

$\text{Cd}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Te}$ 能隙的温度和压力效应*

姜山 赵平** 马可军 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家开放实验室, 上海, 200083)

采用金刚石对顶砧高压装置测量了半磁半导体 $\text{Cd}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Te}$ 光吸收边的压力效应, 得到其一级和二级压力系数分别为 $\alpha = 8.2 \times 10^{-11} \text{eV/Pa}$ 和 $\beta = -7.7 \times 10^{-21} \text{eV/Pa}^2$; 测量了不同温度下的 $\text{Cd}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Te}$ 吸收谱, 得到其能隙温度系数为 $a = -4.4 \times 10^{-4} \text{eV/K}$. 此外, 在低温下发现了一个 Fe^{2+} 吸收峰, 根据晶体场理论判定为 Fe^{2+} 的 ${}^5E \rightarrow {}^3T_1$ 跃迁吸收峰.

关键词: 半磁半导体, 高压光谱, 光吸收边.

1 引言

半磁半导体是一类新的半导体材料, 它的许多物理特性越来越引起人们日益广泛的重视. 半磁半导体中的磁性元素以替代方式进入 II-VI 族化合物晶格, 磁性离子的最外层电子(3d 电子)是不满的, 可以形成许多能态, 并且可以与带内电子相互作用. 因此, 研究半磁半导体中各种电子跃迁过程及其相互作用对于应用和开发这种材料非常重要. 目前对各种含 Mn 半磁半导体已经开展了许多工作^[1~4], 对含铁的半磁半导体材料也取得了一些进展^[5], 但报道不多. 本文在不同温度和压力下测量了 $\text{Cd}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Te}$ 材料的吸收光谱, 求得能隙的压力系数和温度系数, 并观察到 Fe^{2+} 的 ${}^5E \rightarrow {}^3T_1$ 跃迁吸收峰.

2 实验和结果

实验采用改进的 Bridgman 方法生长的具有闪锌矿结构的 $\text{Cd}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Te}$ 单晶作样品. 用金刚石对顶砧装置产生高压, 该装置的核心是在两个金刚石压砧之间安置一个中间有小孔的金属垫片, 小孔直径 $\sim 0.4 \text{mm}$, 小孔中充满 4:1 的甲醇乙醇混合液, 这样, 金刚石压砧上的压力会在小孔中产生各向同性的流体静压力, 参见图 1. 由于金刚石硬度很高, 小孔又很小, 在小孔中产生很高的流体静压力. 实验时先将样品粗磨到 $30 \mu\text{m}$ 厚, 两面抛光后裂解成 $\sim 200 \mu\text{m}$ 的尺寸放入垫片中的小孔, 同时在小孔中放入几块小红宝石碎片, 通过测量不同压力下红宝石荧光谱线的位置来测量压力.

低温实验是将样品放入 PAB32-2 A 型内循环致冷机的冷指上进行的, 致冷机温度在

本文 1990 年 11 月 12 日收到, 修改稿 1991 年 3 月 1 日收到.

* 国家自然科学基金资助项目.

** 上海科学技术大学电子工程系毕业.

12~300 K 范围内连续可调, 光学窗口采用石英材料, 可以在近红外到可见区域及 12~300

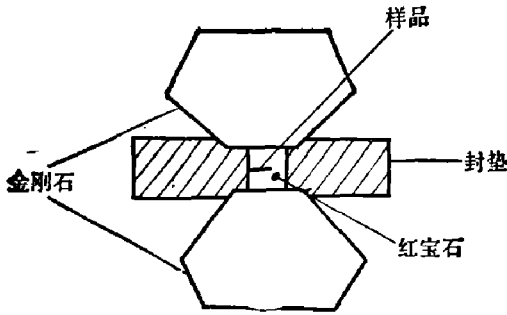


图 1 金刚石对顶砧高压装置

Fig. 1 High-pressure equipment of diamond-anvil cell

K 温度范围内进行吸收光谱的测量. 测量中用 51 W 型 500 mm 光栅单色仪分光, 用 250 W 溴钨灯作光源, R 456 型光电倍增管作探测器. 为了提高信噪比, 将入射光调制成交流信号, 并用锁相放大器放大和检测, 整个测量及数据采集用单板机控制.

