

闪锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 混晶光学声子行为*

过毅乐 劳浦东

(复旦大学物理系 上海 200433)

摘要 本文计算了闪锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 光学声子频率随组分 x 值的改变. 计算表明, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 混晶的光学声子属混模行为. 在计算中, 表征晶格常数改变对力常数影响的物理量, 不同混晶应取不同的值.

PACC: 6320, 7830

1 引言

由过渡金属离子 B 部份替代 II-VI 族化合物半导体 AC 中正离子 A 形成的半磁半导体混晶 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$, 其布里渊区中心光学声子频率随组分 x 值的改变呈单模^[1]、双模^[2,3]和混模^[4]行为. 单模混晶的纵光学(LO)声子和横光学(TO)声子频率均随 x 值连续地从一种端材料 AC 的值变到另一种端材料 BC 的值; 杂质模表现为带隙模, 在 $x=0$ 和 $x=1$ 两端简并而在其它 x 值出现 LO-TO 分裂. 双模混晶存在二组 LO 和 TO 声子, 分别对应于类-AC 和类-BC 声子; 杂质模特征是局域模和带隙模并存: 当 $x \rightarrow 0$ 和 $x \rightarrow 1$ 时, 一组频率较高的 LO 和 TO 模简并成局域模而另一组频率较低的模简并成带隙模. 混模行为介于上述二者之间, 情况比较复杂; 以 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 为例^[4]: 当 Mn 浓度接近零值时, 在 ZnTe-LO 和 ZnTe-TO 声子频率间出现 Mn 在 ZnTe 中的带间模, 当 Mn 浓度增加时, 这个带间模分裂成 TO_1 和 LO_2 模, 而从 ZnTe-LO 和 ZnTe-TO 模演变过来的模相应地称为 LO_1 和 TO_2 模, 当 $x \rightarrow 1$ 时, LO_1 模演变成 MnTe-LO 模, TO_1 模演变成 MnTe-LO 模, 而 LO_2 模和 TO_2 模简并成 Zn 在 MnTe 中的带隙模.

半磁半导体混晶 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的许多性质, 诸如晶格参数和光吸收, 特别是锰离子存在而引起的局域态电子与自由电子间的交换互作用, 都作过许多研究, 但对于 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 混晶声子行为的研究却远不是充分的. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 在 $0 \leq x \leq 0.3$ 范围内属闪锌

* 国家自然科学基金资助项目

过毅乐 男, 硕士生, 现已赴美国 Rice University 攻读博士学位
1993年5月13日收到初稿, 1993年8月15日收到修改稿

矿结构，在 $0.33 \leq x < 0.57$ 范围内属纤锌矿结构^[5]。目前关于 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 声子行为的研究只限于 $x < 0.33$ ，并且得出的结论不一致。Arora 等人^[6]根据喇曼散射测量推定闪锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 声子属混模行为，而陆卫等人^[7,8]断定 $x = 0.18$ 样品的声子行为属双模，对另一块 $x = 0.31$ 样品的判断不明确。本文首次计算了闪锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 声子频率随组分 x 值的改变，并在对现有计算方法作必要补充后，得到理论计算与实验数据间颇好的符合。

2 模型计算

闪锌矿结构组分范围内不同 x 值($x < 0.33$) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 样品声子频率值标于图 1，其中“o”为我们喇曼散射测得的数据，数据“+”则取自引文[6]。 $x \approx 0.3$ 的声子频率实验值有所离散，如果把陆卫等人的数据^[8]一起对照，这种离散性更为明显。这可能是由于 $x \approx 0.3$ 附近 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 存在闪锌矿——纤锌矿结构转变，以致难以确定各人使用的样品究竟属于闪锌矿结构还是纤锌矿结构还是二者并存。Alonso 等人^[9]比较过 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 二种不同方法生长的纤锌矿结构和闪锌矿结构的声子行为，发现相同 x 值样品声子频率差别很小，因此我们在下面对闪锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 作计算时，略去纤锌矿结构掺入可能引起的影响。

