

分子束外延生长 Sb 薄膜及其量子尺寸效应^{*}

易新建 李 毅 郝建华 张新宇

(华中理工大学光电子工程系, 武汉 430074)

G. K. WONG

(Materials Research Center, Northwestern University, Evanston, IL 60208, USA)

(1997 年 11 月 28 日收到; 1998 年 5 月 11 日收到修改稿)

在 GaAs(001) 衬底上, 用分子束外延生长 Sb(111) 薄膜, 用反射式高能电子衍射仪原位监控生长过程, 用透射电子显微镜观察薄膜结构, 并用 van der Pauw 方法测量了电阻率随生长温度的变化, 观察到 Sb 薄膜半金属/半导体转变及其量子尺寸效应。

PACC: 7340; 6855; 7360

1 引 言

体状半金属元素的能带结构如图 1 所示, 它的价带在费密能级之上, 而导带在费密能级之下, 造成导带与价带重叠, 出现半金属性质。对于薄膜状的半金属元素, 在薄膜厚度

小于某一临界尺寸 d_c 时, 其电性能将发生变化。量子理论指出^[1], 半金属薄膜在生长方向 (z 方向) 的厚度如果等于或小于其载流子的 de Broglie 波长时, 在 z 方向导带和价带能级将分裂成量子化的子带能级, 亦即价带中的子带能级将向下移, 而导带中的子带能级将向上移, 与其相应的子带能级重叠区减小。随着薄膜厚度达到或小于某一临界值, 导带与价带不再重叠, 将出现禁带, 半金属薄膜转变为半导体薄膜, 称之为半金属/半导体转变, 或称量子尺寸效应。分子束外延 (MBE) 生长的四族半金属元

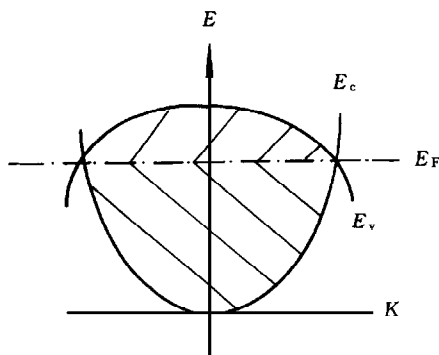


图 1 半金属能带图

素 Sn 和五族半金属元素 Bi, 我们最早观察到它们的量子尺寸效应, 并对其性能进行了较详细的研究^[2-5]。本文报道我们最近的研究结果。在高阻 GaAs(001) 衬底上, 用 MBE 生长 Sb 薄膜, 以及用反射式高能电子衍射 (RHEED) 仪和透射电子显微镜 (TEM) 观察了 Sb 薄膜的结构, 并用 van de Pauw 方法测量了 Sb 薄膜的电阻, 观察到了 Sb 薄膜的半金属/半导体转变。以往尚未见过 Sb 薄膜量子尺寸效应的报道。

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 69586001) 资助的课题。

2 Sb 薄膜的生长和结构

MBE 生长 Sb 薄膜的方法大致如下:高阻($>10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)GaAs(001)衬底,经 4:1:1 的 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ (体积比)混合腐蚀液化学腐蚀,然后在稀盐酸(HCl)中去除表面氧化层,最后在甲醇中多次漂洗,随即移入 MBE 的进样室,经俄歇电子能谱仪分析,GaAs 表面应只含有微迹的 C 和 O.经进样室分析确认合格的 GaAs 衬底,然后进入生长室,待生长室本底真空度优于 $2.5 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 后,作预加热处理,目的是进一步清洁表面.预加热处理温度控制在 580°C 左右,保温 10 min,用 RHEED 仪原位观察,应能看到明亮的衍射条纹,图 2 示出 RHEED 的衍射照片.预热处理后降温到 100°C ,准备生长 Sb 薄膜,待温度(100°C)稳定后,打开 Sb 源的挡板,以 $\sim 0.5 \text{ nm/s}$ 的速率生长 Sb 薄膜,取向为 Sb(111)/GaAs(001).采用不同生长温度,例如 25°C , 50°C , 100°C 和 120°C ,以及不同薄膜厚度,例如 2, 5, 10, 50 和 100 nm,均能看到 RHEED 明亮衍射图形和原子排列整齐的 TEM 照片,图 3 示出 MBE 生长的 Sb(111)/GaAs(001)异质结构 TEM 照片,其生长温度为 100°C 和 Sb 薄膜厚度为 50 nm.从 Sb 薄膜的 RHEED 衍射观察和 TEM 显微分析得出:Sb 原子在 GaAs 上生长,在一个大的温度范围内($25\text{—}120^\circ\text{C}$)均能生长出一个原子排列整齐的有序结构,比起以往我们在 CdTe 缓冲层上生长 $\alpha\text{-Sn}$ 和 CdTe 衬底上生长 Bi 薄膜^[3,4],条件要容易控制得多,而且原子重构要整齐得多.

