

用弱场霍尔效应判断分子束外延 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te/PbTe 量子 阱能带类型*

史智盛 陈伟立 宋航 杨慧** 傅义 金亿鑫

(中国科学院长春物理研究所, 吉林, 长春, 130021)

摘要——对分子束外延 (MBE) 法在 BaF₂ 衬底上生长的 N 型 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te/PbTe 多量子阱材料进行了变温 (16~300K) 弱场霍尔效应测量。通过分析霍尔系数判断 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te/PbTe 量子阱能带类型为 I 型。由费密能级的位置估算 PbTe 导带边高于 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te<111> 方向能谷导带边约 36 meV。

关键词——PbSnTe/PbTe, 量子阱, 能带类型, 分子束外延。

1. 引 言

IV-VI 族铅盐类半导体材料由于可制作中远红外 (2.5~30 μ m) 激光器及探测器^[1], 已越来越受到重视, 对 IV-VI 族量子阱及超晶格材料的研究也取得了一定的进展^[2]。研究得较深入的是 Pb_{1-x}Sn_xTe/PbTe^[3~7] 及 PbTe/Pb_{1-x}Eu_xSe_yTe_{1-y}^[8] 量子阱及超晶格材料, 但对 Pb_{1-x}Sn_xTe/PbTe 量子阱的能带类型, 目前仍有不同看法。一种看法认为是 I 型^[3~5], 另一种看法认为当 $x < 0.4$ 时为 I' 型^[6, 7]。Ambrosch 等人^[4, 17] 的实验结果表明空穴被限制在 PbSnTe 层内, 因此, 有关 PbSnTe/PbTe 量子阱及超晶格能带结构的争论主要集中在电子是被限制在 PbSnTe 层内还是被限制在 PbTe 层内。认为是 I 型的根据有: (1) 对 PbSnTe/PbTe 结构中各层应力的研究结果^[9]; (2) 由相关反斯托克斯喇曼散射确定电子的 g 因子从而确定电子被限制在 PbSnTe 层内^[3]; (3) 由回旋共振确定有效质量的推断^[9]; (4) 设定 I 型能带结构算得的磁场下的子能带值同带间磁光跃迁实验值相吻合^[3]。认为是 I' 型的根据则有: (1) 由自由载流子引起的光吸收带边的移动 (Burstein-Moss 效应) 判断 Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te/PbTe 超晶格能带类型为 I' 型^[6]; (2) 从替代杂质 In 的能级位置判断^[7]。另外, 参考文献

本文 1989 年 6 月 12 日收到, 修改稿 1989 年 8 月 30 日收到。

* 国家自然科学基金资助课题。

** 吉林大学电子科学系, 吉林, 长春, 130023。

[3]根据 H. Kromer^[10] 的结果,认为由于界面荷电密度引起的带边不连续值的变化可能会使窄禁带的 PbSnTe/PbTe 量子阱结构的能带类型变成另一种能带类型,即不同的生长条件有可能得到不同能带类型的 PbSnTe/PbTe 量子阱或超晶格结构,但目前尚缺少有关的实验证据. 本文通过测试分析单层厚度不同的 N 型 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te/PbTe 多量子阱材料的霍尔系数,认为 PbTe 层为势垒层, PbSnTe 层为势阱层,从而判断我们用 MBE 方法生长的非故意掺杂的 N 型 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te/PbTe 量子阱材料具有 I 型能带结构,并对能带的不连续值进行了估算. 分析中考虑了多能谷的不等价性及能带的非抛物线性.

2. 理 论 分 析

对于量子阱结构,由于导带能量不连续,电子将由势垒层向势阱层注入. N-PbSnTe/PbTe 超晶格耗尽宽度约为 100~300 nm^[4]. 而 N-N PbSnTe/PbTe 量子阱及超晶格结构耗尽层宽度较小些. 由于本实验所用样品的 PbSnTe 单层载流子浓度大于 PbTe 单层载流子浓度,因此,如果能带类型为 I' 型,电子总会由 PbSnTe 层向 PbTe 层注入. 但如果能带类型为 I 型,则需对耗尽层宽度等参数进行分析. 对图 1(a)所示 I 型能带结构,有

$$V_D = (E_{F2} - E_{F1})/q = \{ (E_{F2} - E_{C2}) + [\Delta E_{C1} - (E_{F1} - E_{C1})] \} / q, \quad (1)$$

