

Pb_{1-x}Mn_xSe 薄膜的光学特性*

王擎雷¹⁾ 吴惠桢^{1)†} 斯剑霄¹⁾ 徐天宁¹⁾ 夏明龙¹⁾ 谢正生²⁾ 劳燕锋²⁾

1) 浙江大学物理系 杭州 310027)

2) 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)

(2006 年 11 月 22 日收到, 2007 年 1 月 16 日收到修改稿)

采用分子束外延的方法在 BaF₂(111) 衬底上制备出了高质量的 Pb_{1-x}Mn_xSe (0 ≤ x ≤ 0.0681) 薄膜. X 射线衍射结果表明, Pb_{1-x}Mn_xSe 薄膜为立方相 NaCl 型结构, 没有观察到 MnSe 相分离现象, 薄膜的取向为平行于衬底(111) 晶面. 晶格常数随着 Mn 含量的增加逐渐减小, Mn 含量由 Vegard 公式得到. 通过理论模拟 Pb_{1-x}Mn_xSe 薄膜的透射光谱, 得到了 Pb_{1-x}Mn_xSe 薄膜的带隙与 Mn 组分的关系, Pb_{1-x}Mn_xSe 薄膜的带隙宽度由 0.28 eV (x = 0) 按 e 指数形式增加到 0.49 eV (x = 0.0681). 同时还获得了 Pb_{1-x}Mn_xSe 薄膜在波长为 4—9.5 μm 间的折射率.

关键词: Pb_{1-x}Mn_xSe 外延薄膜, 透射光谱, 带隙, 折射率

PACC: 7360F, 4225B, 7820P, 4225G

1. 引 言

近年来, IV-VI 族窄带隙化合物半导体 PbS, PbSe, PbTe (E_g 为 0.41—0.28 eV) 及其合金 (Pb_{1-x}Sr_xSe, Pb_{1-x}Eu_xTe 等) 吸引了人们广泛的关注^[1-4]. 由于 IV-VI 族化合物半导体具有许多独特的物理性质, 如高介电常数、高折射率、高载流子迁移率、正温度系数 (dE_g/dT) 等, 因而它们在中红外波段 (3—30 μm) 激光器和探测器等光电器件领域有着重要的应用^[5-7]. 例如在 PbSe 中掺入磁性金属 Mn 形成 Pb_{1-x}Mn_xSe 稀磁合金薄膜半导体, 可在磁场中改变它的电子能带结构, 调控其光学带隙 E_g , 有可能为中红外波段的自旋光电子器件的潜在应用提供材料. 目前国际上对 Pb_{1-x}Mn_xSe 薄膜的研究报道比较少, 因此对它的光学、电学、磁学特性缺乏了解, 促使我们开展了该方面的研究工作.

本文报道用分子束外延 (MBE) 技术在 PbSe 薄膜中掺 Mn 生长出 Pb_{1-x}Mn_xSe 单晶薄膜. 我们通过高分辨 X 射线衍射 (HRXRD) 技术来测定薄膜的晶格常数, 从而确定 Mn 的含量. 然后通过傅里叶红外光谱仪测试了不同样品的红外透射光谱. 由于 BaF₂ 衬底的折射率低, PbSe, Pb_{1-x}Mn_xSe 薄膜的折射率

高, 透射光谱往往存在干涉条纹对透过率的调制. 我们在理论上模拟了 PbSe 和 Pb_{1-x}Mn_xSe 的透射光谱, 得到了不同 Mn 含量的 Pb_{1-x}Mn_xSe 薄膜的带隙宽度和折射率等重要参数, 结果与现有的数据基本相符.

