

应变对 PbSe 材料晶格振动的影响*

曹春芳^{1,2} 吴惠桢^{1,†} 徐天宁¹ 斯剑霄¹ 陈 静³ 沈文忠³

(1 浙江大学物理系 固体电子材料物理与器件实验室, 杭州 310027)

(2 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

(3 上海交通大学物理系, 上海 200030)

摘要: 在晶格失配的 BaF₂ 衬底上用分子束外延技术生长了不同厚度的 PbSe 单晶薄膜, PbSe 外延薄膜的喇曼光谱测量到: 位于 136~143cm⁻¹ 之间的布里渊区中心纵光学声子(LO)振动, 位于 83~88cm⁻¹ 之间的纵光学声子与横光学声子的耦合模(LO-TO)振动, 以及位于 268~280cm⁻¹ 之间的 2LO 声子振动. 而且 PbSe 薄膜的 LO 声子频率随薄膜厚度的不同明显移动, 随着薄膜的厚度减小声子频率线性增大, 这是由外延膜与衬底之间的失配应力不同引起的. 为了理解 PbSe 声子振动模喇曼活性的物理原因, 还比较分析了 PbSe 体单晶的喇曼光谱, 同样, PbSe 体单晶样品也呈现出喇曼活性的散射峰.

关键词: PbSe 外延薄膜; 喇曼光谱; 光学声子

PACC: 6150C; 7360F; 7830

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0103-04

1 引言

尽管人们很早就开始对铅盐矿半导体 PbS, PbSe 和 PbTe 进行了光学特性的研究, 但是对它们的晶格振动特性却没有了解清楚^[1~3]. 然而, 不管是从激光器性能改进或是热电器件优化的角度考虑, 获得铅盐矿半导体材料晶格振动方面的详细信息都是非常重要的. 目前为止, 基于铅盐矿材料的中红外二极管激光器的最高工作温度为 223K^[4], 由于较差的热导率, 使得想要进一步提高工作温度变得十分困难. 然而, 要作为经济可行的商业用途, 实现室温工作是基本的目标. 另一方面, 正是铅盐矿半导体差的热导率使得它们在热电方面有着重要的应用潜力^[5,6]. 这尽管是两个相互矛盾的方面, 但是从器件应用角度考虑, 详细的晶格振动信息都是必要的. 研究晶格振动的主要实验方法有中子非弹性散射、红外光谱以及喇曼散射, 相对于后两者来说, 中子散射获得的晶格振动频率精确度要差^[7]. PbS, PbTe 的声子色散谱早期由中子非弹性散射的实验得到, 而 PbSe 只是理论上计算过^[1,3]. 喇曼散射虽然是研究晶格振动最有力的工具, 但是由于选择定则的限制, 铅盐矿材料一直被认为是喇曼非激活的. 直到最近几年, 由于外延生长技术的突破以及喇曼光谱实验技术的改进, 如采用显微聚焦及变焦距方法, 才使得铅盐矿半导体材料的喇曼光谱研究工作逐渐被重

视. PbS, PbSe 的一阶、二阶活性声子散射峰已经在喇曼光谱中被观察到^[8~11], 此外 PbS 纳米材料的喇曼散射研究也受到很大关注^[12~14]. PbTe 除了早期观察 LO 声子的工作外^[13,14], 大部分的喇曼散射都用来研究掺杂效应及高压相变问题^[15~17], 最近我们观察到了 PbTe 的 LO(Γ)声子^[18]. 虽然理论计算表明, 具有 NaCl 结构的 IV-VI 族晶体是喇曼非活性的, 但实验上却能观察到喇曼激活的声子散射峰. 这种活性的原因, 虽然引起了很大的关注, 但是到目前为止仍没有明确的解释.

本文中我们用分子束外延方法在晶格失配的 BaF₂(111)衬底上生长了不同厚度的 PbSe 薄膜, 并对 PbSe 薄膜和体单晶进行了喇曼光谱比较测量. 从 BaF₂(111)衬底上生长的不同厚度的 PbSe 薄膜样品的喇曼光谱结果得出, PbSe 的 LO 声子频率随薄膜厚度呈现线性的变化关系, 讨论了观察到 PbSe 样品喇曼激活的原因.

