

文章编号:1001-9014(2007)04-0261-04

Pb_{1-x}Mn_xTe 稀磁半导体外延薄膜的光学特性

夏明龙¹, 吴惠桢¹, 斯剑霄¹, 徐天宁¹, 王擎雷¹, 戴宁², 谢正生³

(1. 浙江大学物理系, 浙江 杭州 310027;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

3. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

摘要:采用分子束外延(MBE)方法在BaF₂(111)衬底上生长了不同Mn组分的Pb_{1-x}Mn_xTe(0≤x≤0.012)稀磁半导体薄膜.通过波长为3.0~11.0μm中红外透射谱的分析并应用透射光谱上干涉峰峰值的位置计算获得了Pb_{1-x}Mn_xTe薄膜的折射率,由最小平方根拟合得到折射率的一阶Sellmeier色散关系.在吸收边附近,通过直接跃迁吸收系数与光子能量的关系外推得到其光学带隙.结果表明,在中红外区域其折射率随着Mn含量的增加而减小,其光学带隙则随着Mn含量的增加而增大,在温度T=295K时,随着Mn含量x由0变化到0.012,其光学带隙E_g由0.320eV增加到0.370eV.

关键词:Pb_{1-x}Mn_xTe外延薄膜;红外透射谱;折射率;光学带隙

中图分类号:O472+.3;O471.5;O484.4+1 **文献标识码:**A

OPTICAL PROPERTIES OF DILUTED MAGNETIC Pb_{1-x}Mn_xTe EPITAXIAL FILMS

XIA Ming-Long¹, WU Hui-Zhen¹, SI Jian-Xiao¹, XU Tian-Ning¹,

WANG Qing-Lei¹, DAI Ning², XIE Zheng-Sheng³

(1. Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

2. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

3. State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, SIMIT, CAS, Shanghai 200050, China)

Abstract: Dilute magnetic semiconductor Pb_{1-x}Mn_xTe(0≤x≤0.012) thin films were grown on BaF₂(111) substrates by using molecular beam epitaxy (MBE). The refractive indices and dispersions in wavelength range of 3.0~11.0μm for Pb_{1-x}Mn_xTe films were attained by the measurement of mid-infrared transmission spectra and the analysis of peak positions of interference fringes and using the least-square fitting the first-order Sellmeier dispersion relation. Optical band gap energies were obtained by extrapolating the absorption of direct transition at absorption edge. The results show that as Mn content in Pb_{1-x}Mn_xTe films increases the optical band gap becomes wider and the refractive index decreases. The optical band gap increases from 0.320eV to 0.370eV (295 K) as the Mn content x increases from 0 to 0.012.

Key words: Pb_{1-x}Mn_xTe epitaxial films; infrared transmission spectra; index of refraction; optical band gap

引言

IV-VI族铅盐矿半导体,例如PbS、PbSe、PbTe以及它们的三元合金Pb_{1-x}Sn_xSe, Pb_{1-x}Sn_xTe, Pb_{1-x}Mn_xSe, Pb_{1-x}Mn_xTe等,具有禁带宽度窄(直接带隙位于布里渊区的L点)、正的带隙温度系数(dE_g/dT)>0,高载流子迁移率,高介电常数和优良的热电性能.该系列材料可通过铅盐合金或掺入稀土元

素(Eu, Sr)实现对带隙的调节,它们是中红外波段(3~30μm)的发光器件和光电探测器的基础材料,IV-VI族光电器件在包括高灵敏度化学气体分析,大气污染检测、生物医学、国防和反恐领域具有重要应用,引起人们的关注^[1-3].近年来通过在半导体材料中掺入磁性元素形成的稀磁半导体被认为是最具前景的自旋电子器件材料,虽然在III-V半导体材料中掺入磁性金属(GaMnAs, GaMnN)等的报道很

收稿日期:2006-10-23,修回日期:2007-02-08

基金项目:国家自然科学基金(10434090)资助项目

作者简介:夏明龙(1981-),男,河南南阳人,研究生,主要从事半导体光电子材料物理与器件领域的研究.

