

稀磁半导体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 磁化率的研究*

陈辰嘉 瞿明 胡巍 张昕

(北京大学物理系, 北京, 100871)

马可军

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200081)

W. Giriat

(Centro de Fisica, Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas, Caracas 1020A, Venezuela)

1991年5月13日收到, 1991年8月14日修改定稿

用振动样品磁强计和提拉法在 $1.5\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ 温度范围内系统测量了组分为

$$0.03 \leq x \leq 0.45$$

的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 稀磁半导体单晶样品的磁化率。磁化率测量表明在高温区服从居里-外斯定律。从定量分析得到 Mn^{++} 离子间交换积分常数值。低场磁化率与温度变化规律(最低温度达 1.5K) 表明当样品 $x \leq 0.2$ 时, 体系仍然为顺磁态; 而当样品组分 $x = 0.3$ 时, 经零场冷却后磁化率在温度 T_f 处观测到一个尖峰, 对 $x > 0.3$ 样品亦得到类似结果, 只是磁化率在不同冻结温度 T_f 处对应一个较宽的峰。这些结果说明在低温区发生从顺磁态到自旋玻璃态的相变。文中给出 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的磁相图并对此作了讨论。

PACC: 7590, 7530C, 7510N, 7530E

一 引 言

稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductors——DMS) 或半磁半导体 (semi-magnetic semiconductors——SMSC) 是一类新型半导体材料。其中 $\text{A}_{1-x}^{\text{II}}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{VI}}$ 型合金系统是当前实验和理论方面广泛深入研究的对象^[1]。由于顺磁锰离子 Mn^{++} 在 DMS 中处于无序磁性体系中, 对不同组分合金系统磁性的研究为我们提供了有关磁离子之间反铁磁相互作用和在这个体系中形成团簇 (clusters) 行为的详细数据^[2], 而磁化强度、磁化率等的变化规律又是深入研究 DMS 的电学性质、量子输运和磁光效应等新物理现象的基础。本文给出 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 单晶在整个浓度范围内: $0.03 \leq x \leq 0.45$ 磁化率与温度的变化规律, 从而得到 Mn-Mn 离子交换相互作用常数和低温下从顺磁态到自旋玻璃态的相变。

* 国家自然科学基金资助项目。

二、实 验

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 单晶用化学输运技术生长, 由委内瑞拉 W. Giriat 提供, 组分值为 $0.03 \leq x \leq 0.45$. 在 $1.5\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ 温度范围内用振动样品磁强计和提拉法测量磁化强度, 实验装置详见文献[3]. 系统用已知磁矩的标准 N_i 球定标. 对不同 x 值的样品, 在磁场强度小于 0.8 特斯拉范围内, 不同温度下磁化强度与磁场强度之间均呈线性关系. 图 1 给出 $x = 0.15$ 样品的典型结果. 磁化率 χ 可直接从 $M = \chi H$ 关系推得. CdS 的抗磁性贡献 ($\chi_a = -0.369 \times 10^{-6} \text{emu/g}$)^[4] 已从测量数据中扣除.

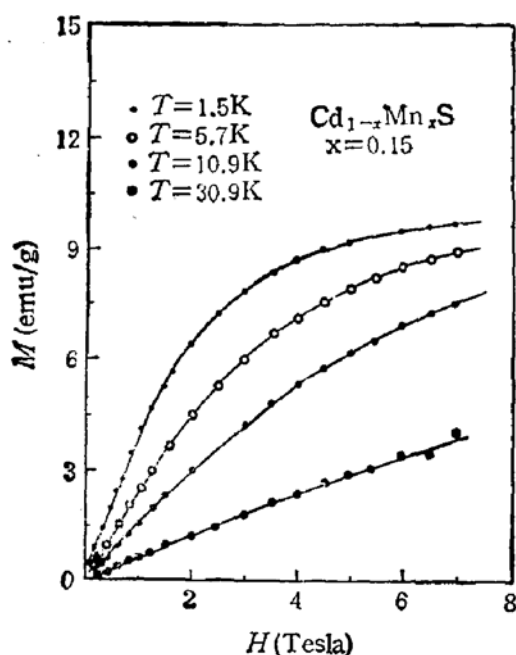


图 1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的磁化强度与磁场强度的关系曲线
点为实验值, 曲线为理论值

