

$Zn_{1-x}Mn_xSe$ 的低温磁化率和自旋玻璃现象

杨育清

(中国科学技术大学物理系)

1983年12月6日收到

提 要

用超导量子干涉器 (SQUID) 磁强计对稀释磁性半导体 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($0.1 \leq x \leq 0.50$) 的低温低场直流磁化率作了测量, 测量温度从 4.2K 到 30K, 测量磁场为 15Oe. 当 $x \geq 0.30$ 时, 从磁化率-温度曲线的浑圆峰值, 观察到了自旋玻璃的转变. 自旋玻璃的转变温度 T_f , 对 $x = 0.30, 0.40, 0.50$, 分别为 10.5K, 16K, 19.5K. 给出了顺磁相和自旋玻璃相的相图. 比较了 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 和 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 的自旋玻璃转变温度, 发现对同样的 Mn 离子浓度, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 的 T_f 高于 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 的 T_f , 用交换作用的理论作了讨论.

一、引 言

$Zn_{1-x}Mn_xSe$ 是一种稀释磁性半导体, 也有人称作半磁性半导体, 这是一种三元化合物. 近年来对于 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ^[1,2], $Hg_{1-x}Mn_xTe$ ^[3], $Hg_{1-x}Mn_xSe$ ^[4], $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ^[2,5] 以及 $Cd_{1-x}Mn_xS$ 和 $Zn_{1-x}Mn_xS$ ^[6] 等稀释磁性半导体材料的磁学和热学性质作了大量的研究, 发现在低温下具有自旋玻璃的特性^[7,8], 因而成为固体物理中感兴趣的研究课题之一. 这种在二类副族和六类主族化合物中掺杂一定浓度 Mn^{2+} 离子的材料, Mn^{2+} 离子的自旋为 $S = 5/2$, 它的半充满 $3d$ 壳层能级低于价带的极大值^[9]. 在不加磁场时, 它的性质象典型的半导体. 加上磁场后, 自旋算符沿着磁场方向的热平均值 $\langle S_x \rangle$ 不再为零, 电荷载流子和 $3d$ 电子之间的自旋交换作用变得重要起来, 因而可以观察到一些反常效应^[10-12]. 有人用能带电子和顺磁离子的磁矩之间的交换作用解释过这些反常现象^[13]. 在实验中可以通过测量磁化强度随磁场及温度的变化得到参数 $\langle S_x \rangle$.

这类材料是一种反铁磁交换作用的稀释磁性半导体, 在 $0 \leq x \leq 0.35$ 时为立方硫化锌结构, 在 $0.35 \leq x \leq 0.50$ 时为六角硫化锌结构. Mn^{2+} 离子任意地占据这两种结构的次点阵. $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 是这种稀释磁性半导体中的一个新材料, 在这里我们对这种材料的低温低场直流磁化率作了测量. 样品的成分为: $0.1 \leq x \leq 0.50$, 温度从 4.2K 到 30K. 磁化率的测量表明, Mn^{2+} 离子浓度到 $x = 0.20$ 为止, 样品一直保持顺磁性. 在浓度 $x \geq 0.30$ 时, 观察到了自旋玻璃现象. 这种情况和其它稀释磁性半导体的测量结果是类似的.

二、实验方法

样品的制备与制造铁氧体的工艺相类似. 先把二元组分的化合物, 即预先制备的

ZnSe 和 MnSe 分别研磨成细粉, 彻底混合后压成一个个圆饼, 然后放在石英舟中于 1200°C 温度下预烧 10 天. 出炉后粉碎再研磨成细粉并混合均匀, 放在石英舟中于 1200°C 再烧 10 天. 这样做是为了保证 Mn 的原子配分成分准确, 并达到样品成分的均匀一致.

用超导量子干涉器 (rf-SQUID) 磁强计测量了样品的磁化强度随温度的变化关系. 温度的变化范围从 4.2K 到 30K. 测量磁场为 150e, 系直流磁场, 由一个超导磁体供给. 一定温度的磁化强度数值是通过一对相距 4cm 线圈中提拉样品而测量得到. 用一小块纯铅 (约 30mg) 的超导跃迁来作系统的灵敏度定标^[14].

