

CdTe-ZnTe 超晶格及其改进型结构 一级声子喇曼散射分析

劳浦东¹⁾ 姚文华²⁾ 李杰³⁾ 袁诗鑫³⁾

1)复旦大学物理系, 上海 200433

2)复旦大学测试中心, 上海 200433

3)中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083

(1992年2月1日收到; 1992年9月8日收到修改稿)

本文通过对常规结构 CdTe-ZnTe 超晶格和新型结构 $[(\text{CdTe})_2-(\text{ZnTe})_1] \times 9 - (\text{CdTe})_{60}$ 复合超晶格一级声子喇曼峰位置和线型实验上和理论上的综合比较分析, 证明新型结构因减小了晶格失配而使超过临界厚度的 ZnTe 层结构完整性得到很大改善。分析中首次强调指出一级纵光学声子峰线型对该类超晶格结构分析的重要性。

PACC: 7830, 6865, 7865

一、引言

由直接型宽带隙 I-VI 族半导体化合物材料组成的多层结构近年来越来越受到广泛重视, 因为它们的电子能隙在可见光和近红外短波长区域, 具有高的发光效率。其中的 CdTe-ZnTe 体系不仅是 1.6—2.2 eV 范围内一种有前途的光电子材料, 而且可作为 GaAs 衬底与重要红外材料 HgCdTe 或 HgZnTe 异质结构之间的缓冲层, 利用应变超晶格对位错的阻挡作用来大量减少异质外延层中的位错, 提高外延层质量。

但是, CdTe 与 ZnTe 之间存在大的晶格失配。一般说来, 失配大的二种材料所组成的多层结构会出现大量位错。避免位错出现的重要途径是把每一层的厚度控制在一个临界值以内, 使晶格失配完全由应变来调节。另外, 还应考虑多层结构作为一个整体与衬底间的晶格失配, 引入适当的缓冲层可对此进行调整。近期研究表明, CdTe(ZnTe) 长在 ZnTe(CdTe) 上的临界厚度只有大约 5 个原子单层^[1], 这极大地限制了多层结构总厚度的设计。最近李杰等人^[2]报道了用 $(\text{CdTe})_m - (\text{ZnTe})_n$ ($m, n < 5$) 短周期超晶格代替 CdTe-ZnTe 多层结构中的 CdTe 层, 形成 $[(\text{CdTe})_m - (\text{ZnTe})_n] \times s - (\text{ZnTe})_e$ 复合超晶格结构(其中 m, n 和 e 均为表示薄层厚度的单原子层数目, s 是周期数)。本文内容将包括二个方面: 第一, 首次报道 CdTe-ZnTe 超晶格一级纵光学(LO)声子峰的线型, 并从一级 LO 声子峰位置和线型的综合分析来研究这类超晶格的应力; 第二, 通过对常规结构 $(\text{CdTe})_{3.5} -$

• 国家自然科学基金资助项目。

$(\text{ZnTe})_{15.5}$ 超晶格和新型结构 $[(\text{CdTe})_2-(\text{ZnTe})_1] \times 9-(\text{ZnTe})_{60}$ 复合超晶格一级 LO 声子峰位置和线型的综合定量比较,证明这种新型结构由于减小了晶格失配而使超过临界厚度的 ZnTe 层结构完整性大为改善。

二、样品和实验

本文使用的二块样品其多层结构部份分别是

样品 A: $\{[(\text{CdTe})_2-(\text{ZnTe})_1] \times 9-(\text{ZnTe})_{60}\} \times 10$

样品 B: $[(\text{CdTe})_{3.5}-(\text{ZnTe})_{15.5}] \times 60$

并分别用原子层外延^[2](A)和分子束外延(B)方法生长。在生长多层结构之前,二块样品都分别用分子束外延法先在 GaAs(001)衬底上生长厚度约 $1\mu\text{m}$ ZnTe 作为缓冲层。多层结构上面都覆盖有厚度 100 \AA ZnTe 作为保护层。样品 A 是复合超晶格新型结构而样品 B 是常规超晶格结构。

喇曼测量用 SPEX 1403 喇曼谱仪在室温和背散射配置进行,激发光为氩离子激光 5145 \AA 线,照在样品上的激光功率 50mW ,单色仪狭缝宽度 $200\mu\text{m}$,对应光谱带通 2.4cm^{-1} 。

