

纖維鋅矿型晶体的价带结构与 激子谱线的轴向压谱效应^{* 1)}

張光寅 田兆斌

(南开大学物理系)

提 要

本文从轴向加压只改变晶场作用参数的考虑出发,引伸了类 p 型三分带价带的理论,提出利用激子谱线的轴向压谱效应来研究价带结构的方法。通过对 CdS 激子轴向压谱效应的观察,印证了我们的基本想法。并由实验结果,决定了 CdS 晶体价带在 $\mathbf{k} = (0,0,0)$ 处(Γ 点)的晶场作用参数 $\alpha = 0.029\text{eV}$, 自旋轨道耦合作用参数 $\delta = 0.064\text{eV}$ 。对于 CdSe, 从实验资料的分析中求得 $\alpha = 0.041\text{eV}$, $\delta = 0.418\text{eV}$ 。

一、引 言

$A^{II}B^{VI}$ 化合物半导体大多具有纖維鋅矿型结构。理论分析^[1-4]表明,它们的价带是属于类 p 型的,由于晶场作用及自旋轨道耦合作用的影响,原来在 $\mathbf{k} = (0,0,0)$ 处六度简并的价带,分裂为三个二度简并的分带($\Gamma_9, \Gamma_7, \Gamma_7$),它们的能量差值可以表示为如下的双参数公式:

$$E_a - E_b = \frac{\alpha + \delta}{2} - \left[\left(\frac{\alpha + \delta}{2} \right)^2 - \frac{2}{3} \alpha \delta \right]^{\frac{1}{2}}; \quad (1)$$

$$E_b - E_c = 2 \left[\left(\frac{\alpha + \delta}{2} \right)^2 - \frac{2}{3} \alpha \delta \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

这里 α 与 δ 分别表示晶场作用与自旋轨道耦合作用参数。

通过低温下对这类晶体的激子光谱的观察,可以对 $\mathbf{k} = (0,0,0)$ 处价带结构进行具体的研究。近年来,对纖維鋅矿型晶体结构的 CdS^[5-7], CdSe^[8,9], ZnS^[10-12], ZnSe^[13], ZnO^[14,15], CdS:Se^[16,17], ZnCd:S^[17,18] 的激子光谱进行了不少的实验观察,为分析这类晶体的价带结构提供了丰富的资料。实验表明,上述晶体的激子谱线,都是由三个激子线系组成的,它们分布在本征吸收边的光谱区域范围内。按照上述的理论分析,它们的形成可解释为电子分别从三个价带分带 ($\Gamma_9, \Gamma_7, \Gamma_7$) 到导带 Γ_7 处相应激子能级的直接光学跃迁的结果。因而,激子线系的相对配置,乃是最直接地反映 $\mathbf{k} = (0,0,0)$ 处价带分裂情况的重要资料。

在本工作中,探讨了如何利用激子谱线的轴向压谱效应,来验证价带结构的理论,以及如何利用双参数公式和压谱效应决定价带在 $\mathbf{k} = (0,0,0)$ 处的晶场作用和自旋轨道耦

* 1964 年 6 月 19 日收到。

1) 轴向压谱效应是指沿晶体光轴 c 方向加压时,谱线的位移效应。

合作用参数。同时,我们通过对 CdS 激子谱线的压谱效应的实验观察,印证了我们的基本想法,确定了 CdS 的价带结构的具体模型。此外,我们在分析有关实验资料的基础上,对 CdSe, ZnS 的价带结构也作了一些讨论。

二、理论考虑

为了讨论方便起见,首先利用直接描写 $\mathbf{k} = (0,0,0)$ 处三个价带分带能级位置的双参数表示式^[3]:

$$\Gamma_9: E_a = \frac{\delta}{3}, \quad (3)$$

$$\Gamma_7: E_b = -\frac{\delta + 3\alpha}{6} + \left[\left(\frac{\alpha + \delta}{2} \right)^2 - \frac{2}{3} \alpha \delta \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$$\Gamma_7: E_c = -\frac{\delta + 3\alpha}{6} - \left[\left(\frac{\alpha + \delta}{2} \right)^2 - \frac{2}{3} \alpha \delta \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

