

# $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$ 光学和磁性质的研究\*

陈辰嘉 瞿明 史守旭 唐晓东

(北京大学物理系, 北京, 100871)

马可军

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

用改进的 Bridgman 方法首次生长了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$  ( $x=0.0005, 0.005, 0.01, 0.05$ ) 晶体. 用光荧光方法测量了样品在液氮下的光致发光谱, 并用提拉法在温度 1.5K 下、磁场强度直到 7T 范围测量了磁化强度. 实验表明随着标称组份的增加, 发光峰向短波方向移动, 与晶格常数变小趋势相对应. 讨论与分析稀土元素离子与过渡族元素离子的磁性差别.

关键词: 稀土离子, 光致发光, 磁化, 碲镉钐 ( $\text{CdSmTe}$ ).

## 1 引言

半磁半导体 (SMSO) 或稀释磁性半导体 (DMSO) 是一类新型的半导体材料. 近年来对典型的 SMSO 如  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  等材料已有大量研究, 顺磁离子  $\text{Mn}^{2+}$  在这些化合物中起到重要作用, 它控制化合物的能隙, 同时还保持 3d 电子态的某些特性. 由于局域顺磁离子与迁移载流子之间的自旋交换作用, 使 SMSO 在低温和外磁场下显示出许多异常特性<sup>[1]</sup>, 引起广泛的关注. 为了开拓含稀土离子的 SMSO 材料, 我们尝试了含具有 4f 电子态特性 Sm 的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$  单晶的生长和特性研究. 本文着重报道用光致发光谱方法研究  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$  的特性, 同时在低温、强磁场下测量磁化强度, 以研究其磁性. 分析讨论了 Sm 离子在晶体中的作用.

## 2 稀土元素离子的顺磁性

稀土族元素离子的 SMSO 与通常研究得最多的含过渡族元素离子的 SMSO 的特性<sup>[2]</sup>有很大差别, 首先是电子组态的差异. 过渡族离子未满壳层电子为 3d 态, 而 3d 壳层电子靠近最外壳层, 受近邻核点的核和电子库仑作用的影响颇大. 这些元素与其它元素形成晶体时, 由于强晶场 (非均匀电场) 的作用使电子自旋与轨道耦合解脱, 这时电子轨道态能量简并完全解

本文 1990 年 7 月 2 日收到.

\* 国家自然科学基金资助课题.

除, 总角动量量子数  $J$  不再表征这些能态, 形成电子轨道角动量冻结 (或称轨道角动量猝灭), 平均轨道角动量为零. 这时过渡族元素离子处于  $L=0$  态, 其磁性与轨道角动量无关, 而主要来源于电子的自旋磁矩. 通常可通过引入自旋在磁场方向的热平均值  $\langle S_z \rangle$  正比于宏观体磁化强度  $M$  来描述局域顺磁离子与迁移载流子间的自旋交换作用. 例如过渡族元素  $Mn^{2+}$  离子, 其电子组态为  $3d^5$ , 最外层电子为半满, 自旋取 ( $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ) 态, 则自旋量子数  $S=5/2$ , 其有效磁矩 (有效玻尔磁子数)  $p_{eff} = g[s(s+1)]^{1/2} = 5.92$ , 式中  $Mn^{2+}$  离子的  $g$  因子  $g=2$ . 在过渡族元素离子中,  $Mn^{2+}$  离子的有效磁矩最大.

稀土元素离子的磁性则由  $4f$  壳层电子贡献. 由于  $4f$  壳层电子沉埋在原子壳层内部, 同时由于外层  $5s^2$ 、 $5p^6$  电子的屏蔽, 故受晶场作用比过渡族元素离子小得多, 近似于单个离子的情况. 稀土族元素离子的磁矩与总角动量量子数  $J$  有关. 在大多数情况下, 稀土离子在晶体中以三价形式存在, 表 1 给出三价稀土元素离子的有效玻尔磁子数<sup>[3]</sup>  $p = g[J(J+1)]^{1/2}$ .

