

HgSe:Fe 的红外光谱和自由载流子散射

钱定榕

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海, 200083)

测量了掺 Fe 浓度为 $1.5 \times 10^{18} \sim 7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的 HgSe:Fe 样品在中红外波段内的室温透过率和反射率, 由此看出 Fe 浓度大于或小于 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时吸收系数, 迁移率和吸收截面的性质明显不同, 用 Fe 的空间有序化模型解释了实验结果。

关键词: 红外反射, 带内吸收, 半磁半导体。

1 引 言

$\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ 半磁半导体中, 组份 x 很小时可作为 HgSe 中的杂质来研究。HgSe 具有类似 α -Sn 的倒置能带结构^[1,2], Fe 在 HgSe 中起共振施主的作用。 Fe^{2+} (3d⁶)杂质的基态被四面体晶体场分裂为 5E 轨道态和能量较高的 5T 三重轨道态。 5E 态位于导带底以上 210 meV, 5T 态还要高出 370 meV^[3~6]。最近的一些研究发现, 当 Fe 的浓度超过界于 $4 \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的某个临界值时, 电子浓度不随 Fe 浓度而变^[7], Dingle 温度非常低且电子迁移率非常高^[5, 8~12]。为了解释这些实验结果, Mycielski 提出了 Fe 离子系统通过库仑作用出现空间电荷有序化的模型^[8]。散射中心在空间有序化后大大降低了对自由载流子的散射速率从而导致上述实验现象。我们在研究自由载流子吸收时, 注意到电离杂质散射的重要作用, 从而萌发了用光学方法来研究 HgSe 中 Fe 离子对自由载流子的散射机构的想法。

2 反射率和透过率

样品材料用 Bridgman 方法生长, Fe 的掺杂浓度为 $1.5 \times 10^{18} \sim 7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。用 Perkin-Elmer 983 红外分光光度计和 Brucker IFS-113 V 傅里叶光谱仪测量反射率和透过率, 测量范围为 $400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。先测反射率, 样品厚度约 0.5 mm, 这个厚度足以忽略下表面反射率的影响。样品表面先进行机械抛光, 然后用 4% 的含溴酒精腐蚀, 测量反射谱。不经腐蚀不能测出等离子体反射谷(参见图 1)。接着将样品减薄到 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 的厚度, 粘在中心开孔的白宝石片上测量透过率。对所有的样品都观察到一个红外透射窗, 其宽度和位置都与 Fe 浓度有关。

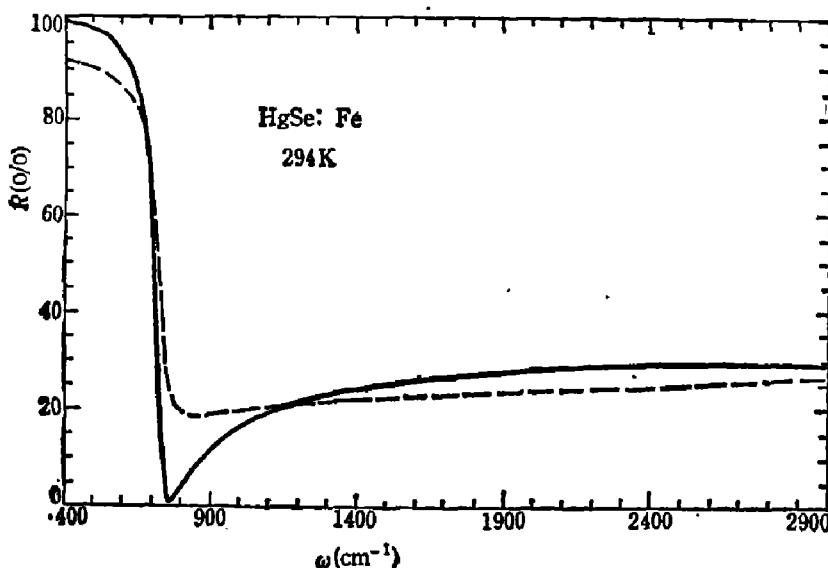


图1 表面腐蚀对反射率测量的影响(虚线为腐蚀前, 实线为腐蚀后)

Fig. 1 The effect of surface etching on the measurement of reflectivity

用下列公式对所测的反射谱进行拟合:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}, \quad (1)$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2}}. \quad (2)$$

式中 n 是折射率, k 是消光系数, ϵ_1 和 ϵ_2 分别为复动态介电函数(DDF)的实部和虚部, 都是频率的函数。零禁带半导体的 DDF 由下式给出:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon'_\infty + \Delta\epsilon_{inter}(\omega) + \Delta\epsilon_{ph}(\omega) + \Delta\epsilon_{intra}(\omega) = \epsilon'_\infty(\omega) + \Delta\epsilon_{intra}(\omega), \quad (3)$$

$$\Delta\epsilon_{ph}(\omega) = \frac{F\omega_{T0}^2}{\omega_{T0}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}, \quad (4)$$

$$\Delta\epsilon_{intra} = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_p\omega}. \quad (5)$$