这里能级的位置是以未计晶场分裂及自旋轨道耦合分裂时的简并态的能级位置作为零点。由(3), (4), (5)式易于得到(1), (2)式。如果对晶体施加沿光轴 c 方向的单向压力(以后简称轴向加压),由于这种加压不引起晶体对称性的改变,那么上述公式完全可以用来描写轴向加压条件下的能级位置的变异情况。同时,我们注意到,加压对晶场作用的影响远较对自旋轨道耦合作用的影响为大,因此,在轴向加压条件下,上述公式中的晶场作用参数 α 可视为变量,而把 δ 仍然看作是一个参量。图 1 给出 E_a, E_b, E_c 的相对布局对 α/δ 的依赖关系。利用这个关系图,将使我们易于分析轴向加压下 E_a, E_b, E_c 的相对位移情况。如某一晶体在未加压情况下的一对参数为 (α_1, δ) , 此时 $E_a^{(1)}, E_b^{(1)}, E_c^{(1)}$ 的相对布局是由图 1 中垂直虚线 I 和 $E_a/\delta, E_b/\delta, E_c/\delta$ 曲线的交点所决定。在轴向加压情况下,它们的相对布局将沿着各自的曲线同时变化。如加压引起晶场作用参数由 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$, 则此时 $E_a^{(2)}, E_b^{(2)}, E_c^{(2)}$ 的相对布局乃由图 1 中垂直虚线 II 和 $E_a/\delta, E_b/\delta, E_c/\delta$ 曲线的交点所决定。图中粗箭头的符号指示了逐渐增压过程中 E_a, E_b, E_c 相对布局的变异情况。依据轴向加压下,三个价带分带位置的变异情况,将使我们可能对双参数公式进行直接的验证。

在分析的过程中,必须同时求得所给晶体的一对参数值 (α, δ) 。解决这一问题并不困难,我们将按如下的步骤进行: 首先由三个激子谱线的位置决定 $E_a - E_b, E_b - E_c$ 的能值,再由公式(1)和(2)解得 (α, δ) 的数值。但是,必须指出,由此获得的解并不是单一的,一般地可以有四个解,这是由于公式(1)和(2)中的 α 与 δ 都是处于等同的地位,而 E_a, E_b 和 E_c 的

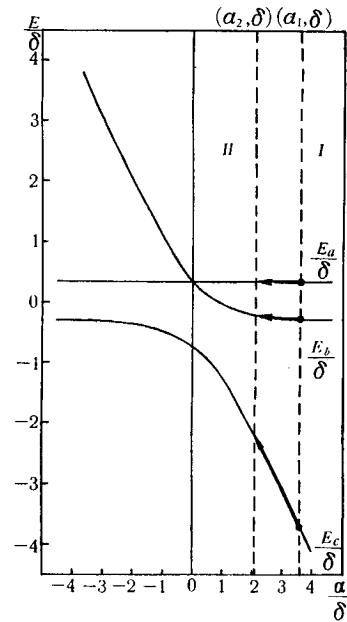


图 1¹⁾

1) 图 1 对应于 δ 取正值时的情况,在 δ 为负值时,只要把 E_b 和 E_c 调换一下即可。

位置又可能发生互換(參看圖 1)的緣故。也就是說,只是根據激子綫系的配置,還不足以單一地決定 (α, δ) 的數值。究竟哪一個解符合實際情況,當然不能單憑猜測去決定。如果考慮到軸向加壓下, E_a, E_b, E_c 相對布局的變異情況特征地依賴於自由晶體的 (α, δ) 值,那麼,利用這種變異情況的特征,易于使我們對幾個可能的解作出唯一正確的決擇來。因此,通過對激子譜綫軸向壓譜效应的觀察,將使我們在直接驗證雙參數公式的同時,能夠正確求得給定晶體的晶場作用與自旋軌道作用的參數。

