

Efectos anarmónicos en el semiconductor MnGa_2Se_4

J. Marquina, Ch. Power, M. Quintero y J. Gonzalez

Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5251, Venezuela

e-mail: jesusg@ula.ve, marquina.jesus@yahoo.es.

Recibido el 24 de noviembre de 2004; aceptado el 20 de abril de 2004

En este trabajo presentamos la variación en temperatura de los fonones activos en Raman en monocristales de MnGa_2Se_4 en el rango de 4 a 700 K. Nuestros resultados muestran que esta variación queda completamente descrita si tomamos en cuenta la interacción fonón–fonón y la contribución debida a la dilatación térmica. La contribución predominante en el potencial anarmónico es la cúbica (procesos a tres fonones), la contribución cuártica (procesos a cuatro fonones) es prácticamente despreciable.

Descriptores: Semiconductores; anarmonicidad; temperatura; dispersión inelástica de la radiación.

We have measured the temperature dependence of the first-order Raman scattering of MnGa_2Se_4 single-crystals in the range 4–700 K. The analysis of the temperature dependence of the optical phonons shows that the Raman shift is successfully modeled by including thermal expansion and phonon-phonon coupling. The pure temperature contribution is dominated by the cubic interactions (three-phonon coupling). Four-phonon coupling (quartic interaction) is less important.

Keywords: Semiconductors; anharmonicity; temperature; inelastic light scattering.

PACS: 63.20.Kr; 63.20.Ry; 78.30.Hv

1. Introducción

El semiconductor semimagnético MnGa_2Se_4 (fase α) es un material a brecha de energía directa [1] ($E_g \cong 2.7$ eV a 300 K) que cristaliza en una estructura tetragonal perteneciente al grupo espacial $\bar{14}$ [2]. Las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización establecen que éste material se ordena antiferromagnéticamente por debajo de los 8,5 K. De acuerdo con la teoría de grupos, los modos en el centro de zona de Brillouin se expresan por la siguiente representación irreducible:

$$\Gamma = 3A(R) + 6B(IR, R) + 6E(IR, R), \quad (1)$$

de los cuales, uno de los modos E y uno de los B son modos acústicos. De aquí que existen 13 modos activos en Raman, a saber, $3A+5B+5E$. Las letras en el paréntesis R e IR se refieren a los modos activos en Raman e infrarrojo, respectivamente.

Experimentalmente la espectroscopia Raman es una de las técnicas más precisas para estudiar las contribuciones anarmónicas en semiconductores al incluir parámetros externos tales como la temperatura o la presión. La variación en función de la temperatura de la frecuencias de los fonones se atribuye a términos anarmónicos en la energía potencial de la red y a la contribución de la dilatación térmica [4]. Los dos términos anarmónicos que usualmente se consideran son: los términos cúbicos (procesos a tres fonones) y cuárticos (procesos a cuatro fonones) [5]. El objetivo de este trabajo reside en cuantificar las contribuciones cúbicas y cuárticas, a partir del análisis de la interacción fonón–fonón y siguiendo el modelo de Balkanski y colaboradores [5].

2. Detalles experimentales

Las muestras fueron preparadas mediante la técnica de fundición y recocido, tal y como se describe con mayor detalle en

la Ref. 6. Las medidas de Raman no polarizado fueron realizadas en monocristales de MnGa_2Se_4 , utilizando un espectrómetro Dilor XY 800 confocal en modo dispersivo con una geometría de retrodifusión y equipado con un detector CCD enfriado con N_2 . Como excitación se utilizó la línea 514,5 nm de un láser de argón con una potencia de ~ 2 mW sobre la muestra. En el intervalo de 4–300 K se utilizó un criostato a circulación de helio y en el rango de 300–700 K un horno con la muestra en una atmósfera de argón. La posición de los picos (número de onda) se obtuvo mediante el ajuste con una distribución de Voigt [7].