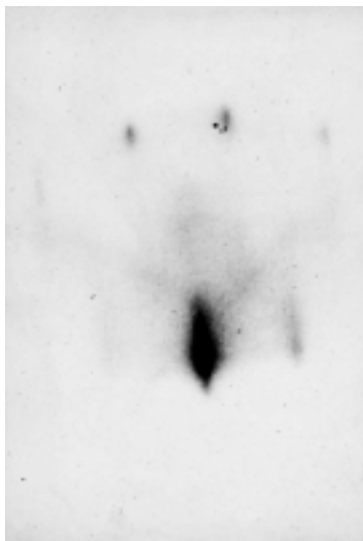


图2 GaAs(001)衬底上,MBE 生长 Sb 薄膜的 RHEED 图



图3 Sb(111)薄膜在 GaAs(001)衬底上的 TEM 图

3 实验结果

用 van der Pauw 方法测量输运特性.进行了一系列异质结构 Sb(111)/GaAs(001)外延实验,其样品尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,采用不同薄膜厚度和生长温度,例如 Sb 薄膜厚度

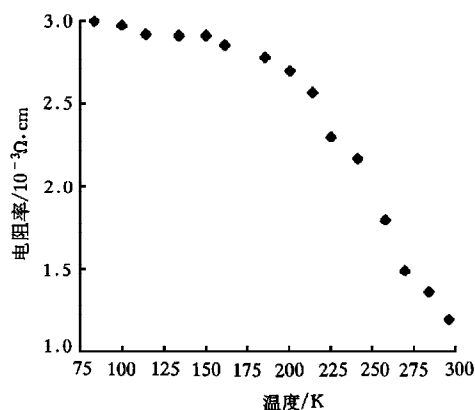


图4 Sb薄膜的电阻率随生长温度的变化

为 2, 5, 10, 20, 50 和 100 nm, 生长温度为 25 ℃, 50 ℃, 100 ℃ 和 120 ℃, 分别测量了它们的电阻-生长温度曲线, 典型的结果示于图 4, 它的薄膜厚度为 50 nm, 生长温度为 100 ℃. 其他薄膜厚度和生长温度下的输运特性, 其测量结果基本类似, 且具有非常好的重复性, 它反映了薄膜的结构有非常高的重现性.

图 5 示出不同薄膜厚度的电阻率对 $1/T$ 作图从实验得出的半对数关系, 从斜率可得出不同薄膜厚度所对应的 E_g 值, 当薄膜厚度 d 为 5 nm 时, E_g 值近似地为 350 meV, 当 d 为 20 nm 时, E_g 值约为 150 meV, 当 t 为 50 nm 时, E_g 值为 110 meV. 图 6 示出禁带宽度

度 E_g 与薄膜厚度的实验函数关系. 实验发现, 薄膜厚度达到 100 nm 时, 已观察不到 E_g 值.

