

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 高压吸收光谱

姜 山 沈学础 李齐光 朱浩荣 居广林

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海)

W. Giriat

(Centra de fisica, Caracas, Venezuela)

摘要——采用流体静压力, 在室温和低温下测量了三元混晶半磁半导体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的吸收光谱. 室温下获得了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 光吸收边的一阶和二阶压力系数, 并且在吸收边尾部发现一个大的吸收带尾, 随着组分 x 增加, 压力系数下降, 带尾增强, 同时, 在高压下观察了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的压力相变过程. 在 77 K 下, 高组分混晶 $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ 吸收光谱中出现两个 Mn^{2+} 吸收峰, 测量了它们的压力系数, 并用晶体场理论讨论了实验结果.

关键词——半磁半导体, 光吸收边, 压力效应.

1. 引 言

单伟等人^[1]在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 中发现了随锰含量增加吸收边压力系数从 $8 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$ 变为 $-5 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$ 的反常现象, 这是由于在锰含量超过 50% 后表观吸收边从带间跃迁变为 Mn^{2+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ 吸收跃迁所致, 他们发现 Mn^{2+} 的基态 (6A_1) 和价带有强烈的杂化. 在这之后, S. Ves 等人^[2]又测量了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的压力吸收光谱, 姜山等人^[3,4]也在室温和 77 K 下测量了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Zn}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Se}$ 的压力光谱, 发现了多条 Mn^{2+} 吸收光谱, 获得了在晶场中 Mn^{2+} 的 $3d^5$ 电子压力效应的许多有意义的结果. 从上面的工作可以看到, 由于半磁半导体中含有磁性离子, 这些离子的最外层电子都是不饱和的, 可以在晶场中产生许多能级, 因此在半磁半导体中存在两种跃迁过程, 即带间跃迁和离子能级之间的跃迁. 另外这两种跃迁过程可以互相杂化, 影响半磁半导体的性质, 对于它们的研究有着重要的物理意义和应用前景.

虽然半磁半导体的工作已经做了很多, 但是关于 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的工作还做得很少, 只看到有关光荧光和光吸收的一些初步报道.^[4] 本文采用 DAC 高压装置在室温和低温下测量

了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的压力吸收光谱,观察到 Mn^{2+} 的两条吸收谱线,它们属于 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 和 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1 + {}^4\text{E}$ 跃迁,其压力系数分别为 -2.6 和 -2.0×10^{-11} eV/Pa,用晶体场理论分析和讨论了实验结果。

2. 实 验

采用 0.2 mm 厚的 45°CrNiMoV 合金钢作为封垫,在封垫上开 $\phi 0.4\text{ mm}$ 的小孔,将封垫置于两个金刚石压砧之间,可以获得密闭样品室,金刚石做为压砧和光学窗口.室温下采用 $4:1$ 的甲醇乙醇混合液(体积比),低温下采用正戊烷异戊烷混合液做为传压介质加入样品室,可以对样品进行流体静压力条件下的光学测量。

测量中使用的光源为 200 W 的溴钨灯,它可以在可见和近红外区产生强而均匀的光谱。用 51 W 型 500 mm 单色仪为分光仪器,光电倍增管为探测器,信号经过锁相放大后输入记录仪,整个测量系统用单板机控制.样品需加工成厚度小于 $30\ \mu\text{m}$ 的薄片,并保证两个表面光亮。

3. 结 果

首先在 300 K 和不同压力条件下测量了 $x=0.05, 0.15$ 和 0.3 的 3 种 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 样品的吸收光谱.图1、2分别是 $x=0.05$ 和 $x=0.15$ 样品光吸收边随压力的漂移,可以看出

