

Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe 应变超晶格的分子束外延生长及特性研究

靳彩霞 凌震 王东红 俞根才 王杰 黄大鸣 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

沈孝良 姚文华

(复旦大学分析测试中心 上海 200433)

摘要 用分子束外延方法在 GaAs(100)衬底上成功生长了高质量的 Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe ($x=0.16, x=0.14$) 超晶格结构。用 X 射线衍射和喇曼散射对其结构、应变分布以及光散射性能进行了研究。当超晶格的总厚度大于其临界厚度时, 超晶格将完全弛豫至一个新的平衡晶格常数。此时, 在(100)平面内, ZnSe 阵层受到张应变, 而 Zn_{1-x}Mn_xSe 垒层受到压应变, 从而, 导致其喇曼光谱中, ZnSe 阵和 Zn_{1-x}Mn_xSe 垒的 LO 声子峰分别向低频方向和高频方向移动。当超晶格总厚度小于其临界厚度时, 超晶格不再弛豫而是保持过渡层 ZnSe 的晶格常数, 此时, ZnSe 阵层不再受到应变, 而 Zn_{1-x}Mn_xSe 垒层受到压应变, 在其喇曼光谱中, 仅观察到 ZnSe 材料光学声子峰。本文从理论上分析计算了由这种应变引起的 LO 峰的频率移动, 结果和实验所测值符合很好。

PACC: 7280E, 7865

1 引言

用现代分子束外延技术能够成功地生长超晶格、量子阱, 并且可以调节其能带结构以达器件设计的要求。宽禁带 II-VI 族化合物多层结构是各种光电器件的首选材料。尤其是 Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe 多层结构, 由于它具有独特的物理性能而倍受关注。Zn_{1-x}Mn_xSe 中局域的 Mn²⁺ 和自由电子(空穴)之间的强烈的 sp-d 交换作用而导致的一些奇异的磁光效应如巨塞曼分裂、巨法拉第旋转及磁场下的共振隧穿等, 使得 Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe 及相关材料在磁光器件和存储介质方面有着潜在的应用价值^[1,2]。Gunshor 等首次报道了这种 Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe 多量子阱和超晶格结构的 MBE 生长, 用 TEM、PL、PLE 等方法对其结构、光学性能等进行了研究^[2,3], 并首次用这种 Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe 多层结构实现了光泵浦下的蓝

靳彩霞 女, 1969 年 10 月生, 博士研究生, 现从事宽禁带 II-VI 族化合物半导体的分子束外延(MBE)及性能研究
侯晓远 男, 1959 年 12 月生, 教授, 博士生导师, 现从事半导体表面、界面物理研究
1996 年 8 月 2 日收到初稿, 1996 年 12 月 6 日收到修改稿

光发射^[4]. 已经证明, $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格中的弹性应变对其能带结构和物理性能产生强烈影响, 如价带的轻重空穴分裂和红移现象^[3]. 因此, 生长高质量的 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 应变超晶格结构, 并对其应变分布和性能进行研究, 对器件的设计和应用以及基础物理研究, 都具有明显的意义.

本文报道了用分子束外延方法生长了高质量的 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格晶格结构. 用 XRD 和喇曼散射研究了 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格中应变分布和光散射性能. 当超晶格的总厚度大于其临界厚度时, 超晶格将完全弛豫至一个新的平衡晶格常数. 此时, 在(100)平面内, $ZnSe$ 阵层将受到张应变, 而 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 垒层将受到压应变, 从而, 使其喇曼光谱中的 $ZnSe$ 阵和 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 垒的 LO 声子峰分别向低频方向和高频方向移动. 当超晶格总厚度小于其临界厚度时, 超晶格不再弛豫而是保持过渡层 $ZnSe$ 的晶格常数, 此时, $ZnSe$ 阵层不再受到应变, 而 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 垒层将受到压应变, 从其喇曼光谱中, 仅观察到 $ZnSe$ 材料光学声子峰. 本文理论上分析计算了由这种应变引起的 LO 峰的频率移动, 结果和实验所测值符合很好.