Received date: 2006-10-23, revised date: 2007-02-08

多,但是IV-VI稀磁半导体的报道却很少,对此我们采用自己具备的IV-VI族半导体的分子束外延实验平台,外延生长了稀磁半导体 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 单晶薄膜材料,并对折射率的色散关系和光学带隙等重要的光学参数进行了实验分析,获得了Mn含量 x 对 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜折射率的色散关系和光学带隙等参数,为 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜材料在新一代光电子器件领域中的应用提供基础.

1 实验

$Pb_{1-x}Mn_xTe$ 外延薄膜采用分子束外延(MBE)生长系统生长,衬底为 $BaF_2(111)$ 单晶衬底,源材料为高纯的Pb,Te,Mn材料^[4].薄膜的晶体结构和结晶性能用高分辨率X射线衍射(HRXRD)测量表征,X射线衍射峰位由洛伦兹线型拟合确定,同时由Vegard定律给出Mn含量 x ,样品A为二元合金薄膜PbTe,样品B,C,D为三元合金薄膜 $Pb_{1-x}Mn_xTe$.因为透射光谱的理论拟合需要精确测量的外延薄膜的厚度数据,因此我们用TENCOR α 一台阶仪(精度为 $\pm 5\text{\AA}$)测量样品厚度,用MBE生长的PbTe二元系半导体薄膜材料的平整度很高,1 μm 厚PbTe的典型最大粗糙度为 $\sim 10\text{nm}$,均方根(MRS)为 $\sim 1\text{nm}$,但是掺Mn元素后形成三元合金PbMnTe薄膜,其粗糙度会有所增大,因此相比较,台阶仪测量的系统误差在这里是可以忽略的,主要的测量误差来源于所测量薄膜表面上的不同位置粗糙度的随机差别和薄膜厚度的起伏带来的随机误差,表面粗糙度和薄膜厚度的变化都是体现在台阶仪测量的薄膜厚度数据之中,通过多次测量求平均值给出薄膜厚度 d ,测量的随机相对误差 $\Delta d/d$ 如表1所列.透射谱的测量直接采用美国Nicolet公司Nexus670傅里叶变换红外光谱仪测量,分辨率优于 0.1cm^{-1} .

2 结果与讨论

图1给出了 $BaF_2(111)$ 单晶衬底上生长的

表1 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜样品的参数表

Table 1 Sample parameters for $Pb_{1-x}Mn_xTe$ thin films

| Sample | Mn 含量 x | $d(\mu\text{m})$ | A_0 | $\lambda_0(\mu\text{m})$ | $E_g(\text{eV})$ | $\Delta d/d$ | $\Delta n/n$ |
|--------|-----------|------------------|---------|--------------------------|----------------------|--------------|--------------|
| A | 0 | 2.43 | 30.4725 | 1.3644 | 0.320 | $\pm 0.8\%$ | $\pm 0.8\%$ |
| B | 0.007 | 1.39 | 30.5477 | 1.1980 | 0.350 | $\pm 2.8\%$ | $\pm 2.8\%$ |
| C | 0.011 | 1.36 | 29.5829 | 1.3529 | 0.367 | $\pm 1.7\%$ | $\pm 1.7\%$ |
| D | 0.012 | 2.77 | 28.1272 | 1.5722 | 0.370 | $\pm 3.3\%$ | $\pm 3.3\%$ |
| #PbTe | 0 | 4.50 | | | 0.319 ^[7] | | |

#见参考文献[7],在温度 $T=295\text{K}$ 时.

