

静压下 $ZnS_{0.02}Te_{0.98}$ 混晶的 共振喇曼散射研究*

汪兆平 李国华 韩和相

(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京, 100083)

葛惟银[√] 林兆斌 苏荫强

(香港科技大学物理系, 香港, 九龙, 清水湾)

0734.1
TN304.25

A **摘要** 在 15K 和 1~3GPa 静压范围内研究了 $ZnS_{0.02}Te_{0.98}$ 混晶的共振喇曼散射, 样品用 MBE 方法生长在 [001] 晶向的半绝缘 GaAs 衬底上. 利用静压调制带隙实现与 488.0nm 线的共振喇曼散射. 观察到类 ZnTe 和类 ZnS 两类 LO 声子模以及它们的倍频模和组合模. 测得类 ZnTe 的 LO 声子模的压力系数约为 $4.5\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$.

关键词 ZnS_xTe_{1-x} 混晶, 静压, 喇曼散射.

ZnS_xTe

⑤

引言

由于蓝绿光范围发光和激光器件发展的需要, 宽带隙 I-VI 族化合物半导体及其三元混晶材料的研究引起人们的兴趣. 特别是以 ZnSe 为基的 I-VI 族化合物半导体材料及其量子阱超晶格结构已被广泛研究. 三元混晶可以调节带隙宽度, 改善晶格匹配, 所以 $Zn_xCd_{1-x}Se/ZnSe$ 量子阱结构已经成为重要的发光和激光器件^[1-3]. 而且发现在 ZnSe 中加入少量的 Te 等电子陷阱, 会改善器件的发光效率^[4], 有利于获得 p 型掺杂层, 形成良好的 p 型欧姆接触^[5]. 唯独 ZnS_xTe_{1-x} 三元混晶至今研究得很少, 有少数报道分别利用电子束蒸发^[6,7]、射频溅射^[7,8]、MOVPE^[9]和 MBE^[10]方法在 GaAs 或 InP 衬底上制备 ZnS_xTe_{1-x} 混晶, 主要研究混晶的晶格常数和带隙随组分的变化. 结果表明, 混晶的晶格常数基本上随组分线性变化, 而室温带隙在 2.26~3.6eV 的范围内非线性变化; 当 $x < 0.3$ 时, 带隙随 x 的增加而缓慢减小; $x > 0.3$ 时, 带隙随 x 的增加而增大^[10].

喇曼散射是研究混晶的晶格振动特性的重要手段之一. 当激发光的能量与混晶中的某一实际能级相近而达到共振喇曼散射条件时, 喇曼散射的强度会大大增强, 不仅可以提高一阶喇曼散射谱的信噪比, 还可能观测到高阶的喇曼散射谱.

本文报道了在 15K 和 1~3GPa 静压范围内对 $ZnS_{0.02}Te_{0.98}$ 的共振喇曼散射的实验结果. 利用加静压的方法改变发光峰位置以实现共振激发条件^[11,12], 观察到类 ZnTe 和类 ZnS 两类 LO 声子模以及它们的倍频模和组合模, 研究了它们的压力行为.

* 国家自然科学基金资助项目
本文 1996 年 2 月 13 日收到

1 实验

测量用的 $\text{ZnS}_{0.02}\text{Te}_{0.98}$ 混晶样品用 MBE 方法生长在 [001] 晶向的半绝缘 GaAs 衬底上, 详细的样品制备工艺已有报道^[10]. 样品组分值 $x \approx 0.02$ 是用能量色散 X 射线谱仪测量的. 外延层厚约为 $0.6\mu\text{m}$. 由于 $\text{ZnS}_{0.02}\text{Te}_{0.98}/\text{GaAs}$ 异质结构的晶格失配达到 7.7% , 相应的晶格弛豫的临界厚度只有几个单层, 因此可以认为外延层已经晶格弛豫.

样品从衬底面机械减薄至 $20\sim 30\mu\text{m}$, 解理成约 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 的小方块, 装入金刚石对顶砧压室中, 同时装入红宝石用作压力定标. 用氩作为传压介质以保证良好的静压条件, 压头装在 CSW-202A 型闭循环低温系统的致冷端, 测量温度为 15K .