三、结果和讨论

所测样品的磁化率 $\chi = M/H$ 随温度的变化如图 1 所示. 其磁学性质基本上和引言中介绍的其它稀释磁性半导体相似. 这里把冷却样品的方式分为两种, 一种为零场冷却, 在图 1 中用不带撇的字母表示, 即样品先在小于 0.05Oe 的磁场中冷却到 4.2K, 然后加上 150e 的测量磁场; 另一种称为随场冷却, 在图 1 中用带撇的字母表示, 即在冷却前先加上 150e 的磁场, 然后再冷却. 对于样品 $Zn_{1-x}Mn_xSe$, 就我们的测量温度范围, 直流

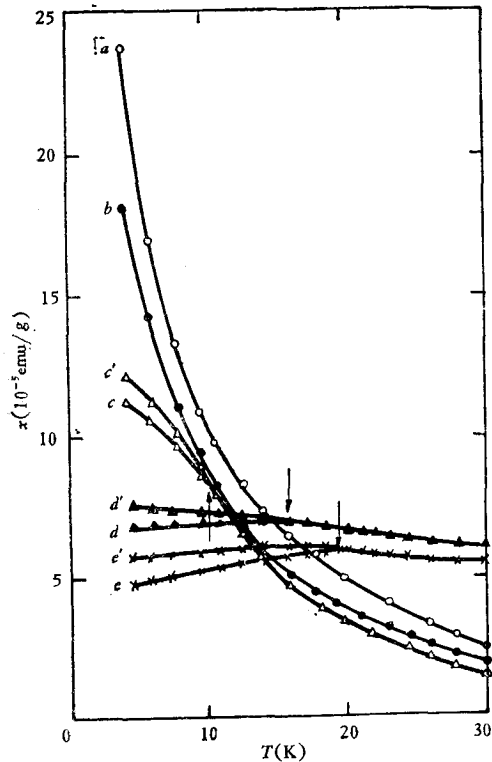


图 1 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 的磁化率和温度 T 的关系图
图中带撇的为场冷磁化率, 不带撇的为零场冷却磁化率, 垂直箭头表示场冷和零场冷却磁化率交接处, 也就是 T_i ; $H = 150\text{e}$, a : $x = 0.10$; b : $x = 0.20$; c : $x = 0.30$; d : $x = 0.40$; e : $x = 0.50$

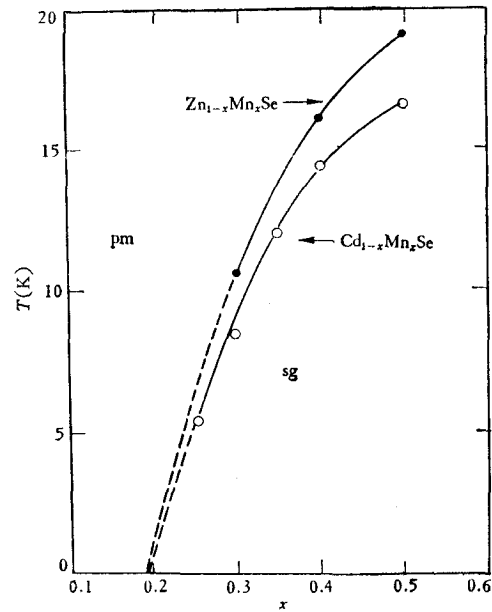


图 2 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 和 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 的磁性相图
pm 代表顺磁相; sg 代表自旋玻璃相; 虚线代表外推

低场磁化率的数值和这种样品的过去热磁历史有关,即和样品在测量前是否在外磁场中冷却有关.当 Mn^{2+} 离子浓度 $x \geq 0.30$ 时,在某个温度 T_f ,零场冷却磁化率有一个类似于峰值的转折点,这是自旋玻璃的一个特征,称 T_f 为自旋玻璃的转变温度.对于 $x = 0.30$, $T_f = 10.5\text{K}$; $x = 0.40$, $T_f = 16\text{K}$; $x = 0.50$, $T_f = 19.5\text{K}$.在温度高于 T_f 的区域,场冷磁化率和零场冷却磁化率随温度变化的规律是相同的,两种曲线是互相重合的;在温度低于 T_f 时,场冷磁化率不同于零场磁化率,两条曲线不能重合.在等待了约 30min 后,不管是场冷或零场冷却磁化率,在温度低于 T_f 时都没有观察到时间效应.稀释磁性半导体存在自旋玻璃转变是可以预料的.对于 $x = 0.20$ 样品则没有观察到磁化率的突变,在本文测量的温度范围内,场冷和零场冷却磁化率相同.有可能自旋玻璃的转变点低于 4.2K,有待于以后在更低的温度进行观察.对于 $x = 0.1$ 的样品是顺磁性的,并且基本上服从居里-外斯定律.

