

PbSe 外延薄膜空穴迁移率及其声子散射机理*

斯剑霄^{1,2} 吴惠楨^{1,†} 徐天宁¹ 曹春芳¹

(1 浙江大学物理系 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2 浙江师范大学数理信息学院, 金华 321004)

摘要: 采用分子束外延技术生长了非人为掺杂的 PbSe 单晶薄膜,研究了薄膜中声子散射对空穴迁移率的影响.并用霍尔效应和变温电阻率测量方法分析了电学特性,得到 PbSe 薄膜均具有 p 型导电性,载流子浓度为 $(5\sim 8)\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$,室温空穴迁移率为 $\sim 300\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,随温度降低迁移率增大,77K 温度下的迁移率达到 $3\times 10^3\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.通过对 PbSe 薄膜中的载流子散射机理的理论分析,表明在 77~295K 温度范围内,PbSe 的长纵光学波散射是影响载流子迁移率的主要机制.同时,Raman 光谱测量显示,在温度 $\geq 203\text{K}$ 时,不仅观察到了 PbSe 长纵光学声子散射 LO(Γ),还观察到了其他光学声子的散射,这些观察到的声子散射影响了 PbSe 的空穴迁移率.

关键词: PbSe 薄膜; 迁移率; 光学波散射

PACC: 7360F; 7210; 7280J

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0099-04

1 引言

近年来,以硒化铅(PbSe)为代表的 IV-VI 族半导体材料输运特性引起人们的日益关注. Matsushita^[1]在 Tl 掺杂的 PbTe 材料的低温电学输运研究中观察到了电荷的 Kondo 效应, Romero 等人^[2]在对 PbSe 量子点的输运性质的研究中发现 PbSe 量子点具有不同于其他材料的 Coulomb 阻塞效应.这些输运特性表明 PbSe 材料在未来量子器件的研制和应用中具有重要的地位.但是, PbSe 作为极性窄禁带半导体,往往具有较高的载流子浓度,而且 PbSe 高能带对称性和高介电常数使得载流子在输运过程中会经历一个复杂的散射过程.这给人们对于 PbSe 输运机理的认识带来很大的困难.同时与其他极性窄禁带半导体相比,如 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{T}$ 材料^[3], PbSe 材料的散射机理研究还很不充分,由于材料的晶体结构对称性高,用传统的 Raman 光谱观察声子散射比较困难^[4],因而通过实验和理论的方法研究清楚 PbSe 载流子特别是空穴的散射机理有助于我们研制高性能的实用器件.

本文通过对分子束外延生长的 PbSe 薄膜低温迁移率和 Raman 光谱的测量和分析,结合杂质电离极化散射、声学波形变散射、声学波压电散射、光学波非极性散射及其光学波极性散射的理论计算,对 77~295K 温度范围内 PbSe 的散射机理进行了

研究,结果表明长纵光学波极性散射是这一温度范围内主要的散射机制.同时,变温 Raman 光谱显示,其他光学模声子散射在温度较高时也将影响载流子的迁移率.

2 实验

PbSe 薄膜生长是在我们的 IV-VI 族分子束外延系统中进行的,衬底为 $\text{BaF}_2(111)$ 单晶衬底,生长室的本底压强是 $1.5\times 10^{-8}\text{Pa}$, Pb 和 Se 源材料的纯度为 6N,衬底生长温度为 450°C ,详细的晶体生长过程和晶体结构参见文献^[5].霍尔效应测量采用 Van der Pauw 法,使用 In 做欧姆接触电极.低温电阻率测量在液氮杜瓦瓶上完成.采用四电极法.样品厚度在 TENCOR α -台阶仪测量,Raman 光谱测量用连续模式工作的氩离子(Ar^+)激光器的 514.5nm 谱线激发,实验采用背散射配置在变温下进行,光谱分辨率约为 1cm^{-1} .

3 结果与讨论

在研究 PbSe 薄膜迁移率随温度的变化规律时,我们需要尽量避免样品差异对实验结果的影响.薄膜中的点缺陷(杂质)主要来源于生长过程中的化学剂量偏离引起的缺陷原子. Pb 或者 Se 空位的多少决定了薄膜 p 型或 n 型载流子浓度的大小.为了

* 国家自然科学基金(批准号:10434090)和教育部博士点基金(批准号:20060335035)资助项目

† 通信作者. Email: hzhu@zju.edu.cn

2006-11-24 收到,2006-12-25 定稿

考察 PbSe 薄膜样品不同厚度是否对载流子浓度和迁移率有明显影响,我们在生长过程中保持相同的 Se/PbSe 速流比和衬底温度,生长了不同厚度的 PbSe 样品,得到的 PbSe 薄膜均具有 p 型导电性,载流子浓度在 $(5\sim 8)\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 之间,在误差范围内有较好的一致性,如表 1 所示.样品在空气中暴露半个月时间后,重复测量结果无变化,表明样品电学特性稳定.同时室温下测得的薄膜迁移率 $\sim 300\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,表明 PbSe 薄膜具有较高空穴载流子迁移率.

