

半磁半导体的磁性质

陈辰嘉 瞿明

(北京大学物理系)

半磁半导体是一类新型的半导体。本文主要阐述半磁半导体中磁的基本性质和描述方法,讨论了顺磁态的半磁半导体和反铁磁相互作用集团的形成,并介绍了顺磁-自旋玻璃的相变。

在半磁半导体 (semimagnetic semiconductors-SMSC) 或稀释磁性半导体 (diluted magnetic semiconductors—DMSC) 中,由于局域顺磁离子与迁移载流子之间的自旋-自旋相互作用,使 SMSC 的载流子行为强烈地受温度和外磁场的影响,通常用自旋在磁场方向的热平均 $\langle S_z \rangle$ 正比于宏观体磁化强度 M 来描述改变了的载流子行为。磁离子对外磁场有强烈响应,如同外磁场的放大器,增强因子可高达 10^2 量级。这使我们在中等适度磁场下就能在 SMSC 中观察到巨大的磁光效应和一系列与通常半导体完全不同的新的物理现象,因而构成一类新型的半导体^[1]。由于顺磁离子在 SMSC 中是处于无序磁性体系中,磁性的研究将为我们提供有关磁离子在这个体系中形成集团 (clusters) 行为的详细数据,而磁化强度等的变化规律又是深入研究 SMSC 的电学性质、量子输运和磁光效应等新物理现象的基础,因而本文将着重讨论 SMSC 的磁性质。

一、基本原理

半磁半导体是 $A_{1-x}M_xB$ 型混晶,由组分为普通半导体化合物 AB 和组分为磁性半导体 MB 组成。现以典型的 II-VI 族材料窄禁带的 $Hg_{1-x}Mn_xTe$ 和宽禁带 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 为例说明。这类 SMSC 中包含两个相互作用子系统:一个是与电性相联系的电子或空穴;一个是与磁性相联系的顺磁离子。由于局域磁离子的存在,使 SMSC 具有与普通三元半导体化合物截然不同的性质。磁的子系统通过磁化强度

影响电子的行为,局域的磁离子上的 $3d^5$ 电子与能带中电子间自旋-自旋交换作用将影响电子的能量。用有效质量近似理论,在海森伯哈密顿量中附加新的交换项 H_{ex} 后,总哈密顿量由下式给出:

$$H = H_0 + H_{ex} = \dots + \sum_{R_i} J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{S}_i \cdot \hat{\sigma}, \quad (1)$$

式中 \hat{S}_i 和 $\hat{\sigma}$ 分别为第 i 个 Mn^{++} 和电子的自旋算符, J 是交换作用常数,矢量 \mathbf{r} 和 \mathbf{R}_i 分别为电子和 Mn^{++} 的坐标,式中对所有格点位置上的 Mn^{++} 求和。

为使问题简化,可用分子平均场近似,以 Mn^{++} 的自旋热平均 $\langle S \rangle$ 取代 \hat{S}_i 。对于顺磁体系,如果磁场沿 Z 方向,则 $\langle S \rangle = \langle S_z \rangle$ 。用 $xJ(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ 取代 $J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, \mathbf{R} 表示 $Mn-Hg$ 或 $Mn-Cd$ 面心子格点每个位置的坐标,对所有 \mathbf{R} 求和。 x 是 Mn^{++} 在晶体中的组分。交换项可表示为 $H_{ex} = \sigma \langle S_z \rangle x \sum_{\mathbf{R}} (\mathbf{r} - \mathbf{R})$ 。 (2)

(2)式具有晶格周期性,解总哈密顿量 H 时,可用与 H_0 相同的一组布洛赫函数为基矢。可以仅用两个非零矩阵元 α 和 β 表征交换项 H_{ex} 。

$$\alpha = \langle S | J | S \rangle, \quad (3)$$

$$\beta = \langle X | J | X \rangle, \quad (4)$$

α 是对 T_6 带类 s 电子的交换积分, β 是对 T_6 带类 p 电子的交换积分。

引入自旋热平均值 $\langle S_z \rangle$ 后,晶体宏观的磁化强度 M 可由下式给出:

$$M = -N_s g_{Mn} \mu_B \langle S_z \rangle, \quad (5)$$

式中 N_i 是单位体积中 Mn^{++} 数, $g_{Mn} = 2$ 是孤立 Mn^{++} 的 g 因数, μ_B 为玻尔磁子。

当晶体中 Mn^{++} 的含量极小且温度较高时, 不考虑 Mn^{++} 间相互作用, $\langle S_z \rangle$ 可用布里渊函数表示:

$$\langle S_z \rangle = -SB_s \left(\frac{g_{Mn}\mu_B SH}{k_B T} \right), \quad (6)$$