2.1 不同压力下 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 吸收光谱

图 2 给出了不同压力下 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 的吸收光谱, 可以看出随着压力的增加, 光吸收边向高能方向移动. 图 3 给出 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 能隙随压力的变化, 图中园点是实验值, 曲线是最小二乘法拟合结果. 拟合得到 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 一阶压力系数为 $\alpha = 8.2 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$, 二阶压力系数 $\beta = -7.7 \times 10^{-21} \text{ eV/Pa}^2$.

力的变化, 图中园点是实验值, 曲线是最小二乘法拟合结果. 拟合得到 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 一阶压力系数为 $\alpha = 8.2 \times 10^{-11} \text{ eV/Pa}$, 二阶压力系数 $\beta = -7.7 \times 10^{-21} \text{ eV/Pa}^2$.

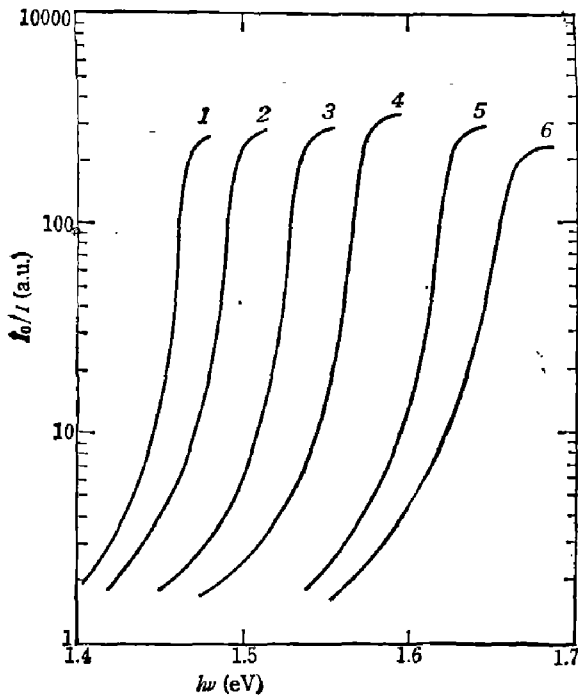


图 2 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 能隙与压力的关系(曲线 1~6 对应的压力分别为 0, 0.2, 0.75, 1.3, 2.2, 和 2.8 × 10¹¹ Pa)

Fig. 2 The relation ship between the energy gap of Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te and pressure

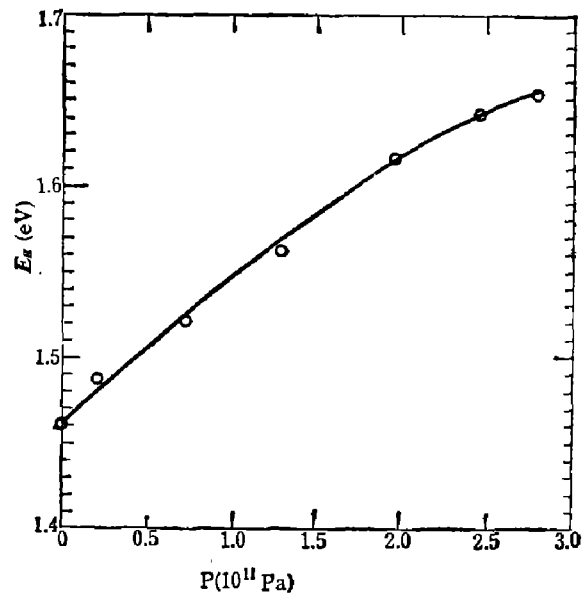


图 3 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 能隙随压力的漂移

Fig. 3 The dependence of the energy gap of Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te on pressure