其中 ω_p 是等离子体频率, γ_p 是阻尼参数, ω_{T0} 是横向光学声子频率, F 是振子强度, Γ 是可以忽略的声子阻尼, ϵ'_∞ 是不包括 $\Gamma_g^v - \Gamma_g^c$ 跃迁项 $\Delta\epsilon_{inter}(\omega)$ 的所有带间跃迁项的贡献, 用两带模型计算了 $\Delta\epsilon_{inter}(\omega)$, 一个是准抛物带, 另一个是大自旋-轨道分裂近似下的 Kame 能带, 采用无规相近似^[14], 其中参数同文献[15], 还采用了 Stern 提出的阻尼函数以保证积分收敛。计算表明, 室温下的 $\Delta\epsilon_{inter}(\omega)$ 的色散关系颇为平坦。 ϵ'_∞ 在本研究中取为常数, 其值从拟合反射谱求得, ω_p 和 γ_p 也是拟合参数。在式(1)和式(2)中使用 DDF 可以得到非常好的反射谱拟合曲线(参见图2), 拟合参数见表1。吸收系数 α 可由透过率

$$T = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} e^{-\alpha d} \quad (6)$$

计算, 式(6)中厚度 d 从透射谱的干涉周期算得, 折射率 n 由式(2)给出。图3是5块样品在自由载流子吸收区域内的吸收系数。用阻尼参数 γ_p , 通过式(5), (3), (2)可算出吸收系数

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (7)$$

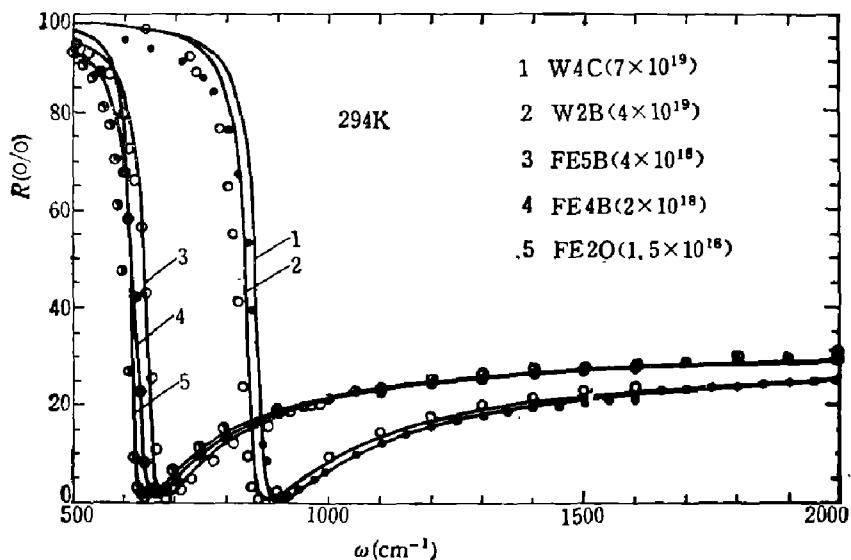


图2 用修正的Drude模型对反射谱的拟合曲线

Fig. 2 The fitting to the measured reflectivity spectra using the modified Drude model

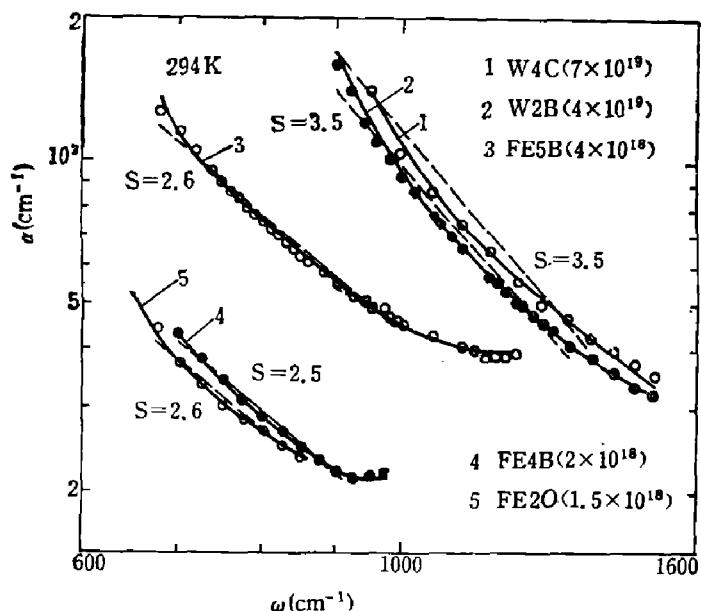


图3 吸收系数与频率的关系(实线为用Drude理论的计算值,虚线是对实验数据线性部份的线性拟合)