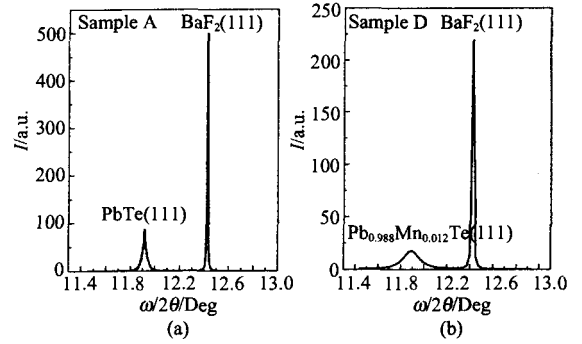


图1 $BaF_2(111)$ 衬底上生长的 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜样品的HRXRD摇摆曲线
Fig.1 HRXRD rocking curves for $Pb_{1-x}Mn_xTe$ thin film samples grow on $BaF_2(111)$ substrates

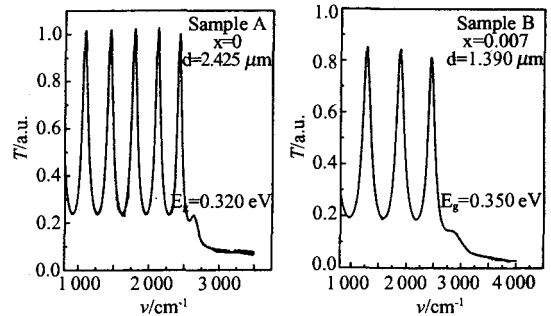


图2 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜样品A和B的红外透射谱($T=295\text{K}$)
Fig.2 The infrared transmission spectra of $Pb_{1-x}Mn_xTe$ thin film samples A and B at 295K

$Pb_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜的HRXRD摇摆曲线.

图1(a)为二元PbTe,图1(b)为三元 $Pb_{0.988}Mn_{0.012}Te$ 合金,从图中我们只看到对应于 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜和 BaF_2 衬底(111)晶面的2个衍射峰,我们对HRXRD图谱采用洛伦兹拟合得出衍射角用来求出 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 晶格常数 a ,然后由Vegard定律给出 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜中Mn含量 x ^[5]:

$$a(\text{\AA}) = 6.462 - 0.491x \quad (0 \leq x \leq 0.12) \quad (1)$$

4个样品的Mn含量 x 见表1所列.同时,我们的实验中也发现,当Mn含量 x 过高时容易造成Mn在薄膜表面的析出或是出现非NaCl结构类型的薄膜,这与文献[5]中所报道的Mn含量不能过高是一致的.

图2是在波数为 $800 \sim 4500\text{cm}^{-1}$ 范围内, $BaF_2(111)$ 衬底上生长的 $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 薄膜样品A,B,C,D在 $T=295\text{K}$ 时的中红外波段的透射谱,横坐标为波数,纵坐标为透过率.从图中我们可以看出,在透射谱中,可以分为3个区^[6]:透明区,光子能量远小于光学带隙,对入射光子没有吸收作用;弱吸收区,光子能量稍小于光学带隙,由于载流子对光子的吸

收、载流子与声子相互作用、有声子参与的间接跃迁等作用共同引起的;强吸收区,光子的能量大于光学带隙,主要由于直接跃迁引起的.对于具有 NaCl 结构的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜,随着 Mn 含量 x 的增加,薄膜的光学吸收边向短波方向移动,表明掺入磁性元素 Mn 后,薄膜具有比 PbTe 材料大的光学带隙,即 Mn 元素的掺入可以对光学带隙进行调节,也为量子阱结构的生长提供了一种能带调节的实验基础.在红外区,衬底 BaF_2 的折射率约为 $s = 1.4$,薄膜 PbTe 及 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的折射率平均为 $n = 5.5$,衬底与薄膜二者的折射率相差很大,故出现极强的干涉现象,由此可知,在红外透射谱上出现的透过率的波动现象是由空气与外延薄膜、外延薄膜与衬底这 2 个界面处发生多次反射引起的干涉.在 $800 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内出现的均匀干涉峰表明样品表面平整、厚度均匀.以前的报道大都是采用 Manifacier 包络线方法来分析薄膜透射谱获得薄膜的折射率,然而求折射率对包络线最大透过率 $T_{\max}(\lambda)$ 和最小透过率 $T_{\min}(\lambda)$ 的精度要求比较高且需要多次拟合,故而现在采用如下的方法来计算薄膜的折射率.