表 1 室温下 PbSe 薄膜载流子浓度和迁移率

Table 1 Concentrations and mobilities of PbSe films at room temperature

PbSe 样品	厚度 / μm	载流子类型	载流子浓度 (300K) / 10^{18}cm^{-3}	Hall 迁移率(300K) / $(\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s}))$
A	0.8	p	0.76	297
B	0.9	p	0.78	278
C	0.94	p	0.76	292
D	1	p	0.72	233
E	1.30	p	0.67	316
F	1.38	p	0.71	291
G	1.92	p	0.54	289

实验测量得到的 PbSe 薄膜迁移率随温度的变化情况如图 1 中点(\bullet)线所示.对此我们考虑以下几种散射对迁移率的影响:杂质散射、声学波形变散射、声学波压电散射、光学波非极性散射和光学波极性散射.通过分别定量计算上述 5 种散射对应的迁移率,并比较实验测量的迁移率数值,分析 77~295K 之间 PbSe 可能存在的散射机理.

在 PbSe 薄膜中当载流子浓度小于 $\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 时,Brooks-Herring 公式可以用来近似计算杂质的散射情况^[6]:

$$\mu_{\text{BH}} = \frac{128\sqrt{2}\pi^{1/2}\epsilon^2(kT)^{3/2}}{m^{*1/2}NZ^2e^3} \left(\ln \frac{24m^*\epsilon(kT)^2}{ne^2\hbar^2} \right)^{-1}$$

其中 $m^* \approx 0.042m_0$,为空穴有效质量; ϵ 为静态介电常数; N 为杂质数量; n 为载流子浓度; Z 为杂质有效电荷数.这里空穴载流子主要来源于化学剂量偏离产生的 Pb^{2+} 空位,因而 $N = n \approx 7 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$,计算结果由图 1 中 μ_{im} 曲线给出,随着温度从 77K 上升到 295K,迁移率从 $1.20 \times 10^5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 上升到 $7.23 \times 10^5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,与实验测量值存在很大的偏离.表明 PbSe 的空穴载流子浓度在 10^{17}cm^{-3} 时,杂质散射要在更低的温度下才能起主要作用.

对于晶格散射的声学波形变散射,在抛物线能带模型和非简并条件下,声学波形变散射决定的迁移率可表示为^[7]:

$$\mu_{\text{ac}} = \frac{2(2\pi)^{1/2}eh^4c_{11}}{3(m^*)^{5/2}(kT)^{3/2}U_{\text{ac}}^2} = (m_0/m^*)^{5/2} \times \frac{3.2 \times 10^{-5} \times c_{11}}{U_{\text{ac}}^2} \times T^{-3/2}$$

其中 c_{11} 为纵向弹性系数; U_{ac} 为声学波形变势.在 PbSe 薄膜中 c_{11} 和 U_{ac} 分别取 $1.3 \times 10^{11}\text{N/m}^2$ 和 $10\text{eV}^{[8-10]}$,如表 2 所示.计算结果由图 1 中 μ_{ac} 曲线给出,随着温度从 77K 上升到 295K,迁移率从 $2.04 \times 10^6\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 下降到 $1.46 \times 10^5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,表明声学波散射决定的迁移率要比实验测量值高出 3 个数量级.即使考虑能带项和简并条件的影响,预期修正后的结果也不会使 μ_{ac} 下降 3 个数量级.显然在 PbSe 薄膜中,声学波形变散射作用是完全可以忽略的.