三、CdS 激子譜綫軸向壓譜效应的觀察

為了滿足上述考慮的需要,在實驗中,我們選用汽相反應成長的六角柱狀的 CdS (摻 Cl) 單晶,這種晶體的光軸與柱軸相合,且具有光亮的自然晶面,只需將柱狀晶體的两端截面磨平,即可用來拍攝軸向加壓下的反射光譜。我們使用的晶體的大小約為 $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$ 。

我們設計了一個小型的單向加壓架。將樣品夾在兩個小柱(上面的加壓小柱固定不動,下面的加壓小柱可以上下移動)之間,可以受到垂直方向的加壓,施加於晶體的壓力是與晶軸平行的。將這種小型的單向加壓架的加壓部分連樣品一起,直接插入盛有液氮的杜瓦瓶中,即可使樣品保持在液氮的溫度。

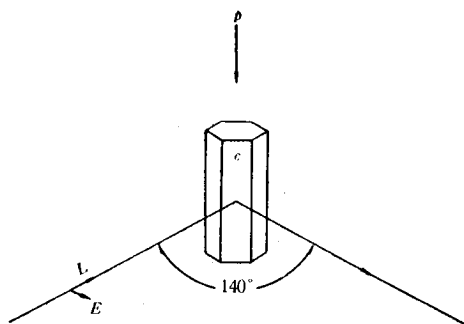


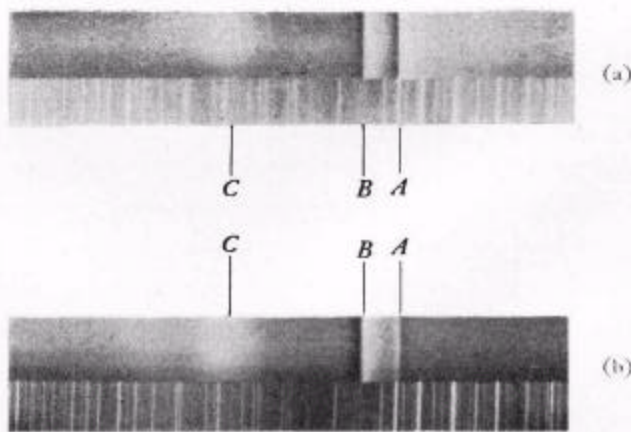
圖 2

拍攝軸向加壓下的反射光譜是按圖 2 所示的光路圖進行的,入射角約取 70° ,同時使光矢量平行於入射面。正如作者之一在工作 [19, 20] 中的分析表明,在這種條件下,分立帶的反射結構在反射光譜中能夠最為明晰地顯示出來。攝譜時所用的儀器為自准式大型

稜鏡攝譜儀及三個稜鏡中焦距攝譜儀($f=800 \text{ mm}$),前者在 5000 \AA 附近的綫色散為 9.5 \AA/mm ,後者為 17.5 \AA/mm 。

在液氮溫度下,可觀察到三條激子綫。未加壓時,它們的位置為: A 綫, 4873 \AA ($E \perp C$); B 綫, 4844 \AA ($E // C > E \perp C$); C 綫, 4732 \AA ($E // C > E \perp C$)(圖 3)。

在軸向加壓時(最大達 1085 kg/cm^2),激子綫移向短波方向,圖 4 中給出 A, B 綫隨壓力的位移關係。從圖 4 中可以清楚地看出, A 綫的移動比 B 綫的移動快(這個現象,我們在中國物理學會 1963 年年會上