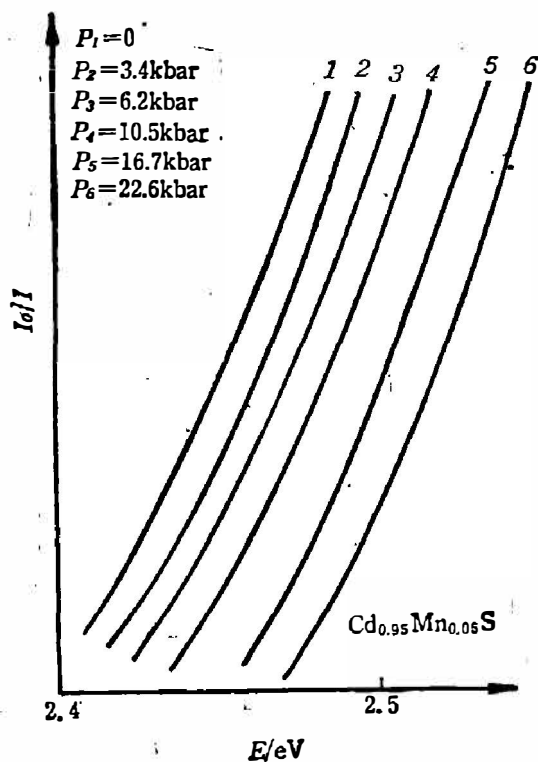


图1 $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{S}$ 光吸收边随压力的漂移(300 K)

Fig. 1 Shift of the absorption edge of $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{S}$ vs pressure at 300 K.

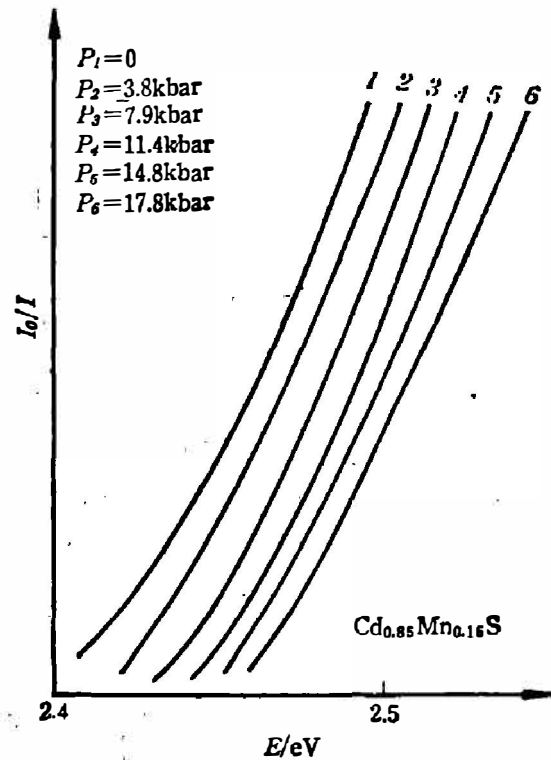


图2 $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{S}$ 光吸收边随压力的漂移(300 K)

Fig. 2 Shift of the absorption edge of $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{S}$ vs pressure at 300 K.

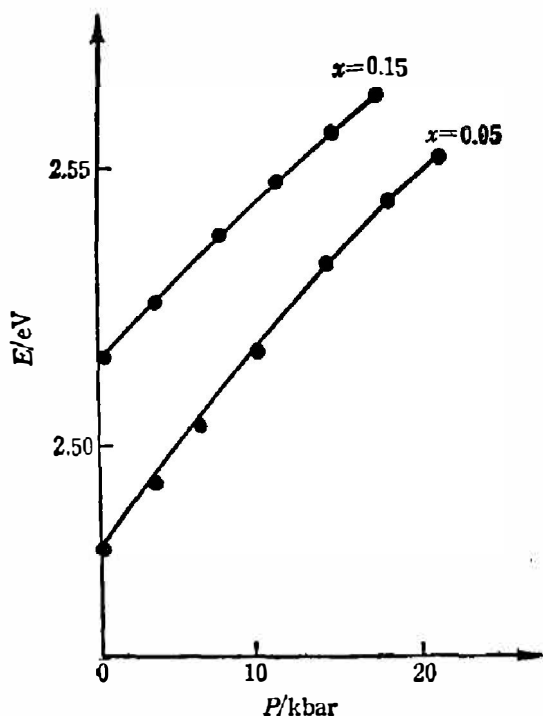


图3 $x=0.05, 0.15$ 的 Cd_{1-x}Mn_xS 能隙随压力的变化(300 K)

Fig. 3 Shift of the energy gap of Cd_{1-x}Mn_xS vs pressure at 300 K with $x=0.05, 0.15$.

