

半磁半导体 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 压力光致发光研究*

姜 山 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海, 200083)

李 国 华

(中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 北京, 100083)

1991年1月4日收到, 同年4月3日修改定稿

采用金刚石对顶砧压机, 在 77K 和不同压力下测量了半磁半导体 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.25, 0.40, 0.60$) 的光致发光光谱. 分别在 $x = 0.25$ 和 $x = 0.40$ 的 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 和 $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$ 中观察到两种不同性质的复合发光. 根据发光峰的能量位置及其随压力的变化可以判定在 $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$ 和 $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ 中的发光峰对应于带间复合发光, 而 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 中的发光峰对应于 Mn 离子 $3d \downarrow$ 能级到杂化价带的复合发光.

PACC: 7855, 7155, 7170G, 7170E

一、引 言

$Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x \leq 0.7$) 是一种具有闪锌矿结构的半磁半导体材料. 半磁半导体是一类引人注目的新半导体材料, 在这种材料中由于存在带间电子与局域化磁离子之间的电子自旋-自旋相互作用, 可以产生许多有趣的磁学现象^[1-3], 如在 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 中观察到非常大的 Faraday 效应^[4]和在 $Hg_{1-x}Mn_xTe$ 中出现的反常 Shubnikov-deHaas 振荡等^[5].

即使没有外加磁场, 半磁半导体中含有的 Mn, Fe, Ni, Co 等磁性元素也会对此类材料的光学性质有很大影响. 目前对 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 材料已经做了很多工作, 如光吸收^[6-8], 光反射^[9-11], 光电导和光致发光等^[12-14]. 但是对于 Mn^{2+} 能级在 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 中的位置及其与价带的杂化等问题上存在着两种不同的观点. 对于实验上观察到的 2.1eV 附近的跃迁, 在 J. Diouri *et al.* 和 J.P. Lascaray *et al.*^[7] 的吸收光谱, M. P. Vecchi *et al.*^[13] 和 M. M. Moriwaki^[14] 的发光光谱及 J. Calas *et al.*^[15] 的光电导谱中都认为是局域的 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子内跃迁. 而在 P. Oelhafeu *et al.*^[16] 的角分辨光发射谱的工作中发现 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子是非常不局域的, 在单伟等人^[17]的 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 压力吸收光谱中也发现了 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子与价带的杂化现象, 由此看来认为 2eV 附近的跃迁对应于局域的 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子内跃迁的假设是太简单了, 应该考虑 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子与带中电子混合及相互作用.

本文中我们用金刚石对顶砧测量了在 77K 下的 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 压力光致发光, 发现在低组分和高组分中发光谱线的跃迁机制是不同的. 通过和带间跃迁及 Mn^{2+} 的 $3d$

* 中国国家自然科学基金资助课题.

电子内跃迁压力系数的比较, 可以发现 $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$ 和 $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ 中的发光峰对应于 Γ 点导带底到价带顶的辐射复合, 而 $\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ 中的发光峰对应于 Mn^{2+} 的 $3d\downarrow$ 能级到杂化价带的辐射复合. 我们实验中得到的各跃迁压力系数与 Tian Zengju *et al.*^[18] 的理论计算结果符合的非常好, 从而可以判定 2eV 的跃迁不是 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子内跃迁, 而是 Mn^{2+} 的 $3d\downarrow$ 电子能级到价带顶的复合跃迁.

二、实验结果

本实验所用样品是用改进的 Bridgman 方法生长的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 单晶. 首先将样品粗磨到 $100\ \mu\text{m}$ 左右, 然后在抛光机上用 $10\ \mu\text{m}$ 大小的刚玉粉末抛磨到 $30\text{--}40\ \mu\text{m}$, 最后用颗粒为 $0.1\ \mu\text{m}$ 的刚玉粉将表面精抛. 把抛好的样品搞碎成大小约 $100\ \mu\text{m}$ 的小片, 然后和一小块红宝石一起放入金刚石封垫的小孔内, 最后在小孔中加入 4:1 (体积比) 的甲醇乙醇混合液做为传压介质. 压力用红宝石荧光随压力变化来测量, 误差小于 $\pm 1\ \text{kbar}$. Ar^+ 激光器的 $5145\ \text{\AA}$ 谱线做为激发光源, 光信号用双光栅单色仪分光并用光子计数系统采集, 最后用记录仪绘出.

