

# ZnSe-ZnTe 应变层超晶格的 Raman 光谱研究

崔 捷 王海龙 千福熹

(半导体超晶格国家重点实验室,北京,100083 中国科学院上海光学精密机械研究所,上海,201800)

韩和相 李国华 汪兆平

(半导体超晶格国家重点实验室,中国科学院半导体研究所,北京,100083)

1990年11月9日收到,1991年7月24日修改定稿

本文报道室温下的 II-VI 族宽禁带半导体化合物 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格的 Raman 光谱,得到纵光学声子频移和超晶格结构参数的关系。当超晶格每层厚度大于 40 Å 时,纵光学声子模频移随层厚变化不明显,基本稳定在一定值;当层厚小于 40 Å 时,纵光学声子模频率随层厚减小而相对其体材料值的变化越来越大,并且应力效应引起的频移比限制效应引起的红移要大得多。ZnSe 纵光学声子模频率随层厚减小向低波数移动,ZnTe 纵光学声子模频率向高波数移动。从 Raman 光谱估计这种应变层超晶格的临界厚度约为 40 Å。

PACC: 6865, 6320, 7830, 7280E

## 一、引言

II-VI 族宽禁带化合物 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格是制做可见光波段光电器件的极有潜力的半导体材料,人们正致力于制做基于这种超晶格结构的发光二极管和可见光半导体激光器。尽管 ZnSe 和 ZnTe 晶格失配高达 7.3 %,但高质量的 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格已由多种方法制成了<sup>[1]</sup>。光荧光研究表明这种超晶格属于 II 型,电子和空穴分离在两个材料层中。目前其发光机制尚不十分清楚。有人计算表明,由于巨大的晶格失配,应力对能带台阶的影响很大,应变效应使超晶格带边移动可达 100—200 meV,甚至更大<sup>[2]</sup>。同时研究表明当外延层厚度不超过一定值(临界厚度)时,晶格失配的两种材料仍可以生长出高质量的超晶格,晶格失配使每层聚集着大量的弹性应力而不是在界面处产生位错,这时即形成所谓的应变层超晶格。当外延层超过这一临界厚度时,弹性应力会弛豫,这时将会在界面处产生大量的位错,因此确定临界厚度对生长高质量的应变层超晶格及其对结构设计都是非常有意义的。可以说晶格失配半导体材料的生长,提供给人们更自由地设计半导体异质结和超晶格的光学特性及输运特性的可能性,但随之而来的应力和应变的问题也成为应变层材料的基本问题。对应变层超晶格来说,除了布里渊区折叠和量子限制效应以外,应变也是影响超晶格量子态和其它物理特性的一个重要因素。

用 Raman 光谱测量应变层超晶格中光学声子模,根据其频率随超晶格层厚的变化,

来研究聚集于每一层中的弹性应力。同时我们的工作表明 Raman 光谱也是一种方便的测量应变层超晶格外延层临界厚度的方法。S. Nakashima 等人研究了用热壁外延法 (HWE) 生长在 GaAs 衬底上的 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格的 Raman 光谱<sup>[3]</sup>, 指出其声子模移动主要和两种材料层厚的比率有关系而不是和层厚有关, 我们的测量结果表明这在两层都很薄(小于 10 Å 左右) 才成立, 当层厚大于 40 Å 时, 纵光学声子 (LO) 频率基本上不随层厚变化, 表明此时由晶格失配引起的弹性应变已被弛豫, 因此临界厚度是 40 Å, 超过这个厚度, 超晶格的光学特性会有很大的变化。

