

物理汽相输运生长多晶 ZnS_xSe_{1-x} 的晶格振动行为

夏忠平 唐秀云 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

摘要——报道了采用物理汽相输运(PVT)淀积工艺生长的多种组分的多晶 ZnS_xSe_{1-x} 材料及其晶格振动行为的远红外光谱。给出其光学声子双模行为的明确证据和双声子吸收随温度的变化规律, 并讨论了它们的起因。用赝谐振子模型对实验反射谱拟合计算得到混晶光学声子特征参数及高频介电常数。

关键词——物理汽相输运, 多晶 ZnS_xSe_{1-x} , 远红外光谱, 赝谐振子模型。

1. 引 言

多晶红外光学材料由于兼有优异的光学性能和力学性质等综合优势而广泛应用于各种红外仪器。70年代, Miles等^[1]报道了用化学汽相淀积(CVD)工艺生长多晶红外光学材料的方法, 其中应用最广的是 ZnS 和 $ZnSe$ 。与此同时, 一种建立在 ZnS 和 $ZnSe$ 高温升华特性基础上的生长工艺——物理汽相输运(PVT)也得到发展^[2]。为进一步改善这类材料在各种实用条件下的机械性能和抗侵蚀性能, 深入探讨材料的光学性质及改进的可能性, 本文尝试以 ZnS 和 $ZnSe$ 红外材料为基质, 按一定比例混合应用 PVT 工艺生长混晶化合物, 用傅里叶变换红外光谱方法系统地研究 ZnS_xSe_{1-x} 混晶的各类晶格振动吸收行为, 通过对不同组分混晶的红外透射光谱、反射光谱的测量和分析, 给出了 ZnS_xSe_{1-x} 光学声子双模行为的明确证据, 观察到了一些双声子吸收现象及其对温度的依赖关系, 分析了它们的起因及其对材料长波透射限的影响。通过赝谐振子模型对反射光谱的拟合计算, 获得了 ZnS_xSe_{1-x} 混晶光学声子的特征参数及材料的远红外宏观光学常数^[3]。

2. 材料生长和样品制备

II-VI 族闪锌矿化合物 ZnS 和 $ZnSe$ 能以任何比例混合成完全固溶体, 因而可以得到

组分 x 在 0~1 之间各种组份的混晶体。基于 ZnS 和 ZnSe 材料在一定温度下升华、并且两种固相材料的升华温度相当接近的事实,直接采用固相原料进行汽相输运生长 ZnS_xSe_{1-x} 混晶是一种可靠而方便的途径。实际生长条件可由 ZnSe 生长的 PVT 工艺推得。

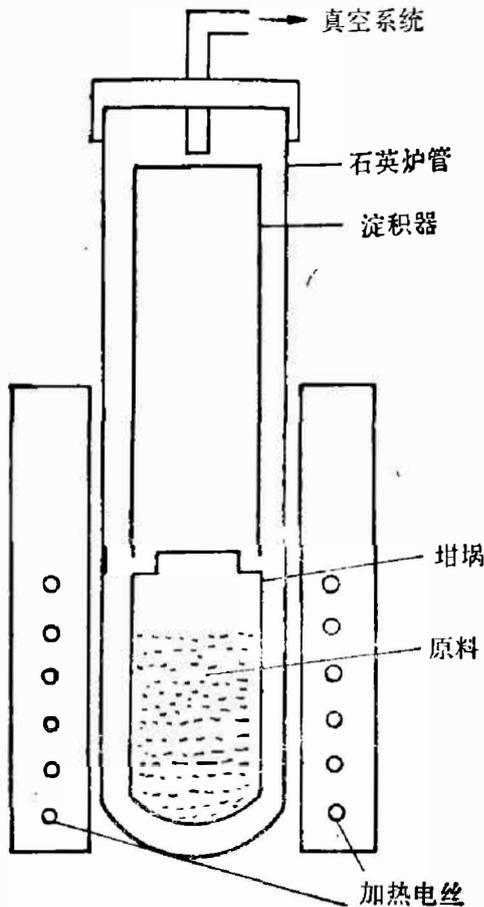


图 1 PVT 工艺原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram for PVT equipment.