Fig. 3 Absorption coefficient vs frequency

这里 λ 是波长。计算的结果也示于图3, 可以看出, 用Drude理论拟合的结果和实验符合得很好。图3表明吸收并不总是随Fe浓度而增加。当Fe浓度从 1.5×10^{18} 到 4×10^{18} 增加到2.7倍时, 吸收系数增加到2.3倍, 大致成正比例关系; 当浓度进一步增加到 7×10^{19} (17.5倍)时, 吸收系数无显著增长。这表明此时样品对光的吸收变得不太敏感。

对图3中的5条吸收系数曲线的直线部份用线性回归法求得了吸收系数和波长的关系 $\alpha - \lambda^s$, $s=3.5$ 和 2.5 的曲线指出在Fe浓度大于 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和小于(或等于) $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的样品中, 散射机构分别是电离杂质散射和声子散射。我们早先的研究^[17]也表明, 电离杂质散射和声子散射对应的吸收系数与波长的指数关系分别是3.7次方和2.7次方(在文献[17]中被错误地写为1.4和1.0)。所以, Fe浓度超过临界值且电离杂质散射成为主要的散射机构时, 吸收不再增加。但此时自由载流子浓度却继续增大(见表1), 这表明此时

Fe^{3+} 离子对自由载流子的散射也逐渐减弱。

表 1 5 块样品的参数 (ω_p 和 $\epsilon_\infty(\omega_p)$ 为拟合参数, E_f 由拟合参数计算, N_e , m_f^* 和 m_s^* 由 E_f 计算)

Table 1 Parameters for five samples (ω_p and $\epsilon_\infty(\omega_p)$ are fitting parameters, E_f is evaluated from fitting parameters, N_e , m_f^* and m_s^* are evaluated from E_f)

样 品	N_{r_p} (10^{18}cm^{-3})	d (μm)	ω_p (cm^{-1})	$\epsilon_\infty(\omega_p)$	S	N_e (10^{18}cm^{-3})	E_f (meV)	m_f^* (m_0)	m_s^* (m_0)
FE20	1.5	49.5	610	12.0	2.6	2.1	257	0.04007	0.04386
FE4B	2	55.4	630	11.9	2.5	2.3	266	0.04113	0.04384
FE5B	4	13.75	650	11.8	2.6	2.5	273	0.04217	0.04481
W2B	40	21.4	830	11.6	3.5	4.9	352	0.05256	0.05462
W4C	70	21.5	860	11.9	3.5	5.1	357	0.05322	0.05526

3 阻 尼 参 数

用式(1)拟合反射谱时 γ_p 是一个不灵敏的参数, 仅在接近等离子体频率的范围内对反射谱的拟合有很大贡献。与此相反, 用式(5), (3), (2), (7)拟合吸收参数时, γ_p 却是个非常灵敏的参数。图 4 是从拟合得到的 γ_p 。三块 Fe 浓度较低样品的 γ_p 与频率的相关性较强, 而两块 Fe 浓度较高的样品中, 与频率关系不大。许多作者在分析半导体^[18~20]和金属^[21]的光学性质时, 都采用过与频率有关的 γ_p , 据信这和等离子体振荡有关^[22]。图 5 给出阻尼系数 γ_p 随 Fe 浓度的变化趋势: 先是急剧增长, 过了临界值以后增长不显著。