对混晶声子模的理论分析已提出多种模型，其中以无规元素等位移模型^[10,11]和它修改过的型式最为有效。最初的模型里^[10]原子间作用力常数在计算中作为可调节参量，后来 Genzel 等人^[12]提出三元混晶声子频率完全由二元端材料宏观参量来决定，Peterson 等人^[4]更在计入次近邻力常数的同时还引入了力常数和晶格参数间的线性关系。

下面我们先按照 Peterson 等人的方法联合计算 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 声子频率随组分 x 的改变，并定出最近邻和次近邻原子间作用力常数。表 1 列出了计算中用到的宏观参量，计算得到的二种材料声子频率随组分 x 值的改变示于图 1 实线。图 1 表明，完全按照 Peterson 等人方法对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 体系作计算，无论对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 还是对 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ，计算结果与实验数据间偏离都比较大。表 1 还列出了用宏观参量计算出的力常数以及拟合计算得到的 Mn 在 ZnSe 中和 Zn 在 MnSe 中的局域模频率 ω_l 的值，这些 ω_l 值以 * 号标出。在合理范围内调节 * $\omega_l(\text{MnSe} : \text{Zn})$ 和 * $\omega_l(\text{ZnSe} : \text{Mn})$ 的值，都不能使图 1 的拟合程度明显改善。

表 1 用 Peterson 方法计算用到的宏观参量*

$\omega_{\text{TO}}(\text{CdSe}) = 171.5 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\text{TO}}(\text{ZnSe}) = 205 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\text{TO}}(\text{MnSe}) = 219.5 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\text{LO}}(\text{CdSe}) = 212.6 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\text{LO}}(\text{ZnSe}) = 251 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\text{LO}}(\text{MnSe}) = 257 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_l(\text{CdSe} : \text{Mn}) = 222.5 \text{ cm}^{-1}$	* $\omega_l(\text{ZnSe} : \text{Mn}) = 234 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_l(\text{MnSe} : \text{Cd}) = 180 \text{ cm}^{-1}$
		* $\omega_l(\text{MnSe} : \text{Zn}) = 196.3 \text{ cm}^{-1}$
$\epsilon_0(\text{CdSe}) = 9.53$	$\epsilon_0(\text{ZnSe}) = 8.80$	$\epsilon_0(\text{MnSe}) = 1.38$
$a(\text{CdSe}) = 6.077 \text{ \AA}$	$a(\text{ZnSe}) = 5.670 \text{ \AA}$	$a(\text{MnSe}) = 5.902 \text{ \AA}$
	计算得到的力常数 $[10^6 \text{amu}(\text{cm}^{-1})^2]$	
$f_{\text{Cd-Se}} = 2.23$	$f_{\text{Zn-Se}} = 1.74$	$f_{\text{Mn-Se}} = 1.75$
$f_{\text{Cd-Mn}} = 1.41$	$f_{\text{Zn-Mn}} = 0.78$	

* 除 ZnSe LO 和 TO 声子频率取自引文[6]室温数据外，其余均取自引文[9]

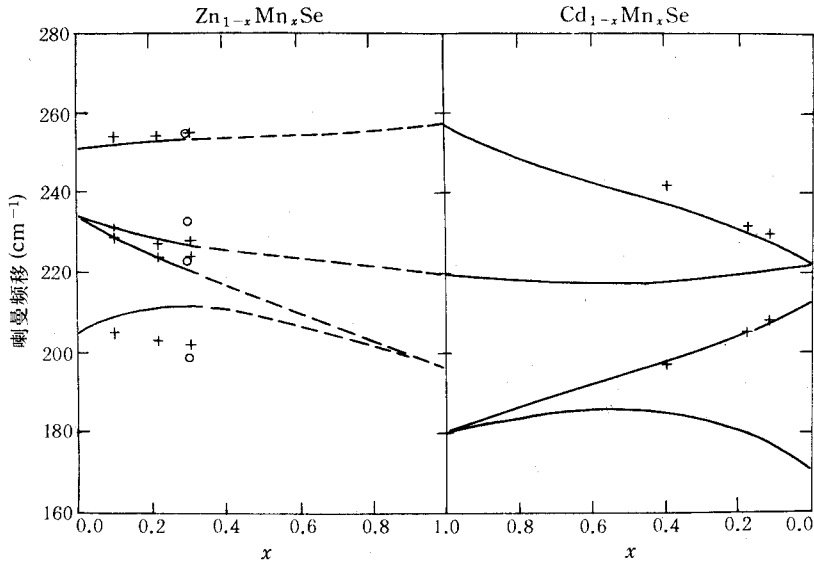


图1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 声子频率随组分的变化
假定二种材料 Θ 值相同(见正文)