2.2 不同温度下 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 吸收光谱

图 4 给出了不同温度下的 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 吸收光谱, 可以看到光吸收边随着温度的下降向高能方向漂移, 能隙随温度的变化如图 5 所示, 当温度高于 50 K 时, 能隙基本上随温度线性变化, 温度系数为 $\alpha = -4.4 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, 但是当温度低于 50 K 时, 温度系数明显偏离线性. 图 4 还表明当温度低于 200 K 后, 在吸收尾部出现了一个吸收峰, 这个吸收峰的强度随着温度的下降而增加, 能量位置变低, 这与带间跃迁明显不同.

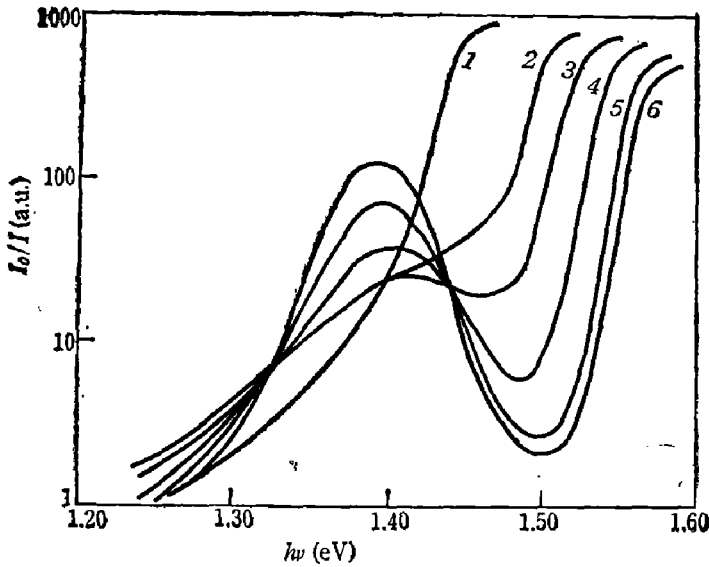


图 4 光吸收边随温度的变化(曲线 1~6 对应的温度分别为 285, 200, 150, 100, 50 和 13 K)

Fig. 4 The absorption edge of Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te at different temperatures and its shift with temperature

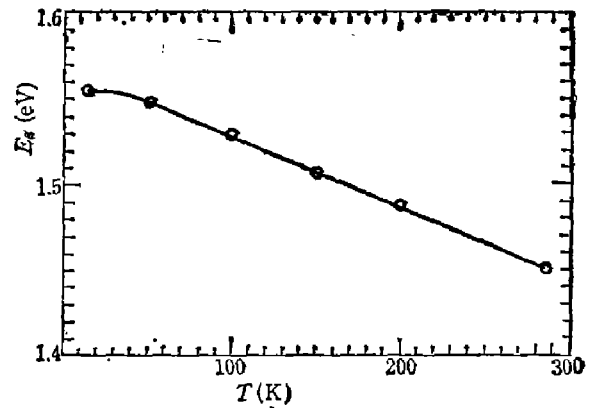


图 5 能隙与温度的关系

Fig. 5 The dependence of the energy gap of Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te on temperature

3 分析与讨论

Cd_{0.90}Fe_{0.05}Te 是具有闪锌矿结构的半导体, 其能隙对应于 k 空间 Γ 点处的直接跃迁. 从图 2 中可以看到 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 能隙随着压力增加向高能方向漂移, 这是因为当压力增加时, 晶格常数变小, 晶体中相互作用势增加, 从而引起能隙的增加. Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 能隙的压力效应可以用公式

$$E_g = E_{g_0} + \alpha P + \beta P^2 \quad (1)$$

表示, 其中 α, β 分别是能隙的一阶和二阶压力系数, 根据实验结果, 用最小二乘法拟合得到 $\alpha = 8.2 \times 10^{-11}$ eV/Pa, $\beta = -7.7 \times 10^{-21}$ eV/Pa².