有效玻尔磁子数的理论计算中  $g$  因子用 Lande 公式决定:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

式中  $J$ 、 $S$ 、 $L$  分别为总角动量、自旋和轨道角动量量子数; 由洪德定则决定的基态有泡利原理所容许的最大重数  $2S+1$ , 并具有与这一多重性相应的最大  $L$ ; 当壳层少于半满填充时,  $J=L-S$ , 壳层电子大于半满时  $J=L+S$ . 例如, 对于  $Sm^{3+}$  离子, 有  $L=5$ 、 $S=5/2$ 、 $J=L-S=5/2$ . 从表中可见, 绝大多数稀土元素离子的有效玻尔磁子数实验值与理论值差别很小, 仅  $Eu^{3+}$  和  $Sm^{3+}$  离子的差别十分明显. 对这些离子中如考虑到  $L-S$  多重态的较高能态的影响 (能级的间隔  $\Delta E < kT$ ),  $p$  的确精计算值与实验值可以符合得相当好. 从表中还可以看出  $Sm^{3+}$  的有效磁矩是稀土离子中最小的.

表 1 三价稀土离子的有效玻尔磁子数  $p$

Table 1 Effective Bohr magneton number  $p$  for trivalent rare-earth ions.

离子	电子组态	基态	$p = g\sqrt{J(J+1)}$	$p$ 的精确计算值	实验值
Ce <sup>3+</sup>	$4f^1 5s^2 5p^6$	$2F_{5/2}$	2.54	2.56	2.4
Pr <sup>3+</sup>	$4f^2 5s^2 5p^6$	$3H_4$	3.58	3.62	3.6
Nd <sup>3+</sup>	$4f^3 5s^2 5p^6$	$4I_{9/2}$	3.62	3.68	3.6
Pm <sup>3+</sup>	$4f^4 5s^2 5p^6$	$5I_4$	2.68	2.83	—
Sm <sup>3+</sup>	$4f^5 5s^2 5p^6$	$6H_{5/2}$	0.82	1.6	1.5
Eu <sup>3+</sup>	$4f^6 5s^2 5p^6$	$7F_0$	0	3.5	3.6
Gd <sup>3+</sup>	$4f^7 5s^2 5p^6$	$8S_{7/2}$	7.94	7.94	8.0
Tb <sup>3+</sup>	$4f^8 5s^2 5p^6$	$7F_6$	9.72	9.7	9.6
Dy <sup>3+</sup>	$4f^9 5s^2 5p^6$	$6H_{15/2}$	10.63	10.6	10.6
Ho <sup>3+</sup>	$4f^{10} 5s^2 5p^6$	$5I_8$	10.60	10.6	10.4
Er <sup>3+</sup>	$4f^{11} 5s^2 5p^6$	$4I_{15/2}$	9.59	9.6	9.4
Tm <sup>3+</sup>	$4f^{12} 5s^2 5p^6$	$3H_6$	7.57	7.6	7.3
Yb <sup>3+</sup>	$4f^{13} 5s^2 5p^6$	$2F_{7/2}$	4.52	4.5	4.5

### 3 实 验

Cd<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Te 单晶样品用改进的 Bridgman 方法生长, 由中国科学院上海技术物理研究所提供, 标称组份分别为  $x=0.0005, 0.005, 0.01, 0.05$ , 组份用电子探针、X 光荧光法测定. 样品表面为解理面或机械抛光后经化学腐蚀. 光致发光谱用法国 Quantel 公司 DATACHROM-5000 型 YAG 二次谐波泵浦染料激光器 (若丹明 B) 产生, 激发光为 586 nm 的黄光, 脉冲重复频率为 10 次/s, 每个脉冲宽度为 10 ns, 谱线宽度为 0.016 nm, 能量为 15 mJ. 光束聚焦在样品上, 荧光通过法国 HRD-1 型双光栅单色仪分光, 由 RCA 31034 型光电倍增管连接 162 Boxcar 积分器接收后记录, 并用光电管收集激光的杂散光作为 Boxcar 的同步触发信号. 实验过程中样品置于温度可变的低温杜瓦并内. 实验装置参见图 1.