## 二、实 验

ZnSe-ZnTe 应变层超晶格用分子束外延方法生长在(001) InP 衬底上。当 ZnSe 和 ZnTe 外延层具有相同原子层数时, 它们生长成应变层超晶格后, 在与生长平面平行的方向上晶格常数  $a_{\parallel}$  与 InP 衬底晶格常数很接近, 可以不必生长缓冲层。生长超晶格过程中, 衬底温度基本稳定在 350°C, 生长速率一般是 0.2 μm/h。Zn、Te、Se 采用高纯度材料为源, 均不故意掺杂。在外延生长过程中, 衬底片子始终旋转着以得到均匀的外延层, 并随时采用反射高能电子衍射 (RHEED) 监测晶体质量, 对质量良好的晶体, 衍射斑构成有一定规律的点阵, 并能看到清晰的菊池线。我们知道 ZnSe-ZnTe 混晶中的声子振动呈现单一模, 因此可以用 Raman 散射或远红外反射谱<sup>[4]</sup>确认我们的样品是否具有良好的超晶格结构。用 X 射线衍射方法结合生长速率确定超晶格每层厚度和超晶格结构的总厚度。

Raman 光谱的测量是在室温下进行的, 采用 T800 型 Raman 光谱仪用 Ar 离子激光器的 4880 Å 线激发, 照射在样品上的激光功率大约 100 mW。采用柱面透镜以避免样品被加热<sup>[5]</sup>。Raman 散射采用背向散射配置, 入射光沿 [100] 方向, 取  $x = (1\bar{1}0)$ ,  $y = (110)$ ,  $z = (001)$ , 散射几何配置是  $z(x, x)\bar{z}$ 。

## 三、结 果 与 讨 论

图 1 是典型的 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格的 Raman 光谱。我们可以同时看到 ZnSe 的 LO 模和 ZnTe 的 LO 模, 它们均是最低级次的 LO 声子限制模。我们知道 ZnSeTe 混晶的 Raman 谱呈单模结构<sup>[6]</sup>, 因此通过 Raman 散射可以方便地确定样品是否是超晶格结构。每一个样品 ZnSe 层和 ZnTe 层厚度相等, 各个样品具有不同的周期。对一系列的样品测量结果表明超晶格每一层层厚在 40 Å 以上时, LO 模频率相对体材料的 LO 模频率移动不太大, 基本保持在一定值。对 ZnSe, 移动基本上是  $4-5 \text{ cm}^{-1}$ , 对 ZnTe, 移动约为  $2-3 \text{ cm}^{-1}$ (ZnSe、ZnTe 体材料的 LO 模频率分别是  $253 \text{ cm}^{-1}$  和  $206 \text{ cm}^{-1}$ )。ZnTe 的 LO 模相对体材料值向高波数方向移动(蓝移), 而 ZnSe 的 LO 模相对体材料值向低波数方向移动(红移)。这种移动在层厚小于 40 Å 时随着层厚变化较明显。当层厚减小时, 模的移动越来越大, 两个 LO 模越来越靠近。我们还测量了层厚大于 40 Å 时具有不同层厚比的样品的 Raman 谱, 这时层厚比的变化并未引起声子模频率的明显移动, 只

是引起 Raman 峰强度的变化,哪一层较厚时,相应的声子模强度也比较大,当两层厚度相等时,两个 LO 峰强度也大致相等。

对 ZnSe-ZnTe 这种具有较大晶格失配的超晶格,除了限制效应以外,应变是一个极主要的引起 Raman 峰移动的因素。我们计算了限制效应引起的 LO 模的移动,对 ZnSe 和 ZnTe 都产生 LO 模的红移。但由限制效应引起的红移比测量到的模的频移要小得多(见图 4)。因此我们说应变效应是引起 ZnTe 模蓝移和 ZnSe 模红移的主要因素。从我们的测量结果来看,在层厚很小时,声子模具有较大的移动,表明此时晶格失配引起的弹性应变是相当大的。