关于能隙的压力效应已有许多理论计算和实验研究, 其中化学键介电函数理论^[6]是一种比较简单和方便的理论方法, 对多种半导体能隙压力系数的计算结果都与实验结果符合得很好. 根据化学键介电函数理论, 能隙的压力系数可表示为

$$\begin{aligned} dE_g/dP = [1 + (C/E_{h,g})]^{1/2} [dE_{h,g}/dP - d(D_{Av} - 1)\Delta E_g/dP] \\ + E_g/[1 + (E_{h,g}/C)^2] \cdot \left[\frac{1}{C} \frac{dC}{dP} - \frac{1}{E_{h,g}} \frac{dE_{h,g}}{dP} \right], \end{aligned} \quad (2)$$

其中 E_g 是能隙能量, P 是压力, C 是由二元化合物的反对称势引起的带隙改变, $E_{h,g}$ 为非极性带隙, D_{Av} 是 d 芯态对带隙影响的平均效应. 将 CdTe 的各参数代入式(2)得到其能隙压力系数为 $dE_g/dP = 8.1 \times 10^{-11}$ eV/Pa, 与我们测得的 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 能隙压力系数非常接近, 这是因为 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 中 Fe 含量不高, 晶格常数, 相互作用势等变化不大, 理论上应该非常接近 CdTe 的压力系数. 由于缺少 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 的参数, 我们不能用化学键介电函数理论计算其能隙压力系数.

从图 4 可知 Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te 光吸收边随温度升高而向低能方向漂移, 能隙与温度的关系

可以用公式

$$E_g(T) = E_g(T=0) + \frac{\alpha T^2}{T+b} \quad (3)$$

表示, 式中 α, b 为常数参数, b 与德拜温度有关, 因而在远高于德拜温度时, 上式分母项中的 b 可以忽略, E_g 与 T 有线性关系. 由图 5 可知, 当 $T > 50$ K 时, E_g 与 T 基本上是线性关系, 当 $T < 50$ K 才看出明显的非线性, 这表明 $\text{Cd}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Te}$ 的德拜温度较低. 有趣的是当 $T < 200$ K 后, 从图 4 可看到在光吸收边的低能端出现了一个吸收峰, 它随温度的变化与带间跃迁明显不同, 根据峰的能量位置及其随温度的变化, 我们认为这个峰对应于 Fe^{2+} 的内跃迁吸收.

从能量位置来看, Fe^{2+} 的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$, 内壳层是球对称的闭壳层, 它

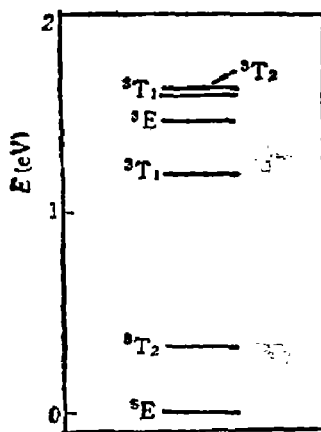


图 6 ZnS 中 Fe^{2+} 的 3d 电子能级的理论计算结果

Fig. 6 Calculated results for energy levels of 3d electrons of Fe^{2+} in ZnS

对其它电子的唯一影响是减弱了核对这些电子的吸引力. Fe^{2+} 的最外壳层是不满的, 6 个 d 电子可以有許多能量状态, 这些能态在晶体场中会发生分裂, 当光子激发时会产生这些分裂能级之间的跃迁. A. Fazzio^[7] 等人计算了 Fe^{2+} 在 ZnSe, ZnS 中的能量位置, 如图 6 所示, 这个结果与 A. Slack^[8] 等人的实验符合得很好. 从图 6 可以看到 ${}^5E \rightarrow {}^3T_1$ 的吸收跃迁能量 ~ 1.3 eV, 我们测得的吸收峰能量为 1.4 eV, 两者相差不大. 考虑到 Fe^{2+} 在 ZnSe 和 OdTe 中能量位置会略有不同, 因此可以断定实验上观察到的吸收峰对应于 Fe^{2+} 的 ${}^5E \rightarrow {}^3T_1$ 跃迁吸收.