图 1 是 PVT 工艺的装置原理图。将混合粉末原料在真空条件下加热到升华温度,借助抽气泵的负压作用将升华后的汽相分子或分子集团输运到温度低得多的淀积区,使之在淀积器上冷凝淀积成多晶体。尽管 PVT 工艺可靠性高,易于控制,成本亦较低廉,但具体工艺条件却比较苛刻,加热温度、淀积温度、真空度及淀积时间等参数的选择都必须通过大量实验才能确定。并且,淀积温度对生长多晶晶粒尺寸的影响很大,为了有效地抑制晶粒在生长过程中不断长大,淀积温度不宜太高。生长过程要求的温度梯度是十分重要的,本文采用炉管内加热和炉管外自然冷却而形成所要求的温度梯度。一般样品生长时间约为 24h。

从大块材料上切割适当尺寸的材料经过机械研磨、光学抛光和化学清洗处理后即可供光谱测量用,为便于测量、计算和比较,本文全部样品均加工成 1mm 厚。

由于 ZnS 和 ZnSe 淀积温度、升华温度和输运速率等的差别,淀积区不同位置上的混晶组分是有差别的,混合原料的原始配比和实际样品组分也不完全一致。因为两种结构相同的二元化合物的混晶体的密度和组分很接近线性关系,所以本文用失重法测量样品的

密度,并以大量实验结果导出组分和密度关系的经验公式为

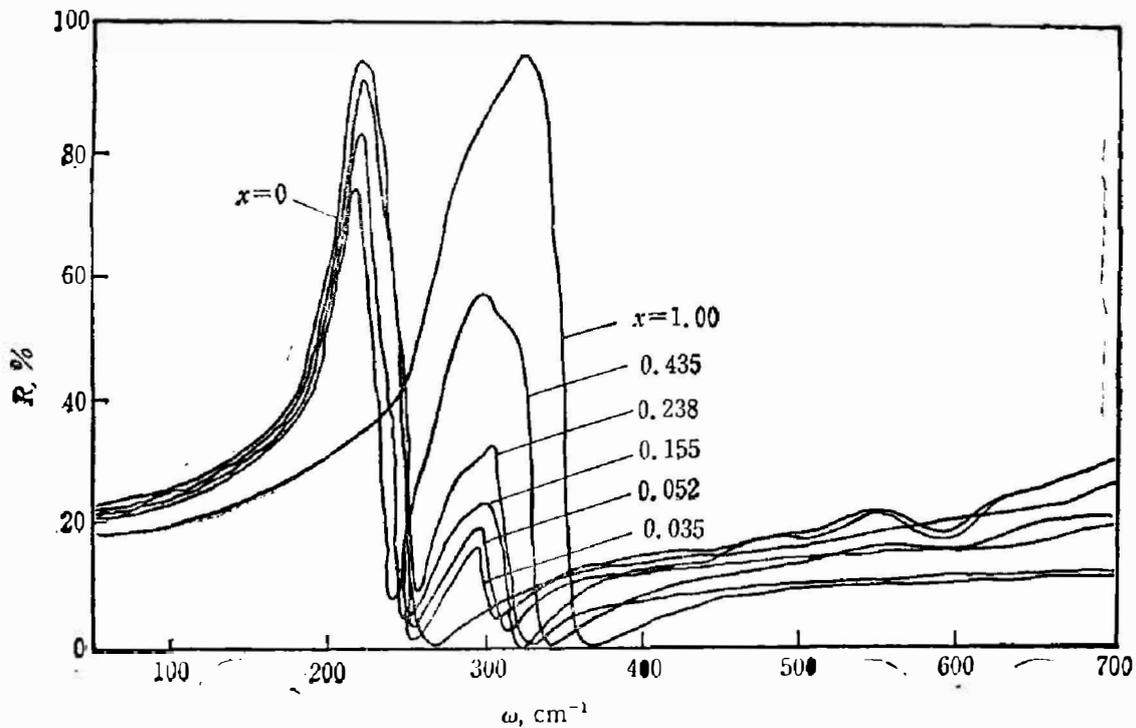
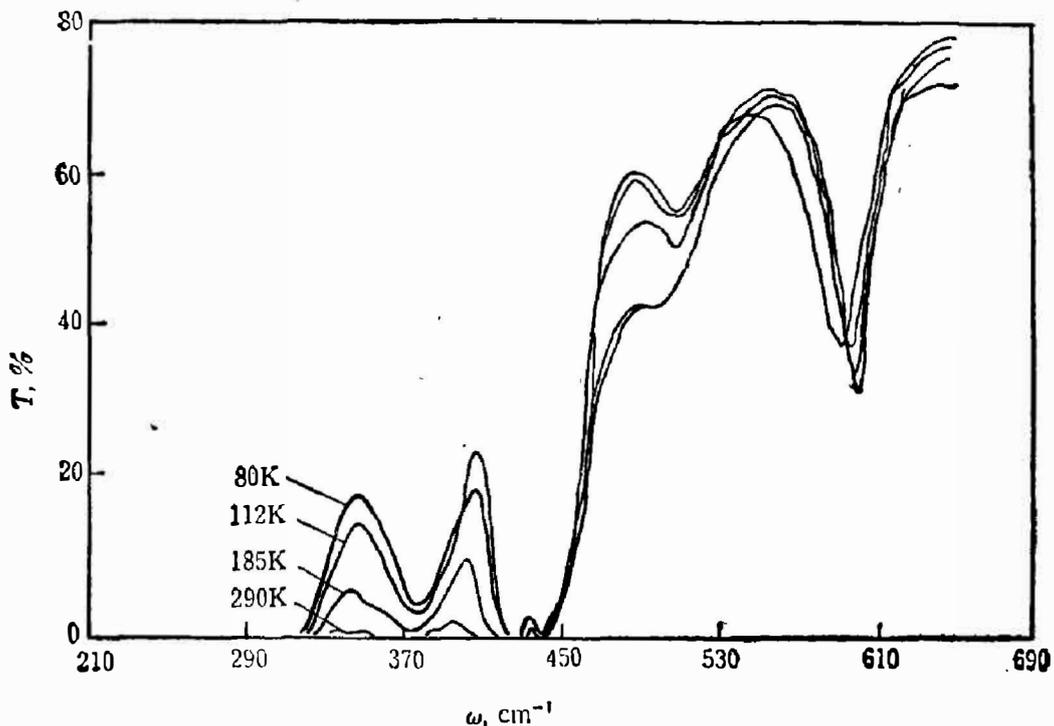
$$x = 4.4583 - 0.8474\rho_s,$$

