

含 Co 半磁半导体中铁杂质的红外吸收光谱

朱景兵* 陆卫 刘普霖 史国良 刘卫军 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室上海, 200083)

W. Giriat

(Centra de Fisica, Caracas, Venezuela)

1991年8月11日收到

本文首次报道半磁半导体 $Zn_{0.9}Co_{0.05}S$ 和 $Zn_{0.9}Co_{0.05}Se$ 中铁杂质的红外吸收光谱。对 $Zn_{0.9}Co_{0.05}S:Fe$, 实验发现了 ZnS 中 $Fe^{2+}d$ 电子跃迁谱中未观察到的位于 2999.8cm^{-1} 的新谱线; 对 $Zn_{0.9}Co_{0.05}Se:Fe$, 实验发现了 $ZnSe$ 中 $Fe^{2+}d$ 电子跃迁谱中未观察到的位于 2778cm^{-1} 的新谱线。变温与磁光研究以及理论分析表明, 新的吸收谱线起源于 $Fe^{2+}-Co^{2+}$ 对 $Fe^{2+}d$ 电子的 $A_1(^3E) \rightarrow T_2(^3T_2)$ 跃迁。与 $d-d$ 电子互作用相比, Co^{2+} 引起的晶格畸变对 Fe^{2+} 跃迁的影响可忽略不计。

PACC: 75.30.Et, 75.30.H, 78.50

一、引言

半磁半导体^[1,2]通常指一定组分的金属离子被诸如 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 等磁性离子所替代形成的多元化合物半导体。由于传导电子与磁性离子间的交换作用和磁性离子间的超交换互作用, 半磁半导体的激子^[3]、杂质^[4]、磁学性质^[5,6]、低温比热^[7]、电子输运^[8]等性质可以和通常半导体很不一样, 对此最近已有广泛的理论^[1,2,9]和实验研究^[2,10-15]。

在众多半磁半导体中, 以锰为磁性元素的半磁半导体得到了最深入的研究^[1,2]。由于锰的 d 电子轨道处于半满状态, 在 T_d 晶体场中 Mn^{2+} 的基态为 6A_1 态, 没有规道磁矩。而且由于第一激发态位于较高的位置(2.2eV), 自旋-轨道互作用、外场等不会通过将基态与有轨道磁矩的激发态的混合而使基态带有轨道磁矩。所以 $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ 互作用被看成自旋互作用, 互作用强度由随主晶格变化的 $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ 间距决定, 并在高场下的磁化阶梯现象中直接表现出来^[10]。

在以其他过渡元素为磁性元素的半磁半导体中, 由于磁性离子的基态可能具有轨道磁矩, 自旋-轨道互作用和外场引起基态与能量相距不远的激发态的混合而给基态引入轨道磁矩, 磁性离子的 d 电子状态, 以及由 d 电子基态决定的磁性将比 Mn^{2+} 离子复杂得多^[17], 不仅自旋, 而且轨道都会对磁性有贡献, 并参与磁性离子间的 $d-d$ 电子互作用。此外, 由于此类磁性离子的 d 电子态对晶体场非常敏感, 邻近磁性离子造成的晶格畸变也会

* 现在工作单位: 中国科学院半导体研究所。

影响其 d 电子态和基态磁性。

通常,人们通过测量与半磁半导体磁性有关的性质,如激子反射率^[11]、法拉第效应^[12]、杂质与激子态在磁场下的荧光和喇曼谱^[13,14]等来研究磁性原子的互作用及其对 d 电子态的影响。但至今未见用光吸收法研究磁性原子互作用的报道。本文报道在 ZnCoS 、 ZnCoSe 中观察到的 $\text{Fe}^{2+}d$ 电子内跃迁的新的光吸收谱线,并将这些新的吸收谱线指认为受 Co^{2+} 影响的 Fe^{2+} 的 d 电子内跃迁吸收线,从而提供了用吸收光谱方法研究半磁半导体中磁性离子间互作用($d-d$ 互作用)的可能性。

