

窄禁带半导体 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 的带间磁光 光谱及其能带参数的研究*

甘 舒 陈辰嘉 王维卿

(北京大学物理系) (华北光电技术研究所)

1987年2月13日收到

用选支连续 CO_2 激光器为光源, 首次对 $x = 0.2$ 组分的 n 型 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 单晶进行了法拉第构象下圆偏振光的磁光反射光谱的测量。样品温度在 10—50K 范围内, 磁光反射谱的振荡峰值对应 L^1 价带到 L^1' 导带朗道能级间的跃迁。

采用 $k \cdot p$ 微扰理论模型, 用上述峰位, 经过拟合计算得到了该模型下此 x 值处能带边有效质量、 ϵ 因子、各向异性因子、能隙等参数。结果发现, 远带对有效质量贡献较大, 特别是对纵向有效质量的贡献可达到 30%, 并带来一定程度的导带、价带不对称。相比之下, 远带对 ϵ 因子则影响很小。 $x = 0.2$ 时各向异性因子为 10 的量级, 并随能隙而变化, 远带作用使它有所降低。

主题词: 窄禁带半导体 磁光效应 带间跃迁 能带参数 $k \cdot p$ 理论

一、引言

三元直接窄禁带半导体 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 长期以来之所以为人们所重视, 主要原因在于其禁带宽度随 x 值在红外波段范围线性变化, 在制造可控波长的红外接收器和红外激光发射器方面有着很强的应用背景。它的强各向异性等物理性质也一直是感兴趣的研究对象。但尽管如此, 和 $PbTe$ 等二元系 IV-VI 族化合物相比, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 的能带特性的研究还是远非完善的, 即使对于重要的反映带间跃迁的磁光实验, 从 1969 年 J. Butler^[1] 首次用 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 做成异质结激光器, 在强磁场下观察到了脉冲电流激发出导-价带朗道能级间光辐射, 从而计算出一部分能带参数以来, 仅有 U. Smith 等人^[2] 和 G. Appold 等人^[3] 分别用恒定磁场扫描波长的方式和 CO 、 CO_2 激光恒定波长扫描磁场的方式测过薄膜样品的透射磁光光谱, 以及 D. M. Gureev 等人^[4] 测了强磁场下光致荧光光谱。除此之外尚未见过其它这方面的实验报道。况且, 这些工作大多采用的是各不相同的简单的能带理论模型, 得到的能带参数彼此之间很难进行比较。只有 Appold 是基于较为成熟的 $k \cdot p$ 微扰两能带理论进行参数拟合, 但他的样品也只限于 x 值在 0.16 以下的范围。所以, 从磁光实验角度探讨能带结构的数据是很不充分的, 有必要进行进一步的研究。

* 中国科学院科学基金和第三世界科学院研究资助的课题

我们首次进行了块状样品的磁反射谱测量，采用与 Appold 相似的 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 微扰理论，用一级微扰处理磁场偏离〈111〉方向时的哈密顿量，得到能用于参数拟合的能级解析表达式。再从测得的振荡曲线定出代表各带间跃迁的位置，利用这一能量关系进行和能隙、有效质量、 g 因子有关的能带参数的拟合。

二、基本原理

现在通常采用的理论是由早期 D. Mitchell 和 R. Wallis 的工作^[1]发展而来的 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 微扰理论。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的对称性可用 D_{3d} 点群描述。最低导带 L_3^e 和最高价带 L_1^e 的能带极值点位于〈111〉方向的 L 点，具有 Kramers 双重简并。以这两个能带之间的相互作用为主，得到 4×4 哈密顿量^[6,7]。其它能带距带边较远，它们对哈密顿量的贡献在对角线上的二阶微扰矩阵之中用参数表示出来。因为与〈111〉垂直的平面上各向同性，所以用 t 表示该平面上任一方向，称之为横向；用 l 表示〈111〉方向，称之为纵向。定义参数 p_t 、 p_l 表示两带作用的 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 微扰动量矩阵元。对于我们选取的基函数，利用波矢 \mathbf{k} 的上升，下降算符的性质，可以精确解出磁场处于〈111〉方向时哈密顿量本征值的参数表示式。

