 $(0.5,0.5,0)\Sigma$ 、 (334 cm^{-1}) 有 $\nu_{4,5} + \nu_{1,2}$ ，臨界點位於對稱線 $(0,0.7,0)\Delta$ 、 (338 cm^{-1}) 也有 $\nu_6 + \nu_1$ 在對稱線 $(0.2,1,0.2)S$ 上的貢獻。

Koteles 和 Datars 將其頻譜上特徵 (332 cm^{-1}) 標註於 $\nu_{5,6} + \nu_{1,2} (L)$ [7]，Cochran 將頻譜上 (333 cm^{-1}) 的位置標註 $TO_1 + TA$ 沒有標註臨界點位置[6]，而 Patel 將此特徵標記於 $TO + TA(X)$ [11]，可能由於模型的差異使得 Koteles 和 Datars 與我們及 Patel 的標註有所差異，但除了與 Patel 相似的對稱點 X 的標註以外，我們另外發現了許多位於對稱點 W 、對稱線 Δ 、 Q 、 Λ 、 Σ 、 S 以及對稱面 ΓLUX 的其他臨界點。

$S2$ 特徵 (442 cm^{-1}) 附近較高能態密度的地方有 $\nu_5 + \nu_3$ 在 (455 cm^{-1}) 及 (457 cm^{-1}) 的轉折狀奇異點，臨界點分別位於對稱線 $(0.5,0.8,0.2)Q$ 和對稱面 $(0.3,0.8,0.3)\Gamma LUX$ ，雖然有 (467 cm^{-1}) 的針尖狀奇異點，但是我們依照吸收

係數頻譜的形狀，仍然將這個部分歸因於 $\nu_5 + \nu_3$ 為主要的貢獻，(467 cm^{-1})的奇異點則將其當作造成 W5 特徵的原因。

另外在這個特徵附近有其他來自較低態密度奇異點的貢獻，(446 cm^{-1})、(448 cm^{-1})臨界點分別位於對稱點 L 與對稱點 K, U 。

與其他文獻比較則有 Koteles 和 Datars 的吸收頻譜觀察到的特徵 (446.5 cm^{-1}) 並將其標註於對稱面 $\nu_5 + \nu_3$ (*hex*) [7]，Patel 則將其標註給位於對稱線 $LO + LA(L)^2$ 的貢獻 [11]，Cochran 則將其頻譜上量測到的特徵 (442 cm^{-1}) 標註於 $TO_2 + LA^3$ 而沒有標註臨界點位置 [6]。

S3 特徵 (525 cm^{-1}) 將主要貢獻標記給 $\nu_6 + \nu_5$ 的針狀奇異點 (526 cm^{-1})，而其臨界點位於對稱點 W ，另外有轉折狀奇異點 (524 cm^{-1}) 位於對稱面的臨界點 (0.3, 0.7, 0.3) ΓLUX 。

Koteles 和 Datars 的吸收頻譜觀察到的特徵稍微偏移，位於 (531 cm^{-1})，並將其標註於 $\nu_6 + \nu_5$ (*hex*) [7]，Patel 則將 (531 cm^{-1}) 標註於 $W_6 + W_1$ [11]，而 Cochran 將其吸收頻譜特徵 (523 cm^{-1}) 標註給 $2TO_1$ ，沒有標註臨界點位置 [6]，Patel 則另外將 (523 cm^{-1}) 標註於 $IO\Sigma_1 + TO\Sigma_2$ [11]。

除了與 Koteles 和 Datars 可能因模型誤差而不同外，這裡與 Patel 的分析也出現了不同，可能是因為在對稱線 Σ 上的微分局域最小值並不是整個 IBZ 內的微分局域最小值，使得我們沒有觀察到位於對稱線 Σ 的 $\nu_6 + \nu_5$ 組合。

GaAs 各吸收係數頻譜特徵與雙聲子的聯合態密度奇異點之對應關係，

整理如表 8。

表 8 GaAs 吸收係數頻譜特徵與奇異點之臨界點分析

特徵	位置 (cm^{-1})	主要 貢獻 組合	奇異 點 (cm^{-1})	臨界點	其他文獻
S1	333	$\nu_4 + \nu_2$	334	(0,0.7,0) Δ	$\nu_{5,6} + \nu_{1,2}(L)^1$
			332	(0.2,0.8,0.2) ΓLUX	$TO + TA(X)^2$
			332	(0.25,0.25,0.25) Λ	$TO_1 + TA^3$
			333	X	
			333	(0.38,0.38,0) Σ	
			333	(0.5,0.5,0) Σ	
			333	W	
			336	(0.5,0.9,0.1) Q	
			338	(0.2,1,0.2) S	
S2	442	$\nu_5 + \nu_3$	455	(0.5,0.8,0.2) Q	$\nu_5 + \nu_3(hex)^1$
			457	(0.3,0.8,0.3) ΓLUX	
			446	L	$LO + LA(L)^2$
			448	U	$TO_2 + LA^3$
			448	K	
S3	525	$\nu_6 + \nu_5$	526	W	$\nu_6 + \nu_5(hex)^1$
			524	(0.3,0.7,0.3) ΓLUX	$W_6 + W_1, IO\Sigma_1 + TO\Sigma_2^2$
					$2TO_1^3$ $2TO_{1,2}(L)^4$
W1	161	$\nu_6 - \nu_2$	155	W	$2\nu_{1,2}(X), 2\nu_{1,2}(\Delta)^1$
			157	X	$2TA\Sigma_2^2$
			160	(0,0.75,0) Δ	$2TA_2(\Sigma)^4$
W2	174	$\nu_6 - \nu_2$	174	(0,0.75,0) Δ	$\nu_{5,6} - \nu_{1,2}(X)^1 \nu_{4,5,6} - \nu_{1,2}(\Delta)^1 \nu_5 - \nu_1(hex)^1$
			175	(0,0.9,0) Δ	$\nu_6 - \nu_1(hex)^1$
			176	X	$TO + TA(X)^2$
			179	L	
W3	208	$\nu_6 - \nu_1$	201	(0.5,0.8,0.2) Q	$\nu_{5,6} - \nu_{1,2}(L)^1$
			197	L	$TO - TA(L)^2$
			198	W	

W4	411	$\nu_4 + \nu_3$	422	W	$\nu_4 + \nu_3^1$
			412	L	$2LA(L)^2$
			412	W	
W5	453	$\nu_6 + \nu_3$	467	$(0.38, 0.74, 0.38) LU$	$LO + LA(X)^2$
			458	X	$TO_1 + LA^3$
			461	W	
			465	L	
W6	496	$\nu_6 + \nu_4$	499	L	$2\nu_4(X)^1$
					$LO + TO(L)^2$
					$TO_1 + LO^3$
					$2TO_{1,2}(X)^4$
W7	510	$2\nu_5$	510	W	$\nu_{5,6} + \nu_4(L)^1$
			508	$(0, 0.75, 0) \Delta$	$\nu_{5,6} + \nu_4(X)^1$
			509	X	$2TO(X)^2$
					$2TO\Sigma_2^2$
					$2TO_2^3$
			$2TO_{1,2}(X)^4$		