从温度系数来看, 当温度下降时, 晶格常数变小, 这与加压时晶格常数变小类似. 前面的压力实验结果已表明压力增加使带宽增加, 因此, 仅从晶格常数变小来看, 温度下降会引起能隙能量增大. 但是对磁性离子的 3d 电子内跃迁, J. S. Griffith^[9] 的晶体场理论和单伟^[10], 姜山^[11] 等的实验结果都表明跃迁能量随着压力的增加而下降, 也就是温度下降引起的晶格常数变小将引起跃迁能量下降. 从图 4 中我们确实看到光吸收边随温度下降向高能方向漂移, 而位于 1.4 eV 附近的吸收峰却向低能方向移动, 这样从能量位置随温度的变化上也证明所看到的吸收峰为 Fe^{2+} 的 ${}^5E \rightarrow {}^3T_1$ 跃迁吸收峰.

参 考 文 献

- 1 Jiang Shan, Shen S C, Li Qiguang et al. *Semicond. Sci. Technol.*, 1989; **4**: 228
- 2 Stankiewicz J. *Phys. Rev.*, 1983; **27**: 3631
- 3 Neff H, Bachmann K J, Lay K Y et al. *Journal of Luminescence*, 1987; **36**: 347
- 4 Moriwaki M M, Becker W M, Gebhardt W et al., *Phys. Rev. B*, 1983; **26**: 3165
- 5 陈辰嘉, 高蔚, 郭晓峰 et al. 红外研究, 1988; **7**: 419
- 6 Camphausen D L, Neville Connell G A, Paul W. *Phys. Rev. Lett.*, 1971; **26**: 184
- 7 Fazzio A, Caldas M J, Zunger A. *Phys. Rev. B*, 1984; **30**: 3430
- 8 Slack G A, Roberts S, Ham F S. *Phys. Rev.*, 1967; **155**: 155
- 9 Griffith J S. *The Theory of Transition Metal Ions*. London: Cambridge University Press, 1961
- 10 Shan W, Shen S C, Zhu H R. *Solid State Commun.*, 1985; **55**: 475
- 11 Jiang S, Shen S C, Li Q G et al, *Solid State Commun.*, 1989; **70**: 1

TEMPERATURE AND PRESSURE DEPENDENCE OF THE ENERGY GAP OF Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te

JIANG SHAN, ZHAO PING, MA K, EJUN, SHEN XUECHU

(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

By using the diamond-anvil cell high-pressure equipment, the optical absorption edge of semimagnetic semiconductor Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te has been measured under different pressures. The first and second order pressure coefficients of the energy gap of this material, i. e. $\alpha = 8.2 \times 10^{-11}$ eV/Pa and $\beta = -7.7 \times 10^{-21}$ eV/Pa², are obtained. The optical absorption spectra of Cd_{0.95}Fe_{0.05}Te at different temperatures have also been measured and the temperature coefficient of the energy gap of this material, $\alpha = -4.4 \times 10^{-4}$ eV/K, is obtained. In addition, at low temperature an absorption peak of Fe²⁺ has been found, which can be attributed to the transition ${}^5E \rightarrow {}^3T_1$ in the light of the crystal field theory.

Key words: semimagnetic semiconductors, high-pressure spectra, optical absorption edges.

* The project supported by National Natural Science Foundation of China.

** Department of Electric Engineering, Shanghai University of Science and Technology.