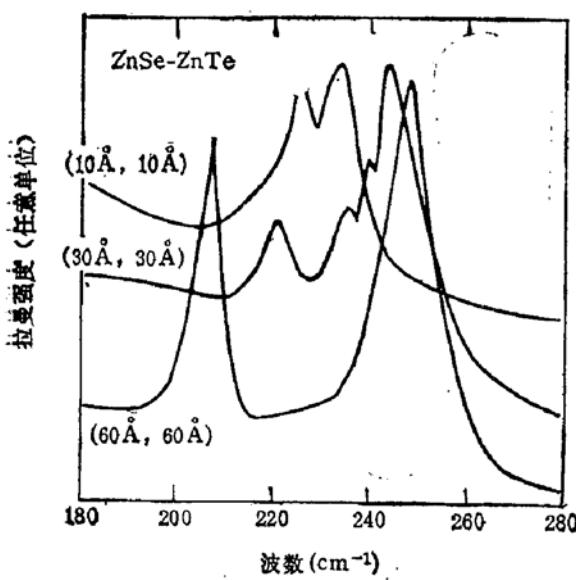


图 1 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格的 Raman 谱

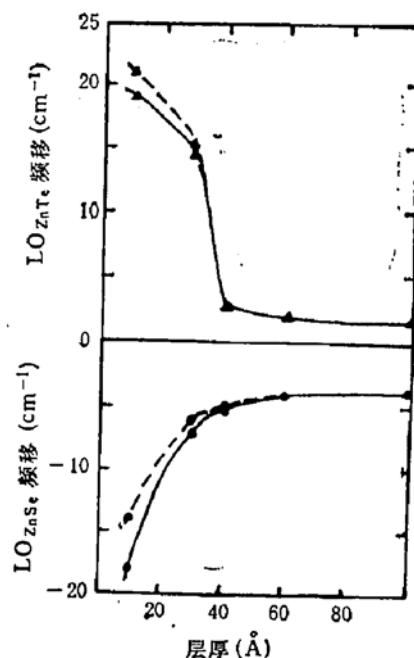


图 2 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格 LO 声子频移与层厚的关系

图 2 是 LO 声子频移与层厚的关系。纵坐标表示 LO 声子频率相对其体材料值的移动,横坐标表示超晶格每一层厚度。实线是实际测量值,虚线是除去限制效应引起的 LO 模红移后,由应力效应引起的 LO 模移动和层厚的关系。所用样品的结构参数如表 1 示。

表 1 实验中所用样品的结构参数,层厚用 Å 表示

样 品 号	$d_{\text{ZnSe}}$	$d_{\text{ZnTe}}$	周 期 数	衬 底
ZST-1	10	11	200	InP
ZST-2	27	29	100	InP
ZST-3	41	39	25	InP
ZST-4	59	63	25	InP
ZST-5	98	102	21	InP

可以看到,ZnTe 的 LO 模相对体材料值向高频方向移动,频移是正的(蓝移),ZnSe

的 LO 模向低频方向移动, 频移是负的(红移); 在层厚大于 40 Å 时频移基本固定在一定值, 而层厚小于 40 Å 时频移随层厚减小而增大, 并且变化比较迅速, 比层厚大于 40 Å 时的频移大得多。同时我们看到频移主要是由弹性应变效应引起的, 它比超晶格限制效应引起的频移要大得多。

ZnSe、ZnTe 体单晶都是闪锌矿结构, 晶格常数分别是 5.6676 Å、6.089 Å。因此由它们生长出超晶格时, 由于晶格失配, 在生长平面内 ZnTe 层将被压缩, 而 ZnSe 层被拉伸, 从而使每层产生弹性应变。这些弹性应变使各自的层受到弹性应力, 从而引起 LO 声子模的移动。F. Cerdeira<sup>⑦</sup> 等人已详细讨论了应变与 LO 声子频移的关系。按照四方畸变模型, 这两种闪锌矿材料匹配生长(共度生长)时, 晶格发生四方畸变。在垂直于生长平面的方向 [001] 方向上, ZnTe 层受到单轴拉伸应力。ZnSe 层受到单轴压缩应力; 而在生长平面 (001) 平面上, ZnSe 层受到双轴拉伸应力, ZnTe 层受到双轴压缩应力, 两者形成一个共同的晶格常数  $a_{\parallel}$ , 并且按此晶格常数生长, 而不是在外延层界面处产生位错和缺陷, 从而形成具有完整晶格的所谓的应变层超晶格 (SLS)。

对纵光学声子模而言, 频率和应变  $\epsilon$  的关系为:

