

ZnSe-ZnTe 应变层超晶格的纵光学声子模

崔 捷 王海龙 干福熹

(半导体超晶格微结构国家重点实验室,北京 912 信箱)

(中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800)

提 要

本文首次利用室温非共振喇曼后向散射测得具有 7.3% 晶格失配的 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格限制在 ZnSe 层中的纵光学声子模。计算了限制效应引起的声子模频率的红移,以及弹性应变引起的声子模的移动,它比前者大得多。ZnSe 层所受拉伸应变引起声子频率红移,ZnTe 层所受压缩应变引起声子频率蓝移。同时在喇曼光谱中观察到由于这种效应导致出现的纵光学声子折叠模。

关键词: 分子束外延、应变层超晶格、喇曼散射、纵光学声子、弹性应变、限制模、折叠模。

一、引 言

近年来半导体超晶格中的声子特性引起人们很大关注^[1,2]。简单地说,当波矢方向垂直于外延层表面(通常是(100)面),存在折叠和限制声子模。折叠模在整个超晶格中传播,其频率处于组成超晶格的两种体材料声子色散曲线完全重合的区域,这是由于超晶格布里渊区折叠诱导了它们的喇曼活性,比如声学声子就是折叠模。而限制模是非传播模,它被强烈地限制在各自的层中,一般限制模的频率处于光学区。

对超晶格中的纵光学声子的理论和实验研究,大多数集中在 III-V 族化合物 GaAs-AlGaAs 超晶格上,对 II-VI 族宽禁带化合物应变层超晶格的纵光学声子的研究报道并不很多。Olego 等人用低温共振喇曼散射测量了 ZnSe-ZnS_xSe_{1-x} 应变层超晶格限制在 ZnSe 层中的纵光学声子模^[3]。Menendez 等人在 10 K 低温近共振喇曼散射测量中观察到 CdTe-ZnTe 应变层超晶格分别限制在 CdTe 和 ZnTe 层中的多个纵光学声子限制模^[4]。Nakashima 等^[5]和 Kobayashi 等^[6]以及 Wu 等^[7]研究了 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格应变效应对纵光学声子模的影响,得到了纵光学声子频移随超晶格结构参数的变化关系。由于这种应变层超晶格失配高达 7.3%,巨大的弹性应变使纵光学声子频率产生非常大的移动,同时 ZnSe、ZnTe 两种体材料的光学声子色散很小,不大于 30 cm⁻¹,因此 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格的纵光学声子限制模的测量很困难。本文报道用喇曼背向散射测量的 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格限制在 ZnSe 层中的全部纵光学声子限制模。同时观察到频率重迭诱导的折叠纵光学声子模。考虑了限制效应和弹性应变两种效应引起的纵光学声子模的频率移动,实验和计算表明在这种应变层超晶格中弹性应变是引起纵光学声子模频率移动的决定性因素。

二、实 验

ZnSe-ZnTe 应变层超晶格采用分子束外延方法生长在(100)取向的 InP 衬底上, 生长温度 320°C 左右。采用高纯的 Zn、Se、Te 单体材料为源, 均不掺杂。对本文所用的样品, ZnSe 层厚与 ZnTe 层厚大致相等, 这时超晶格和 InP 衬底间没有晶格失配, 因此不必生长缓冲层^[8]。超晶格结构参数由 X 射线衍射结合生长速率确定。超晶格取向为 [100] 方向。喇曼光谱用 JY-800 型激光喇曼光谱仪测量, 激发光源是 165 型 Ar⁺ 离子激光器的 4880 Å 线, 沿样品 [100] 方向采用背向散射配置^[9], 喇曼光谱测量是在实温下进行的。

三、结果与讨论

图 1 所示是 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格样品 ZST-3 (ZnSe、ZnTe 层厚分别是 2.6 nm、2.9 nm, 周期数是 100) 的喇曼光谱。可看到 6 个限制在 ZnSe 层中的纵光学声子 LO_m,

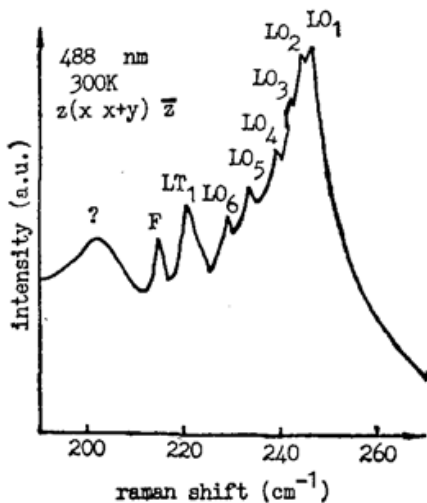


Fig. 1 Confined LO_m phonon modes in ZnSe layer of the ZnSe-ZnTe strained-layer superlattice sample ZST-3 (ZnSe 2.7 nm~ZnTe 2.9 nm)