表 2 PbSe 迁移率计算参数

Table 2 Parameters for calculating mobility of PbSe

参数	值	参数	值
C_{11}	$1.3 \times 10^{11}\text{a)}$	$\hbar\omega_1(\text{eV})$	0.0164c)
U_{ac}	$10\text{eV}^{\text{a)}$	U_{op}	$5\text{eV}^{\text{a)}$
m_{\perp}^{\downarrow}	0.034b)	ϵ_{∞}	21
$m_{\parallel}^{\downarrow}$	0.068b)	ϵ	218

a) 见参考文献[8]; b) 见参考文献[9]; c) 见参考文献[13]

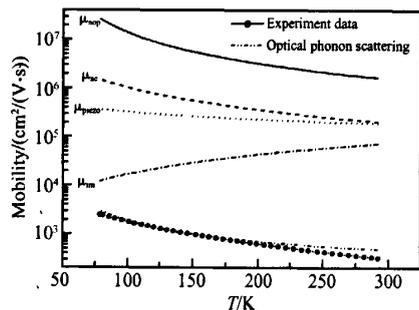


图 1 PbSe 薄膜迁移率随温度的变化曲线

Fig. 1 Mobility of the PbSe as a function of temperature

同样对于声子极化相联系的声学波压电散射,它决定的迁移率与温度的关系可表示为^[11]:

$$\mu_{\text{piezo}} = (m_0/m^*)^{3/2} \times \frac{1.05c_{11}\epsilon^2}{e_{14}^2} \times T^{-1/2}$$

其中 e_{14} 为压电系数.将 PbSe 材料的 ϵ, c_{11} 代入上述公式中^[8],并且取 e_{14} 为一个较大的极限值 5C/m^2 ,计算结果显示声学波压电散射决定的迁移率与形变散射的迁移率相接近,由图 1 中 μ_{piezo} 曲线给出.随着温度从 77K 上升到 295K,迁移率从 $3.65 \times 10^5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 下降到 $1.89 \times 10^5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,表明声学波压电散射决定的迁移率要比实验测量值高出 100 倍以上.这里 PbSe 薄膜的压电系数不能准确确

定,也没有实验数据可供参考,但是,根据 $e_{14} = q^* / d^2$ 的简单估算 (q^* 为有效电荷量)^[12], 如果 PbSe 压电系数取 $e_{14} = 5\text{C/m}^2$, 这时得到的晶格常数 d 远小于 PbSe 的晶格常数, 因此预期实际的 μ_{piezo} 值比估算的还大, 因此对载流子迁移率的影响也可忽略。

光学波非极性散射大小与 PbSe 薄膜光学形变势有关. 根据 Brown^[13] 给出的 p 型 Ge 的非极性散射波迁移率计算公式, 它与声学波散射的迁移率有如下关系:

$$\mu_{\text{nop}} = \mu_{\text{ac}} \times \int_0^{\theta} \frac{x e^{-x} dx}{\frac{1/2 \times \frac{U_{\text{op}}^2}{U_{\text{ac}}^2} \times \frac{\theta}{T}}{e^{\theta} - 1} \times \left[\left(1 + \frac{\theta}{Tx}\right)^2 + e^{\theta} \left(1 - \frac{\theta}{Tx}\right)^2 \right]}$$

其大小与光学形变势和声学形变势的比值有关. 其中在 PbSe 薄膜中光学形变势 U_{op} 、声学形变势 U_{ac} 、长纵光学声子对应的温度 $\theta = \frac{\hbar\omega_1}{k}$ 分别约为 5eV, 10eV, 203K^[8,14]. 计算结果由图 1 中 μ_{nop} 曲线给出, 可见随着温度从 77K 上升到 295K, 迁移率从 $2.63 \times 10^7 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 下降到 $1.64 \times 10^6 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, 光学波非极性散射决定的迁移率要比实验测量值高出 4 个数量级. 表明在 77~295K 温度范围内光学波非极性散射也不起主要作用。

PbSe 材料在 77~295K 温度范围内, 晶格散射的光学波极性散射可能是决定迁移率的主要散射机理. 对此我们可以通过光学波极性散射理论来计算这一温度范围的迁移率. 在极性半导体中, 当电子与光学声子的相互作用较强 $1 \leq \alpha \leq 6$ (α 代表电子与光学声子相互作用的程度) 时, 在 $T < \theta$ (德拜温度) 的条件下, Low 和 Pines 等人给出的理论公式能够很好地描述光学波极性散射对应的电子迁移率问题^[15]. PbSe 薄膜中 α 大小为:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \times \left(\frac{m_0}{2\hbar\omega_1}\right)^{1/2} \times \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon\epsilon_0} \times \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{1/2}$$

用表 2 中 PbSe 薄膜参数代入计算得到 $\alpha = 2.4$. Low-Pines 理论计算公式表示为:

$$\mu_{\text{op}}(L - P) = \frac{e}{2m^* \omega_1 \alpha} \times \left(\frac{m^*}{m_p^*}\right)^3 \times f(\alpha) \times (e^{\theta} - 1)$$

其中 $m_p^* = \left(1 + \frac{\alpha}{6}\right) m^*$; 当 $\alpha = 2.4$ 时, $f(\alpha) \approx 1$;