2. 实 验

PbSe, Pb_{1-x}Mn_xSe 单晶薄膜的生长在本实验室的 MBE 系统中进行, 采用 BaF₂(111) 单晶衬底. 生长室的本底压强是 1.5×10^{-8} Pa, Pb, Se 源材料的纯度为 99.9999%, Mn 的纯度为 99.9999%, 衬底生长温度为 450 °C. 对于掺杂 Mn 的 Pb_{1-x}Mn_xSe 薄膜, Mn 的含量不宜偏高, 否则 Mn 在三元系合金材料中容易偏析, 当 Mn 含量较高时用原子力显微镜 (AFM) 可观察到表面变得粗糙. 接着用 Philip X'Pert 型 HRXRD 仪测试薄膜的晶体结构和晶格常数, 用 Alpha-Step 200 型表面轮廓测试仪精确测量样品的厚度.

在红外透射光谱的测量过程中, 所采用的仪器是 Nicolet 公司生产的 Nexus670 型傅里叶变换红外光谱仪, 它的光谱范围为 7400—50 cm⁻¹, 分辨率优于 0.1 cm⁻¹. BaF₂ 是一种从紫外到红外都透明的材

* 国家自然科学基金 (批准号: 30434090) 和教育部博士点基金 (批准号: 20060335035) 资助的课题.

† E-mail: hzwu@zju.edu.cn

料为了精确测得外延薄膜的透过率,我们还将 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}/\text{BaF}_2$ 的透射谱用 BaF_2 衬底的透过率扣除.

3. 结果及讨论

3.1. 薄膜晶体结构

图 1 为 PbSe 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜的 HRXRD 摇摆曲线,测得 PbSe 薄膜(111)晶面的衍射峰的半高宽约为 0.064° ,说明采用 MBE 生长得到的 PbSe 薄膜具有良好的晶体质量. $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜与 BaF_2 的晶格失配度比较高(约为 1.2%),在薄膜中由应变弛豫引起的位错是半高宽增宽的主要原因.

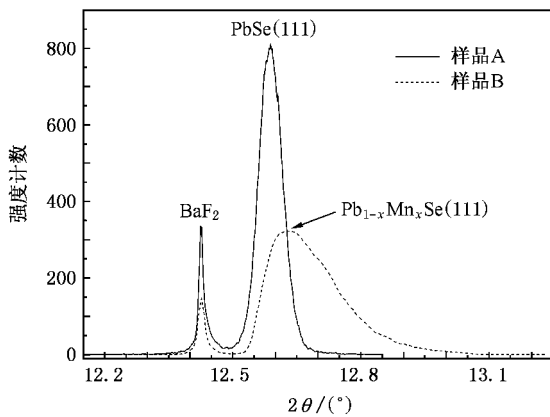


图 1 样品 A 和样品 B 的 HRXRD 摇摆曲线

研究表明, PbSe 等 IV-VI 族材料呈现 NaCl 型结构.图 1 的两条 HRXRD 谱线中,我们只观察到 PbSe 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜的(111)衍射峰,这表明在 Mn 含量较低的情况下, PbSe 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜都是立方相结构,没有观察到其他 MnSe 分离相.从图 1 中也可以看出,在 PbSe 中掺入 Mn 后, $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜的(111)晶面衍射峰对应的衍射角增大.表 1 给出了不同 Mn 含量的 A,B,C,D 四个样品的(111)衍射峰的位置,表明由于 Mn 的掺入导致薄膜晶格常数减小, $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜的晶格常数由下式计算得到:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta}, \quad (1)$$

式中 h, k 和 l 为密勒指数, λ 为 X 射线的波长, θ 为布拉格衍射角.薄膜中 Mn 的含量可以通过 Vegard^[8]公式 $a = 0.6127 - 0.0580x$ 得到,具体计算结果列于表 1.

表 1 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜样品的晶格常数和 Mn 的含量

| 参 量 | 样品 A | 样品 B | 样品 C | 样品 D |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| 衍射角 $\theta/^\circ$ | 12.59 | 12.63 | 12.65 | 12.66 |
| 晶格常数 a/nm | 0.6122 | 0.6102 | 0.6093 | 0.6088 |
| Mn 含量 x | 0.0000 | 0.0431 | 0.0587 | 0.0681 |

3.2. 薄膜透过率

图 2 给出的是 BaF_2 衬底上生长的立方相样品 A 和样品 D 在室温下的红外透射光谱,其中数据点由实验得到,由于 BaF_2 的折射率较低($n = 1.45$), PbSe 薄膜的折射率较高($n \approx 4.3$),因此在图中右侧($h\nu < E_g$)薄膜干涉现象严重.当波长减小到一定的值,透过率很快下降并趋于零,出现了陡峭的吸收边.由于干涉现象对透射谱的调制,直接从透射谱是很难精确确定吸收边的,为此我们采用了理论模拟方法来拟合实验数据值,所得结果如图 2 曲线所示,从而能够精确获得 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜带隙.

