

新型稀磁半导体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 的光学和磁学性能*

安卫军 常永勤 郭喜平 介万奇

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 采用垂直 Bridgman 法制备出了 $x = 0.1, 0.22$ 和 0.4 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 晶体。采用红外透射光谱法研究了晶体的红外光学特性。用超导量子磁强计测量了样品在温度范围 $5 \sim 300\text{K}$ 和磁场强度范围 $0 \sim 5\text{T}$ 内的磁化强度。在中红外波段透过率曲线变化很小。随着 x 的增加 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 的光学带隙移向高能端。磁化率倒数 x^{-1} 与温度 T 的关系曲线在高温区服从居里-万斯定律, 在低温下 $x \geq 0.22$ 时向下偏离该定律。与具有相同 Mn^{2+} 浓度的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体相比 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 晶体的交换积分常数较小。

关键词: 稀磁半导体; $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$; 红外透过率; 磁化率; 磁光效应; 反铁磁交换作用

PACC: 7865P; 7500

中图分类号: TN304.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)10-1057-05

1 引言

稀磁半导体(diluted magnetic semiconductors, 简称 DMS)具有许多独特的性质, 如巨磁光效应(激子带的巨塞曼分裂、巨法拉第旋转^[1])、自旋玻璃特性和巨负磁阻效应等。九十年代以前的研究主要集中在含有过渡族金属离子 Mn^{2+} 的 II-VI 族半导体化合物上, 如窄禁带的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 和宽禁带的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 。研究表明, 减弱 Mn^{2+} 之间的反铁磁交换相互作用是增强这类 DMS 材料的磁光效应的有效途径^[2], 这促进了 $\text{II}_{1-x}\text{T}_x\text{-III}_z\text{VI}_4$ (T 代表过渡元素)型四元 DMS 材料的发展。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 具有缺陷性黄铜矿结构。 $x < 0.5$ 时属于 $\text{I}4$ 空间群; 当 $x < 0.5$ 时属于 $\text{I}42m$ 空间群。在 $x = 0.5$ 处, 晶体结构将发生 $\text{I}4 \rightarrow \text{I}42m$ 的有序-无序转变^[3]。Palacio 等^[4]发现, 在较高温度下 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 表现为顺磁性; 在低温时, Mn 含量较高的材料会表现出自旋玻璃特性。 $x = 0.22$ 时

Mn^{2+} 之间的交换积分常数为 $J_1/k_B = -2.3\text{K}$, 小于具有相同 Mn^{2+} 浓度的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 交换积分常数 $J_1/k_B = -8.6\text{K}$ 。目前, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 材料都是通过高温熔融和低温长时间退火工艺制得的。

本文采用垂直 Bridgman 法制备出了 $x = 0.1, 0.22$ 和 0.4 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 晶体。对其红外光学和磁化特性进行了研究。这为进一步深入地研究这种材料的磁光、磁输运等特性以及器件应用打下了良好的基础。

2 实验方法

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ ($x = 0.1, 0.22$ 和 0.4) 晶体用垂直 Bridgman 法生长。以高纯的 Cd(6N)、Mn(5N)、In(6N) 和 Te(6N), 按配料比例在真空下封装到内径为 15mm 的镀有碳膜的石英坩埚中, 在 1040°C 下合料 48h, 缓慢冷却至室温。然后将坩埚移至自行研制的 ACRT-B III型晶体生长炉中进行单晶生长。部分生长参数见表 1。生长结束后关掉生长炉电源, 使晶锭自然冷却。 $x = 0.8$ 的晶锭由固态再结晶方法制得。