三、结果与讨论

1. 高温磁化率

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 具有纤维矿结构, Mn^{2+} 和 Cd^{2+} 离子无规占据六角形密集 (hcp) 子格点上. 在高温下磁化率实验测量结果表明遵守居里-外斯定律 (Curie-Weiss)^[5]:

$$\chi = c(x)/(T - \Theta(x)), \quad (1)$$

式中 $c(x)$ 是居里常数(单位摩尔), 可由下式给出:

$$c(x) = xN_A(g_{\text{Mn}}\mu_B)^2 s(s+1)/3k_B, \quad (2)$$

式中 N_A 是阿伏加德罗常数, k_B 是玻耳兹曼常数, μ_B 是玻尔磁子, s 是 Mn^{2+} 离子自旋值 ($s = 5/2$), 锰离子的 g 因子: $g_{\text{Mn}} = 2$. 等式 (1) 中的居里-外斯温度 $\Theta(x)$ 由下式决定:

$$\Theta(x) = 2x\lambda(s+1) \sum_p Z_p J_p / 3k_B, \quad (3)$$

式中 J_P 是 Mn^{++} 离子第 P 个相邻间的交换积分, Z_P 是第 P 个配位球中的阳离子数. 如果只考虑最近邻 Mn^{++} 离子间的相互作用, $\sum_P Z_P J_P$ 可近似为 $Z_1 J_1$, J_1 可由 (3) 式决定:

$$J_1/k_B = 3\Theta(x)/2s(s+1)xZ_1. \quad (4)$$

对纤维矿结构的 DMS, $Z_1 = 12$, J_1 是最近邻交换积分 (NN). 图 2 给出不同组分 ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 磁化率倒数 $1/\chi$ 与温度的关系曲线. 点为实验值, 直线为理论值. CdS 的抗磁贡献对组分小的样品影响较大, 图 3 是 $x = 0.05$ 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 磁化率倒数和温度关系在高温区的结果. 实线和虚线分别表示未扣除 CdS 抗磁性和扣除抗磁性之后的结果, 点为实验值.

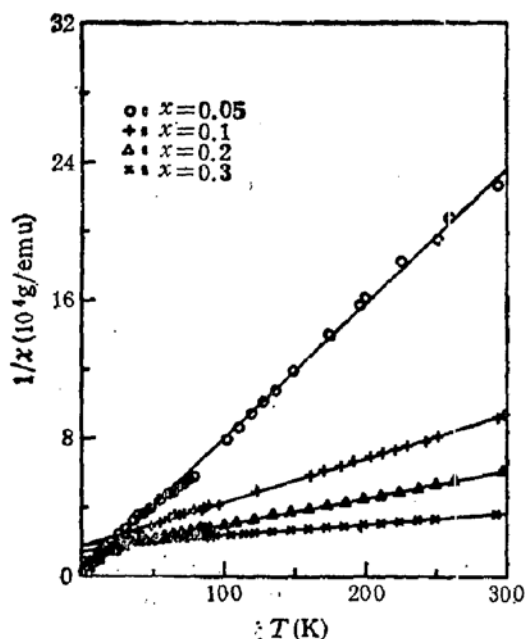


图 2 不同组分 x 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的磁化率倒数与温度关系 (CdS 的抗磁贡献已被扣除), 直线是居里-外斯定律与高温数据的最佳拟合值

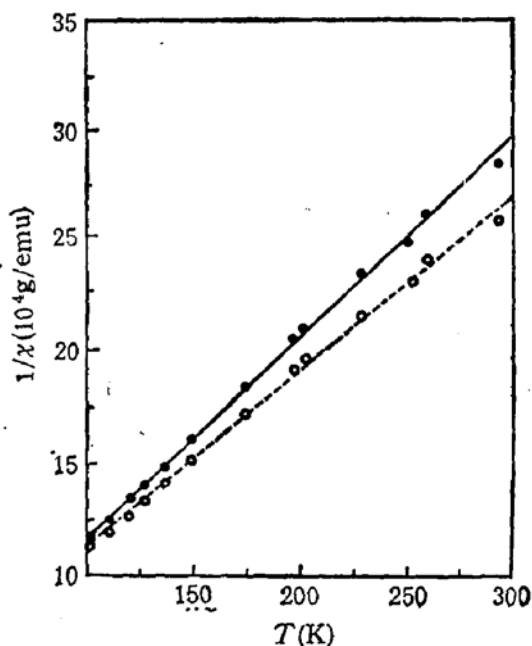


图 3 $x = 0.05$ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 磁化率倒数在高温区的变化规律