对于磁场方向与〈111〉方向成某一角度 γ 的情况，我们采取微扰近似的方法^[8]来处理：将所有的两带作用部分视为零级部分，得到零级能量 $E_0^\pm(n, s)$ ，其中 n, s 分别为表示朗道能级序和自旋态的量子数。+、-分别代表价、导带的态。所有包括远带作用的部分视为一阶微扰，得到能量修正值 $\Delta E^\pm(n, s)$ ，朗道能级能量表为：

$$E^\pm(n, s) = E_0^\pm(n, s) + \Delta E^\pm(n, s). \quad (1)$$

这一理论体系共定义了十一个能带参数：能隙宽度 E_g ，两带作用矩阵元 p_t 、 p_l ，远带对有效质量的贡献 $m_{t,l}^\pm$ ，以及远带对 g 因子的贡献 $g_{t,l}^\pm$ 。表 1 表示能带边总有效质量、总 g 因子和各参数的关系。各上标 c 、 v 分别表示导、价带， m_0 为自由电子质量。

表 1 带边能带参数关系^[6]

有效质量	两带部分	远带部分	g 因子	两带部分	远带部分
$\frac{m_0}{m_t^c}$	$\frac{2p_t^2}{E_g m_0} + \frac{m_0}{m_t^c}$		$ g_t^c = \frac{4p_t p_l}{E_g m_0} + g_t^-$		
$\frac{m_0}{m_l^c}$	$\frac{2p_l^2}{E_g m_0} + \frac{m_0}{m_l^c}$		$ g_l^c = \frac{4p_t^2}{E_g m_0} + g_l^-$		
$\frac{m_0}{m_t^v}$	$\frac{2p_t^2}{E_g m_0} + \frac{m_0}{m_t^v}$		$ g_t^v = \frac{4p_t p_l}{E_g m_0} + g_t^+$		
$\frac{m_0}{m_l^v}$	$\frac{2p_l^2}{E_g m_0} + \frac{m_0}{m_l^v}$		$ g_l^v = \frac{4p_l^2}{E_g m_0} + g_l^+$		

(1) 式即所要拟合的能带参数表示的朗道能级解析式。具体表示为：

$$E_0^\pm(n, s) = \mp [E_g^2/4 + E_g(n + 1/2 + 1/2s)\hbar\omega]^{1/2}. \quad (2)$$

其中， $\omega = 2eB/m_0^2 c p_t (p_t^2 \sin^2 \gamma + p_l^2 \cos^2 \gamma)^{1/2}/E_g$. (3)

$$E^\pm(n, s) = E_0^\pm(n, s) \mp 1/2 [1 \mp E_\epsilon / 2E_0^\pm(n, s)] [(n + 1/2)\hbar\omega^\pm \\ + 1/2 sg^\pm \mu_B B] \pm 1/2 [1 \pm E_\epsilon / 2E_0^\pm(n, s)] \\ \times [(n + s + 1/2)\hbar\omega^\mp - 1/2 sg^\mp \mu_B B]. \quad (4)$$

其中,

$$g^\pm = (p_e g_i^\pm \sin^2 \gamma + p_i g_i^\pm \cos^2 \gamma) / (p_i^\pm \sin^2 \gamma + p_i^\pm \cos^2 \gamma)^{1/2}. \quad (5)$$

$$\omega^\pm = [1/2(p_i^\pm \omega_i^\pm + p_i^\pm \omega_i^\pm) \sin^2 \gamma + p_i^\pm \omega_i^\pm \cos^2 \gamma] / [\omega_i^\pm p_i^\pm (\omega_i^\pm \sin^2 \gamma + \omega_i^\pm \cos^2 \gamma)^{1/2}]. \quad (6)$$

$$\omega_i^\pm = eB/m_i^\pm C, \quad \omega_i^\pm = eB/(m_i^\pm m_i^\pm)^{1/2} C. \quad (7)$$

公式中 e 为自由电子电荷, B 为磁感应强度大小, c 为光速, μ_B 为玻尔磁子。 $s = 1, -1$; $n = 0, 1, 2, 3 \dots$

具体计算并比较了微扰近似解(4)式在 $\gamma = 0$ 的解和 B 于 $\langle 111 \rangle$ 方向时的精确解, 二者的偏差在 1% 以内。考虑到(4)式的普遍性, 这一计算方法是可行的。按照 W. Zawadzki 等人的计算^[9], 价带-导带朗道能级间较易观察到的单光子跃迁的选择定则, 对 σ_\pm 圆偏振光分别为 $\Delta n = 0$, $\Delta s = \pm 2$ 。 B 于 $\langle 100 \rangle$ 方向时几个最低序能级之间跃迁能量随磁场的变化如图 1 所示。以 $h\nu$ 能量的光子入射, 扫描磁场时, 随着图 1 中直线相交于各条曲线, 被测信号就会表现出振荡的特点。