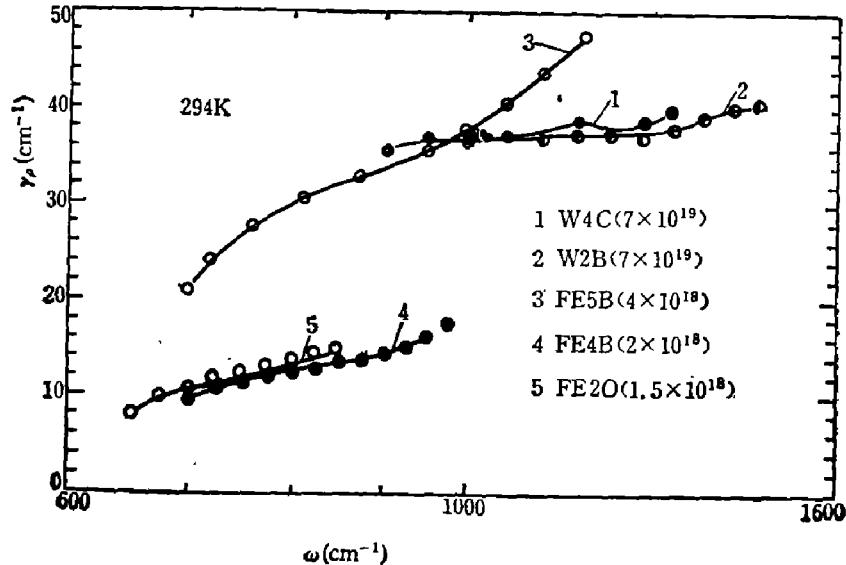


图 4 阻尼参数与频率的关系

Fig. 4 Damping parameter vs frequency

4 吸 收 截 面

等离子体频率由

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N_e e^2}{\epsilon_\infty(\omega_p) m_s^*} \quad (8)$$

给出, 其中 e 是电子电荷, N_e 是自由电子密度, $\epsilon_\infty(\omega_p)$ 是在 $\omega=\omega_p$ 时 $\epsilon'_\infty + \Delta\epsilon_{inter}(\omega) + \Delta\epsilon_{ph}(\omega)$ 三项之和, $m_s^* = \langle m_c^* \rangle$ 是自由电子的导带平均有效质量^[23, 24], 括号表示平均值, 当等能面为球形时, 有

$$\langle A \rangle = \frac{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) Ak^3 dE}{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) k^3 dE}, \quad (9)$$

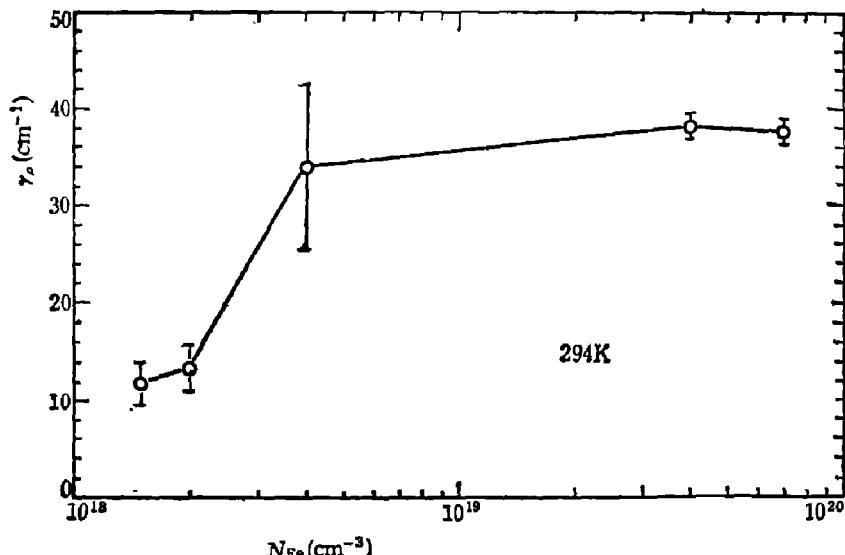


图5 自由载流子吸收的线性区域对应的阻尼参数的平均值与Fe浓度的关系
(误差线表明数据的分散性, 实线指出趋势)

Fig. 5 The mean value of damping parameter averaged over the linear region of free carrier absorption vs concentration of Fe

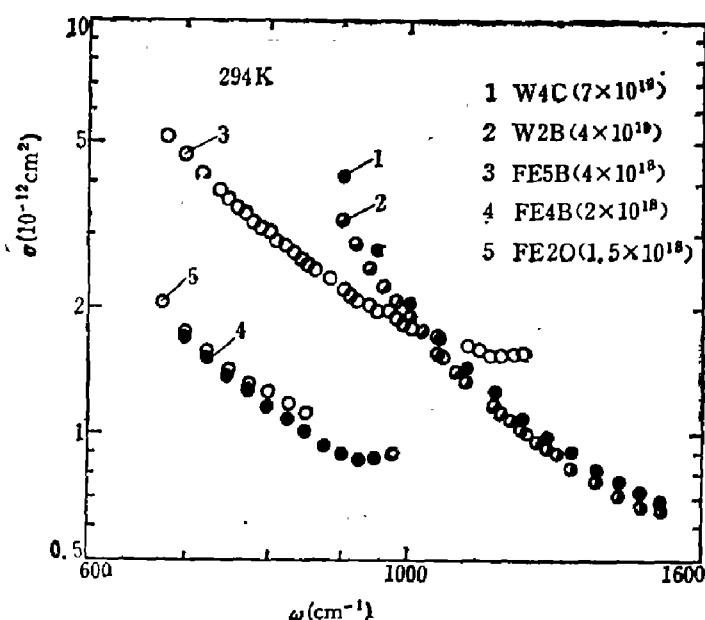


图6 吸收截面与频率的关系(自由载流子浓度由等离子体频率 ω_p 计算)

