

文章编号: 1001-3806(2015)01-0135-05

Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe 稀磁半导体的光谱特性分析

付奎¹, 娄本焯², 孙彦清², 龙姝明², 黄朝军²

(1. 汉中职业技术学院 机电工程系, 汉中 723000; 2. 陕西理工学院 物理与电信工程学院, 汉中 723000)

摘要: 为了研究稀磁半导体 Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe (x 分别为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) 随温度变化的光学特性, 采用电场调制反射光谱、表面光电压光谱及光激发荧光光谱等测量技术, 进行了理论分析与实验验证, 取得了一系列数据。结果表明, 除 $x=0.1$ 的样品外, 其它样品的能隙会随 Mn 掺杂摩尔分数的增加而增大, 这是由价带和导电中的电子和 Mn 中的 d 层电子彼此交换的相互作用产生的微小位移所致; 温度升高时跃迁信号会向低能量方向移动, 则是晶格-声子散射效应增加所致。

关键词: 光谱学; 光学特性; 电场调制反射光谱; 表面光电压光谱; 激发荧光光谱; 稀磁半导体; 硒化锌铍锰; 温度

中图分类号: O433.4 文献标志码: A doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2015.01.027

Analysis of spectral characteristics of Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe diluted magnetic semiconductor

FU Kui¹, LOU Benzhuo², SUN Yangqing², LONG Shuming², HUANG Chaojun²

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Hanzhong Vocational and Technical College, Hanzhong 723000, China; 2. School of Physics and Telecommunication Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: In order to study the temperature-dependent optical properties of dilute magnetic semiconductor Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe (x is 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 respectively), based on electric field modulation reflectance spectroscopy, surface photovoltage spectroscopy and fluorescence excitation spectra, theoretical analysis and experimental verification were made and a series of data were obtained. The results show that, the energy gap of the other samples, except the sample of $x=0.1$, would increase with the increase of Mn doped mole fraction, caused by the slight displacement of exchange interaction between the electrons of the valence band and the conductive band and the electrons of d generation of Mn. Because of the increase of lattice-phonon scattering effect, the transition signal will move to the direction of low energy when temperature elevates.

Key words: spectroscopy; optical property; electric field modulation reflectance spectroscopy; surface photo-voltage spectroscopy; photoluminescence excitation spectroscopy; diluted magnetic semiconductor; Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe; temperature

引言

II-VI族材料 Zn_{1-x-y}Be_yMn_xSe 是在 Zn_{1-y}Be_ySe 中掺杂微量带有磁性的 Mn 元素而形成的一种稀磁性四元半导体^[1]。掺杂 Mn 取代部分 Zn, 由于 Mn²⁺ 内层的电子和能带电子存在大量相互作用, 使该材

料在磁场作用下具有特殊的磁光效应, 从而可应用于自旋光电元件和资料存储器开发上^[2]。硒化锌铍锰 (Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe) 的晶体结构在 Mn 掺杂摩尔分数介于 0~0.35 之间时属于闪锌矿结构, 介于 0.35~0.5 之间时属于乌采矿结构^[3]。本文中利用非接触式电场调制反射^[4-5] (contactless electro-reflectance, CER) 光谱、表面光电压^[6] (surface photovoltage, SPV) 光谱及光激发荧光^[7] (photoluminescence, PL) 光谱等材料技术探讨以高压布里兹曼法制备的 Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe (x 为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) 稀磁半导体材料光学特性与温度特性。

作者简介: 付奎 (1961-), 男, 副教授, 主要从事基础物理学的应用研究。

E-mail: fukui_1961@163.com

收稿日期: 2014-01-14; 收到修改稿日期: 2014-02-25

1 实验

1.1 样品制备

本实验中所用稀磁半导体 $Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe$ (x 分别为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) 样品是利用高压布里兹曼法成长而成。将 Mn_2Se , Be 及 Zn 粉均匀混合后放入石墨坩锅中, 再将石墨坩锅的温度维持在 $1600^{\circ}C$ 约 10h, 并以 $2.4cm/h$ 的速率缓缓移出加热区。整个成长过程中, 氧气压力一直维持在 $13MPa$ 。

1.2 光谱测量

以功率为 150W 的碘钨灯为光源, 光源发出的白光经单色仪分出一束几乎单一波长的单色光, 分光仪输出的单色光经聚焦后以小角度入射到样品表面, 并反射聚焦进光电探测器, 转换为电信号后输入锁相放大器中, 最后在电脑中进行数据处理后绘出 CER 谱线。