三、结果和讨论

测量中使用的激发光能量(2.41eV)接近 ZnTe 室温带隙(2.28eV),故测得的喇曼谱图中出现 ZnTe LO 声子强峰(近共振)而 CdTe LO 声子峰很弱^[3,4]。二块样品的 CdTe 层厚度均小于临界值,故二种不同结构对应力的效应主要应该表现在 ZnTe 声子上。基于这些考虑并为下面的讨论清楚起见,图 1 只给出了扩展的 ZnTe LO 声子峰,其中谱峰 a 和 b 分别对应样品 A 和 B。

先讨论常规结构样品 B。图 1(b)表明样品 B ZnTe LO 声子峰位置在 204.0cm^{-1} ,比未受应力的体材料 ZnTe 的值(209cm^{-1} ^[5])下移 5cm^{-1} ,表示这个 204cm^{-1} 峰不来自厚度 $1\mu\text{m}$ 的缓冲层 ZnTe,而应来自 ZnTe 薄层。样品 B 超晶格结构内厚度 47 \AA 的 $(\text{ZnTe})_{15.5}$ 薄层共有 60 个周期,而超晶格结构上面覆盖层总厚度只有 100 \AA ,故我们假定对 204cm^{-1} 峰的贡献实质上来自超晶格多层结构。多层

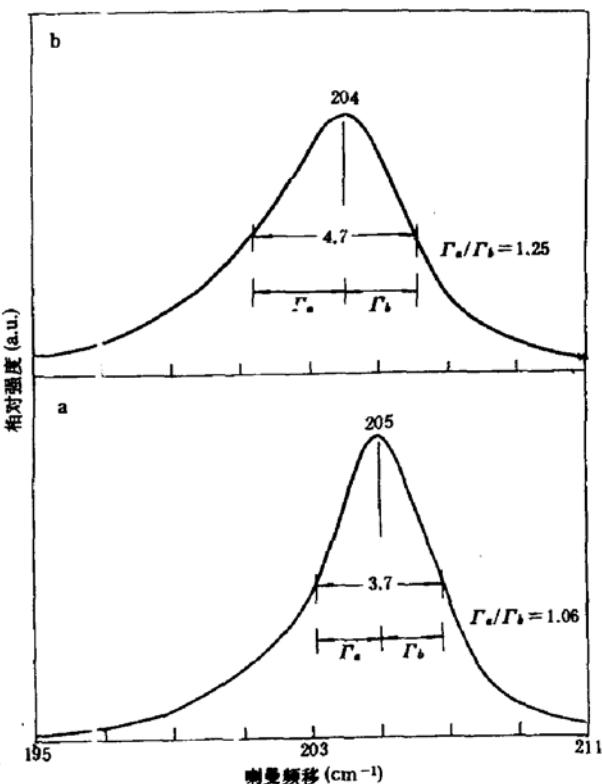


图 1 样品 A(谱峰 a)和样品 B(b) ZnTe LO 声子峰轮廓

结构中 LO 声子频率的理论计算一般应用时计及厚度限制效应和应力效应,但对于这里的样品 B,由于 ZnTe 层较厚(47 Å),按照我们以前的分析^[4],ZnTe 层 LO 声子因限制效应而产生的频率下移小于 0.3cm^{-1} ,故这里略去不计。因受到应力,ZnTe 层 LO 声子频率将从未受应力时的值 $\omega_0^{\text{LO}}=209\text{cm}^{-1}$ 变到 Ω_{LO} ^[6,7],

$$\Omega_{\text{LO}} = \omega_0^{\text{LO}} + 2\Delta\Omega_H - \frac{2}{3}\Delta\Omega, \quad (1)$$

$$\Delta\Omega_H = \frac{p+2q}{6(\omega_0^{\text{LO}})^2}(S_{11} + 2S_{12})X\omega_0^{\text{LO}}, \quad (2)$$

$$\Delta\Omega = \frac{p-q}{2(\omega_0^{\text{LO}})^2}(S_{11} - S_{12})X\omega_0^{\text{LO}}. \quad (3)$$

(2)式和(3)式 X 前的系数都是表征材料性质的物理量,X 是 ZnTe 层受到的应力强度。假定 ZnTe 层和 CdTe 层都没有应力释放,则应变超晶格平行于界面的晶格常数 a_{\parallel} 以及 CdTe 层和 ZnTe 层的应力强度 X_i ($i=1, \text{ZnTe}; i=2, \text{CdTe}$) 分别由下面一组公式给出^[8]

$$a_{\parallel} = a_1 \left(1 + \frac{fG_2d_2}{G_1d_1 + G_2d_2} \right), \quad (4)$$

$$X_i = \frac{a_{\parallel} - a_i}{a_i} \left(\frac{1}{S_{11} + S_{12}} \right)_i, \quad i = 1, 2 \quad (5)$$