究其原因,是在 Peterson 等人的计算方法中^[4],用到力常数 f 和晶格常数 a 之间的线性关系式

$$f(x) = F \left[1 + \Theta \frac{a_{AC} - a(x)}{a_{AC}} \right] \quad (1)$$

其中 $a(x)$ 和 a_{AC} 分别表示混晶 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ 和端材料化合物 AC 的晶格常数, F 和 Θ 为二个常数. Peterson 等人假定 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的 Θ 值相同. 我们在上述计算中沿用了这个假定,而在这个假定下, MnSe 的静态介电常数 ϵ_0 就由表 1 其它宏观参量决定,得出 $\epsilon_0(\text{MnSe}) = 1.38$. 纵观 II - VI 族化合物半导体,这个值是过分小了,这说明对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 体系, Θ 值相同这个假定不能成立. 从物理意义上说, Θ 表征了晶格常数改变对力常数影响的程度. 对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 二组体系, Zn 和 Cd 的共价半径都是 $1.31 \text{ \AA}$ (Zn) 和 $1.48 \text{ \AA}$ (Cd), 但 Se 的共价半径 ($1.68 \text{ \AA}$) 明显小于 Te 的值 ($1.35 \text{ \AA}$), 因此 Mn 离子掺入对力常数的影响在 Se 的情况中应该表现得比较敏感. 对 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ - $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 对来说, 力常数随晶格常数的变化主要取决于 Cd 和 Zn 的共价半径, 它们均明显大于 Se 的共价半径. Peterson 等人^[4]对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 取相同的 Θ 值只是一种近似处理. 这种近似之所以成立, 是因为 Te 的共价半径比 Se 的值大得多, 使共价半径与 Te 的值相差不太大的 Zn 和 Cd 的存在所造成的力常数的改变不明显. 对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 体系放弃 Θ 值相同这个假定, MnSe 的静态介电常数值就可以合理选取, 这时的计算实际上对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 分别进行的. 取 $\epsilon_0(\text{MnSe}) = 10.0$ ^[9], 用表 2 所列的宏观参数再次用 Peterson 方法作计算, 得到的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 声子频率随组分 x 值的变化和微观力常数分别示于图

2 左边实线和列于表 2. 对 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 作同样计算得图 2 右边实线. 显然, 当二种混晶取不同 θ 值, 对闪锌矿结构的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, 理论计算得到的混晶声子频率随组分的变化都与实验数据符合相当好.

表 2 用 Peterson 方法对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 单独计算用的宏观参量

$\omega_{\text{TO}}(\text{ZnSe})=205\text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\text{TO}}(\text{MnSe})=219.5\text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\text{LO}}(\text{ZnSe})=251\text{ cm}^{-1}$	$\omega_{\text{LO}}(\text{MnSe})=257.1\text{ cm}^{-1}$
* $\omega_{\text{I}}(\text{ZnSe}:\text{Mn})=234\text{ cm}^{-1}$	* $\omega_{\text{I}}(\text{MnSe}:\text{Zn})=196.3\text{ cm}^{-1}$
$\epsilon_0(\text{ZnSe})=8.80$	$\epsilon_0(\text{MnSe})=10.0$
$a(\text{ZnSe})=5.670\text{ \AA}$	$a(\text{MnSe})=5.902\text{ \AA}$
计算得到的力常数 $[10^6\text{amu}(\text{cm}^{-1})]$	
$f_{\text{Zn-Se}}=1.84$	$f_{\text{Zn-Mn}}=0.67$
	$f_{\text{Mn-Se}}=2.02$

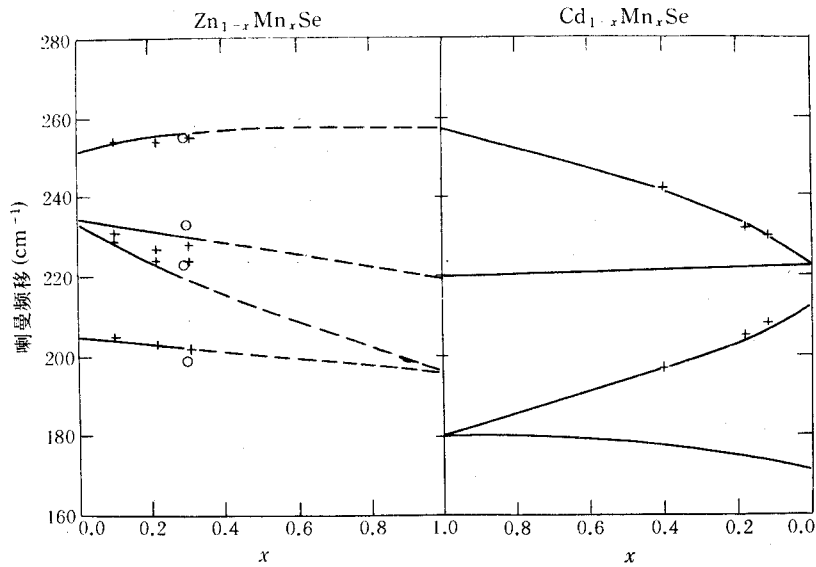


图 2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 声子频率随组分的变化
二种材料有不同 θ 值(见正文)

3 结论

计算表明闪锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.33$) 声子频率随组分 x 值改变呈混模行为. 表征晶格常数改变对力常数影响程度的物理量 θ , 对不同混晶材料通常应取不同的值.

参 考 文 献

[1] A. Anastassiadou, E. Liarokapis and E. Anastassakis, Solid State Commun., 1989, **69**: 137.
[2] S. Venugopalan, A. Petrou, R. R. Galazka, A. K. Ramdas and S. Rodriguez, Phys. Rev., 1982, **B25**: 2681.
[3] R. G. Alonso, Y. R. Lee, E. Oh and A. K. Ramdas, Phys. Rev., 1991, **B43**: 9610.

- [4] D. L. Peterson, A. Petrou, W. Giriat, A. K. Ramdas and S. Kodriguez, Phys. Rev., 1986, **B33** : 1160.
- [5] R. D. Yoder-Short, U. Debska and J. K. Furdyna, J. Appl. Phys., 1985, **58** : 4056.
- [6] A. K. Arora, E. K. Suh, U. Debska and A. K. Ramdas, Phys. Rev., 1988, **B37** : 2927.
- [7] 陆卫、刘普霖、史国良、沈学础和 W. Giriat, 红外研究, 1988, **7A** : 425.
- [8] W. Lu, P. L. Liu, G. L. Shi, S. C. Shen and W. Giriat, Phys. Rev., 1989, **B39** : 1207.
- [9] R. G. Alonso, E. K. Suh, A. K. Ramdas, N. Samarth, H. Luo and J. K. Furdyna, Phys. Rev., 1989, **B40** : 3720.
- [10] Y. S. Chen, W. Shockley and G. L. Pearson, Phys. Rev., 1966, **151** : 648.
- [11] I. F. Chang and S. S. Mitra, Adv. Phys., 1971, **20**(86) : 359.
- [12] L. Genzel, T. P. Martin and C. H. Perry, Phys. Stat. Sol., 1974, **662** : 83.

Optical Phonon Behavior of Mix-Crystal $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ with Zinc Blende Structure

Guo Yile and Lao Pudong

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 13 May 1993, revised manuscript received 15 August 1993

Abstract Composition dependence of optical phonon frequency in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ with zinc blende structure is calculated. It shows so called “intermediate mode” behavior. Ordinarily, the value of parameter characterizing effect of lattice parameters change on force constants should be different for individual mix-crystal.

PACC: 6320, 7830.