LT₁ is confined LO mode in ZnTe layer, the F peak is attributed to folded LO mode and the ? to interface vibration or delocalized optical phonon. $x = (1\bar{1}0)$, $y = (110)$, $z = (001)$

($m = 1, 2, \dots, 6$) 和一个限制在 ZnTe 层中的纵光学声子 LT₁, 这些声子模的频率相对各自的体材料的纵光学声子频率都有较大移动。对 ZnTe 层中的 LT₁ 声子, 其频率为 $\omega(LT_1) = 221 \text{ cm}^{-1}$, 远大于体材料声子频率 $\omega_{\text{ZnTe}} = 206 \text{ cm}^{-1}$; 而限制在 ZnSe 层中的 LO_m 声子, 其频率都比体材料声子频率 $\omega_{\text{ZnSe}} = 253 \text{ cm}^{-1}$ 要小。也就是说, 相对各自的体材料值, 类 ZnSe 限制模发生红移, 而类 ZnTe 纵光学声子模发生蓝移。

众所周知, 对应变层超晶格而言引起声子频移的主要因素有超晶格限制效应以及由晶格失配引起的弹性应变效应。ZnSe、ZnTe 都是闪锌矿结构的半导体材料, 其晶格常数分别是 $566.87 \mu\text{m}$ 和 $610.4 \mu\text{m}$ 它们的晶格失配大约是 7.3%。ZnTe 的晶格常数比 ZnSe 大, 这样在 (100) 平面的方向上 ZnSe 外延层受到很大的双轴拉伸应力, 而 ZnTe 外延层受到很大的双轴压缩应力。同时考虑超晶格限制效应引起的声子模频率红移和晶格失配产生的弹性应变引起的声子频率的较大移动, 计算了 ZnSe 层中纵光学声子限制模的频率, 与实测得到的声子频率一并列在表 1 中。

类似 Tusserand 等人^[10]的理论, 不考虑应力时, 第 i 层中的第 m 个纵光学声子限制模的频率 ω_m 可以用体材料的色散曲线来估计, 其对应的波矢为

$$q = ma_i / (2d_i + a_i), \quad (1 \leq m \leq n) \quad (1)$$

式中 q 为超晶格沿生长方向的波矢(以 $2\pi/a_i$ 为单位), a_i 和 d_i 分别为第 i 层的晶格常数和

Table 1 The measured and calculated frequencies (cm^{-1}) of confined LO_m modes in ZnSe layer

m	1	2	3	4	5	6	7
ω_m	246	244	242.5	239	233.5	228.5	
ω_{cal}	246	244.5	242.5	239.2	234.3	229	222

层厚, $n=2d_i/a_i$ 是第 i 层的单原子层数, m 是该层中可以存在的限制模的个数。体材料的声子色散曲线的解析表达式可用线性链模型得到。用表达式^[11]

$$\cos(\pi q) = 1 + (\omega/B)[\omega^2 - \omega^2(0)]. \quad (2)$$

拟合文献[13]、[14]报道的实验数值得到式中的参数。对 ZnSe , $\omega(0) = 253 \text{ cm}^{-1}$, $B = 4.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-4}$; 对 ZnTe $\omega(0) = 206 \text{ cm}^{-1}$, $B = 1.425 \times 10^8 \text{ cm}^{-4}$ 。其中 $\omega(0)$ 是波矢 $q=0$ 点的声子频率。

由(1)、(2)式可以得到声子频率 $\omega_m - \omega(0)$ 随层厚 d_i 的变化关系。由于色散曲线的曲率是负的, 因此限制效应使超晶格每层中声子频率相对波矢等于 0 处的体材料声子频率产生红移。本文计算了前 6 个限制模的红移随层厚的关系曲线, 如图 2 所示。注意到当层厚为 3 nm 时, 限制效应引起的移动比用喇曼散射测量到的频移值要小得多。因此必须考虑应变效应对纵光学声子模的影响。Cerdira 等人^[14]曾详细讨论了闪锌矿结构半导体中应力引起的光学声子频率移动。当在(100) InP 衬底上生长 ZnSe-ZnTe 超晶格时, ZnSe 和 ZnTe 间的晶格失配将使超晶格原胞产生四方畸变, 在平行于生长平面的 x 、 y 方向上, ZnTe 层受到双轴压缩应力, ZnSe 层受到双轴拉伸应力; 在生长平面方向有共同的晶格常数 a_{11} 。可以写出应变张量的分量如下

$$\varepsilon_{xx}^i = \varepsilon_{yy}^i = \varepsilon = [(a_{11} - a_i)/a_i], \quad \varepsilon_{zz}^i = [2s_{12}\varepsilon/(s_{11} + s_{12})], \quad (3)$$