实线(黑点)和虚线(空心点)分别表示未扣除 CdS 抗磁性和扣除之后的理论与实验结果, 点为实验值, 直线为理论值

从实验确定的 $\Theta(x)$ 值在 $x > 0.2$ 时与组分 x 关系偏离线性关系: $\Theta(x) = \theta_0 x$, 因而在决定微观参数 J_1 时仅用 $x \leq 0.2$ 范围内数据 ($\theta_0 = -907 \pm 80$), 从实验决定 $2J_1/k_B$ 值为 -25.9 K . 与高场磁化强度阶梯^[6] ($J_{NN}/k_B = -10.5 \text{ K}$) 和喇曼散射实验^[7] 结果 ($J_{NN}/k_B = -10.6 \pm 0.2 \text{ K}$, $J_{NNN}/k_B = -5.2 \pm 0.3 \text{ K}$) 相比, 磁化率结果的 J_1 较大, 这是由于我们略去了次近邻及高次项的贡献, 如果现在考虑次近邻 (NNN) 交换积分 J_2 的贡献, ($P = 2$), 则可由 (3) 式给出:

$$J_2/k_B = 3\Theta/(2s(s+1)x - J_{NN}Z_1)/Z_2. \quad (5)$$

对纤维矿结构的 DMS: $Z_2 = 6$, 由上式可得:

$J_2/k_B = -4.7 \text{ K}$, 或 $J_2/J_{NN} = 0.44$, 与喇曼散射实验结果^[6] 符合得很好. 锰离子在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 中次近邻的交换作用较 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ^[8], $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ^[9] 等的为

大。

2. 低温磁化率

当温度低于 85 K, 磁化率与温度关系偏离居里-外斯定律, 随着温度进一步下降, 对 $x \leq 0.2$ 样品, $1/\chi \sim T$ 关系曲线呈现单调下降, 典型结果如图 4 所示, 这些磁的行为与磁离子团簇的形成有关。对 $x \geq 0.3$ 的样品, 在低温区发现低场磁化率值与样品是零场下冷却 (zero field cooled——ZFC) 还是存在一个外磁场下冷却 (field cooled——FC) 的过程有关。在零场冷却后, 磁化率随温度增加在一定温度 T_f 处存在一个尖峰; 而有场下冷却过程, 磁化率随温度下降而单调上升, 不出现极值。Cd_{1-x}Mn_xS 在温度 T_f 处出现的磁化率分岔的不可逆效应, 类似于 Cd_{1-x}Mn_xSe 和 Cd_{1-x}Mn_xTe 中所观测的^[10]。图 5 中 $\nearrow$ 和 $\searrow$ 分别表示零场冷却和有外磁场下冷却过程在相变点 T_f 处出现磁化率的分岔。对 $x = 0.3$ 样品, $T_f \approx 5.2$ K。

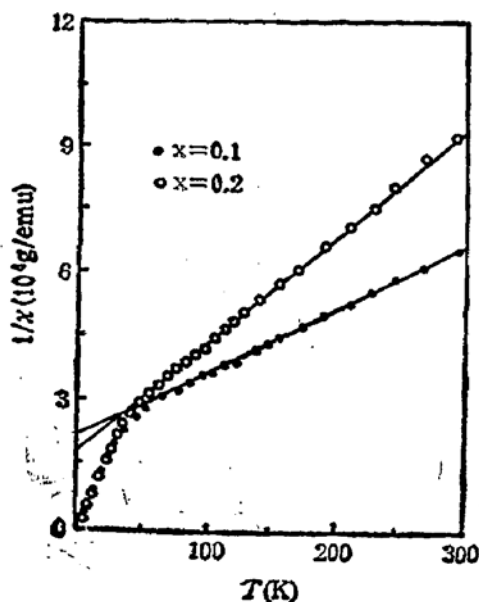


图 4 Cd_{1-x}Mn_xS 磁化率倒数与温度关系曲线点表示实验值, 直线是居里-外斯定律的最佳拟合值

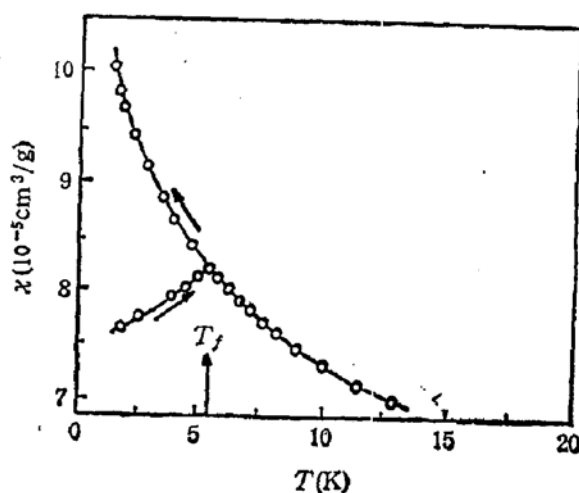


图 5 $x = 0.3$ Cd_{1-x}Mn_xS 在低温区低场磁化率与温度关系曲线箭头 $\searrow$ 表示零场冷却, 箭头 $\nearrow$ 表示有场冷却, 尖峰处对应温度 $T_f = 5.2$ K