2 实验

PbSe 单晶薄膜的生长是在我们的分子束外延(MBE)系统中进行, 衬底为新解理的 BaF₂(111)单晶. Pb, Se 源为高纯(6N)材料. 关于 PbSe 薄膜生长的详细信息已在文献^[19]中给出. PbSe 样品薄膜表面形貌通过 NT-MDT 原子力显微镜(AFM)进行表征和分析. 采用 Philips X'Pert 高分辨 X 射线衍射

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:10434090)

† 通信作者. Email: hzwu@zju.edu.cn

2006-11-30 收到

仪(HRXRD)测定薄膜的晶体结构和结晶质量.喇曼非弹性散射实验用连续模工作的氩离子(Ar^+)激光器的 514.5nm 谱线激发,功率约为 10mW.泵浦光用 Olympus 显微镜聚焦到样品上,光斑直径约为 $1\mu\text{m}$,分光系统采用法国 Jobin-Yvon 公司生产的 LabRAM HR 800 型双光栅单色仪,接收装置为 Ander DU420 型 CCD 探测器.所有实验均采用背散射配置,且在室温下进行,光谱分辨率为 1cm^{-1} .测得的喇曼光谱中各散射峰的峰位、积分强度及半高宽均由洛伦兹线形拟合确定.

3 结果与讨论

图 1 给出了生长在 $\text{BaF}_2(111)$ 衬底上的两个不同厚度的 PbSe 薄膜的喇曼光谱图形,谱线的右侧同时给出了由台阶仪测量得到的薄膜厚度.从图中可以看到,位于 84(88),136(141),270(280) cm^{-1} 的三个主要的散射峰,它们的峰值位置与以前报道的结果一致^[10,20]; $3\mu\text{m}$ 厚的 PbSe 薄膜的散射峰峰位为:86,135,270 cm^{-1} ,而 $1\mu\text{m}$ 厚的 PbSe 薄膜的散射峰峰位为:88,143,287 cm^{-1} .由于体单晶与不同厚度薄膜样品之间应变的差异,在峰位上有几个波数的移动.位于 $135\sim 143\text{cm}^{-1}$ 的振动峰起源于 PbSe 布里渊区中心的 LO 声子振动,由理论计算得到的 PbSe 的 LO 声子位于 135cm^{-1} ^[1,3],喇曼光谱测量的结果与之一致.而位于 $270\sim 287\text{cm}^{-1}$ 的振动峰则起源于 2LO 声子振动,因为从波数上看基本是 2 倍的关系,而且二阶声子峰比一阶强度减弱也很明显.另外一点就是从散射波带的形状看,从喇曼散射的基本原理可知,一阶声子散射由于只有布里渊区中心处的声子才能参加,所以相应的散射峰表现为一个尖锐的峰;而二阶连续散射整个布里渊区的声子都可以参加,因而表现为一个较宽的谱带.有一点需要指出的是,虽然都可以称作二阶声子散射,连续模(overtone)和耦合模(combination modes)在本质上是区别的^[7].连续模是两个相同声子参与的散射,如我们这里观察到的 2LO;而耦合模是两个不同声子的组合,如 LO-TO 等,在谱线的形状上,前者是宽的谱带,而后者仍为尖锐的散射峰.从我们的图形上很明显可以看出这一点.

而位于 $83\sim 88\text{cm}^{-1}$ 的散射峰,则起源于耦合 LO-TO 声子振动.在目前的实验中,由于截止频率的限制,并没有观察到 TO 声子的散射峰,但在以前的喇曼光谱中已经观察到位于 48cm^{-1} 的 PbSe TO 声子振动^[10],与位于 135cm^{-1} 的 LO 声子相比较,LO-TO 耦合模正好位于 87cm^{-1} 的位置.综上所述,我们认为图 1 中观察到的三个主要的散射峰,分别起源于 LO-TO 耦合模,LO 以及 2LO 声子振动.

从图中可以看出,由于薄膜的厚度不同,各个散

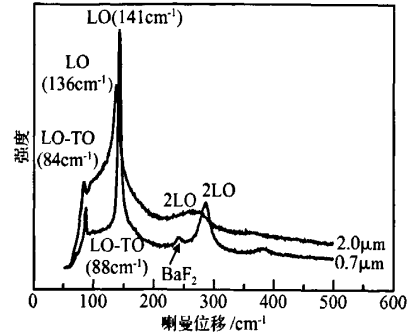


图 1 $\text{BaF}_2(111)$ 衬底上生长的不同厚度 PbSe 薄膜的喇曼光谱 各个峰的指认、峰位及其薄膜厚度均在图中标出.

Fig.1 Raman spectra of PbSe films on $\text{BaF}_2(111)$ substrates with different thicknesses The origin of the peaks is labeled.