其中 V_D 为内建电势, E_{F1} 及 E_{F2} 为形成异质结前 PbSnTe 和 PbTe 的费密能级,其余参数如图 1(a)所示. 对突变同型异质结^[11],当 $V_{D1} < kT/q$ 时,有

$$V_{D1} \approx \frac{kT\epsilon_2 N_{D2}}{q\epsilon_1 N_{D1}} \left[\left(1 + \frac{2q\epsilon_1 N_{D1} V_D}{kT\epsilon_2 N_{D2}} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (2)$$

$$x_2 = \left[\frac{2\epsilon_2 V_{D2}}{qN_{D2}} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

$$V_D = V_{D1} + V_{D2}, \quad (4)$$

式中 $\epsilon_1, \epsilon_2, N_{D1}, N_{D2}, V_{D1}, V_{D2}$ 分别为 PbSnTe 和 PbTe 的介电常数、杂质浓度和电势, x_2 为 PbTe 层耗尽层宽度, k 为玻尔兹曼常数.

对窄禁带 IV-VI 族半导体材料,费密能级同载流子浓度的关系为^[12]

$$n = \frac{2}{\sqrt{\sigma}} N^0 G^0(\sigma), \quad (5)$$

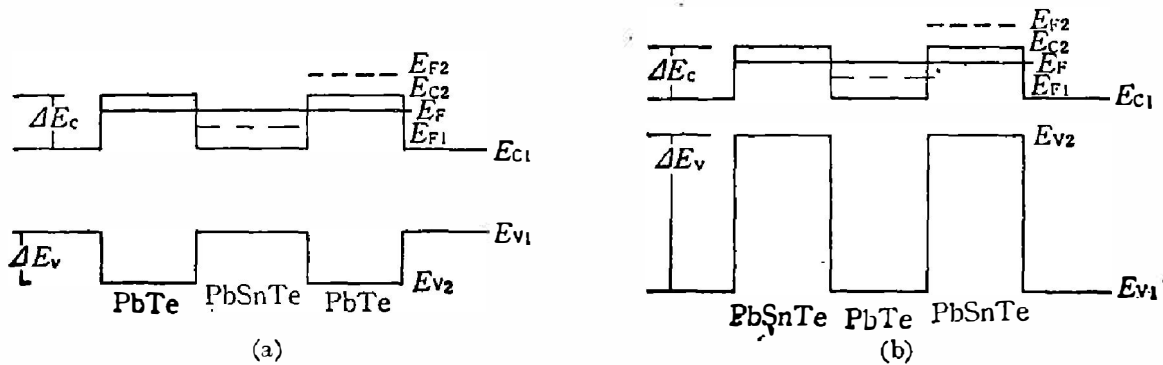


图 1 PbSnTe/PbTe 量子阱能带结构示意图

(a) I 型能带结构, (b) I' 型能带结构

Fig. 1 Schematic band diagram of PbSnTe/PbTe quantum well.

(a) Type-I structure, (b) Type-I' structure.

其中 $N^c = 2 \left(\frac{m_d kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$, $x = E_F/kT$, m_d 为态密度有效质量, $G^c(x)$ 为广义费密-狄拉克积分^[13]. 式(5)考虑了能带的非抛物线性. 如果设 ΔE_c 为 25 meV, 取 $\varepsilon_1 = 2500$, $\varepsilon_2 = 1300$, $N_{D1} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $N_{D2} = 3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 温度为 80K 时得 $V_D = 13.3 \text{ meV}$, $V_{D1} = 3.5 \text{ meV}$, $V_{D2} = 9.8 \text{ meV}$, $x_2 = 63.3 \text{ nm}$. 可见对于 I 型能带结构, 本实验室使用的样品中电子也将由势垒层向势阱层注入.

