

分子束外延生长 CdTe/ZnTe 超晶格室温喇曼散射*

张晓峰¹⁾ 劳浦东²⁾

(复旦大学物理系, 上海, 200433)

姚文华

(复旦大学分析测试中心, 上海, 200433)

李杰 袁诗鑫

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

首次报道了室温和非共振条件下, 分子束外延(MBE)生长的 CdTe/ZnTe 超晶格的喇曼散射测量和分析. 观察到最低级次的 CdTe 和 ZnTe 纵光学声子限制模, 并用应力和限制效应精确计算了频移, 得到的 ZnTe 纵光学声子频移理论值与实验结果符合得较好. 特别指出, 当 CdTe 和 ZnTe 层厚小于 2 nm 时, 声子频移的限制效应不可忽略, 对所测样品的喇曼全谱作了分析.

关键词: 超晶格, 喇曼散射, LO 声子.

1 引言

近年来, 随着现代材料技术, 特别是分子束外延(MBE)和金属有机物化学汽相淀积(MOCVD)技术的完善, 超晶格和量子阱材料得到了很大发展. 在 III-V 族化合物超晶格材料和器件的基础上, 多种新型化合物超晶格材料也相继出现, 有一些已经获得了实用.

宽直接带隙 II-VI 族超晶格结构具有高发光效率等特点, 可用于制造高效光电子器件及短波光存储和光发射器等. 其中, CdTe/ZnTe 系统有着更广泛的应用前景, 例如能替代 CdZnTe 合金用以制造一种能带和晶格参数在可见光范围内可调的材料; 以及生长在 GaAs 衬底上可限制位错向上传播而用作 HgCdTe 和 HgZnTe 生长的缓冲层.

通过弹性应力调节两种体材料之间的大的晶格失配是构成 CdTe/ZnTe 系统的重要特点, 测量喇曼声子的频移可以获得样品的应力信息^[1]. Menendez 等用这种方法研究了低温共振条件下的 CdTe/ZnTe 超晶格的喇曼谱^[2], 观察到多级光学声子限制模的应力频移, 获得了相应的应力图像. Jackson 等人研究了低温和近共振条件下 MBE 生长的 CdTe/ZnTe

* 国家自然科学基金资助项目.

本文 1990 年 9 月 12 日收到, 修改稿 1991 年 1 月 16 日收到.

1) 现在通讯地址: 华东师范大学物理系, 上海, 200062.

2) 复旦大学物理系; 中国科学院红外物理国家实验室, 上海, 200083.

超晶格喇曼谱^[3], 只观察到最低级次的纵光学(LO)声子限制模, 忽略薄层限制效应的作用, 将应力频移的理论值与实验值作了比较. 本文首次报道在室温和非共振条件下, MBE 生长的 CdTe/ZnTe 超晶格的喇曼散射实验结果, 观察到 CdTe 和 ZnTe 的最低级次光学声子限制模, 同时计算了应力和限制效应引起的频移值, 并与实验观察值作了比较, 计算结果表明, 当 CdTe 和 ZnTe 厚度小于 2nm 时, 层厚对声子频移的限制效应不可忽略.

2 样品和实验

本实验中的 CdTe/ZnTe 超晶格样品用 FW-IV 型分子束外延设备生长^[4], 即: 在(100)晶向 GaAs 衬底上生长几 μm 厚的 ZnTe 缓冲层, 再用分子束外延交替生长 CdTe/ZnTe 多层结构, 生长周期为 N , 然后生长厚度不等的 ZnTe 表面复盖保护层. 实验所用两块样品的周期数 N , ZnTe 缓冲层厚度 D , CdTe 的厚度 d_2 及 ZnTe 的厚度 d_1 分别列于表 1.

表 1 样品生长参数

Table 1 Growth parameters of two samples

样品	$D(\mu\text{m})$	$d_2(\text{nm})$	$d_1(\text{nm})$	N
1#	1.0	1.3	3.4	60
2#	0.5	1.1	4.7	40

喇曼散射光谱用配有第三单色仪的美国 Spex 公司喇曼光谱仪测量, 在室温条件下采用背散射配置, 激发波长为氩离子激光器 514.5 nm 线, 激光输出功率为 500 mW, 狭缝宽度为 400 μm , 对应光谱分辨率为 4.8 cm^{-1} .