图 1 给出了在 77K 和不同压力下 $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$ 的发光光谱. 从图 1 中可以看到发光谱线的半峰宽约为 $150\ \text{cm}^{-1}$, 当压力增加时, 峰值能量向高能方向漂移, 压力系数约为 $dE_1/dP = 8.2 \times 10^{-3}\ \text{eV/kbar}$. 另外我们看到, 峰的线形和半峰宽基本上与压力无关. 当压力大于 $30\ \text{kbar}$ 后, 在显微镜下可以观察到一个结构相变, 相变之后发光峰也随着猝灭.

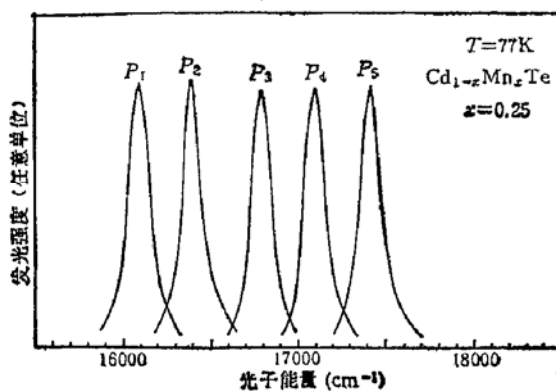


图 1 77K 和不同压力下 $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$ 的发光光谱

$P_1 = 3.3\ \text{kbar}$, $P_2 = 9.2\ \text{kbar}$, $P_3 = 13.9\ \text{kbar}$,
 $P_4 = 20.5\ \text{kbar}$, $P_5 = 24.5\ \text{kbar}$

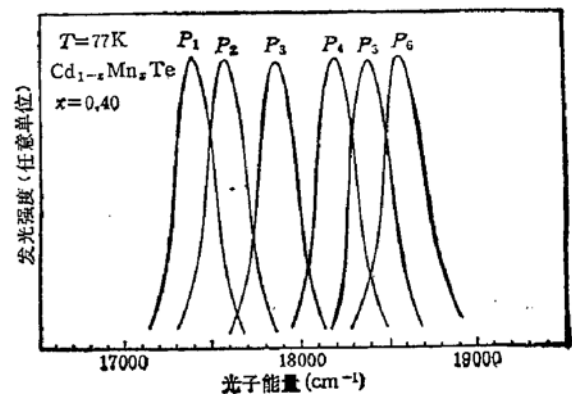


图 2 77K 和不同压力下 $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ 的发光光谱

$P_1 = 3.3\ \text{kbar}$, $P_2 = 7.3\ \text{kbar}$, $P_3 = 9.2\ \text{kbar}$,
 $P_4 = 15\ \text{kbar}$, $P_5 = 20.5\ \text{kbar}$, $P_6 = 24.5\ \text{kbar}$

图 2 给出了在 77K 和不同压力下的 $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ 的发光光谱. 和 $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$ 一样, 峰值能量随着压力增加向高能方向漂移, 压力系数约为 $dE_2/dP = 8 \times 10^{-3}\ \text{eV/kbar}$, 发光谱线线形和半峰宽也不随压力变化. 但是可以看到 $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ 的发光峰半峰宽约为 $250\ \text{cm}^{-1}$, 比 $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$ 半峰宽宽得多. 在 $28\ \text{kbar}$ 压力附近 $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ 也有

一个压力引起的结构相变,相变发生后也产生发光猝灭现象。

图 3 给出了在 77K 下 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 压力发光光谱。从图中可以清楚地看到,压力增加时峰值能量向低能方向漂移,压力系数为 $dE_3/dP = -6 \times 10^{-3} eV/kbar$, 这个结果与图 1 和图 2 的结果完全不同。另外谱线半峰宽约为 800 cm^{-1} 比 $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$ 和 $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ 中谱线半峰宽大许多。 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 相变压力约为 24 kbar, 相变之后发光也产生猝灭现象,这点与 $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$ 和 $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ 中的结果是一样的。

