

分子束外延 $Pb_{1-x}Eu_xTe$ 材料的 红外透射谱研究

史智盛 陈伟立 宋航 于宝贵 傅义

(中国科学院长春物理研究所, 吉林, 长春, 130021)

在 $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ 范围内测量了分子束外延 (MBE) $Pb_{1-x}Eu_xTe$ 薄膜材料 ($x=0, 0.011, 0.032, 0.045$) 的室温红外透射谱, 得到了折射率的色散关系及禁带宽度与组份 x 的关系, 首次报道了禁带宽度与光学介电常数的经验公式, 讨论了本文结果与其它报道的不同之处。

关键词: 分子束外延, $PbEuTe$ 薄膜, 红外透射谱, 光学介电常数。

1 引言

$Pb_{1-x}Eu_xTe$ 及 $Pb_{1-x}Eu_xSe_yTe_{1-y}$ 薄膜材料首先是由 Partin 等人用分子束外延方法生长成的^[1], 其禁带宽度随 x 增加而增加, 折射率随 x 增加而下降, 且 Eu 的扩散系数很低, 可形成突变异质结。同 $Pb_{1-x}Eu_xTe$ 相比, $Pb_{1-x}Eu_xSe_yTe_{1-y}$ 材料同 $PbTe$ 衬底晶格更加匹配, 可形成态密度低的异质结, 这一特点使它可作为理想的激光器材料, 并已在 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 激光器的研制中取得了令人瞩目的成功^[2]。近年来由于 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 超低损耗光纤通讯的需要^[3], $Pb_{1-x}Eu_xTe$ 及 $Pb_{1-x}Eu_xSe_yTe_{1-y}$ 材料越来越受到重视。用 $Pb_{1-x}Eu_xSe_yTe_{1-y}$ 材料作限制层, $PbTe$ 作有源区的单量子阱激光器已达到 280 K 脉冲工作 ($3.8\ \mu\text{m}$), 174 K 连续工作 ($4.4\ \mu\text{m}$) 水平, 用 $Pb_{1-x}Eu_xSe_yTe_{1-y}$ 材料作有源区的激光器的最短工作波长已达 $2.6\ \mu\text{m}$ ^[2], 但尚需进一步确定材料的一些基本参数。本文通过对红外透射谱的分析, 得到了 $Pb_{1-x}Eu_xTe$ 材料折射率的色散关系, 禁带宽度随组份的变化关系及光学介电常数与禁带宽度的关系, 并讨论了相关结果同文献[1]的不同之处。据我们所知, 关于 $Pb_{1-x}Eu_xTe$ 材料的光学介电常数与禁带宽度的经验公式, 目前尚无报道, 对 $Pb_{1-x}Eu_xSe_yTe_{1-y}$ 材料的工作我们将另文报道。

2 实验及结果

实验采用 MBE 方法在 BaF_2 衬底上生长 $Pb_{1-x}Eu_xTe$ 材料, 生长束源分别为 $PbTe$

(富 Te), 金属 Eu 和 Te, 样品为非故意掺杂. X 光衍射结果证明外延层为单晶, 生长晶向为 <111>, 由高角度 X 光衍射确定的晶格常数随组份 x 值的变化关系不符合 Vegard 规律, 可表示为

$$x = A\Delta^2 + B\Delta a \tag{1}$$

其中 Δa 为 $Pb_{1-x}Eu_xTe$ 与 $PbTe$ 的晶格常数差, $A=1.26 \text{ nm}^{-2}$, $B=0.21 \text{ nm}^{-1}$. x 是用扫描电镜根据 $PbTe$ 及 $EuTe$ 标样测得的, 其误差小于 3%, 样品的厚度也用扫描电镜确定, 误差小于 5%. 用范德堡法测量了样品的载流子浓度及迁移率, 并计算了费密能级位置.