由上面讨论可以看出, 不论 PbSnTe/PbTe 量子阱为 I 型或 I' 型能带结构, 如果保持势阱层厚度不变, 在耗尽层范围内 ($2x_2$) 增加势垒层的厚度, 则由于电子从势垒层向势阱层注入, 将引起势阱内电子浓度的提高. 本实验中如果保持 PbSnTe 层厚度不变, 增加 PbTe 层厚度会引起电子浓度增加; 如果保持 PbTe 层不变, 增加 PbSnTe 层厚度使电子浓度不变或减少, 则可判断电子被限制在 PbSnTe 层内, 反之则电子被限制在 PbTe 层内.

对于 PbSnTe/PbTe 量子阱结构, 如果两种能带模型有效且势垒高度同费密能级相比充分大, 则有^[14]

$$N(E_F) = n_d \sum_{i=1}^{\infty} \int_0^{E_F} \rho_i(E) dE. \quad (6)$$

这里

$$\rho_i(E) = \frac{m_d}{\pi} \frac{(1 + 2E/E_g)}{\theta(E - E_i)}, \quad (7)$$

$$E_i = \frac{1}{2} \left(-E_g + \sqrt{E_g^2 + \frac{2\hbar^2}{m_d} \left(\frac{i\pi}{d} \right)^2} \right) E_g. \quad (8)$$

式中 $N(E_F)$ 为量子阱内单位面积上电子的平均浓度, $\rho_i(E)$ 及 E_i 分别为态密度及子能带能量最小值, i 为子能带量子数, n_d 为等价的能谷数, E_g 为禁带宽度, m_d 为生长方向有效质量. 式(6)考虑了能带非抛物线性及多能谷的影响.

3. 样品制备及实验

实验所用样品是由分子束外延方法在 BaF₂ 衬底 <111> 上生长的, 用富铅的 PbTe 及 PbSnTe 作源材料, 电子浓度是由源材料偏离化学计量比决定的. 生长时衬底温度 280°C, 生长速率为 11.4 nm/min. 样品的厚度及周期如表 1 所示.

对 PbSnTe/PbTe 量子阱结构, 由于导带的不连续值 ΔE_c 较小, 当势垒宽度为 20 nm 时, 邻近势阱内波函数仍有重叠^[4]. 经估算, 我们认为当势垒层大于 50 nm 时, 可满足量子

表 1 样品的厚度参数
Table 1 Thickness of samples.

样品 编号	缓冲层 PbTe (nm)	PbSnTe 单层 (nm)	PbTe 单层 (nm)	周期	总厚度 (nm)
8812*	228	57	57	10	1368
8814*	228	114	57	7	1425
8816*	228	57	114	7	1425
8817*	228	28	57	15	1425

阱条件,又由于当 PbSnTe 及 PbTe 层皆为 120 nm 时,仍能观察到较明显的量子效应^[15],因此除 8817# 样品外,样品单层的厚度均在 50~120 nm 范围.对表 1 中的样品及 PbTe、PbSnTe 单层样品在 16~300 K 范围用范德堡法进行了变温弱场 ($B=0.3$ T) 霍尔效应测量,所有样品皆为 N 型.样品电极是用 In 球在氮气氛下烧结成的, V - A 曲线证明其欧姆特性良好,电极引线为金丝或铂丝.为使各层相对电极等价,电极烧制在样品的周边上.当磁场在 0.1000~0.7200 T 之间变化时,霍尔系数变化十分缓慢,由此认为弱场条件成立.

4. 实验结果及讨论

4.1 PbSnTe/PbTe 量子阱能带类型的判断

本文实验所用的多层结构样品的各层相当于多个电阻并联,原则上应同时考虑电子在多层内的输运,但由于势阱层内的电子浓度远大于势垒层内的电子浓度,因此,在计算霍尔系数时选用势阱层的总厚度是一个恰当的近似.

假设 PbSnTe/PbTe 具有 I' 型能带结构,电子被限制在 PbTe 层内,用 PbTe 层总厚度计算霍尔系数 R_H 时,样品电子浓度 ($1/eR_H$) 的排列顺为 8816# < 8814# < 8812# < 8817#,对于 8814# 及 8812# 样品,势阱宽度及势垒高度相同,其子能带的参数相同,由于 8814# 样品相对 8812# 样品势垒宽度增加,且仍小于耗尽层宽度,因此 8814# 势阱内的电子浓度应大于 8812#,这与实验事实不符,由此认为假设电子被限制在 PbTe 层内是不妥的.如果假设

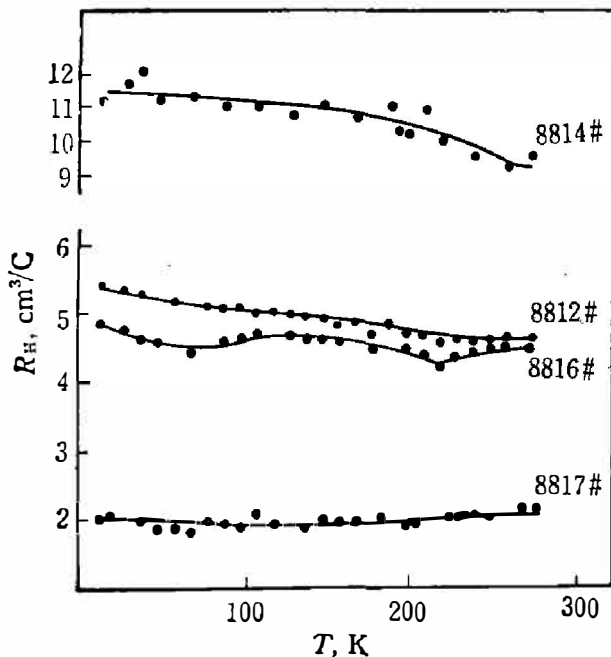


图 2 PbSnTe/PbTe 多量子阱结构霍尔系数随温度的变化

Fig. 2 Temperature dependence of the Hall coefficients for four PbSnTe/PbTe multi-quantum well structures.

PbSnTe/PbTe 量子阱结构具有 I 型能带结构,电子被限制在 PbSnTe 层内,用 PbSnTe 层总厚度计算出的电子浓度 ($1/eR_H$) 的排列顺序为 8814# < 8812# < 8816# < 8817# (参见图 2),由类似的分析可以看出,理论预期与实验值符合很好.由上面的分析我们认为电子被限制在 PbSnTe 层内.

在进行上述分析时,我们注意到 PbSnTe 及 PbTe 能带极小值点在布里渊区的 L 点.在 BaF_2 $\langle 111 \rangle$ 方向的生长导致存在两类子能带,一类为椭球主轴平行于 $\langle 111 \rangle$ 方向的 a 谷,其简并度为 1,其它 3 个方向为 b 谷,简并度为 3,由于相应的有效质量差异较大^[16] (a 谷为 $m_1 = m_t, m_2 = m_t, m_3 = m_l$; b 谷为 $m_1 = m_t, m_2 = (8m_e + m_t)/9, m_3 = 9m_t m_l / (m_t + 8m_l)$, m_t 及 m_l 分别为横向及纵向有效质量),以及应力的影响^[4],低温时 a 谷中的电子将多于 b 谷中的电子.另外,在形成量子阱后,各量子化的能带上的载流子占据情况

也不相同,因此 $1/eR_H$ 只是上述不同状态电子浓度的某种综合反映,并不一定代表真实的

电子浓度. 但我们认为, 本实验参比样品的 $1/eR_H$ 反映出的电子浓度的增减趋势是正确的, 用于定性判断能带类型是可靠的.

本文判断电子被限制在 PbSnTe 层内, 与参考文献[4]、[7]的结论一致, 由此我们认为 Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te/PbTe 量子阱的能带类型为 I 型.

4.2 导带能量不连续值 ΔE_c 的估算

Burke 及 Carver^[18] 观察了 BaF₂ 衬底上生长的 N 型 PbTe 的 Shubnikov-de Hass 效应, 当 $n = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、温度为 4.2 K 时, 发现所有的电子皆被限制在 $\langle 111 \rangle$ 方向的 α 谷中, 并认为这是由于 BaF₂ 与 PbTe 热膨胀系数不同而形成的应力引起的. M. Krichbaum^[4] 等人认为: 由于 PbSnTe/PbTe 超晶格中 PbSnTe 层与 PbTe 层晶格常数的差异, PbSnTe 层受到的应力较大, 受其影响 $\langle 111 \rangle$ 方向 α 能谷比其它 3 个 b 能谷能量约低 14 meV. 在本工作中, 即使认为 α 能谷比 b 能谷低 14 meV, 计算出的费密能级位置仍高于 b 谷子能带的最小能量值, 这表明电子不仅占据 α 谷, 也占据 b 谷, 这是由于样品电子浓度较高引起的. 原则上此时应同时考虑两类有效质量不同的电子输运过程, 但如果近似认为 $1/eR_H$ 代表了所有载流子浓度和, 同时选择被占据的子能级数, 使其同计算出的费密能级相符合, 则势阱的费密能级位置可由式(6)求出, 如表 2 所示. 计算中取 α 谷能量高于 b 谷能量 14 meV, 有效质量取体材料值, 相关参数取自文献[12]. 表中 E_F 是以 PbSnTe $\langle 111 \rangle$ 方向导带边计算的.

