

稀释磁性半导体 $Zn_{1-x}Fe_xSe$ 薄膜的光学特性*

熊光英

董 健

(山东师范大学半导体所, 济南 250014) (山东师范大学计算机中心, 济南 250014)

提 要

用真空蒸镀法制备了稀释磁性半导体 $Zn_{1-x}Fe_xSe$ 多晶薄膜, 用 X 射线衍射和电子扫描电镜测定了薄膜结构和成份. 其光吸收数据表明: 光学能隙 E_g 随着 Fe^{2+} 成分 x 增加而线性减小, 用线性回归法拟合得其关系: $E_g = 2.722 - 2.2x$ (eV).

关键词 稀释磁性半导体, 光学能隙, 吸收系数.

1 引 言

稀释磁性半导体(Diluted magnetic semiconductor 简称 DMS)是指 IV-VI 族、II-VI 族或 III-V 族半导体化合物中的非磁性阳离子部分被磁性离子替代而形成的三元或四元化合物^[1~4]. 由于磁性离子局域磁矩与能带电子自旋存在交换作用, 因此通过改变磁性杂质浓度和外磁场强度可以有效控制它们的光电、磁光、光吸收和输运特性.

ZnSe 是一种直接带隙材料, 具有较高的发光效率和发射室温蓝带所需的禁带宽度(2.7 eV). 过去人们研究了 Fe^{2+} 在 $Fe^{2+}:ZnSe$ 材料中的能级分裂^[5]. 自由 Fe^{2+} 离子被立方晶场分裂为 5E 和 5T_2 两个能级, 较低能级 5E 被自旋-轨道耦合作用分裂为五项(A_1, T_1, E, T_2, A_2). 红外吸收表明, 5E 和 5T_2 能级间距为 3000 cm^{-1} , 属于近红外区, A_1 和 T_1 能级间距为 15 cm^{-1} , 属于远红外区.

本文研究了 $Zn_{1-x}Fe_xSe$ 薄膜在可见光范围内室温下本征吸收随 Fe^{2+} 含量的变化特性.

2 实验: 样品制备

把 ZnSe 单晶和纯度为 99.999% 的铁丝分别放在绕有钨丝的氧化铝坩埚内, 衬底采用 $5\text{ mm} \times 0.5\text{ mm} \times 0.02\text{ mm}$ 的玻璃片, 通过改变钨丝的加热功率, 可以得到不同组份的 $Zn_{1-x}Fe_xSe$ 样品. 蒸镀前系统的真空度为 $4.8 \sim 10 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 衬底温度在 200°C 左右.

3 结果与讨论

3.1 样品的测试

用 X 射线衍射仪测量了各种蒸镀条件下制成的薄膜的结构, 发现衬底温度改变时薄膜的衍射结果是不同的. 在 200°C 左右时, 具有很高的(111)衍射峰, 如图 1, 图 2 所示, 可以看出

收稿日期: 1992 年 4 月 13 日; 收到修改稿日期: 1992 年 8 月 10 日

* 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题.

Fe^{2+} 替代 Zn^{2+} 位置后,并不改变其晶体结构,薄膜生长具有很好的取向性.

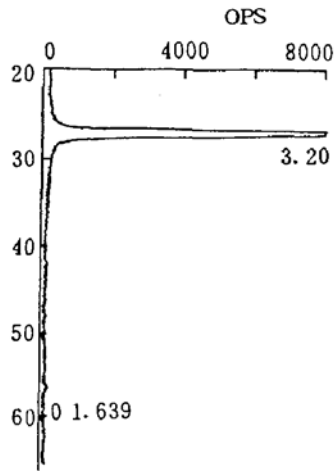


Fig. 1 X-ray diffraction pattern for ZnSe film

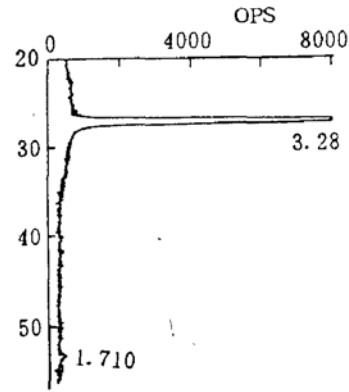


Fig. 2 X-ray diffraction pattern for $Zn_{1-x}Fe_xSe$ with $x = 11.46\%$

用能量色散谱仪测量了薄膜的成份,几种样品的测试结果如表 1 所示.从表 1 中看出 Fe^{2+} 离子基本上替代了 Zn^{2+} 的位置.