图 2 为自旋玻璃转变温度 T_f 随 Mn^{2+} 离子浓度 x 的变化,也即磁相图,图中还给出作者过去所作的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ^[5] 相图,以作比较,图 2 中的测量温度起始点都是 4.2K.从图 2 可以看出,存在着两种磁性相,即顺磁性相 (pm) 和自旋玻璃相 (sg),这和 DeSeze^[15] 的理论分析定性地相符合.按 DeSeze 的理论,面心立方点阵中磁性离子的自旋反铁磁作用的受控 (frustration) 会引起自旋玻璃相的出现.他的论点虽然是对面心立方而言,但对六角硫化锌型结构 (wurtzite) 的材料 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 也是适用的,因为这两种结构的最近邻和次近邻数是相同的^[16].从图 2 还可以看到,对一定的 Mn^{2+} 离子浓度 x , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的自旋玻璃转变温度总是高于 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的自旋玻璃转变温度. Zn^{2+} 离子的离子半径为 0.74\AA ,小于离子半径为 0.97\AA 的 Cd^{2+} 离子.同样, ZnSe 的单体 ($a = 3.98\text{\AA}$, $c = 6.53\text{\AA}$) 小于 CdSe 的单体 ($a = 4.30\text{\AA}$, $c = 7.02\text{\AA}$)^[17],这种差别对于加入 Mn^{2+} 离子后的化合物仍然保持^[18].由于 Zn 及 Mn 离子或 Cd 及 Mn 离子在 hcp 次点阵中的分布是任意的,因而起相互作用的 Mn^{2+} 离子之间的间隔在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 中应当比 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 之中要小.根据海森堡模型,具有自旋 S_i 和 S_j 的原子 i 和原子 j 之间的相互作用能量包含一项

$$U = -2JS_i \cdot S_j, \quad (1)$$

其中 J 为交换积分,它与原子 i 和 j 的电荷分布的重叠有关.由于 Mn-Zn-Mn 之间的距离小于 Mn-Cd-Mn 之间的距离,因而 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 中 Mn 离子之间的交换作用能必然大于 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 中 Mn 离子之间的交换作用能.对相同的 Mn 离子浓度 x , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的自旋玻璃转变温度就高于 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的转变温度.另一方面,自旋玻璃的点阵受控模型的理论认为有一个渗透 (percolation) 浓度值 x_c ,这个浓度只和点阵的拓扑性质有关,而和离子的特定性质无关.从图 2 可以看到,两根曲线往低温端外推时(图 2 中用虚线表示)相交于 x 轴的 $x_c = 0.17-0.18$ 之间,这和 DeSeze 的理论估计值是符合得相当好的.

图 3 为自旋玻璃转变温度 T_f 和 Mn^{2+} 离子浓度关系的另一种表示方式. $\log T_f$ 和 $x^{-\frac{1}{2}}$ 之间的线性关系很好,这和 Escorne 等人^[19]提出的唯象关系式(2)符合得很好,

$$\log T_f = -\gamma x^{-\frac{1}{2}} + \beta. \quad (2)$$

这里 γ 和 β 为正的常数.从这里可以看到,和通常的情况不同的是, T_f 并不和 x 成正比

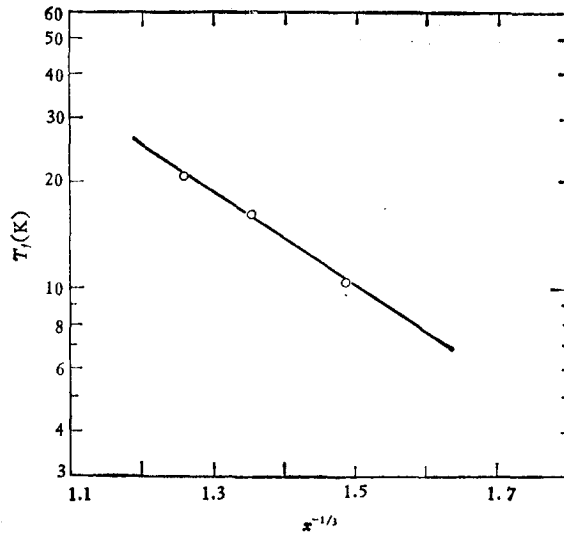


图3 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 的自旋玻璃转变温度 T_g 的对数与 Mn^{2+} 离子浓度 $x^{-1/3}$ 关系
 $H = 150e$

关系。在稀释金属的自旋玻璃中,由于标度率^[20]关系,通过导电电子的 RKKY 交换作用, T_g 和 x 之间的关系应当是线性的。而这里的情况, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 为一种绝缘体, Mn^{2+} 离子自旋之间的耦合作用是一种 Bloembergen-Rowland 机制^[21,22]。局域化了的 Mn^{2+} 离子自旋之间是一种短程的磁相互作用:

