

# GaAs 衬底上分子束外延 $\alpha$ -Sn 薄膜 及其量子阱结构考虑<sup>\*</sup>

易新建 郝建华 张新宇

(华中理工大学光电子工程系, 武汉 430074)

G. K. Wong

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

**摘要** 利用分子束外延(MBE)在 GaAs(001)单晶衬底上进行了  $\alpha$ -Sn 薄膜的生长, 利用反射高能电子显微镜(RHEED), 原位监控  $\alpha$ -Sn 的生长过程和利用透射电子显微镜(TEM)分析了界面结构. 测试结果表明, 与以往报道相比亚稳态的  $\alpha$ -Sn 膜具有多得多的温度稳定性(由 70 °C 提高到 100 °C)和厚度稳定性(由 500nm 提高到 700nm), 并观察到在其他电性能方面的改进. 此外, 还提出了一种新型量子阱结构.

**关键词** 量子阱 量子尺寸效应 分子束外延  $\alpha$ -Sn 薄膜 异质结外延

人们对锡(Sn)的认识是逐渐深入的. 以前只知道  $\beta$  相锡( $\beta$ -Sn), 或称白锡(white tin), 为四面体结构和具有金属性质. Ewald 和 Tuft<sup>[1]</sup> 首次研制出  $\alpha$ -Sn 体单晶, 或称灰锡(gray tin), 并发现只有在环境温度低于 13.2 °C 下,  $\alpha$ -Sn 才是稳定的, 高于此温度  $\alpha$ -Sn 转变为  $\beta$ -Sn. 在电性能

的研究上, 确定  $\alpha$ -Sn 是诱导对称的零禁带半导体, 并具有非常高的电子迁移率<sup>[1~4]</sup>, 能带如图 1 所示<sup>[3]</sup>. 四族元素 C, Si, Ge 以及它们的合金和化合物, 在半导体材料工业中发挥着主导作用, 如果在  $\alpha$ -Sn 能带的  $\Gamma_8^+$  处将导带最小值和价带最大值移开, 则可构成窄禁带半导体, 在红外探测以及其他应用中将与其他四族半导体元素一样, 发挥重要作用. 以往由于  $\alpha$ -Sn 体状晶体在室温下的不稳定性(转变为  $\beta$ -Sn), 延缓了人们对它的基本属性的研究和阻碍了它的应用.

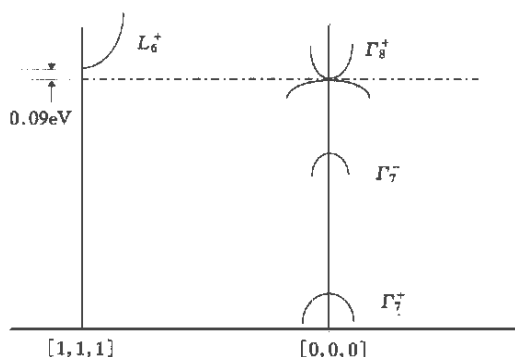


图 1  $\alpha$ -Sn 能带结构

1997-04-21 收稿, 1997-09-28 收修改稿

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(批准号: 69586001)

80 年代以来,随着高真空技术和薄膜技术的发展,利用分子束外延(MBE)生长亚稳态  $\alpha$ -Sn 薄膜的研究,虽然在国内尚未见报道,但在国外取得了若干进展<sup>[5~8]</sup>,分别在 InSb 和 CdTe 衬底上,生长出  $\alpha$ -Sn 薄膜. 我们在这里叙述了利用 MBE 在 GaAs(001)衬底上首次生长出  $\alpha$ -Sn 薄膜,研究了它的薄膜结构和界面结构,测量了电性质,观察到了量子尺寸效应,与以前报道的数据相比,我们的结果具有较高的  $\alpha$  相温度稳定性,由 70 °C 提高到 100 °C,和较好的  $\alpha$  相膜厚稳定性,由 500nm 提高到 700nm,在其他电性能方面,亦有改善. 此外,首次提出了一种新型多量子阱结构.