Table 1 The composition of $Zn_{1-x}Fe_xSe$ films

| component | Sample No. | | | |
|-----------|------------|-------|-------|-------|
| | 39 A | 60 A | 55 A | 42 A |
| | Percentage | | | |
| Zn | 46.76 | 47.12 | 46.99 | 43.77 |
| Fe | 2.85 | 2.18 | 2.84 | 4.95 |
| Se | 50.2 | 50.70 | 50.17 | 51.27 |

利用分光光度计测量了各种成分薄膜在室温下光垂直入射的透射谱,如图 3 所示,图 3 中三种成份薄膜的透射谱:a 曲线为 $x=0$, b 曲线为 $x=9.9\%$, c 曲线为 $x=11.46\%$.低能范围出现的一系列峰值是由于薄膜与衬底之间存在光反射而形成的干涉条纹.随着 Fe^{2+} 成分增加,吸收边向长波方向移动,且陡度变小.

3.2 折射率

折射率随着波长和薄膜成分的不同而变化.在长波区域折射率可用干涉条纹来估算.假设在相邻两条纹间折射率不发生色散,则

$$n = \Delta v / 2d, \tag{1}$$

式中 n 为折射率, d 为样品厚度, Δv 为相邻条纹能量间距,单位为波数.

我们求得四种成份样品的折射率,发现随着波长减小 n 增加,表 2 为 $x=0.0436$ 时 $Zn_{1-x}Fe_xSe$ 薄膜在不同波长区域的折射率.接近吸收边处的折射率随着成份增加而减小.

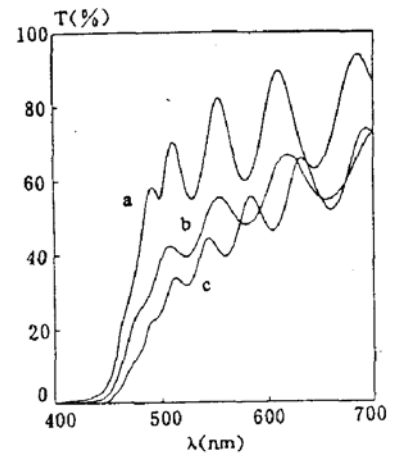


Fig. 3 The transmittance spectra of $Zn_{1-x}Fe_xSe$ films for (a) $x=0$, (b) $x=9.9\%$, (c) $x=11.46\%$

Table 2 Refraction index for different wave-range with $x = 0.0436$

| | | | |
|-----------------|---------|---------|---------|
| wavelength (nm) | 644—580 | 580—530 | 530—492 |
| refraction | 3.181 | 3.556 | 3.731 |

3.3 吸收特性

吸收系数的计算可以从以下公式^[12]中求得*

$$T = [(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)] / [1 - R^2 \exp(-2\alpha d)], \tag{3}$$

$$R = |(n^* - 1)/(n^* + 1)|^2 = [(n - 1)^2 + K^2] / [(n + 1)^2 + K^2], \tag{4}$$

$$n^* = n - iK, \quad K = \alpha\lambda/4\pi,$$

式中 T 为透过率, R 为反射率, α 为吸收系数, d 为薄膜厚度, λ 为波长, n 为折射率, 在我们测试的波长范围 ($\lambda < 700 \text{ nm}$, $\alpha < 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), $K^2 \ll (n - 1)^2$ 条件成立.

$$R = [(n - 1)/(n + 1)]^2. \tag{4}$$

这样 R 产生的误差小于 0.1%.

本文计算的吸收边的波长变化范围在 20 nm 左右, 折射率最大变化 5%, 忽略折射率的色散, 利用接近吸收边外的折射率, 这样吸收系数产生的误差在 6% 左右.

由于薄膜与衬底间的干涉使测得的透过率减小, 计算出的吸收系数比实际值稍偏大**.

不同成分的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ 薄膜吸收系数随能量变化曲线如图 4 所示. 吸收系数 α 与 Fe^{2+} 成份 x 的关系如图 5 所示, 可以看出, 随着 Fe^{2+} 成分增加, 吸收系数增加.