*

吸收強度比較弱的 7 個特徵位置依同樣的判斷標準標註其主要貢獻奇異點、臨界點以及其他貢獻奇異點、臨界點。

在這裡對實驗觀察到的 GaAs 吸收係數頻譜特徵做個小結：

1. 在我們的研究中發現了對於態密度奇異點有貢獻的其他臨界點位置，這些位置不侷限在於 Patel 所分析的對稱點、對稱線、以及 Koteles 和 Datars 所分析的 $hex(LKWU)$ 對稱面上，而有來自於對稱線 $Q \in LKWU$ 、 Λ 、 Δ 、 Σ 、 S 以及來自 IBZ 的其他對稱面 ΓLUX 的臨界點貢獻，但在觀察到的幾個頻譜上的特徵，有貢獻的臨界點仍大多來自對稱點或線。

* ¹ 參考文獻[7]; ² 參考文獻[11]; ³ 參考文獻[6]; ⁴ 參考文獻[8]

2. 與 Koteles 和 Datars 的部分標註可能來自於使用的模型不同，聲子色散關係的計算上有所差異，而使得臨界點的位置有所不同。
3. 由表中可以發現，在 GaAs 材料中，對稱點 W 、 L 、 X 有許多貢獻，這是因為在我們的聲子色散關係計算中，在這些對稱點附近的聲子支在動量空間的變化都是平緩的，而這也是合乎預期的結果，而除了 W 主要貢獻針尖狀的奇異點外， L 與 X 則多貢獻轉折狀的奇異點。

我們以同樣的方式分析 InP 材料的吸收係數頻譜，由圖 25 觀察，吸收係數與聯合態密度頻譜中可以發現除了 InP 與 GaAs 相同有 Reststrahlen-band 造成的特徵區域以外， $520\text{ cm}^{-1} \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 間亦有一段沒有雙聲子的態密度區域與吸收係數較低的區域，在這個區域之後出現了三個較為明顯的頻譜特徵。

這個在吸收係數頻譜上與態密度頻譜上都能觀察到的空乏區域與明顯特徵，是 GaAs 與 InP 這兩種材料的主要差異處。

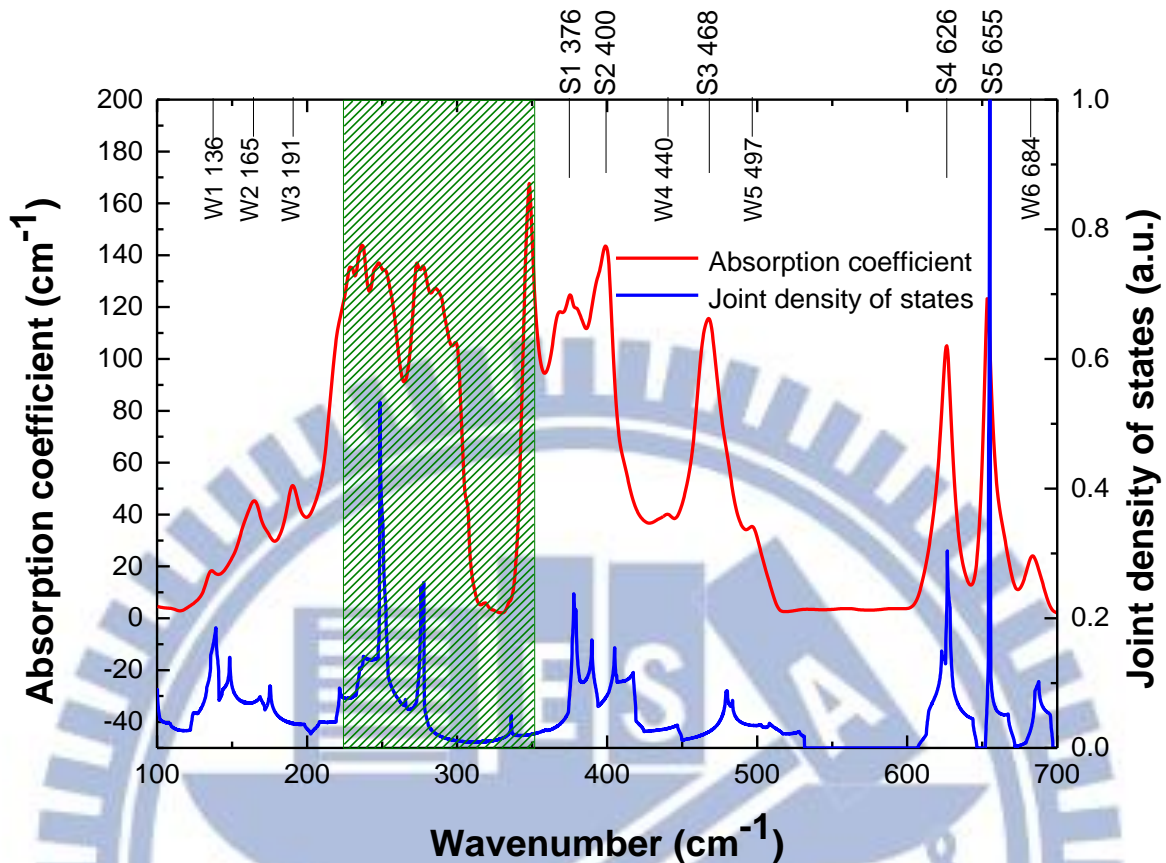


圖 25 InP 之吸收係數頻譜與雙聲子聯合態密度圖，綠色遮蔽處為考慮實驗上穿透率誤差導致吸收係數計算不可信的區域。

InP 與 GaAs 的單位晶格中有兩個構成原子，而 InP 兩個構成原子間質量相差大的材料，與 GaAs 兩構成原子間質量相近的材料最大的不同，由於構成原子質量相差的大小，主要有兩個影響：

1. 當構成原子質量相差大時，光頻聲子與聲頻聲子之間的頻率差距大，光頻聲子與聲頻聲子之間空乏的區域變大，便使得光頻聲子支之間的組合頻率與其他聲子支的組合頻率之間差距拉大，而出現低雙聲子態密度

的區域，也由於這區域的雙聲子能態密度很小，使得這區間的吸收係數也非常的小，而不會像 GaAs 等兩構成原子質量相近的材料，其雙聲子的聯合能態密度與吸收係數頻譜中幾乎沒有空隙。

2. 當構成原子質量相差大時，光頻聲子支在動量空間頻率變化較小，使得與光頻聲子支的能態密度高，也使得相關的雙聲子組合能態密度高，由於雙聲子的能態密度高使吸收較為顯著，也連帶使得吸收係數頻譜之特徵較為明顯。