3. Discusión y análisis

Los espectros Raman de primer orden en el intervalo de 60 a 300 cm^{-1} se ilustran en la Fig. 1. En ella se observa claramente cómo los modos señalados como 8 y 11 desaparecen ligeramente por arriba de la temperatura ambiente. Así mismo, hay un modo no identificado etiquetado con el símbolo I. En esta trabajo no discutiremos estos dos aspectos. La dependencia con la temperatura de la frecuencia de los modos (ver Fig. 2) muestra un comportamiento lineal.

Siguiendo el modelo de Postmus y colaboradores [4] podemos separar la parte anarmónica, la cual viene dada por

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{ana}} = \tilde{\nu}_G - \tilde{\nu}(T), \quad (2)$$

siendo $\tilde{\nu}(T)$ es el número de onda a una temperatura determinada y $\tilde{\nu}_G$ el número de onda en la aproximación de Grüneisen. Este último se puede expresar como sigue:

$$\tilde{\nu}_G = \tilde{\nu}(0) \exp\left(-\gamma_i \int_0^T \beta(T') dT'\right), \quad (3)$$

TABLA I. Parámetros de ajuste obtenidos con la Ec. (4). Las simetrías de los modos, así como, sus coeficientes lineales y sus parámetros de Grüneisen, se muestran también, para nuestro material [7] y para algunos compuestos pertenecientes a los grupos I–III–VI₂ y IV [5,8].

Compuestos	Simetrías	$d\bar{\nu}/dT$ ($\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	γ_i (300 K)	C (cm^{-1})	D (cm^{-1})
MnGa_2Se_4	E (1)	-2.43×10^{-3}	0.19	-0.0711	0.00013
MnGa_2Se_4	A (6)	-5.16×10^{-3}	1.86	-0.4340	0.00750
MnGa_2Se_4	E (11)	-1.07×10^{-2}	1.10	-1.0800	0.01700
MnGa_2Se_4	B (13)	-1.35×10^{-2}	0.65	-1.3900	0.00700
CuGaS_2	Γ_5 (L,T)	-5.20×10^{-3}	-0.90	-0.1340	0.00900
AgGaS_2	Γ_5 (L,T)	2.00×10^{-3}	-4.40	-0.0830	0.00140
Si	LO	-2.47×10^{-2}	1.00	-2.9600	-0.17400
Ge	LO	-2.00×10^{-2}	1.00	-1.4000	0.00000

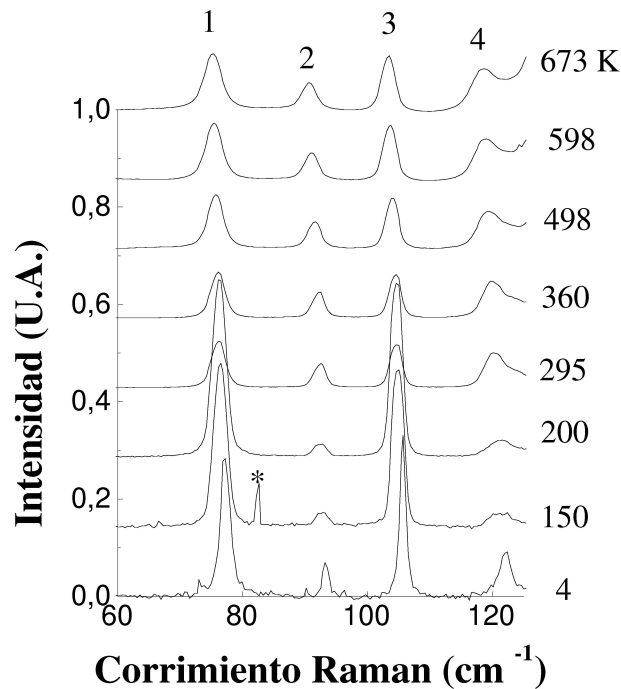


FIGURA 1. Algunos de los espectros Raman del MnGa_2Se_4 a diferentes temperaturas, medidos a presión ambiente. Los espectros fueron convenientemente divididos en tres intervalos, (a) 60 a 125 cm^{-1} , (b) 125 a 200 cm^{-1} y (c) 200 a 300 cm^{-1} . Los números del 1–13 corresponden a los números usados para etiquetar los fonones en la Tabla I y en la Fig. 2.