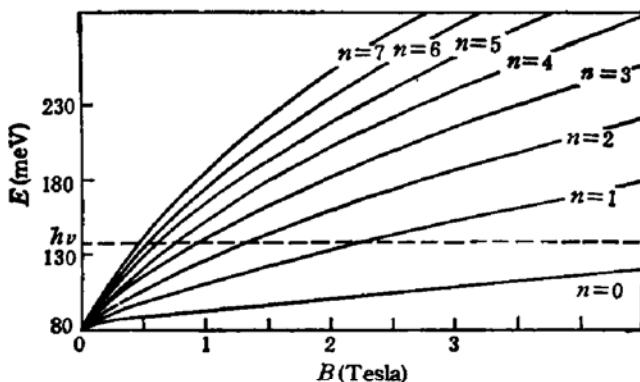


图 1 跃迁能量和磁场的关系, $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, $E_\epsilon = 83$ meV, σ_\pm
[用表 2 的参数根据(4)式进行的理论计算]

三、样品和实验装置

样品为华北光电技术研究所生长的 $\langle 100 \rangle$ 方向块状单晶, 大小约 $5 \times 5 \times 1$ mm³, 经过适当的退火处理, 使其由 p 型变为 n 型。由 χ 光定晶格常数法测得 χ 值为 0.2。经过磨平, 抛光, 化学腐蚀, 清洗等处理过程, 便得到可以进行光学实验的样品。对样品进行了低温霍耳效应的测量。结果表明, 退火后的样品在液氮温度下载流子浓度约为 $n = 8 \times 10^{16}$ cm⁻³, 低场下迁移率约为 $\mu = 7 \times 10^4$ cm²/Vs。还进行了室温下从紫外到远红外波段常规反射光谱的测量, 观察到了多种带间跃迁和元激发的光谱。

用以激发单光子带间跃迁的单色光由自制的输出连续、波长小范围内可调谐的 CO₂ 激光器产生。强磁场由英国 Oxford 公司生产的光学实验用亥姆霍兹型超导磁体实现。实

验装置由图 2 所示。采用了双光路技术来扣除本底噪音和漂移， $1/4$ 波法将激光器输出的线偏振光变为圆偏振，探测器为 HRD-1c 型红外热电探测器。整个光路的背景涨落噪音可控制在 1% 以下。

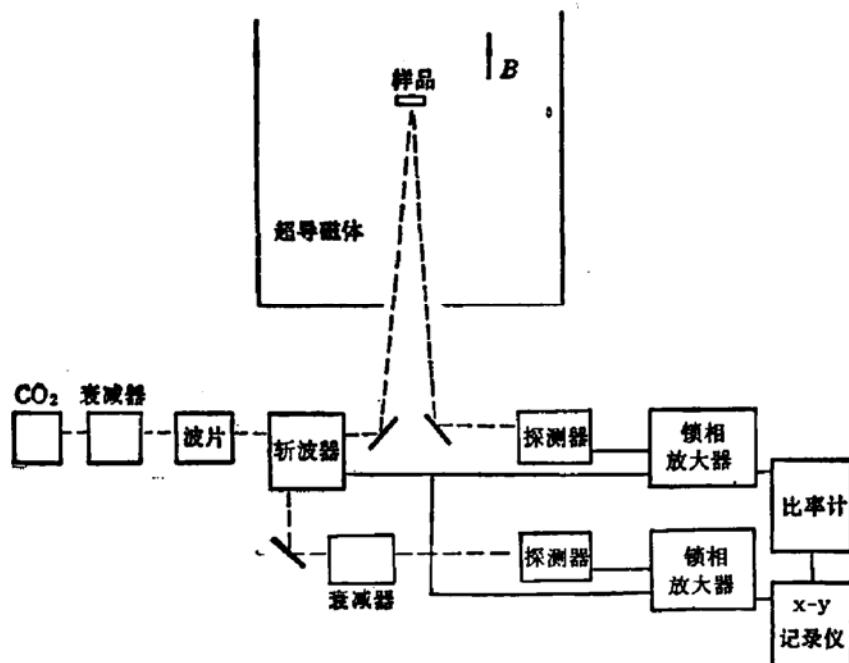


图 2 实验装置方框图

四、实验结果及讨论

对 $x = 0.2$ 的样品在 10—50K 之间几个不同温度下测量了 $\lambda = 10.62 \mu\text{m}, 10.50 \mu\text{m}, 10.26 \mu\text{m}$ 的几条不同波长激光线下法拉第构象下 σ_+ 和 σ_- 圆偏振的磁光反射光谱。磁场位于 $\langle 100 \rangle$ 方向，从零至 4 Tesla 扫描。图 3 为一条典型的扫描曲线。