ω_1 是 PbSe 薄膜长纵光学声子对应的频率; θ 为长纵光学声子对应的德拜温度. Yang 等人^[14] 通过 Raman 光谱得到 ω_1 和 θ 分别为 $3.97 \times 10^{12} \text{ Hz}$ 和 203K. 计算结果如图 1 所示, 从图中可见在 $T < 200\text{K}$ 范围, 计算得到的迁移率与实验测量值吻合得很好, 说明在这一温度范围中 PbSe 薄膜中的空穴载流子与长纵光学声子的散射决定了薄膜迁移率。

同时在图 1 中我们注意到在 $T > 200\text{K}$ 时, 用 Low-Pines 理论计算结果与实验测量得到的迁移率之间存在小的偏差. 对于这一温度范围的理论计算和实验测量结果的差异, 我们认为除了 Low-Pines 理论在 $T > \theta$ 下相关近似需要重新考虑外, 一个很重要的因素在于 Low-Pines 理论只是考虑了单一长纵光学波对载流子的散射作用. 因为随着温度的升高, 光学波的其他光学模对载流子的散射作用会进一步加强, 从而使得载流子迁移率比只考虑单一作用的 Low-Pines 理论计算值要低。

为了说明光学声子散射对载流子迁移率的影响, 我们通过测量 PbSe 薄膜的变温 Raman 光谱来观察光学声子强度的变化情况. 图 2 给出了 PbSe 薄膜变温 Raman 光谱曲线, 实验结果表明当测量温度在 203K 时, 光学声子 LO 散射的强度相对较弱, 随着测量温度的升高, LO 声子散射强度增强很快. 图中 74, 90, 123, 143, 165 和 192 cm^{-1} 分别对应 PbSe 的 2TA(X), TO(Γ) 和 LO(Γ) 耦合峰, TO(X) 和 LA(X) 耦合峰, LO(Γ), 2LO(X) 及 2LA(L) 峰^[14,16]. 从图中我们可以看到, 随着温度升高, 除了 LO 声子强度增强以外, 2TA(X), TO(Γ) 和 LO(Γ) 耦合峰, TO(X) 和 LA(X) 耦合峰都得到了加强. 2LO(X) 及 2LA(L) 峰强度随温度反常变化的原因与这些模与载流子浓度相关的表面电场耦合有关^[17]. 表明在温度升高时光学模与载流子的散射作用增强. 因而使得我们在接近室温下实验测量得到的迁移率与只考虑单一 LO 声子作用的 Low-Pines 理论计算值相比略低。

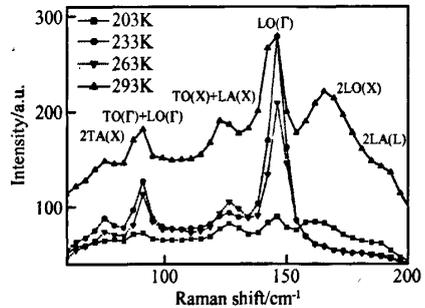


图 2 PbSe 薄膜纵光学声子 LO 随温度变化曲线
Fig. 2 Longitudinal optical phonon (LO) of the PbSe as a function of temperature

4 结论

我们采用分子束外延生长了非人为掺杂的 PbSe 单晶薄膜, 霍尔效应和变温电阻率实验测得空穴迁移率随温度降低迁移率增大: 从室温下的 $300\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 增大到 77K 温度下的 $3 \times 10^3 \text{ cm}^2 /$

($V \cdot s$). 为了解释 77~295K 温度范围内迁移率随温度的变化关系,我们计算了 PbSe 材料中由杂质电离极化散射、声学波形变散射、声学波压电散射、光学波非极性散射及其光学波极性散射决定的迁移率,发现光学波散射决定的迁移率与实验值接近,表明在 77~295K 温度范围内光学波散射是影响载流子迁移率的主要散射机理.同时,不同温度下 Raman 光谱测量显示,除了 PbSe LO(Γ)声子散射外,其他一些光学声子的散射强度在温度升高时也会增强,表明这些声子散射将影响 PbSe 的空穴迁移率.

致谢 感谢浙江大学低温物理实验室许祝安教授及沈静琴女士在低温电阻率测量上给予的帮助;感谢上海交通大学物理系沈文忠教授和陈静博士在 Raman 光谱测量上给予的支持.