3 结果和讨论

图 1 和图 2 分别给出样品 1# 和 2# 的非共振室温喇曼谱. 图 1 中在 202.0、154.0 和 140.0 cm^{-1} 处出现明显的峰, 并在 184.5 和 130.5 cm^{-1} 处各有一个微弱结构. 图 2 对应峰的位置分别为 203.5、154.0、139.5、187.5 和 130.5 cm^{-1} . 已知室温下 ZnTe 和 CdTe 体材料的 LO 声子峰频率分别为 208 和 170 cm^{-1} ^[5], 从图 1 和 2 可知: 相对各自体材料的 LO 声子峰频率, 样品 1# 和 2# 的 ZnTe 和 CdTe LO 声子峰有不同程度的频移 $\Delta\omega'$. 1# 样品 $\Delta\omega'_{\text{ZnTe}} = -6.0 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\omega'_{\text{CdTe}} = 14.5 \text{ cm}^{-1}$; 2# 样品 $\Delta\omega'_{\text{ZnTe}} = -4.5 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\omega'_{\text{CdTe}} = 17.5 \text{ cm}^{-1}$.

先讨论两张图谱中最强的峰. 应力超晶格中的声子频率受到应力作用和薄层限制作用的影响, 故声子频率移动应由这两部分频移组成. 喇曼声子的应力频移决定材料中的应力分布^[6], 根据 Jusserand 等人的分析, 受应力的闪锌矿型超晶格结构中 LO 声子频率为^[7]:

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

式(1)中 ω_0^{LO} 为无应力存在时体材料的 LO 声子频率,

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

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

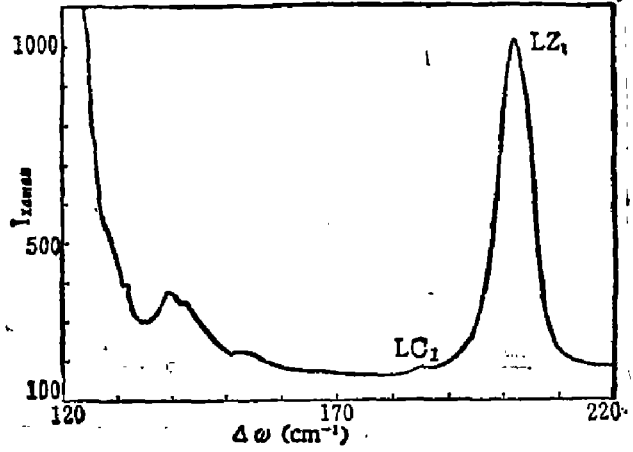
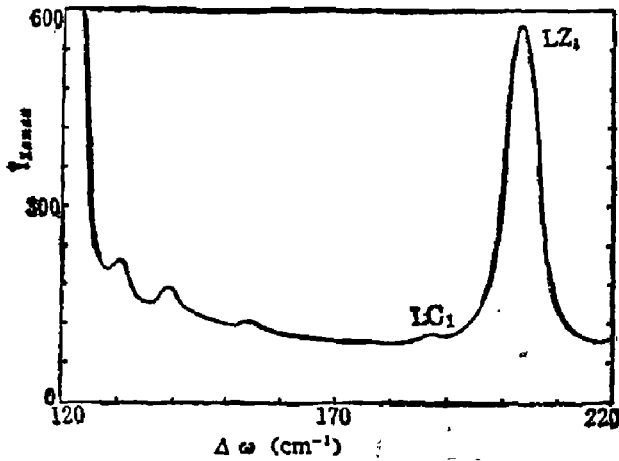


图 1 1* CdTe/ZnTe 超晶格样品的室温喇曼谱

图 2 2* CdTe/ZnTe 超晶格样品的室温喇曼谱

Fig. 1 Raman spectrum of CdTe/ZnTe superlattice sample 1* at room temperature

Fig. 2 Raman spectrum of CdTe/ZnTe superlattice sample 2* at room temperature

S_{ij} 为弹性形变常数, χ 为助强, 可由公式

$$(a_{\parallel} - a) / a = (S_{11} + S_{12}) \cdot \chi \quad (4)$$

计算. 式(4)中 a 为体材料的晶格常数, a_{\parallel} 为该材料组成超晶格后的平面晶格常数, 介于两种体材料的晶格常数之间, 是表征界面形变的物理量. 界面形变调节了晶格之间的失配, 同时产生了巨大的内应力^[7]. a_{\parallel} 可写为^[8]

$$a_{\parallel} = a_1 [1 + fG_2d_2 / (G_1d_1 + G_2d_2)] = a_2 [1 - fG_1d_1 / (G_1d_1 + G_2d_2)], \quad (5)$$