表 2 PbSnTe/PbTe 量子阱中 16K 时的费密能级位置

Table 2 Fermi energy levels in PbSnTe/PbTe quantum wells at 16 K.

样品 编号	α -谷被占据的 子能带数	b -谷被占据的 子能带数	$E_F - E_G$ (meV)	$N(E_F)$ cm^{-3}
8812*	9	2	32.90	6.60
8814*	15	2	24.05	7.30
8816*	9	2	34.85	6.36
8817*	—	—	—	7.07

为方便起见, 用下标 1、2 分别表示 PbSnTe 及 PbTe 层, 用上标 1、2 分别表示 8812* 样品及 8816* 样品, 并用 d 和 S 表示样品中每单层的厚度和样品面积. 设 16 K 时 PbTe 体材料电子浓度为 n , 则 8816* 样品相对 8812* 样品电子浓度的增加可等价地看作体积为 $(d_2^2 - d_1^2)S^2$ 、电子浓度为 n 的 PbTe 层, 通过向两侧的注入使电子浓度降至 n_2^2 , 并使得电子浓度 n_1^1 、 n_2^1 分别提高至 n_1^2 及 n_2^2 , 由电子总数守恒可得

$$S^2(d_2^2 - d_1^2)(n - n_2^2) = 2S^2 \cdot d_1^2(n_1^2 - n_1^1) + S^2 \cdot d_2^2(n_2^2 - n_2^1). \quad (9)$$

由表 1 知 $d_2^2 - d_1^2 = d_1^2 = d_2^1$, 故式(9)简化为

$$n - n_2^2 = 2(n_1^2 - n_1^1) + n_2^2 - n_2^1. \quad (10)$$

又由于平衡时 PbSnTe 层的费密能级同 PbTe 层的费密能级相等, 即

$$\begin{cases} E_{F1}^2 = E_{F2}^2, \\ E_{F1}^1 = E_{F2}^1, \end{cases} \quad (11)$$

则

$$\Delta E_F = E_{F1}^2 - E_{F1}^1 = E_{F2}^2 - E_{F2}^1 = (E_{F2}^2 - E_{c2}) - (E_{F2}^1 - E_{c2}), \quad (12)$$

由式(2)、(5)、(6)可得

$$n_2^2/n_1^1 = e^{\Delta E_F/kT}. \quad (13)$$

由 PbTe 单层测量结果得到 16K 时 $n(1/eR_H)$ 为 $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, n_1^2 及 n_1^1 可由图 2 求得, 用式(10)及(13)求得 n_2^2 及 n_2^1 , 并由式(5)计算出 8816# 及 8812#PbTe 层内费密能级同 PbTe 导带边的差为 $E_{F2}^2 - E_{c2} = -0.90 \text{ meV}$, $E_{F2}^1 - E_{c2} = -2.85 \text{ meV}$. 由表 2 得 $E_{F1}^2 - E_{c1} = 34.85 \text{ meV}$, $E_{F1}^1 - E_{c1} = 32.90 \text{ meV}$, 故得 $\Delta E_c = (E_{c2} - E_{c1}) = (E_{F1}^2 - E_{c1}) - (E_{F2}^2 - E_{c2}) = (E_{F1}^1 - E_{c1}) - (E_{F2}^1 - E_{c2}) = 35.8 \text{ meV}$. 这一结果是以 PbSnTe<111> 方向导带计算的, 所估算出的 ΔE_c 值同文献[17]的计算结果基本符合.