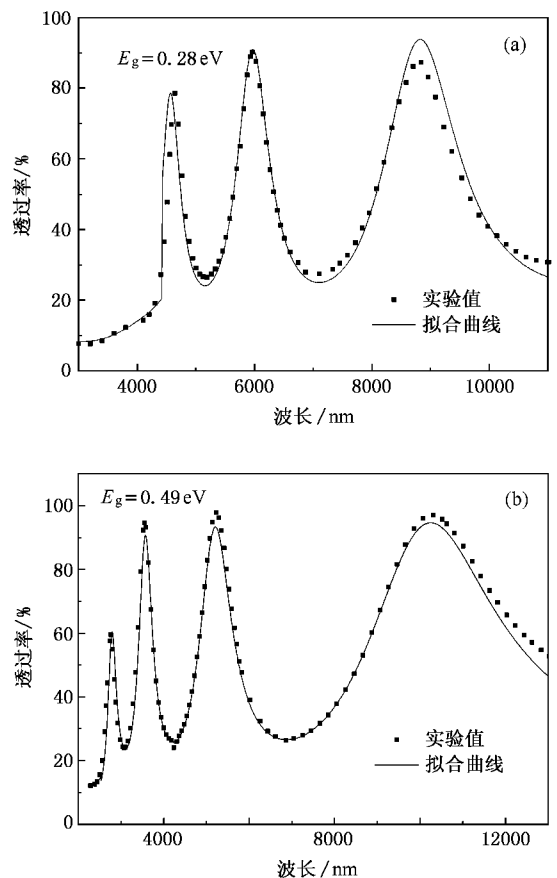


图 2 BaF_2 衬底上生长的立方相薄膜在室温下的红外透射光谱 (a) 样品 A (b) 样品 D

以下给出了透射光谱的理论分析. 当一层均匀的薄膜沉积到一块透明的衬底上时, 设薄膜厚度是 d , 它的复折射率是

$$N = n - ik,$$

其中 n 是折射率; k 是消光系数, 它与吸收系数 α 的关系是

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}.$$

衬底的厚度一般比 d 大 3 个数量级以上, 衬底的折射率设为 s , 体系处在空气中的折射率 $n_0 = 1$, 考虑光在两层界面上多次反射, 由于薄膜厚度与波长同为微米量级, 薄膜中会发生干涉现象, 光的透过率一般写为 $\mathcal{T}(\lambda, s, n, d, \alpha)^{[9]}$.

一般而言, 令入射光子能量 $h\nu = E$, 当 $E < E_g$ 时, 薄膜对光的吸收是非常小的, 即相应的 k 值趋于零; 当 $E \geq E_g$ 时, 通过拟合得到的吸收系数 $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 相应可估算 k 值 $k \approx 10^{-1}$, 而 n 值较高 $n \approx 4.3$, 这满足 $k^2 \ll n^2$. 综上所述, 可在整个区域令 $k = 0$, 在正入射的情况下透过率 T 的表达式可以写为^[9]

$$\mathcal{T}(\lambda, s, n, d, \alpha) = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2}, \quad (2)$$

式中

$$A = 16n^2s,$$

$$B = (n+1)(n+s^2),$$

$$C = \chi(n^2-1)(n^2-s^2),$$

$$D = (n-1)(n-s^2),$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda},$$

$$x = \exp(-\alpha d).$$

对于薄膜厚度 d , 采用表面轮廓测试仪测量 4 种样品, 得到样品厚度 d 分别为 2, 2.55, 1.27, 1.2 μm . 此外, 透射谱中干涉条纹的极大值、极小值(波峰和波谷)可以在方程(2)中调节 φ 得到. 当 $\cos \varphi = 1$ 时, 透过率 T 达到最大值 T_{\max} ; 当 $\cos \varphi = -1$ 时, 透过率 T 达到最小值 T_{\min} .

