

高压下半磁半导体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的相变研究

姜 山 沈学础

中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海, 200083

胡 静 竹

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1989 年 12 月 25 日收到

利用金刚石对顶砧高压装置, 并分别用光吸收和 X 射线衍射实验方法测量了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 样品在高压下的相变. 发现该样品的高压相变是不可逆, 常压下 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 具有纤维锌矿结构, 高压下变为 NaCl 结构, 而卸压后成为闪锌矿结构. 同时给出了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 样品的相变压力及其与组分 x 的关系.

PACC: 6460; 7870D; 7840; 6110

一、引 言

半磁半导体是一类新的半导体材料, 随着磁性离子含量的增加, 它可以依次处于逆磁、顺磁、自旋玻璃和铁磁各个状态. 局域的磁离子可以和能带中电子相互作用产生一系列新的反常现象, 例如 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 材料具有非常大的 Faraday 偏转, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 中观察到很大的负磁阻, 以及在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 中存在束缚磁极化子等^[1]. 半磁半导体除了具有许多新的与磁性有关的反常现象外, 还有很多引人注目的其它物理特性. 首先, 半磁半导体材料象三元混晶 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 一样能隙可以通过组份来调节^[2]; 其次, 具有同样三种元素的半磁半导体材料, 由于组份不同, 可以处于不同的晶格结构; 另外, 晶体中含有的磁性离子 3d 电子都处于不满的状态, 在晶体场中能级发生分裂, 可以产生许多有趣的新的吸收结构^[3-5].

目前, 关于半磁半导体的磁性和光学性质已做了不少工作, 取得了许多有意义的结果. 可是到目前为止, 关于半磁半导体结构方面的工作还很少, 特别是半磁半导体高压结构的工作还未见报道.

本工作利用金刚石对顶砧 (DAC) 高压装置和 X 射线衍射装置测量了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 在常压、高压及卸压后的结构, 发现这个相变过程是不可逆的. 另外采用光吸收的方法测量了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的相变压力及其随组份的变化.

二、实 验 方 法

X 射线衍射实验是利用 X 射线粉末照相法测定晶格结构. 首先将 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 样品

研磨成粉末,然后装入 DAC 样品室。样品放入测量光路后,用平行单色的X射线照射,在众多被照射的微小晶粒中,晶面间距为 d 的某晶面总有处于满足 Bragg 方程

$$2d \sin \theta = \lambda$$

方位上的,于是选择反射发生在偏离原射线 2θ 方向的人射面内, θ 为入射线与晶面的夹角.偏离入射束 2θ 的同种晶面反射线形成一个衍射圆锥,作为一对 Debye 环记录在软片上,利用这种方法可以测量晶体在高压下的晶格常数和晶体相结构及其随压力的变化.图1给出了实验的原理图.