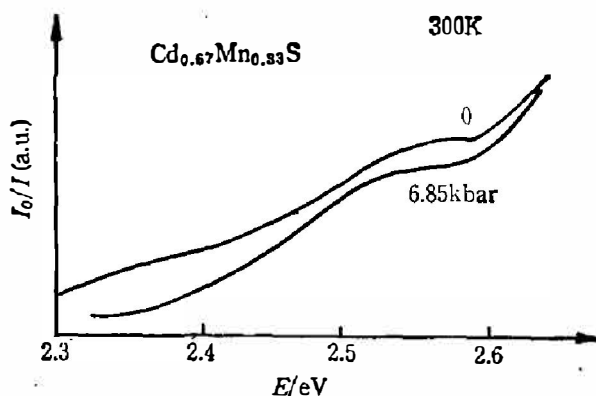


图4 Cd_{0.67}Mn_{0.33}S 吸收光谱(300 K)
Fig. 4 The absorption spectra of Cd_{0.67} Mn_{0.33}S at 300 K.

光吸收边在高压下明显蓝移,与一般半导体的结果一致,但和一般半导体相比, Cd_{1-x}Mn_xS 样品光吸收边较平坦,带尾比较明显.图3给出了 Cd_{1-x}Mn_xS 能隙随压力的变化,可以看到 $x=0.15$ 的样品压力系数明显低于 $x=0.05$ 样品.图4给出 300 K 下 Cd_{0.67}Mn_{0.33}S 吸收光谱,可见吸收曲线非常平坦,带尾吸收很强,已经看不出明显的吸收边,而在带尾吸收中可以看到 Mn²⁺ 离子内吸收跃迁迹象.从表1可以看到 Cd_{1-x}Mn_xS 光吸收边的压力系数随着 x 增加而明显下降,而吸收带尾却随着 x 增加而增强.对于 $x=0.05$ 和 $x=0.15$ 的 Cd_{1-x}Mn_xS 样品,我们在高压下观察到它们的结构相变,从纤锌矿结构变为 NaCl 结构,能隙从 ~ 2.5 eV 变到小于 1 eV,由于能隙在相变后变得太小,超出了我们的测量范围,没能进行进一步的测量.

表1 Cd_{1-x}Mn_xS 的一阶和二阶压力系数

Table 1 The first and the second pressure coefficients of Cd_{1-x}Mn_xS.

样 品	$a(10^{-11}\text{eV}/\text{Pa})$	$b(10^{-13}\text{eV}/\text{Pa})$	$P_t(10^8 \text{ Pa})$
CdS	4.9		
Cd _{0.95} Mn _{0.05} S	3.7	-2.9	23
Cd _{0.85} Mn _{0.15} S	2.7	-0.8	21

为了进一步研究 $x=0.33$ 的 Cd_{1-x}Mn_xS 在 300 K 时光吸收边带尾和 Cd_{1-x}Mn_xS 压力系数随组分 x 增加而迅速下降的物理起源,我们在 77 K 下测量了 $x=0.33$ 样品吸收光谱的压力效应.如图5所示,可以看到 77 K 下光吸收边向高能方向移动,同时在吸收边低能端出现两个明显的吸收峰,它们是 Mn²⁺ 离子的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 和 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E + {}^4A_1$ 跃迁吸收峰,其

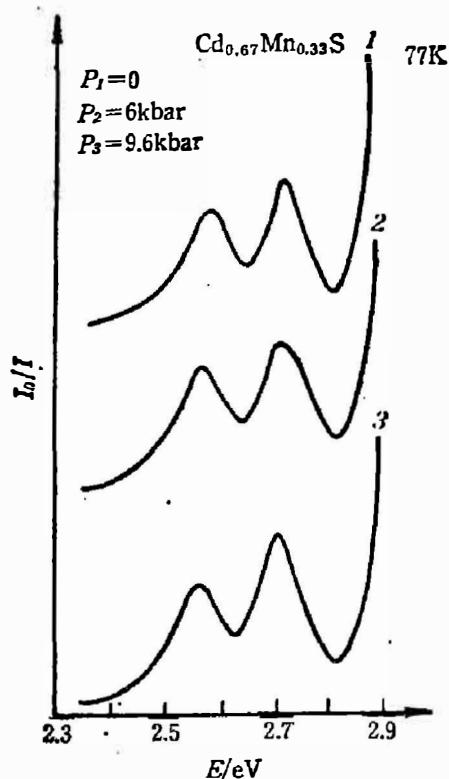


图 5 $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ 吸收光谱 (77 K)