共振喇曼实验在我们自己组装的压力光谱测量系统上进行, 激发光为 SP-165-09 型氩离子激光器的 488.0nm 线, 照射在样品上的激发功率约为 10mW . 用自己组装的显微光路接收信号, 经 Jobin-Yvon 公司的 HRD-2 型双光栅单色仪分光后, 由 RCA C31034 型 GaAs 阴极光电倍增管接收, PAR 1140A 型光子计数系统采集数据, 测量系统由 486 微机自动控制. 作为对照的室温和常压下的非共振喇曼光谱也在同一系统上测量, 只是激发光为 514.5nm 线, 到达样品上的功率约为 8mW , 接收部分改用 JY 公司的 BH-2 显微光路. 两种测量均为背散射配置.

2 结果和讨论

图 1 给出在室温和常压下, 用 514.5nm 线激发的 $\text{ZnS}_{0.02}\text{Te}_{0.98}$ 在背散射配置下的非共振喇曼散射光谱. 室温下二元纯晶 ZnTe ^[13] 和 ZnS ^[14] 的 LO (Γ) 声子模的频率分别是 206.8cm^{-1} 和 351cm^{-1} . Tokumitsu 等^[8] 根据 Chang 和 Mitra^[15] 的简单质量差理论预期 $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ 三元混晶具有双模行为, 并为他们的实验结果基本证实. 在 $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ 三元混晶中, 类 ZnS 的 LO 声子模的强度随着 S 组分的增加而增强, 模频逐渐趋近纯晶 ZnS 的 LO (Γ) 声子模的值, 而类 ZnTe 的 LO 声子模的强度随着 S 组分增加而减小, 但模频变化不大, 大体上近似纯晶 ZnTe 的 LO (Γ) 声子模的频率值. 因此, 我们指认图 1 中在 203.4cm^{-1} 处的散射峰为 $\text{ZnS}_{0.02}\text{Te}_{0.98}$ 混晶中的类 ZnTe 的 LO 声子模. 图 1 中没有观察到类 ZnS 的 LO 声子模, 或许是因为混晶中 S 的组分太小的缘故.

图 2 给出在 15K 和不同静压下, 用 488.0nm 激光线激发的光致发光谱. 图中并用箭头指出了 488.0nm 激光线的能量位置. 关于发光峰的指认及其压力行为的研究, 我们将另文发表. 从图 2 可以看到, 在所示的静压范围内, 光致发光谱中有一个强的发光峰, 表明 $\text{ZnS}_{0.02}\text{Te}_{0.98}$ 混晶在此能量处有一能级存在. 当压力从 1.32GPa 增加到 2.93GPa 时, 发光峰的能量从 2.401eV 蓝移到 2.509eV , 因此, 在 488.0nm (2.541eV) 激光线的激发下, 利用静压调谐可以实现共振喇曼散射. 图 2 中在发光峰附近的一些窄的尖峰就是由于共振增强效应呈现的喇曼散射峰.

图 3 给出在 15K 和不同静压下, 用 488.0nm 线激发的 $\text{ZnS}_{0.02}\text{Te}_{0.98}$ 样品的共振喇曼散射谱. 图 3 中的宽而强的峰就是图 2 中的发光峰. 由于静压调谐发光峰的能量位置, 在不同静压下我们观察到不同阶的声子模的共振增强效应. 由于在喇曼峰与发光峰重合时共振增强效果最明显, 所以是出射共振. 在所示的压力范围内最高可以观测到四阶的类 ZnTe 的

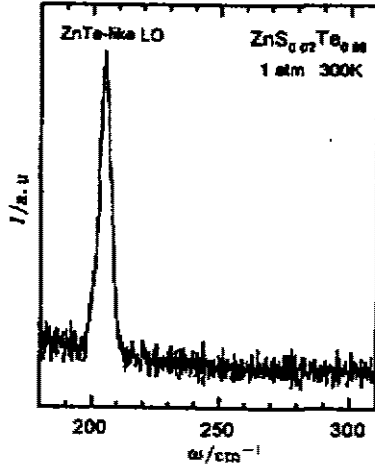


图 1 室温和常压下 ZnS_{0.02}Te_{0.98} 的非共振喇曼散射谱
 Fig. 1 Off-resonant Raman scattering spectrum of ZnS_{0.02}Te_{0.98} at 300K and atmospheric pressure