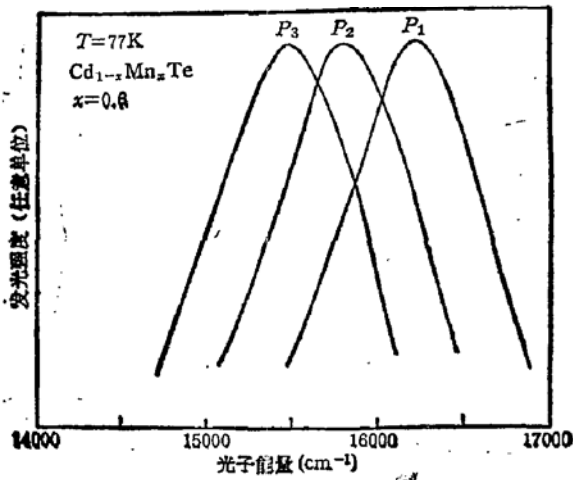


图 3 77K 和不同压力下 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 的发光光谱
 $P_1 = 3.3 \text{ kbar}$,
 $P_2 = 12.6 \text{ kbar}$,
 $P_3 = 19.9 \text{ kbar}$

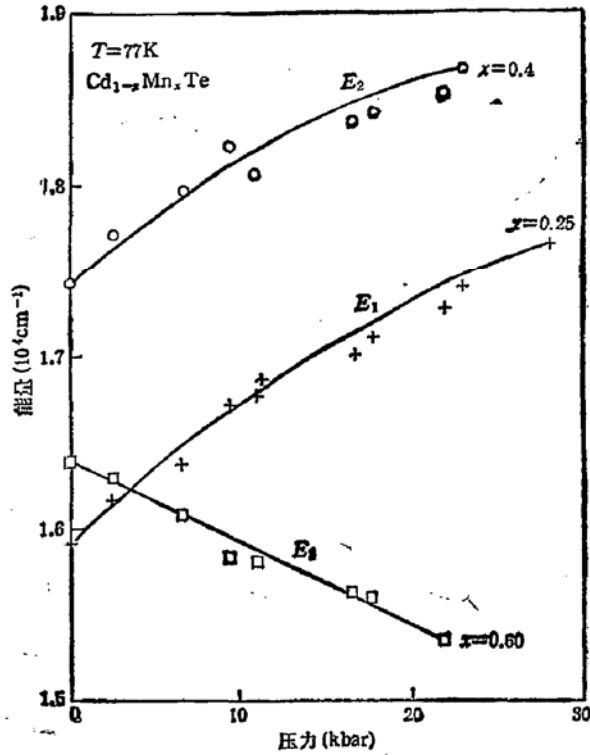


图 4 77K 下 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 发光峰值能量随压力的变化
 E_1, E_2 和 E_3 分别对应于 $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$, $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ 和 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 中的发光峰值能量
 图中“○, +, □”是实验结果,曲线 E_1 和 E_2 是根据实验用最小二乘法拟合结果, E_3 所对应的是线性拟合结果

图 4 给出了 $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$, $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ 和 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 中发光峰峰值能量随压力的变化,从图 4 中可以看到 E_1, E_2 曲线明显地具有非线性特性, E_3 曲线基本上是线性的。对于 E_1 和 E_2 可以用公式

$$E = E_0 + \alpha P + \beta P^2$$

来表示,其中 α 和 β 分别被称为一阶和二阶压力系数,可以用最小二乘法拟合实验结果得出,结果列于表 1。图 4 中“□, +, ○”是实验值,曲线对于 E_1 和 E_2 是用最小二乘法拟合

表 1 不同组分 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 发光谱线的压力系数和相变压力

样 品	$Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$	$Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$	$Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$
压力系数 (eV/kbar)	8.2×10^{-3}	8×10^{-3}	-6×10^{-3}
相变压力 (kbar)	30	28	24

结果, E_1 是用直线拟合的. E_1 、 E_2 和 E_3 的压力系数(对于 E_1 和 E_2 只列出了一阶和二阶压力系数)列于表 1 中, 另外三种组分 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 的相变压力值也列于表 1 中.