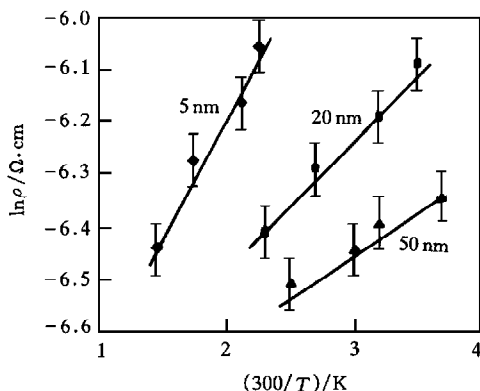
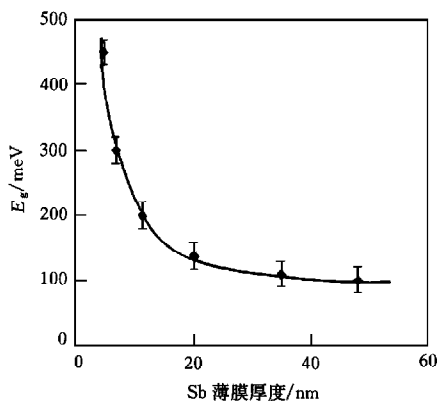
图5 电阻率的对数 $\ln \rho$ 对 $300/T$ 作图的实验曲线

图6 Sb薄膜的禁带宽度随薄膜厚度变化的实验曲线

4 理论分析

体状 Sb 为半金属, 它的体电阻率应随温度上升而增大, 而我们在 Sb 外延薄膜的实验中观察到的是薄膜电阻率随温度升高而下降, 并观察到禁带, 具有半导体性质. 理论解释是在薄膜结构完整的 Sb 薄膜中, 当 Sb 薄膜厚度小于它的德布罗意波长时, 量子尺寸效应的影响不能忽略. 其单粒子波函数 Ψ 和第 n 个子带上的分立电子能级 E_n 可分别表示为

$$\Psi(n, k_x, k_y) = \left(\frac{2}{dL_xL_y} \right)^{1/2} \sin \frac{\pi n z}{d} \exp(i K_x x + i K_y y), \quad (1)$$

$$E(n, k_x, k_y) = n^2 E_0 + \hbar^2 k_x^2 / 2 m_x + \hbar^2 k_y^2 / 2 m_y, \quad (2)$$

$$E_0 = \pi^2 \hbar^2 / 2 m_z d^2, \quad (3)$$

式中 n 为电子所在的分立能级数, 其值取非零正整数, k_x, k_y 为电子在 x, y 方向的波矢, d 为薄膜厚度 ($0 \leq z \leq d_c$), m_x, m_y, m_z 为电子在 x, y, z 方向的有效质量, L_x, L_y 为归一化长方形的边长. 从(1)–(3)式看出, 随薄膜厚度 d 的变小, 电子子带能级迅速改变, 导致在生长方向出现表面量子化现象.

5 结 论

利用 MBE, 成功地生长了 Sb(111)/GaAs(001) 异质外延结构, RHEED 和 TEM 分析表明, 薄膜结构完整, 原子排列整齐, 结构和性能重复性好, 比起 α -Sn 和 Bi 的异质外延, 生长条件易于控制. 输运特性测试表明: 在上述生长的 Sb 薄膜中观察到了半金属/半导体转变. 随着研究的深入, 这一现象估计不仅有理论上的意义, 而且在应用上亦会找到生长点.

- [1] V. B. Sandormiskii, *J. Exp. Tech. Phys.*, **25**(1997), 101.
- [2] S. N. Song, X. J. Yi, J. B. Ketterson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 227.
- [3] Yi Xin-jian, Hao Jian-hua *et al.*, *Science in China (Series A)*, **41**(1998), 399.
- [4] C. A. Hoffman, A. Divenere, X. J. Yi *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 11431.
- [5] Yi Xin-jian *et al.*, *Science in China (Series A)*, **28**(1998), 166 (in Chinese).

THIN FILMS OF Sb GROWN BY MOLECULAR BEAM EPITAXY AND THE QUANTUM SIZE EFFECT *

YI XIN-JIAN LI YI HAO JIAN-HUA ZHANG XIN-YU

(Department of Optoelectronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

G. K. WONG

(Materials Research Center, Northwestern University, Evanston, IL 60208, USA)

(Received 28 November 1997; revised manuscript received 11 May 1998)

ABSTRACT

Thin film of Sb(111) was grown on GaAs(001) substrate by molecular beam epitaxy. The growth process of the film was characterized in-situ by reflective high energy electron diffraction and the film structure was investigated by transmission electron microscope. The resistivity as a function of growth temperature was measured by van de Pauw method. We have observed the quantum size effect in Sb film grown on GaAs substrate.

PACC: 7340; 6855; 7360

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69586001).