以功率为 150W 的石英卤素灯为光源, 由光源发出的白光由单色仪分出单一波长的单色光, 经斩波器周期性打在样品上, 所选频率为 200Hz, 利用光束分离器与可变式光衰减器将探测光强固定于约 $10^{-4}W/cm^2$ 。利用管理信息系统 (management information system, MIS) 方法由铜网取出 SPV 信号, 并由锁相放大器取出与斩波器相同频率的信号, 将信号强度输入电脑, 经数据处理运算后绘出 SPV 谱线。

以紫色氮镉激光器 (波长为 325nm) 为激发源, 激光入射至样品后其表面收集激发出的样品荧光, 用滤波片将光导入光谱仪, 最后在电脑中分析 PL 光谱。

2 结果与讨论

2.1 光学特性分析

图 1a 表示的是 $Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe$ 样品在 15K 时的无接点电场调制反射光谱谱线, $\Delta R/R$ 表示反射率变化量与反射率的比值, 其中实线为实验结果, 空心圆圈为洛伦兹线型拟合结果。由该图可以看出, Mn 掺杂摩尔分数 x 为 0.05 与 0.10 时对应的 CER 谱线中存在两个信号, 分别为基态 $E_0^{n=1}$ 与激发态 $E_0^{n=2}$ 。 Mn 掺杂量 x 为 0.15 与 0.20 时对应的 CER 谱线中则只有基态 $E_0^{n=1}$ 存在。4 种 Mn 掺杂量样品的基态能量 $E_0^{n=1}$ 分别为 2.886eV, 2.884eV, 2.896eV 及 2.905eV, 由此可知, 除 $x =$

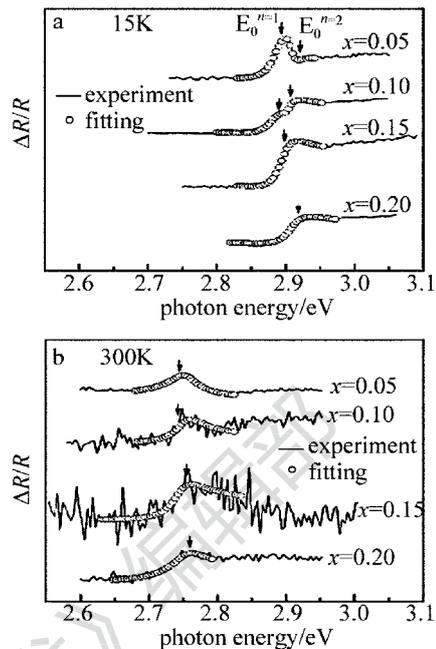


Fig. 1 CER spectra of $Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe$ at 15K and 300K

0.10 的样品外, CER 光谱中其它 3 种样品的能隙随 Mn 掺杂量的增加而蓝移。图 1b 中给出了样品在 300K 时的 CER 谱线, 与 15K 时的谱线所观察到的趋势相同, 即除 $x = 0.10$ 的样品外, 其它 3 种样品的能隙随 Mn 掺杂摩尔分数的增加而蓝移。

图 2 表示的是 $Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe$ 样品在 15K 时的光激发荧光光谱谱线。由该图可以发现, PL 光谱中存在 3 种发光跃迁信号, 按能量由高到低依次为能带边际激子 (X) 发光信号、施体-受体对 (donor-acceptor pair, DAP) 发光跃迁信号以及 Mn^{2+} 在阳离子晶格中从 ${}^4T_1({}^4G)$ 至 ${}^6A_1({}^6S)$ 的发光信号, 这是由于 Mn^{2+} 的 $3d^5$ 晶格场产生基态 6S (轨道角动量 $L = 0$) $\rightarrow {}^6A_1$ 和激发态 ${}^4G(L = 4) \rightarrow {}^4A_1 + {}^4E + {}^4T_1 + {}^4T_2$ 分裂所致。4 种 Mn 掺杂量样品的能带边际激子信号强度分别为 2.875eV, 2.872eV, 2.884eV 及 2.895eV, 这一结果与 CER 光谱所呈现的趋势相一致, 即 $x = 0.10$ 的样品外, PL 光谱的能带边际激子信号会随锰掺杂量的增加而蓝移, 其信号展宽随之大; 这是由于 Mn 掺杂量的增加增强了合金散射效应所致, 但同时也降低了样品品质。此外, PL 跃迁信号和 CER 跃迁信号不完全相同, PL 信号均略低于 CER 信号, 其原因是 PL 光谱仅以信号峰值定义位置且为发射机制, 而 CER 光谱则是吸收机制, 属于两种完全不同机制。由于表面光电压 (SPV) 光谱在低温下并不易获取, 故在 100K 下进行测量。