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

$\omega_0$  是体材料声子频率, 我们将它做为不受应力时的声子频率。应力引起的频移即为后两项,  $\Delta\Omega_H$  是应力的流体静压分量引起的频移,  $\Delta\Omega$  是轴向应力引起的频移, 它们和应变成正比:

$$\Delta\Omega_H = \frac{p+2q}{6\omega_0^2} \left[ \frac{s_{11}+2s_{12}}{s_{11}+s_{12}} \right] \omega_0 \epsilon, \quad (2)$$

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

式中  $\frac{(p+2q)}{6\omega_0^2}$  和  $\frac{(p-q)}{2\omega_0^2}$  是形变势,  $s_{ij}$  是弹性系数分量。

对生长平面内的压缩应变, LO 声子模向高波数方向移动(蓝移); 拉伸应力使其向低波数方向移动(红移)。按照这一模型计算了 ZST-1 样品的频移, 对 ZnSe 和 ZnTe 的 LO 模, 分别是  $-13.53 \text{ cm}^{-1}$  和  $20.64 \text{ cm}^{-1}$  (公式中的形变势和弹性参数见文献 [8, 9]) 和测量得到的值符合得较好。这表明层厚在 10 Å 左右亦即 3 个原子层左右厚时, 生长是匹配(共度)的; 但这一模型不适用层厚大于 40 Å 的样品, 特别是层厚大于 40 Å 的时候, LO 模频移比按上述方法计算的值要小得多, 说明这时候巨大的弹性应变已通过在外延层界面处产生大量的位错和缺陷而弛豫, 外延生长是所谓的自由构造, 这是一种不匹配生长, 每一外延层的晶格并不发生很大的畸变, 在超晶格每个外延层的界面处晶格不是一一对应地延续, 而会存在大量线性位错、螺旋位错和其它形式的位错, 每一外延层基本按其体材料单晶的晶格生长, 这样两外延层受到的应力和应变是很小的。这样超晶格的晶格质量会下降, 应力的影响已不再是主要因素了, 根据 Raman 散射测量的结果, 我们估计 ZnSe-ZnTe 这种具有 7% 晶格失配的应变层超晶格的临界厚度大约是 40 Å, 超过这个临界厚度, 就不太可能形成应变层超晶格, 这时不仅结晶学意义上的超晶格质量变差, 光谱

特性也有很大变化, Raman 峰基本不随结构参数变化。

当层厚界于  $10\text{ \AA}$  和  $40\text{ \AA}$  之间时, 外延层晶格是梯形变化的, 在界面处以  $a_{\parallel}$ , 匹配生长, 离开界面处晶格常数逐渐恢复其体单晶材料的晶格常数, 每一外延层受到的应变是不均匀的。对 ZST-2 号样品, 我们假设 ZnTe 外延层一侧与 InP 衬底匹配, 另一侧与 ZnSe 匹配, 则计算的 Raman 频移为  $14\text{ cm}^{-1}$ ,  $-6\text{ cm}^{-1}$  与测量值  $15\text{ cm}^{-1}$ ,  $-6.5\text{ cm}^{-1}$  基本符合。必须指出的是, 这模型只是我们初步的推想, 我们认为外延层界面处以及远离界面处晶格的构造形式是比较复杂的, 必须通过许多结构观察来研究。图 3 给出了外延层界面处晶格的几种构造形式。

下面简述超晶格限制效应引起的 LO 声子模频率移动的计算。利用 B.Jusserand 等人方法<sup>[10]</sup>, 不考虑应力效应, 声子色散曲线有如下形式:

$$\pi q = \cos^{-1} \left[ 1 + \frac{\omega^2(q)}{B} (\omega^2(q) - \omega^2(0)) \right] \quad (4)$$

这里  $q$  以  $2\pi/a$  为单位, 式中  $\omega(0)$  是  $q =$

0 点的声子频率。用上式拟合 ZnSe、ZnTe 体材料的中子散射数据<sup>[11,12]</sup>, 可确定参数  $B$ 。对 ZnSe,  $\omega(0)$  和  $B$  值分别是:  $\omega(0) = 253\text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 4.5 \times 10^8\text{ cm}^{-4}$ ; 对 ZnTe,  $\omega(0) =$