式中 s_{11} 、 s_{12} 是弹性屈以系数。对 ZnTe 层它受到压缩应力, ε 是负的; 而对 ZnSe 层它受到伸张应力, ε 是正的, 应变引起的纵光学声子频率移动为^[14,15]

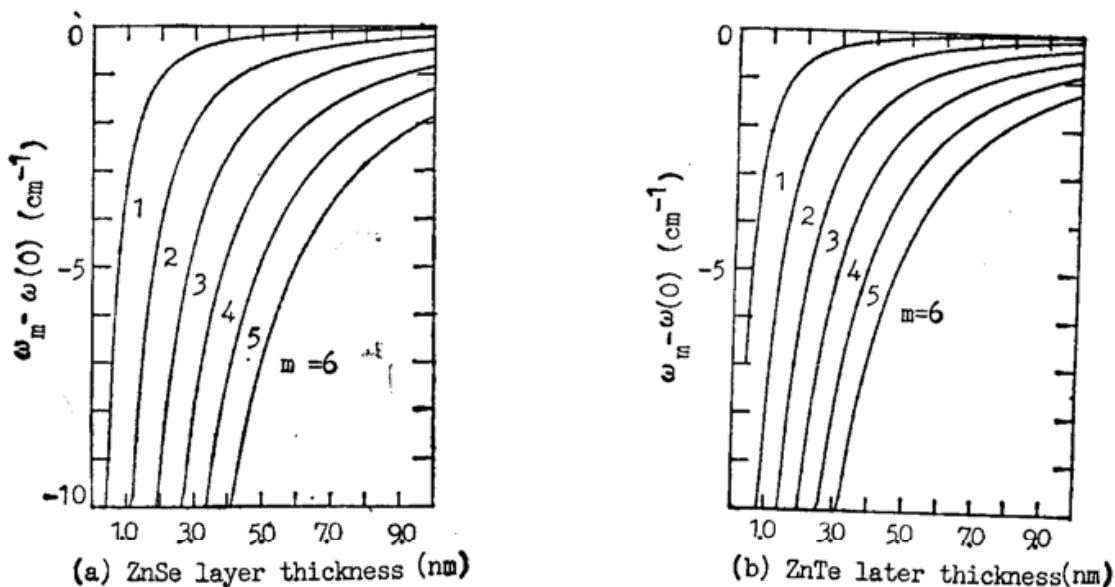


Fig. 2 The calculated red shifts of the confined LO_m modes frequencies in the ZnSe and ZnTe layers in the absence of strain with respect to the $q=0$ values in the bulk, as a function of layer thickness