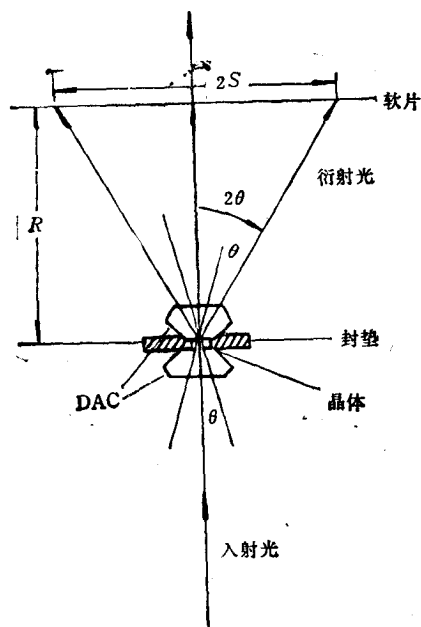


图1 X射线衍射原理图

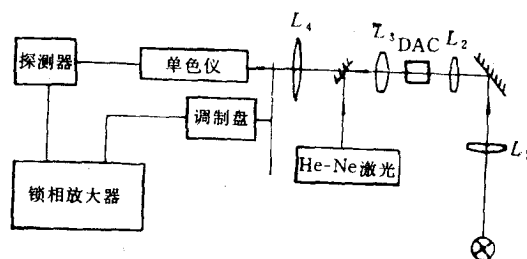


图2 光吸收实验光路图

利用 DAC 装置做高压腔还可以进行高压下光吸收测量。为了获得流体静压力,实验中采用体积比 4:1 的甲醇乙醇混合液作为传压介质,它可以在 10Mbar 压力范围内保持良好的压力均匀性。在测量中用溴钨灯为光源,51W 光栅单色仪为分光仪器,光电倍增管为探测器。压力测量采用红宝石荧光法,He-Ne 激光作为激发光。另外,为了提高信噪比,采用相敏放大技术,整个测量装置如图2所示。

三、实验结果

1. X 射线衍射实验结果

利用上面提到的实验方法,我们在室温下对 $x = 0.1$ 和 $x = 0.3$ 的两块单晶 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 样品做了高压X射线实验。实验表明,常压下 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 样品具有纤维锌矿结构,即六角(hexagonal)结构,测得晶格参数为 $a_0 = 4.295 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.012 \text{ \AA}$ 。压力加到 5.2Mbar 后测量表明,样品发生了相变,从常压下的纤维锌矿相变为高压下的 NaCl 相,晶格参数为 $a = 5.630 \text{ \AA}$ 。有趣的是,当我们将压力卸掉后,样品并没有从 NaCl 相回到纤维锌矿相,而是回到了闪锌矿相,晶格参数为 $a = 6.139 \text{ \AA}$ 。实验表明卸压后样品的闪锌矿相是稳定的,即样品在卸掉压力几天之后再做X射线衍射实验,发现样品仍处于闪锌矿相,这表明 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 在高压下的相变过程是不可逆。表1和表2分别给出了 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Se}$ 的实验结果。

表 1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 高压 X 射线实验结果 ($x = 0.1$)

$P = 0\text{Mbar}$	$P = 5.2\text{Mbar}$	卸压 $P = 0\text{Mbar}$
纤维锌矿相	NaCl 相	闪锌矿相
(100)3.7428		(111)3.535
(002)3.5078		
(101)3.294		
(102)2.5501	(200)2.8159	(220)2.1778
(110)2.1469	(220)1.9878	
(103)1.9795		
(112)1.8304	(222)1.6269	(311)1.8513

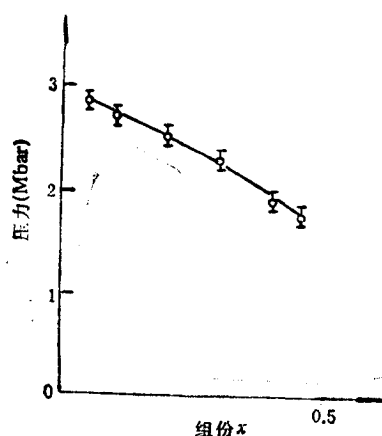
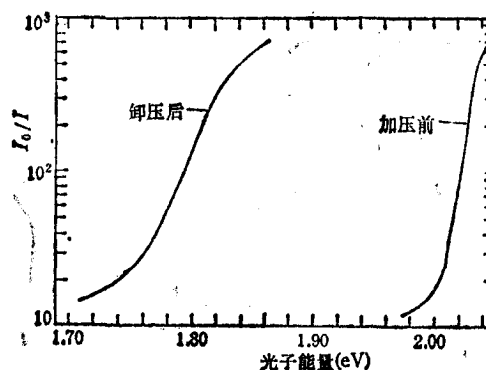
表 2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 高压 X 射线实验结果 ($x = 0.3$)

$P = 0\text{Mbar}$	$P = 5.6\text{Mbar}$	卸压 $P = 0\text{Mbar}$
纤维锌矿相	NaCl 相	闪锌矿相
(100)3.7254		(111)3.5055
(002)3.5153		
(101)3.3427	(111)3.122	
(102)2.5443	(200)2.739	(220)2.1629
(110)2.1578	(220)1.9387	
(103)1.9861	(222)1.5782	(311)1.8322
(200)1.8684	(400)1.3627	
(112)1.8349	(420)1.2232	(331)1.3887
(202)1.6404		
(203)1.4587		
(210)1.4111		
(105)1.3192		