二、实验与结果

实验采用两组样品,即 $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{S:Fe}$, $\text{Zn}_{0.999}\text{Co}_{0.001}\text{S:Fe}$ 和 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Se:Fe}$, ZnSe:Fe 。这些样品分别切自用改进的布里奇曼方法生长的单晶锭。 Co 含量由晶体生长时的标称含量及 $\text{Co}^{2+}d$ 电子内跃迁光吸收系数确定, Fe 含量由 $\text{Fe}^{2+}d$ 电子内跃迁吸收系数确定,约为 10^{18}cm^{-3} 。

红外吸收光谱测量在 Bruker 113V 傅里叶变换红外光谱仪上进行,并采用 HgCdTe 探测器,样品置于可连续变温的液氮光学杜瓦瓶中,样品温度在 4.2—300K 范围内连续可调,测温和控温误差均小于 0.5K。

磁光光谱测量在综合红外磁光光谱装置上进行,来自傅里叶光谱仪的干涉光束经光导管进入最高磁场可达 12 特斯拉的 Oxford 超导磁体中,样品和探测器均置于磁体中恰当位置。

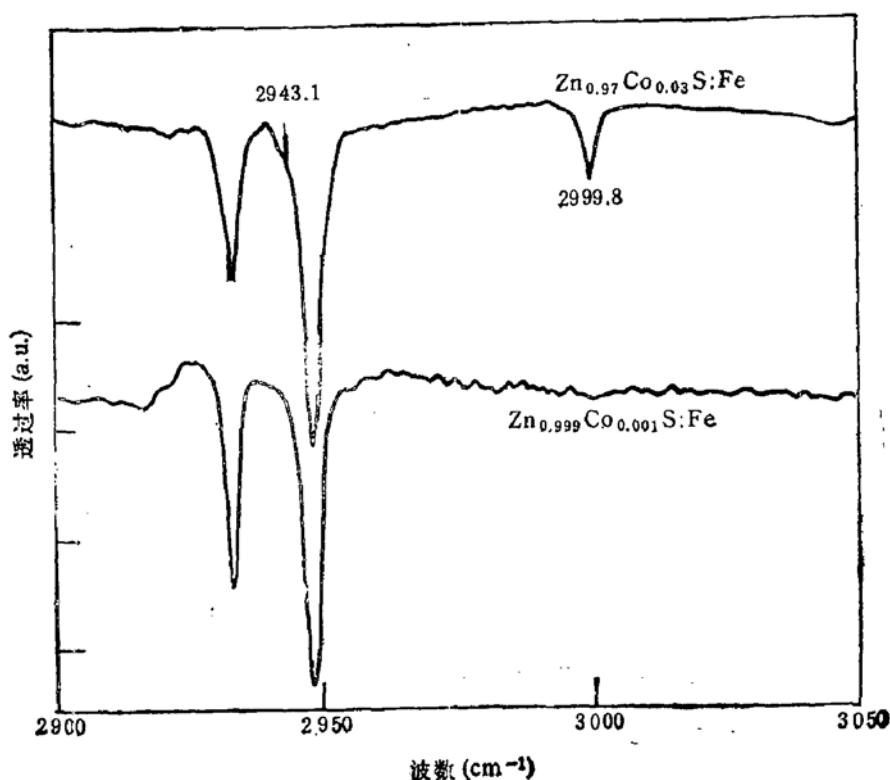


图 1 $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{S:Fe}$ 和 $\text{Zn}_{0.999}\text{Co}_{0.001}\text{S}$ 在 4.2K 温度下 $\text{Fe}^{2+}d$ 电子内跃迁红外透射谱

图 1 给出 4.2K 时 $Zn_{0.97}Co_{0.03}S:Fe$ 的红外透射光谱。由图可见, 在 $2900\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ 范围内可以观察到三个吸收峰, 分别位于 2933.7 、 2948.2 和 2999.8cm^{-1} , 在 2943.1cm^{-1} 处尚有一个吸收肩胛, 它们都起因于 Fe^{2+} 离子中 d 电子内跃迁。据作者所知, 这一实验结果是关于 $Zn_{1-x}Co_xS$ 中 Fe 杂质 d 电子内跃迁光谱的首次报道。作为比较, 图中还给出同一温度下 $Zn_{0.99}Co_{0.001}S:Fe$ 的红外透射光谱, 在同一光谱范围内, 有两个吸收峰, 分别位于 2933 和 2947cm^{-1} , 它们和文献中报道的 $ZnS:Fe$ 中 $Fe^{2+}d$ 电子跃迁光谱一致^[18,19]。