$\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜的光学吸收主要包括本征吸收和 Urbach 指数吸收^[10]. 低能端形成的带尾正是由 Urbach 指数吸收所引起的. 产生 Urbach 带尾效应的机制有很多种, 例如载流子-杂质相互作用、载流子-声子相互作用等. 在这里, 杂质缺陷态的存在以及电子-声子的相互作用被视为 Urbach 带尾效应的主要来源. 相应地, 理论计算模型中也包含了 Urbach 带尾效应对薄膜吸收边的影响, 并将其作为一个拟合

参数用以修正在低能区($h\nu < E_g$) $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜的吸收系数. 我们可以把透射光谱分为三个区域: 透明区(无吸收区)、弱吸收区和强吸收区, 由此得到的吸收系数 α 可以按入射光子能量 E 的大小分别表示为^[11]

$$\alpha(E) = 0 \quad (E \ll E_g),$$

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp[(E - E_c)E_U] \quad (E < E_g), \quad (3)$$

$$\alpha(E) = \alpha_d(E - E'_g)^2 \quad (E > E_g),$$

式中的 E_c 为 0 K 时 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜最低的自由激子能量, E'_g 是无带尾状态下的带隙能量, E_U 为 Urbach 带尾系数, α_0 和 α_d 是与禁带宽度连续性相关的常数.

3.3. 薄膜禁带宽度

从图 2 可以看到, 理论拟合的结果和实验数据相符较好, 通过拟合得到 PbSe 薄膜(样品 A)光学吸收边处所对应的禁带宽度 E_g 为 0.28 eV.

同样, 用上述理论方法对有 Mn 掺杂的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 做了谱线拟合(图 2(b)), 得到样品 B、样品 C、样品 D 的光学禁带宽度 E_g 分别为 0.31, 0.39, 0.49 eV. 从图 2(b) 可以看到, 所有 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜的透射谱都与 PbSe 薄膜相似, 在中红外区都具有一个锐利的吸收边, 吸收边的存在表明 PbSe 和 MnSe 形成固溶体后还保持着基本带隙跃迁的特性. 随着 Mn 含量的增加, 吸收边向短波长方向移动, 表明 Mn 含量的增加引起带隙宽度的增大, 通过改变薄膜中的 Mn 含量可人为改变带隙宽度, 这对实现能带工程是有利的.

其次, 对薄膜禁带宽度 E_g 随 Mn 含量 x 的变化关系做了分析. 关于这一方面, Krenn 等^[12] 已研究了这种 Mn 含量较低($0 \leq x \leq 0.013$) 薄膜的 E_g 随 x 的变化关系, 得到 $E_g = 0.2749 + 3.063x$. 而本文所研究样品的 Mn 含量比文献 [12] 中的 Mn 含量高($0 \leq x \leq 0.0681$), 因而 E_g 与 x 不一定是一个一次函数的关系, 对此采用 Origin 软件作出了它们之间的关系图, 如图 3 所示. 从图 3 可以发现, 样品 A 的 E_g 与现有的报道^[12] 非常一致. 同时也发现了本文所研究样品的 E_g 和 x 大致呈指数关系, 对此我们作了 e 指数拟合, 得到