donde $\bar{\nu}(0)$ es el número de onda extrapolado a temperatura cero, γ_i es el parámetro de Grüneisen del i -ésimo modo y $\beta(T')$ es el coeficiente promedio de expansión volumétrica. Para una celda tetragonal este último puede expresarse como $\beta(T') = 2\alpha_a + \alpha_c$, siendo α_a y α_c los coeficientes lineales de expansión térmica de los parámetros **a** y **c**, respectivamente. La dependencia con la temperatura de estos parámetros ya ha sido reportada previamente [3]. Balkanski y colaboradores, han propuesto un modelo que permite ajustar el acoplamiento anarmónico tomando en cuenta procesos de tres y cuatro fonones, a través de la siguiente expresión [5]:

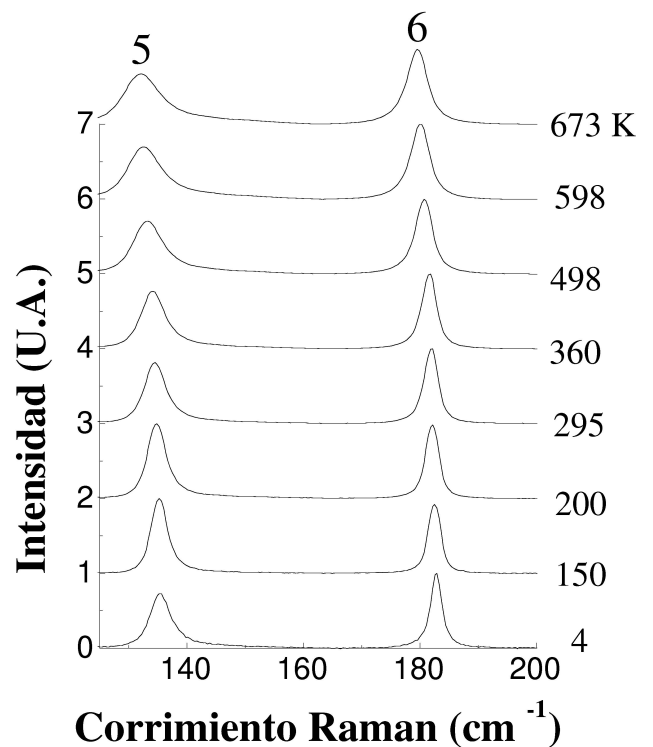


FIGURA 2. Dependencia con la temperatura de los modos Raman del compuesto MnGa_2Se_4 . Los números al lado de cada curva se corresponden con los de la Fig. 1. La línea continua representa un ajuste con una ecuación lineal.

$$\Delta\bar{\nu}_{\text{ana}}(T) = C \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right), \quad (4)$$

donde $x = hc\bar{\nu}_0/2k_B T$, $y = hc\bar{\nu}_0/3k_B T$ y C, D son parámetros de ajuste. Los resultados de este modelo (ver Tabla I) muestran que el valor absoluto de C es mucho mayor (entre dos y tres ordenes de magnitud) que el parámetro D. De aquí que, las contribuciones cúbicas son las que predominan fundamentalmente en la dependencia de los fonones en fun-