当光子垂直入射到薄膜样品时,设薄膜的厚度为 d ,复折射率 $\tilde{n} = n - ik$,其中 n 为折射率, k 为消光系数,它与吸收系数的关系为 $\alpha = 4\pi k/\lambda$,衬底 BaF_2 在室温下的折射率 s 随波长 λ 的色散关系遵循三阶 Sellmeier 公式:

$$s = \sqrt{1 + \frac{0.64335\lambda^2}{\lambda^2 - (0.057789)^2} + \frac{0.506762\lambda^2}{\lambda^2 - (0.10968)^2} + \frac{3.8261\lambda^2}{\lambda^2 - (146.3864)^2}}, \quad (1)$$

其中波长 λ 的范围为 $0.27\mu\text{m} \sim 10.3\mu\text{m}$.

衬底 BaF_2 厚度远大于薄膜的厚度 d ,其消光系数 k_s 在红外区为 0,整个系统处于空气中,设空气的折射率为 $n_0 = 1$.考虑到在 3 个界面处的多次反射,当 $k^2 \ll n^2$ 时,在正入射时,光的透过率 T 可表示为^[6]

$$T(\lambda, s, n, d, k) |_{k=0} = \frac{Ax_\alpha}{B - C_{x\alpha} \cos\varphi + Dx_\alpha^2}, \quad (2)$$

其中

$$\begin{aligned} A &= 16n^2s, B = (n+1)^3(n+s^2), \\ C &= 2(n^2-1)(n^2-s^2), D = (n-1)^3(n-s^2), \\ \varphi &= \frac{4\pi nd}{\lambda}, x_\alpha = \exp(-\alpha d). \end{aligned}$$

由式(2)可知,当 $\cos\varphi = -1$ 时,透过率最小,当 $\cos\varphi = +1$,对应于透过率极大值.在干涉极大处

$$2n_m d = m\lambda_m. \quad (3)$$

在相邻的干涉极小处

$$2n_{m+\frac{1}{2}} d = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda_{m+\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

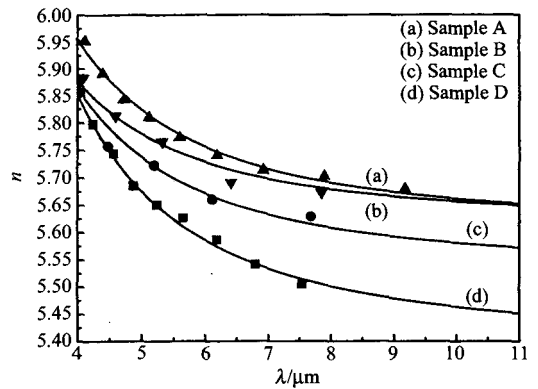


图3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 薄膜折射率的色散关系

Fig.3 The dispersion of the refractive indices for $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ thin films

其中 m 为干涉级数,由于半导体的折射率是波长的缓变函数,满足以下条件

$$1 < \frac{n_{m+\frac{1}{2}}}{n_m} \leq 1.05. \quad (5)$$

由式(3)~式(5)可求出对应于干涉极大值与极小值处的干涉级数 m ,然后再代入式(3),从而求出干涉极大值与干涉极小值处的折射率,其中厚度 d 的数据是多次测量的平均值,图3为求得的薄膜样品 A, B, C, D 的折射率,其中的点是实验测量得到的结果,实线是根据最小平方根的一阶 Sellmeier 色散方程理论计算得到的,公式如下