式中 ρ_s 是所测样品的密度。为了减少失重法测量引起的误差,本文使用参考样品进行比较,并用密度较大的 CCl_4 溶液代替常用的水。

3. 测量和分析

本文制备和测量的 ZnS_xSe_{1-x} 样品组分范围较广 ($x=0.035\sim0.795$),光谱测量采用 NIC-200SXV 和 Bruker113V 真空型傅里叶变换红外光谱仪,样品被安装在带有红外或远红外窗口的杜瓦瓶的可变温样品架上。样品室保持良好的真空条件,以避免水蒸汽的红外吸收对测量结果的影响。

图 2 给出 5 种不同组分 ZnS_xSe_{1-x} 样品的远红外反射光谱,同时给出了纯 ZnS 和 ZnSe 反射谱作为比较。混晶情况下的类 ZnS 和类 ZnSe 声子带可以认为是由 ZnSe 中 S 的定域模和 ZnS 中 Se 诱发的禁带模发育和扩展而成的^[4]。在 x 值不太小的情况下,反射

图 2 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 的红外反射光谱Fig. 2 IR reflection spectra of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 图 3 不同温度下 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=0.052$) 双声子吸收区的透射谱Fig. 3 Transmittance spectra of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=0.052$) in wavenumber region of two-phonon absorption at different temperature.

谱中类 ZnS 和类 ZnSe 反射谱带都很强, 并且红外激活的这两个声子带的频率很接近纯 ZnS 或 ZnSe 的频率位置。随着 x 值增大, 类 ZnS 带越来越强, 而类 ZnSe 带相应减弱, 谱带也变窄。此外, 两个声子带的频率随组分 x 的变化也略有漂移。在本实验样品组分范围内, 反射光谱始终呈现两个明显的反射带, 这是 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 混晶光学声子双模行为的明确证

表 1 ZnS_xSe_{1-x}(x=0.052)样品的双声子吸收指派

Table 1 Assignment of two-phonon absorption peaks for ZnS_xSe_{1-x}(x=0.052)