射峰的位置存在明显的移动. $2.0\mu\text{m}$ 厚样品的 LO 位于 136cm^{-1} ,与理论计算值已经很接近.说明达到该厚度的薄膜,晶体结构已经弛豫到了块体材料的结构,应变也通过位错滑移等得到完全的释放.而 $0.7\mu\text{m}$ 厚的样品,LO 的值位于 141cm^{-1} ,相对于理论值有 5cm^{-1} 的频移,说明存在的应力没有得到释放.由于 PbSe 的晶格常数 ($6.124\rightarrow$) 比 $\text{BaF}_2(6.2\rightarrow)$ 小,晶格失配为 1.2%,PbSe 薄膜会受到张应力作用,导致平行生长方向的键长拉长,垂直生长方向的键长变短,因此相应的晶格振动频率也发生变化,应变的薄膜样品的 LO 峰位往高频方向移动.另外,从 $0.7\mu\text{m}$ 样品的谱线中可以看到位于 243cm^{-1} 有一个峰,该峰起源于 BaF_2 衬底的 LO 声子振动,这一点在以前的文章中已经详细讨论过^[18].

为了进一步了解各个声子散射峰,尤其是 LO 声子的峰位随薄膜厚度的变化(应变大小)情况,我们作了一系列不同厚度样品的喇曼光谱测量,图 2 给出了样品厚度与 LO 声子频率之间的关系曲线.图 2 表明,随着薄膜厚度的增加,LO 声子频率体现出线性减小的趋势,得到 LO 声子频率与薄膜厚度(D)的经验公式: $\omega = 142.68 - 3.41D(0.5\mu\text{m} \leq D \leq 2.0\mu\text{m})$.这一结果与我们之前观察到的 PbTe 薄膜变焦喇曼光谱结果体现出的 LO 声子频率随聚焦深度的变化趋势一致^[18].Cerdeira 等人^[21]研究了喇曼散射频率随外加应力的线性变化的关系,LO 声子频率与应力的关系可由如下关系式给出^[21]:

$$\omega = \omega_0 + 2\Delta\Omega_H - \frac{1}{3}\Delta\Omega \quad (1)$$

其中
$$\Delta\Omega_H = \frac{p+2q}{6\omega_0^2} \left(\frac{S_{11}+2S_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right) \omega_0 \epsilon \quad (2)$$

$$\Delta\Omega = \frac{p-q}{2\omega_0^2} \left(\frac{S_{11}-S_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right) \omega_0 \epsilon \quad (3)$$

这样 LO 声子频率随应变量的变化可以表示为:

$$\omega = 135 + A\omega_0\epsilon \quad (4)$$

其中：

$$A = 2 \frac{p+2q}{6\omega_0^2} \left(\frac{S_{11}+2S_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right) + \frac{p-q}{2\omega_0^2} \left(\frac{S_{11}-S_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right)$$

$$S_{12} = \frac{-C_{12}}{(2C_{12}+C_{11})(C_{11}-C_{12})} \quad (5)$$

$$S_{11} = \frac{C_{11}+C_{12}}{(2C_{12}+C_{11})(C_{11}-C_{12})} \quad (6)$$

S_{ij} 和 C_{ij} ($i, j = 1, 2$) 分别为弹性屈服常数和弹性模量, 对于 PbSe 而言, $C_{11} = 4.03$, $C_{12} = 3.18$, 故 $S_{11} = 0.82$, $S_{12} = -0.36$, 通过静压实验(外加压力)可以获得参数 $(p+q)/6\omega_0^2$ 和 $(p-q)/2\omega_0^2$ 的值^[21], 即可以确定出(4)式中的 A 值, 这是以后将要做的实验工作. 这样得到的结果正确与否, 也可以通过 X 射线衍射或荧光光谱测量验证^[22].

从上述 PbSe 薄膜的喇曼光谱实验能够清晰观察到 PbSe 薄膜的喇曼活性声子散射峰. 为了了解这种喇曼激活的原因, 我们又对 PbSe 体单晶进行了喇曼光谱测量. 图 3 给出了测得的喇曼光谱图, 谱线形状及峰位与图 1 薄膜样品的喇曼光谱很相似, 三个位于 $84, 136, 270\text{cm}^{-1}$ 的散射峰能清晰的辨认出, 图中标出了各个峰的位置及起源. 这说明 PbSe 体单晶同薄膜样品一样, 也是喇曼活性的, 而且散射峰的位置、相对强度也是一致的.