2. 光吸收实验结果

利用图 2 所示的光路, 我们分别测量了 $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 和 0.45 六种组分 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 样品的高压吸收光谱。常压下 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 能隙约为 2eV , 不同的组分能隙略有不同。在光吸收实验中发现当压力低时, 光吸收边随压力向高能方向漂移, 可是当压力达到 2Mbar 左右时, 吸收边会突然红移。由于移动量很大, 超出了本实验仪器的测量范围, 因此没有测到准确的光吸收边位置。这个过程可以直接在显微镜下观察。在显微镜下可以看到开始时随着压力增加, 样品透明度增加, 可是当 $P \approx 2\text{Mbar}$ 时, 整个样品会突然变黑, 不同组份的样品转变点不同。显然上述突变过程是由于晶格相变引起的, 这样我们就可以获得各个组份 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的相变压力, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看到相变压力随组份 x 增加而下降。

卸压后在显微镜下观察, 发现颜色与加压前明显不同。通过测量卸压后样品的吸收光谱发现, 卸压后样品的光吸收边比加压前能量位置低 200meV 左右。这显然不是实验误差, 光吸收边测量的误差只有几个 meV , 因此我们认为这相变过程是不可逆的。图 4 给出了 $x = 0.3$ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 样品加压前后光吸收边的实验结果。

图3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 相变压力与组份 x 的关系图4 加压前和卸压后 $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Se}$ 的光吸收边卸压后光吸收边向低能方向漂移了约 200meV

四、讨 论

在X射线衍射实验中,由于高压腔内压力不太均匀,样品的结构相变是比较慢的,从开始相变到完成相变的压力范围大到 1—3Mbar (这里指的压力是平均压力),因此为了使全部样品完全相变,我们将压力加到 5Mbar 以上。而光吸收实验中采用的是流体静压力条件,所以整个压力腔内压力均匀,相变是在一个压力下进行的,这样就可以准确地确定相变压力值。X射线实验一般很难准确确定压力点,特别是对相变压力比较小的材料,但光吸收的方法不能确定相变结构,相变结构的研究只能靠X射线衍射实验,所以这两种方法是相辅相成的。同时做X射线衍射和光吸收实验可以研究相变结构,并且可以获得准确的相变压力值。

在X射线衍射实验中发现 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 相变过程是不可逆的,即从相变前的纤维锌矿结构变为高压下的 NaCl 结构,卸压后变为闪锌矿结构,在光吸收实验中同样发现光吸收边在相变前后的不可逆性。总结两个实验的结果可以说 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 样品相变的不可逆过程已经被实验所证实。我们最近对其它一些半磁半导体如 $\text{Cd}_{1-x}\text{MnTe}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{MnS}$ 等的相变分析也发现类似的不可逆过程,这一现象是非常重要而有趣的。关于这一现象的理论解释尚需做进一步的工作。

- [1] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 7637.
- [2] J. Stankiewicz, *Phys. Rev.*, **B27** (1983), 3631.
- [3] W. Shan, S. C. Shen, H. R. Zhu, *Solid State Commun.*, **47** (1983), 709.
- [4] S. Ves, K. Strossner, W. Gebhardt, M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B33** (1986), 4077.
- [5] Jiang Shan, S. C. Shen *et al.*, *Solid State Commun.*, **70** (1989), 1.

STUDY ON PHASE TRANSITION IN SMSC $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ UNDER HIGH PRESSURE

JIANG SHAN SHEN XUE-CHU

Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200083

HU JING-ZHU

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 25 December 1989)

ABSTRACT

Using diamond-anvil cell high pressure equipment, the phase transition of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ under high pressure has been measured by optical absorption and X-ray diffraction methods. It has been found that the phase transition is irreversible. Under common pressure, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ has wurzite structure, but it transforms to NaCl structure under high pressure. When the pressure is removed, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ becomes zinc blend structure. In addition, the relation between the pressure of phase transition and component x is also obtained.

PACC: 6460; 7870D; 7840; 6110