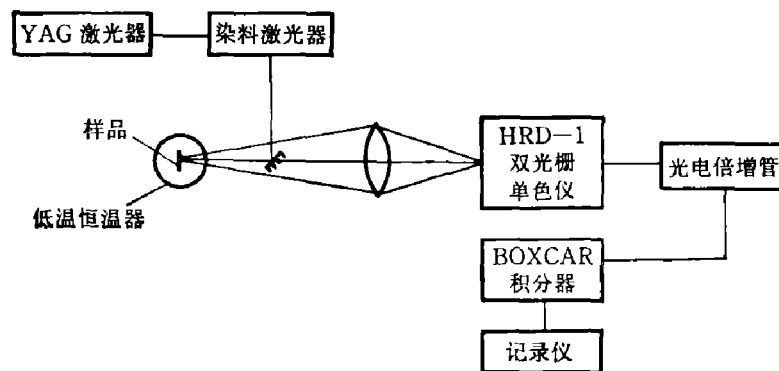


图 1 光致发光谱测量的实验装置

Fig. 1 Experimental set-up for photoluminescence spectroscopy measurements

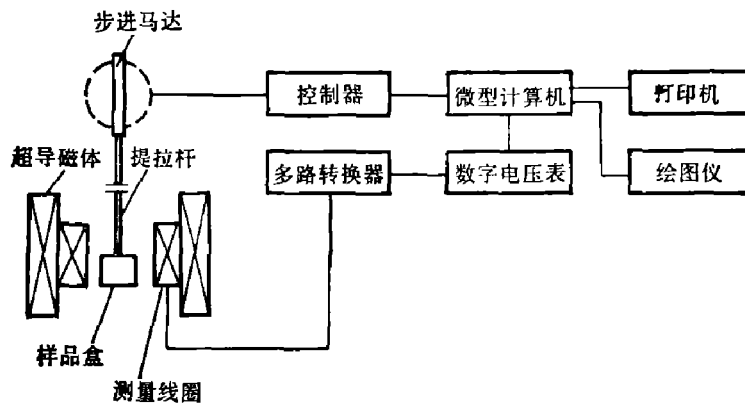


图 2 提位法磁化强度测量设备装置方框图

Fig. 2 Block diagram of the experimental set-up with the extraction method for magnetization measurements

磁化强度的测量是通过提拉机构驱动提拉杆带动样品盒, 使样品在两个串联反接的线圈组的中心之间移动, 用接收器同步检测线圈中的感应信号. 提位法磁化强度测量装置方框图见图 2, 超导磁体的磁场强度从 0~7 T 连续变化, 测量在 1.5 K 下进行. 测量全过程由微型计算机自动控制, 由打印机和绘图仪给出测量结果和相应曲线.

## 4 结果和讨论

### 4.1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$ 的光致发光光谱

图 3 给出液氮下光致发光光谱的典型结果, 图中表明随着标称组份  $x$  的增加,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$