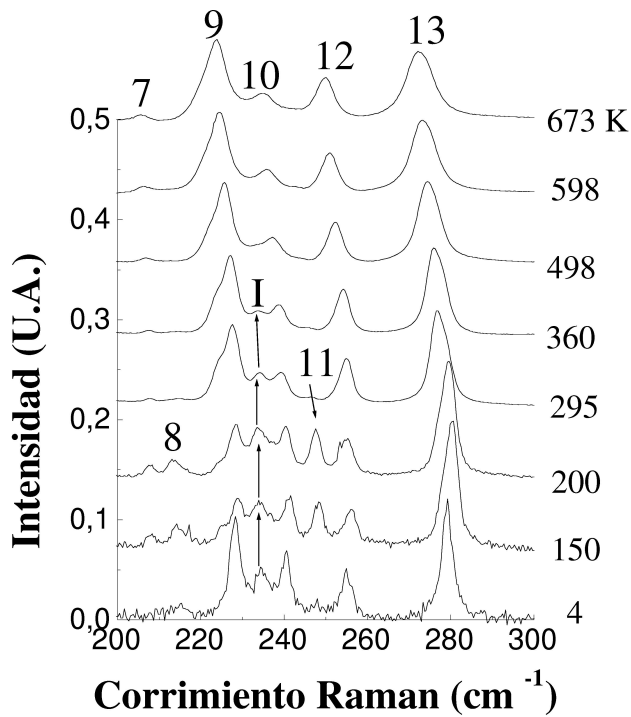


FIGURA 3. Contribución fonón–fonón ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{ana}}$) en función con la temperatura. Los puntos abiertos son los valores obtenidos con la Ec. (2) y la línea continua representa el ajuste hecho con la Ec. (4).

ción con la temperatura. En otras palabras, las interacciones cuárticas son despreciables. El mismo comportamiento se observa en semiconductores tetraédricos del grupo IV (Si, Ge),

II–VI (ZnTe, ZnSe, ZnO) y calcopiritas (CuGaS_2 , AgGaS_2).

Por otro lado, se encontró que en el rango de temperatura explorado la contribución debida a la interacción fonón–fonón es mucho más importante que la contribución debida a la dilatación térmica. También se observa en la Fig. 3, que la contribución anarmónica es mayor cuanto más alto es el número de onda del fonón. Esto no es una sorpresa, ya que, a mayor frecuencia mayor número de posibilidades tiene el fonón en cuestión de interactuar con otros fonones de menor energía.

4. Conclusiones

En este trabajo hemos demostrado en el rango de temperatura explorado, que el semiconductor MnGa_2Se_4 muestra una variación de la frecuencia de los fonones activos en Raman en función con la temperatura, dominada por la interacciones cúbica (proceso a tres fonones). También se encontró que la contribución debida a la dilatación térmica es despreciable frente a la interacción fonón–fonón. Este resultado coincide con otros publicados para los semiconductores tetraédricos del grupo IV (Si, Ge), II–VI (ZnTe, ZnSe, ZnO) y calcopiritas (CuGaS_2 , AgGaS_2).

Agradecimientos

Los autores agradecen al FONACIT (Proyecto F-2005000214, Venezuela) y el CDCHT-ULA (proyecto C-1255-04-05-AA) por el financiamiento parcial otorgado para este trabajo.

1. J. González, R. Rico, E. Calderon, M. Quintero y M. Morocoima, *Phys. Stat. Sol. (a)* **211** (1999) 45.
2. K.J. Range, y H.J. Hubner, *Z. Naturf.* **31 b** (1976) 886.
3. M. Quintero, M. Morocoima, E. Guerrero y J. Ruiz, *Phys. Stat. Sol. (a)* **146** (1994) 587.
4. C. Postmus, J.R. Ferraro y S.S. Mitra, *Phys. Rev.* **174** (1968) 983.

5. M. Balkanski, R.F. Wallis y E. Haro, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 1928.
6. M. Morocoima, M. Quintero y J.C. Woolley, *Phys. Stat. Sol. (a)* **141** (1994) 53.
7. J. Marquina, Tesis de Maestría, Universidad de los Andes, Mérida, 2003.
8. C.Z. Wang, C.T. Chan y K.H. Ho, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 3390.