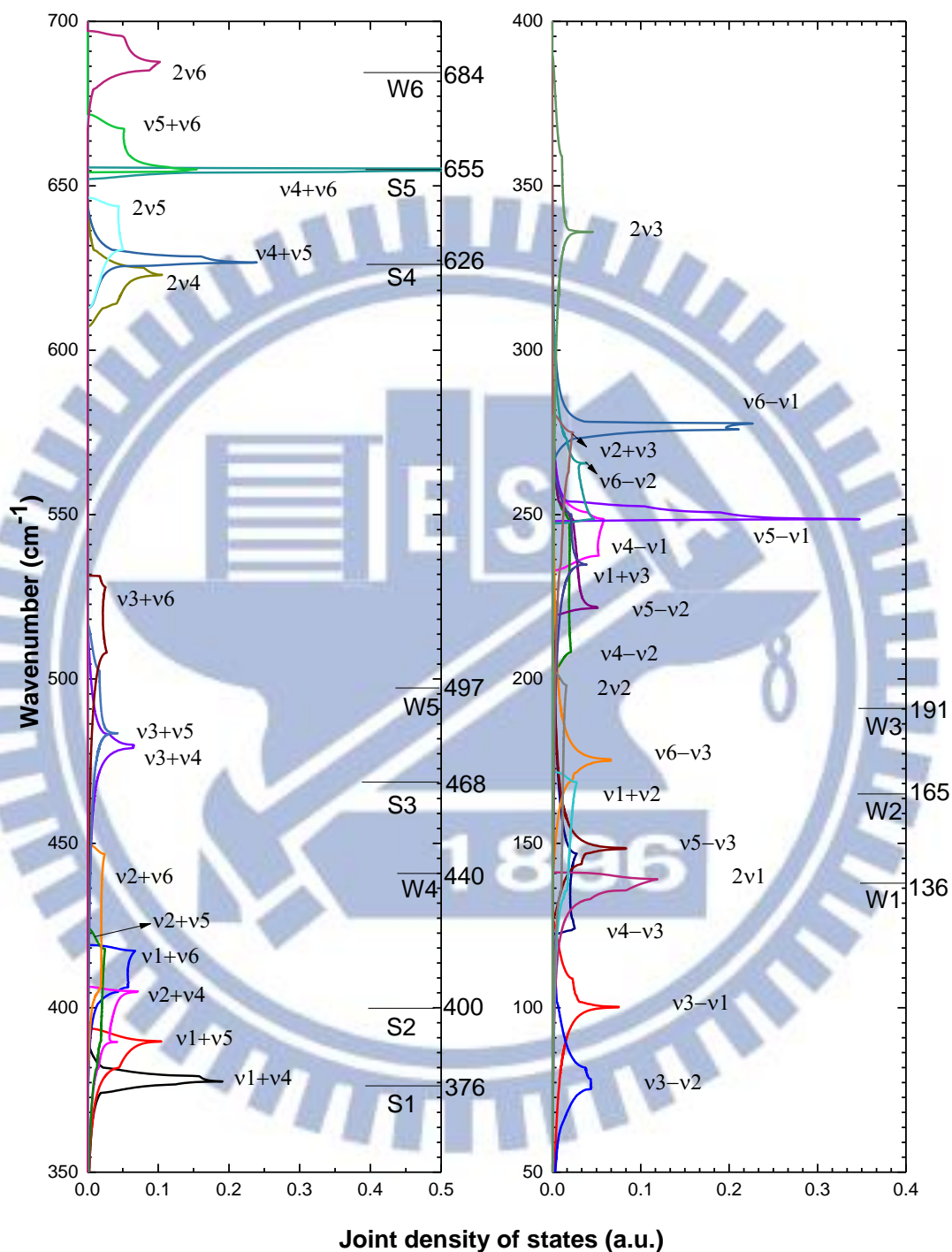


圖 26 InP 之個別雙聲子組合聯合能態密度圖

與 GaAs 的處理方式相同，我們將吸收係數頻譜與能態密度頻譜比對

將特徵分兩類，標註為 S1,S2...S5，其餘的特徵則標註為 W1,W2...W6。

特徵 S1(376 cm^{-1})主要貢獻標註為 $\nu_4 + \nu_1$ ，其針尖狀的奇異點(377 cm^{-1})的臨界點位於對稱線(0.54,0.54,0) Σ 、(0.68,0.68,0) Σ 以及對稱面上(0.28,0.68,0.28) ΓLUX 等三點，且附近有臨界點位於對稱點W、L的兩個轉折狀奇異點。

Bedel 將頻譜上(375 cm^{-1})的特徵，主要貢獻的聲子組合及臨界點標註為 $\nu_{4,5} + \nu_{1,2}(L)$ [27]，Koteles 和 Datars 在這附近則有特徵(369 cm^{-1})標註為 $\nu_{4,5} + \nu_{1,2}(L)$ 另外也有特徵(382 cm^{-1})標註 $\nu_{4,5} + \nu_{1,2}(hex)$ [28]，且 Alfrey 和 Borchers 的譜線特徵(382 cm^{-1})標註為 $LO+TA(X,L)$ [29]。

特徵 S2(400 cm^{-1})正好位於兩個針尖狀的奇異點(390 cm^{-1})與(405 cm^{-1})附近，這裡將造成這個特徵的可能貢獻，標註給 $\nu_5 + \nu_1$ 以及 $\nu_4 + \nu_2$ 的聲子組合。

$\nu_5 + \nu_1$ 的針尖狀奇異點(390 cm^{-1})臨界點位於對稱點 X、K 以及對稱線(0.18,1,0.18) S ，也有轉折狀奇異點(394 cm^{-1})位於對稱點W的貢獻。

$\nu_4 + \nu_2$ 分別有針狀奇異點位於(390 cm^{-1})和(405 cm^{-1})，在對稱點 X 上 $\nu_{4,5}$ 與 $\nu_{1,2}$ 分別為簡併模態，所以 $\nu_4 + \nu_2$ 也有(390 cm^{-1})奇異點，另外(405 cm^{-1})的臨界點則位於對稱點W和對稱線(0.5,0.88,0.12) Q 。

Bedel 將其頻譜特徵(401 cm^{-1})標註於 $\nu_6 + \nu_{1,2}(L,X)$ [27]，Koteles 和 Datars 將其頻譜特徵(405 cm^{-1})標註於 $\nu_6 + \nu_1(hex)$ [28]，Alfrey 和 Borchers

的譜線特徵(401 cm^{-1})沒有標註[29]。

特徵 S3(468 cm^{-1})依照吸收頻譜上的形狀與位置，可能由兩個有較高態密度的聲子組合 $\nu_4 + \nu_3$ 與 $\nu_5 + \nu_3$ 造成。

$\nu_4 + \nu_3$ 有兩個態密度較大的轉折狀奇異點(479 cm^{-1})臨界點 $(0.5, 0.76, 0.24)Q$ 和(480 cm^{-1})臨界點 $(0.36, 0.72, 0.36)\Gamma LUX$ ，和一個態密度較低的轉折奇異點(483 cm^{-1})臨界點為對稱點 W ， $\nu_5 + \nu_3$ 則有尖的奇異點(484 cm^{-1})臨界點位於對稱點 L 。