* 国家自然科学基金(批准号: 59872027) 和航空科学基金(批准号: 98G53099) 资助项目

安卫军 男, 1975 年出生, 硕士研究生, 主要从事稀磁半导体晶体生长及性能研究。

2001-12-18 收到, 2002-05-23 定稿

©2002 中国电子学会

相比较而言, Bridgman 法可在较短的时间内获得较大晶粒的晶锭段, 并且引入籽晶法可提高单晶的成功率。分别采用 X 射线粉末衍射仪、金相分析仪和扫描电镜等研究了晶体中相的组织结构、形貌和组分分布。分析发现, 沿晶锭的轴向存在着由两个界面分隔开的三个不同区域。晶锭的初始段为 $\alpha + \beta$ 两相区, 中间一段为具有正方黄铜矿结构的 β 单相区。 β 相区的成分为 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$, 晶粒横断面直径约为 10mm。对 β 单相区的晶体进行切割、减薄, 经氧化镁粉双面抛光后, 再用 5% Br₂ 甲醇溶液化学抛光 2~3min, 最终制成厚度约为 1.5mm 的实验样品。样品成分用电子探针测定。红外透过光谱在 60SXR 型傅里叶变换红外光谱仪上测定。从晶片取下少量粉末用于磁化强度测量, 实验在 MPMS-7 型超导量子磁强计上进行。

表 1 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 晶体生长参数
Table 1 Growth parameters of $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ crystals

x	Withdrawal rate / ($\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$)	G_T of L/S interface / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$)
0.1	1	16
0.22	0.6	24
0.4	0.6	24

3 结果与讨论

3.1 红外透过光谱

图 1 为不同 x 值样品的室温中红外透过光谱。可以看出在波数 4000~500cm⁻¹ 的中红外波段, $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 的透过率曲线波动很小, 随着波

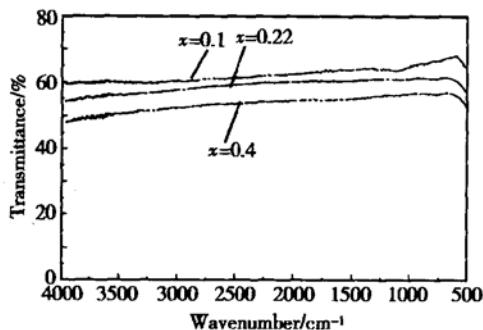


图 1 不同组分的 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 晶片在室温下的中红外光透射谱

Fig. 1 Middle-infrared transmission spectra of $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ slices with different compositions at room temperature

数值的减少(趋向远红外)透过率略有上升。到 500cm⁻¹附近透过率开始下降。其它具有黄铜矿结构材料的中红外透过光谱曲线也具有类似的特点, 这一点进一步印证了 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 晶体具有缺陷性黄铜矿结构。从图中可以看出 $Cd_{0.9}Mn_{0.1}In_2Te_4$ 晶片的透过率在 59%~65% 之间。Launay 等^[5]计算过 $CdIn_2Te_4$ 在 9090~400cm⁻¹ 波数范围内的透过率。他们所采用的公式为:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (1)$$

其中 反射率 $R = 20\% \sim 22\%$; d 为晶片的厚度; α 为吸收系数。当 $\alpha = 0$ 时, 得到 $CdIn_2Te_4$ (晶片厚度为 1mm) 的透过率的最大值 T_{max} 为 65%。

我们用 Bridgman 法生长的 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 晶体的中红外透过率的数值已接近其极限值, 这表明晶体具有较好的结晶质量。另外, 我们注意到 x 值的增大(Mn^{2+} 增多), 会使 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 晶体的透过率有所降低。

图 2 为室温下各组分晶片的近红外透过光谱。随 x 值的增大, 吸收边移向短波方向, 已知 $CdIn_2Te_4$ 的能隙为 1.18eV, 而 $MnIn_2Te_4$ 的能隙为 1.34eV^[3]。因此可预见, 当 x 值增大时, $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 的能隙应该移向高能端, 本实验结果完全证实了这个变化趋势。