图 3 是 $Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe$ 样品在 100K 时的

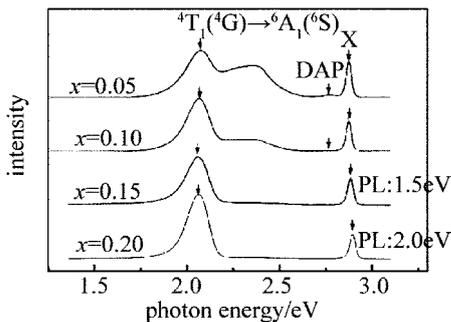


Fig. 2 PL spectrum of Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe at 15K

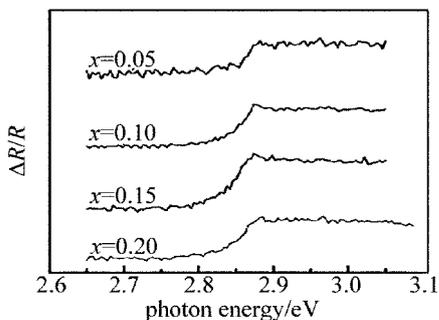


Fig. 3 SPV spectrum of Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe at 100K

SPV 光谱谱线, 所得能隙分别为 2.854eV, 2.848eV, 2.857eV 及 2.865eV, 其趋势与 PL 光谱和 CER 光谱一样, 即除 $x = 0.10$ 的样品外, 能隙随 Mn 掺杂摩尔分数的增加而增大。

以上 3 种测量均可准确得到 Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe 样品的能隙, 当 Mn 掺杂摩尔分数 $x = 0.10$ 时其能隙存在微弱的红移, 其主要原因是在价带和导带中的电子与 Mn 元素中的 d 层电子彼此交换的相互作用产生一个微量位移, 这也表明材料的磁容率、能隙和 Mn 的变化量之间存在一定的关联性。

2.2 温度特性分析

图 4 是不同测量方法所得 Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe 样品跃迁能量与温度的关系, 其中圆圈、三角和菱形分别为 CER, SPV 和 PL 的测量结果。跃迁信号与温度的关系可利用 VARSHNI 等人提出的半导体材料能隙与温度的半经验公式^[8]进行拟合, 即:

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)} \quad (1)$$

式中, $E(T)$ 为温度为 T 时各信号的跃迁能量, $E(0)$ 为温度为 0K 时的跃迁能量, α 为电子与晶格之间的相关系数, β 是与德拜温度有关的 Varshni 系数^[9]。另外, 利用 Bose-Einstein 占据因子的理论模型^[10]拟合实验结果, 即:

$$E(T) = E(0) - \frac{2\alpha_j}{(e^{\theta_j/T} - 1)} \quad (2)$$

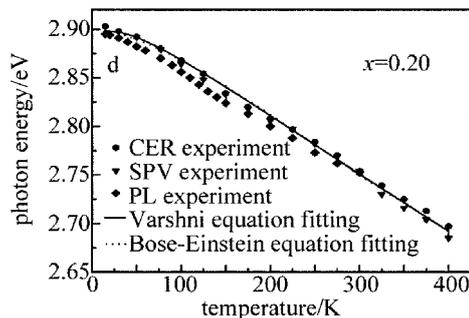
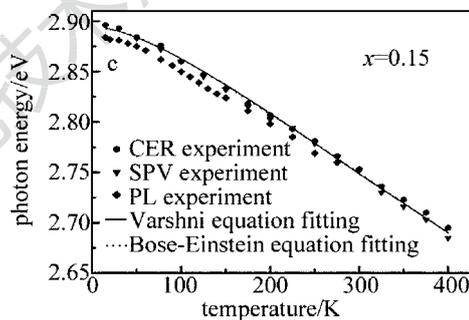
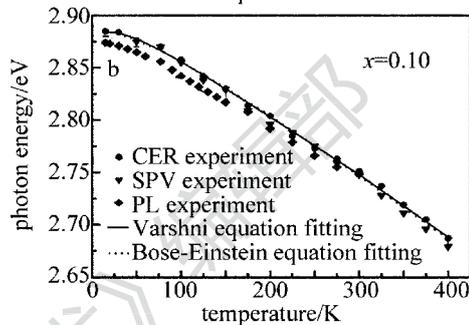
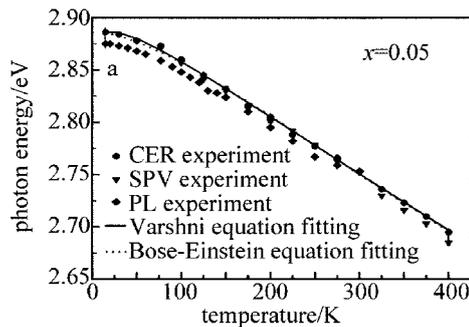