其中

$$f = \frac{a_2 - a_1}{a_1} \quad (6)$$

是 ZnTe 与 CdTe 之间的晶格失配, a_1 和 a_2 分别是 ZnTe 和 CdTe 的晶格常数,

$$G_i = \left[\frac{5}{4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44}} \right]_i, \quad i = 1, 2 \quad (7)$$

是二种材料的切变模量, d_1 和 d_2 是超晶格结构中 ZnTe 层和 CdTe 层的厚度。把表 1 所列二种材料的晶格常数 a_i 和弹性顺从常数(S_{cm}),($i=1, 2$)诸值代入(6)式和(7)式得到 $f_B=0.062$, $G_1(\text{ZnTe})=2.2\times 10^{10}$ 牛顿/米² 和 $G_2(\text{CdTe})=1.3\times 10^{10}$ 牛顿/米²,再由样品 B 的 d_1 和 d_2 值由(4)式得到 $(a_{\parallel})_B=6.149$ 埃。计算应力引起的频移值 $\Omega_{\text{LO}}-\omega_0^{\text{LO}}$ 所需的 X 值可由(5)式得到,再取 $(p+2q)/6(\omega_0^{\text{LO}})^2=-1.2$ 和 $(p-q)/2(\omega_0^{\text{LO}})^2=0.6$ ^[3],则由(1)–(3)式可算出 ZnTe 层应力引起的频移值 $(\Omega_{\text{LO}}-\omega_0^{\text{LO}})_B=-3.0\text{cm}^{-1}$ 。为了区别二块样品,有些量加了下脚标 B。

表 1 材料物理参数^[4]

材料	编号 (i)	晶格常数 (Å)	S_{11}	S_{12}	S_{44}
ZnTe	1	6.103	2.40	-0.873	3.21
CdTe	2	6.481	4.25	-1.73	5.0

现在分析上述计算结果。实验上测得的样品 B ZnTe 层 LO 声子频率下移值(-5cm^{-1})与没有应力释放假定下算得的应力引起声子频率下移值(-3cm^{-1})相比,多下移 2cm^{-1} 。类似情况在 Menendez 等人^[3]的论文中已经提到过,他们对 $(\text{CdTe})_6-(\text{ZnTe})_9$ 超晶格样品给出的这个差值为 7cm^{-1} 。这里我们有必要指出,他们用公式 $a_{\parallel}=(a_1d_1+$

$a_2 d_2)/(d_1 + d_2)$ 来计算超晶格平行于界面的晶格常数是不妥的, 因为如上面已给出, CdTe 和 ZnTe 的 G 值几乎相差一倍, 因而应该用本文的(4)式计算 a_{\parallel} , 这样做, 上述差值就从 7cm^{-1} 变成 4cm^{-1} . 我们认为, 本文中和引文[3]中声子频率下移实验值与计算值之间之所以都出现差异, 是因为所用样品超晶格结构中的 ZnTe 层厚度都超过了临界值, 这样, ZnTe 层中必然会出现失配来释放应力, 层的晶格结构不可能是完整的, 从而导致 ZnTe 层 LO 声子频率下移, 并且伴随 LO 声子峰变宽和出现不对称^[9,10]. 实验上观察到的 ZnTe LO 声子频率位置是应力和位错诸效应总的结果, 而 LO 声子峰的线型则为这种解释提供了依据. 未受应力的 ZnTe 体材料 LO 声子线宽是 1.5cm^{-1} ^[5]. 如果 ZnTe 层只受到应力而晶格保持完整, 则它的声子峰线宽应该和体材料的值相同^[11]. 对于 15.5 单原子层的厚度, 界面互扩散、界面展宽和厚度控制不精确等因素对声子线宽的影响不会重要, 接近共振的实验条件也不会影响线宽^[7]. 但实际情况是, 图 1b 给出样品 B ZnTe 层 LO 声子线宽为 4.7cm^{-1} , 扣除仪器影响^[12], ZnTe 层 LO 声子本征线宽为 4.0cm^{-1} , 比未受应力的体材料 ZnTe LO 声子线宽(1.5cm^{-1})大得多, 而且谱峰呈现明显的不对称, 不对称度(左半部线宽与右半部线宽的比值)为 1.25. 尽管超晶格中层状材料的声子线宽不能具体材料作简单的直接比较^[13], 但对于这里的 $(\text{ZnTe})_{15.5}$ 层, 其 LO 声子为此大的展宽和不对称度, 清楚表明该 ZnTe 层状结构存在较大的不完整性. 这个结论与引文[1]中关于临界厚度的论述是一致的. 本文对 CdTe-ZnTe 超晶格 LO 声子线型的测量和讨论尚属首次报道.