2 实验方法

$Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格由分子束外延(MBE)方法生长在 GaAs(100)衬底上. 衬底在装入生长室前, 先用常规的 CCl_4 、丙酮、酒精分别超声波清洗各 5 分钟, 然后, 在 $5H_2SO_4 + 1H_2O_2 + 1H_2O$ 腐蚀液中 60℃ 腐蚀 3 分钟, 用去离子水反复冲洗, 甩干装入 MBE 生长系统. 生长前, 将衬底加热至 580℃ 退火 5 分钟, 以去除表面的氧化物, 然后将温度降至 280℃ 作为生长温度. 单质 Zn(6N), Se(6N), Mn(6N) 作为 MBE 生长源, 其中 Zn 和 Se 源的温度控制在 240℃ 和 150℃, 改变 Mn 源的温度以得到不同组分的 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格. 生长过程中, 真空度为 2×10^{-6} Pa, 生长速率为 3~5 nm/min.

室温下 $ZnSe$ 和 GaAs 之间的晶格失配为 0.27%, 已经证明, 当外延层厚度超过 1000 nm 时, 由于晶格失配引起的应变被全部释放, 从而达到晶格完全弛豫状态^[5]. 因此, 本工作中, $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格生长在大约 1000 nm 厚的 $ZnSe$ 缓冲层上, 阵和垒的生长时间相同, 并控制在各自的临界厚度以内. 图 1 给出了 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 的临界厚度和 Mn 的组分 x 的关系. 这些曲线分别用 MB 模型^[6] 和 EM 模型^[7] 计算所得. 事实上, 我们的超晶格各层的厚度均在其临界厚度以内.

样品的 X 射线衍射是在 D/MAX-YB 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 的 K_α 辐射作为 X 射线源. 其喇曼散射测试是在室温下以背散射的方式进行, 用 Ar^+ 离子激光器的 488 nm 线作为激发光源, 其单线输出功率为 60 mW, 用配有光子计数器的 Jobin-Yvon

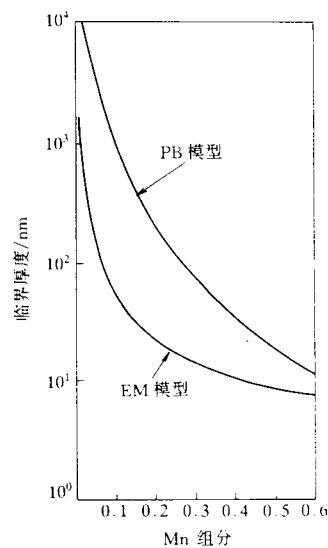


图 1 生长在 $ZnSe$ 衬底上的 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 的临界厚度和组分的关系

U1000 双单色仪分光。

3 实验结果和分析

3.1 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格结构及应变分布

图 2 是两种超晶格样品在(400)面附近的 X 射线衍射谱。由图 2 可见, 衬底 GaAs 和缓冲层 ZnSe 的(400)衍射面的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 衍射峰均可明确标定, 其中 ZnSe 的 K_{α_2} 峰为 GaAs 的 K_{α_1} 峰所覆盖。其它峰则为来自超晶格结构的卫星峰。可以看出, 在样品 A、B 中, 均有高级卫星峰出现, 这表明, 所长超晶格具有很陡的界面, 因而具有较高的晶体质量。根据零级卫星峰和衬底的衍射峰之间的角距离, 可得超晶格的平均晶格常数, 再由线性内插公式, 即 Vegard 定律, 对 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 材料, $a = 0.5667 + 0.0234x$ (nm), 可以求得超晶格的每周期内的平均组分 \bar{x} , 由于 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格的阱垒生长时间相同, 则 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格中 Mn 的组分 $x = 2\bar{x}$ 。此外, 由超晶格的 X 射线衍射理论, 超晶格的周期 d 可由下式精确定出^[8]:

$$d = \lambda |\gamma_H| / (\Delta\theta \sin 2\theta_B) \quad (1)$$

其中 λ 为 X 射线波长; $\Delta\theta$ 是相邻卫星峰之间的角距离; $|\gamma_H| = |\sin(\theta_B + \Psi)|$ 是衍射面与样品表面夹角的方向余弦; θ_B 是衬底衍射的 Bragg 角, Ψ 是所测衍射面与样品表面的夹角。采用上式, 并结合生长条件, 可以得出所长超晶格的结构参数, 如表 1 所示。同时, 表 1 也给出了样品中超晶格的总厚度 d_{tot} 和与其组分 x 对应的临界厚度 d_{cri} 。由表 1 可以看出, 样品 A 中超晶格的厚度已远大于其临界厚度, 而样品 B 则处于其临界厚度以内。在这两种超晶格中, 应变分布将有所不同。