箭头指示对应的朗道能级序 n 对应于某一能级序 n 的导、价带朗道能级之间的跃迁位置。可以观察到的最高序跃迁为 $n = 7$ ，更高序的峰因相距太近而不可分辨。最低序 $n = 0$ 之间的跃迁有些因峰太宽而不易判断峰位。观测到的较多是 $n = 1$ 到 4 的带间跃迁峰。从实验得到的峰位 $E(n, B)$ 和前述 $k \cdot p$ 理论结果(4)式，用最小二乘法拟合，便得到这十一个参数值。

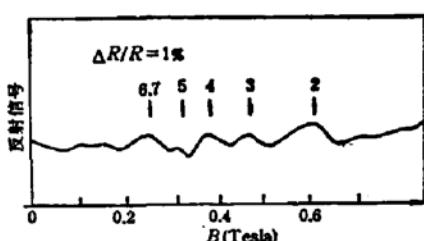


图 3 $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ 磁反射谱
箭头指示对应的朗道能级序 n
 $x = 0.2 \lambda = 10.26 \mu\text{m}, T = 40\text{K}, \sigma_+$

各参数只有 E_s 明显依赖于温度，在本实验温度变化范围内 E_s 分布在 80—100 meV 之间，得出的各参数(除 E_s 外)见表 2。表 3 为几个 E_s 值下(不同温度下)测量到的能带特性参数值(由表 1 关系算出)。其中 K_0 为仅考虑两带相互作用时的各向异性因子， K^e 和 K^v 分别为计及远带作用时导带和价带的各向异性因子。

从表 2 可以看到，代表远带贡献的八个参数误差范围较大，尤其以表示远带对 g 因子

表 2 能带参数

$\frac{2p_t^z}{m_0}$ (meV) 5928.8±1.3	$\frac{m_0}{m_t^+}$ 9.83±0.12	g_t^+ -0.80±0.62
$\frac{2p_t^z}{m_0}$ (meV) 509.23±0.02	$\frac{m_0}{m_t^-}$ 14.09±0.04	g_t^- -0.98±0.79
	$\frac{m_0}{m_t^+}$ 1.31±0.06	g_t^+ -1.04±0.46
	$\frac{m_0}{m_t^-}$ 2.41±0.05	g_t^- -2.76±0.45

表 3 几条典型实验曲线的能带参数

E_g (meV)	79.59±0.01	90.09±0.01	98.80±0.01
$\frac{m_t^e}{m_0}$	0.01129±0.00001	0.01252±0.00001	0.01354±0.00002
$\frac{m_t^v}{m_0}$	0.01186±0.00002	0.01321±0.00002	0.01432±0.00003
$\frac{m_t^e}{m_0}$	0.1130±0.0006	0.1242±0.0012	0.1322±0.0026
$\frac{m_t^v}{m_0}$	0.1302±0.0015	0.1435±0.0021	0.1549±0.0041
$ g_t^e $	42.96±1.4	37.89±1.0	33.92±1.3
$ g_t^v $	42.66±1.4	37.48±1.0	36.62±1.0
$ g_t^e $	146.80±0.8	129.14±0.6	116.78±0.7
$ g_t^v $	147.80±0.8	130.39±0.8	118.88±0.8
$K_e = p_t^e/p_t^v$	11.64	11.66	11.61
$K^e = m_t^e/m_t^v$	10.01	9.92	9.76
$K^v = m_t^v/m_t^e$	11.00	10.86	10.82

贡献的四个参数为甚。这是由于两带作用在能级位置的贡献上占主要地位。尤其是 g 因子，其远带贡献部分对能级位置的影响是很微弱的。有效质量的远带贡献则要大得多。所以从能级位置拟合 m_t^{\pm} 比拟合 g_t^{\pm} 来得精确，但这精确性又远不如对两带参数 p_t^e 和 p_t^v 的确定。