Fig. 5 The absorption spectra of $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ at 77 K

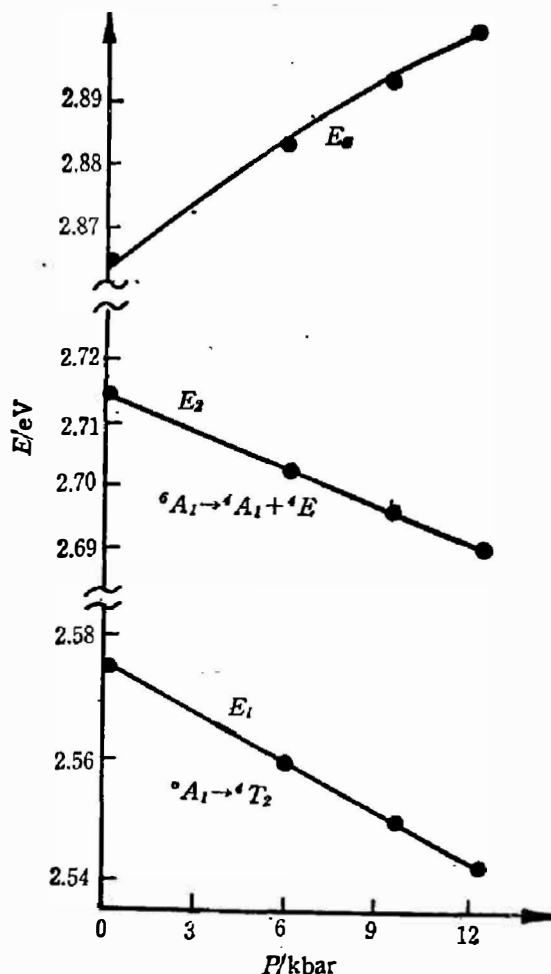


图 6 Mn^{2+} 吸收峰和 $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ 吸收边能量随压力的漂移 (77 K)

Fig. 6 Shifts of the absorption peaks of Mn^{2+} and the energy of the absorption edge of $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ vs pressure at 77 K.

压力系数分别为 -2.6 和 $-2.0 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$, 当压力增加时, 这两个吸收峰向低能方向漂移, 这与光吸收边压力效应不同. 图 6 给出了 Mn^{2+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 和 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E + {}^4A_1$ 跃迁能量随压力的漂移, 同时给出了在 77 K 下 $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ 光吸收边对应能量随压力的漂移.

4. 分析和计算

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 能隙的压力效应可以用经验公式

$$E_g = E_{g_0} + ap + bp^2$$

表示, 其中 a, b 是光吸收边的一阶和二阶压力系数, 可以根据实验结果用最小二乘法拟合得出, 结果列于表 1. 表 1 还列出了 $x=0.15$ 和 $x=0.05$ 样品的相变压力. 另外, 我们还用化学键介电函数理论根据 Camphausen 等人的结果^[5]

$$\begin{aligned} \frac{dE_g}{dp} = & [1 + (c/E_{n,g})]^{1/2} [dE_{n,g}/dp - d(D_{AV} - 1) \Delta E_g / dp] \\ & + E_g / [1 + (E_{n,g}/c)^2] \cdot \left[\frac{1}{c} \frac{dc}{dp} - \frac{1}{E_{n,g}} \frac{dE_{n,g}}{dp} \right], \end{aligned}$$

计算了 CdS 的一阶压力系数, 结果也列于表 1.