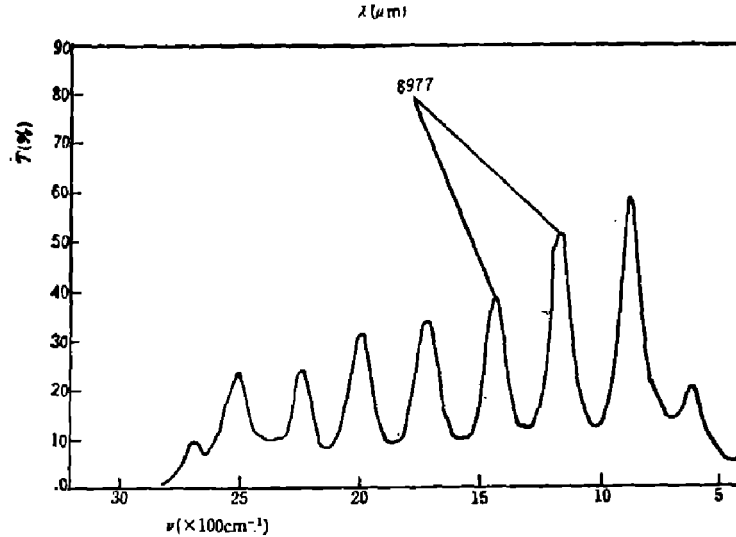


图 1 $Pb_{1-x}Eu_xTe$ 样品 8977* ($x=0.011$) 的典型透射谱

Fig. 1 Typical transmission spectrum of $Pb_{1-x}Eu_xTe$ film sample No. 8977 ($x=0.011$)

在 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 范围内, 用双光束红外透射谱仪进行了透射谱测量, 典型结果如图 1 所示. 在低吸收的情形下 ($k^2 \ll n^2$, $k = \alpha\lambda/4\pi$, 这里 n 为折射率, α 为吸收系数, λ 为波长), 透射谱中将出现干涉图形, 其极大值和极小值由

$$2nd = m\lambda \quad \left(m = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \right) \tag{2}$$

确定, 其中 d 为外延层厚度; m 取整数及半整数时透射率分别为极大值和极小值, 可由两个邻近的透射极大值对应的 λ_1 及 λ_2 , 根据 $m = \lambda_2/(\lambda_1 - \lambda_2)$ 取最接近的整数值为 m , 然后可由式(2)算得不同极值点的折射率, 不同 x 值样品折射率与光子能量的关系如图 2 所示.

当光沿法线方向入射到具有透明衬底的外延层且 $k^2 \ll n^2$ 时, 透射率 T 可表示为^[4]

$$T = \frac{(1 - \gamma_{12}^2)(1 - \gamma_{23}^2)e^{-\alpha_2 d_2}}{1 + 2\gamma_{12}\gamma_{23}e^{-\alpha_2 d_2} \cos(2\delta_2) + \gamma_{12}^2\gamma_{23}^2 e^{-2\alpha_2 d_2}} \tag{3}$$

对于本实验使用的样品, $k^2 \ll n^2$ 是容易得到满足的. 式(3)中 $\gamma_{12} = (n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)$, $\gamma_{23} = (n_2 - n_3)/(n_2 + n_3)$, n_1, n_2 及 n_3 分别为空气、外延层及衬底的折射率, d_2 为外延层厚度, α_2 为外延层吸收系数, $\delta_2 = 2\pi n_2 d_2/\lambda$. 由式(3)可计算出吸收系数 α_2 . 对于窄禁带半导体材料, 在非简并情形下有

$$\alpha_0 \hbar\omega = c(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \tag{4}$$

其中 α_0 为吸收系数, $\hbar\omega$ 为光子张量, E_g 为禁带宽度, c 为常数. 根据式(4), E_g 可由 $(\alpha_0 \hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ 直线与 $\hbar\omega$ 轴的截距求得, $(\alpha_0 \hbar\omega)^2 = \hbar\omega$ 关系如图 3 所示.

对于简并半导体, 当费密能级进入导带或价带时, 吸收系数须写成^[5]

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0(\hbar\omega) \{1 + \exp[(E_g + 2E_F - \hbar\omega)/2k_B T]\}^{-1}, \quad (5)$$

其中 E_F 为费米能级, k_B 为玻尔兹曼常数. 样品 89A3* ($x=0$) 和 8977* ($x=0.011$) 的费密能级已低于价带边 $2k_B T$, 因此, 在确定其禁带宽度时考虑了式(5)的影响. 根据求得的 E_g 值, 得到 E_g 与 x 值的关系如图 4 所示.