Fig. 6 Absorption cross-section vs frequency

其中 f 是费密-狄拉克分布函数, k 是波矢。式(8)中的 N_e 和 m_s^* 是费密能 E_f 的函数, 所以, 用式(8)逐次逼近实验测得的 ω_p , 可求出准确的 E_f 数值, 从而算出 N_e , m_s^* 和 m_f^* (参见表1)。这样计算的 N_e 略小于霍尔测量值^[5], 但略大于用 DDF 的虚部从带边跃迁计算 E_f 而求得的 N_e ^[6]。根据算得的 N_e 值, 从吸收系数可以算出吸收截面 σ , 图6显示的趋势是: σ 明显随 Fe 浓度增长, Fe 浓度高于 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 后, σ 略有下降, 较高的样品比浓度低的样品下降略快。这清楚地表明了对自由载流子散射率的增长和削弱。

5 迁移率

从阻尼参数 r_p 和费密面上电子的有效质量 m_f^* 可以计算高频迁移率为

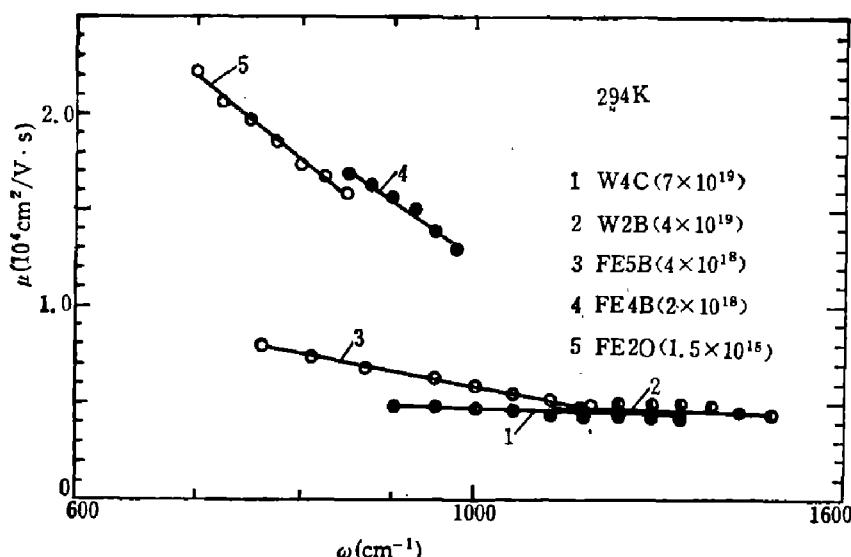


图7 由阻尼参数计算的高频迁移率与频率的关系

Fig. 7 High frequency mobility evaluated from damping parameter vs frequency

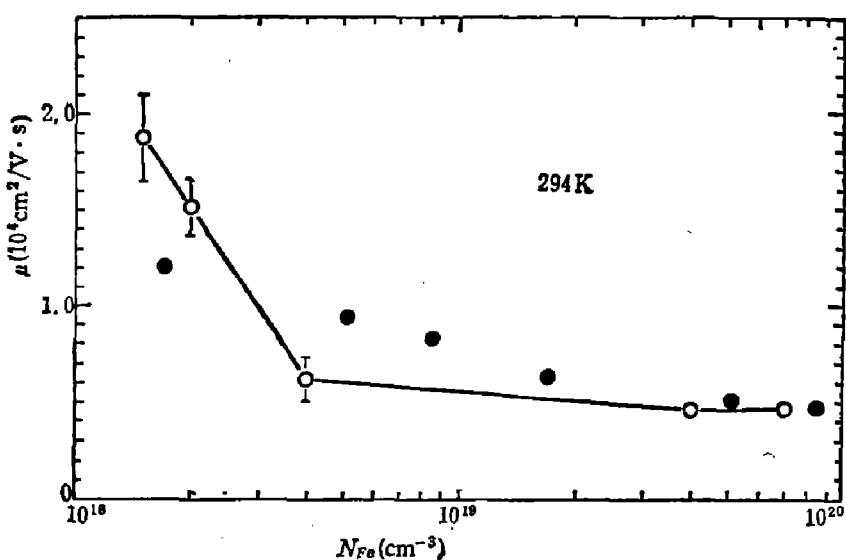


图8 迁移率与 Fe 浓度的关系(“○”为高频迁移率的平均值, 误差线指明数据的分散性, “●”为取自文献[5]的直流迁移率)