$$E_g = 0.277 + 0.00175 \exp\left(\frac{x}{0.0142}\right). \quad (4)$$

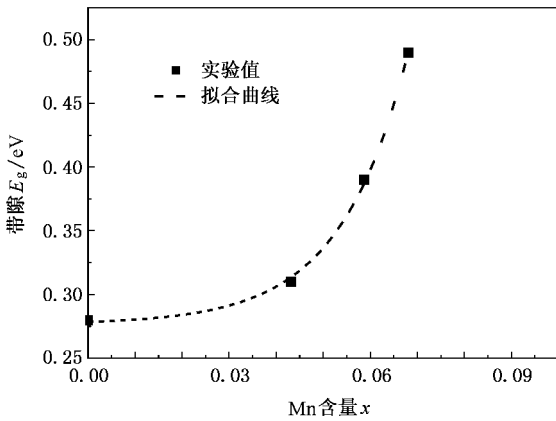


图3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜禁带宽度 E_g 随 Mn 含量 x 的变化关系

3.4. 薄膜折射率

PbSe 材料折射率 n 对波长 λ 的函数关系在光干涉区域可以根据一阶 Sellmeier 色散方程表示为

$$n^2 = 1 + \frac{A_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad (5)$$

式中的常数 A_0 和 λ_0 为两个拟合参数. 根据已有的文献, PbSe 体材料的 A_0, λ_0 值分别为 21.0 和 $1.38 \mu\text{m}$ ^[13].

透射光谱上出现的调制现象是由空气与外延层、外延层与衬底这两个界面处产生的干涉效应引起的, 折射率可由 Manifacier 方法计算得到, 具体的计算公式为^[9]

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (6)$$

式中

$$N = \frac{(n_0^2 + n_1^2)}{2} + \frac{2n_0 n_1 (T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max} T_{\min}}.$$

(6)式中 n_0 和 n_1 分别为空气和 BaF_2 衬底的折射率. 在这里除了空气的折射率恒定($n_0 = 1$)之外, T_{\max}, T_{\min} 分别是 λ 的连续函数^[9,14], 薄膜折射率的色散关系也由此得到. 本文中, BaF_2 衬底的折射率 n_1 的色散关系遵循三阶 Sellmeier 公式

$$n_1^2 = 1 + \frac{0.6434}{1 - \left(\frac{0.05779}{\lambda}\right)^2} + \frac{0.5068}{1 - \left(\frac{0.1097}{\lambda}\right)^2} + \frac{3.826}{1 - \left(\frac{46.39}{\lambda}\right)^2}. \quad (7)$$

样品 A、样品 B 的折射率随波长的色散关系如图 4

所示. 图中虚线是由 PbSe 体材料经验公式^[13]得到的折射率及色散关系. 从图 4 可以清楚地看到, 在给定的薄膜干涉波长范围内, 随着波长 λ 的增加, 折射率 n 减小. 随着薄膜中 Mn 含量的增加, 薄膜中的折射率及色散关系也均随之减小. 计算过程中, 各样品的实验数据点是从透射光谱上的极值(包括波峰与波谷值)计算得到. 图 4 中的两种样品拟合曲线都是根据最小平方根的色散方程(5)得到的. 对于样品 A, 拟合得到 $A_0 = 16.2, \lambda_0 = 1.36 \mu\text{m}$, 这与由 PbSe 折射率经验公式^[13]得到的结果有差异, 原因可能是本文样品是 PbSe 外延膜, 而文献^[13]中的 PbSe 是体材料. 同理, 对于 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的样品 B, 通过拟合得到 $A_0 = 8.80, \lambda_0 = 2.18 \mu\text{m}$, 这样就得到折射率与波长的关系.