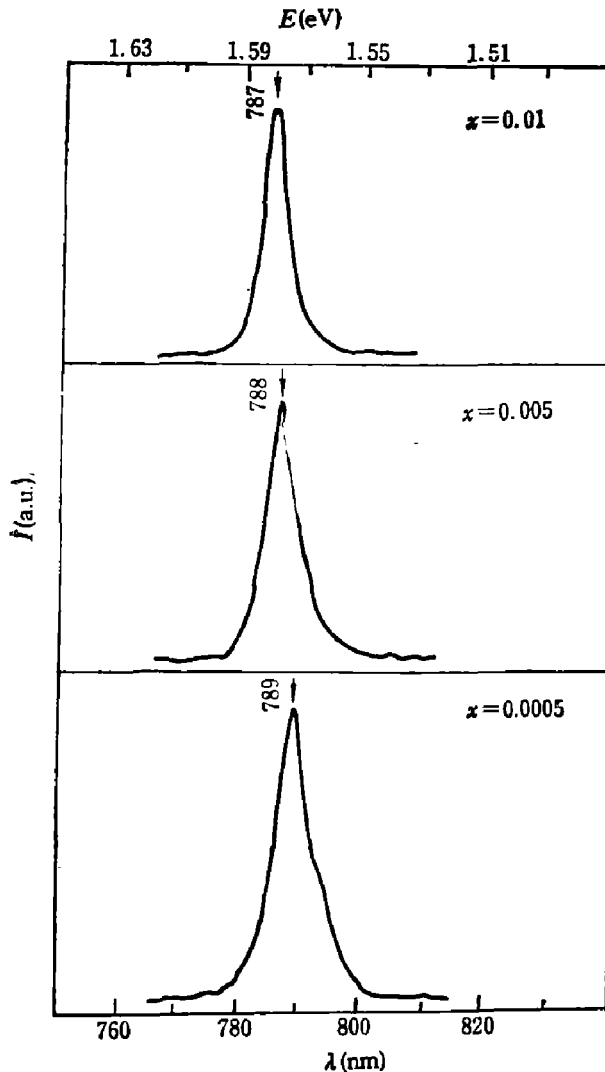


图 3  $T=80\text{ K}$  时不同组份  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$  的光致发光谱

Fig. 3 Photoluminescence spectra for  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$  with different composition

的发光峰值略向短波、高能方向移动,  $x=0.0005, 0.005, 0.01$  三个样品的光致发光谱峰值分别为 789、788、787 nm. 这个变化趋势与晶格常数测量值随  $x$  的增加而减小的结果相对应. 表 2 给出不同标称组份的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$  晶格常数等参数<sup>[4]</sup>, 表中  $x'$  是电子探针测定的实际组份值.

大量实验表明, 三元 SMSO 化合物的晶体常数可由 Vegard 定律得到<sup>[2]</sup>. 例如, II-VI 族半导体的晶格参数为  $a_{\text{II-VI}}$ , 以  $\text{Mn}^{2+}$  构成的 Mn-VI 磁性半导体的晶格参数为  $a_{\text{Mn-VI}}$ , 则 SMSO  $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}$  的晶格参数可表示为

$$\begin{aligned} a &= (1-x)a_{\text{II-VI}} + xa_{\text{Mn-VI}} \\ &= a_{\text{II-VI}} + (a_{\text{Mn-VI}} - a_{\text{II-VI}})x. \end{aligned}$$

对于含 Sm 离子三元化合物  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$ , 已知  $a_{\text{CdTe}}=6.48265$ ,  $a_{\text{SmTe}}=6.594$ <sup>[5]</sup>, Sm 离子如果发生  $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  转变, 会使晶格常数发生变化. 例如  $\text{Sm}^{2+}\text{S} \rightarrow \text{Sm}^{3+}\text{S}$ , 晶格常数减小,  $a(\text{Sm}^{2+})=0.597\text{ nm} \rightarrow a(\text{Sm}^{3+})=0.561\text{ nm}$ . 实验观察到在  $\text{SmTe}$  中  $\text{Sm}^{2+}$  离子转变为  $\text{Sm}^{3+}$  离子时, 晶格常数亦随之减小. 表 2 给出的晶格常数随 Sm 离子含量的增加而减小的趋势表明了  $\text{Sm}^{3+}$  离子在晶体中的主要作用. 与能隙相联系的发光峰随  $x$

### 4.2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$ 的磁化强度与磁场强度关系

用提拉法在 1.5 K 温度下测量了不同组份  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$  样品的磁化强度与磁场强度关系, 测量时超导磁体磁场强度高达 7 T. 图 4 给出最大组份  $x=0.05$  样品在 1.5 K 下磁化强

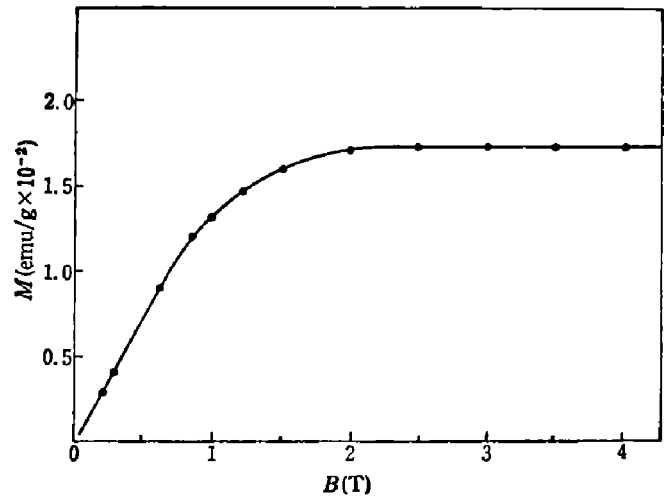
表 2 Cd<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Te 的晶格常数和组份<sup>[4]</sup>Table 2 Lattice constant and composition for Cd<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Te<sup>[4]</sup>