图 2 给出 4.2K 时 $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se:Fe$ 的红外透射光谱, 可见在 $2700\text{--}2800\text{cm}^{-1}$ 范围内, 也有三个强的吸收峰, 分别位于 2722.8 、 2738.5 和 2778.0cm^{-1} 。在 2932cm^{-1} 处, 也有一个明显的吸收肩胛, 它们起因于半磁半导体 $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se$ 中 Fe^{2+} 离子的 d 电子内跃迁, 据作者所知, 这也是关于 $Zn_{1-x}Co_xSe$ 中 Fe^{2+} 杂质 d 电子内跃迁光谱的首次报道。作为比较, 图中给出同一温度下 $ZnSe:Fe$ 的透射光谱, 可见在同一范围内有两个吸收峰, 分别位于 2722.3 和 2737.9cm^{-1} , 与文献中报道的 $ZnSe:Fe$ 中 Fe^{2+} 离子 d 电子内跃迁光谱一致^[23]。

图 1、图 2 还表明, 在主要谱线的低能和高能侧, 都存在一些弱的或宽的吸收谱线和结构, 其中低能侧的弱谱线起因于自旋-轨道分裂 5E 基态到同一激发态的跃迁, 高能侧的结构则主要起因于声子参予的 d 电子内跃迁。

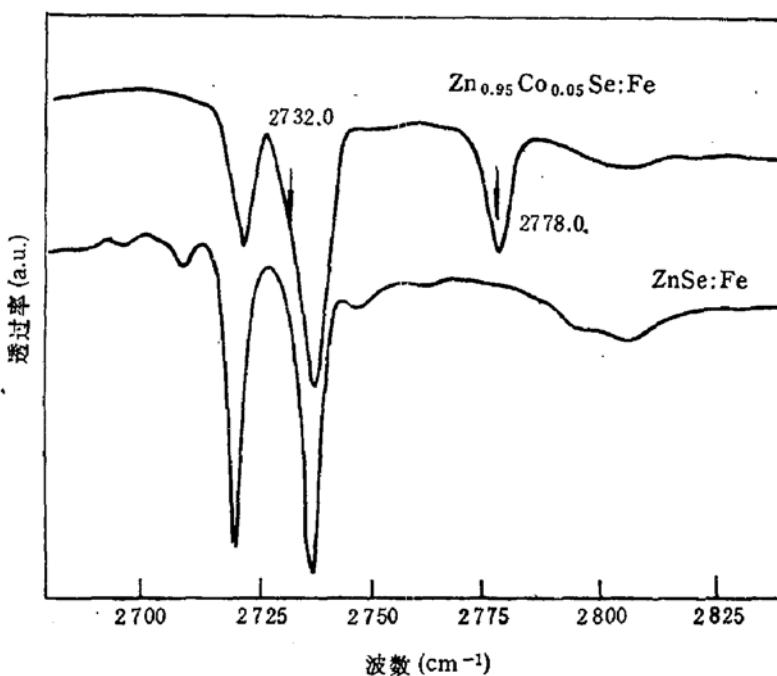


图 2 $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se:Fe$ 、 $ZnSe:Fe$ 在 4.2K 温度下铁 d 电子内跃迁红外透射谱

三、讨 论

1. $Zn_{0.97}Co_{0.03}S:Fe$ 的位于 2933.7 和 2948.2cm^{-1} 的双线和 $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se:Fe$ 的位于 2722.8 和 2738.5cm^{-1} 的双线

上一节中已经指出, 这两对双线的位置及相对强度与文献中已报道的 $ZnS:Fe$ 、 $ZnSe$:

Fe 的结果基本一致, 只是如果仔细观察的话, 可以看到半磁半导体混晶中的这两对双线的位置比纯 ZnS、ZnSe 中 Fe^{2+} 的双线向高能方向漂移了约 $0.5\text{--}0.8\text{cm}^{-1}$, 这或许是阳离子亚晶格中部分 Zn^{2+} 离子被 Co^{2+} 离子替代的结果。