参考文献

- [1] Matsushita Y, Bluhm H, Geballe T H, et al. Evidence for change Kondo effect in superconducting Tl-doped PbTe. *Phys Rev Lett*, 2005, 94:157002
- [2] Romero H E, Drndic M. Coulomb blockade and hopping conduction in PbSe quantum dots. *Phys Rev Lett*, 2005, 95:156801
- [3] Chu Junhao. Narrow-bandgap semiconductors. Beijing: Science Press, 2005 (in Chinese) [褚君浩.窄禁带半导体物理学.北京:科学出版社,2005]
- [4] Cao Chunfang, Wu Huizhen, Si Jianxiao, et al. Abnormal Raman spectra of PbTe crystalline thin films grown by molecular beam epitaxy. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(4):2021 (in Chinese) [曹春芳,吴惠贞,斯剑霄,等.分子束外延 PbTe 单晶薄膜的反常拉曼光谱研究.物理学报,2006,55(4):2021]
- [5] Si J X, Wu H Z, Xu T N, et al. Microstructural properties of single crystalline PbTe thin films grown on BaF₂(111) by molecular beam epitaxy. *Chin Phys Lett*, 2005, 22(9):2352
- [6] Chattopadhyay D, Queisser H J. Electron scattering by ionized impurities in semiconductors. *Rev Modern Phys*, 1981, 53(4):745
- [7] Bardeen J, Shockley W. Deformation potential and mobilities in non-polar crystals. *Phys Rev*, 1950, 80(1):72
- [8] Wu H Z, Dai N, McCann P J. Experimental determination of deformation potentials and band non-parabolicity parameters for PbSe. *Phys Rev B*, 2002, 66:045303
- [9] Zasavitskii I I, de Andrada e Silva E A, Abramof E, et al. Optical deformation potentials for PbSe and PbTe. *Phys Rev B*, 2004, 70:115302
- [10] Martinez G, Schluter M. Electronic structure of PbSe and PbTe. I. Band structures, densities of states and effective masses. *Phys Rev B*, 1974, 11(2):651
- [11] Meijer H J G, Polder D. Note on polar scattering of conduction electrons in regular crystals. *Physica*, 1953, 19:255
- [12] Berlincourt D, Jaffe H, Shiozawa L R. Electroelastic properties of the sulfides, selenides, and tellurides of zinc and cadmium. *Phys Rev*, 1962, 129(3):1009
- [13] Brown D M, Bray R. Analysis of lattice and ionized impurity scattering in p-type germanium. *Phys Rev*, 1962, 127(5):1593
- [14] Yang A L, Wu H Z, Li Z F, et al. Raman scattering study of PbSe growth on (111) BaF₂ substrate. *Chin Phys Lett*, 1999, 17:606
- [15] Lee T D, Low F E, Pines D. The motion of slow electrons in a polar crystal. *Phys Rev*, 1952, 90(2):297
- [16] Upadhyaya K S, Yadav M, Upadhyaya G K. Lattice dynamics of IV-VI ionic semiconductors; an application to lead chalcogenides. *Phys Status Solidi B*, 2002, 3:112
- [17] Shimada T, Kobayashi K L I, Katayama Y, et al. Soft-phonon-induced Raman scattering in IV-VI compounds. *Phys Rev Lett*, 1977, 39:143

Mobility and Phonon Scattering in Epitaxial PbSe Films*

Si Jianxiao^{1,2}, Wu Huizhen^{1,†}, Xu Tianning¹, and Cao Chunfang¹

(1 State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2 College of Physics and Mathematics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: Non-intentionally doped PbSe crystalline films are grown on insulating BaF₂(111) by molecular beam epitaxy. The measurements of Hall effect and temperature-dependent resistivity show p-type conductivity of the PbSe epitaxial films. At 295K all of the samples display hole concentrations of $(5\sim 8) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ with mobilities of about $300 \text{ cm}^2 / (V \cdot s)$. The hole mobility increases with the decrease of temperature and at 77K hole mobility is as high as $3 \times 10^3 \text{ cm}^2 / (V \cdot s)$. Carrier scattering mechanisms limiting hole mobilities are theoretically analyzed, and the calculation shows that in the temperatures between 77~295K, the scattering of polar optical modes dominates the impact on the observed hole mobilities in PbSe epitaxial films. Raman spectra measurements at $T \geq 200\text{K}$ observed strong optical phonon scatterings in the PbSe epitaxial films, which is consistent with the hole mobility measurements.

Key words: PbSe epitaxial films; hole mobility; optical phonon scattering

PACC: 7360F; 7210; 7280J

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0099-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.10434090) and the Doctoral Program Foundation of the Chinese Ministry of Education (No.20060335035)

† Corresponding author. Email: hzww@zju.edu.cn

Received 24 November 2006, revised manuscript received 25 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics