

半磁半导体的输运性质和杂质态

陈辰嘉 高蔚

(北京大学物理系, 北京 100871)

半磁半导体是一类新型的半导体材料。本文主要阐述 sp-d 交换相互作用对半磁半导体(SMSC)中输运特性和杂质行为的影响, 讨论了量子输运特性, 巨大负磁阻效应, 磁场感生的金属—绝缘体转变等一系列新的物理效应以及束缚磁极化子的形成。

半磁半导体 (semimagnetic semiconductors——SMSC) 或稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductors——DMS) 作为一类新型的半导体材料引起了人们的极大兴趣^[1,2]。这类材料是 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。70 年代后, 大量的研究工作集中在含有过

渡金属 Mn 的 II-VI 族半导体化合物 $A_{1-x}Mn_xB^{VI}$, 其晶格中部分的 II 族元素被磁性原子 Mn 随意取代。由于这类 SMSC 中存在顺磁 Mn^{2+} 离子, 具有很强的局域自旋磁矩, 与局域 Mn^{2+} 离子相联系的 3d⁵ 电子和 s(导带), p(价带)能带电子之间存在着巨大的交换相互作用, 通常称为 sp-d 交换作用。这导致了能带的朗

的高压缩性提供了这类实验的优越条件。英国的 D. Turner 评述了这方面的有关实验数据, 并提出了在微重力条件下有关实验的具体方案。

(2) 用二元混合物模拟微重力条件

C. Houesson 等人提出用加入少量含氘环己烷的方法来调节环己烷的表观密度, 这样就可以使得最终的含氘环己烷-环己烷-甲醇的混合物变为等密度的, 从而避免因密度差造成在重力条件下的分离。这样就可以模拟微重力条件下二元流体混合物的临界特性。他们已研究了这个等密度体系在临界条件下的相分离^[30]。

4. 关于研制适用于微重力条件下临界现象测量的仪器

看来光学方法较适合于流体临界行为的研究。这些方法包括光散射法、干涉法、全息干涉法等。光学方法的优点是与流体不接触, 因而不会干扰流体, 而且使流场可视化, 很直观。当然要适合于空间测量还须满足一些特殊要求, 例如仪器的尺寸大小、重量、功率消耗、操作自动化等都要有特殊考虑。

物理

- [1] J. Langer et al., *Ann. Phys.*, 78(1973), 421.
- [2] A. Schwartz et al., *J. Chem. Phys.*, 62 (1975), 1847.
- [3] L. Sengers et al., *J. Chem. Phys.*, 5(1976), 1.
- [4] S. Leung et al., *Phys. Rev. A*, 8(1973), 2670.
- [5] G. D'Arrigo et al., *Phys. Rev. A*, 12 (1975), 2587.
- [6] V. Warkulwiz et al., *Phys. Rev. Lett.*, 32(1974), 1410.
- [7] J. Lin et al., *Phys. Rev. A*, 10(1974), 2290.
- [8] J. Huang et al., *Phys. Rev. Lett.*, 34(1975), 639.
- [9] A. Schwartz et al., *J. Chem. Phys.*, 62(1975), 1847.
- [10] D. Dahl et al., *Phys. Rev. A*, 6(1972), 1915.
- [11] M. Moldover et al., *Rev. Mod. Phys.*, 51(1979), 79.
- [12] PB-258944, NBS. Tech. Note, 925, (1976).
- [13] R. Griffiths et al., *Phys. Rev. A*, 2(1970), 1047.
- [14] K. Nitsche et al., 5th European Symposium on Material Sciences under Microgravity, Schloss, (1974), 335.
- [15] A. John et al., NASA Tech. Mem., 87568, (1985), 111.
- [16] H. Klein et al., *AIAA-J.*, 20(1982), 946.
- [17] J. Straub et al., Space Mission D1, edited by P. R. Sahm et al., (1985), 63.
- [18] G. Findenegg et al., Proc. 4th European Symposium on Materials Sci and Microgravity., Madrid, (1983), 385.
- [19] H. Meyer et al., *ibid.*, (1985), 113.
- [20] C. Houesson et al., *Phys. Rev.*, 32(1985), 1818.

道子能级、杂质和激子能级发生异常巨大的自旋分裂，使 SMSC 具有与普通半导体截然不同的性质，在输运过程和杂质行为方面表现出一系列新的物理现象。其中最引人注目的是 Shubnikov-de Hass (SdH) 振荡的振幅与温度具有反常依赖关系和观察到一类新型量子振荡——热振荡^[3]，在 p-Hg_{1-x}Mn_xTe 中产生超过六个量级的巨大负阻^[4]，磁场感生金属—绝缘体转变^[5]，施主和受主束缚磁极化子的观测^[6]等。

一、量子输运

在 n-Hg_{1-x}Mn_xTe 和 Hg_{1-x}Mn_xSe 中观测到 Shubnikov-de Hass 振荡的振幅与温度的非单调反常依赖关系，主要表现是：当温度下降时，振荡的振幅先是增加，而后在某些点迅速下降至零。这是因为，SdH 振荡的振幅中包含因子 $\cos(\pi g^* m^*/2m_0)$ 其中 g^* 为有效 g 因子， m^* 和 m_0 分别是有效质量和自由电子质量，且 SMSC 中 sp-d 交换相互作用的结果使 g^* 具有很大值并强烈依赖于磁场、温度和 Mn²⁺ 离子组分^[2]，因此随着温度的变化，余弦因子在不同温度下将通过 $\pi/2$ 的奇数倍，SdH 振荡消失。

与标准的量子振荡（保持恒定温度，改变磁场）相反，如果保持恒定磁场 (H_0) 而改变温度，则可观察到一类新型的量子振荡——磁热振荡。M. Dobrowolska 等^[3]首先报道了 Hg_{1-x}Mn_xTe 的磁阻热振荡现象，他们观测到在恒定磁场和不同温度下磁阻的两个峰。现在国际上对热振荡现象尚有争论。为了对这些新的物理现象进行深入研究，我们最近将 Hg_{1-x}Mn_xTe 单晶放在饱和 Hg 蒸汽中长时间退火，使作为受主的 Hg 空位进一步消除，从而获得 $\sim 10^3 \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$ 高迁移率，n 型载流子浓度 $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的高质量样品。我们用这些经过退火的样品进行实验，从而确认了热振荡的存在^[7]。磁阻热振荡的典型结果如图 1 所示。图 1 为 Hg_{1-x}Mn_xTe 横向磁阻 $\Delta\rho/\rho_0$ 与温度的关系。经分析得出，

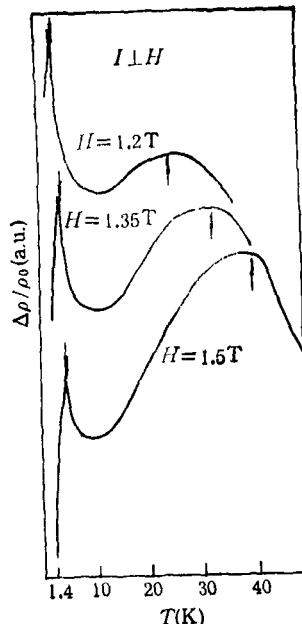


图 1 不同磁场下 Hg_{1-x}Mn_xTe 样品 ($x = 0.009$, $n = 6.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 横向磁阻 $\Delta\rho/\rho_0$ 与温度 T 的关系^[3]

磁阻的峰值对应着温度变化时费米能级通过不同子能级底部时的振荡。

二、p-Hg_{1-x}Mn_xTe 的受主和巨负阻效应

磁阻是磁场下电阻率相对于零场电阻率的变化率 $\Delta\rho/\rho_B = (\rho_B - \rho_0)/\rho_B$ ， ρ_B, ρ_0 分别是磁场下电阻率和零场电阻率。普通的非磁性半导体，电阻随着磁场的增加而增大，表现为正磁阻，而 SMSC Hg_{1-x}Mn_xTe 的表现却与普通半导体截然不同。在 p-Hg_{1-x}Mn_xTe 中观测到高达六个数量级的巨大负磁阻。图 2 给出的是 $T = 14 \text{ K}$ 下 Hg_{1-x}Mn_xTe ($x = 0.11$) 横向电阻率和磁场的关系。从图 2 可以看到，Hg_{0.09}Mn_{0.11}Te 表现出异常巨大的负阻效应，低温下电阻随磁场的增加而急剧下降，磁场每增加一个特斯拉，电阻几乎下降一个数量级。p-Hg_{1-x}Mn_xTe 的这种巨负阻效应相对于磁场 H 的方向是各向异性的，相同条件下，纵向电阻总是大于横向电阻^[8]。

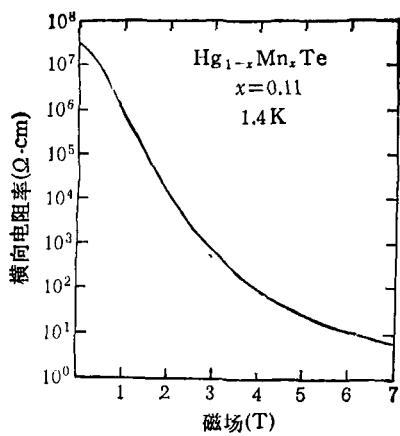


图 2 p-Hg_{1-x}Mn_xTe (受主浓度 $\rho \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 横向电阻率与磁场的关系^[4]

p-Hg_{1-x}Mn_xTe 的巨负阻效应是由其受主反常行为引起的,是 Mn²⁺ 离子和能带 s,p 电子之间存在的 sp-d 交换相互作用最显著的表现形式之一。

Hg_{1-x}Mn_xTe 是一种典型的窄禁带 SMSC 材料。如果不是故意掺杂的,一般的 Hg_{1-x}Mn_xTe 晶体都是 p 型的,这是因为, HgTe 系列的合金倾向于形成 Hg 空位,而 Hg 空位就充当了受主的角色。如果把这样的晶体放在饱和 Hg 蒸气中退火,其中的 Hg 空位就将减少,空穴浓度降低,甚至可由 p 型转为 n 型^[8]。

在外磁场中,非零禁带的 p-Hg_{1-x}Mn_xTe 中的受主行为是磁场的函数,随着磁场的增加,受主波函数的横向玻尔半径增大,同时受主束缚能减小。这种变化和普通非磁性半导体是完全不同的,非磁性半导体的受主束缚能随磁场增加而缓慢增大,受主波函数在强磁场下收缩。p-Hg_{1-x}Mn_xTe 的这种反常受主行为与 sp-d 交换作用对价带的影响密切相关,并导致了正负阻效应的产生。可以这样来理解:外磁场下,交换作用引起原四重简并的价带发生自旋分裂,形成四个自旋子能级,其中位于价带最高点的子能级离受主能级最近。Hg_{1-x}Mn_xTe 是窄禁带材料,零场下的受主束缚能 E_b^0 较小,而价带的分裂值随磁场增加而增大,故在不太大的磁场下便可使 E_b^0 远小于价带分裂值。随着磁场的增大,其他子能级离受主能级愈来愈远,而

上述最高的子能级则逐渐接近受主能级,因此它对受主能级的影响愈来愈大。当价带分裂值超过零场束缚能后,受主能级就将主要由此子能级的参量描述。而此能级的有效质量是不对称的,纵向质量大 [$m_{\parallel} = m_{hh}$ (重空穴有效质量)],横向质量小 [$m_{\perp} = 4 \sim 3 m_{hh}$] (轻空穴有效质量)]。由于受主能级主要由这一子能级决定,所以受主波函数的空间范围将在垂直于磁场的方向上膨胀开来,因为此时实际上决定受主波函数轨道大小的有效质量变小了。

Hg_{1-x}Mn_xTe 受主波函数空间范围的膨胀将带来三个直接后果:首先,受主电离能随磁场增大而减小,从而导致磁场下自由载流子的“沸腾”;第二,受主波函数空间范围的扩大使得杂质电导率增大;第三,由于上述子能级的有效质量不对称,玻尔轨道的膨胀是各向异性的。这些结果导致了磁场下的巨负阻效应,而且由于玻尔轨道膨胀的各向异性,巨负阻效应也是各向异性的。

三、n-Cd_{1-x}Mn_xSe 的施主和磁阻

Cd_{1-x}Mn_xSe 是一种宽禁带 SMSC, 不故意掺杂的 Cd_{1-x}Mn_xSe 一般是 n 型的。在 n-Cd_{1-x}Mn_xSe 中也观测到负阻效应。图 3 给出的是 $T = 1.7 \text{ K}$ 下两块不同施主浓度的 Cd_{0.95}Mn_{0.05}Se 样品的 $\log [\rho(B)/\rho(0)]$ 与磁场 B 的关系。

从图 3 可以清楚地看到,随着磁场的增大,Cd_{1-x}Mn_xSe 的电阻率在经历了一个短暂的上升阶段后,急剧下降,表现出很明显的负磁阻。和非磁性半导体 CdSe 相比较,两者是完全不同的,CdSe 的电阻率 $\rho(B)$ 随磁场增大而缓慢上升,磁阻总是正的,而 Cd_{1-x}Mn_xSe 的负磁阻则相当显著。

n-Cd_{1-x}Mn_xSe 的负磁阻也是 SMSC sp-d 交换相互作用的后果。但尽管 n-Cd_{1-x}Mn_xSe 和 p-Hg_{1-x}Mn_xTe 的负磁阻行为很相似,二者的微观机制却是不相同的。n-Cd_{1-x}Mn_xSe 中包含的是施主而不是受主,而施主状态将由宽

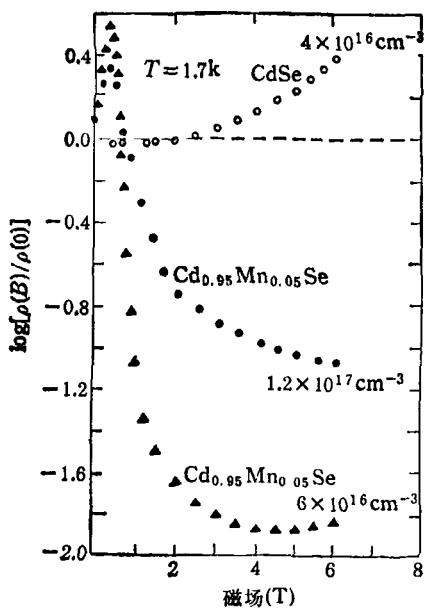


图 3 $T = 1.7$ K 下 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0.05$) 和 CdSe 的 $\log[\rho(B)/\rho(0)]$ 与磁场 B 的关系^[9]

禁带半导体导带的性质描述。到目前为止,还没有对 $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的负磁阻效应作出较为满意的解释,一种可能的解释认为磁场下磁极化子(下面将详细讨论磁极化子问题)的破坏使得杂质波函数的空间范围膨胀开来,从而引起负磁阻的形成。而且, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 施主波函数的这种空间膨胀是各向同性的,因此负阻效应也应各向同性,这与实验结果是一致的。

如果在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的生长过程中掺入其他的杂质元素,例如 Ga 等,这样生长的晶体其施主浓度可高达 10^{18} cm^{-3} 以上。随着施主浓度的增加, $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的磁阻行为也发生了一些新的变化,主要表现是:正磁阻逐渐增大,甚至超过负磁阻,从而使得在很大的磁场范围内, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 均表现为正磁阻。 Y. Shapira 等^[10]提出了几种模型解释这种现象,他们认为,晶体中大量杂质的存在影响了晶体的能带结构,施主和导带电子之间的相互作用使得靠近带边的电子状态向禁带中散开,从而形成带尾结构,而带尾的形成就使得我们不再能区分施主带和导带。正是能带结构发生的这种变化导致了正磁阻的产生。磁场下导带的自旋分裂将引起两个自旋子带间电子的重新分布,而电子在两子带

间的转移削弱了对电离杂质的屏蔽,导致电阻的增大,这是正磁阻产生的主要原因,此外还有其他的机制也会导致正磁阻。与此同时,负磁阻和正磁阻同时存在,正、负磁阻的相对大小随磁场等条件的变化而变化,时而前者占上风,时而后者占优势。 Y. Shapira 等提出的模型大致解释了 $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的正磁阻现象,但更充分的解释还有待于进一步的研究。

四、磁场感生的 SMSC 金属—绝缘体转变 (metal—insulator transition — MIT)

$p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 和 $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 都表现出和 sp-d 交換作用密切相关的巨负磁阻,这种负磁阻效应非常强,以至于在一定的杂质范围内,两个系统均会产生一种磁场感生的 MIT^[9]。

在一定的临界磁场 H_c 以上,上述两个系统的电导率均按以下形式依赖于磁场和温度:

$$\sigma(T, H) = \sigma(0, H) + A(H)T^{1/2}.$$

也就是说,电导率外推到绝对零度时仍保持一有限值而不是零,而这就是一个系统被定义为金属性的标准。

图 4 给出的是 $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 和 $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的零度电导率 $\sigma(0, H)$ 与磁场 H 的关系。从图 4 看到,当磁场 H 大于一定的临界值 H_c 后, $\sigma(0, H)$ 便不再为零,而为一有限值,这表明随着磁场的增大,系统发生了由半导体性到金属性的转变。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 发生的这种连续转变是和 sp-d 交換作用密切相关的。这一性质和普通非磁性半导体大不相同,因为非磁性的半导体系统只有在很强的磁场下才会经历一个由金属性到绝缘体的转变,而上述两个系统发生的是由绝缘体到金属性的转变,且其临界磁场 H_c 并不大(约 2—3 T)。

$p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的零度电导率是各向异性的,横向、纵向电导率的数值不同,但发生转变的临界磁场是一致的。 $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的零度电导率则是各向同性的。

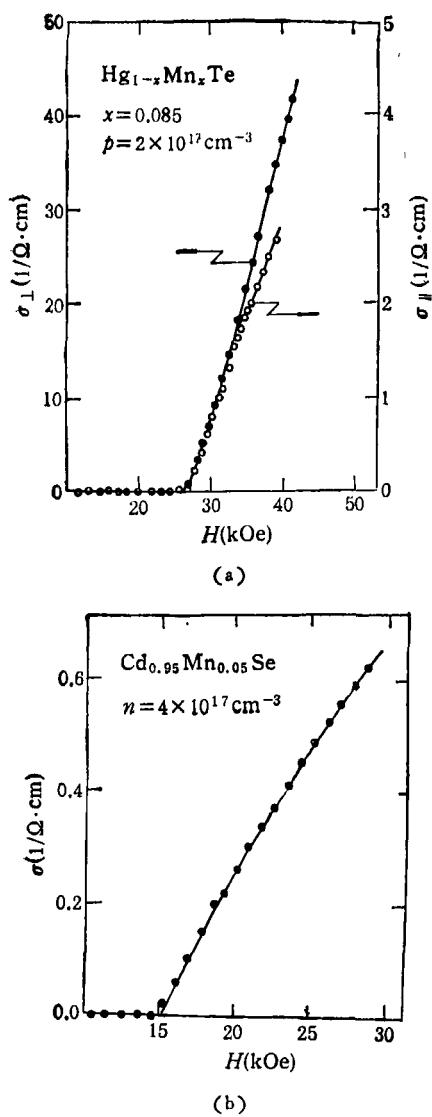


图 4 SMSC 的零度电导率 $\sigma(0, H)$ 和磁场 H 的关系^[11]
 (a) p-Hg_{1-x}Mn_xTe ($x = 0.085$);
 (b) n-Cd_{1-x}Mn_xSe ($x = 0.05$)

虽然 Hg_{1-x}Mn_xTe 和 Cd_{1-x}Mn_xSe 负磁阻产生的微观机制有很大区别,但它们在 MIT 这一现象上的表现是很相似的,这种磁场感生的 SMSC 的 MIT 是 sp-d 交换作用的后果之一。T. Wojtowicz 等^[12]认为有两种主要原因导致了 SMSC 中的这种转变。第一,是磁极化子的破坏,结果使得杂质波函数在磁场中膨胀;第二,是交换作用引起的巨大自旋分裂,这种自旋分裂导致自旋子带间载流子的重新分布,从而形成一多子带和少子带,而上述转变只发生

在单一自旋取向的多子带中。

五、束缚磁极化子 (bound magnetic polarons——BMP)

在 SMSC 中, sp-d 交换作用对杂质态的一个很重要的影响就是杂质 BMP 的形成。

磁极化子是一种铁磁性的自旋集合体,这种自旋集合体是依靠载流子的自旋和半导体晶格格点上的局域自旋之间的交换作用结合而成的。SMSC 杂质 BMP 的形成可以这样理解:例如一个束缚在施主上的电子,电子围绕施主作类氢的轨道运动,在其轨道范围内包含着许多 Mn²⁺ 离子 ($x = 0.05$ 时,约 300 个)。由于电子和 Mn²⁺ 离子间存在的交换作用,使得 Mn²⁺ 离子的自旋按电子自旋的方向极化,从而引起施主轨道范围内的有限磁化。此外,由于我们所考虑的系统(包括施主电子及其轨道内的 Mn²⁺ 离子)粒子数很有限,所以该系统的瞬时磁化强度涨落效应就很可观,这种瞬时的磁化强度涨落也会引起同样局域范围内的有限磁化。由于上述两种有限磁化的贡献,束缚电子感受到一定的磁化强度,因此,即使不存在外磁场,也需要一定的能量才能使电子的自旋反转。所以,SMSC 杂质 BMP 是一种零场时就能观察到的现象,拉曼散射实验也验证了这一点^[12]。

自从首次在 Cd_{1-x}Mn_xSe (施主)和 Cd_{1-x}Mn_xTe (受主)中观察到 BMP 以来,SMSC 的 BMP 问题已引起人们密切的关注。BMP 的形成对 SMSC 输运性质有很大影响,前面我们已提到 n-Cd_{1-x}Mn_xSe 的施主 BMP 在负磁阻形成中可能充当的主要角色。在 BMP 的理论方面,L. R. Ram-Mohan 等^[13]对 SMSC 杂质 BMP 束缚能的估算比较成功。以 n-Cd_{1-x}Mn_xTe 为例,他们认为,当 Mn 的浓度足够稀时,施主 BMP 的束缚能随 x 值的增大而增大,但当 x 进一步增大时,BMP 的束缚能却将趋于饱和。这种现象产生的原因是,最近邻的两个 Mn²⁺ 离子之间存在着相当大的反铁磁交换作用,一旦它们以这种反铁磁作用结合成最近邻 Mn²⁺ 离

物理学与新型(功能)材料专题系列介绍 (V)

金刚石薄膜及其应用

邹广田于三

(超硬材料国家重点实验室 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130023)

金刚石薄膜的气相合成及应用研究近年来取得了飞速发展, 气相合成金刚石薄膜的 CVD 方法已达 20 几种, 最大的沉积速度已达到每小时 $930\mu\text{m}$ 。硼掺杂金刚石薄膜的空穴载流子浓度已达到 10^{18}cm^{-3} , 电阻率已达到 $10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$, 在硅衬底表面实现了金刚石薄膜的选择性生长。金刚石薄膜热沉使半导体锁相列阵激光器的输出功率提高了 10% 左右, 金刚石薄膜作为刀具涂层使刀具的寿命得到提高, 金刚石热敏电阻、发光管、场效应管等器件原型电子器件在实验上已获得成功。

Abstract

The preparation and application of diamond films have seen great progress in recent years. More than 20 methods have been reported and a maximum growth rate for diamond films of about $930\mu\text{m}$ per hour has been achieved. For boron doped diamond films the maximum hole concentration measured is 10^{18}cm^{-3} and the specific resistance as low as 10^{-2}

子对时, 便不再对自旋极化有贡献。当 x 值很小时, 这种最近邻对形成的可能性很小, 但随着 x 的增大, Mn^{2+} 离子结合成对的可能性也随之增大, 因此实际上对局域磁化有贡献的有效 Mn^{2+} 离子数目并不再增加, 而是趋于饱和, 从而使得 BMP 的束缚能也趋于饱和。Mohan 等对 $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 中施主 BMP 束缚能的理论估算和实验结果^[14]符合得很好。

杂质 BMP 的形成增大了杂质的束缚能, 而外磁场对 BMP 有破坏作用, 因为当外磁场足够大时, 所有的 Mn^{2+} 离子自旋都将按磁场方向极化, 这时就没有什么 BMP 可言了。因此, 随着磁场的增大, BMP 效应愈来愈弱, 杂质束缚能变小, 从而使杂质电导率变大, 导致负磁阻。

本文以 SMSC 中 $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{VI}}$ 为例, 介绍了由于 sp-d 交换相互作用的存在引起 SMSC 输运性质和杂质态行为产生的许多独特的物理现象。随着对 SMSC 的 $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{VI}}$ 体系实验和理论研究的进一步深入, 一些新型的 SMSC

材料也引起人们的关注, 例如含其他过渡金属离子 Fe, Co 等及含稀土金属离子的 II-VI 和 IV-VI 族三元体系, 它们的输运性质和杂质态行为有待于进一步探索。

- [1] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988), R29.
- [2] 陈辰嘉, 物理 **17**(1988), 462.
- [3] M. Dobrowolska et al., *Solid State Commun.*, **28** (1977), 25.
- [4] T. Wojtowicz et al., *Physica B+C*, **117+118** (1983), 476.
- [5] T. Wojtowicz et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986), 2419.
- [6] P. A. Wolff, in *Semiconductors and Semimetals*, Academic, Boston, **25** (1988), 413.
- [7] Chen Chenjia et al., *Rare Metal*, **9** (1990), 272.
- [8] A. Mycielski et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, Suppl. **49**, (1980), 807.
- [9] T. Dietl et al., *Physica B+C*, **117+118** (1983), 491.
- [10] Y. Shapira et al., *Phys. Rev. B* **34** (1986), 4187.
- [11] T. Wojtowicz et al., in *Proceedings of the International Conference on Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics*, Springer, Berlin, **71** (1987), 442.
- [12] M. Nawrocki et al., *Phys. Rev. Lett.*, **46**(1981), 735
- [13] L. R. Ram-Mohan et al., *Phys. Rev. B* **38**(1988), 1330.
- [14] M. Bugajski et al., *Phys. Rev. B* **38** (1988), 10512.