CdS 晶體在液氮溫度下的反射激子綫攝譜條件: 光矢量平行於入射面,反射角 $\sim 65^\circ$

(a) 晶體光軸垂直於入射面; (b) 晶體光軸平行於入射面
A—— 4873 \AA ; B—— 4844 \AA ; C—— 4732 \AA

圖 3

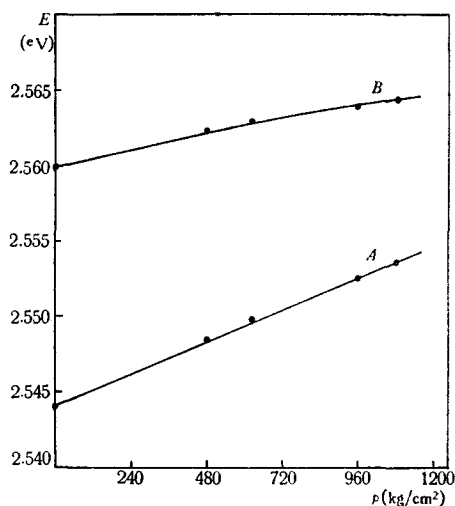


图 4

报导过),表现在 $E \sim p$ 曲线上, A 线是直线变化的,其压力系数约为 $8.75 \times 10^{-6} \text{eVcm}^2/\text{kg}$; B 线则有向下弯曲的趋势,也就是说,压力系数随增压逐渐减小,在加压 $0-640 \text{kg/cm}^2$ 的范围内约为 $4.7 \times 10^{-6} \text{eVcm}^2/\text{kg}$,在 $640-1085 \text{kg/cm}^2$ 的范围内约为 $3.37 \times 10^{-6} \text{eVcm}^2/\text{kg}$; C 线的移动,由于谱线较弱且宽,难以准确测量,粗略估计,近似于 B 线的移动情况。

此外,我们还对一些用 Bp-2 或万能胶粘贴在玻璃板上的薄片状样品,进行了观察。这种样品由于局部内应力的不均匀性,引起相应部分谱线的位移。绝大多数情况与轴向加压时的结果相同。

四、实验结果的分析与讨论

(一) CdS 晶体轴向压谱效应的分析

在液氮温度下观察到的 CdS 晶体的三条激子线是分属于三个激子线系的 $n = 1$ 线。它们的相对位置直接反映三个价带分带在 $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ 处的相对位置。由于最大波长的激子线 A 是全偏振 ($E \perp C$) 的,而 B 线和 C 线则是部分偏振的,这表明,对称性为 Γ_9 的价带分带高于两个对称性为 Γ_7 的分带。从图 1 中容易看出,只有当 (α, δ) 为 $(+, +)$ 时才有这种可能性。在这种情况下, $E_a > E_b > E_c$, 而 E_a, E_b, E_c 则分别对应于 A, B, C 线的位置。因此,根据激子线的位置容易求得

$$E_a - E_b = 0.016 \text{eV};$$

$$E_b - E_c = 0.061 \text{eV}.$$

把这些数值代入(1)和(2)式,可得两组解,即

$$(1) \begin{cases} \alpha = 0.029 \text{eV}, \\ \delta = 0.064 \text{eV} \end{cases}$$

或

$$(2) \begin{cases} \alpha = 0.064 \text{eV}, \\ \delta = 0.029 \text{eV}. \end{cases}$$

对于 CdS 晶体, (α, δ) 值的正确解只能有一个。下面我们应用第二节中所述的方法, 利用观察到的激子谱线的轴向压谱效应来加以甄别。

如果我们取第一组解 ($\alpha = 0.029\text{eV}$, $\delta = 0.064\text{eV}$), 它相当于图 1 中 $\alpha/\delta = 0.45$ 的情况, 如果双参数公式是正确的话, 轴向加压的效果应该引起三个价带分带的相对位置, 以

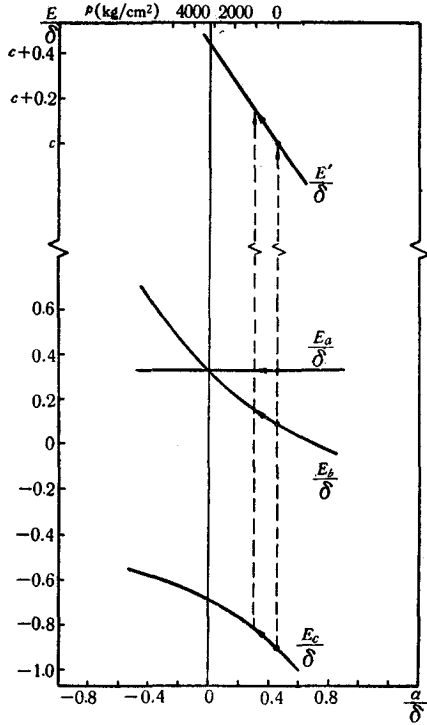


图 5

$\alpha/\delta = 0.45$ 为起点, 沿着各自的曲线 E_i/δ , 向着一个方向同时移动。根据 A, B 两线在增压过程中逐渐靠拢的事实可知, 这种移动应该是向着曲线的左方。为了明瞭起见, 我们把图 1 中 $\alpha/\delta = 0.45$ 附近的曲线 ($E_a/\delta, E_b/\delta, E_c/\delta$) 单独地画出来, 同时画出导带位置 E'/δ 随轴向加压的变异情况(图 5)。