峰位	双声子吸收峰频率(cm ⁻¹)				可能的起源	与 ZnS 和 ZnSe 基本振动频率组合的比较
	290K	185K	112K	80K		
1	592.2	596.0	598.1	598.5	2ω _{TO} (ZnS)	2×297(cm ⁻¹)
2	508.4	509.0	509.6	510.1	ω _{TO} (ZnS) +ω _{TO} (ZnSe)	297+213(cm ⁻¹)
3	430.0	423.2	427.1	430.6	2ω _{TO} (ZnSe)	2×213(cm ⁻¹)
4	376.1	377.8	384.1	388.8	2ω _{LA} (ZnS)	2×193(cm ⁻¹)

据^[5-7]。图 2 中部分样品的反射谱的较高波数处存在着一些周期性的起伏，这是多次反射导致的干涉振荡引起的。

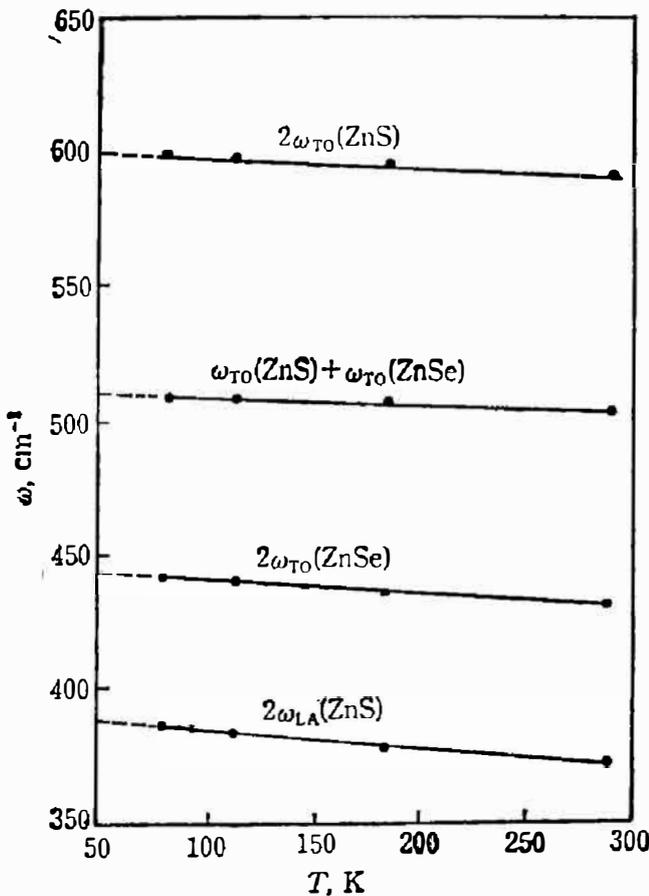


图 4 多晶 ZnS_xSe_{1-x}(x=0.052) 样品双声子吸收峰频率与温度的关系

Fig. 4 Temperature dependence of two-phonon absorption frequencies in polycrystalline ZnS_xSe_{1-x}(x=0.052).

图 3 给出从液氮到室温范围内不同温度下的 ZnS_xSe_{1-x}(x=0.052) 样品的远红外透射谱，由图可见在 388、431、510 和 599cm⁻¹ 处分别存在颇强的吸收带和峰(对应图中谷位置)，其中 510 和 599 cm⁻¹ 处的吸收峰在室温下就能观察到，其它两个峰在温度逐渐降至液氮温度过程中才显示出来，因为吸收强度随温度降低而减小，透过率相应增加。根据这些吸收峰对温度的依赖关系，容易判断它们是双声子吸收过程，经过综合分析和比较可以将它们归于 ZnS 和 ZnSe 基本振动模式的组合。

表 1 汇集了各双声子吸收峰的频率位置及其可能的起源，这些频率位置是将图 3 的透射谱转变成吸收谱后得到的。表 1 中诸双声子吸收峰的判定同 ZnS 和 ZnSe 基本振动频率组合符合良好，其中 510 cm⁻¹ 处的吸收峰是本文首次观察到的，并将它判定为横光学声子 ω_{TO}(ZnS)+ω_{TO}(ZnSe) 的和过程，这种振动模式的存在意味着混晶中类 ZnS 光学模和类 ZnSe 光学模也可以组合成多声子吸收的和过程。