对更高组分 $x = 0.4, 0.45$ 的样品, 低场磁化率曲线在低温下有类似于 $x = 0.3$ 样品的上述行为。零场冷却后磁化率与温度关系曲线分别在 $T_f = 12.2$ K 和 $T_f = 14.7$ K 处有一个较宽的峰。我们认为低场下磁化率与温度关系曲线低温下极值的出现标志着自旋玻璃态的形成。图 7 给出实验得到的 Cd_{1-x}Mn_xS 磁相图。P 和 SG 分别表示顺磁态和自旋玻璃态。随着 Mn²⁺ 离子含量的增加, Mn²⁺ 间的平均距离减小, Mn²⁺ 间的交换作用增强, 当温度进一步降低, 无序的磁离子体系内开始出现顺磁-自旋玻璃的相变。这种相变表现在磁化率 $\chi(T)$ 的曲线在温度 $T = T_{SG}$ 时出现折点。

含 Mn²⁺ 离子的三元合金体系中 T - x 相图通常用磁离子间主要的短程相互作用来分析解释。实验证实了 Cd_{1-x}Mn_xS 体系中 Mn²⁺ 离子之间相互作用与其他含 Mn²⁺ 离子三元合金体系一样, 他们之间存在反铁磁相互作用^[9]。先考虑仅存在最近邻

Mn^{++} 离子间的相互作用, 具有反铁磁作用的自旋玻璃相内存在相互抑制反铁磁序的机制^[11]. 在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 中, Mn^{++} 离子无规分布在 hcp 子格点上, 相互间具有反铁磁作用. 对任意给定的一个 Mn^{++} 离子, 相互作用的结果是 Mn^{++} 自旋方向的相反取向. 例如: 三离子团簇如图 8 所示, 其中一对 Mn^{++} 离子取能量最低的反平行方向后, 必有一个 Mn^{++} 离子的自旋取向是不定的, 当温度降低到 T_{sg} 时, 这三个自旋就会被冻结在体系能量较低的状态, 它们的自旋被相互抑制, 这种自旋玻璃态与通常典型的由孤立冻结自旋组成的自旋玻璃态不同, 更象团簇玻璃型的磁状态, 主要是短程直接相互作用.

如在图 7 中从高分区分作虚线线性外插与 x 轴交点处 $x_c \approx 0.2$. 这数值与只考虑最近邻作用计算的渗透临界浓度值 x_c 很接近^[12]. 然而我们得到 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的次近邻交换作用常数 $J_{NNN} = -4.7\text{K}$ 或 $J_{NNN}/J_{NN} \approx 0.44$. ($J_{NN} = -10.6\text{K}$), 这值均比 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 等体系中的相应值为大. 因此当考虑到次近邻 Mn^{++} 在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 体系中的相互作用时, 预计 x_c 值将进一步降低. 对 $x < 0.3$ 样品在 $T < 1.5\text{K}$ 的更低温度下观测其顺磁态到自旋玻璃态相变的研究工作有待将来进一步进行.

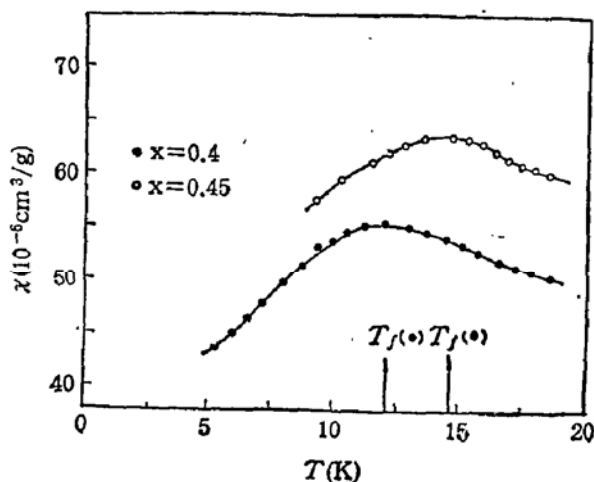


图 6 零场冷却后 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 在低温区低场磁化率与温度关系曲线
箭头处表示极值对应的温度 T_f