Fig. 8 Mobility vs concentration of Fe

$$\mu = \frac{e}{2\pi c m_f^* \gamma}, \quad (10)$$

其中 c 为光速, 计算结果示于图 7. Fe 浓度较低时迁移率与频率和 Fe 浓度都有关, 而 Fe 浓度超过临界值后, 迁移率与频率和 Fe 浓度都无关, 且数值较低, 在图 8 中可以更清楚地看出这一点. 图 9 表现高频迁移率与自由载流子浓度的关系, 其趋势同图 8 一样. 作为比较, 从输运测量^[5]得到的直流迁移率也示于图 8, 9 中, 它的趋势同高频迁移率全然不同. 为了说明高频迁移率的行为, 一个很容易的解释就是 Fe 浓度超过临界值以后自由载流子受到的散射减弱了.

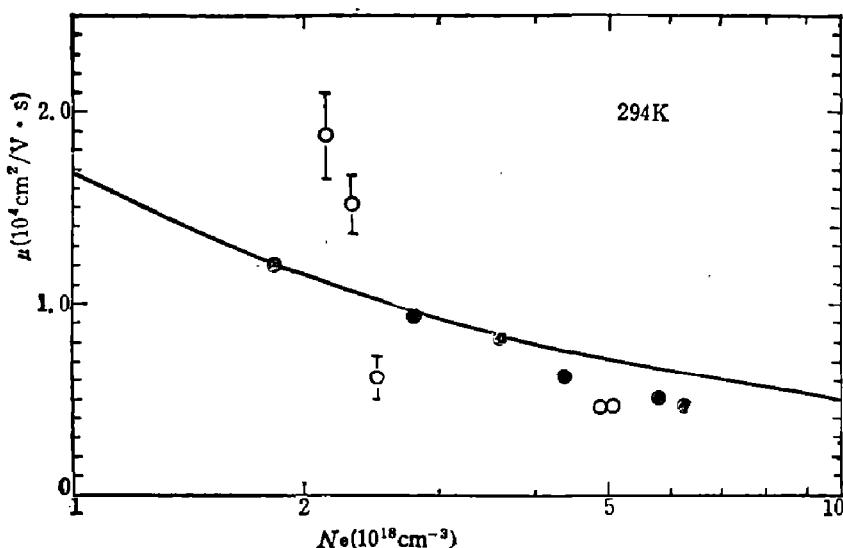


图 9 迁移率和自由载流子浓度的关系(实线为按文献[26]计算的理论值, 其余符号同图 8)

Fig. 9 Mobility vs free carrier concentration

6 讨 论

尽管本文采用修正的 Drude 模型能够很好地描写 HgSe:Fe 中自由载流子吸收(参见图2), 但这一经典模型没有计入具体的散射机构. 为了计算有多种散射机构参与的带内跃迁自由载流子吸收系数, 我们曾用一个修正了的窄禁带中自由载流子吸收的量子理论和光子-电离杂质-等离子体过程(PIIP) 来分别计算由于单个载流子跃迁和集体载流子运动的激发而引起的这两部份自由载流子吸收^[17, 27]. 但是 PIIP 过程并没有考虑等离子体激发的朗道阻尼, 有一定误差. Goettig^[28] 提出了一个详尽的理论来计算具有抛物线型各向同性 I_s^c 导带的 N 型掺杂零禁带半导体在绝对零度下由电离杂质参与的自由载流子吸收理论, 该理论包括了单个和集体激发产生的这两部份自由载流子吸收, 也计入了朗道阻尼和等离子体与纵向光学声子之间的耦合. 用这一理论可以很好地描述低温下 HgSe 的透过率谱^[28], 我们用这一理论计算了我们的样品中的带内跃迁极化率的虚部 $\text{Im}\alpha^s(\omega)$, 这实际上是自由载流子和电离杂质相互作用对 DDF 的贡献. 计算中采用的参数与原作者相同, 材料参数取自表 1. 理论中假定杂质是混乱分布的且使用杂质参数 $D = \sum_i Z_i^2 N_i / N_e$, Z_i 和 N_i 代表第 i 种杂质的荷电数及浓度. 大于 1 的 D 值表示散射中心具有较大的荷电数(HgSe 中的 Fe

显然不属于这种情况), 或者表示散射中心的浓度大于自由载流子浓度。高度简并样品中自由载流子在室温下的行为在许多方面都类似低温下的行为, 所以可以采用这个理论来估算本实验的结果。算得吸收系数为

$$\alpha = \frac{4\pi\omega}{en} \operatorname{Im}\alpha^0(\omega), \quad (11)$$

图 10 给出了计算结果及计算中采用的 D 值, 所有的吸收系数曲线的斜率都是 3.5, 这是电离杂质散射的特征斜率。对于 Fe 浓度较高的样品 W4C 和 W2B, 理论和实验符合很好。它们的 Fe 浓度分别是 FE5B 的 10 倍和 17.5 倍, D 值却大致相等。这表明电离施主和自由载流子同步增长, 换句话说, 大部分掺入的 Fe 都没有成为电离施主。