Bedel 將其頻譜特徵(465 cm^{-1})標註於 $\nu_5 + \nu_3(K, W)$ [27]，Koteles 和 Datars 將其頻譜特徵(467 cm^{-1})標註於 $\nu_4 + \nu_3(hex)$ 、(472 cm^{-1})標註於 $\nu_4 + \nu_3(\sim hex)$ 、(476 cm^{-1})標註於 $\nu_5 + \nu_3(\sim hex)$ [28]，Alfrey 和 Borchers 的譜線特徵(463 cm^{-1})沒有標註[29]。

特徵 S4(626 cm^{-1})由 $\nu_5 + \nu_4$ 為主要貢獻，針尖狀奇異點(627 cm^{-1})之臨界點 $(0.5, 0.88, 0.12)Q$ 與 W ，和特徵 S4 有相似的組合與臨界點，推測影響這兩個特徵的聲子支為 ν_4 ，在這兩個奇異點附近變化較為緩慢。

此外也有來自轉折奇異點(626 cm^{-1})位於 $(0.54, 0.54, 0)\Sigma$ 的對稱線臨界點以及(629 cm^{-1})位於 $(0.31, 0.66, 0.31)\Gamma LUX$ 面上的臨界點貢獻，另外有相近的另外兩個聲子支組合 $2\nu_4$ 在轉折奇異點(625 cm^{-1})有位於對稱面上的臨界點 $(0.25, 0.57, 0.25)\Gamma LUX$ 以及 $2\nu_{4,5}$ 在轉折奇異點(630 cm^{-1})有位於對稱點 L 的臨界點。

Bedel 的標註為 $2\nu_{4,5}(L)$ 以及 $2\nu_5(K,W)$ [27]，Koteles 和 Datars 則將其頻譜 (618 cm^{-1}) 標註於 $\nu_5 + \nu_4(K)$ [28]。

特徵 S5 (655 cm^{-1})，在這附近有與 GaAs 相似的高態密度，但由不同的聲子支組合所貢獻，這可以由兩個材料的色散關係圖看的出來，GaAs 的 ν_4 變化相較於 InP 的來得劇烈，而儘管 InP 的 ν_5 十分平緩，但 ν_6 與 ν_4 的變化則隨著波向量 \mathbf{q}_i 而有相反的趨勢，這樣的變化趨勢使得兩者組合的態密度更高。

InP 在這個特徵的主要貢獻為 $\nu_6 + \nu_4$ 的奇異點 (655 cm^{-1})，但是這個奇異點有非常多的臨界點所貢獻： Γ 、 $(0.74, 0.74, 0)\Sigma$ 、 L 、 $(0.26, 0.55, 0)\Gamma KWX$ 、 $(0.46, 0.62, 0.35)nearQ$ 、 $(0.34, 0.71, 0.34)\Gamma LUX$ 、 X 、 $(0.48, 0.48, 0)\Sigma$ 、 $(0, 0.72, 0)\Delta$ 。

此外雖然有 $\nu_6 + \nu_5$ 在奇異點 (655 cm^{-1}) 與 $\nu_6 + \nu_4$ 相似的臨界點貢獻，但由於 $\nu_6 + \nu_4$ 本身的高態密度， $\nu_6 + \nu_5$ 在此特徵的貢獻應非常微弱。

Bedel 將這個特徵標註於 $\nu_6 + \nu_{4,5}(\Gamma, L, X)$ [27]，Koteles 和 Datars 則將其頻譜特徵 (659 cm^{-1}) 標註於 $2\nu_{4,5}(X)$ 、 $2\nu_5(hex)$ 、 $\nu_6 + \nu_{4,5}(X)$ 、 $\nu_6 + \nu_4(hex)$ 、 $\nu_6 + \nu_5(\Sigma)$ 、 $2\nu_6(X)$ [28]。

針對幾個觀察到的特徵，在 InP 材料中我們同樣有發現文獻中沒有標註的其他位於對稱線 Σ 、 Δ 、 Q 、以及對稱面 ΓKWX 、 ΓLUX 等等的臨界點可能對頻譜特徵貢獻。

最後將觀察到的特徵與分析一併整理如下表：

表 9 InP 之吸收係數頻譜特徵與奇異點分析

特徵	位置 (cm ⁻¹)	主要貢獻組合	奇異點 (cm ⁻¹)	臨界點	其他文獻
S1	376	$\nu_4 + \nu_1$	377	(0.68,0.68,0) Σ	$\nu_{4,5} + \nu_{1,2}(L)^{1,2}$
			378	(0.54,0.54,0) Σ	$\nu_{4,5} + \nu_{1,2}(hex)^2$
			379	(0.28,0.68,0.28) ΓLUX	$LO + TA(X, L)^3$
			382	L	
S2	400	$\nu_5 + \nu_1$	390	X	$\nu_{4,5} + \nu_{1,2}(X)^1$
			390	(0.18,1,0.18) S	$\nu_4 + \nu_1(hex)^2$
			390	K	
			394	W	
		$\nu_4 + \nu_2$	405	W	
		405	(0.5,0.88,0.12) Q		
S3	468	$\nu_4 + \nu_3$	479	(0.5,0.76,0.24) Q	$\nu_5 + \nu_3(K, W)^1$
			480	(0.36,0.72,0.36) ΓLUX	$\nu_4 + \nu_3(hex)^2$
			483	W	$\nu_5 + \nu_3(\sim hex)^2$
		$\nu_5 + \nu_3$	484	L	
S4	626	$\nu_5 + \nu_4$	626	(0.54,0.54,0) Σ	$2\nu_{4,5}(L)^1$
			627	W	$2\nu_5(K, W)^1$
			627	(0.5,0.88,0.12) Q	$\nu_5 + \nu_4(K)^2$
			629	(0.31,0.66,0.31) ΓLUX	
S5	655	$\nu_6 + \nu_4$	654	Γ	$\nu_6 + \nu_{4,5}(\Gamma, L, X)^1$
			655	(0.74,0.74,0) Σ	$2\nu_{4,5}(X)^2$
			655	L	$2\nu_5(hex)^2$
			655	(0.26,0.55,0) ΓKWX	$\nu_6 + \nu_{4,5}(X)^2$
			655	(0.46,0.62,0.35) $\sim Q$	$\nu_6 + \nu_4(hex)^2$
			655	(0.34,0.71,0.34) ΓLUX	$\nu_6 + \nu_5(\Sigma)^2$
			655	X	$2\nu_6(X)^2$
			655	(0.48,0.48,0) Σ	
W1	136	$2\nu_1$	136	X	$2\nu_{1,2}(X)^1$
			139	(0.3,0.9,0.3) LU	$2\nu_1(K)^1$
			139	(0.67,0.67,0) Σ	$2\nu_{1,2}(X)^2$
					$2\nu_1(hex)^2$
W2	165	$\nu_5 - \nu_3$	149	(0.39,0.73,0.39) ΓLUX	$2\nu_1(W)^1$
			148	(0.50,0.70,0.30) Q	$\nu_4 - \nu_3(hex)^2$