$$J(R) = J_0 \exp(-\alpha R), \quad (3)$$

其中

$$\alpha = \frac{\gamma}{a} \left[\frac{2\pi}{3} \right]^{\frac{1}{3}}.$$

这里 a 为点阵常数。

从以上看到, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 的磁化率和其它稀释磁性半导体的性能是基本相似的。在 Mn 离子浓度很低时,这种材料是顺磁性的。当浓度 $x \geq 0.30$ 时,可以观察到由于点阵受控而产生的自旋玻璃相。如果从 T_g 对 x 的关系加以外推,则可以看到,当温度降到更低时,在 $x = 0.20$ 附近也许还可以观察到自旋玻璃现象。 Mn^{2+} 离子对 Zn^{2+} 离子和 Cd^{2+} 离子的替代,由于二类副族 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 离子的离子半径不同而引起 Mn^{2+} 离子之间自旋磁矩交换积分强度的差别,导致在相同的 Mn^{2+} 离子浓度时, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 和 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 之间的自旋玻璃转变温度不同。 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 和金属自旋玻璃的情况不相同的是: T_g 和浓度 x 之间的关系不成线性,而是符合关系式(2),所以 RKKY 交换作用机制不适用于象 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 这种稀释磁性半导体材料。

作者对 P. H. 凯森教授和 J. K. 费定纳教授的支持和帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] R. R. Galazka, S. Nagata and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B*, **22**(1980), 3344.

- [2] S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B*, **25**(1982), 6584.
- [3] S. Nagata, R. R. Galazka, D. P. Mullin, H. Akbarzadeh, G. H. Khattak, J. K. Furdyna and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B*, **22**(1980), 3331.
- [4] G. D. Khattak, C. D. Amarasekara, S. Nagata, R. R. Galazka and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B*, **23**(1981), 3553.
- [5] C. D. Amarasekara, R. R. Galazka, Y. Q. Yang and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B*, **27**(1983), 2868.
- [6] Y. Q. Yang, P. H. Keesom, J. K. Furdyna and W. Giriat, *J. Solid State Chem.*, **49**(1983), 20.
- [7] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 7673.
- [8] R. R. Galazka, Proc. Int. Conf. on Narrow Gap Semiconductors, Linz, Sept. 1981, Lecture Notes in Physics No. 152, Springer-Verlag, Berlin, (1982), p. 294.
- [9] B. Orlowski, *Phys. Status Solidi (b)*, **95**(1979), K31.
- [10] A. Gaj, R. R. Galazka and M. Nawrocki, *Solid State Commun.*, **23**(1977), 894.
- [11] A. Gaj, R. Planel and G. Fishman, *Solid State Commun.*, **29**(1978), 453.
- [12] K. Tanaka, M. Ishikane, M. Inoue and H. Yagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**(1977), 783.
- [13] A. Gaj, J. Ginter and R. R. Galazka, *Phys. Status Solidi (b)*, **89**(1978), 655.
- [14] S. Nagata P. H. Keesom and H. R. Harrison, *Phys. Rev. B*, **19**(1979), 1633.
- [15] L. DeSeze, *J. Phys. C*, **10**(1977), L353.
- [16] J. Hirschfelder, C. F. Curtis and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, (1964), pp. 1037—1039.
- [17] C. 基泰尔, 固体物理导论, 科学出版社, (1979), 29页.
- [18] A. Pajczkowska, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **1**(1978), 289.
- [19] M. Escorne and A. Mauger, *Phys. Rev. B*, **25**(1982), 4674.
- [20] J. Souletie and R. Tournier, *J. Low Temp. Phys.*, **1**(1969), 95.
- [21] N. Bloembergen and T. J. Rowland, *Phys. Rev.*, **97**(1955), 1679.
- [22] C. Lewiner, J. Gaj and G. Bastard, *J. Physique C*, **5**(1980), 289.

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND THE SPIN-GLASS TRANSITION OF $Zn_{1-x}Mn_xSe$ AT LOW TEMPERATURES

YANG YU-QING

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Low-field magnetic susceptibility of the diluted magnetic semiconductors $Zn_{1-x}Mn_xSe$ was measured between 4.2 and 30 K for the Mn concentration range $0.1 \leq x \leq 0.50$ using SQUID magnetometer. When $x \geq 0.30$, the system shows a spin-glass transition in the above temperature range, as evidenced by a somewhat rounded cusp in the susceptibility. The transition temperature of spin-glass is as follow: $x=0.30$, $T_f=10.5$ K; $x=0.40$, $T_f=16.0$ K; $x=0.50$, $T_f=19.5$ K. The phase diagrams for the boundary of the paramagnetic and the spin-glass phases are obtained for this system. The difference of spin-glass transition temperature between $Zn_{1-x}Mn_xSe$ and $Cd_{1-x}Mn_xSe$ is discussed. It is found that for any given Mn concentration x the spin-glass transition temperature T_f of $Zn_{1-x}Mn_xSe$ is higher than that of $Cd_{1-x}Mn_xSe$.