式中 $f = \frac{a_2 - a_1}{a_1}$, a_1 和 a_2 分别为 ZnTe 和 CdTe 体材料的晶格常数, d_1 和 d_2 是相应材料的层厚, G 为切变模量, 并有

$$G = 5 / [4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44}]. \quad (6)$$

有关的晶格参数均列于表 2. 设 p 和 q 是两个描述光学声子常数随应力改变的常数, 可由另外两个常数 ν 和 α_s 来表示, 即 $\nu = -(p+q)/6(\omega_0^{LO})^2$ 描述声子模频率随晶体体积的改变, $\alpha_s = (p-q)/2(\omega_0^{LO})^2$ 是切变参数. 本文中取室温 ZnTe 的 ν 值为 1.6^[8,9], α_s 值为 0.6^[2]. CdTe 的 ν 和 α_s 值未见报道, 作为一种近似, 我们在计算中取与 ZnTe 相同的值. 这样, 根据式(1)~(6)和表 2 的参数可算出特定层厚时 ZnTe 和 CdTe LO 声子的应力频移 $\Delta\omega_s$, 结果列于表 3.

表 2 材料的晶格参数 ($T=300K$)

Table 2 Lattice parameters of materials ($T=300K$)

材料	晶格常数 ^[11] (\AA)	ω_0^{LO} (cm^{-1})	S_{11} ^[11]	S_{12}	S_{44}
ZnTe	0.6103	308	2.40	-0.873	3.21
CdTe	0.6481	170	4.95	-1.73	5.0

S_{ij} 的单位为 $10^{-12} \text{dyn}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

现在考虑限制作用的影响. 限制作用使 ZnTe, CdTe 的 LO 声子峰蜕变成一系列 LO_m 峰^[12], 相应峰的波矢为

$$K_m = \frac{m}{n+1} \frac{2\pi}{a_0}, \quad (7)$$

其中级次 m 满足 $1 \leq m \leq n$, n 为相应的单层数, $n \cdot \frac{a}{2} = d$. 在非共振条件下, LO_m 系列峰中, m 为奇数峰较强^[12], 所以, 在我们实验条件下观察到的 ZnTe 和 CdTe 的 LO 峰都应为 LO_1^* , 记 ZnTe 和 CdTe 的 LO_1 峰分别为 LZ_1 和 LC_1 . 根据波矢公式 (7) 以及 CdTe 和 ZnTe 色散曲线, 可以计算由于限制作用而引起的 LZ_1 和 LC_1 的频移 $\Delta\omega_c$. 由公式 (7) 可得 $K_1 = \frac{1}{n+1} \frac{2\pi}{a_0}$, ZnTe 和 CdTe 色散方程为^[5]

$$\omega^2(q) = A + [A^2 - B(1 - \cos \pi q)]^{1/2}. \quad (8)$$

对于 CdTe, $A = 1.445 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, $B = 9.88 \times 10^7 \text{ cm}^{-4}$; 对于 ZnTe, $A = 2.1632 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, $B = 1.637 \times 10^8 \text{ cm}^{-4}$. 所以, 由式 (7) 和 (8) 可定量求出 $\Delta\omega_c = \omega(K_1) - \omega(0)$, 结果列于表 3.

表 3 频移的理论计算结果和实验测量 (cm^{-1})

Table 3 Calculated and measured results of frequency shift (cm^{-1})

样品	ZnTe				CdTe			
	$\Delta\omega_s$	$\Delta\omega_c$	$\Delta\omega_s + \Delta\omega_c$	$\Delta\omega'$	$\Delta\omega_s$	$\Delta\omega_c$	$\Delta\omega_s + \Delta\omega_c$	$\Delta\omega'$
1*	-5.24	-0.30	-5.54	-6.0	15.83	-1.97	13.86	14.5
2*	-3.45	-0.17	-3.62	-4.5	17.03	-2.23	14.80	17.5

$\Delta\omega_s$ 为应力频移理论值, $\Delta\omega_c$ 为限制频移理论值, $\Delta\omega'$ 为频移实验值.

以上我们分别计算了应力频移 $\Delta\omega_s$ 和限制效应频移 $\Delta\omega_c$. 由于声子同时受到这两种影响, 所以 $\Delta\omega = \Delta\omega_s + \Delta\omega_c$ 应为频移的理论值. 将实验值 $\Delta\omega'$ 与 $\Delta\omega$ 进行比较, 可以看出 ZnTe 的 LO_1 峰频移实验值与理论值符合得比较好, 如表 3 所示. 另外, 在忽略作用较小的限制频移的前提下, 无论是实验观察或理论计算, 样品 1* 的 LZ_1 频移均大于样品 2*, 这表明 ZnTe 的 LO_1 峰频移随 CdTe 相对层厚的变大而变大, 与文献 [3] 的结论一致. 对于 LO_1 峰频移, 样品 2* 的实验值与理论值有较大误差, 这一方面是因为 CdTe 的 ν 和 a_0 常数取值不确定, 使计算 $\Delta\omega_s$ 不准确, 另一方面是 LO_1 峰很弱, 难以确定其准确位置.