## 1 生长方法

高阻( $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ )GaAs(001)衬底,经 4:1:1 的  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  混合腐蚀液化学腐蚀,然后在盐酸(HCl)中去除表面氧化层,最后在甲醇中漂洗,随即移入 MBE 的进样室,经 Auger 谱(AES)分析, GaAs 表面应只含有微量的碳和氧的污染. 经进样室分析确认合格的衬底然后进入生长室(真空度优于  $2.5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ )作预加热处理,预加热的目的是进一步清洁表面. 加热温度控制在 490 °C,保持 10 min,用反射高能电子衍射仪(RHEED)原位观察,应能看到明亮的衍射条纹. GaAs 衬底的预加热处理是很关键的,其好坏直接影响到以后的外延质量和晶面取向,预热温度可在 480 ~ 500 °C 之间选择.

预热处理后降温到 280 °C,准备生长 CdTe 缓冲层. 待温度(280 °C)稳定后,打开 CdTe 源的挡板,以 0.2nm/s 的速率生长 200 ~ 300nm 厚的 CdTe 缓冲层,用 RHEED 原位监控 CdTe 的生长,其晶面取向应为 GaAs(001)/CdTe(001). 最后将衬底温度降低到零下 20 °C,待温度稳定后打开 Sn 源的挡板,以 0.02 ~ 0.04nm/s 的速率淀积  $\alpha$ -Sn 膜,晶面取向为 GaAs(001)/CdTe(001)/ $\alpha$ -Sn(001)结构. 透射电子显微镜(TEM)表明,如此生长的 GaAs(001)/CdTe(001)/ $\alpha$ -Sn(001)结构界面轮廓清晰,原子排列整齐,如图 2 所示. X 射线分析(XRD)显示,无  $\beta$ -Sn 混晶. 此外,在 GaAs(001)衬底上生长 CdTe(111)缓冲层,然后生长  $\alpha$ -Sn,形成 GaAs(001)/CdTe(111)/ $\alpha$ -Sn(111)结构,亦已获得成功,不同之处在于控制衬底预热温度,如果将 GaAs(001)预热温度提高到 580 °C,保持其他生长条件不变,随后的 CdTe 缓冲层和  $\alpha$ -Sn 膜晶面应为(111)取向.

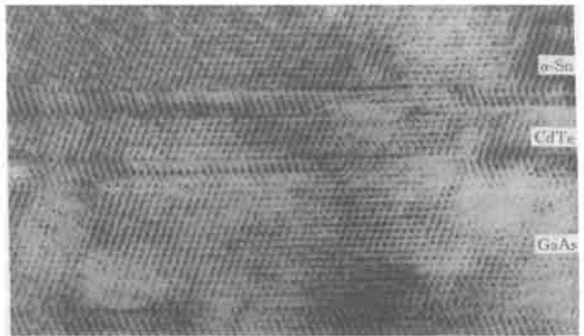


图2 GaAs(001)/CdTe(001)/ $\alpha$ -Sn(001)  
透射电子显微镜图

## 2 性能测试

首先分析  $\alpha$ -Sn 膜的温度稳定性. 以往的研究表明:在 InSb(001)和 CdTe(001)衬底上 MBE 生长的  $\alpha$ -Sn 薄膜,当环境温度低于 70 °C 时保持  $\alpha$  相亚稳态,高于 70 °C 时  $\alpha$  相将转变为  $\beta$  相<sup>[5~8]</sup>. 我们的测试表明,大多数样品(膜厚小于 700nm)在环境温度低于 100 °C 下,保持  $\alpha$  相亚稳态,高于 100 °C 将发生  $\alpha$  相向  $\beta$  相的转变, $\alpha$  相亚稳态的稳定温度提高了 30 °C,这不仅有理

论的意义,也为器件实用化研究提供了基础.

在膜厚的稳定性测试方面,我们观察到在 GaAs (001)/CdTe (001)/ $\alpha$ -Sn (001) 结构中膜厚为 700nm 的  $\alpha$ -Sn 薄膜,仍然保持  $\alpha$  相亚稳态. 与以往的报道相比,膜厚的稳定性由 500nm 提高到 700nm.  $\alpha$ -Sn 膜亚稳态的温度和厚度稳定性的提高,反映了外延质量的提高,即与以往报道的结果相比<sup>[5~8]</sup>,我们的膜外延结构缺陷密度减少和杂质污染程度降低.