吸收边处的吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 有以下关系式^[6]

$$\alpha = (A/h\nu)(h\nu - E_g)^n, \tag{5}$$

式中 A 为常数, E_g 为光学能隙, n 依赖于跃迁特性, 对于直接跃迁 $n = 1/2$, 间接跃迁 $n = 2$. $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 与 $h\nu$ 成线性关系, 直线与 $h\nu$ 轴的交点即是光学能隙 E_g . ZnSe 是一种直接带隙材料, 能带的极值点处在布里渊区的中心, 因此我们取 $n = 1/2$.

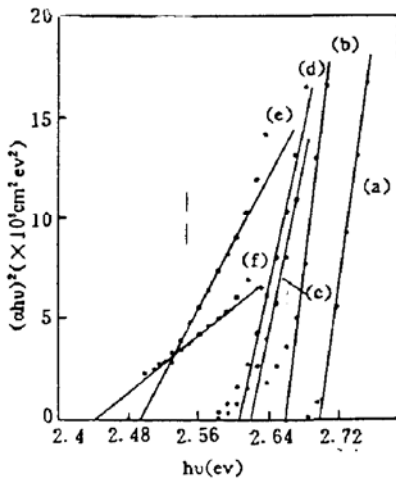


Fig. 4 The absorption coefficient α of $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ for (a) $x = 0$, (b) $x = 4.36\%$, (c) $x = 4.68\%$, (d) $x = 6.64\%$, (e) $x = 9.9\%$, (f) $x = 11.46\%$

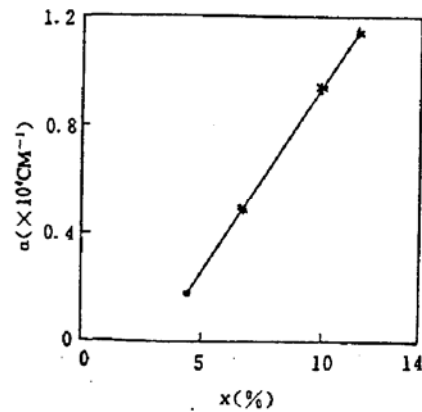


Fig. 5 Variation of absorption coefficient α with composition x of Fe^{2+} ion

* (2)式中忽略了干涉的影响.

** 在计算中忽略了干涉影响.

$(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系如图 6 所示,可以看出,随着 Fe^{2+} 成分增加,直线的斜率逐渐减小,所得 E_g 与 x 的关系如图 7 所示.用线性回归法拟合得直线

$$E_g = 2.722 - 2.2x(\text{eV}), \quad (6)$$

求得的 E_g 值精确度为 0.01 eV, x 前面的系数精确度为 0.1.

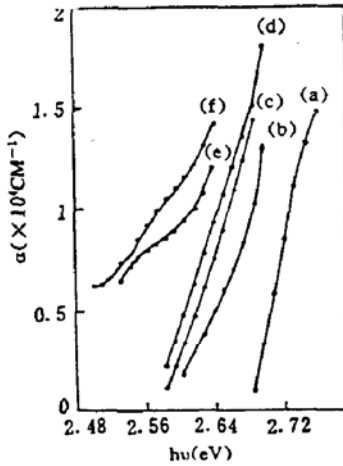


Fig. 6 Plots of $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ of $Zn_{1-x}Fe_xSe$ films for (a) $x=0$, (b) $x=4.36\%$, (c) $x=4.68\%$, (d) $x=6.64\%$, (e) $x=9.9\%$, (f) $x=11.46\%$