由于群论选择定则的原因, 之前人们一直认为铅盐矿结构的半导体材料是喇曼非活性的, 所以对于近年来观察到的活性声子散射峰的原因, 很多作者都展开了这方面的研究^[10, 11, 20]. Gregory 等人认为他们观察到的 PbS 矿的喇曼活性散射峰是由共振散射引起的, 他们使用的激发光波长为 632.8nm (1.959eV), 正好接近 PbS 的 E_1 电子能级 (1.9eV), 所以引起共振喇曼散射的发生. 在我们的实验条件下, 可以排除这种可能性, 因为 514.5nm

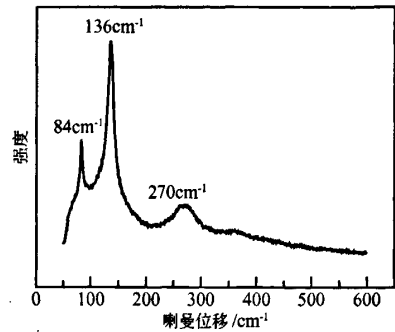


图 3 PbSe 体单晶的喇曼光谱
Fig. 3 Raman spectrum of PbSe bulk single crystal

(2.41eV) 的入射激光与 PbSe 的 E_1 (1.6eV) 以及 PbTe 的 E_1 (1.08eV) 相差较大, 不可能引起共振散射. 此外, 薄膜的不同晶体取向以及失配应变等也都被用来解释活性的原因.

从上面的实验结果可以看出, 虽然外延生长过程中晶格失配、热失配等引起的应变对 LO 声子的位置存在很大影响, 但是从 PbSe 体单晶材料的喇曼光谱可见(图 3 所示), 在没有任何晶格失配、热失配应变的情形下, 体单晶材料同样体现出很强的活性散射峰, 说明失配应变并不是引起铅盐矿材料喇曼激活的唯一或者说主要的原因. 存在的一种可能性是, 晶体生长过程中任何对理想晶格结构的扰动, 都可能使得铅盐矿结构变得喇曼活性, 对体单晶和薄膜样品都是如此. 晶体材料(包括单晶和薄膜)生长过程中晶格原子偏离定量化学比(容易形成 Se, Te 空位)也可能是导致喇曼活性的重要原因之一, IV-VI 族半导体单晶的生长过程中是容易形成 Se, Te 空位缺陷的, 这反映在该类半导体的非掺杂材料的载流子浓度都比较高($\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$), 但是这种点缺陷是否是引起铅盐矿半导体材料的喇曼活性的主要原因, 还需要从该类晶体材料的微结构、电学和光学特性的关联方面作进一步的研究.

4 结论

对 MBE 生长的 PbSe 单晶薄膜进行了喇曼光谱研究, 结果显示薄膜样品呈现出喇曼活性的声子散射峰, 观察到的三个主要的散射峰为: 耦合 LO-TO 振动峰, LO 及其泛音 2LO 声子峰, 它们分别位于 $83\sim 88\text{cm}^{-1}$, $135\sim 143\text{cm}^{-1}$, $270\sim 287\text{cm}^{-1}$ 的位置. 由于生长过程中受到晶格失配及热失配应力的影响, 薄膜样品的声子散射峰位相对于体材料而言发生一定的频移, 随着薄膜的厚度减小, 声子频率线性增大, 这是由外延膜与衬底之间的失配应力不同引起的. 为了理解 PbSe 声子振动模喇曼活性的物理原因, 我们还比较分析了 PbSe 体单晶的喇曼光谱, 同

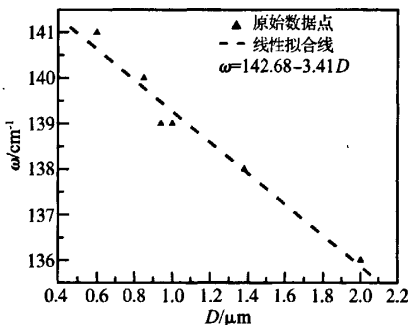


图 2 生长在 $\text{BaF}_2(111)$ 衬底上的 PbSe 薄膜的 LO 声子频率与薄膜厚度的关系曲线
Fig. 2 LO phonon frequency of PbSe films grown on $\text{BaF}_2(111)$ substrates versus film thickness