表 1 实验所用 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格的结构参数 (n 为超晶格周期数)

样品	x	d /nm	d_w /nm	d_b /nm	n	d_{tot} /nm	d_{cri} /nm
A	0.16	48.0	24	24	25	1200	900
B	0.14	18.8	9.4	9.4	30	564	840

对样品 A 而言, 由于厚度超过其临界厚度, 超晶格将完全弛豫达到一个新的平衡的自由状态, 而具有一个新的平均晶格常数, 即引入平衡时的平均晶格常数 $a^{[9]}$:

$$a = (a_w d_w + a_b d_b) / (d_w + d_b) \quad (2)$$

在垂直于超晶格的生长方向, 即(100)平面内, ZnSe 层由于具有小的晶格常数而受到拉应变, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 层由于具有大的晶格常数而受到压应变。所以, 在(100)平面内 ZnSe 层和

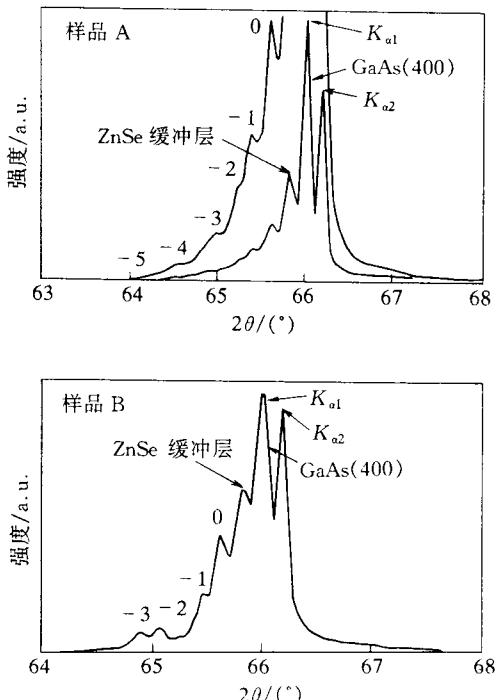


图 2 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格(400)衍射面附近 X 射线衍射谱

$Zn_{1-x}Mn_xSe$ 层的应变为:

$$\epsilon_{\perp}^i = (a - a^i)/a^i \quad (3)$$

式中 i 表示 $ZnSe$ 或 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 层。由(2)和(3)式计算可得样品 A 中 $ZnSe$ 和 $ZnMnSe$ 层中的应变分别为 0.0032 和 -0.0032。

对样品 B 而言,其超晶格总厚度小于它的临界厚度,超晶格将不再弛豫,而是保持 $ZnSe$ 缓冲层的晶格常数。此时,在(100)平面内, $ZnSe$ 阵层中不受应变, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 垒层则受到压应变,即:

$$\epsilon_{\perp}^i = (a^{ZnSe} - a^i)/a^i \quad (4)$$

式中 i 表示 $ZnSe$ 或 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 层。计算可得该超晶格中 $ZnSe$ 层 $ZnMnSe$ 中的应变分别为 0 和 0.0052。

3.2 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格的喇曼散射

由于超晶格中各层的应变不同,反映在喇曼谱中其峰位也会随之改变。图 3 是样品 A 的喇曼谱。可以看出,除了在 291cm^{-1} 处的 GaAs 衬底的 LO 声子峰以外,在 250cm^{-1} (LO_w), 251.5cm^{-1} (LO_B) 和 255cm^{-1} (LO_b)

处分别存在来自 $ZnSe$ 阵层, $ZnSe$ 缓冲层和 $Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 垒层的 LO 声子峰。此外,在 206cm^{-1} 和 268cm^{-1} 处分别存在 $ZnSe$ 和 GaAs 和 TO 声子峰。其中, $ZnSe$ 缓冲层的 LO_B 声子频率和 $ZnSe$ 体材料的 LO 声子频率相同,而 $ZnSe$ 阵层的 LO_w 相对于 $ZnSe$ 体材料向低频方向有 1.5cm^{-1} 的移动,相反 $Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 垒层的 LO_b 则相对于其 $Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 体材料的 LO (253cm^{-1}) 向高频方向有 2cm^{-1} 的峰位移动。分析认为,超晶格中各层材料的晶格失配导致的应变是