$x$ (标称组份)	$a$ (nm) (晶格常数)	$x'$ (电子探针测定组份值)
0.0005	0.648263	
0.005	0.64826	
0.01	0.64826	0.0014
0.05	0.64825	0.01(a)

(a) 本文测量结果。

度随磁场强度变化的典型结果, 表现出极弱的顺磁性. 这是由于稀土元素离子的有效磁矩与总角动量有关, 是 4f 壳层电子轨道磁矩和自旋磁矩之和, 而与过渡族元素 3d 壳层特性完全不同, 后者由于轨道角动量冻结, 有效磁矩只由 3d 电子自旋磁矩贡献.

稀土元素 Sm ( $Z=62$ ) 的 Sm<sup>3+</sup> 离子电子组态为 4f<sup>6</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>, 其基态为 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> ( $L=3, S=3, J=0$ ), 因而有效磁矩  $p = g[J(J+1)]^{1/2} = 0$ . Sm<sup>3+</sup> 离子的有效磁矩是稀土元素离子中最小的(参见表 1), 我们的实验结果与此分析结果一致. 这种情况下稀土元素离子的宏观磁化强度正比于热平均的有效磁矩(轨道加自旋). 由于实际组份比标称组份小得多, 目前尚不能定量分析稀土离子 Sm<sup>3+</sup> 的电子与能带中迁移载流子的交换作用, 还有待于作进一步研究. 如果要使含稀土元素的 SMSO 材料具有较大的有效磁矩, 可进一步研究含 Dy<sup>3+</sup> 和 Gd<sup>3+</sup> 等稀土离子的 SMSO 材料.

图 4  $T=1.5$  K 时 Cd<sub>0.96</sub>Sm<sub>0.05</sub>Te 磁化强度和磁场关系Fig. 4 Magnetization vs magnetic field for Cd<sub>0.96</sub>Sm<sub>0.05</sub>Te at 1.5 K

## 5 结 论

首次探测了不同标称组份的 Cd<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Te 晶体的光致发光和磁化强度, 结果表明, 随着组份  $x$  的增加, 与能隙相联系的发光峰移向短波(高能)方向, 这可能反映了能隙随  $x$  的变化, 并与晶格参数随着  $x$  增加变小趋势相对应. 用提拉法在温度 1.5 K、磁场强度 0~7 T 范围内测量磁化强度与磁场强度的变化结果表明 Cd<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>Te 晶体中存在很弱的顺磁性, 其有效磁矩与总角动量相关.

## 参 考 文 献

- 1 陈辰嘉. 物理, 1988; 17: 462
- 2 Furdyna J K. *J. Appl. Phys.*, 1988; 64: R29
- 3 方俊鑫, 陆栋. 固体物理学(下册). 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 238
- 4 韩平, 马可军, 沈学础. 半导体学报, 待发表.
- 5 Jayaraman A et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1970; 25: 1430
- 6 Campagna M et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1974; 33: 166

## STUDIES OF OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES IN $\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}^*$

CHEN CHENJIA, QU MING, SHI SHOUXU, TANG XIAODONG

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

MA KEJUN

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083, China)

$\text{Cd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$  crystals ( $x=0.0005, 0.005, 0.01, 0.05$ ) have been grown by Bridgman method for the first time. Photoluminescence measurements have been carried out in liquid nitrogen temperature range and the magnetization measurements have been made at 1.5 K and magnetic fields up to 7 T by using the extraction method. It is shown that the photoluminescence peak shifts toward the short wavelength (high energy) with the increase of  $x$ , corresponding to the decrease of lattice constant. The difference of paramagnetism between the rare-earth ions and transition metal ions is discussed and analyzed.

**Key words:** rare-earth ions, photoluminescence, magnetization, samarium cadmium telluride ( $\text{CdSmTe}$ ).

---

\* Project supported by the National Natural Science Fund of China.