现在讨论新型结构样品 A. 图 1(a)给出样品 A ZnTe LO 声子峰位置在 205.0cm^{-1} , 比体材料的值下移 4cm^{-1} . 考虑到样品 A 中 $(\text{ZnTe})_{60}$ 层的厚度大约是短周期超晶格 $[(\text{CdTe})_2-(\text{ZnTe})_1] \times 9$ 中 $(\text{ZnTe})_1$ 部份总厚度的 7 倍, 而 10 个周期 $(\text{ZnTe})_{60}$ 层的总厚度又是超晶格结构上面覆盖层 100 埃厚度的大约 18 倍, 故我们把这个 205cm^{-1} 峰归之于 $(\text{ZnTe})_{60}$ 层. 为了计算这个 $(\text{ZnTe})_{60}$ 层的 LO 声子频率, 我们把短周期超晶格 $[(\text{CdTe})_2-(\text{ZnTe})_1] \times 9$ 看成一个整体, 它与 $(\text{ZnTe})_{60}$ 层再构成复合超晶格. 对于这个短周期超晶格, 它的整体厚度 $d_{\text{短}} = 9(0.5a_1 + a_2)$, 对它的 G 值, $G_{\text{短}}$, 我们取 $G_{\text{短}} = (G_1 + 2G_2)/3 = 1.6 \times 10^{10}\text{牛顿}/\text{米}^2$, 至于它的平行于界面的晶格常数 $(a_{\parallel})_{\text{短}}$, 由于其中的 ZnTe 层和 CdTe 层的厚度都小于临界值, 故可用(4)式严格算出, 得到 $(a_{\parallel})_{\text{短}} = 6.308$ 埃. 把(6)式中的 a_2 用 $(a_{\parallel})_{\text{短}}$ 的值代入, 就可算出短周期超晶格作为一个整体与 $(\text{ZnTe})_{60}$ 层之间的晶格失配 f_A $= 0.034$, 再把(4)式中的 d_2 和 G_2 分别用 $d_{\text{短}}$ 和 $G_{\text{短}}$ 的值代入, 就可算出复合超晶格平行于界面的晶格常数 $(a_{\parallel})_A$, 然后代入(5)式得到 $(\text{ZnTe})_{60}$ 层的应力强度, 最后代入(1)–(3)式可算出 $(\text{ZnTe})_{60}$ 层中 LO 声子频率下移值 $(\Omega_{\text{LO}} - \omega_0^{\text{LO}})_A = -3.3\text{cm}^{-1}$. 乍看起来, 样品 A 中 $[(\text{CdTe})_2-(\text{ZnTe})_1] \times 9$ 层与 $(\text{ZnTe})_{60}$ 层之间的晶格失配 f_A (0.034) 比样品 B 中 $(\text{CdTe})_{3.5}$ 层与 $(\text{ZnTe})_{15.5}$ 层之间的晶格失配 f_B (0.062) 降低近一倍, 但样品 A 中 $(\text{ZnTe})_{60}$ 层的 LO 声子频率理论下移值 $(\Omega_{\text{LO}} - \omega_0^{\text{LO}})_A (-3.3\text{cm}^{-1})$ 却与样品 B 中的对应值 $(\Omega_{\text{LO}} - \omega_0^{\text{LO}})_B (-3.0\text{cm}^{-1})$ 十分接近. 其实这并不奇怪, 因为, 正如 Jackson 等人^[14] 和我们以前的工作^[4] 已经证明了的, ZnTe 层 LO 声子应力频移值还与 CdTe 层与 ZnTe 层相对厚度比 $d(\text{CdTe 层})/d(\text{ZnTe 层})$ 有关, 随着这个比值的增大, ZnTe 层 LO 声子频率下移值将会显著增加. 现在, 样品 A 的这个比值 $d_{\text{短}}/d(\text{ZnTe})_{60} = 0.45$, 比样品 B 的对应比值 d