其喇曼峰位移动的主要原因。如上所述,对样品 A, $ZnSe$ 层和 $Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 层均有应变产生。在(100) $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格中,在背散射方式测试下,由于应变导致的 LO 峰位移动可以由下式得到^[10]

$$\begin{aligned} \delta\omega_{LO} &= \Delta\Omega_H + 2/3\Delta\Omega \\ \Delta\Omega_H &= -2\gamma\omega_{LO}(c_{11} - c_{12})/c_{11}\epsilon_{\perp}^i \\ \Delta\Omega &= -(p - q)/(2\omega_{LO})^2\omega_{LO}(c_{11} + 2c_{12})/c_{11}\epsilon_{\perp}^i \end{aligned} \quad (5)$$

式中 ϵ_{\perp}^i 是超晶格中各层的应变; ω_{LO} 是无应变时体材料的 LO 峰的频率; γ 是 Gruneisen 常数; p, q 是畸变常数; c_{11}, c_{12} 是弹性常数, $ZnSe$ 和 $ZnMnSe$ 材料,计算中用到的常数列于表 2 中。用(5)式,可以得到 $ZnSe$ 和 $Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 层的 LO 的峰位移动分别为 -1.2cm^{-1} 和 2.2cm^{-1} 。可以看出,和实验值符合较好。

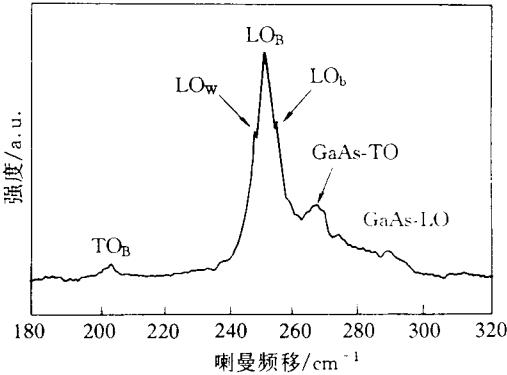


图 3 样品 A 的喇曼散射谱

表 2 计算中用到的 ZnSe 和 $Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 的参数材料

材料	$\omega_{LO}/\text{cm}^{-1}$	$c_{11}/(10^6 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})$	$c_{12}/(10^6 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})$	γ	$(p-q)/(2\omega_{LO})^2$
ZnSe	251.5	0.826	0.498	0.79	0.420
$Zn_{0.86}Mn_{0.14}Se$	252	0.826	0.498	0.88	0.992
$Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$	253	0.826	0.498	1.06	0.988

对样品 B, 由于超晶格中的应变分布和 A 不同, 其喇曼光谱和 A 也有所不同. 图 4 是样品 B 的喇曼光谱图. 由图 4 可以看出, 除了在 290cm^{-1} 和 268cm^{-1} 处的 GaAs 衬底的 LO 和 TO 声子峰以外, 在 251.5cm^{-1} 和 206cm^{-1} 处存在来自 ZnSe 的 LO 和 TO 声子峰, 并未观察峰位移动. 此外, 也未观察到和 $Zn_{0.86}Mn_{0.14}Se$ 有关的声子峰. 利用(5)式可以计算超晶格中由于应变引起的 LO 峰位移动. 对 $Zn_{0.86}Mn_{0.14}Se$ 材料而言, 其峰位移动为 $\delta\omega_{LO}=2.2\text{cm}^{-1}$. 因此, 应当在 254.2cm^{-1} 处观察到与 $Zn_{0.86}Mn_{0.14}Se$ 相关的光学声子峰. 但本实验却未观察到该峰的存在. 而且对其它超晶格厚度低于其临界厚度的超晶格也做了测试, 其结果和样品 B 相似, 均为观察到与 ZnMnSe 材料相关的光学声子峰. 其原因可作以下分析, 一方面可能由于 ZnSe 的 LO 峰较强而覆盖了 $Zn_{0.86}Mn_{0.14}Se$ 的 LO 峰; 另一方面可能这种超晶格以 ZnSe 材料的声子频率振动.