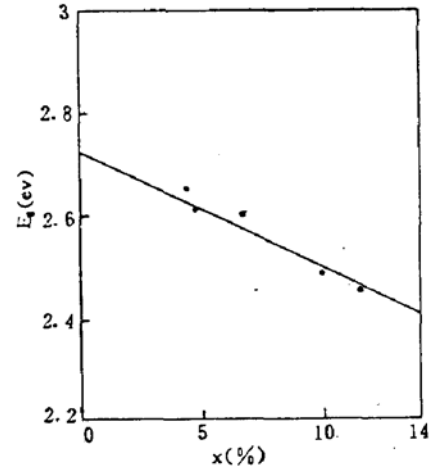


Fig. 7 Variation of energy gap E_g with composition x of Fe^{2+} ion

对于一般三元半导体化合物 $A_{1-x}B_xC$,其光学能隙值随组分的变化至今尚未有一个完整的理论,但都是在虚晶体近似(Virtual-Crystal-Approximation,简称VCA)理论^[7]基础上加以修正.其基本思想即:晶体势能 $V(r)$ 包括周期性项 V_p 和非周期性项 V_a ^[8,9].Orazio Berolo 等人^[10]在此理论基础上认为周期性项破坏了晶体的对称性,导致:1)在能带的 Γ 点价带和导带发生交迭,称为带间作用,2)价带或导带内带与带间的交迭称为带内作用^[8].所有这些作用都将影响 Γ 点处的能带极值位置.导带内的带内作用将使导带极小值降低,价带的极值点升高,因此能隙减小.根据简单的微扰理论,导带与价带的交迭会引起能带分裂,使能隙增加.

稀释磁性半导体 $A_{1-x}B_xC$ 中的磁性离子是无规替代晶格位置的 A 离子,在不加外磁场的情况下其光吸收特性与一般三元半导体化合物是一致的,由于 $Zn_{1-x}Fe_xSe$ 材料能隙很宽, Fe^{2+} 成分较低时,晶体势能的非周期性不会引起价带和导带交迭,只会引起带内作用,所以能隙随 x 增加而减小,这亦与折射率 n 随 x 的变化特性一致, x 增加, n 减小,表明吸收强度减小,能隙减小.根据文献^[10]和 R. Hill^[11] 的理论,在本文研究的 x 值范围内 Fe^{2+} 无序替代 Zn^{2+} 后,能隙 E_g 与 x 成线性关系,所以晶体势能与 x 亦是线性关系.

感谢山东大学物理系刘宜华教授、张连生教授、张汝贞老师所给予的热情指导和帮助.

参 考 文 献

- [1] J. K. Furdyna, Diluted magnetic semiconductors: An interface of semiconductor physics and magnetism. *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**(11):7637~7643
- [2] A. Twardowski, Magnetic properties of Fe-based diluted magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(9): 5108~5113
- [3] N. Smarth, J. K. Furdyna, Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors: A review. *Proc. IEEE.*, 1990, **78**:990~995
- [4] H. Munekata, H. Ohno, S. Von. Molnar *et al.*, Diluted magnetic III - V semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**:1849~1852
- [5] J. Partrick Mahoney, Chun C. Lin, Determination of the spin-orbit and trigonal-field splittings of the 5E state of the Fe in ZnO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnTe and CdTe crystals by magnetic susceptibilities. *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**(11):4286~4290
- [6] K. C. Sharma, J. C. Garg, Influence of thermal annealing in air on the electro-optic characteristics of chemical bath deposited nonstoichiometric cadmium zinc selenide thin films. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1990, **23**:1411~1419
- [7] A. Baldereschi, K. Maschke, Band structure of semiconductor alloys beyond the virtual crystal approximation. effect of compositional disorder on the energy gaps in $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$. *Solid State Comm.*, 1975, **16**:99~102
- [8] R. H. Parmenter, Energy levels of a disordered alloy. *Phys. Rev.*, 1955, **97**:587~598
- [9] J. A. Van Vechten, T. K. Bergstresser, Electronic structures of semiconductor alloys. *Phys. Rev. B1*, 1970:3351~3358
- [10] Orazio Berolo, John C. Woolley, Effect of disorder on the conduction-band effective mass, valence-band spin-orbit splitting, and the direct band gap in III - V alloys. *Phys. Rev. B*, 1973, **8**(8):3794-3798
- [11] R. Hill, Energy gap variations in semiconductor alloys. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1974, **7**:521~525
- [12] E. Finkman, Y. Nemirovsky, Infrared optical absorption of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**(6):4356~4361

Optical properties of the diluted magnetic semiconductors $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ thin films*

XIONG Guangying

(Semiconductor Institute, Shandong Teacher's University, Jinan 250014)

DONG Jian

(Computing Center, Shandong Teacher's University, Jinnan 250014)

(Received 13 April 1992; revised 10 August 1992)

Abstract

The polycrystal thin films of the diluted magnetic semiconductors $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ were prepared by vacuum evaporation. The structure and composition of the films were examined by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Optical absorption data showed that the energy gap E_g decreases linearly with the composition x of Fe^{2+} ions. The best fitted relation is

$$E_g = 2.722 - 2.224x.$$

Key words diluted magnetic semiconductor, optical energy gap, absorption coefficient.

* Doctoral Training Foundation of National Education Commission