$(CdTe)_{3.5}/d(ZnTe)_{15.5}(0.22)$ 大出一倍, 正是由于失配的减小才使样品 A 中 ZnTe 层 LO 声子频率下移理论值十分接近样品 B. 这里特别有意义的是, 样品 A 中 ZnTe 层 LO 声子频率下移实验值 (-4.0cm^{-1}) 与无应力释放假定下的理论值 (-3.3cm^{-1}) 之差 (0.7cm^{-1}) 要比样品 B 对应的差值 (2cm^{-1}) 小得多, 表明样品 A 中 $(ZnTe)_{60}$ 层虽仍有应力释放, 但与样品 B 相比这种释放已明显缓解, 即样品 A $(ZnTe)_{60}$ 层中的失配位错应明显减少. 谱峰 1a 的线型对这种解释提供了有力的证据. 从图 1a 得到样品 A ZnTe 层 LO 声子(扣除仪器影响后的)宽度和不对称度分别为 2.8cm^{-1} 和 1.06, 比样品 B 的对应值 4.0cm^{-1} 和 1.25 都有明显的改善. 顺便指出, 这里用一级 LO 声子喇曼峰分析得到的结论与引文[2] 对同类结构样品用 X-射线衍射和光致发光得到的结论是吻合的.

四、结 论

从 ZnTe LO 声子一级喇曼峰位置和线型的定量分析, 证明了用每层厚度都小于临界厚度的短周期超晶格代替 CdTe-ZnTe 超晶格中的 CdTe 层而形成的复合超晶格 $[(CdTe)_2-(ZnTe)_1] \times 9-(ZnTe)_{60}$, 由于减小了晶格失配, 使 $(ZnTe)_{60}$ 层结构的完整性明显提高.

参 考 文 献

- [1] J. Cibert, Y. Gobil, L. S. Dang, S. Tatarenko, G. Feuillet, P. H. Jouneau, and K. Saminadayar *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 292(1990).
- [2] J. Li, L. He, W. Shan, X. Y. Cheng and S. X. Yuan, *J. Crystal Growth*, **111**, 736(1991).
- [3] J. Menendez, A. Pinczuk, J. P. Valladares, R. D. Feldman, and R. F. Austin, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1101 (1987).
- [4] 张晓峰, 劳浦东, 姚文华, 李杰, 袁诗鑫, 红外与毫米波学报, **10**, 169(1991).
- [5] D. J. Olego, P. M. Raccah, and J. P. Faurie, *Phys. Rev.*, **B33**, 3819(1986).
- [6] F. Cerderia, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, and M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B5**, 580(1972).
- [7] B. Jusserand, P. Voisin, M. Voos, L. L. Chang, E. E. Mendez, and L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 678 (1985).
- [8] L. H. Shon, K. Inoue, K. Murase, H. Fujiyasu, and Y. Yamazaki, *Solid State Commun.*, **62**, 621(1987).
- [9] Y. Huang, P. Y. Yu, M.-N. Charasse, Y. Lo, and S. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 192(1987).
- [10] P. D. Lao, W. C. Tang, K. C. Rajkumar, A. Madhukar, J. K. Liu, and F. J. Grunthaner, *J. Appl. Phys.*, **67**, 6445(1990).
- [11] S. S. Mitra, O. Brafman, W. B. Daniels, and R. K. Crawford, *Phys. Rev.*, **186**, 942(1970).
- [12] P. D. Lao, W. C. Tang, A. Madhukar, and P. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 1676(1989).
- [13] C. Y. Wu, P. D. Lao, and S. C. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1491(1991).
- [14] M. K. Jackson, R. H. Miles, T. C. McGill, and J. P. Faurie, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 786(1989).

Structure Study of CdTe-ZnTe Superlattice and Its Improved Version by First Order Phonon Raman Scattering

Lao Pudong¹⁾, Yao Wenhua²⁾, Li Jie³⁾ and Yuan Shixin³⁾

1) Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China

2) Center of Analysis and Measurements, Fudan University, Shanghai 200433, China

3) Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083, China

(Received 1 February 1992; revised manuscript received 8 September 1992)

Abstract

A combined study on first order phonon Raman peak position and lineshape of CdTe-ZnTe superlattice and its improved version is reported. Emphasis is placed on significance of the lineshape of longitudinal optical phonon Raman peak in analysing the superlattice structure for the first time. Based on a comprehensive comparison of both peak position and lineshape between normal $(\text{CdTe})_{3.5}-(\text{ZnTe})_{15.5}$ superlattice and novel $[(\text{CdTe})_2-(\text{ZnTe})_1] \times 9-(\text{ZnTe})_{60}$ complex superlattice, it is proved that the structure of $(\text{ZnTe})_{60}$ layer with thickness exceeding critical value in the novel structure is of substantial perfection due to decrease of lattice mismatch between superlattice layers.

PACC: 7830, 6865, 7865