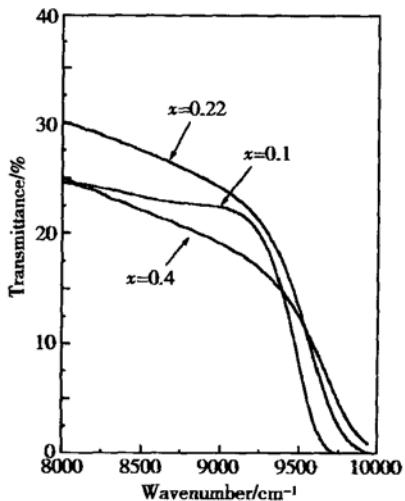


图 2 不同组分的 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 晶片在室温下的近红外光透射谱

Fig. 2 Near-infrared transmission spectra of $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ slices with different compositions at room temperature

3.2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 的磁学性质

图 3 是 5K 温度下不同 x 值的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 晶体的磁化强度随磁场强度变化的曲线。由图可以看出, 在相同磁场强度下晶体的 Mn 含量越高 (x 值越大), 其磁化强度越大。各 x 值的晶体在磁场强度 0~1T 范围内磁化强度与磁场强度的关系均呈线性, 磁化强度可表示为 $M = xH$ (H 为磁场强度, x 为磁化率)。

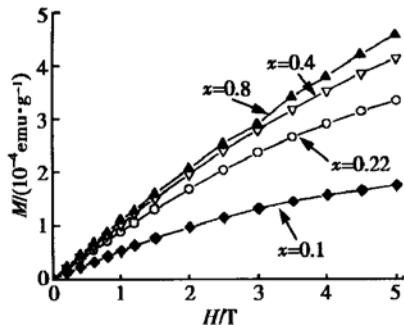


图 3 5K 温度下 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 晶体的磁化强度与磁场的关系

Fig. 3 Magnetization vs magnetic field for $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ crystal

在 1T 磁场下测量了不同组分的样品在温度范围 5~300K 内的磁化强度 (CdTe 和 In_2Te_3 的抗磁性对测量数据的影响忽略不计)。图 4 给出的是磁化率倒数与温度的关系曲线。其中形状不同的点即代表磁化率的实验数据, 而曲线则是对在高温下的实验数据点按居里-万斯定律进行拟合的结果。

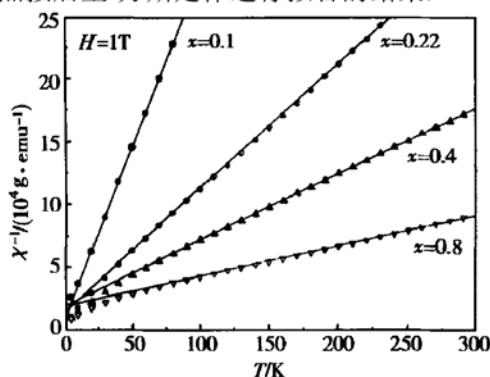


图 4 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 磁化率倒数和温度关系

Fig. 4 Reciprocal susceptibility vs temperature for $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ with different compositions

从图 4 可以看出, 在较高温度范围内各 x 值的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 均表现出顺磁磁化的特点, 即磁化

率与温度的关系满足居里-万斯定律。但是在低温下 ($< 50\text{K}$), $x \geq 0.22$ 的晶体的磁化率与温度的关系偏离该定律。而且, 当 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时, 偏离程度更大。

居里-万斯公式可表示为

$$x = C/[T - \theta(x)] \quad (2)$$

其中 T 表示温度; C 是每克居里常数, 它可表示为:

$$C = N_{\text{eff}} g_{\text{Mn}}^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k_B \quad (3)$$