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{A_0\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}}, \quad (6)$$

其中 A_0 和 λ_0 是拟合参数,具体数值已在表1列出.由对式(3)求微商可知,厚度测量的随机误差传递到折射率计算时折射率的相对误差 $\Delta n/n = -\Delta d/d$,因此样品 A 的折射率相对误差为 $\pm 0.8\%$,样品 B 的折射率误差为 $\pm 2.8\%$,4 个样品的折射率误差由表1给出.从图3中我们可以很清楚的看到,随着 Mn 含量的增加,薄膜的折射率随之减小.计算过程中,各样品的实验数据点从透射谱上的波峰和波谷位置获得.

对于薄膜 PbTe 样品 A 来说,我们得到的折射率在波长从 $4.0 \sim 10.0\mu\text{m}$ 范围内与文献[7]所给出的是符合的,对于 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的折射率,以前没有相关的实验与理论数据报道,在 PbTe 中掺入 Mn 后带隙增大,折射率相应减小,与预期结果相符合.

在强吸收区,干涉峰消失或被强烈的吸收掉,在光子能量变化较小时,可认为折射率变化也比较缓慢,因而此区域的折射率可由拟合得到的一阶 Sellmeier 色散方程外推得到,在这个强吸收区域里,指数吸收因子可表示为

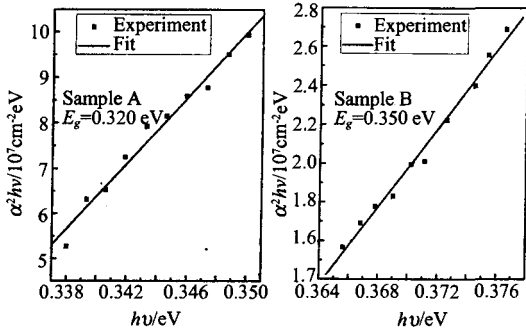


图4 Pb_{1-x}Mn_xTe 薄膜的 $\alpha^2 hu$ 与光子能量 hu 的关系
Fig. 4 $\alpha^2 hu$ versus photon energy hu for Pb_{1-x}Mn_xTe thin films

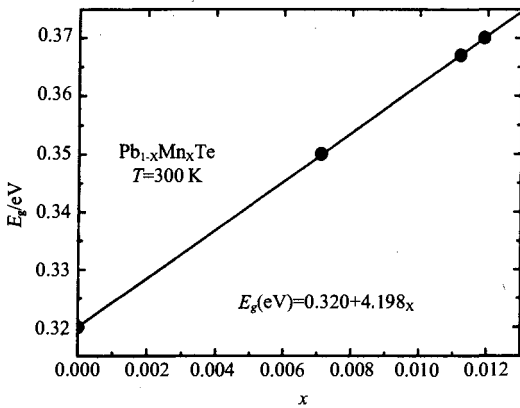


图5 在温度 $T = 295\text{K}$ 时 Pb_{1-x}Mn_xTe 薄膜的光学带隙与 Mn 含量的函数关系
Fig. 5 The dependence of the optical band gap (E_g) as a function of Mn concentration of Pb_{1-x}Mn_xTe thin films at 295K

$$\exp(-\alpha d) = \frac{(n+1)^3(n+s^2)}{16n^2s} T(\lambda) \quad (7)$$

从而求得吸收系数随光子能量变化的关系. 在强吸收区域内, 对于直接跃迁的半导体薄膜材料来说, 同时也考虑自由载流子对光子的吸收以及激子—声子相互作用所形成的带尾效应, 吸收系数与光子能量满足下面方程^[8]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{K}{(h\nu)^{\frac{1}{2}}} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

其中 K 为依赖于跃迁几率的一个常数. 当 $\alpha^2 hu = 0$ 时, 我们由式(8)可以用外推法求得直接跃迁半导体的光学带隙.