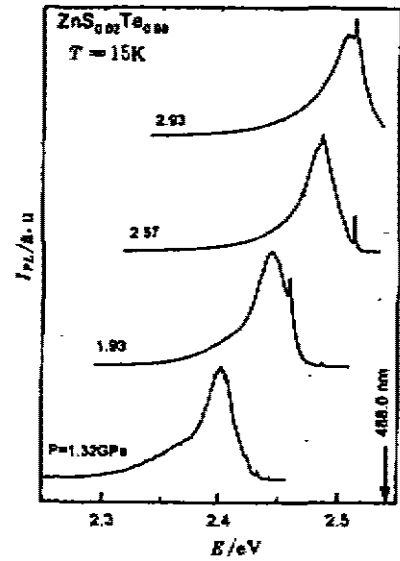


图 2 15K 和不同压力下 ZnS_{0.02}Te_{0.98} 混晶的光致发光谱
 Fig. 2 Photoluminescence of ZnS_{0.02}Te_{0.98} at 15K and under different pressure

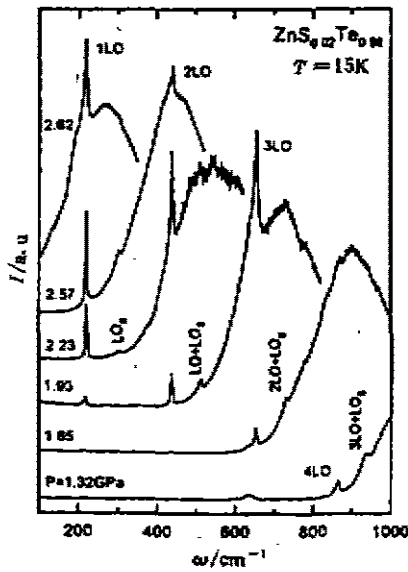


图 3 15K 和不同压力下用 488.0nm 线激发的 ZnS_{0.02}Te_{0.98}混晶的共振喇曼散射谱
 Fig. 3 Resonant Raman spectra of ZnS_{0.02}Te_{0.98} at 15K and under different pressure, excited by 488.0nm

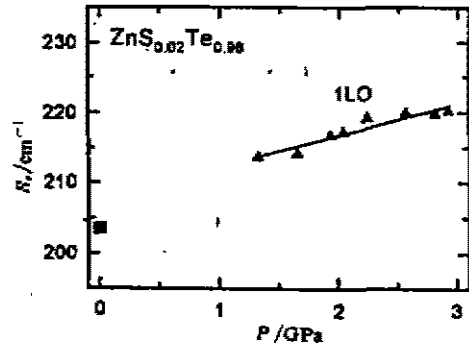


图 4 15K 下 ZnS_{0.02}Te_{0.98} 混晶中类 ZnTe 的 LO 声子模的压力行为 (■是在室温和常压下测得的值)
 Fig. 4 Pressure behavior of ZnTe-like LO phonon mode in ZnS_{0.02}Te_{0.98} at 15K (■ the value measured at 300K and atmospheric pressure)

LO 声子模,在 2.23 和 2.57GPa 静压下的散射谱中,在 300cm^{-1} 附近还观测到一个弱的喇曼峰,我们指认它为 $\text{ZnS}_{0.02}\text{Te}_{0.98}$ 混晶中类 ZnS 的 LO 声子模,在图中记为 LO_s . 由于双模行为,它外推到常压下的值应该接近于 $\text{ZnTe}:\text{S}$ 的局域化振动模的频率. 如上所述,因为 S 的组分很小,在图 1 的室温和常压喇曼谱中没有观察到 LO_s 峰. 这里出现弱的 LO_s 峰是由于共振增强效应. 此外,我们在图 3 中还观察到类 ZnTe 和类 ZnS 的 LO 声子模的二阶、三阶和四阶组合模,即 $\text{LO}+\text{LO}_s$ 、 $2\text{LO}+\text{LO}_s$ 和 $3\text{LO}+\text{LO}_s$.

图 4 给出 15K 下类 ZnTe 的 LO 声子模的压力关系,为了对照,图中还给出在室温和常压下测得的类 ZnTe 的 LO 声子模的值. 图 4 中的实线是按照公式 $\omega(P)=\omega(0)+\alpha\times P$ 对实验测量数据的最小二乘法拟合结果. 由拟合得到的常压下的类 ZnTe 的 LO 声子模频率 $\omega(0)=207.8\text{cm}^{-1}$, 接近于低温下纯晶 ZnTe 的 $\text{LO}(\Gamma)$ 值 209cm^{-1} ^[16], 它的一阶压力系数 $\alpha=4.5\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, 与我们在 $(\text{CdTe})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ -ZnTe 多量子阱结构中测量到的厚 ZnTe 势垒中类 ZnTe 的 LO 限制模的压力系数 $4.0\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ 相近^[12]. 关于高阶倍频模和组合模的压力行为由于实验数据太少,未作类似的拟合,有待进一步研究.