样, PbSe 体单晶样品也呈现出喇曼活性的散射峰, 因此应变不是 PbSe 晶体喇曼活性的唯一原因。

参考文献

- [1] Elcombe M M. The crystal dynamics of lead tellurium. *Proc Roy Soc A*, 1967, 300:210
- [2] Cochran B W, Cowley R A, Dolling G, et al. The crystal dynamics of lead sulphid. *Proc Roy Soc A*, 1966, 293:433
- [3] 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, 3:1129
- [4] Böberl M, Heiss W, Schwarzl T, et al. Midinfrared continuous-wave photoluminescence of lead-salt structures up to temperatures of 190°C. *Appl Phys Lett*, 2003, 82:4065
- [5] Ravich Y I, Efimova B A, Smirnov I A, et al. Semiconducting lead chalcogenides. New York: Plenum, 1970:323
- [6] Arutyunyan L I, Bogomolov V N, Kurdyukov D A, et al. Electrical, galvanomagnetic, and thermoelectric properties of PbSe in the void sublattice of opal. *Phys Solid State*, 1998, 40:719
- [7] Loudon R. The Raman effect in crystals. *Adv Phys*, 1964, 13:423
- [8] Yang Ailing, Wu Huizhen, Li Zhifeng, et al. Raman spectra study of PbSe films on BaF₂(111) substrate. *Chin Phys Lett*, 2002, 17:606
- [9] Smith G D, Firth S, Clark J H. First-and second-order Raman spectra of galena. *J Appl Phys*, 2002, 92:8
- [10] Krauss T D, Wise F W, Tanner D B. Observation of coupled vibrational modes of a semiconductor nanocrystal. *Phys Rev Lett*, 1996, 76:1376
- [11] Krauss T D, Wise F W. Raman-scattering study of exciton-phonon coupling in PbS nanocrystals. *Phys Rev B*, 1997, 55:9860
- [12] Krauss T D, Wise F W. Coherent acoustic phonons in a semiconductor quantum dot. *Phys Rev Lett*, 1997, 79:5102
- [13] 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
- [14] Brillson L, Burstein E. Surface electric-field-induced Raman scattering in PbTe and SnTe. *Phys Rev Lett*, 1971, 27:808
- [15] Ves S, Pusep Y A, Syassen K, et al. Raman study of high pressure phase transitions in PbTe. *Solid State Commun*, 1989, 70:257
- [16] Murase K, Sugai S. Raman scattering from soft TO-phonon in IV-VI compound semiconductors. *Solid State Commun*, 1979, 32:89
- [17] Romcevic M, Romcevic N, Khokhloy D R, et al. Raman spectroscopy of impurity states in gallium-doped PbTe. *J Phys: Condens Matter*, 2000, 12:8737
- [18] 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, 55:2021 (in Chinese) [曹春芳, 吴惠贞, 斯剑霄, 等. 分子束外延 PbTe 单晶薄膜的反常喇曼光谱研究. *物理学报*, 2006, 55:2021]
- [19] 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, 22:2353
- [20] Chen J, Shen W Z. Raman study of phonon modes and disorder effects in Pb_{1-x}Sr_xSe alloys grown by molecular beam epitaxy. *J Appl Phys*, 2006, 99:013513
- [21] Cerdeira F, Buchenauer C J, Pollak F H, et al. Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond-and Zinc-blende-type semiconductors. *Phys Rev B*, 1972, 5:580
- [22] Olego D J, Shahzad K, Petruzzello J, et al. Depth profiling of elastic strains in lattice-mismatched semiconductor heterostructures and strained-layer superlattices. *Phys Rev B*, 1987, 36:76

Effect of Strain on the Lattice Vibrational Properties of PbSe*

Cao Chunfang^{1,2}, Wu Huizhen^{1,†}, Xu Tianning¹, Si Jianxiao¹,
Chen Jing³, and Shen Wenzhong³

(1 Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2 State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, SIMIT, CAS, Shanghai 200050, China)

(3 Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: PbSe films with different thickness were grown on lattice-mismatched BaF₂ substrate using molecular beam epitaxy. Raman spectrum measurements of PbSe films observed that PbSe samples exhibited Raman active vibrational modes; the first-order longitudinal optical phonons at the Γ -point of the Brillouin zone (LO) at 136~143cm⁻¹, the mixed modes of first-order longitudinal and traverse optical phonons (LO-TO) at 83~88cm⁻¹, and the overtone of LO at 268~280cm⁻¹. With the change of film thickness, the LO phonon frequency of PbSe shifts obviously, as film thickness decreases the frequency increases linearly. This is attributed to the mismatched strain between epitaxial film and substrate, which leads to stress on the PbSe material. To understand the underlying mechanism of the Raman activeness, we also studied PbSe bulk single crystal and find it is Raman active as well.

Key words: PbSe; Raman spectrum; optical phonon

PACC: 6150C; 7360F; 7830

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0103-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10434090)

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

Received 30 November 2006