			147	L	
W3	191	$\nu_6 - \nu_3$	169	$(0.64, 0.64, 0)\Sigma$	$\nu_1 + \nu_2(K)^1$
			169	W	$\nu_5 - \nu_3(hex)^2$
			175	$(0.36, 0.72, 0.36)\Gamma LUX$	$\nu_4 - \nu_1(hex)^2$
			176	$(0.5, 0.73, 0.27)Q$	
W4	440	$\nu_6 + \nu_2$	447	$(0.65, 0.65, 0)\Sigma$	$\nu_6 + \nu_2(K, W)^1$
					$\nu_6 + \nu_2(hex)^2$
W5	497	$\nu_6 + \nu_3$	503	W	$\nu_6 + \nu_3(K, W)^1$
			508	L	$\nu_6 + \nu_3(hex)^2$
W6	684	$2\nu_6$	679	L	$2\nu_6(L, K, W)^1$
			685	$(0.23, 0.56, 0.23)\Gamma LUX$	
			688	$(0.40, 0.40, 0)\Sigma$	

†

總結一下 InP 吸收係數頻譜中的特徵觀察與分析結果：

1. 在 InP 的分析結果中，我們也發現了其他 IBZ 內位於對稱線 Σ 、 Δ 、 Q 、 LU 與對稱面 ΓLUX 、 $LKWU$ 的臨界點，這些新找到的臨界點也可能對頻譜特徵有所貢獻。
2. 與頻譜特徵對應的態密度奇異點之臨界點分析中，位於對稱線 Σ 與對稱點 L 的臨界點貢獻量比較多，而位於對稱點 X 、 W 的臨界點則大多為貢獻轉折狀奇異點，非主要貢獻臨界點。

† ¹ 參考文獻[27]; ² 參考文獻[28]; ³ 參考文獻[29];

五、 結論

我們量測了兩個晶體結構相同的三五族半導體材料 GaAs 與 InP 的反射與穿透頻譜，並推得吸收係數頻譜，並且將吸收係數頻譜與雙聲子聯合態密度做比對，列舉了觀察到的與聯合態密度有關聯性的特徵頻率位置，這些觀察到的特徵頻率位置都與以往的文獻有許多一致的地方。

針對這些特徵頻率，做附近的態密度奇異點分析，標註出吸收係數頻譜特徵主要貢獻的聲子組合以及臨界點位置。

另外我們將奇異點與雙聲子支組合的臨界點分析由對稱點、對稱線以及第一布里淵區中的單一對稱面拓展到不可約布里淵區 IBZ 所包含的所有對稱點、軸、面以及內部空間。

在我們的分析結果中，除了有位於對稱性高的對稱點與對稱線上的臨界點以外，發現了在 IBZ 另外三個對稱面上的其他臨界點。

而 GaAs 與 InP 兩種材料除了吸收係數頻譜的特徵明顯與否不同之外，因為單位晶格構成原子的質量差距大小不同，有著不同類型的聲子色散關係、態密度頻譜，也讓這兩個材料的臨界點在動量空間中有不同的分布，GaAs 的臨界點主要位於個對稱線與對稱點上，IBZ 的對稱面上分布比較少，InP 則是有較多來自 IBZ 對稱面上的臨界點分布。

参 考 文 献

1. M. Walther, B. M. Fischer, A. Ortner, A. Bitzer, A. Thoman, and H. Helm, "Chemical sensing and imaging with pulsed THz radiation", *Anal. Bioanal. Chem.*, vol.397, pp.1009, 2010.
2. D. A. Kleinman, "Anharmonic Forces in the GaP Crystal", *Phys. Rev.*, vol.118, pp.118, 1960.
3. M. Lax and E. Burstein, "Infrared Lattice Absorption in Ionic and Homopolar Crystals", *Phys. Rev.*, vol.97, pp.39, 1955.
4. P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 4th edition, Springer, New York, 2010.
5. R. K. Willardson, Albert C. Beer, *Semiconductors and Semimetals*, vol.3, Optical Properties of III-V Compounds, Academic Press Inc., New York, 1972.
6. W. Cochran, "Lattice Absorption in Gallium Arsenide", *J. Appl. Phys.*, vol.32, No.10, pp.2102, 1961.
7. E. S. Koteles, W. R. Datars, "Two-phonon absorption in InSb, InAs, and GaAs", *Can. J. Phys.*, vol.54, pp. 1676, 1976.
8. T. Sekine, K. Uchinokura, E. Matsuura, "Two-Phonon Raman Scattering in GaAs", *J.Phys. Chem.*, vol.38, pp.1091, 1977.
9. J. L. Birman, "Theory of Infrared and Raman Process in Crystals : Selection Rules in Diamond and Zinblende", *Phys. Rev.*, vol.131, pp. 1489, 1963.
10. J. L. Birman, "Space Group Selection Rules : Diamond and Zinc Blende", *Phys. Rev.*, vol.127, pp.1093, 1962.
11. C. Patel *et al.*, "Phonon Frequencies in GaAs", *Phys. Stat. Sol.(b)*, vol.122, pp.461, 1984.
12. E. S. Koteles, W. R. Datars, "Far-infrared phonon absorption in InSb", *Phys. Rev. B*, vol. 9, pp.572, 1974.
13. E. L. Shirley, H.M. Lawler, "Two-phonon infrared spectra of Si and Ge : Calculating and assigning features", *Phys. Rev. B*, vol.76, pp.054116, 2007.
14. F. Herman, "Lattice Vibration Spectrum of Germanium", *J. Phys. Chem. Solids*, vol.8, pp.405, 1959.
15. K. Kunc, "Dynamique de reseau de composes AB presentant la structures de la blende", *Ann. Phys.*, vol.8, pp.319, 1973.
16. H. M. J. Smith, "The Theory of the Vibrations and the Raman Spectrum of the Diamond Lattice", *P. T. Roy. Soc. Lon. A. Math. And Phys. Sci.*, vol.241, pp.105, 1948.