三、讨论与分析

从图 4 中可以看到, E_1 和 E_2 在压力等于零时的能量为 $E_1 = 1.59 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 和 $E_2 = 1.74 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$, 并具有正的压力系数 $dE_1/dP = 8.2 \times 10^{-3} \text{eV/kbar}$ 和 $dE_2/dP = 8 \times 10^{-3} \text{eV/kbar}$, 与文献[10,16]比较, 不难确定它们对应于带间辐射复合跃迁, 压力系数也与化学键介电函数理论计算结果一致^[19]. 从图 1 和图 2 的结果中看到, $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ 发光峰的半峰宽为 250cm^{-1} 比 $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$ 发光峰半峰宽 150cm^{-1} 宽了约 100cm^{-1} . 我们知道 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 是三元混晶半导体, 随着 Mn 组分的增加, 组分不均匀性和晶体场畸变现象也会增大, 这将会引起光致发光半峰宽的增加. 另外, 当 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 的组分 $x > 0.3$ 后, 缺陷密度有一个陡峭的增加(这在 K. Y. Lay *et al.* 所做的化学腐蚀实验中被证实了), 缺陷密度的增加也会使发光峰变宽, 所以 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 发光峰的展宽可以归结于合金效应和缺陷密度的增加.

$Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 中的发光峰不论在能量位置和压力行为上都与带间跃迁不同, M. P. Vecchi 将其归结于 Mn^{2+} 的 ${}^6S \rightarrow {}^4G$ 电子内跃迁. 根据晶体场理论, Mn^{2+} 的 $3d$ 电子内跃迁 ${}^6S \rightarrow {}^4T_1$ 的能量为:

$$E = 10B + 5C - 10D_q$$

其中 B 、 C 为 Racah 参数, D_q 为晶体场参数, 所以压力系数为:

$$dE/dP = 10 \frac{dB}{dP} + 5 \frac{dC}{dP} - 10 \frac{dD_q}{dP}$$

根据 Wei Shan *et al.*^[17] 等的讨论, dE/dP 约为 $-2 \times 10^{-3} \text{eV/kbar}$. 显然这个值远小于我们实验中测得的 $dE_3/dP = -6 \times 10^{-3} \text{eV/kbar}$ (这里我们指的是压力系数的绝对值), 因此可以断定 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 中的发光峰不是 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子内跃迁辐射复合发光. 如果将实验结果与 Tian Zengju *et al.*^[18] 最近对 $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ 的计算结果比较, 可以将 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 的发光峰归结于 Mn^{2+} 的 $3d\downarrow$ 激发能级向价带顶的辐射复合跃迁, 此跃迁的压力系数计算结果为 $-5.67 \times 10^{-3} \text{eV/kbar}$ 与本实验值符合的非常好, 只是计算的 $P = 0$ 时这个跃迁的能量位置比实验值要高 0.5eV 左右, 这个误差主要是他们计算时所用的 $3d\uparrow$ 轨道能级的参数太大引起的.

我们注意到在 $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$ 和 $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ 中没有看到 Mn^{2+} 的 $3d\downarrow$ 能级到价带的辐射复合发光, 而在 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 中没有看到带间辐射复合发光. 对前一个问题, 我们认为看不到 Mn^{2+} 的 $3d\downarrow$ 电子到价带的发光主要是价带到 Mn^{2+} 的 $3d\downarrow$ 电子态跃迁的吸收系数比带间跃迁小 2 个数量级左右, 当光激发时, 大部分光子被带间跃迁吸收, 因此 Mn $3d\downarrow$ 能级上的电子数很小, 从而向价带跃迁引起的发光很弱, 不易被观察到, 这种现象也出现在 M. M. Moriwaki 等做的光激发谱中. 在 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 中没有观察到带间辐射复合发光, 这是由于在 77K $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 的能隙能量大于激发光能量, 带间跃迁不能被激发, 因此自然在发光光谱中看不到带间辐射复合发光.