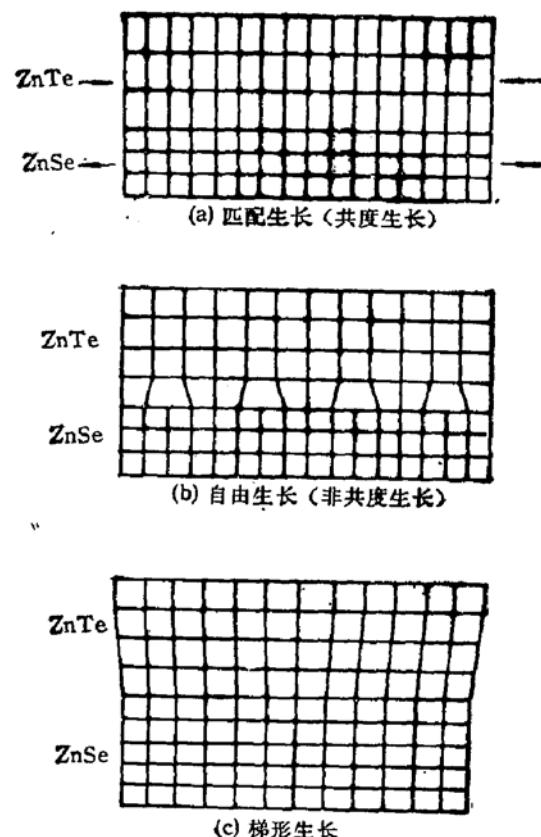


图 3 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格外延层晶格的构造形式

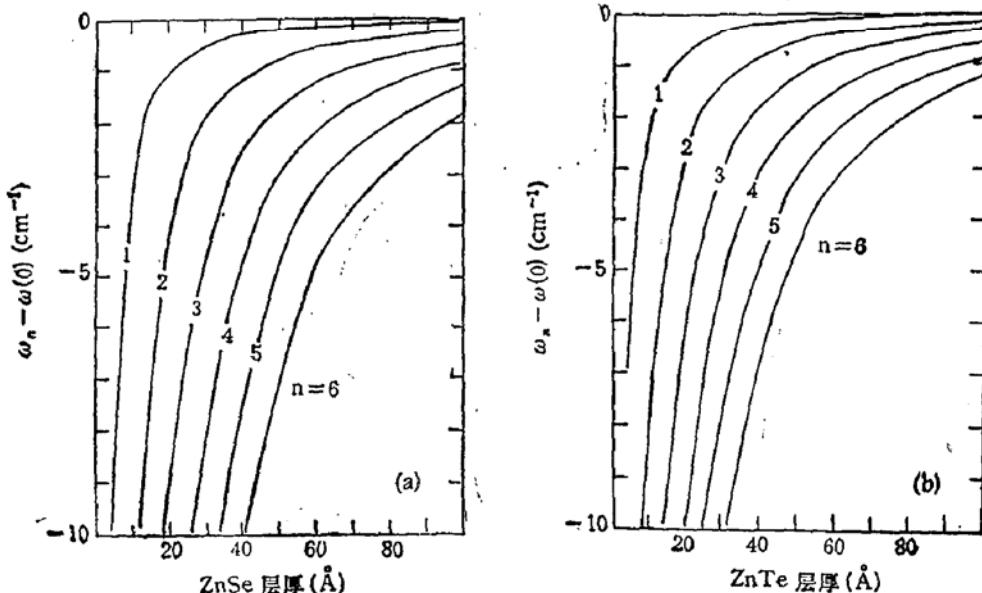


图 4 超晶格限制效应引起的 LO 声子模的红移

$206\text{cm}^{-1}$ ,  $B = 1.4 \times 10^8\text{cm}^{-4}$ , 它们均是室温 300K 的数据。

无应力情况下, 对超晶格可以用体材料的声子色散关系  $\omega(q)$  估计限制在第  $i$  层中的第  $n$  个光学模频率  $\omega_n$ , 它对应