17. G. Grosso, G. P. Parravicini, Solid State Physics, Academic Press, 2010.
18. E. W. Kellermann, "Theory of the Vibrations of the Sodium Chloride Lattice", P. T. Roy. Soc. Lon. A. Math. And Phys. Sci., vol.238, pp.513, 1940.
19. S. Shinde, A. Pandya, P. K. Jha, "Pressure induced phonon stiffening and softening in III-V phosphides", I. J. P. Appl. Phys., vol.48, pp.543, 2010.
20. C. Patel, W.F. Sherman, G.R. Wilkinson, "Lattice Dynamics of InP under Hydrostatic Pressures", Phys. Stat. Sol. (b), vol.114, pp.169, 1982.
21. J. L. T. Waugh, G. Dolling, "Crystal Dynamics of Gallium Arsenide", Phys. Rev., vol.132, pp.2410, 1963.
22. P. H. Borchers, G. F. Alfrey, D. H. Saunderson, and A. D. B. Woods, "Phonon dispersion curves in indium phosphide", J. Phys. C : Solid State Phys., vol.8, pp.2022, 1975.
23. A. Baldereschi, "Mean-Value Point in the Brillouin Zone", Phys. Rev. B, vol.7, pp.5212, 1973.
24. D. J. Chadi, M. L. Cohen, "Special Points in the Brillouin Zone", Phys. Rev. B, vol.8, pp.5747, 1973.
25. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-Zone integrations", Phys. Rev. B, vol.13, pp.5188, 1976.
26. F. J. P. Soler, "Multiple reflections in an approximately parallel plate", Opt. Comm., vol.139, pp.165, 1997.
27. E. Bedel et al., "Raman investigation of the InP lattice dynamics", J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., vol.19, pp.1471, 1986.
28. E. S. Koteles, W. R. Datars, "Two-phonon Absorption in InP and GaP", Solid State Commun., vol.19, pp.221, 1976.
29. G. F. Alfrey, P. H. Borchers, "Phonon frequencies from the Raman spectrum of indium phosphide", J. Phys. C : Solid State Phys., vol.5, pp.275, 1972.

附 錄 一

表 10 GaAs 奇異點分析，奇異點單位(cm^{-1})、臨界點單位($\frac{2\pi}{a}$)

奇異點	聲子組合	臨界點	奇異點	聲子組合	臨界點
130	$\nu_3 - \nu_1$	$(0.50, 0.85, 0.15) Q$	189	$\nu_1 + \nu_2$	W
131	$\nu_3 - \nu_1$	$(0.30, 0.87, 0.30) \sim LU$	266	$\nu_1 + \nu_3$	$(0.50, 0.74, 0.26) O$
133	$\nu_3 - \nu_1$	W	267	$\nu_1 + \nu_3$	$(0.35, 0.74, 0.35) \sim LU$
144	$\nu_3 - \nu_1$	L	268	$\nu_1 + \nu_3$	L
86	$\nu_3 - \nu_2$	$(0.50, 0.90, 0.10) Q$	278	$\nu_1 + \nu_3$	W
90	$\nu_3 - \nu_2$	W	289	$\nu_1 + \nu_4$	W
98	$\nu_3 - \nu_2$	$(0.25, 0.77, 0.24) GLUX$	293	$\nu_1 + \nu_4$	$(0.7, 0.7, 0) \Sigma$
144	$\nu_3 - \nu_2$	L	302	$\nu_1 + \nu_4$	L
144	$\nu_4 - \nu_1$	W	311	$\nu_1 + \nu_4$	$(0.35, 0.35, 0) \Sigma$
152	$\nu_4 - \nu_1$	$(0.17, 1, 0.17) S$	320	$\nu_1 + \nu_4$	$(0.3, 0.4, 0.3) GLUX$
174	$\nu_4 - \nu_1$	$(0, 0.74, 0) \Delta$	334	$\nu_1 + \nu_4$	$(0, 0.7, 0) \Delta$
179	$\nu_4 - \nu_1$	L	321	$\nu_1 + \nu_5$	L
100	$\nu_4 - \nu_2$	W	328	$\nu_1 + \nu_5$	W
112	$\nu_4 - \nu_2$	$(0.7, 0.7, 0) \Sigma$	333	$\nu_1 + \nu_5$	X
174	$\nu_4 - \nu_2$	$(0, 0.74, 0) \Delta$	334	$\nu_1 + \nu_5$	$(0, 0.7, 0) \Delta$
179	$\nu_4 - \nu_2$	L	321	$\nu_1 + \nu_6$	L
174	$\nu_5 - \nu_1$	$(0, 0.77, 0) \Delta$	321	$\nu_1 + \nu_6$	$(0.3, 0.3, 0.2) GLK$
176	$\nu_5 - \nu_1$	X	332	$\nu_1 + \nu_6$	$(0.26, 0.26, 0.26) \Lambda$
183	$\nu_5 - \nu_1$	W	333	$\nu_1 + \nu_6$	$(0.38, 0.38, 0) \Sigma$
197	$\nu_5 - \nu_1$	L	333	$\nu_1 + \nu_6$	$(0.5, 0.5, 0) \Sigma$
139	$\nu_5 - \nu_2$	W	333	$\nu_1 + \nu_6$	X
144	$\nu_5 - \nu_2$	$(0.67, 0.67, 0) \Sigma$	338	$\nu_1 + \nu_6$	$(0.2, 1, 0.2) S$
174	$\nu_5 - \nu_2$	$(0, 0.75, 0) \Delta$	341	$\nu_1 + \nu_6$	$(0.30, 0.80, 0) \Gamma KWX$
176	$\nu_5 - \nu_2$	X	351	$\nu_1 + \nu_6$	$(0, 0.5, 0) \Delta$
197	$\nu_5 - \nu_2$	L	124	$2\nu_2$	L
176	$\nu_6 - \nu_1$	X	157	$2\nu_2$	X
197	$\nu_6 - \nu_1$	L	160	$2\nu_2$	$(0, 0.75, 0) \Delta$
198	$\nu_6 - \nu_1$	W	228	$2\nu_2$	$(0.67, 0.67, 0) \Sigma$
201	$\nu_6 - \nu_1$	$(0.50, 0.80, 0.20) Q$	232	$2\nu_2$	W
155	$\nu_6 - \nu_2$	W	268	$\nu_2 + \nu_3$	L
175	$\nu_6 - \nu_2$	$(0, 0.9, 0) \sim X$	313	$\nu_2 + \nu_3$	U
176	$\nu_6 - \nu_2$	X	313	$\nu_2 + \nu_3$	K
197	$\nu_6 - \nu_2$	L	322	$\nu_2 + \nu_3$	W
124	$2\nu_1$	L	302	$\nu_2 + \nu_4$	L
145	$2\nu_1$	W	321	$\nu_2 + \nu_4$	$(0.33, 0.37, 0.32) GLUX$
157	$2\nu_1$	X	332	$\nu_2 + \nu_4$	$(0.20, 0.80, 0.20) GLUX$
160	$2\nu_1$	$(0, 0.75, 0) \Delta$	333	$\nu_2 + \nu_4$	W
124	$\nu_1 + \nu_2$	L	334	$\nu_2 + \nu_4$	$(0, 0.7, 0) \Delta$
157	$\nu_1 + \nu_2$	X	336	$\nu_2 + \nu_4$	$(0.5, 0.9, 0.1) Q$
160	$\nu_1 + \nu_2$	$(0, 0.75, 0) \Delta$	342	$\nu_2 + \nu_4$	$(0.6, 0.6, 0) \Sigma$