Cd_{1-x}Mn_xS 的吸收带尾可以归诸于 Mn²⁺ 离子参与吸收跃迁的结果. 由于 Cd_{1-x}Mn_xS 中含有磁性离子 Mn²⁺, 因此在光吸收过程中就有两种跃迁, 即带间直接跃迁和 Mn²⁺ 离子能级之间的跃迁, 当 Mn²⁺ 离子的跃迁能量略低于能隙能量时, 就会出现一个吸收带尾, 这正是本实验中 Cd_{1-x}Mn_xS 样品吸收边下出现带尾和带尾随组分增加而增强的原因.

Mn²⁺ 的电子组态是 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵. 内壳层 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶ 是球对称的闭壳层, 它们对其它电子的唯一影响是使核对这些电子的吸引减弱, 这意味着我们只需讨论最外层的 5 个 d 电子. 描述一个电子的状态需要 (n, l, m, s) 一组量子数, 当电子数多于一个时要考虑电子间的耦合. ⁵ 体系的状态在 L-S 图象下的能级为 ⁶D, ³(P, D, F, G, H), ⁴(P, F), ²(S, D, F, G, I), ⁴(D, G), ⁶(S)^[8]. J. S. Griffith 用量子力学方法计算了各状态的能量^[7], 这里给出能量最低的 5 个状态的计算结果.

$$\begin{aligned} {}^6S &= 10A - 35B, \\ {}^4G &= 10A - 25B + 5C, \\ {}^4D &= 10A - 18B + 5C, \\ {}^4F &= 10A - 13C + 7C, \\ {}^4P &= 10A - 28B + 7C. \end{aligned} \quad (1)$$

其中 A、B、C 是 Racah 静电参数 (大于零), 如果取 C/B ~ 4.5^[8], 从式 (1) 可得 Mn²⁺ 的能级能量从低到高依次为 ⁶S, ⁴G, ⁴P, ⁴D, ⁴F.

以上我们讨论的是自由 Mn²⁺ 离子的能级, 这些能级除 ⁶S 外都是简并的, 当 Mn²⁺ 处于晶场中时, 它的能级发生分裂, 使简并部分消除, 表 2 列出了上面 5 个能级在常见晶体场中的分裂.

表 2 O_h, T_d 和 D_{4h} 对称下电子能级的分裂

Table 2 Splits of energy levels of electrons under O_h, T_d and D_{4h} symmetries.

能级类型	O _h	T _d	D _{4h}
S	A ₁	A ₁	A ₁
P	T ₁	T ₂	A ₁ + E
D	E + T ₂	E + T ₂	A ₁ + B ₁ + B ₂ + E
F	A ₂ + T ₁ + T ₂	A ₂ + T ₁ + T ₂	A ₂ + B ₁ + B ₂ + 2E
G	A ₁ + E + T ₁ + T ₂	A ₁ + E + T ₂ + T ₁	2A ₁ + A ₂ + B ₁ + B ₂ + 2E

在图 5 中可以看到两个 Mn²⁺ 吸收峰, 其能量分别为 2.567 eV 和 2.715 eV, 由参考文献 [9] 可知, 这两个跃迁吸收对应于 Mn²⁺ 的 ⁶A₁ → ⁴T₂(G) 和 ⁶A₁ → ⁴A₁(G) + ⁴E(G). 根据晶体场理论有

$$E_2 = E({}^4A_1(G) + {}^4E(G)) - E({}^6A_1) = 10B + 5C = 32.5B, \quad (2)$$

$$dE_2/dp = 32.5dB/dp. \quad (3)$$

将 E₂ = 2.715 eV, dE₂/dp = -2.0 × 10⁻¹¹ eV/Pa 代入式 (2) 和 (3) 可得 B = 84 meV, C = 378 meV, dB/dp = -6.2 × 10⁻¹³ eV/Pa.

根据参考文献 [10], E₁ 可表示为

$$E_1 = E(^4T_2(G)) - E(^6A_1) = 10B + 5C - 2Dq, \quad (4)$$

$$dE_1/dp = 32.5dB/dp - \frac{10}{3}kDq. \quad (5)$$

将 $E_1 = 2.567 \text{ eV}$, $dB/dp = -6.2 \times 10^{-13} \text{ eV/Pa}$, $K = 1.53 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$ 代入式(4)和(5), 得到晶体场参数 $Dq = 74 \text{ meV}$, $dE_1/dp = -2.4 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$, 这个压力系数与实验值 $-2.6 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$ 基本一致, 表 3 列出 $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ 的 Racah 静电参数 B 、 C 和晶体场参数 Dq 的值.