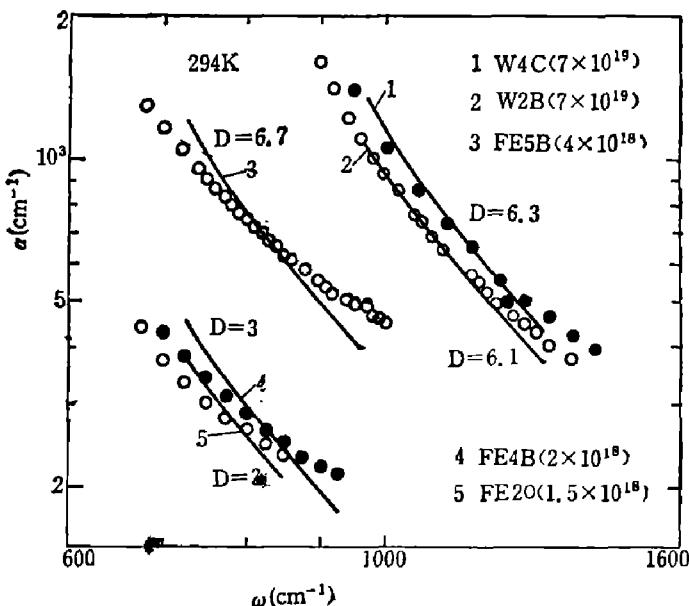


图 10 吸收系数与频率的关系(实线为按文献[28]计算的理论值, D 值为杂质参数)

Fig. 10 Absorption coefficient vs frequency

HgSe 的奇特的能带结构在理论上会产生一些问题, 例如以前对 S 态波函数能带推导的公式不再能直接引用, 这使得电子散射的问题变得较为复杂。为此 Dietl 和 Szymanka 提出了他们关于电子散射和输运现象的理论^[25, 26]。理论中仍假定散射中心混乱分布。图 9 中的实线是由他们的理论给出的迁移率, 其中计人了电离杂质散射, 极化光学声子和声学声子散射。这个理论能很好地描述直流迁移率, 尤其是载流子浓度小于 $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 与实验结果符合极好, 但却不能令人满意地描述高频迁移率。由此看来, 基于电离杂质混乱分布的散射理论对于 HgSe:Fe 不再有效。

由于样品中 Fe 的浓度高达 10^{18} cm^{-3} 以上, 会引入一些新的散射机构(如中性杂质散射和杂质畸变势散射等), 从而降低迁移。但实验事实却是 Fe 浓度很高时自由载流子散射率减弱, 这表明新引入的散射机构并不起支配作用, 而 Fe 施主的电离杂质散射才是主要的散射机构。这使人联想到基于低温输运现象而提出的 $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ 空间有序化模型, 但在室温下热激发会把这种空间有序化破坏殆尽, 似乎该模型不合适。

根据文献[13], 通过屏蔽库仑势相互作用的 Fe 施主在空间以体心立方有序化时, 能量降低值 $\Delta E \approx 12.5 \text{ mV}$, 有序态存在时间为 $\Delta T = \frac{\hbar}{2\Delta E} = 1.65 \times 10^{-13} \text{ s}$, 这个时间短于自由载

流子的动量弛豫时间(10^{-12} s)。换句话说，自由载流子在输运过程中遭受两次散射的时间间隔内， $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ 的空间分布已经变换过多次，这相当于混乱分布的电离杂质的散射。但在光吸收过程中情况却不一样，载流子必须在吸收光子的瞬间经受散射才能完成带内跃迁。吸收光子主要是获得能量，散射过程主要是交换动量。波长为 $10 \mu\text{m}$ 的红外辐射的周期为 3×10^{-14} s，远小于有序态的存在时间 ΔT 。在电子完成带内光吸收过程中， $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ 的空间分布来不及改变，它经受的散射来自空间有序化的散射中心，这种散射较弱，这就解释了前面的实验结果，即 Fe 浓度超过临界值后对自由载流子的散射减弱及基于电离杂质混乱分布的散射理论不再有效都是由于 Fe 电离施主空间有序的结果。这种有序不像低温下的有序那样完美，所以迁移率并不增加，只是保持一定数值不再随 Fe 浓度变化而已。为了证实本文的观点，低温下的测量无疑是必要的。