此外，随着温度的降低，吸收峰位置都单调地向高频方向略有漂移。

图 4 给出了组分为 0.052 的混晶样品双声子吸收峰频率随温度的漂移情况。应当指出的是，图 3 中 599、510 cm⁻¹ 处的双声子吸收峰强度随温度的变化不如另外两个峰明显，这一反常现象的原因还未能确定，也许与多晶样品的无序性有关。

就多晶材料 ZnS 和 ZnSe 而言，常温下双声子吸收是导致它们长波透射截止的真正原

因, 考察 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 混晶也得出相同的结论, 即正是在波数为 510 和 599cm^{-1} 处的双声子强吸收使透射截止了. 此外, 对各组分样品反射光谱介电函数分析所显示的横光学声子频率随组分变化的情况揭示出 PVT $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 混晶样品具有固溶体的特性.

4. 讨 论

用赝谐振子模型拟合混晶反射谱的出发点在于: 如果仅考虑长波光学声子, 可将晶体看作由若干阻尼振子组成的体系, 根据实验得到反射比与介电函数的关系为

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2,$$

式中 $\epsilon(\omega)$ 是介电函数, 并注意到在混晶声子模频率范围内, 介电函数可以表达为以下几次贡献之和, 即

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty}^* + \sum_{j=1}^m \frac{S_j \omega_{TO,j}^2}{\omega_{TO,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TO,j}\omega} + \epsilon_{pl}.$$

式中 ϵ_{∞}^* 为等效高频介电常数, 包括全部带间跃迁对介电函数的贡献; $\omega_{TO,j}$ 、 S_j 和 $\gamma_{TO,j}$ 分别是第 j 个振子的振子频率、振子强度和弛豫参数; ϵ_{pl} 是自由载流子对介电函数的贡献, 对 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 这类宽禁带 ($2.60 \sim 3.61\text{eV}$) 和低自由载流子浓度的混晶体, 自由载流子对介电函数的贡献项完全可以略去, 从而使拟合计算进一步简化.

图 5 (a)、(b) 给出 $x=0.035$ 和 $x=0.238$ 的 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 样品的赝谐振子模型计算的反射谱和室温下实验反射谱(虚线)的比较. 由图可见, 拟合计算与实验谱吻合很好. 表 2 汇集了拟合实验反射谱采用的振子频率、振子强度和弛豫参量. 为拟合 $x=0.035$ 的 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 实验反射谱, 用一个类 ZnS 振子和一个类 ZnSe 振子就能描述, 而对组分为 0.238 的样品, 拟合计算需要两个类 ZnS 振子和一个类 ZnSe 振子, 在 GaAsP 和 HgCdTe 混晶半导体中都曾观察到这种多模行为^[4,8]. 此外, 还给出了计算获得的高频介电常数.

近年来, 混晶中低频声子模的理论和实验研究有了较大的突破^[4,8,9], 混晶样品中的杂质效应以及混晶本身的无序效应(包括非晶化导致的无序和混晶化导致的组分无序)可能使晶格对称性遭到破坏而使得原来的跃迁禁戒部分地解除, 导致了 TA 声子带的红外激活和声学局域模的出现. 如所周知, 典型的离子晶体(如 NaCl)中的杂质可在声学支低频侧态密