Fig. 4 Relationship between temperature and transition energy of Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe

式中, a_j 为电子-平均声子相互作用强度, θ_j 为平均声子温度, j 为跃迁级次。从不同 Mn 掺杂量样品的 CER 变温光谱可发现温度升高时能隙逐渐往低能量方向移动, 这是由于晶格声子散射效应增加所致。此外, $x = 0.05$ 与 $x = 0.10$ 时样品 CER 谱线在低温下呈现激态, 温度逐渐上升后就无法观察到; 其原因是温度上升后谱线变宽, 使系统不易被检测。根据 SPV 变温谱线所得样品的能隙也随温度升高而往低能量方向移动。PL 变温光谱也是如此, 温度升高后

激子信号逐渐向低能量方向移动。

图 5 中给出的是 $Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe$ 样品的 PL 光谱能量跃迁信号的展宽系数 $\Gamma_j(T)$ 与温度之间的关系。直接能隙半导体的展宽参量 $\Gamma_j(T)$ 可表示为^[11]:

$$\Gamma_j(T) = \Gamma_j(0) + \gamma_{AC}T + \frac{\Gamma_{LO}}{(e^{\theta_{LO}/T} - 1)} \quad (3)$$

式中, $\Gamma_j(T)$ 表示温度为 T 时由电子-电子相互作用、杂质、错排及合金散射等因素所贡献的半峰全

宽; $\Gamma_j(0)$ 为本质效应, 表示温度为 0K 时由电子-电子相互作用、杂质、错排及合金散射等因素所贡献的半峰全宽; $\gamma_{AC}T$ 为电子-音声子相互作用所产生的生命周期展宽, γ_{AC} 则为声子耦合常数; 第 3 项为电子-纵向光声子相互作用的贡献; Γ_{LO} 是电子-纵向光声子耦合强度; θ_{LO} 是纵向光声子的温度。由图 5 可以看出, 展宽参量随着温度升高而逐渐增大, 这是由于高温时晶格声子散射效应严重所导致。当温度大于 200K 后, 跃迁能量呈线性增加趋势; 用直线方程拟合 200K ~ 400K 范围内的实验数据, 可以发现样品的 $-2a_B/\theta_B$ (a_B 为电子-声子相互作用能, θ_B 为声子的温度) 与 $E(T)-T$ 斜率相当接近, 拟合所得 4 种样品的 $-2a_B/\theta_B$ 值分别为 -0.55meV/K , -0.569meV/K , 0.592meV/K , -0.615meV/K , 而其 $E(T)-T$ 斜率分别为 -0.53meV/K , -0.54meV/K , -0.565meV/K , -0.577meV/K 。

3 结 论

本文中使用了非接触电场调制反射光谱 (CER)、表面光电压光谱 (SPV) 与光激发荧光光谱 (PL) 研究不同 Mn 掺杂量的 $Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe$ 样品的光学特性与温度特性。研究发现, 除 $x = 0.10$ 的样品外, 其它样品的能隙会随 Mn 掺杂量的增加而增大, 这种现象在三元半导体 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 中也存在, 其主要原因是价带和导电中的电子和 Mn 元素中的 d 层电子彼此交换的相互作用造成一个微小位移所致, 同时表明材料的磁容率和能隙与 Mn 的变化量之间存在一定的关联性。由调制光谱在 15K ~ 400K 温度范围内的测量结果可以看出, 该稀磁半导体与一般半导体特性相同, 即温度升高时跃迁信号会向低能量方向移动, 且线形会随着温度升高而展宽。利用 Varshni 方程和 Bose-Einstein 方程拟合分析了跃迁能量与温度的关系, 所得 4 种样品的 $-2a_B/\theta_B$ 值分别为 -0.55meV/K , -0.569meV/K , -0.592meV/K 及 -0.615meV/K ; 而 4 种样品的 $E(T)-T$ 斜率分别为 -0.53meV/K , -0.54meV/K , -0.565meV/K 及 -0.577meV/K , 两者相当接近。