$$q_n = \frac{n a_i}{2d_i + a_i} \left( \frac{2\pi}{a_i} \right) \quad (5)$$

这里  $a_i, d_i$  分别代表第  $i$  层的晶格常数与层厚<sup>[13]</sup>。

我们将(4)、(5)联合, 可以得出限制效应引起的 LO 声子模频率红移  $\omega_n - \omega(0)$  与层厚的关系。图 4 是 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格各个层中限制模频率随层厚的变化关系曲线。我们计算了  $n = 1$  到  $n = 6$  的 6 个 LO 声子限制模的频率移动随超晶格层厚变化情况。在层厚超过十个原子层左右厚度时, 限制效应引起的频移已经很小; 同时与测量得到的声子频移相比, 限制效应引起的 LO 模的红移要小得多, 特别是层厚较小时更是这样。比如对 ZST-1 号样品, 测量的模移动是  $-17.5\text{cm}^{-1}, 19\text{cm}^{-1}$ , 而限制效应引起的模的红移分别是  $-3.5\text{cm}^{-1}, -2.0\text{cm}^{-1}$ 。

#### 四、结 论

Raman 散射不仅是测量声子特性的方法, 也是测量结构特性的方法之一。我们用这种方法测量了 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格的 LO 声子限制模, 观察了声子模频率移动随超晶格结构参数的变化, 结合四方畸变模型, 估计这种具有 7% 晶格失配度的应变层超晶格的临界厚度大约是  $40\text{\AA}$ ; 同时, 测量结果表明应变效应是比限制效应更主要的引起 LO 声子模移动的因素。此外, 通过 Raman 散射测量我们认为晶格构造形式有三种: 匹配生长、自由生长和梯型生长。

**致谢:** 作者感谢沈爱东、陈云良同志的大力帮助以及徐梁、沈玉华同志的支持。

#### 参 考 文 献

- [1] M. Kobayashi, N. Mino, H. Katagiri, R. Kimura, M. Konagai, and K. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 296 (1986).
- [2] Y. Rajakarunanayake, R. H. Miles, G. Y. Wu, and T. C. McGill, *Phys. Rev. B*, **37**, 10212 (1988).
- [3] S. Nakashima and Y. Nakakura, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 236 (1986).
- [4] 崔捷, 陈云良, 王海龙, 干福熹, 光学学报, **10**, 798 (1990).
- [5] Z. P. Wang and D. S. Jiang, *Solid State Commun.*, **65**, 661 (1988).
- [6] S. Nakashima, T. Fukumoto and A. Mitsuishi, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 1508 (1971).
- [7] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, Fred H. Pollak, and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, **5**, 580 (1972).
- [8] O. Madelung, *Landolt-Börnstein Tables*, Vol. 11—176, Springer, Berlin, (1982).
- [9] J. Menendez, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1101 (1987).
- [10] B. Jusserand and D. Paquet, *Phys. Rev. B*, **30**, 6245 (1984).
- [11] B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy and K. Kunc, *Phys. Lett.*, **86A**, 376 (1971).
- [12] N. Vagelatos, D. Wche, and J. S. King, *The J. Chem. Phys.*, **60**, 3613 (1974).
- [13] B. Jusserand and D. Paquet, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1752 (1986).

## Study on Raman Spectra of ZnSe-ZnTe Strained Layer Superlattices

Cui Jie, Wang Hailong Gan Fuxi

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Beijing, China, 100083)

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica P. O. Box 800—216, Shanghai, China, 201800)

Han Hexiang, Li Guohua and Wang Zhaoping

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, China, 100083)

### Abstract

The Raman spectra of II-VI wide band gap compound ZnSe-ZnTe semiconductor strained-layer superlattices have been studied. The relationships between the Raman shifts of the longitudinal optical phonon modes and the superlattice structure parameters have been determined. When the layer thickness exceeds 40Å, the change of LO phonon mode frequency shifts with the layer thickness is unremarkable, whereas when the layer thickness is smaller than 40Å, the great shifts have been observed. We estimate that the critical thickness of ZnSe-ZnTe SLS is about 40Å; We have also found that the shifts induced by strain are much larger than the red shifts due to confinement.

**PACC:** 6865, 6320, 7830, 7280E