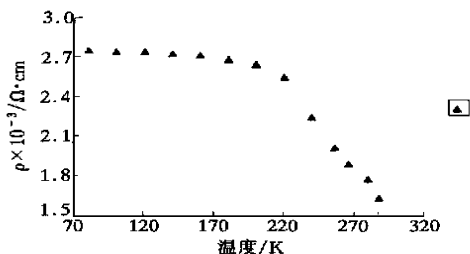


图 3  $\alpha$ -Sn 膜电阻率随温度的变化

或者观察到导电类型随膜厚变化<sup>[7]</sup>: 当  $\alpha$ -Sn 膜层厚度小于 40nm 时为 p 型, 大于 40nm 时为 n 型. 在 77K 下测量, 我们的结果指出, 无论膜厚小于或大于 40nm, 均为 n 型, 电子浓度在  $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  范围, 迁移率在  $1 \sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  之间, 除导电类型不随膜厚变化外, 其他参数基本上与文献<sup>[7]</sup>的结果相近.

关于导电类型不同的解释, 我们认为 MBE 生长的未掺杂  $\alpha$ -Sn 膜应为 n 型, 而以上 3 组不同时期的试验结果各异的原因可能是: p 型  $\alpha$ -Sn 膜的形成是由于使用了较高的生长温度 ( $25^\circ\text{C}$ ), 发生了原子团 (clusters) 或岛 (islands) 状的三维生长, 膜中起受主作用的缺陷密度高, 故形成高浓度的 p 型材料; 在 40nm 膜厚处发生导电类型变化的原因是, 生长初期  $\alpha$ -Sn 原子在 CdTe 界面形成了较高的缺陷密度, 故成 p 型, 以后随着  $\alpha$ -Sn 原子排列有序度提高, 缺陷密度降低, 膜层还原为 n 型, 这是由于采用了较低温度 ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) 生长带来的好处; 我们的样品在生长的最初阶段缺陷密度保持在较低的水平, 所以未影响到形成 p 型, 而一直保持 n 型生长, 这是由于生长条件不断改善所致.

对比 GaAs (001)/CdTe (001)/ $\alpha$ -Sn (001) 晶面取向生长和 GaAs (001)/CdTe (111)/ $\alpha$ -Sn (111) 晶面取向生长, 我们的研究指出, 前者有较高的电学特性, 例如迁移率高和载流子浓度低, 此外温度和膜厚稳定性指标亦优于后者. 分析原因可能是金刚石结构中, (111) 晶面键密度低, 结合力弱, 位错常发生在 (111) 面内, 故  $\alpha$ -Sn (111) 晶面取向生长的膜不如  $\alpha$ -Sn (001) 的电学性能好.

### 3 一种新的量子阱结构考虑

在能带模型的研究上, 体晶体  $\alpha$ -Sn 为零禁带半导体, 它的导带与价带重叠, 能带结构如图 1 所示. 在 GaAs (001)/CdTe (001)/ $\alpha$ -Sn (001) 结构中, 由于量子尺寸效应,  $\alpha$ -Sn 膜的  $\Gamma_8^+$  处的价带顶与导带底被移开, 形成  $L_6^+$  导带最小值与  $\Gamma_8^+$  价带最大值之间的禁带, 其禁带宽度和 CdTe/ $\alpha$ -Sn 异质界面能带分布通过下列数学分析求解. 在  $K=0$  时,  $\alpha$ -Sn 价带最大值由 (1)、(2) 两式求出<sup>[9]</sup>:

$$E_v = \frac{E_p^c + E_p^a}{2} - \left[ \left( \frac{E_p^c - E_p^a}{2} \right)^2 + V_{xx} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

式中  $E_p^c$  是金属原子的 p 态电子能,  $E_p^a$  是非金属原子的 p 态电子能, 原子 p 态能级可从 Herman-Skillman 图表中获得<sup>[10]</sup>;  $V_{xx}$  是相邻 p 态原子之间相互作用的矩阵元(较远原子之间的相互作用矩阵元被忽略), 其值近似为

$$V_{xx} = 2.16h^2/md^2, \quad (2)$$

式中  $d$  为键长. 在  $\alpha$ -Sn/CdTe 界面的  $\alpha$ -Sn 一侧, 其势垒高度  $V$  和第  $n$  原子能级上的电子、空穴能量  $E_n$  关系由下式给出:

$$(2m^*E_n)^{1/2}t/\hbar = n\pi - \sin^{-1}(E_n/V)^{1/2}. \quad (3)$$

式中  $n$  是电子、空穴能级, 其值取非零正整数;  $t$  为  $\alpha$ -Sn 膜厚; 对  $L_6^+$  能带  $V$  取 0.2eV, 对  $I_8^+$  能带  $V$  取值为 1.2eV; 对导带的有效质量  $m^*$  取 0.023  $6m_0$ , 而对价带的  $m^*$  取 0.23 $m_0$ ; 其禁带  $E_g$  是  $E_1^c(L_6^+)$  上移和  $E_1^v(I_8^+)$  下降之和. 考虑到 CdTe 的禁带宽度为  $E_g=1.5$ eV, 由原子轨道线性组合(linear combination of atomic orbitals)理论<sup>[9]</sup>, 对 CdTe/ $\alpha$ -Sn 界面结构, 其  $\alpha$ -Sn 能带位于 CdTe 禁带之间, 且价带不连续值接近 1.0eV, 异质结能带结构如图 4 所示, 而  $\alpha$ -Sn 膜的禁带宽度与膜厚  $t$  之间的关系如图 5 所示. 由图 5 可知, 当膜厚大于 20nm 后, 其  $E_g$  值基本上不随膜厚变化, 约为 90meV.

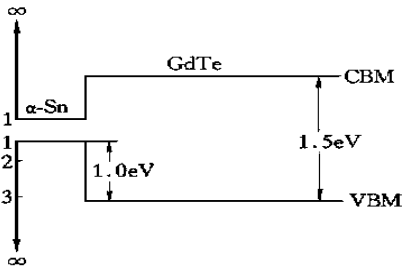


图 4  $\alpha$ -Sn/CdTe 异质结能带结构

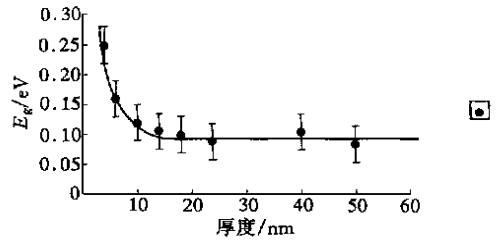


图 5  $\alpha$ -Sn 禁带宽度与膜厚的函数关系

认识 CdTe/ $\alpha$ -Sn 界面能带结构, 可以构思一种新的多量子阱器件和一种新的红外光探测器. 考虑电子在导带内的子带间发生光跃迁过程, 其 Bloch 函数保持不变, 只是包络函数改变, 电子波函数的始态  $\Psi_c$  和终态  $\Psi'_c$  可分别表示如下:

$$\Psi_c = e^{ikx} \cdot \varphi_{cn} \cdot U_c(x), \quad (4)$$

$$\Psi'_c = e^{ikx} \cdot \varphi'_{cn} \cdot U_c(x), \quad (5)$$

式中  $k$  是在量子阱平面( $x, y$ )方向的波矢,  $\varphi_{cn}$  是第  $n$  个子带在量子阱生长方向( $z$  方向)的包络函数,  $U_c(x)$  是  $K=0$  的 Bloch 函数.

导带的子带间的跃迁称为包络态间的跃迁, 若电子在量子阱中受光激发由  $n=1$  的“束缚态”跃迁到能量高于势垒顶部的“扩展态”, 在  $z$  方向电场作用下, 即可获得光电流响应, 其多量子阱结构和受激电子的运动如图 6 所示.