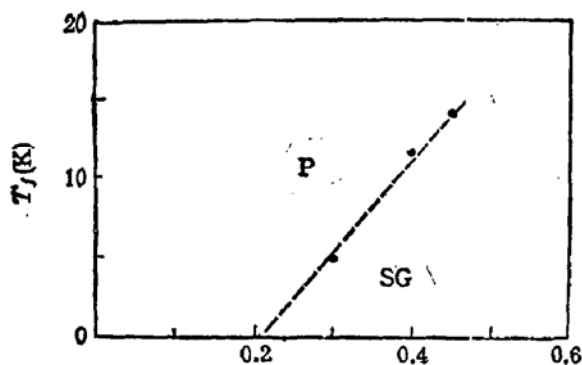


图 7 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的磁相图 P: 顺磁态, SG: 自旋玻璃态

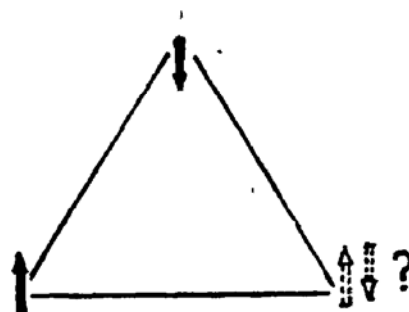


图 8 三离子团簇在 $T \leq T_{sg}$ 时被冻结相互抑制机制示意图

四、结 论

高温磁化率测量结果服从居里-外斯定律. 从实验得到次近邻交换作用常数

$$J_2/k_B = -4.7\text{K}.$$

低温下磁化率测量观测到从顺磁态到自旋玻璃态的相变, 给出 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 的磁相图并对

此作了分析讨论。

致谢: 刘尊孝、孙允希协助进行实验测量, 作者对他们表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **64**, R29(1988).
- [2] S. Oseroff and P. H. Keesom, *Semiconductors and Semimetals*, **25**, 73(1988).
- [3] 陈辰嘉等, 红外研究 **7A**, 419(1988).
- [4] D. J. Chadi, R. M. White and W. A. Harrison, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1372(1975).
- [5] Chen-jia Chen, Ming Qu, Wei Hu, Xin Zhang, Feng Lin, Hong-bing Hu, Ke-jun Ma and W. Giriat, *J. Appl. Phys.*, **69**, 6114(1991).
- [6] Y. Shapira and N. F. Oliveira, Jr., *Phys. Rev.*, **B25**, 6888(1987).
- [7] D. U. Barthlomew, E. K. Suh, S. Rodriguez, A. K. Ramdas, and R. L. Aggarwal, *Solid State Commun.*, **62**, 235(1987).
- [8] B. E. Larson, K. C. Hass and R. L. Aggarwal, *Phys. Rev.*, **B33**, 1789(1986).
- [9] J. K. Furdyna, N. Samarth, R. B. Frankel and J. Spalek, *Phys. Rev.*, **B37**, 3707(1988).
- [10] S. B. Oseroff, *Phys. Rev.*, **B25**, 6584(1982).
- [11] L. De Seze, *J. Phys.*, **C10**, L353(1977).
- [12] H. L. Frisch, E. Sonnenblick, V. A. Vyssotsky and J. M. Hammersley, *Phys. Rev.*, **124**, 1021(1961).

Magnetic Susceptibility of Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

Chen Chenjia, Qu Ming, Hu Wei, Zhang Xin

(Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871)

Ma Kejun

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200083)

W. Giriat

(Centro de Fisica, Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas, Apartado 21827, Caracas 1020 A, Venezuela)

Abstract

We have measured the magnetic susceptibility for $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ crystals with $0.03 \leq x \leq 0.45$ in the temperature range of $1.5\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ by using a vibrating-sample magnetometer and the extraction method. The susceptibility displays a high-temperature Curie-Weiss behavior. From quantitative analysis we obtained the value of the exchange integral constant. Low field magnetic susceptibility as a function of temperature down to 1.5K shows that the samples with $x \leq 0.2$ remain paramagnetic. Above $x = 0.3$, a cusp after zero-field cooling has been observed at a temperature T_f . The susceptibility has a broad maximum at different freezing temperature T_f with $x > 0.3$ which shows a spin-glass transition in the low temperature range. The magnetic phase diagram for $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ is obtained and discussed.

PACC: 7590, 7530C, 7510N, 7530E