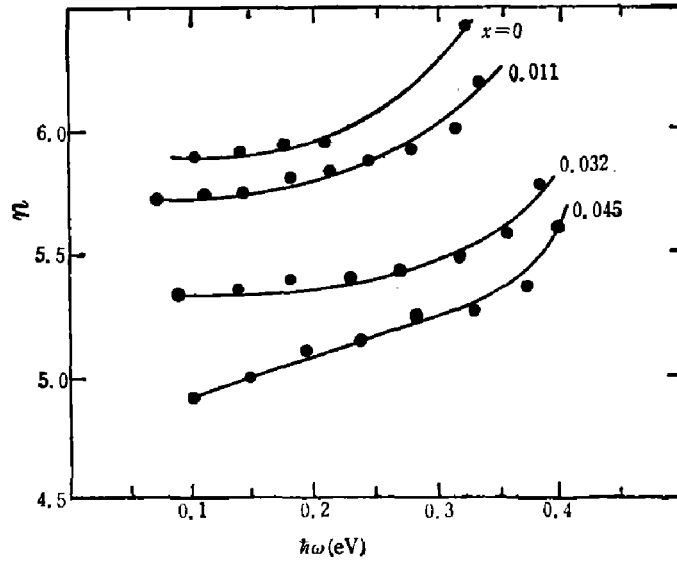


图 2 300K 时不同 Eu 含量样品的折射率随光子能量的变化关系

Fig. 2 The variation of refractive index with photon energy for samples with different Eu content at 300K

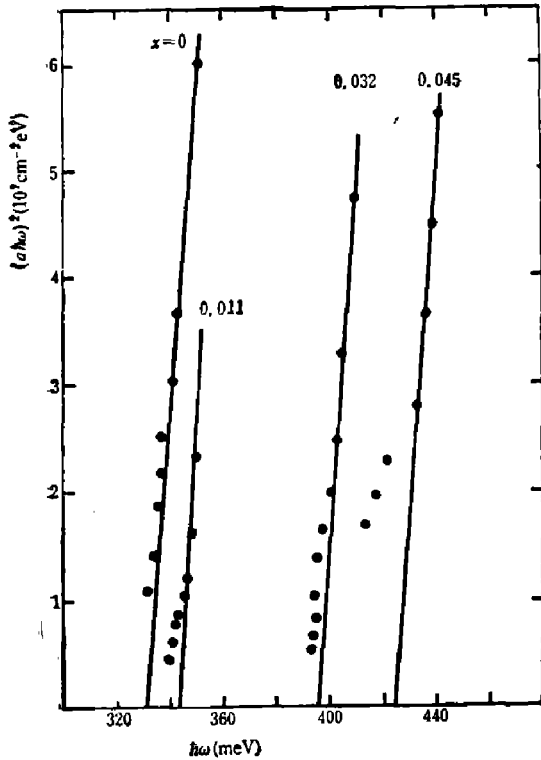


图 3 300K 时 $Pb_{1-x}Eu_xTe$ 的 $(\alpha\hbar\omega)^2$ 曲线

Fig. 3 $(\alpha\hbar\omega)^2$ of $Pb_{1-x}Eu_xTe$ vs $\hbar\omega$ at 300K

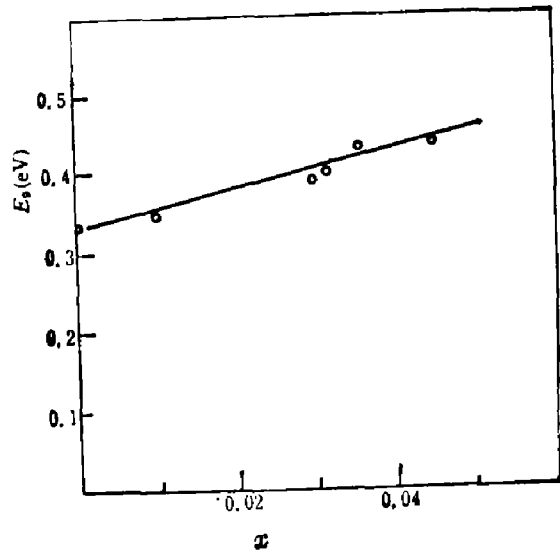


图 4 300K 时禁带宽度与 x 的函数曲线

Fig. 4 The energy gap as a function of x at 300K

3 讨 论

3.1 禁带宽度随 x 的变化及色散关系

由图 4 可得到 300 K 时禁带宽度同 x 的关系为

$$E_g(\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}) = E_g(\text{PbTe}) + 2.3x(\text{eV}), \quad (6)$$

这与文献[1]的结果 $dE_g/dx = 3.5 \text{ eV}$ 不同. 我们实验室生长的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 的禁带宽度随 x 的增加为 $dE_g/dx = 2.3 \text{ eV}$, 增长得不如文献[1]报道的那样快. 在同文献[1]基本相同的背景真空度下, 我们用离子规分别测量 EuTe 及 PbTe 的束流, 发现用电子探针测得 $x \approx 1.5(\text{Eu 束流})/(\text{PbTe 束流})$, 若定义 $(\text{Eu 束流})/(\text{PbTe 束流})$ 束流比为 x , 则 $dE_g/dx = 3.5 \text{ eV}$. 文献[1]中的 x 值是分别测量 PbTe , Eu 及 Te 在石英晶体上的沉积速率来确定的, 如果认为束流比与沉积速率比相同的话, 则本文式(6)同文献[1]一致. 根据上述结果, 我们认为式(6)与文献[1]中结果的差别可能是由于确定 x 值的方法不同引起的.