文献 [3] 大致估计限制效应频移小于 1 cm^{-1} , 而忽略了这种限制作用. 根据以上的分析计算, 我们认为这种限制作用可否忽略须取决于样品层厚. 对于我们所用的样品, ZnTe 层厚较大, 限制效应频移很小, 其限制作用可以忽略; 而 CdTe 层厚较小, 限制效应频移较大 (约为 2 cm^{-1}), 因而不可忽略. 利用式 (7)、(8) 可进行定量分析, 这两种材料的层厚小于 2.0 nm 时, 限制效应频移大于 1 cm^{-1} , 限制作用不可忽略.

图 1 中的 140.0 cm^{-1} 和图 2 中的 139.5 cm^{-1} 峰是样品表面的空气吸附引起的, 因为它们也出现在其它样品 (如 Si 和 GaAs) 的喇曼谱中, 由相同原因也可判定图 1 和图 2 的 130.0

* 我们在测量中没有使用偏振装置, 故 m 为奇数或偶数的峰原则上都应出现在谱图中. CdTe/ZnTe 超晶格的非共振喇曼散射谱以前未见报道, 根据文献 [12] 中的 GaAs/AlAs 超晶格非共振喇曼谱图, LO_1 强度要比 LO_2 强度高 ~ 7 倍, 即喇曼图谱中 m 为奇数的模应是主要的, 这些奇次模中较高级次的声子模强度下降很快. 由于我们使用的单色仪缝宽较大而反映不出, 这些偶数次模和较高级次的奇数模. 用较窄的单色仪缝宽、较短的数据点间隔和较长的数据点积分时间测量中, 已看到明显不对称线型.

cm^{-1} 峰也为吸附峰。仔细分析图 1 中 140.0 cm^{-1} 峰的波形, 可以看出它在 142.5 cm^{-1} 附近还存在一个微弱结构, 造成 140.0 cm^{-1} 峰不对称。结合样品的生长过程, 在 MBE 生长过程中, 诸如生长温度、各生长周期中原子淀积量和间断时间等生长条件都影响到材料质量。在生长温度太低和 Te 过量时, 会产生 Te 的淀积物, 在喇曼谱中出现相应的 Te 声子峰。文献 [13] 报道了 Te 膜两种对称性模式声子峰的位置, 即 $E(\text{Te})$ 为 141 cm^{-1} , $A_1(\text{Te})$ 为 121 cm^{-1} 。据此我们断定图 1 中 142.5 cm^{-1} 弱峰为 $E(\text{Te})$ 峰, 这说明样品 1* 在生长过程中出现 Te 淀积。Te 的流体静压实验表明随着压力的增加 Te 声子峰应该下移^[13]。本实验中的 $E(\text{Te})$ 峰与 Te 膜的 $E(\text{Te})$ 峰相比, 上移了 1.5 cm^{-1} 左右, 这表明淀积的 Te 受到张力的作用, 根据 $E(\text{Te})$ 模的压缩系数 $-0.15 \text{ cm}^{-1}/1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 可以估算出 Te 受到的张力约为 $1 \times 10^9 \text{ Pa}$ 。在这一张力的作用下, 由 $A_1(\text{Te})$ 模的压缩系数 $-0.7 \text{ cm}^{-1}/1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 算出 $A_1(\text{Te})$ 峰应上移至 $\sim 128 \text{ cm}^{-1}$ 。该位置位于瑞利散射强背景区, 但仔细观察仍可看到该峰的微弱肩部。图 1 出现 Te 的淀积并不偶然, 喇曼谱图中的其它信息也可作为判断样品质量的依据, 瑞利散射是检验晶体质量的一种有用手段^[14], 图 1 中的瑞利散射强度: 在 127 cm^{-1} 处, 约为 570 个强度单位, 而图 2 中仅为 210 个强度单位, 且扩展范围较小, 从声子峰线宽也可比较样品的质量^[15], 图 1 和 2 中两个样品的表观线宽分别为 $\tau_{\text{观}1} = 6.6 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\tau_{\text{观}2} = 6.0 \text{ cm}^{-1}$, 应用简单公式 $\tau_{\text{本征}} = \sqrt{\tau_{\text{观}}^2 - \tau_{\text{分}}^2}$ ($\tau_{\text{分}} = 4.8 \text{ cm}^{-1}$ 表示仪器的分辨率), 可求出样品在室温下 ZnTe 声子峰的本征宽度分别为 $\tau_{\text{本征}1} = 4.5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\tau_{\text{本征}2} = 3.6 \text{ cm}^{-1}$, 即 $\tau_{\text{本征}1} > \tau_{\text{本征}2}$ 。