181	$v_1 + v_2$	$(0, 70, 0, 70, 0) \Sigma$			
321	$v_2 + v_5$	L	508	$2v_5$	$(0, 0, 75, 0) \Delta$
323	$v_2 + v_5$	$(0, 38, 0, 38, 0, 38) \Lambda$	509	$2v_5$	X
333	$v_2 + v_5$	X	510	$2v_5$	W
334	$v_2 + v_5$	$(0, 0, 70, 0) \Delta$	518	$2v_5$	L
371	$v_2 + v_5$	W	537	$2v_5$	Γ
321	$v_2 + v_6$	L	509	$v_5 + v_6$	X
332	$v_2 + v_6$	$(0, 25, 0, 25, 0, 25) \Lambda$	518	$v_5 + v_6$	L
333	$v_2 + v_6$	X	524	$v_5 + v_6$	$(0, 30, 0, 70, 0, 30) \Gamma LUX$
351	$v_2 + v_6$	$(0, 0, 54, 0) \Delta$	526	$v_5 + v_6$	W
382	$v_2 + v_6$	$(0, 65, 0, 65, 0) \Sigma$	560	$v_5 + v_6$	Γ
387	$v_2 + v_6$	W	509	$2v_6$	X
397	$2v_3$	$(0, 50, 0, 80, 0, 20) \varnothing$	518	$2v_6$	L
399	$2v_3$	$(0, 30, 0, 80, 0, 30) \Gamma LUX$	535	$2v_6$	$(0, 30, 0, 80, 0, 30) \Gamma LUX$
412	$2v_3$	W	538	$2v_6$	$(0, 6, 0, 6, 0) \Sigma$
412	$2v_3$	L	540	$2v_6$	$(0, 4, 0, 7, 0) \Gamma KWX$
422	$v_3 + v_4$	W	542	$2v_6$	W
429	$v_3 + v_4$	$(0, 30, 0, 80, 0, 25) \Gamma LUX$	583	$2v_6$	Γ
446	$v_3 + v_4$	L			
458	$v_3 + v_4$	X			
456	$v_3 + v_5$	$(0, 50, 0, 80, 0, 20) \varnothing$			
457	$v_3 + v_5$	$(0, 30, 0, 80, 0, 30) \Gamma LUX$			
461	$v_3 + v_5$	W			
465	$v_3 + v_5$	L			
465	$v_3 + v_6$	L			
467	$v_3 + v_6$	$(0, 38, 0, 74, 0, 38) LU$			
478	$v_3 + v_6$	W			
433	$2v_4$	W			
449	$2v_4$	U			
449	$2v_4$	K			
481	$2v_4$	L			
508	$2v_4$	$(0, 0, 75, 0) \Delta$			
519	$2v_4$	$(0, 34, 0, 34, 0, 34) \Lambda$			
537	$2v_4$	Γ			
472	$v_4 + v_5$	W			
481	$v_4 + v_5$	K			
481	$v_4 + v_5$	U			
499	$v_4 + v_5$	L			
508	$v_4 + v_5$	$(0, 0, 75, 0) \Delta$			
520	$v_4 + v_5$	$(0, 35, 0, 35, 0, 35) \Lambda$			
537	$v_4 + v_5$	Γ			
487	$v_4 + v_6$	W			
500	$v_4 + v_6$	L			
560	$v_4 + v_6$	Γ			

附 錄 二

表 11 InP 奇異點分析，奇異點單位(cm^{-1})、臨界點單位($\frac{2\pi}{a}$)

奇異點	聲子組合	臨界點	奇異點	聲子組合	臨界點
75	$\nu_3 - \nu_2$	(0.50, 0.82, 0.18) \mathcal{O}	219	$\nu_5 - \nu_2$	(0.62, 0.62, 0) Σ
78	$\nu_3 - \nu_2$	W	222	$\nu_5 - \nu_2$	(0.50, 0.88, 0.11) $\sim \mathcal{O}$
82	$\nu_3 - \nu_2$	(0.28, 0.68, 0.28) ΓLUX	222	$\nu_5 - \nu_2$	W
102	$\nu_3 - \nu_2$	L	249	$\nu_5 - \nu_2$	L
127	$\nu_3 - \nu_2$	X	251	$\nu_5 - \nu_2$	(0, 0.64, 0) Δ
100	$\nu_3 - \nu_1$	(0.50, 0.69, 0.31) \mathcal{O}	254	$\nu_5 - \nu_2$	X
100	$\nu_3 - \nu_1$	(0.39, 0.69, 0.39) ΓLUX	235	$\nu_1 + \nu_3$	L
102	$\nu_3 - \nu_1$	L	250	$\nu_1 + \nu_3$	W
109	$\nu_3 - \nu_1$	W	263	$\nu_1 + \nu_3$	X
127	$\nu_3 - \nu_1$	X	233	$\nu_4 - \nu_1$	W
122	$\nu_4 - \nu_3$	(0.27, 1, 0) Z	237	$\nu_4 - \nu_1$	(0.67, 0.67, 0) Σ
124	$\nu_4 - \nu_3$	(0.15, 1, 0.15) S	249	$\nu_4 - \nu_1$	L
124	$\nu_4 - \nu_3$	W	251	$\nu_4 - \nu_1$	(0, 0.64, 0) Δ
127	$\nu_4 - \nu_3$	X	254	$\nu_4 - \nu_1$	X
147	$\nu_4 - \nu_3$	L	248	$\nu_5 - \nu_1$	(0.53, 0.53, 0) Σ
133	$2\nu_1$	L	249	$\nu_5 - \nu_1$	L
136	$2\nu_1$	X	249	$\nu_5 - \nu_1$	(0.50, 0.64, 0.36) \mathcal{O}
139	$2\nu_1$	(0.67, 0.67, 0) Σ	251	$\nu_5 - \nu_1$	(0, 0.64, 0) Δ
139	$2\nu_1$	(0.30, 0.90, 0.30) LU	253	$\nu_5 - \nu_1$	W
141	$2\nu_1$	W	254	$\nu_5 - \nu_1$	X
127	$\nu_5 - \nu_3$	X	247	$\nu_6 - \nu_2$	W
144	$\nu_5 - \nu_3$	W	249	$\nu_6 - \nu_2$	(0.63, 0.63, 0) Σ
147	$\nu_5 - \nu_3$	L	266	$\nu_6 - \nu_2$	X
148	$\nu_5 - \nu_3$	(0.39, 0.70, 0.39) ΓLUX	273	$\nu_6 - \nu_2$	L
149	$\nu_5 - \nu_3$	(0.50, 0.70, 0.30) \mathcal{O}	235	$\nu_5 + \nu_3$	L
133	$\nu_1 + \nu_2$	L	263	$\nu_2 + \nu_3$	X
136	$\nu_1 + \nu_2$	X	275	$\nu_2 + \nu_3$	(0.74, 0.74, 0) Σ
169	$\nu_1 + \nu_2$	(0.64, 0.64, 0) Σ	275	$\nu_2 + \nu_3$	U
172	$\nu_1 + \nu_2$	W	281	$\nu_2 + \nu_3$	W
139	$\nu_6 - \nu_3$	X	266	$\nu_6 - \nu_1$	X
169	$\nu_6 - \nu_3$	W	273	$\nu_6 - \nu_1$	L
171	$\nu_6 - \nu_3$	L	276	$\nu_6 - \nu_1$	(0.28, 0.68, 0.28) ΓLUX
175	$\nu_6 - \nu_3$	(0.36, 0.72, 0.36) ΓLUX	278	$\nu_6 - \nu_1$	(0.55, 0.55, 0) Σ
176	$\nu_6 - \nu_3$	(0.50, 0.73, 0.27) \mathcal{O}	278	$\nu_6 - \nu_1$	(0.53, 0.87, 0) ΓKWX
133	$2\nu_2$	L	278	$\nu_6 - \nu_1$	W
136	$2\nu_2$	X	278	$\nu_6 - \nu_1$	(0.66, 0.66, 0) Σ
198	$2\nu_2$	(0.64, 0.64, 0) Σ	336	$2\nu_3$	(0.43, 0.64, 0.43) LU
202	$2\nu_2$	W	337	$2\nu_3$	L
202	$\nu_4 - \nu_2$	W	359	$2\nu_3$	W