式中 $S = 5/2$, 是 Mn^{++} 的总自旋, k_B 是玻耳兹曼常数, T 是温度, H 是磁场强度, $B_s(Z)$ 是布里渊函数

$$B_s(Z) = \frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S+1}{2S} Z \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{Z}{2S} \right). \quad (7)$$

锰离子在 SMSC 中是在面心立方格点上取代 Hg 或 Cd. 在晶格中锰离子的分布可以是完全无规或统计分布. 在通常情况下, 不仅存在完全孤立的单个离子, 同时还存在一定数量的离子对, 三离子聚体(闭三角或开三角), 以及更大尺寸的集团. 不同类型集团的数目往往依赖于晶体中 Mn^{++} 的浓度.

如果磁离子不是完全孤立的, 那么就必须考虑它们之间的相互作用, 这时磁离子之间的交换作用可表示为

$$H_{ix} = \sum J(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (8)$$

式中 \hat{S}_i, \hat{S}_j 分别代表处于第 i 和第 j 格点位置上磁离子的自旋算符, $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$ 为磁离子坐标.

如果只考虑最近邻 (NN) Mn^{++} 之间的相互作用, 而认为次近邻 (NNN) 间相互作用是弱的, 那么可以用外磁场下海森伯哈密顿量从理论上计算 (在计及 Mn^{++} 间相互作用项后) 离子对、三离子聚体等小集团的交换作用, 并和实验结果相比较^[2,3].

大量实验结果表明, 当 Mn^{++} 含量增加时, 必须考虑 Mn^{++} 间的相互作用, 它们除了形成束缚 Mn^{++} 集团的离子对和三离子聚体外, 还会形成更大的集团. J.A.Gaj 等人^[4]首先用经验的类布里渊函数描述 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 的磁化强度, 取得很好的结果. $\langle S_z \rangle$ 可表示为

$$\langle S_z \rangle = -S_0 B_{5/2} \left[\frac{5/2 g \mu_B H}{k_B (T + T_{AF})} \right], \quad (9)$$

其中 S_0 是 Mn^{++} 的有效自旋, $T + T_{AF}$ 是有效温度. S_0 和 T_{AF} 参数可从实验结果与理论计算拟合中得到. 这些结果可以用来直接决定交换相互作用效应.

由于自旋热平均值 $\langle S_z \rangle$ 是温度和磁场的函数, 它依赖于温度和磁场, 温度变化的作用类似于磁场的改变, 因而宏观磁化强度也是温度和磁场灵敏的响应函数, 同时迁移载流子行为也能影响宏观磁化强度. 近十年来实验上对 SMSC 磁性的研究主要通过磁化率 $\chi(T, H)$ 、磁化强度 $M(T, H)$ 、比热 $C(T, H)$ 以及电子顺磁共振、中子衍射等测量方法. 此外, 磁光的法拉第效应、拉曼光散射及磁反射谱等也是研究磁性的重要手段.

绝大多数半导体化合物是抗磁的. 然而, 由于 SMSC 中 Mn^{++} 的含量可以在很宽范围内变化, 例如 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 中最大组分 x_{max} 可达 0.7, 这使我们观察到从顺磁态进入自旋玻璃到反铁磁态的相变. 图 1 表示 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 不同温度、组分下的相图, 其中 P 为顺磁相,

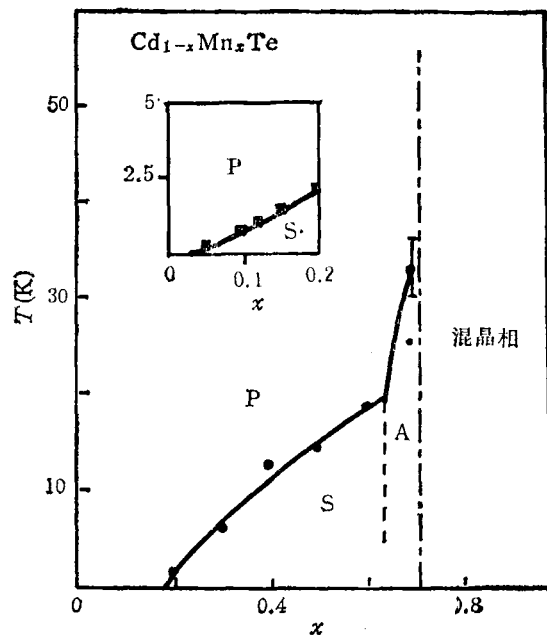


图 1 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 的相图^[3]

S 为自旋玻璃相, A 为反铁磁相. 图 1 中上方插图取自文献 [5], 最近实验上发现, 在 $x < 0.17$ 范围内, 在更低温度下也存在顺磁-自旋玻

璃的相变。

二、顺磁区域的半磁半导体和集团的形成

对不同组分的 SMSC 的磁化率测量结果表明,在一定温度范围内,磁化率 $\chi(T)$ 曲线服从居里-外斯定律:

$$\chi(T) = \frac{N_s \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B(T+\theta)}, \quad (10)$$

式中 N_s 是磁离子浓度, g 是磁离子的 g 因数, s 是磁离子的自旋, θ 是外斯参数. 典型的结果如图 2 所示^[2]. 测量是在恒定磁场 $1.5 \times 10^{-3} T$ 下完成的. 实验结果说明,在给定组分和给定温度范围内, $Hg_{1-x}Mn_xTe$ 表现出顺磁磁化特性. (10)式也可写成

$$\chi(T) = \frac{N_{eff} \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B T}, \quad (11)$$

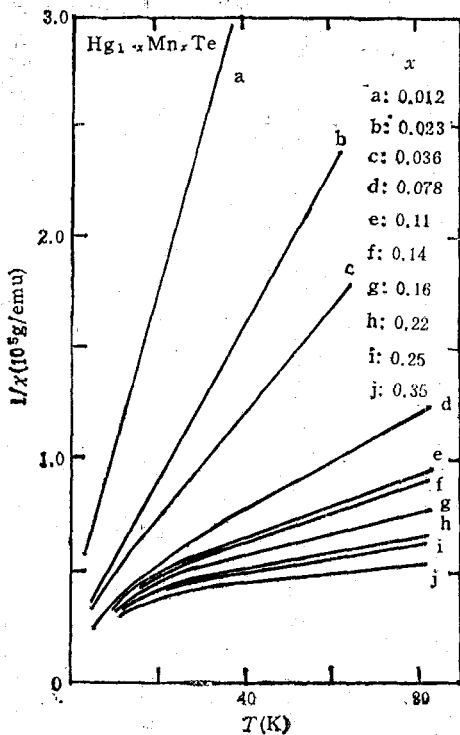


图 2 不同组分 $Hg_{1-x}Mn_xTe$ 磁化率倒数与温度的关系^[2] ($x \leq 0.35$)

其中 N_{eff} 表示 Mn^{2+} 在晶体中的有效浓度. Mn^{2+} 的 $g_{Mn} = 2, S = 5/2$. 实验数据与居里-外斯定律拟合结果给出外斯参数 $\theta > 0$, 且随

着 Mn^{2+} 组分 x 增大而线性地增加. 这一结果说明,稀磁体系中锰离子间存在反铁磁内部相互作用,特别当温度 $T \rightarrow 0$ 时,相邻磁离子束缚为离子对、三离子聚体或更大的集团. 磁离子集团内部强的反铁磁作用使有效的磁离子浓度减小. 在其它诸如 $Hg_{1-x}Mn_xSe, Hg_{1-x}Mn_xS, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Mn_xSe, Pb_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Fe_xTe$ 等 SMSC 中,也得到类似的实验结果.

磁化率、组分、温度三者之间的关系清楚地揭示并进一步证实了集团的形成. 图 3 是 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 分别在 1K 和 295K 下磁化率随组分 x 变化关系^[6]. 高温下, $k_B T \gg E_{ex}$ (能量), $\chi(x)$ 是近似线性关系; 低温下, $k_B T \lesssim E_{ex}$, $\chi(x)$ 曲线约从 $x = 0.02$ 开始偏离线性规律, $x \geq 0.05$ 后, $\chi(x)$ 随 x 组分浓度增加而下降,这是由于有序的 Mn^{2+} 形成了集团.

用提拉法在低温下对 SMSC 磁化强度测量的结果也证实了在顺磁区磁离子集团的形成. 图 4 所示的是我们最近得到的实验结果^[7]. 根据(5),(9)式,可将磁化强度表示为经验的类布里渊函数

$$M(H, T) = N_s S_0 g \mu_B B_S[Z] = N_{eff} S g \mu_B B_S[Z], \quad (12)$$

式中 $B_S[Z]$ 是经验的类布里渊函数,

$$Z = \frac{g \mu_B S H}{k_B (T + T_{AF})}.$$

用(12)式与实验结果拟合,取得了很好的结果. 图 4 中曲线是理论值,实心圆点是实验值. 在 $Cd_{1-x}Fe_xTe$ SMSC 中,局域的 Fe^{2+} ($3d^6$ 电子)的自旋 $S = 2$. 拟合参数 S_0, T_{AF} 等见表 1. 拟合参数 $T_{AF} > 0$, 且随组分 x 值的增加而增大,不同 x 组分样品有效浓度 N_{eff} 值均小于 N_s 值,有效自旋 $S_0 < S$, 进一步证实了 Fe^{2+} 离子间存在反铁磁相互作用.

比热等的测量结果进一步支持了顺磁区中, SMSC 在低温下形成反铁磁集团的结论. 理论和实验结果都说明,在 SMSC 晶体中单个离子、离子对、三离子聚体等集团不服从统计分布,各种类型的集团数目均比统计分布大得多.

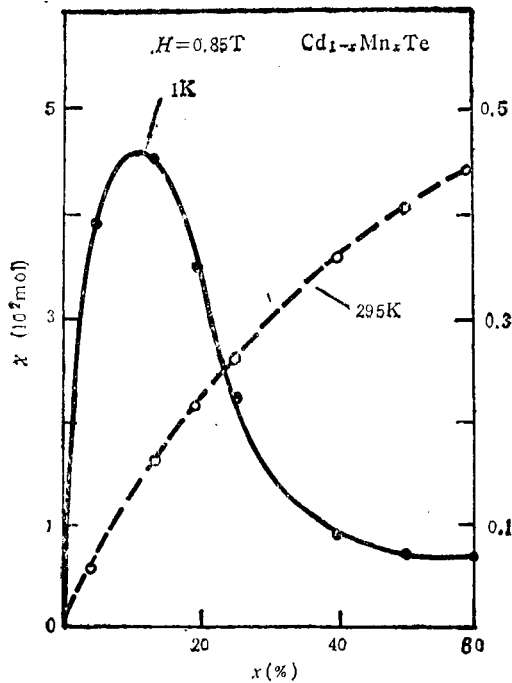


图3 不同温度下 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 磁化率随组分变化关系^[5]

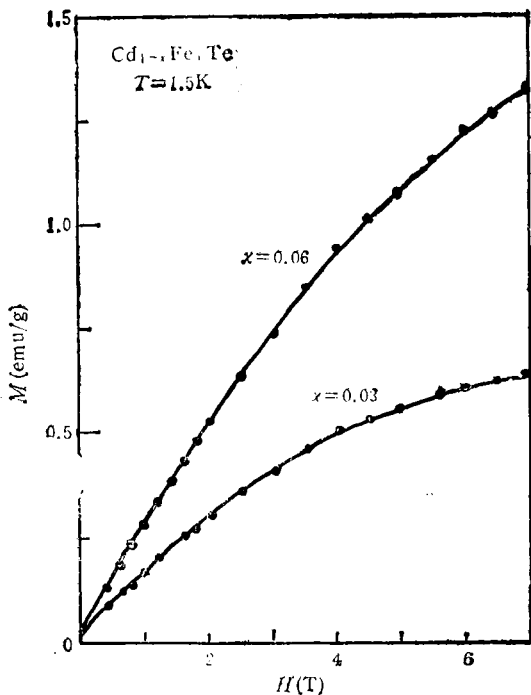


图4 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ 磁化强度与磁场关系^[7]
($T = 1.5\text{K}$; $x = 0.03, 0.06$)