其中 N_{eff} 是每克 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 晶体中的有效 Mn^{2+} 数; g_{Mn} 是 Mn^{2+} 的朗道因子, 其值为 2; μ_B 是玻尔磁子; S 是 Mn^{2+} 的自旋值 ($S = 5/2$); k_B 是玻尔兹曼常数。 (2) 式中的居里-万斯温度 $\theta(x)$ 由下式决定:

$$\theta(x) = 2xS(S+1) \sum_p Z_p J_p / 3k_B \quad (4)$$

式中 J_p 是第 p 个相邻 Mn^{2+} 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^{2+} 间的相互作用, 则 $\sum_p Z_p J_p$ 可近似等于 $Z_1 J_1$ 。对于缺陷性黄铜矿结构 $Z_1 = 4$, 则 J_1 可由(4)式决定:

$$\theta(x) = 2xS(S+1)4J_1 / 3k_B \quad (5)$$

对磁化率的实验数据按以上公式进行拟合, 结果见表 2。

表 2 磁化率按居里-万斯定律进行拟合的参数

Table 2 Fitted parameters for magnetic susceptibility

x	$-\theta(x)/\text{K}$	N_{eff}/g^{-1}
0.8	70.2	5.5×10^{19}
0.4	35	1.9×10^{19}
0.22	7.6	9.8×10^{18}
0.1	2.4	3.6×10^{18}

从表 2 可以看出, 有效 Mn^{2+} 数 N_{eff} 随组分 x 值增大而增加。各 x 值的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 的万斯常数 $\theta(x) < 0$, 这表明 Mn^{2+} 间存在反铁磁交换作用。 $\theta(x)$ 随组分 x 增大而增加则表明 Mn^{2+} 间的反铁磁相互作用亦随组分 x 值增大而增加。

可以用 Nagata 等人^[6] 的晶格拓扑破坏模型来解释在低温下晶体的磁化率与温度的关系对居里-万斯定律的偏离。在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 中 Mn^{2+} 无序地分布在面心立方晶格的 4(d) 位置上, Mn^{2+} 之间以 Te^{2-} 为媒介形成短程超交换作用。这种 Mn^{2+} 分布的无序性和短程交换作用的结果是在一定浓度 ($x \geq 0.22$) 和温度下, Mn^{2+} 结成各种类型的反铁磁集团。这些反铁磁集团的出现减少了晶体中的有效 Mn^{2+} 数目。温度越低, 形成的反铁磁集团越多, 从而使得有效 Mn^{2+} 数目进一步减少。由公式(2)和(3)可知,

有效 Mn^{2+} 数目 N_{eff} 随温度的减少反映在 $x^{-1} \cdot T$ 曲线上就是曲线的斜率随温度 $T \rightarrow 0K$ 而增大。在 Mn^{2+} 浓度较低时 ($x < 0.22$)， Mn^{2+} 间距较大，可以认为是彼此孤立的，因而其磁矩取向是自由的。这时，在很大的温度范围内 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 均表现出顺磁性。当 $x \geq 0.22$ 时，在高温范围内， Mn^{2+} 热运动能超过它们之间的反铁磁相互作用能，从而使得 Mn^{2+} 的反铁磁集团难以形成， Mn^{2+} 磁矩可自由取向，材料同样表现出顺磁性。

上面提到对于 $x \geq 0.22$ 的 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ ，随温度的降低， Mn^{2+} 将结成更多的反铁磁集团，使有效的 Mn^{2+} 数目进一步减少。实际上，当温度降至某一温度 T_f 以下时， Mn^{2+} 间的反铁磁交换作用将使所有 Mn^{2+} 的磁矩“冻结”在各自的方向上，晶体的宏观磁矩为零。这时晶体进入自旋玻璃态。从我们的实验结果看， T_f 要小于 5K。

利用 $\theta(x)$ 的实验数据和公式(5)可以计算出 $x = 0.22$ 时 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 中 Mn^{2+} 之间的交换积分常数为 $J_1/k_B = -1.48K$ 。这一数值比 Palacio 等人的结果 $J_1/k_B = -2.3K$ 还要小。这充分说明与具有相同 Mn^{2+} 离子浓度的 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (具有闪锌矿结构) 晶体相比，具有缺陷性黄铜矿结构的 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 中的 Mn^{2+} 间的反铁磁交换作用要小很多，因此可以预见 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 的磁光效应要优于 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 。我们已经对上述几个 x 值的 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 晶体室温下的磁光 Kerr 效应进行了测量。我们将在其他文章中对其进行专门的讨论。