208	$\nu_4 - \nu_2$	$(0.65, 0.65, 0) \Sigma$	390	$2\nu_3$	X
249	$\nu_4 - \nu_2$	L			
251	$\nu_4 - \nu_2$	$(0, 0.64, 0) \Delta$			
254	$\nu_4 - \nu_2$	X			
374	$\nu_1 + \nu_4$	W	607	$2\nu_4$	W
377	$\nu_1 + \nu_4$	$(0.68, 0.68, 0) \Sigma$	613	$2\nu_4$	Γ
378	$\nu_1 + \nu_4$	$(0.54, 0.54, 0) \Sigma$	614	$2\nu_4$	$(0.67, 0.67, 0) \Sigma$
379	$\nu_1 + \nu_4$	$(0.28, 0.68, 0.28) \Gamma LUX$	623	$2\nu_4$	$(0.41, 0.41, 0) \Sigma$
382	$\nu_1 + \nu_4$	L	625	$2\nu_4$	$(0.25, 0.57, 0.25) \Gamma LUX$
390	$\nu_1 + \nu_4$	X	630	$2\nu_4$	L
382	$\nu_1 + \nu_5$	L	644	$2\nu_4$	X
390	$\nu_1 + \nu_5$	X	613	$\nu_4 + \nu_5$	Γ
390	$\nu_1 + \nu_5$	$(0.18, 1, 0.18) s$	626	$\nu_4 + \nu_5$	$(0.54, 0.54, 0) \Sigma$
390	$\nu_1 + \nu_5$	K	627	$\nu_4 + \nu_5$	$(0.50, 0.88, 0.12) \varnothing$
394	$\nu_1 + \nu_5$	W	627	$\nu_4 + \nu_5$	W
382	$\nu_2 + \nu_4$	L	629	$\nu_4 + \nu_5$	$(0.31, 0.66, 0.31) \Gamma LUX$
390	$\nu_2 + \nu_4$	X	630	$\nu_4 + \nu_5$	L
405	$\nu_2 + \nu_4$	W	644	$\nu_4 + \nu_5$	X
405	$\nu_2 + \nu_4$	$(0.50, 0.88, 0.12) \varnothing$	613	$2\nu_5$	Γ
406	$\nu_2 + \nu_4$	$(0.63, 0.63, 0) \Sigma$	630	$2\nu_5$	L
401	$\nu_1 + \nu_6$	X	644	$2\nu_5$	X
405	$\nu_1 + \nu_6$	$(0, 0.65, 0) \Delta$	646	$2\nu_5$	W
406	$\nu_1 + \nu_6$	L	652	$\nu_4 + \nu_6$	W
418	$\nu_1 + \nu_6$	$(0.66, 0.66, 0) \Sigma$	654	$\nu_4 + \nu_6$	Γ
419	$\nu_1 + \nu_6$	W	655	$\nu_4 + \nu_6$	$(0.74, 0.74, 0) \Sigma$
382	$\nu_2 + \nu_5$	L	655	$\nu_4 + \nu_6$	L
390	$\nu_2 + \nu_5$	X	655	$\nu_4 + \nu_6$	$(0.26, 0.55, 0) \Gamma KWX$
418	$\nu_2 + \nu_5$	$(0.66, 0.66, 0) \Sigma$	655	$\nu_4 + \nu_6$	$(0.46, 0.62, 0.35) \sim \varnothing$
424	$\nu_2 + \nu_5$	W	655	$\nu_4 + \nu_6$	$(0.34, 0.71, 0.34) \Gamma LUX$
401	$\nu_2 + \nu_6$	X	655	$\nu_4 + \nu_6$	X
405	$\nu_2 + \nu_6$	$(0, 0.65, 0) \Delta$	655	$\nu_4 + \nu_6$	$(0.48, 0.48, 0) \Sigma$
406	$\nu_2 + \nu_6$	L	656	$\nu_4 + \nu_6$	$(0, 0.72, 0) \Delta$
447	$\nu_2 + \nu_6$	$(0.65, 0.65, 0) \Sigma$	654	$\nu_5 + \nu_6$	Γ
450	$\nu_2 + \nu_6$	W	655	$\nu_5 + \nu_6$	L
479	$\nu_3 + \nu_4$	$(0.50, 0.76, 0.24) \varnothing$	655	$\nu_5 + \nu_6$	X
480	$\nu_3 + \nu_4$	$(0.36, 0.72, 0.36) \Gamma LUX$	656	$\nu_5 + \nu_6$	$(0, 0.72, 0) \Delta$
483	$\nu_3 + \nu_4$	W	667	$\nu_5 + \nu_6$	$(0.71, 0.71, 0) \Sigma$
484	$\nu_3 + \nu_4$	L	672	$\nu_5 + \nu_6$	W
517	$\nu_3 + \nu_4$	X	667	$2\nu_6$	X
484	$\nu_3 + \nu_5$	L	679	$2\nu_6$	L
503	$\nu_3 + \nu_5$	W	685	$2\nu_6$	$(0.23, 0.56, 0.23) \Gamma LUX$
517	$\nu_3 + \nu_5$	X	688	$2\nu_6$	$(0.40, 0.40, 0) \Sigma$
508	$\nu_3 + \nu_6$	L	695	$2\nu_6$	Γ
528	$\nu_3 + \nu_6$	W	696	$2\nu_6$	$(0.66, 0.66, 0) \Sigma$
528	$\nu_3 + \nu_6$	X	697	$2\nu_6$	W
531	$\nu_3 + \nu_6$	$(0.15, 1, 0.15) s$			
531	$\nu_3 + \nu_6$	$(0.22, 1, 0) Z$			

簡歷

姓名：楊政紘 (Yang, Jheng-Hong)

性別：男

籍貫：台灣高雄縣

出生年月日：民國 77 年 10 月 31 日

學歷：交通大學電子物理系(2007-2011)

交通大學電子研究所固態組(2011-2013)