参考文献

- 1 Haase M A, Qibu J, DePuuyde J M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:1272
- 2 Nakayama N, Itoh S, Okuyana H, et al. *Electron. Lett.*, 1993, **29**:2194
- 3 Eason D, Ren J, Yu Z, et al. *J. Cryst. Growth*, 1995, **150**:718
- 4 Lee D, Mysyrowicz A, Nurmikko A V, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**:1475
- 5 Hill R, Richardson D. *Thin Solid Films*, 1973, **15**:303
- 6 Hill R, Richardson D. *J. Phys. C*, 1973, **6**:L115
- 7 Tokumitsu Y, Kitayama H, Kawabuchi A, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**:L349
- 8 Tokumitsu Y, Kitayama H, Kawabuchi A, et al. *J. Cryst. Growth*, 1990, **99**:455
- 9 Yokogawa T, Narusawa T. *J. Cryst. Growth*, 1992, **117**:480
- 10 Wong K S, Wang H, Sou I K, et al. *Proc. 22nd Int. Conf. on Physics of Semiconductors*, World Scientific, Singapore, 1995, 349
- 11 李国华, 韩和相, 汪兆平, 等. *半导体学报*, 1993, **14**:199
- 12 Zhang J Q, Liu Z X, Wang Z P, et al. 1995, *MRS Fall Meeting*, Boston, USA, Nov. 27-Dec. 1, 1995
- 13 Halstead H, Lorentz M R, Segall B. *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, **22**:109
- 14 Kanie H, Nagamo M, Aoki M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**:1360
- 15 Chang I F, Mitra S S. *Phys. Rev.*, 1968, **172**:924
- 16 Menendez J, Pinczuk A, Valladares J P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**:1101

RESONANT RAMAN SCATTERING FROM $\text{ZnS}_{0.02}\text{Te}_{0.98}$ MIXED CRYSTAL UNDER HYDROSTATIC PRESSURE*

Wang Zhaoping Li Guohua Han Hexiang

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Ge Weikun Lam Shiubun I K Sou Philip

(Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Clearwater Bay, Kowloon, Hong Kong)

Abstract Resonant Raman spectra of $\text{ZnS}_{0.02}\text{Te}_{0.98}$ mixed crystal were measured at 15K and in the pressure range from 1 to 3GPa. The sample was grown by the MBE method on a semi-insulating GaAs substrate with [001] orientation. The resonant Raman scattering with 488.0 nm line was implemented by using the pressure tuning of the bandgap of the sample. Both ZnTe-like and ZnS-like LO phonon modes and their overtone and combined modes were observed. The measured pressure coefficient of the ZnTe-like LO mode is $4.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

Key words $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ mixed crystal, hydrostatic pressure, Raman scattering.

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

第六届全国红外加热技术发展 研讨会征文通知

由中国光学学会红外光电器件专业委员会、中国光学光电子行业协会红外专业分会、中国电子学会光电子学分会、中国光学学会锦州分会、云南省光学学会联合主办,兴运实业(成都)有限公司协办的全国第六届红外加热技术发展研讨会,定于1997年4月在四川省成都市召开。

本届会议主要反映与交流近年来红外加热技术及红外医学的新成果和新进展。

一、应征论文范围

- 1 红外加热技术在国民经济中的地位、作用及发展前景的综述、评论文章;
- 2 红外加热元件、红外辐射涂料的新成果、新工艺及相关技术的研究;
- 3 红外与物质相互作用,红外加热理论与机理的研究;
- 4 各种红外加热装置的优化设计与制造及应用实例剖析;
- 5 红外加热测试技术、物质的红外光谱及相关技术的研究;
- 6 红外辐射在生物学和医学中的应用等;
- 7 红外医学新仪器、新技术、新成果,临床应用报告及国内外发展动向。

二、应征者请在1997年2月20日前,将500~800字论文摘要寄至:上海市中山北一路420号中国科学院上海技术物理研究所糜正瑜研究员收(邮政编码200083),并注明作者详细通讯地址,工作单位和邮政编码。

三、经审稿录用的论文摘要将汇编成会议文集出版。

四、会议筹备组通信地址:锦州市贵州路295号中国光学学会锦州分会,邮政编码:121000,联系人:王永钧,电话:0416-2819882,电挂:5176

(第六届全国红外加热技术发展研讨会筹备组)