图 2 中色散关系的 n 值同文献[1]也略有不同, 我们认为一是由于厚度 d 测量中的 5% 误差所致, 二是由于确定的 x 值不同, 因此不能与相同 x 值对应的折射率进行比较. 另外, 生长条件的不同(如掺杂类型等)也会对折射率产生影响.

3.2 光学介电常数

当入射光频率 ω 小于吸收边而大于纵光学声子频率 ω_{LO} 时, 折射率 n 同光学介电常数 ϵ_∞ 的关系可表示为^[5]

$$n^2 = \epsilon_\infty - \epsilon_\infty [\omega_p^2/\omega^2 + (1 - \epsilon_\infty/\epsilon_0)\omega_{LO}^2/\omega^2], \quad (7)$$

其中 $\omega_p = 4\pi N e^2 / \epsilon_\infty m_\sigma$ 为等离子体振荡频率, ω 为入射光红外辐射角频率, 这时 n^2 同 $1/\omega^2$ 为线性关系, 将 $n^2(\lambda^2)$ 的直线外推至 $\lambda = 0$, 可得到光学介电常数 ϵ_∞ 的值. 不同 x 值的 $n^2 - \lambda^2$ 曲线见图 5.

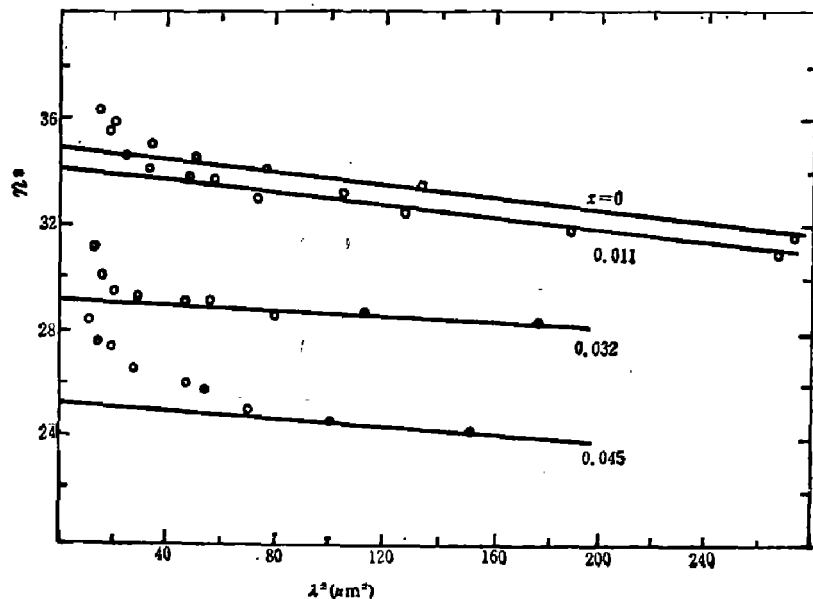


图 5 不同 x 值的 $n^2 - \lambda^2$ 曲线

Fig. 5 $n^2 - \lambda^2$ for samples with different x

大量的实验及理论结果表明: 光学介电常数 ϵ_∞ 同光学禁带宽度或平均禁带宽度之间存在着某种关系. Moss 等人^[5]提出的光学带边同 ϵ_∞ 的关系

$$\epsilon_\infty^2 E_g = \text{常数} \quad (8)$$

已被证明适用于许多半导体材料^[6], 但将本文图 4 的结果用于式(8)时, 发现与实验结果不符. 另一个关于基本吸收边与光学介电常数的经验公式是

$$\ln E_g = C\epsilon_\infty + B, \quad (9)$$

其中 C 和 B 为常数. Dionne 和 Wolley^[7]发现: 对于 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 材料, 式(9)符合得很好且可用 K-K 关系说明. 光学介电常数可表示为

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \epsilon_i \frac{dE}{E}, \quad (10)$$