远带的影响在有效质量和 g 因子中所占的比重和能隙大小有关(参考表 1)。在我们实验条件范围内，对纵向有效质量，这一比重约为 17—31%，对横向有效质量约为 12—19%。而对 g 因子，远带贡献相对来说很小，仅占 1—2%。另一方面，按照前面的理论，不考虑远带作用时， $E^{\pm}(n, 1)$ 和 $E^{\pm}(n+1, -1)$ 是简并的，导带和价带彼此镜像对称。远带作用的结果首先是破坏了这种简并，另外，它使导带和价带不再镜像对称。表 3

显示出,纵向和横向价带的有效质量比纵、横向导带有效质量分别大了 15% 和 5% 左右,但是所带来的导、价带 g 因子的偏离仅在 1% 量级。

对于 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 的有效质量,从图 4 可以看到,我们拟合的参数和 Appold 等人的磁透射谱实验结果^[3]得到的有效质量随能隙变化的曲线基本能够平滑相连。因为两实验的磁场方向不同,这里已根据惯用的公式统一到 $\langle 100 \rangle$ 方向。而其它人的类似工作,由于采用的理论模型大都比较粗糙,所得到的有效质量定义与我们的理论不同,所得结果也各不相同,故无法进行比较。对于 g 因子,由于两带作用占据更突出的地位,各种实验得到的结果彼此还比较符合,图 5 显示出了不同 E_g 下 g 因子的实验结果。

从表 3 中还可看到, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 的有效质量具有比 g 因子更强烈的各向异性。对比 PbS , $PbSe$ 等其它 Pb 盐, $PbTe$ 因自旋-轨道相互作用造成的最低导带具有不同的对称性 (L_3^e , 而不是 L_2^e), 导致各向异性提高了近一个量级, 约等于 10。当一部分 Pb 被 Sn 取代形成 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 时, 由于两种原子外层电子波函数的差异使得两带作用矩阵元进一步变化。结合 Appold 和我们的数据可以看出, 当 x 从零增加到 0.2 时, 表 3 中表示两带作用下的各向异性因子 K_0 从 10.25 到 11.6 近似线性地增加。在计入远带影响之后,

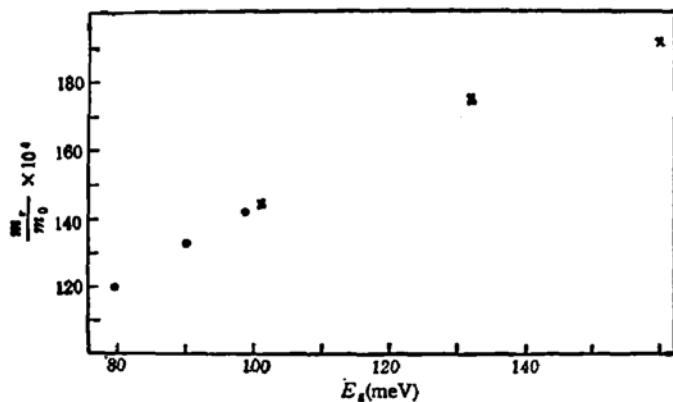


图 4 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ $\langle 100 \rangle$ 方向约化有效质量随 E_g 变化的实验结果
● 本实验 × Appold^[3]

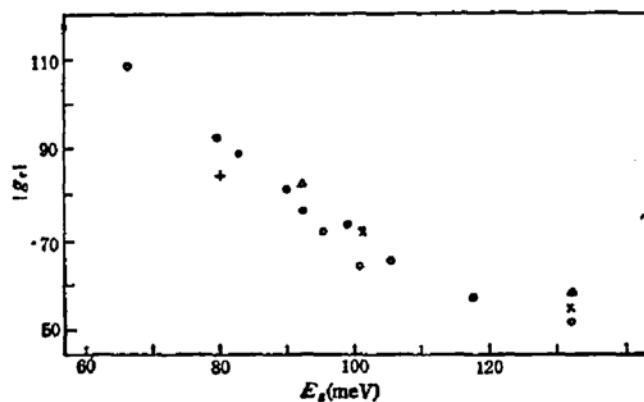


图 5 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ $\langle 100 \rangle$ 方向约化 g 因子随 E_g 变化的实验结果
● 本实验 × Appold^[3] ○ Gureev^[4] △ Smith^[5] + Butler^[6]

观察表 3 中的 K^x 、 K^y ，发现远带使价带和导带的各向异性分别降低了约 5% 和 15%。图 6 为按照表 2 和表 1 的参数画出的 L 点导带边距费米面很近处的等能面椭球。两条曲线分别对应 $B = 0$ 情况下考虑远带贡献前后的两种散射关系。除去强烈的各向异性外，可以看到远带作用使等能面形状发生了显著变化。