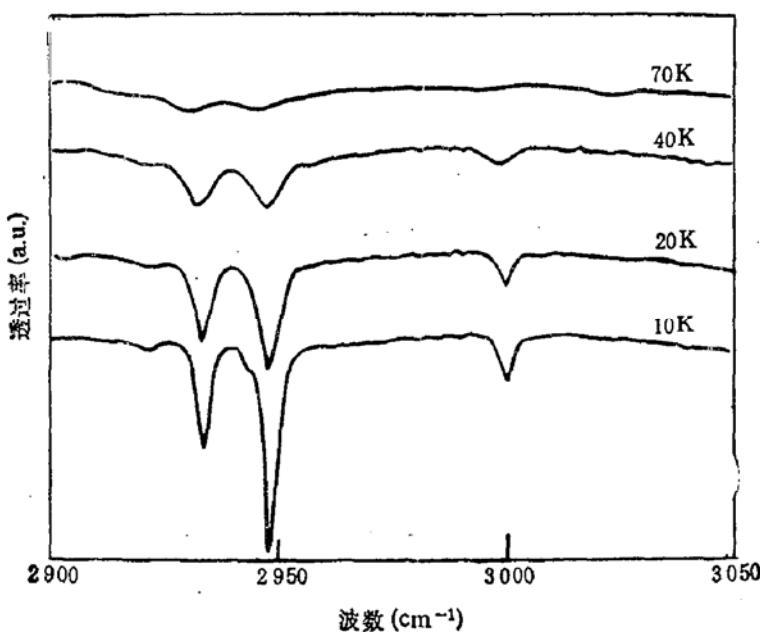


图 3 $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{S:Fe}$ 在不同温度下 $\text{Fe}^{2+}d$ 电子内跃迁红外透射谱

图 3 给出了不同温度下 $2900\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ 范围内 $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{S:Fe}$ 的透射光谱。图 3 表明, 10K 时, 2948.2cm^{-1} 处的谱线强度为 2933.7cm^{-1} 处谱线强度的 2.5 倍左右。随着温度的升高, 两谱线的强度差别变小, 在 40K 时, 可以认为两谱线强度近乎相等。由这谱线强度随温度变化规律, 加之两对双线间的频率差 (对 $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{S:Fe}$ 为 17cm^{-1} , 对 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Se:Fe}$ 为 15cm^{-1}) 和晶体场理论估计的基态 5E 能级的自旋-轨道分裂 λ^2/Δ^2 (在此 λ 为 Fe^{2+} 的自旋-轨道互作用参数, $\Delta = 10Dq$ 为晶体场分裂参数, 即 5E 与 5T_2 能级间的能量差) 一致, 不难指认, 它们起源于 Fe^{2+} 离子的自旋-轨道分裂的 $3d$ 电子基态 5E 能级到最低的激发态 5T_2 的跃迁。 d 电子态与晶格振动之间的耦合, 即动态杨-泰勒 (JT) 效应可能对上述双线的能量分裂也有贡献, 但对 ZnCoS 、 ZnCoSe 中的 Fe^{2+} 来说, 和 5E 的自旋-轨道分裂效应相比, 这种贡献是可忽略的^[21, 22]。

2. $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{S:Fe}$ 的位于 2999.8cm^{-1} 的吸收峰和 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Se:Fe}$ 的位于 2778.0cm^{-1} 的吸收峰

这是本文发现的并且在纯 ZnS:Fe 及 ZnSe:Fe 所没有的两个吸收峰。图 3 表明, 它们与刚刚讨论过的双峰有相同的随温度变化规律, 因而可以认为, 它们与双峰一样起源于无声子参予的 d 电子内跃迁。已经知道, ZnCoS 、 ZnCoSe 中 Co^{2+} 离子中的 d 电子内跃迁的最小能量约为 3500cm^{-1} 左右^[21], 因而这两个吸收峰不可能与 Co^{2+} 中 d 电子内跃迁联系起来。这样, 不难推测, 这两个吸收峰也起因于混晶中 $\text{Fe}^{2+}d$ 电子内跃迁。