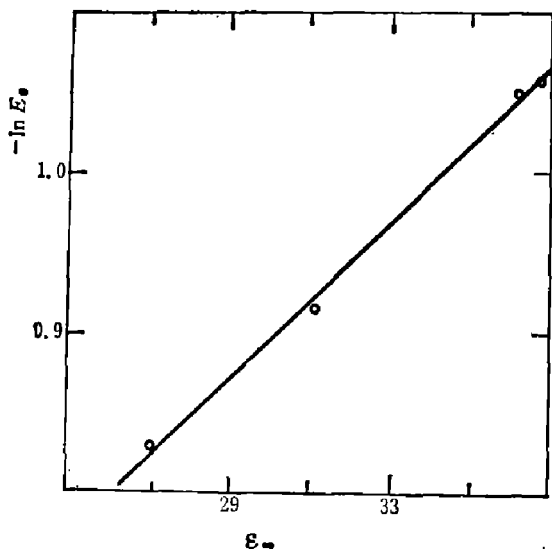


图 6 不同 x 值样品的光学介电常数 ϵ_∞ 同禁带宽度 E_g 的函数关系

Fig. 6 The optical dielectric constant ϵ_∞ as a function of energy gap E_g for samples with different x

其中 ϵ_i 为介电常数的虚部. 根据所有能量范围的 ϵ_i 同 E 的关系, Moss^[5]计算出 PbTe 的 $\epsilon_\infty = 30.3$, 与实验值相当一致. 文献[7]假设: 能量低于 E_g 时, ϵ_i 为零; 能量在 E_g 及某一大于 E_g 的 E_0 之间时, ϵ_i 为常数, 这时, 式(10)的积分可分为从 E_g 到 E_0 及从 E_0 到无穷两部分, 其中第二部分即为系数 B , 其含义为“远带”(far band)的贡献. 由此模型得到的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 材料的 E_0 值同 PbTe 的实验结果符合得很好.

根据图 4, 我们认为 $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 材料体系的禁带宽度同光学介电常数之间也存在对数函数关系(如图 6), 可表示为

$$\ln E_g = -0.025\epsilon_\infty + 1.80. \quad (11)$$

我们发现, 用文献[7]的方法无法找到合适的 E_0 同 PbTe 的实验曲线一致, 因此, 如何对式(11)做出恰当的说明还需要做进一步的研究.

我们还注意到, 厚度测量中 5% 的误差可能会使 ϵ_∞ 的计算值有 10% 左右的误差, 但由于本实验使用样品的厚度误差增减方向相同, 因此图 6 的斜率不会受大的影响.

4 结 论

通过测量 $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 材料红外透射谱确定了禁带宽度同组份 x 及光学介电常数 ϵ_∞ 的关系, 实验表明 $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 禁带宽度随 x 的增加而增加($x \leq 0.045$). 对本实验室所生长的材料, 禁带宽度随 x 增加的速率低于其它文献中所报道的值, 首次报道了禁带宽度同光学介电常数的关系. 上述结果对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 体系激光器的制作及 $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 材料的研究都是十分有意义的.

致谢: 实验过程中得到长春物理研究所葛中久、刘乃康、姜锦秀、关中素等同志的热情帮助, 在此仅致谢意.

参 考 文 献

- 1 Partin D. L. *J. Electron. Mater.*, 1984; **13**: 493
- 2 Partin D.L. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988; **24**: 1716
- 3 Enomoto Y, Ohishi Y, Taknashi S et al. *Electron. Lett.*, 1985; **21**: 219
- 4 Kondrashov V E. *Optika Fotocatodov*. Moscow: Nauka, 1976; Vol. **17**
- 5 Moss T S, Burrell G T, Ellis B. *Semiconductor Opto-Electronics*. London: Butterworths, 1973
- 6 Moss T S. *Physica, Status Solidi*, 1985; **131B**: 415
- 7 Dionne G, Wooley J C. *Phys. Rev.*, 1972; **6E**: 3898

INFRARED TRANSMISSION SPECTRA OF MBE-GROWN $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ FILMS

SHI ZHISHENG, CHEN WEILI, SONG HANG, YU BAOGUI, FU YI
(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun, Jilin 130021, China)

The transmission spectra of $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.045$) film grown by MBE have been measured over the wavelength range $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ at 300K. The dispersion of the refractive index and the dependence of the energy gap on the Eu content x have been obtained. The refractive index of $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ decreases with x . The energy gap of $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ is a linear function of x and increases as $dE/dx = 2.3 \text{ eV}$ for $x \leq 0.045$. The empirical relation between fundamental absorption edge and the optical dielectric constant is reported for the first time.

Key words: molecular beam epitaxial(MBE) growth, lead europium telluride (PbEuTe), thin films, infrared spectra, optical transmission, optical constants, dielectric constants.