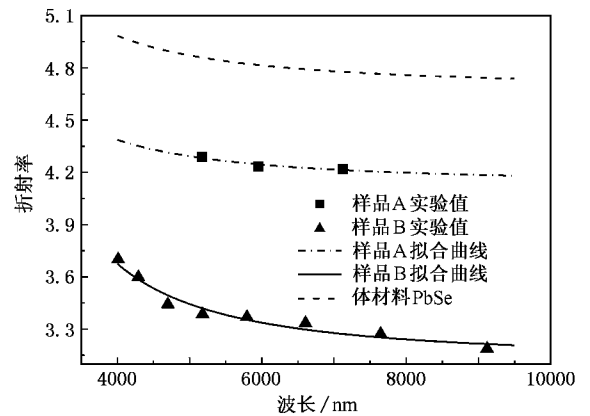


图4 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜折射率随波长的色散关系

4. 结 论

用 MBE 方法在 BaF_2 衬底上制备出了高质量的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.0681$) 薄膜. X 射线衍射结果表明 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 为立方相 NaCl 型结构, 没有观察到 MnSe 分离相, 薄膜的取向为平行于衬底(111)晶面, 且晶格常数随着 Mn 含量的增加逐渐减小. 在 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜的透射光谱中显示出锐利的吸收边, 并由此估算出 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜的基本带隙宽度由 0.28 eV ($x = 0$) 按 e 指数形式增加到 0.49 eV ($x = 0.0681$). 同时, 还计算了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 薄膜在波长为 4—9.5 μm 间的折射率. 研究表明, $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 合金薄膜既可以作 $\text{PbSe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 量子阱和超晶格器件的势垒层, 也可以直接作为红外发光材料.

- [1] Krauss T D ,Wise F W ,Tanner D B 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1376
- [2] Suzuki N ,Sawai K ,Adachi S 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 3
- [3] Cao C F ,Wu H Z ,Si J X ,Xu T N ,Chen J ,Shen W Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 459 (in Chinese) [曹春芳、吴惠桢、斯剑霄、徐天宁、陈进、沈文忠 2006 物理学报 **55** 459]
- [4] Ma J X ,Jia Y ,Liang E J ,Wang X C ,Wang F ,Hu X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3155 (in Chinese) [马建新、贾瑜、梁二军、王晓春、王飞、胡行 2003 物理学报 **52** 3155]
- [5] Felix C L ,Bewley W W ,Vurgaftman I 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3770
- [6] McCann P J ,Kamat P ,Li Y ,Sow A ,Wu H Z ,Belenky G ,Shterengas L ,Kim J G ,Martinelli R 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 3103
- [7] Zhao F ,Wu H ,Majumdar A ,Shi Z 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5133
- [8] Koguchi N ,Takahashi S ,Kiyosewa T 1988 *J. Appl. Phys.* **27** 2376
- [9] Swanepoel R 1983 *J. Phys. E* **16** 1214
- [10] Teng C W ,Muth J F 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 979
- [11] Shen W Z ,Jiang L F ,Yang H F ,Meng F Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2063
- [12] Krenn H ,Yuan S ,Frank N 1998 *Phys. Rev. B* **57** 4
- [13] Walton A K ,Moss T S 1963 *Proc. Phys. Soc.* **81** 509
- [14] Manificier J C ,Gasiot J ,Fillard J P 1976 *J. Phys. E* **9** 1002

Optical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ thin films^{*}

Wang Qing-Lei¹⁾ Wu Hui-Zhen^{1)†} Si Jian-Xiao¹⁾ Xu Tian-Ning¹⁾
Xia Ming-Long¹⁾ Xie Zheng-Sheng²⁾ Lao Yan-Feng²⁾

¹⁾ Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

²⁾ State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics , Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

(Received 22 November 2006 ; revised manuscript received 16 January 2007)

Abstract

High quality $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.0681$) thin films have been grown on $\text{BaF}_2(111)$ substrates by molecular beam epitaxy. Optical and structural properties of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ films have been studied using transmission spectrum and high resolution X-ray diffraction (HRXRD). HRXRD patterns indicate that $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ films have cubic-phase structure, and MnSe phase separation is not observed. The film orientation is parallel to (111) surface of substrate. The lattice constant of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ films decreases with increasing Mn content. The Mn content can be obtained by using Vegard's formula. Sharp absorption edges were observed in the transmission spectrum of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ films. The fundamental band gap of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ films was obtained by simulation, which increases almost exponentially from 0.28 eV at $x = 0$ to 0.49 eV at $x = 0.0681$. The refractive index in the wavelength ranged from 4 to 9.5 μm has also been obtained.

Keywords : $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ epitaxial films , transmission spectra , band gap , refractive index

PACC : 7360F , 4225B , 7820P , 4225G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10434090) and the Doctoral Foundation of Ministry of Education , China (Grant No. 20060335035).

[†] E-mail : hzwwu@zju.edu.cn