调整  $\alpha$ -Sn 的厚度, 即可调整响应波长, 这是在理论上得出的 CdTe/ $\alpha$ -Sn 多量子阱结构的结

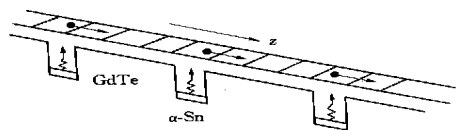


图 6 在生长方向( $z$ 轴)电场作用下,光激发的电子在 CdTe/ $\alpha$ -Sn 多量子阱中的运动

论. 在工艺上实现的可能性有两种途径: 一是研究 CdTe 膜的低温生长, 如能在低于  $100^{\circ}\text{C}$  下生长出单一晶面取向的 CdTe 薄膜, 则可实现上述多量子阱的生长, 因为  $\alpha$ -Sn 在  $100^{\circ}\text{C}$  下性能稳定; 第二是提高  $\alpha$ -Sn 膜转变为  $\beta$ -Sn 的相变温度上限, 如果  $\alpha$ -Sn 相能在  $140^{\circ}\text{C}$  仍然保持亚稳态, 亦可完成上述多量子阱生长, 因为 CdTe 在  $140^{\circ}\text{C}$  时已能生长出高质量的薄膜. 相信随着以后工艺的不断改进, 实现上述目标是可能的.

CdTe/ $\alpha$ -Sn 异质界面, 亦可设计成二极管结构, 实现带间跃迁. 当  $\alpha$ -Sn 厚度超过  $20\text{nm}$  时, 异质结的能带不随厚度变化, 如图 5 所示. 根据截止波长:

$$\lambda_c = 1.24/E_g, \quad (6)$$

可知  $\lambda_c$  可达  $14\mu\text{m}$ , 是理想的长波红外探测器材料.

## 4 小结

利用 MBE 对  $\alpha$ -Sn 薄膜的研究, 国外处于初期阶段, 国内尚未见报道. 以前国外报道了在 InSb 和 CdTe 衬底上生长了  $\alpha$ -Sn 膜, 我们在 GaAs 衬底上利用缓冲层首次生长了  $\alpha$ -Sn 薄膜, 其  $\alpha$ -Sn 薄膜亚稳态温度已达  $100^{\circ}\text{C}$ , 厚度稳定性已达  $700\text{nm}$ , 超过了以往的报道, 在其他电性能研究方面亦有一定的改善. 在应用方面我们提出了研制红外探测器和多量子阱结构的设想, 四族元素中的碳、硅、锗以及它们的合金和化合物, 在半导体工业中发挥了不可替代的作用, 如能将  $\alpha$ -Sn 的半导体性能象其他四族元素的半导体性能一样开发和利用起来, 将会对人类物质文明产生不可估量的作用.

## 参 考 文 献

- 1 Ewald A W, Tufte O N. Gray tin single crystals. J Appl Phys 1958, 29(7): 1 007~1 018
- 2 Aversous M. Symmetry-induced zero-gap semiconductors. Physics Status Solidi B 1979, 95(1): 9~28
- 3 Groves S, Paul W. Band Structure of gray tin. Phys Rev Lett 1963 11(5): 194~196
- 4 Sandomirskii V B. Quantum size effect in a semimetal film. Sov Phys JETP 1967, 25(1): 101~106
- 5 Farrow R F C, Robertson D S, Williams G M, et al. The growth of metastable heteroepitaxial films of  $\alpha$ -Sn by metal beam epitaxy. J Cryst Growth 1981 54(3): 507~518
- 6 Farrow R F C. The stabilization of metastable phases by epitaxy. J Vac Sci Technol B 1983, 1(2): 222~228
- 7 Tu L W, Wong G K, Ketterson J B. Growth of n-type heteroepitaxial films of gray tin on (001)CdTe by molecular beam epitaxy. Appl Phys Lett 1989, 54(11): 1 010~1 012
- 8 Song S N, Yi X J, Zhao Z, et al. Dimensional crossover of Shubnikov-de Hass oscillations in thin films of gray tin. Phys Rev Lett 1990 65(2): 227~229
- 9 Harrison W A. Elementary theory of heterojunctions. J Vac Sci Technol 1977, 14(4): 1 016~1 021
- 10 Herman F, Skillman S. Atomic Structure Calculations. New Jersey: Prentice Hall, 1963