4 结论

(1) 在中红外波段，透过率曲线波动很小， $Cd_{0.9}Mn_{0.1}In_2Te_4$ 晶片 (厚度约为 1.5mm) 的透过率

在 59%~65% 之间。随 x 值的增加， $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 的光学带隙移向高能端。

(2) 在高温区，磁化率与温度的关系服从居里-万斯定律；在低温 ($< 50K$) 下， $x \geq 0.22$ 时则偏离居里-万斯定律。

(3) Mn^{2+} 间存在反铁磁交换作用，且随组分 x 的增大而增加。 $x = 0.22$ 的 $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ 晶体的交换积分常数为 $J_1/k_B = -1.48K$ 。

致谢 感谢现代化学研究所红外实验室的汪渊、陈致群、潘清和中国科学院半导体研究所红外光谱实验室的陈涌海在红外透过测试实验中的指导；感谢中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室的樊世勇在磁化率测试方面提供的帮助。

参考文献

- [1] Wang Xuezhong, Wang Rongming, Chen Chenjia. Giant Faraday effect in diluted semimagnetic semiconductor $Cd_{1-x}Fe_xTe$. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16(11): 835 [王学忠, 王荣明, 陈辰嘉. 稀磁半导体 $Cd_{1-x}Fe_xTe$ 的巨法拉第效应. 半导体材料学报, 1995, 16(11): 835]
- [2] Wolff P A, Ram-Mohan L R. Magnetic(semimagnetic) semiconductors. Agarwaal R L, Furdyna J K, Von Molnar S, ed. 1989
- [3] Guerrero E, Quintero M, Delgado M, et al. $T(z)$ diagram and optical energy gap values of $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ alloys. Phys Status Solidi A, 1992, 129: K83
- [4] Palacio F, Sagredo V, Betancourt L. Magnetoostructural and spectroscopic investigation of $Cd_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ solid solution. Proceedings of III Latin American Workshop Magnetism, Magnetic Materials and Their Application. Singapore: World Scientific, 1996: 255
- [5] Launay C, Lamber F, Darriet B, et al. Crystal growth, characterization and crystal structure of $CdIn_2Te_4$. J Mater Chem, 1995, 5(1): 165
- [6] Nagata S, Galazka R R, Mullin D P, et al. Magnetic susceptibility, specific heat, and the spin glass transition in $Hg_{1-x}Mn_xTe$. Phys Rev B, 1980, 22(7): 3331

Optical and Magnetic Properties of Advanced Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ ^{*}

An Weijun, Chang Yongqin, Guo Xiping and Jie Wanqi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: A new series of diluted magnetic semiconductor (DMS), $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ are successfully synthesized by the vertical bridgman method (VBM) for the first time. The infrared transmission spectra of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ crystals ($x = 0, 0.1, 0.22$ and 0.4) are measured respectively at room temperature. Magnetic susceptibility measurements on the crystals with different compositions are also carried out in the temperature range $5\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ using a SQUID magnetometer at $H = 1\text{T}$. The value of transmittance is almost a constant in $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$ for each crystal, but the energy band gap of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ becomes larger when the composition x increases. The inverse magnetic susceptibilities of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ ($x \geq 0.22$) obey Curie-Weiss laws at high temperatures while the curves show down deviation at lower temperatures. Quantitative analysis reveals that the exchange integral constant J_1/k_B is much smaller in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ than that in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ for the same concentration of Mn.

Key words: diluted magnetic semiconductor; $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$; infrared transmission; magnetic susceptibility; magneto-optical effect; anti-ferromagnetic exchange interaction

PACC: 7865P; 7500

Article ID: 0253-4177(2002)10-1057-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(Grant No. 59872027) and Aeronautic Science Foundation(Grant No. 98G53099)

An Weijun male, was born in 1975, post-graduate student, major in semiconductor crystal.

Received 18 December 2001, revised manuscript received 23 May 2002

©2002 The Chinese Institute of Electronics