只有在锰离子浓度很小时,锰原子才趋于无规。

在 SMSC 中磁离子浓度很小时,顺磁相由孤立磁离子组成。当温度降低时,将形成集团,

物理

表1 用类布里渊函数对 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ 磁化强度拟合的参数 ($T = 1.5\text{K}$)

x	S_0	T_{AP}	$N_{\text{eff}}(\text{g}^{-1})$	$N_i(\text{g}^{-1})$
0.03	0.55	6.5	2.08×10^{19}	7.58×10^{19}
0.06	0.64	10.0	4.89×10^{19}	1.53×10^{20}

集团平均尺寸随组分 x 浓度增大而增加,有离子对、三离子聚体、四离子聚体或更大的集团。通常典型的 II-VI 族 SMSC 如 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 和 IV-VI 族 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 等在 $x \geq 0.03-0.05$ 时开始形成集团;在 $x \leq 0.1$ 范围内集团主要由离子对和三离子聚体组成。含 Fe^{2+} 的却例外, $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ 等在 $x \geq 0.001$ 时就开始形成集团, $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ 在 $x \geq 0.0005$ 时,集团就有平均约达 10^3 个铁离子,集团内部离子间均存在反铁磁相互作用。

三、半磁半导体中顺磁-自旋玻璃的相变

SMSC 中,随着磁离子含量的增加, Mn^{2+} 间的平均距离减小, Mn^{2+} 间的交换作用 J_{ij} 增强。当温度降低并满足不等式 $k_B T < J_{ij}$ 时,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。图 5 是 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 磁化率 $\chi(T)$ 随温度的变化关系^[3]。图 5 中内插图部分的 d 和 d' 分别表示零场冷却和有外磁场下冷却过程在相变点 T_{SG} 处出现磁化率的分岔。对于 $x = 0.4$ 样品, $T_{SG} \approx 13\text{K}$, 在外场下,相变折点移向低温方向且 $\chi(T)$ 的极大值变得更弱并增宽。

从磁光法拉第旋转效应的测量也可明显观察到 SMSC 顺磁-自旋玻璃相变^[8]。图 6 是 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 法拉第旋转角与温度关系曲线。曲线 a, b, c, d 分别对应磁场强度为 0.3, 1, 1.3, 6.5 T (零场冷却); a', b', c', d' 对应有场冷却。

图 6 中在 $T \leq T_1$ 区域, $\phi-T$ 曲线反映类似自旋玻璃或集团玻璃态的行为;在 $T_1 \leq T \leq T_2$ 的中间温度区域中, $\langle S_z \rangle - \phi$ 与温度无关, ϕ 是常数;在 $T \geq T_2$ 区域, $\phi-T$ 曲线反映顺磁行为。特征温度 T_1, T_2 与所加磁场强度有

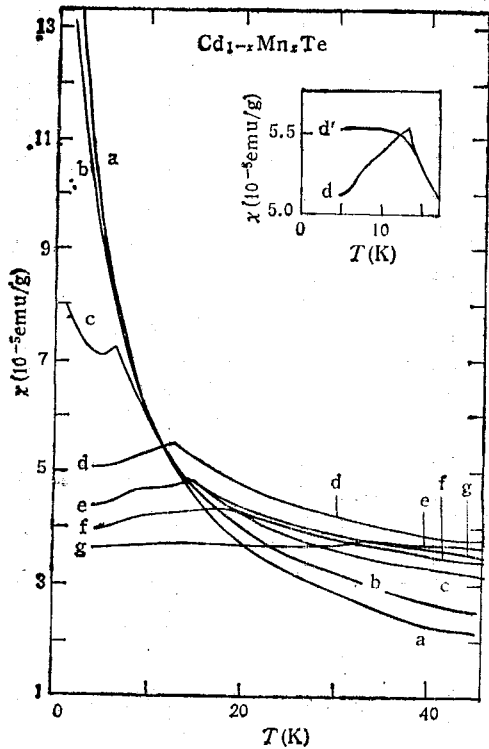


图5 不同组分 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 磁化率随温度变化关系^[3]