$$\left. \begin{aligned} \omega - \omega_0 &= 2\Delta\Omega_H - (2\Delta\Omega/3), \\ \Delta\Omega_H &= \frac{p+2q}{6\omega_0^2} \frac{s_{11}+2s_{12}}{s_{11}+s_{12}} \omega_0 \varepsilon, \quad \Delta\Omega = \frac{p-q}{2\omega_0} \frac{s_{11}-s_{12}}{s_{11}+s_{12}} \omega_0 \varepsilon, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中 ω_0 为体材料对应 $k=0$ 点的频率, $[-(p+2q)/6\omega_0^2]$, $[(p-q)/2\omega_0^2]$ 是畸变势。我们采用文献[16]中的数据, 算得限制在 ZnSe 层中第一个限制模的红移是 6.5 cm^{-1} , 它比限制效应引起的红移 0.5 cm^{-1} 要大得多。而 ZnTe 层受到的压缩应力引起的第一个限制模频率的蓝移是 15 cm^{-1} , 远大于限制效应引起的红移 0.3 cm^{-1} 。在这种情况下, 两种材料的声子色散曲线在应力场中会在大约 $210 \sim 220 \text{ cm}^{-1}$ 区域出现重迭现象。因此类 ZnTe 纵光学声子限制模和类 ZnSe 纵光学声子限制模会在 $m \geq 7$ 时发生重迭。计算结果表明图 1 中的 F 模的频率等于 ZnSe 层中的第 8 个纵光学声子限制模 LO_8 , 也等于 ZnTe 层中第 4 个纵光学声子限制模 LT_4 。ZnSe-ZnTe 应变层超晶格的原胞具有四方对称性 D_{2d} 点群, 这两个模具有相同的 A_1 (偶数模) 对称性, 从而成为一个可以在整个超晶格中传播的模式, 亦即诱导了一个折叠纵光学声子模。而对其它的 $\text{LO}_m (m > 6)$ 和 $\text{LT}_n (n > 1)$, 由于它们处于频率重迭区域, 按本文的计算, 不具有相同的频率和对称性, 因此不能存在。这也是应变层超晶格声子特性与非应变层超晶格不同之处。亦即由于应变引起的声子频率的较大移动会导致限制在不同层中声子模频率的重迭, 一般不会出现全部的 $(2d_i/a_i)$ 个纵光学声子限制模。当然, 由于声子限制模的个数与结构参数有关, 而应力也和结构参数有关, 因而应变层超晶格纵光学声子模的个数是很难估计的。本文的测量和计算, 对 ZSF-3 样品, 观察到的 $\text{LO}_1 \sim \text{LO}_6$ 是全部限制在 ZnSe 层中的纵光学声子。图 1 中在大约 200 cm^{-1} 处的“?”模产生的原因尚不清楚, 有可能是界面模或其它的非局域模。

四、结 束 语

本文用室温非共振喇曼后向散射测量得到了 ZnSe-ZnTe 应变层超晶格限制在 ZnSe 层中的全部纵光学声子限制模, 并观察到弹性应变引起的声子模频率重迭诱发的纵光学声子折叠模。计算和测量表明, 弹性应变引起的声子频移比超晶格限制效应引起的红移要大得多。

感谢中国科学院上海光学精密机械研究所沈爱东, 陈云良, 徐梁, 沈玉华等同志在超晶格制作过程中的协助与支持。

参 考 文 献

- [1] M. V. Klein; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1986, **QE-22**, No. 9 (Sep), 1760.
- [2] C. Colvard *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1985, **B31**, No. 4 (Feb), 2080.
- [3] D. J. Olego *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1988, **B38**, No. 8 (Sep), 5554.
- [4] J. Menendez *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**, No. 16 (Apr), 1101.
- [5] S. Nakashima *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **46**, No. 3 (Jan), 236.
- [6] M. Kobayashi *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**, No. 3 (Feb), 1015.
- [7] Y. H. Wu *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**, No. 3 (Jan), 239.
- [8] M. Kobayashi *et al.*; *J. Crystal Growth*, 1987, **81**, 495.
- [9] Z. P. Wang *et al.*; *Solid State Commun.*, 1988, **65**, No. 7 (Feb), 661.

- [10] B. Jusserand *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**, No. 16 (Apr), 1752.
[11] B. Jusserand *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1984, **B30**, No. 10 (Nov), 6245.
[12] B. Hennion *et al.*; *Phys. Lett. (A)*, 1971, **36A**, No. 5 (Sep), 376.
[13] N. Vagelatos *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, No. 9 (May), 3613.
[14] F. Cerdeira *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1972, **B5**, No. 2 (Jan), 580.
[15] B. Jusserand *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**, No. 7 (Apr), 678.
[16] O. Madelung *et al.*; *«Landolt-Barnstein Tables»*, (Springer, Berlin, 1982). Vol. III, 17b.

LO phonon modes in ZnSe-ZnTe strained-layer superlattice

CUI JIE, WANG HAILONG, CAN FUXI

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, P. O. Box 912 Beijing)

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

(Received 12 December 1990; revised 5 March 1991)

Abstract

Using off-resonance Raman scattering at room temperature, we have observed, for the first time, the confined longitudinal optical (LO) phonon modes in ZnSe layer of the ZnSe-ZnTe strained layer superlattice (SLS) which have the lattice mismatch as large as 7.3%. The red shifts of LO phonon frequencies induced by confinement and the shifts induced by the elastic strains have been calculated. The latter are much larger than that induced by former. The blue shifts induced by tensile strain in ZnSe layer and the red shifts induced by compressive strain in ZnTe layer made some confined LO modes in two individual layers overlap. Therefore, the folded LO mode had been observed in ZnSe-ZnTe SLS.

Key words: molecular beam epitaxy, strained layer superlattice, Raman scattering, longitudinal optical phonon, elastic strain, confined mode, folded mode.