准确确定 ΔE_c 值需要准确确定由应力引起的能谷间的能量差及电子在不同能谷中的分布, 这一方面的工作正在进一步进行中. 由于电子浓度变化引起的费密能级的变化很小, 因此本文关于 ΔE_c 的估算具有一定的参考价值. 对 8817# 及较高温度时的费密能级计算表明, PbSnTe 层内的费密能级将高于 PbTe 导带边, 此时非束缚态的电子在 PbTe 层的运输不可忽略, 因此本文中关于霍尔系数的计算、能带类型的判断及 ΔE_c 的估算仅适用于一定宽度的势阱及温度足够低的情形.

5. 结 论

本文通过对 MBE 方法生长的不同单层厚度的 N 型 $\text{Pb}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{Te}/\text{PbTe}$ 多量子阱材料霍尔系数的测量与分析, 认为该量子阱材料中电子被限制在 PbSnTe 层内, 并由费密能级的位置估算 PbTe 导带边高于 PbSnTe<111> 方向导带边约 36 meV. 由于霍尔测量方便易行, 因此本方法对注入效应比较明显的材料是方便有效的. 有关 ΔE_c 的准确确定还有待进一步研究.

致谢——感谢吉林大学电子科学系孟宪章、长春物理所陈连春、杨爱华等同志对本工作提供的方便和帮助.

参 考 文 献

- [1] Partin D. L., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. (USA)*, **86**(1986), 587.
- [2] Bauer G., *Superlattices and Microstructures*, **2**(6)(1986), 531.
- [3] Pascher H. et al., *Sur Sci.*, **170**(1986), 657.
- [4] Kriechbaum M. et al., *Phys. Rev.*, **1330**(1984), 3394.
- [5] Richler P. et al., *Superlattices and Microstructures*, **1**(1985), 1.
- [6] Murase K. et al., *Superlattices and Microstructures*, **1**(1985), 177.
- [7] Ishida A. and Fujyasu H., *Jap. J. Appl. Phys.*, **24**(1985), L956.
- [8] Heremans J. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 928.
- [9] Fantner E. J., Clemens H. and Bauer G., *Advan. X-Ray Anal.*, **27**(1984), 171.
- [10] Kroemer H., in *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures*, NATOASI Series E: *Applied Sciences*, No. 87, Eds. L. L. Chang and K. Ploog, (1985) P. 331.
- [11] 刘恩科、朱秉升等, 半导体物理电学, 上海科学技术出版社, 1984, P. 207.
- [12] Nimtz G. and Schlicht B., *Narrow-Gap lead salt*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 98, P. 52, Eds. G. Hohler.
- [13] Zawadzki W., Kowalczyk B. and Kolodziejczak J., *Phys. Stat. Sol.*, **10**(1965), 513.

- [14] Takaoka S. et al., *Solid State Commun.*, **58**(1986), 673.
[15] 陈伟立等, 第六届全国半导体物理学术会议文集, 1987, P. 97.
[16] Stern F. and Howard W. E., *Phys. Rev.*, **163**(1967), 816.
[17] Ambrosch K. E., Clemens H. et al., *Sur. Sci.*, **142**(1984), 571.
[18] Burke J. R. and Carver G. P., *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 2719.

DETERMINATION OF THE TYPE OF ENERGY BAND BY WEAK FIELD HALL-EFFECT MEASUREMENT ON MBE $\text{Pb}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{Te}/\text{PbTe}$ MULTI-QUANTUM WELLS*

SHI ZHISHENG, CHEN WEILI, SONG HANG, YANG HUI**, FU YI, JIN YIXIN
(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, 130021, Changchun, Jilin, China)

ABSTRACT

N-type $\text{Pb}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{Te}/\text{PbTe}$ multi-quantum well structures on BaF_2 substrate have been prepared by MBE technique. Weak field Hall coefficients are measured from 16K to 300K. It is shown by our experiments that the $\text{Pb}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{Te}/\text{PbTe}$ quantum well has a type-I band structure. The conduction band edge of PbTe is estimated to be 36 meV higher than that of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{Te}$.

* Project supported by the Chinese National Natural Sciences Fund.

** Electronic Department, Jilin University, 130023, Changchun, Jilin, China.