导带位置随轴向加压的变异情况是根据 A, B 两线的位置移动情况确定的。由 A 线随轴向压强线性变化的特征可知, 导带的位置随压强的增大, 线性地向高能方向移动, 其压力系数即系 A 线的压力系数, 为 $8.75 \times 10^{-6}\text{eVcm}^2/\text{kg}$ 。

利用图 5 中的理论曲线, 容易求出 A, B 两线的压力位移曲线, 它们在图 4 中以实线表示。和实验中测得的 A, B 两谱线在轴向加压过程中的位置(图中以黑点表之)相比较, 符合的情况是满意的。同时, 从图 5 中还可看到 C 线的变异情况, 在本实验的加压范围内, 应当是与 B 线相近的。这也是与我们的实验结果一致的。

如果取第二组解 ($\alpha = 0.064\text{eV}$, $\delta = 0.029\text{eV}$), 则此时 $\alpha/\delta = 2.2$, 对于这一情况, 分析结果是不符合实验情况的。

因此, 根据激子谱线的轴向压谱效应的事实, 我们可以确定, CdS 的价带在 $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ 处的晶场作用参数为 $\alpha = 0.029\text{eV}$, 自旋轨道耦合作用参数为 $\delta = 0.064\text{eV}$ 。同时, 实验结果与理论符合得很好表明, 描写价带分裂带的双参数公式是可靠的。

(二) CdSe 与 ZnS 实验资料的分析

在 B. B. Соколов 的工作^[21]中, 曾经观察了粘贴的 CdSe 晶体的激子谱线的位移情况。实验结果表明, A 线 (6833 \AA , $E \perp C$) 向短波方向的位移约为 B 线 (6729 \AA , $E // C \gg E \perp C$) 的两倍略多一些。这种情况十分类似于我们在粘贴的 CdS 晶体中观察到的结果。正如我们对大量的这种晶体的观察表明, 粘贴晶体中的谱线位移情况一般与轴向加压下的谱线的位移情况相一致。因此, 我们可以借用对轴向压谱效应的分析, 来讨论这些实验事实。根据三个谱线的位置, 可得^[8]

$$E_a - E_b = 0.026\text{eV},$$

$$E_b - E_c = 0.406\text{eV}.$$

由此可以求得 $\alpha = 0.041\text{eV}$, $\delta = 0.418\text{eV}$; 或 $\alpha = 0.418\text{eV}$, $\delta = 0.041\text{eV}$ 。当取用第一

个解时, $\alpha/\delta = 0.098$, 由图 1 容易看到, 如果认为导带的压力位移也类似于 CdS 的情况, 那么, 上述实验结果容易定性地得到解释。取第二个解时, 这相当于 $\alpha/\delta = 10.2$ 的情况, 在这种情况下, A, B 两线应该是几乎平行地移动, 这与实验结果不符合。因此, 我们认为第一个解是合乎实际情况的, 即对于 CdSe 来说, $\alpha = 0.041\text{eV}$, $\delta = 0.418\text{eV}$ 。

对于 ZnS 晶体的激子光谱, 在 E. Ф. Гросс 等人的工作^[11]中, 也作了自由晶体和粘帖晶体两种情况的比较。粘帖晶体的激子谱线较之自由晶体的激子谱线移向长波方向, A, B 两线间的距离几乎不变, 而 B, C 两线间的距离则有增大(在一个例子中, A, B 线各移动 12\AA , 而 C 线则移动 5\AA)。如果我们取 $\alpha/\delta \approx 1.2$ (根据不同的实验推求的结果有所不同, 这是因为在该值附近, 如对谱线的位置测量有 $\pm 1\text{\AA}$ 的差别, 即会对结果产生较大的影响, α/δ 值可以从 1 变到 1.5 左右, 因此, α/δ 值的精确决定有待激子谱线的精确测量。)并认为此时应力的效果是引起 α 的增加, 那么, 由图 1 容易看出, 上述结果也是可以定性地得到解释的。