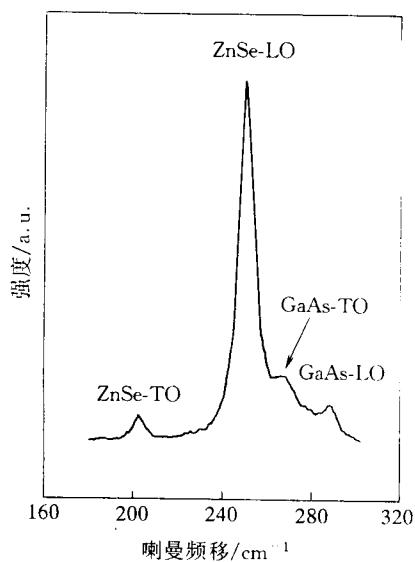


图 4 样品 B 的喇曼散射谱

用分子束外延法在 GaAs(100)衬底上生长了高质量的 $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe$ 超晶格 ($x=0.16, x=0.14$). 用 X 射线衍射和喇曼光谱研究了其结构、应变分布和光散射性能. 其中对于超晶格总厚度大于其临界厚度的超晶格结构, 超晶格将完全弛豫至一个新的平衡晶格常数, 从而导致其阱层和垒层分别受到拉应变和压应变, 进而在喇曼光谱中, 阵层和垒层的 LO 声子峰分别向低频和高频方向移动. 此外, 对于其超晶格总厚度小于临界厚度的超晶格, 其晶格不再弛豫, 而是保持缓冲层 ZnSe 的晶格常数, 阵层 ZnSe 不应变, 而垒层 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 受到压应变, 在其喇曼光谱中, 仅观察到 ZnSe 材料的光学声子峰. 理论上分析计算了由这种应变引起的 LO 声子频率的移动, 与实验观测值相符.

参 考 文 献

- [1] D. U. Bartholomew, J. K. Furdyna and A. K. Ramdas, Phys. Rev., 1986, **B34**: 6943.
- [2] L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, T. C. Bonsett et al., Appl. Phys. Lett., 1985, **47**: 169.
- [3] R. B. Bylsma, J. Kossut, W. M. Becker et al., J. Appl. Phys., 1987, **61**: 3011.

- [4] Q. Fu *et al.*, Phys. Rev., 1988, **B37**: 879.
- [5] J. Petruzzello, B. L. Greenberg, D. C. Cammack *et al.*, J. Appl. Phys., 1988, **63**: 2299.
- [6] R. People and J. C. Bean, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**: 327.
- [7] R. H. M. Van de Leur, A. J. G. Schellingerhout, F. Tuinstra *et al.*, J. Appl. Phys., 1988, **64**: 3043.
- [8] V. S. Speriosu and T. Vreeland, J. Appl. Phys., 1984, **56**: 1591.
- [9] A. K. Arora, E. K. Suh, U. Debska *et al.*, Phys. Rev., 1988, **B37**: 2927.
- [10] E.-K. Suh, D. U. Bartholomew, A. K. Ramdas *et al.*, Phys. Rev., 1987, **B36**: 4316.

Molecular Beam Epitaxy and Characterization of Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe Superlattices on (100) GaAs Substrates

Jin Caixia, Ling Zhen, Wang Donghong, Yu Gencai,
Wang Jie, Huang Daming and Hou Xiaoyuan

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Shen Xiaoliang and Yao Wenhua

(Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 2 August 1996, revised manuscript received 6 December 1996

Abstract High quality Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe strained-layer superlattices are grown by molecular beam epitaxy on GaAs(100) substrates and characterized by X-ray diffraction and Raman scattering. For the case of a Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe superlattice with a larger thickness than a critical thickness, we show that it can be treated as free-standing with ZnSe under biaxial tension and Zn_{1-x}Mn_xSe under biaxial compression, while the frequency shifts of LO phonons are observed both in ZnSe well layer and Zn_{1-x}Mn_xSe barrier layer. For the case where the total thickness of a Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe superlattice is well below the critical thickness, the structure grows pseudomorphically to the buffer layer. In this case, the ZnSe well layers are not strained and Zn_{1-x}Mn_xSe is under biaxial compressive strain. No shift of Raman frequency is observed in Raman spectrum. the frequency shifts of LO phonons due to the lattice mismatch between the continuent layers are calculated, showing a good agreement with that of theoretical calculations.

PACC: 7280E, 7865