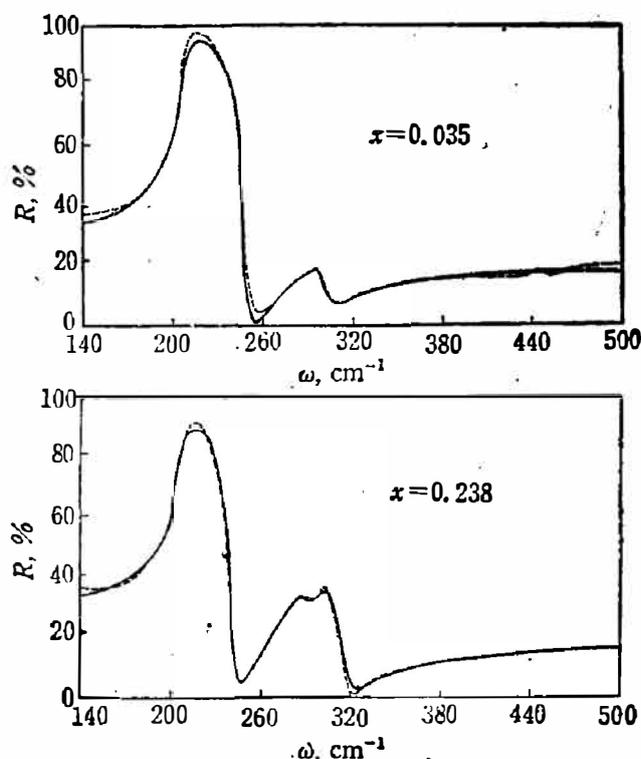


图 5 赝谐振子模型对 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 反射谱的拟合计算 (虚线为实验值, 实线为理论拟合值)

Fig. 5 Theory fitting by pseudo-oscillator model for $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ reflection spectra.

--- experimental curve; — theory fitting curve.

表 2 用赝谐振子模型拟合 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 实验反射谱的振子参量
 Table 2 Oscillator parameters of fitting pseudo-oscillator model
 for $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ reflection spectra.

$T=290\text{K}$	$\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}(x=0.035)$			$\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}(x=0.238)$		
	$\omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	S	$r_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	S	$r_{TO}(\text{cm}^{-1})$
类 ZnSe 光学 声子模	206.0	3.5	3.0	206.0	3.5	4.5
类 ZnS 光学声 子模	297.2	0.19	15.0	285.0 300.0	0.5 0.22	19.0 15.0
ϵ_∞		7.0			6.7	

度很低处诱发共振模，而共价晶体中轻杂质会诱发 TA 声子带上方态密度极小处的准定域模式^[9]。 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 混晶作为一种共价和离子晶体间的混晶体，理论上似乎可以同时观察到轻杂质诱发的准定域模和共振模两种振动模式，这将是非常有趣的。然而实验中在理论预期的准定域模和共振模可能出现的频率位置未观察到足够强的吸收带和峰，而仅观察到一些弱的吸收结构。这样，关于这类混晶的低频振动行为尚需要更仔细的实验和更深刻的理论探讨。

5. 结 论

用 PVT 工艺生长和制备了多晶 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=0.035\sim 0.795$)，用反射和透射光谱方法研究了它们的声子行为，证实了在广泛的组分范围内 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 混晶光学声子呈双模或多模行为。用透射光谱观察到 4 个双声子吸收峰，其中 510cm^{-1} 处双声子吸收是首次观察到的，并将它判定为 $\omega_{TO}(\text{ZnS}) + \omega_{TO}(\text{ZnSe})$ 。

致谢——作者感谢俞志毅、陆卫、季华美、黄叶肖和朱景兵等同志在实验工作中给予的帮助及有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] Miles Perry, *Optical Eng.*, **15**(1976), 451.
- [2] 陈宁锵、唐秀云, *红外研究*, **3**(1984), 123.
- [3] 陆卫等, *红外研究*, **5**(1986), 33.
- [4] 沈学础, *物理学进展*, **4**(1984), 451.
- [5] Brafman O. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **19**, (1967), 1120.
- [6] Barker Jr. A. S. and Sieves A. J., *Rev. Modern Phys.*, **47**(1975), **2**.
- [7] Lewis K. L., *Growth J. Cryst.*, **56**(1982), 614.
- [8] 沈学础、褚君浩, *物理学报*, **34**(1985), 1:56.
- [9] Shen S. C. and Cardona M., *Solid State Commun.*, **36**(1980), 327.

LATTICE VIBRATION BEHAVIORS OF POLYCRYSTALLINE $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ PREPARED BY PVT TECHNIQUE

XIA ZHONGPING, TANG XIUYUN, SHEN XUECHU

*(Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Academia Sinica, 200083, Shanghai, China)*

ABSTRACT

The polycrystalline $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ with various compositions grown by physical vapor transport (PVT) technique are reported and their phonon behaviors are investigated by means of FT-IR spectroscopy. The two-phonon behavior for the optical phonon of the mixed crystal is confirmed and two-phonon absorption processes and their temperature dependence are observed and discussed. Moreover, a pseudo-oscillator model is adopted for fitting the experimental reflection spectra to extract the parameters of the optical phonons and the dielectric constant at optical frequencies for the mixed crystal $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.