综合上述实验结果和资料的分析表明, 我们可以应用双参数公式来统一地解释纤维锌矿型晶体的压谱效应, 因此, 有理由认为, 描写价带结构的双参数公式是可靠的。

最后我们对复旦大学谢希德先生和北京大学陈志全先生给予的理论上的指教表示深切的感谢。

参 考 文 献

- [1] Adler, S. L., *Phys. Rev.*, **126** (1962), 118.
- [2] Hopfield, J. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **15** (1960), 97.
- [3] Balkanski, M. and Cloizeaux, J., *J. Phys. Radium*, **21** (1960), 825.
- [4] Birman, J. L., *Phys. Rev.*, **114** (1959), 1490.
- [5] Thomas, D. G. and Hopfield, J. J., *Phys. Rev.*, **116** (1959), 573.
- [6] Гросс, Е. Ф. и Разбирин, Б. С., *ЖТФ*, **27** (1957), 2173.
- [7] Гросс, Е. Ф. и Разбирин, Б. С., *ФТТ*, **4** (1962), 207.
- [8] Parsons, R. V., Wardzynski, W. and Yoffe, A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A262** (1961), 120.
- [9] Соболев, В. В., *ДАН СССР*, **152** (1963), 1342.
- [10] Birman, J. L., Samelson, H. and Lempiski, A., *CT & E, R & DJ*, **1** (1961), 1.
- [11] Гросс, Е. Ф., Суслина, Л. Г. и Комаровский, К. Ф., *Опт. и Спектр.*, **8** (1960), 516.
- [12] Piper, W. W., Johnson, P. D. and Marple, D. T. F., *J. Phys. Chem. Solids*, **8** (1959), 457.
- [13] Гросс, Е. Ф., Суслина, Л. Г. и Каньков, П. А., *ФТТ*, **4** (1962), 396.
- [14] Thomas, D. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **15** (1960), 86.
- [15] Hopfield, J. J. and Thomas, D. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **12** (1960), 276.
- [16] Pedrotti, F. L. and Reynolds, D. C., *Phys. Rev.*, **127** (1962), 1584.
- [17] Бродин, М. С., Витриховский, Н. И. и Страшников, М. И., *ФТТ*, **3** (1961), 2882.
- [18] Reynolds, D. C. and Litton, C. W., *Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II*, **6** (1961), 111.
- [19] Чжан Гуан-инь (张光寅), *ФТТ*, **4** (1962), 880.
- [20] Чжан Гуан-инь (张光寅), *Опт. и Спектр.*, **13** (1962), 701.
- [21] Соболев, В. В., *ФТТ*, **6** (1964), 906.

СТРУКТУРА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ КРИСТАЛЛОВ ТИПА ВЮРЦИТА И ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЭКСИТОНА ПРИ СЖАТИИ КРИСТАЛЛОВ ВДОЛЬ ОПТИЧЕСКОЙ ОСИ

Чжан Гуан-инь Тянь Чжао-бин

(*Университет Нанкай, Физический Факультет*)

Резюме

В данной работе рассмотрена теория о трёх подзонах валентной зоны и предложена методика исследования структуры валентной зоны с помощью пьезоспектроскопического эффекта экситона при сжатии кристалла вдоль оптической оси при учете того, что при продольном сжатии меняется только параметр действия кристаллического поля. Наше основное предположение подтверждено наблюдением этого эффекта на кристалле CdS. Из полученных результатов определены параметр действия кристаллического поля $\alpha = 0,029$ eV и параметр спин-орбитального взаимодействия $\delta = 0,064$ eV для валентной зоны кристалла CdS при $\mathbf{k} = (0,0,0)$. Для CdSe из анализа экспериментальных данных получены $\alpha = 0,041$ eV, $\delta = 0,418$ eV.