表 3 77K 下 $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ 的 B 、 C 和 Dq
Table 3 B 、 C and Dq of $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ at 77 K.

样 品	B	C	Dq
$\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$	84 meV	378 meV	74 meV

5. 讨 论

在 $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ 的低温吸收光谱中, 可以看到两个强度都比较低的 Mn^{2+} 跃迁吸收峰, 即使在 77 K 下含量超过 30% 时, 仍然比带间吸收弱得多, 讨论这个问题需要考虑 Mn^{2+} 跃迁的选择定则.

在具有中心对称的化合物中, 由 d^n 组态生成的全部状态都有原来 d 轨道固有的奇特征, 由于偶极矩矢量属于奇函数, 而两个奇函数的直积决不会形成任何的偶表示, 所以, 诸如 $\int \psi_g x \psi_g d\tau$ 这样的积分都为零. 基于这一点, 可以预期在四面体中由 d^5 组态生成的各状态间的吸收跃迁将为零, 也就是说 d 态电子状态之间的吸收跃迁是禁戒的. 然而晶格总存在振动, 化合物的某些晶格振动会使四面体发生畸变, 以致当振动发生时破坏四面体的对称中心, 于是 d^5 组态的各个状态不再严格保留奇特征, 跃迁就成为“弱允许的”. 另外, 具有相反宇称的电子轨道的混合杂化也可以部分地消除这种禁戒, 因此可以在吸收光谱中看到这些跃迁, 但吸收系数较小.

6. 结 论

半磁半导体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 中可以存在两种跃迁过程, 即带间的直接跃迁和 Mn^{2+} 能级之间的跃迁, 它们之间可以发生相互作用和杂化, 但压力行为是完全不同的, 因此高压是研究这两种跃迁的有力手段. Mn^{2+} 离子能级间的跃迁可以用晶体场理论来分析和讨论, 本工作根据实验结果和晶体场理论获得了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的 Racah 静电参数 B 、 C 和晶体场参数 Dq . $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 样品在 $20 \times 10^8 \text{ Pa}$ 附近有一个结构相变, 从纤锌矿结构变为 NaCl 结构, 相变后能隙从 2.5 eV 变到小于 1 eV.

参 考 文 献

- [1] Shan Wei, Shen S. C. and Zhu H. R., *Solid State Commun.*, **55**(1985), 475.
- [2] S. Ves et al., *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 4077.
- [3] 姜山, et al., 红外研究, 待发表。
- [4] Ehrlich C., et al., *J. Cryst. Growth*, **72**(1985), 371.
- [5] Camphausen D. L., Neville Connell G. A. and Paul W., *Phys. Rev. Let.*, **26**(1971), 184.
- [6] F. A. 科顿, 群论在化学中的应用, 科学出版社, 1975.
- [7] Griffith J. S., *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, London.
- [8] S. Ves et al., *Solid State Commun.*, **57**(1986), 335.
- [9] Morales Toro J. E., Becker W. M. and Wang B. I., *Solid State Commun.*, **52**(1984), 41.
- [10] Langer D. W. and Richter H. J., *Phys. Rev.*, **146**(1966), 554.

ABSORPTION SPECTRA OF $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ UNDER HIGH PRESSURE

JIANG SHAN, SHEN XUECHU, LI QIGUANG, ZHU HAORONG, JU GUANGLIN

*(Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Academia Sinica, Shanghai, China.)*

W. Giriat

(Centro de Física, Caracas, Venezuela)

ABSTRACT

Using hydrostatic pressure, absorption spectra of ternary mixed crystal semimagnetic semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ are measured at room and low temperatures. The first and the second pressure coefficients of absorption edge of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ have been obtained at room temperature and a large absorption tail has been found. With the increase of the composition x , the pressure coefficient is decreased and the absorption tail is increased. The phase transition of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ is observed under high pressure. The pressure coefficients of the two absorption peaks of Mn^{2+} appearing in the absorption spectra of $\text{Cd}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{S}$ at 77K are measured. The experimental results are discussed in the light of crystal field theory.