和含 Mn^{2+} 的 II-VI 族半磁半导体中 Mn^{2+} 的 d 电子情况不同, 对含 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 的 II-VI 族半磁半导体, 其中 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 的 d 电子因自旋轨道互作用, 其自旋和轨道

的磁矩与 d 电子态的能量密切相关, 因而在它们占据阳离子亚晶格相邻格点时, $d-d$ 电子互作用直接影响到 d 电子态和能级, 所表现出的 $d-d$ 电子互作用强度较强。因此, 在阳离子亚晶格中, 当形成 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 及 $\text{Fe}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 离子对时, 与它们相联系的磁性离子中的 d 电子内跃迁能量可以异于孤立磁性离子的情况。Slack^[18] 等人在研究掺铁浓度接近 10^{20}cm^{-3} 的 ZnS 的吸收光谱时, 即观察到与 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$ 对相联系的 d 电子内跃迁谱线, 并且其频率也在 3000cm^{-1} 附近。本文样品中 Fe^{2+} 的浓度为 10^{18}cm^{-3} 左右, 不能期望观察到与 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$ 对有关的跃迁谱线; 然而本文样品是含有 3% 或 5% 的 Co 的三元混晶, 阳离子亚晶格中形成 $\text{Fe}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 对的几率较大。沿用文献[23, 24]的方法, Fe^{2+} 的最近邻无磁性离子, 为孤立磁性离子的几率为 $(1-x)^{12}$; 有一个 Co^{2+} 位于 Fe^{2+} 的最近邻, 形成 $\text{Fe}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 磁性离子对的几率为 $12x(1-x)^{11}$ 。这样不难估计, $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{S}$ 和 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Se}$ 中 $\text{Fe}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 对与孤立 Fe^{2+} 离子的浓度比分别为 0.29 和 0.43。考察图 1、图 2 中 2999.8cm^{-1} 和 2778.0cm^{-1} 处的谱线强度表明, 它们和 2945 , 2730cm^{-1} 附近的双线强度比也大致符合上述比值。为此, 我们尝试性地把 $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{S}: \text{Fe}$ 、 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Se}: \text{Fe}$ 中观察到的分别位于 2999.8cm^{-1} 和 2778.0cm^{-1} 的吸收谱线指认为这两种半磁半导体混晶中 $\text{Co}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$ 对的 Fe^{2+} 离子 d 电子内跃迁吸收谱线。