关, 当 $H \rightarrow 0$ 时, $T_1 - T_2 \rightarrow 0$. 中间状态 ($T_1 \leq T \leq T_2$) 似乎与相互间具有反铁磁集团沿磁场的取向有关, 这样一种磁相可能代表: $T > T_1$ 时, 横向自旋分量冻结为自旋玻璃相, 而纵向自旋分量取向平行于磁场方向, 只有在 $T < T_1$ 时, 纵向自旋分量才会被局域冻结.

顺磁-自旋玻璃相变还可以通过电子顺磁共振 (EPR) 实验观测研究^[9]. 当温度降至 $T = T_{SG}$ 时, 由于局域磁矩冻结引起射频吸收的减弱而使 EPR 谱线加宽. 此外, 由于自旋玻璃态中冻结自旋的局域变化和反铁磁态的磁振子存在, 使拉曼光散射谱在 $T = T_{SG}$ 时出现附加谱线峰^[10].

宽禁带 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 的自旋玻璃态是一个包含内部反铁磁相互作用磁离子的无序体系. 这一体系在低温下出现自旋玻璃态, 主要是由于磁离子内部的短程相互作用引起, 称为相互抑制机制. 在 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 中, Mn^{2+} 无规分布在面心立方子格点上, 相互之间具有反铁磁

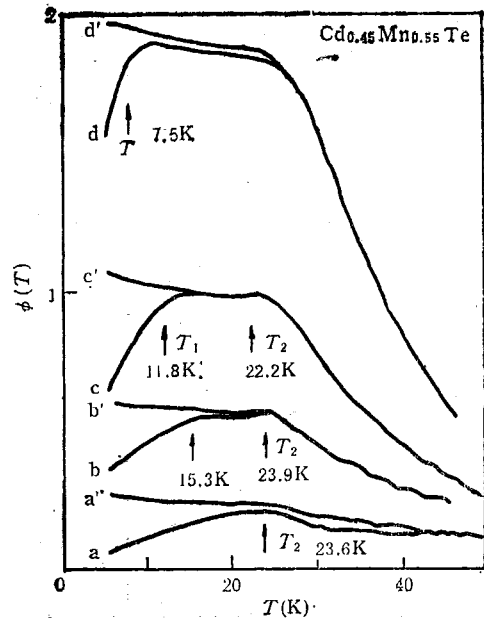


图6 $Cd_{0.45}Mn_{0.55}Te$ 法拉第旋转角随温度变化曲线^[13]

作用. 对任意给定的一个 Mn^{2+} , 相互作用的结果是 Mn^{2+} 自旋方向的相反取向. 例如, 三离子集团, 其中必有一个 Mn^{2+} 的自旋取向是不定的, 当温度降低到低于 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, 更象集团玻璃型的磁状态, 主要是短程直接相互作用. 在窄禁带 $Hg_{1-x}Mn_xTe$ 中, 当 $x \geq 0.17$ 时, 低温下观察到的自旋玻璃态主要也是由于相邻 Mn^{2+} 间的直接交换作用. 此外, SMSC 中还有间接的长程磁相互作用. 特别是对零禁带半导体, 例如 $0 \leq x \leq 0.075$ 的 $Hg_{1-x}Mn_xTe$, 在极低温度 $0.2K \leq T \leq 0.6K$ 下, 由于零能隙虚的带间跃迁产生的长程作用, 发生顺磁到自旋玻璃相的相变. 此外, 最近发现在极低温度下, 磁离子之间的磁偶极子相互作用也能导致自旋玻璃态^[9]. 由于激子分裂能量 ΔE 是直接和磁化强度和交换积分常数差 $\alpha - \beta$ 成比例, 即

$$\Delta E = N_0(\alpha - \beta)x\langle S_z \rangle, \quad (13)$$

因而同时测量磁反射谱(决定分裂能量 ΔE)和磁化强度就可以精确决定导带、价带与磁离子

(下转第14页)