7 结 论

当 HgSe:Fe 中 Fe 的浓度超过临界值以后， $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ 施主对自由载流子的散射被削弱，从而引起吸收系数，阻尼参数，吸收截面和迁移率等一系列性质的变化。这种削弱可能是电离施主 $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ 的空间有序化所致。

致谢：十分感谢季华美，周群，刘昆，黄叶肖及胡灿明同志在测量方面给予的帮助。波兰科学院的 A. Mycielski 教授提供了性能优良的样品使本研究得以完成，华沙大学的 W. Szuszkiewicz 博士和作者的许多有益讨论对本文起了必不可少的作用，此外，作者与红外物理国家实验室同事们的讨论也是极有收获的。

参 考 文 献

- 1 Groves S H, Paul W. *Phys Rev. Lett.*, 1963; **11**: 194
- 2 Groves SH, Paul W. *Proc. Int. Conf. Semiconductors*, 1964: 41
- 3 Mycielski A, Kowalski B, Orlowski B A et al. *J. Phys. C.*, 1986; **19**: 3605
- 4 Mycielski A. *J. Appl. Phys.*, 1988; **63**: 3279
- 5 Pool F S, Kossut J, Debska U et al. *Phys. Rev.*, 1987; **B35**: 3900
- 6 Szuszkiewicz W, Qian Dingrong, Julien C et al. *J. Crysat. Growth.*, 1990; **101**: 507
- 7 Vaziri A, Debska U, Reifenberger R. *Appl. Phys. Lett.*, 1985; **47**: 407
- 8 Vaziri A, Reifenberger R. *Phys. Rev.* 1985; **B32**: 3291
- 9 Vaziri A, Reifenberger R. *Phys. Rev.* 1986, **B33**: 5585
- 10 Reifenberger R., Kossut J. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1987; **A5**: 2995
- 11 Dowbroski W, Dybko K, Mycielski A et al. *Proc. 18th Int. Conf. on Phys. of Semicond.*, Stockholm, 1986: 1743
- 12 Glutzman N G, Sabirzyanova L D, Tsidil'kovskii I M et al. *Fiz. Techh. Poluprovodn.*, 1986; **20**: 1994. *Fiz. Techh. Poluprovodn.*, 1986; **20**: 94
- 13 Mycielski J. 1986 *a Acta Phys. Polon.*, 1986; **a 69**; Solis State Commun., 1986; **60**: 165
- 14 Grynberg M, Le Toullec R, Balkanski M. *Phys. Rev.* 1974; **9**: 517.
- 15 Szuszkiewicz W, Witowski A M, Grynberg M. *Phys. Stat. Sol.*, 1978; **(B)87**: 637
- 16 Stern F. *Phys. Rev.*, 1964; **133**: A 1653
- 17 Qian Dingrong, Szuszkiewicz W. *Phyl. Mag. Letters*, 1987; **55**: 147
- 18 Kushev D B, Zheleva N N, Demakopoulou Y et al. *Infrared Phys.*, 1986; **26**: 385
- 19 Gopal V. *Infrared Phys.*, 1982; **22**: 237

- 20 Kumazaki K, Nishiguchi N. 11 th Int. Conf. Infrared Millimeter Wave. Pisa, 1986: 565
 21 Thye M. Phys. Rev., 1970, **F2**: 3060
 22 Szuszkiewicz W, Witowstia A. M. Solid State Comm., 1983; **48**: 821
 23 Zawadzki W. Adv. Phys. 1974; **23**: 435
 24 Manabe A, Noguchi H, Mitsuishi A. Phys. Stat. Sol., 1978; (**B**) **90**: 157
 25 Szymanska W, Dietl T. J. Phys. Chem. Solids, 1978; **39**: 1025
 26 Dietl T, Szymanska W. J. Phys. Chem. Solids, 1978; **39**: 1041
 27 Qian Dingrong, Tang Wenguo, Shen Jie et al. Solid State Comm., 1985; **56**: 813
 28 Goettig S. Solid State Comm., 1985; **55**: 611

INFRARED SPECTRA AND SCATTERING MECHANISM OF FREE CARRIERS IN HgSe:Fe

QIAN DINGRONG

(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

The infrared absorption and reflectivity spectra of five samples of HgSe:Fe with Fe concentration ranging from 1.5×10^{18} to $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ have been measured at room temperature in the region $400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$. The material parameters, such as E_f , N_e , m_f^* and m_s^* have been evaluated from the measured spectra. It is found that the absorption coefficient and mobility as well as absorption cross section undergo an evident change in their dependence on Fe concentration when the concentration exceeds $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, indicating that the absorption and transport theories based upon a random distribution of scattering are not valid in this case, and the space ordering model of the ionized donors of Fe might be of help to give a satisfactory account for the experimental results.

Key words: infrared reflectivity, intraband absorption, free carrier scattering.