综合以上论述, 样品 1* 的 Te 淀积, 较高的瑞利背景及较大的声子峰线宽, 都有力地表明该样品质量不如样品 2*, 这与 X 射线衍射结果一致^[4]。文献 [3] 给出了 MBE 生长的 CdTe/ZnTe 超晶格喇曼散射实验结果, 用同样方法算出 4 块样品在 5K 温度下的本征峰宽分别为: 7.4、14.1、2.4 和 6.1 cm^{-1} , 可见文献 [3] 中样品 1*、2* 以及 4* 的 ZnTeLO 峰本征峰宽都很大, 而且峰形很不对称。相同条件下样品 3* 峰宽最小, 但该峰的不对称性大于我们用 MBE 生长样品 LO 峰的不对称性。这些都说明我们用 MBE 生长的 CdTe/ZnTe 超晶格质量较高。图 1 和 2 在 154.0 cm^{-1} 处都出现一个弱峰, 该峰也出现在 CdTe 的喇曼谱中, 所以它不应该是 ZnTe 的无序激活 LA 声子峰 (DALA)^[8], 很可能是 CdTe 中与缺陷或杂质有关的声子峰, 这有待于进一步探讨。

参 考 文 献

- 1 Jusserand B, Voisin P, Voos M et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1985; **46**: 678
- 2 Menendez J, Pinczuk A, Valladares J P et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1987; **50**: 1101
- 3 Jackson M K, Miles R H, Mc Gill T C et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1989; **55**: 786
- 4 Li Jie, Yuan Shixin, Chen Jingyi. *Appl. Phys. Lett.*, (to be published)
- 5 Olego D J, Raccach P M, Faurie J P. *Appl. Phys. Lett.*, *Phys. Rev.*, 1986; **B33**: 3819
- 6 C erdeira F, Buchenauer C J, Pollak Fred H et al., *Phys. Rev.*, 1972; **B5**: 580
- 7 Miles R H, Mc Gill T C, Sivananthan S et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1987; **B5**: 1263
- 8 Shon Le Hong, Inoue K, Murase Kazuo et al. *Solid State Commun.*, 1987; **62**: 621
- 9 Soma T. *Solid State Commun.*, 1982, **34**: 927
- 10 *Landolt-Bornstein Tables*, Edited by O. Madeling, H. Schulz, H. Weiss. Berlin: Springer, 1982; Vol. 3: 17 b
- 11 Mathieu H, Allegre J, Chatt A et al. *Phys. Rev.*, 1988; **B38**: 7740
- 12 Sood A K, Menendez J, Cardona M et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1985; **54**: 2111
- 13 Amirtharaj P M, Pollak F H. *Appl. Phys. Lett.*, 1984; **45**: 789
- 14 Tang W C, Lao P D, Madhukar A et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1988; **52**: 42
- 15 Lao Pudong, Tang Wade O, Rajkumar K C et al. *J. Appl. Phys.*, 1990; **67**: 6445

ROOM TEMPERATURE RAMAN SCATTERING IN CdTe/ZnTe SUPERLATTICE GROWN BY MOLECULAR BEAM EPITAXY

ZHANG XIAOFENG¹⁾ LAO PUDONG²⁾

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

YAO WENHUA

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

LI JIE YU AN SHIXIN

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200083, China)

Raman scattering measurements of CdTe/ZnTe superlattices (SL) grown by molecular beam epitaxy (MBE) have been reported for the first time at room temperature and under off-resonance condition. The lowest confined longitudinal optical (LO) phonon modes of CdTe and ZnTe are observed. Theoretical frequency shift in SL, accounting both for strain and confinement, is calculated accurately and in good agreement with the observed shift of ZnTe LO phonon. It is indicated especially that when the individual layer thickness of CdTe and ZnTe is less than 2nm, the confinement effect of phonon frequency shift can not be neglected.

Key words: superlattices, Raman scattering, LO phonons.

* The project supported by National Natural Science Foundation of China.

1) Present address: Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China.

2) Department of Physics, Fudan University; National Laboratory for Infrared physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China.