参 考 文 献

- [1] ZAKRZEWSKI J, FIRSZT F, LEGOWSKI S, et al. Piezoelectric and pyroelectric study of $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ mixed crystals [J]. Review of Scientific Instruments, 2003, 74(1): 566-568.
- [2] ZAKRZEWSKI J, MALIŃSKI M, STRZALKOWSKI K, et al. Study of $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ mixed crystals by photothermal method [J]. The European Physical Journal Special Topics, 2008, 153

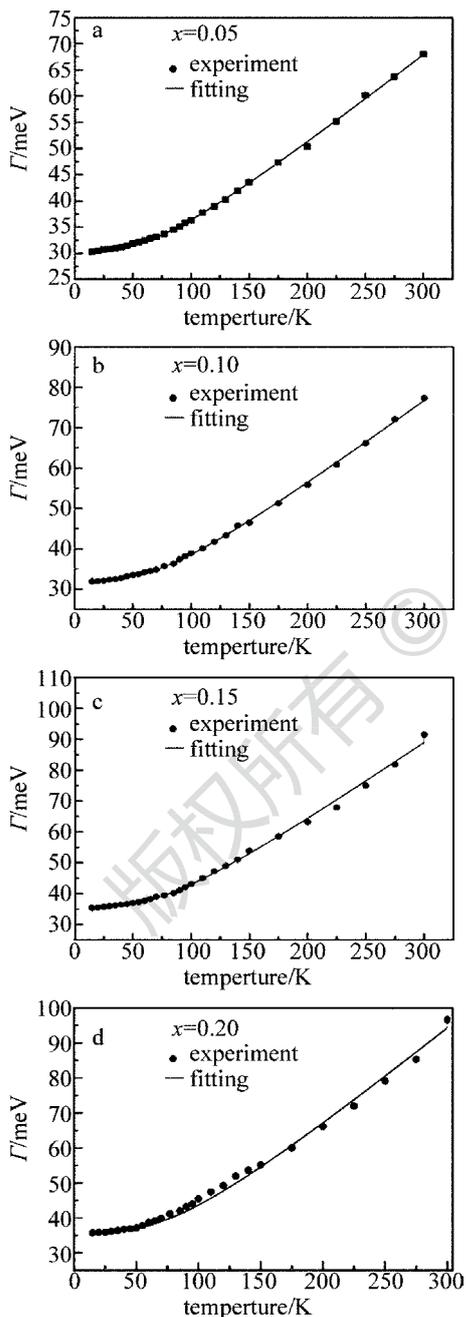


Fig. 5 Relationship between temperature and broadening coefficient of PL spectrum of $Zn_{0.95-x}Be_{0.05}Mn_xSe$

- (1): 267-270.
- [3] MALI ŃSKI M, STRZALKOWSKI K, ZAKRZEWSKI J. Numerical analysis of piezoelectric spectra of Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe mixed crystals [J]. International Journal of Thermophysics, 2007, 28(1): 299-316.
- [4] KOMKOV O S, DOKICHEV R V, KUDRIN A V, *et al.* Photoreflectance of GaAs structures with a Mn δ -doped layer[J]. Technical Physics Letters, 2013, 39(11): 1008-1011.
- [5] JO H J, JEON D H, KO B S, *et al.* Electroreflectance study of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin film solar cells[J]. Current Applied Physics, 2014, 14(3): 318-321.
- [6] CHEN L P, XIE T F, WANG D J, *et al.* Surface photovoltage phase spectroscopy study of the photo-induced charge carrier properties of TiO₂ nanotube arrays[J]. Science China Chemistry, 2012, 55(2): 229-234.
- [7] ZHANG Y, CHENG Y, YAN Y T, *et al.* Study on characteristics of fluorescent spectra of several kinds of heated common edible oil [J]. Laser Technology, 2013, 37(1): 109-113(in Chinese).
- [8] YE Zh Ch, SHU Y Ch, CAO X, *et al.* Strain effect on temperature dependent photoluminescence from In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum wells[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2011, 32(2): 164-168(in Chinese).
- [9] LI B Q, ZHENG T C, XIA Z H. Temperature characteristics of the forward voltage of GaN based blue light emitting diodes[J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(10): 7189-7193(in Chinese).
- [10] XIE Y D. Soliton excitation with high-order nonlinearity of spinor Bose-Einstein condensate in an optical lattice [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(21): 57-63(in Chinese).
- [11] ZHENG Sh W, FAN G H, LI Sh T, *et al.* Energy band properties and phase stability of Be_{1-x}Mg_xO alloy[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(23): 395-403(in Chinese).