四、结 论

在半磁半导体 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 中存在着带间跃迁和 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子态到价带的跃迁两种发光机制。由于不同跃迁机制的压力行为不同, 本实验用压力发光的方法研究了在组分不同的 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 中的发光机制, 结果表明在 $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$ 和 $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ 中的发光对应于带间跃迁, 而 $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ 中的发光对应于 Mn^{2+} 的 $3d\downarrow$ 能级向价带的辐射复合跃迁。另外还观察到了 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 在压力下的一个结构相变。

参 考 文 献

- [1] R. R. Galazka, *Physics of Semiconductors-1978*, edited by B. L. H. Wilson, P. 133.
- [2] G. Bastard, C. Rigaux, Y. Guldner, J. Mycielski and A. Mycielski, *J. Phys.*, (Paris), **39**, 87 (1978).
- [3] J. A. Gaj, J. Ginter and R. R. Galazka, *Phys. Status Solidi B*, **89**, 655(1978).
- [4] J. A. Gaj, R. R. Galazka and M. Nawrocki, *Solid State Commun.*, **25**, 193(1978).
- [5] M. Jaczynski, J. Kossut and R. B. Galazka, *Phys. Status Solidi B*, **88**, 73(1978).
- [6] J. Diouri, J. P. Lascaray and R. Triboulet, *Solid State Commun.*, **42**, 231(1982).
- [7] J. P. Lascaray, J. Diouri, M. El Amrani and D. Coquillat, *Solid State Commun.*, **47**, 709(1983).
- [8] J. Diouri, J. P. Lascaray and M. El Amrani, *Phys. Rev. B*, **31**, 7995 (1985).
- [9] R. Bucker, H. E. Gumlich and M. Krause, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18**, 661(1985).
- [10] N. Bottka, J. Stankiewicz and W. Giriat, *J. Appl. Phys.*, **52**, 4188(1981).
- [11] K. Y. Lay, H. Neff and K. J. Bachmann, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **92**, 567(1985).
- [12] H. Neff, K. J. Bachmann, K. Y. Lay and R. Kotz, *J. Luminescence*, **36**, 347(1987).
- [13] M. P. Vecchi, W. Giriat and L. Videla, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 99(1981).
- [14] M. M. Moriwaki, W. M. Becker, W. Gebhardt and R. R. Galazka, *Phys. Rev. B*, **26**, 3165(1982).
- [15] J. Calas, J. P. Lascaray, M. Averous, F. El Darazi and D. Coquillat, *Solid State Commun.*, **54**, 371(1985).
- [16] P. Oelhafen, M. P. Vecchi, J. L. Freeouf and V. L. Moruzzi, *Solid State Commun.*, **44**, 1547(1982).
- [17] Wei Shan, S. C. Shen and H. R. Zhu, *Solid State Commun.*, **55**, 475(1985).
- [18] Tian Zengju and Shen Xuechu, *J. Phys: Condens. Matter*, **2**, 6293(1990).
- [19] D. L. Camphausen, G. A. Neville Connell and W. Paul, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 184(1971).

PHOTOLUMINESCENCE STUDY OF SMSC $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ UNDER HYDROSTATIC PRESSURE

Jiang Shan and Shen Xuechu

*(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical
Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083, China)*

Li Guohua

*(National Laboratory for Superlattices and Microstructure, Institute of
Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, China)*

Abstract

The photoluminescence of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ single Crystals for $x = 0.25, 0.40$ and 0.60 is investigated under different pressures at 77K . Two different recombination radiations are found in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x \leq 0.4$) and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.6$), respectively. According to the position and pressure coefficient of PL band, the PL peaks of $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$ and $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ are attributed to the band-to-band radiative recombination, but the PL band of $\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ is ascribed to the radiative recombination of Mn^{2+} $3d\downarrow$ energy levels to hybrid valence band.

PACC: 78.55, 71.55, 71.70G, 71.70E