综上所述，通过对 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 磁光反射谱的观测，拟合计算出了能隙 E_g ，有效质量 m_{11}^{xx} 、 g 因子 $|g_{11}^{xx}|$ 、以及大小为 10 左右，随 E_g 变化的各向异性因子 K 等参数。理论和实验结果显示出较好的符合。同时得到了远带对有效质量、 g 因子和各向异性因子贡献的大小。远带作用破坏了导带和价带的镜像对称，使各向异性降低，它对有效质量的贡献比对 g 因子的贡献大得多，在同一能带中对纵向有效质量的影响大于横向。具体定量的理论分析有待于对波函数和矩阵元的具体计算以及进一步的实验。

王威礼等同志在实验中协助进行了大量工作，本文作者对此表示衷心的感谢。另外，作者还感谢甘子钊教授和联邦德国 Köln 大学的 G. Nimtz 教授对本工作给予的关心及其有益的讨论。

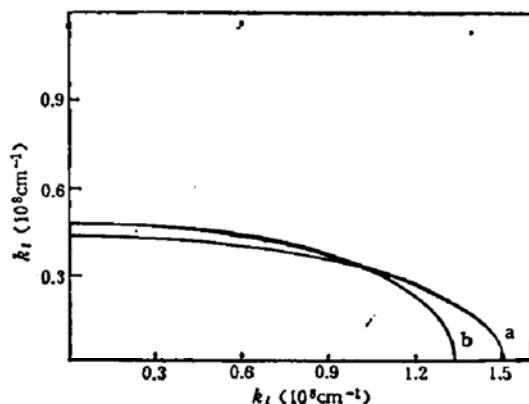


图 6 费米面附近的 L 点导带等能面 k_x 、 k_z 分别表示
横、纵向倒格矢坐标
a 两带作用 b 考虑远带作用

参 考 文 献

- [1] J. F. Butler, *Solid State Commun.*, 7, 909 (1969).
- [2] U. Smith, R. Aggarwal, T. F. Tao and B. Lax, *J. Nonmetals*, 1, 311 (1973).
- [3] G. Appold, R. Grisar, G. Bauer, H. Burkhard, E. Ebert, H. Pascher and H. G. Häfele, Proc. 14th. Int. Conf. Phys. Semicond., 1101, B L. H. Wilson, (1979).
- [4] D. M. Gureev, I. Zasavitsky, B. Matsonashvili and A. Shotov, Proc. Int. Conf. Phys. Narrow Gap Semicond., 109, PWN, (1978).
- [5] D. L. Mitchell and R. F. Wallis, *Phys. Rev.*, 151, 581 (1966).
- [6] R. Dornhaus, G. Nimtz and B. Schlicht, *Narrow-Gap Semiconductors*, 47, Springer-Verlag, (1983).
- [7] J. O. Dimmock, Proc. Conf. The Phys. Semimetals and Narrow Gap Semicond., 319, D. L. Carter and R. T. Bate, (1970).
- [8] G. A. Baraff, *Phys. Rev.*, 137, A842 (1965).
- [9] R. Grisar, H. Burkhard, G. Bauer and W. Zawadzki, Proc. Int. Conf. Phys. Narrow Gap Semicond., 115, PWN (1978).

Studies of Interband Magnetoreflection Spectra and Band Parameters in Narrow Gap Semiconductor $Pb_{1-x}Sn_xTe$

Gan Shu, Chen Chenjia

(Department of Physics, Beijing University)

and Wang Weiqing

(North China Research Institute of Electro-Optics)

Abstract

The interband magnetoreflection spectra of n-type $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystals have been studied for the first time for alloy composition $x=0.2$ in temperature range 10—50 K with Faraday configuration which is induced by CW CO₂ laser. The peak positions correspond to transitions from Landau levels in the L_1^* valence band to the L_2^* conduction band.

The peak positions are fit for the transition energies calculated using the model of $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ perturbation theory. The band parameters such as band-edge effective mass, g factor, anisotropy factor and energy gap have been obtained. It is found that the contribution of far-bands to effective mass is considerable, and larger than that to g factor especially for longitudinal effective mass, which would be as large as 30%. The conduction-valence bands symmetry is destroyed and anisotropy factor is decreased, which is about 10 for $x=0.2$ due to far bands interaction.

KEYWORDS Narrow-gap semiconductor, Magneto-optical effect, Interband transition, Band parameter, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ theory