为进一步弄清这些新观察到的谱线的物理起源, 我们还研究了上述吸收谱线在磁场

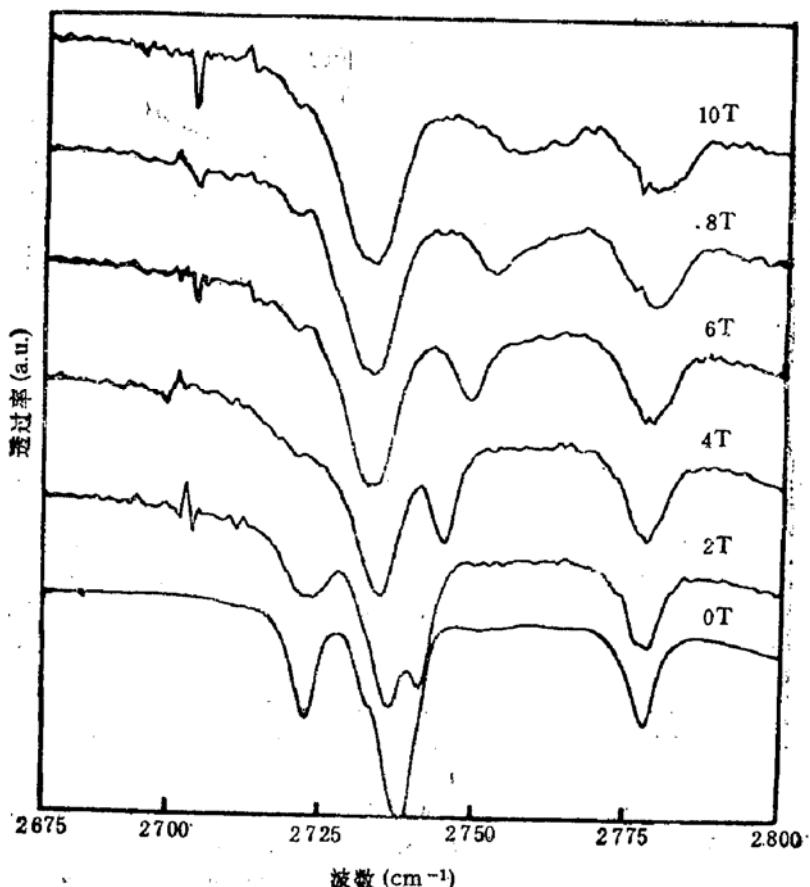


图 4 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Se}: \text{Fe}$ 在不同磁场下强度 $\text{Fe}^{2+}d$ 电子内跃迁的红外磁光透射谱。
磁场平行于(110)晶轴, 温度为 4.2K

下的行为。图4给出在平行于 $\langle 110 \rangle$ 晶轴的最高达10T的不同磁场强度下 $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se:Fe$ 的透射光谱，可见位于 2738cm^{-1} 的属于孤立 Fe^{2+} 离子的d电子内跃迁谱线因Zeeman效应随磁场而分裂。当磁场为10T时，这一分裂可高达 25cm^{-1} 。但位于 2778.0cm^{-1} 的谱线，除线宽增宽外，未观察到明显的分裂，并且谱线位置也不随磁场而变。这一事实佐证了上述指认，即 $Zn_{0.97}Co_{0.03}S:Fe$ 的 2999.8cm^{-1} 谱线和 $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se:Fe$ 的 2778.0cm^{-1} 谱线不是起源于孤立 Fe^{2+} 离子内的d电子跃迁，而是起源于 $Co^{2+}-Fe^{2+}$ 对中 Fe^{2+} 离子d电子内跃迁。

3. 关于 $Zn_{0.97}Co_{0.03}S:Fe$ 位于 2942.9cm^{-1} 、 $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se:Fe$ 位于 2732.7cm^{-1} 的吸收肩峰

由于此二谱线强度较弱，相关数据较少，不能作出有明确物理意义的讨论。但 $Fe^{2+}-Co^{2+}$ 对中的 Fe^{2+} 离子应和孤立 Fe^{2+} 离子一样，由于自旋-轨道互作用，其 5E 基态分裂成几个能级，因而从 5E 基态向 5T_2 激发态的跃迁光吸收线可能多于一条。因此，此二吸收肩峰有可能起源于 $Zn_{0.97}Co_{0.03}S:Fe$ 和 $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se:Fe$ 中 $Co^{2+}-Fe^{2+}$ 离子对 $Fe^{2+}d$ 电子内跃迁。

四、结 论

我们用吸收光谱方法观察到 $Zn_{0.97}Co_{0.03}S:Fe$ 位于 2999.8cm^{-1} 的新谱线和 $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se:Fe$ 位于 2778.0cm^{-1} 的新谱线，并将它们指认为两种半磁半导体混晶中 $Co^{2+}-Fe^{2+}$ 对中 Fe^{2+} 离子的d电子内跃迁。既然实验可以精确测量这些新谱线的位置和强度，这一结果或许提供了一种研究半磁半导体中d-d电子互作用的重要方法。为证明和实现这一点，看来需要做更多的理论和实验工作。