图4已给出了 $\alpha^2 hu$ 对光子能量 hu 的依赖关系以及各个样品的光学带隙. 二元的 PbTe 薄膜的带隙与已有的实验数据一致.

图5中给出了在温度 $T = 295\text{K}$ 时 Pb_{1-x}Mn_xTe 薄膜的光学带隙与 Mn 含量的关系, 对于低含量 Mn

的 Pb_{1-x}Mn_xTe 薄膜, 光学带隙宽度 E_g 随 Mn 含量 x 的变化可以认为是线性的, 以前的文献中给出 $\partial E_g / \partial x$ 分别为 4.8eV 和 3.8eV ^[9], 这与我们用红外透射谱测得的光学带隙与 Mn 含量 x 的关系

$$E_g(\text{eV}) = 0.320 + 4.198x \quad (9)$$

是相一致的.

3 结语

我们采用 MBE 方法在 BaF₂(111) 衬底上生长 Pb_{1-x}Mn_xTe ($0 \leq x \leq 0.023$) 薄膜, 在温度 $T = 295\text{K}$ 时, 通过红外透射谱的测量获得了薄膜在红外区 $4.0 \sim 11.0\mu\text{m}$ 波长范围内的折射率, 并通过拟合得到折射率的一阶 Sellmeier 色散关系, 结果表明, 随着 Mn 含量 x 的增加折射率逐渐减小; 根据直接跃迁吸收系数与光子能量的关系外推得到 Pb_{1-x}Mn_xTe 薄膜的光学带隙 E_g , 随着 Mn 含量 x 的增加, 其光学带隙 E_g 由 0.320eV 增加到 0.370eV .

REFERENCES

- [1] JIN Jin-Sheng, WU Hui-Zhen, CHANE Yong, *et al.* Photoelectric properties of PbSe/BaF₂/CaF₂ films on Si(111) [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (金进生, 吴惠贞, 常勇, 等. 硅基 PbSe/BaF₂/CaF₂ 薄膜及其光电特性. *红外与毫米波学报*), 2001, 20(2): 154—156.
- [2] ZHANG Su-Ying, FAN Bin, LI Bin, *et al.* Optical properties of Pb_{1-x}Ge_xTe films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (张素英, 范滨, 李斌, 等. Pb_{1-x}Ge_xTe 薄膜的光学性质. *红外与毫米波学报*), 2001, 20(1): 69—72.
- [3] Alexander O Govorov, Alexander V Kalameitsev. Optical properties of a semiconductor quantum dot with a single magnetic impurity: photoinduced spin orientation [J]. *Phys. Rev. B.*, 2005, 71(3): 035338—1—5.
- [4] Si Jian-Xiao, Wu Hui-Zhen, Xu Tian-Ning, *et al.* Microstructural Properties of Single Crystalline PbTe Thin Films Grown on BaF₂(111) by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2005, 22(9): 2353—2356.
- [5] Frank N, Voiticek A, Clemens H, *et al.* High vacuum molecular beam epitaxy for the growth of IV-VI compounds [J]. *J. Crystal. Growth.*, 1992, 126(2): 293—304.
- [6] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon [J]. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, 16(12): 1214—1222.
- [7] Shu Yuan, Krenn H, Springholz G, *et al.* Dispersion of absorption and refractive index of PbTe and Pb_{1-x}Eu_xTe ($x < 0.05$) below and above the fundamental gap [J]. *Phys. Rev. B.*, 1993, 47(12): 7213—7226.
- [8] Diaz R, Merino J M, Martin T, *et al.* An approach to the energy gap determination from reflectance measurements [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83(1): 616—618.
- [9] Rocmvic M, Romcevic N, Nikiforov V N. Far-infrared spectra of Pb_{1-x}Mn_xTe alloys [J]. *Infrared Phys & Tech.*, 2001, 42(6): 541—545.