参 考 文 献

- [1] N. B. Brandt and V. V. Moshchalkov, *Adv. in Phys.*, **33**, 193(1984).
- [2] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **64**, R29 (1988).
- [3] D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, D. Ridgley, K. Dwight, A. Wold, and R. R. Galazka, *Phys. Rev.*, **B34**, 3961(1986).
- [4] D. Heiman, A. Petron, S. H. Bloom, Y. Shapira, E. D. Isaacs, and W. Giriati, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1876 (1988).
- [5] A. Lewicki, A. I. Schindler, I. Miotkowski, J. K. Furdyna, *Phys. Rev.*, **B41**, 4653(1990).
- [6] A. Twardowski, A. Lewicki, M. Arciszewska, M. Demianiuk, *Phys. Rev.*, **B38**, 10749 (1988).
- [7] H. J. M. Swagton, A. Twardowski, and W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev.*, **B39**, 2568(1989).
- [8] M. Sawicki, T. Dietl, J. Kossut, J. Igelson, T. Wojtowicz, and W. Plesiewicz, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 508(1986).
- [9] E. B. Larson, K. C. Hass, and Ehrenreich, *Phys. Rev.*, **B37**, 4137 (1988).
- [10] S. Foner, Y. Shapira, D. Heiman, P. Bacla, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev.*, **B39**, 11793(1989).
- [11] A. Twardowski, K. Pakula, I. Perez, P. Wise, and J. E. Crow, *Phys. Rev.*, **B42**, 7567 (1990).
- [12] D. U. Bartholomew, J. K. Furdyna, and A. K. Radas, *Phys. Rev.*, **B34**, 6943(1986).
- [13] D. U. Bartholomew, E-K. Suh, A. K. Radas, Rodriguez, U. Debska, and J. K. Furdyna, *Phys. Rev.*, **B39**, 5865 (1989).
- [14] S. Nagata, R. R. Galazka, D. P. Mullin, H. Akbarzadah, G. D. Khattak, J. K. Furdyna, and P. H. Keessom, *Phys. Rev.*, **B22**, 3331 (1980).

- [15] T. M. Giebultowicz, P. Kłosowski, J. J. Rhyne, T. J. Udovic, J. K. Furdyna, and W. Girić, *Phys. Rev.*, **B41**, 504(1990).
- [16] A. Lewicki, J. Spalak, J. K. Furdyna, and R. R. Galazka, *Phys. Rev.*, **B37**, 1860(1988).
- [17] M. Villeret, S. Rodriguez, and E. Kartheuser, *Phys. Rev.*, **B41**, 10028(1990).
- [18] G. A. Slack, F. S. Ham, and R. M. Chrenko, *Phys. Rev.*, **152**, 376(1966).
- [19] J. Rivera-Iracheta, M. A. de Orue, E. E. Vogel, *Phys. Rev.*, **B34**, 3992(1986).
- [20] S. M. Uba, and J. M. Baranowski, *Phys. Rev.*, **B17**, 69(1978).
- [21] P. Koidl, O. F. Schirmer, and Kaufmann, *Phys. Rev.*, **B8**, 4926. (1973).
- [22] A. M. Witowski, A. Twardowski, H. Pohlmann, W. J. M. de Jonge, A. Mycielski, and M. Demianiuk, *Solid State Commun.*, **10**, 27 (1989).
- [23] Robert E. Behringer, *J. Chem. Phys.*, **29**, 537(1958).
- [24] Y. Shapira, S. Foner, D. H. Ridgley, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev.*, **B30**, 4021(1984).

Infrared Absorption Spectra of Fe-Doped Co Based Semimagnetic Semiconductors

Zhu, Jingbing Lu Wei, Liu Pulin, Shi Guoliang, Liu Weijun, Shen Xuechu

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Shanghai 200033)

W. Girić

(Centro de Física, Caracas, Venezuela)

Abstract

Infrared absorption spectra of Fe impurity in Semimagnetic semiconductors $Zn_{0.97}Co_{0.03}S$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se$ are reported for the first time. New absorption line at 2999.8cm^{-1} of $Zn_{0.97}Co_{0.03}S:\text{Fe}$ which never observed in absorption spectrum of $ZnS:\text{Fe}$, and new line at 2778.0cm^{-1} of $Zn_{0.95}Co_{0.05}Se:\text{Fe}$ which never observed in absorption spectrum of $ZnSe:\text{Fe}$ were observed and ascribed to inner d-electron excitation absorption lines of Fe^{3+} in $\text{Fe}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ pair, Experiments at various temperatures under magnetic field, and theoretical discussion have approved this ascription. Compared with d-d interaction, lattice distortion of Fe^{3+} induced by Co^{2+} has negligible affect on d-electron states of Fe^{3+} ion.

PACC: 75.30Et, 75.30H, 78.50