

# 分子束外延 $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ 超晶格的拉曼光谱

叶海 陈云良 李爱莲 王海龙

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** 运用分子束外延(MBE)技术成功地生长出  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  超晶格, 并对不同的样品进行了拉曼散射光谱的测试。获得了多达 5 级的  $ZnSe$  的 LO 声子峰和  $ZnSe$  的 TO 声子峰; 同时还在频移为  $144\text{ cm}^{-1}$ 、 $370\text{ cm}^{-1}$  处观测到了两个新声子峰, 估计是来自于  $ZnCdSe$  的声学模和光学模。

**关键词** 分子束外延, 超晶格。

## 1 引 言

II - VI 族超晶格量子阱材料, 如  $ZnSe/ZnTe$ ,  $ZnS/ZnTe$ ,  $ZnSSe/ZnTe$ ,  $ZnCdSe/ZnSe$  是制作短波长可见光波段光电子器件的理想材料, 尤其是在 1991 年初美国 3M 公司 Haase 等人<sup>[1]</sup>以  $Zn_{0.8}Cd_{0.2}Se/ZnSe$  量子阱为激活层, 第一次在液氮温度 77 K 下实现了 490 nm 脉冲兰绿光输出, 使得  $ZnCdSe-ZnSe$  量子阱材料目前在国际上倍受人们的关注。用 MBE 生长  $ZnCdSe/ZnSe$  量子阱超晶格, 由于构成量子阱的材料是 Zn、Cd、Se 的三元化合物, 因此需要正确地选择适当的衬底温度和束压比。本文报道了在国产 III 型的 MBE 设备上, 采用恰当的工艺和制备参数, 成功地生长出  $ZnCdSe/ZnSe$  超晶格, 并对所获得的样品进行了拉曼光谱的研究。

## 2 实 验

实验所采用的样品系由分子束外延技术生长的,  $GaAs(100)$  单晶衬底的处理按常规方法进行。MBE 系统的真空度控制在  $10^{-7} \sim 10^{-6}$  Pa。GaAs 衬底的氧化层在  $580 \sim 600^\circ\text{C}$  之间脱附<sup>[2]</sup>, 然后将  $GaAs(100)$  衬底的温度维持在  $350^\circ\text{C}$ , 先生长一层  $0.3 \sim 0.6\ \mu\text{m}$  的  $ZnSe$  缓冲层, 随后将衬底的温度调至  $250^\circ\text{C}$ <sup>[3,4]</sup>, 待其稳定后, 再生长  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  超晶格, 在这一温度下, 可以防止生长过程中元素之间的互扩散。目前, 国际上将 Cd 的含量  $x = 20\%$  左右<sup>[1,3,5~7]</sup>, 当 Cd 的含量大于  $35\%$  时,  $ZnCdSe$  层的晶格质量将严重受损<sup>[8]</sup>, 实验中为了使 Cd 的组份在  $x \approx 20\%$  左右, 把三种元素的束压比控制在  $P_{Zn} : P_{Cd} : P_{Se} \approx 2 : 1 : 3$ , 根据以前的实验结果再结合表 1 的数据参数, 将三种元素的束压控制在:  $1 \times 10^{-4}\text{ Pa} < P_{Zn} < 3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ,  $7 \times 10^{-5}\text{ Pa} < P_{Cd} < 1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ,  $1 \times 10^{-4}\text{ Pa} < P_{Se} < 4 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ , 而束压是通过控温实现的, 它们的

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1994 年 7 月 8 日; 收到修改稿日期: 1994 年 10 月 27 日

束源炉温度分别为: 177 °C~209 °C ( $T_{Zn}$ ), 107 °C~133 °C ( $T_{Cd}$ ), 120 °C~130 °C ( $T_{Se}$ )。据此条件, ZnCdSe/ZnSe 超晶格的生长速率可达 0.2~0.3  $\mu\text{m}/\text{h}$ <sup>[9]</sup> 现将已获得的部分样品参数如表 2 所列:

Table 1. Vapor pressure of elements Zn, Cd, Se (0~1000 °C)

element	Vapor pressure (Pa) at various temperature (°C)								
	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	10	100
Zn	123	147	177	209	247	292	344	408	487
Cd	74	95	119	146	177	217	265	320	392
Se	63	83	107	133	164	199	243	297	363

Table 2. Structure parameter of ZnCdSe/ZnSe superlattices

sample	period	well width (nm)	barrier width (nm)
ZCS-4	2	4	7
ZCS-6	6	4	7
ZCS-7	3	8	12
ZCS-8	3	7	12
ZCS-9	4	7	12
ZCS-11	4	4	7

### 3 结果与讨论

具有闪锌矿结构的 II-VI 族半导体材料, 在拉曼光谱中表现出强烈的多声子散射, 这是其不同于 III-V 族或 IV 族半导体的重要特征之一。多声子拉曼散射具有拉曼光谱的普遍特征, 即多声子模的频率基本上是一级 LO 声子的整数倍, 其偏差仅在 1% 以内, 且各声子模具有类似的偏振特性, 只有布里渊区中心附近的声子多声子散射有贡献, 多声子模的线宽随级数  $m$  的增加而变宽<sup>[10]</sup>。实验记录的拉曼光谱, 是以 457 nm 为激发光源的斯托克斯光谱。在 8、9、11 号样品共记录到 5 级左右的拉曼峰, 如表 3 所列

Table 3 Raman frequency shift of ZnCdSe/ZnSe superlattices

	ZCS-8		ZCS-9		ZCS-11	
	frequency shift	energy	frequency shift	energy	frequency shift	energy
	( $\text{cm}^{-1}$ )	(meV)	( $\text{cm}^{-1}$ )	(meV)	( $\text{cm}^{-1}$ )	(meV)
1	146	18.1	144	17.9	144	17.9
2	208	25.9	210	26.1	208	25.9
3	254	31.6	254	31.6	254	31.6
4	276	34.3				
5	372	46.2	370	46	370	46

图 1, 图 2 分别是样品 ZCS-8 和 ZCS-9 的拉曼光谱图。其中(a)图是整个拉曼频移图, (b)图是局部放大的拉曼频移图。在(a)图中可以看到 5 级左右的拉曼峰, 另外还有一些细小的能级结构(拉曼峰), 经放大后, 如(b)图, 频移在 252  $\text{cm}^{-1}$  和 206  $\text{cm}^{-1}$  处 ZnSe 的 LO 和 TO 声子峰清晰可见。另外还新发现了具有 144  $\text{cm}^{-1}$  和 370  $\text{cm}^{-1}$  拉曼频移的两条谱线, 估计

是来自于  $ZnCdSe$  材料声子谱的声学模和光学模

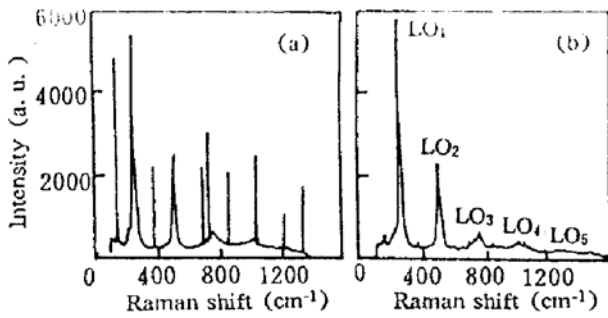


Fig. 1 (a) Raman shift of ZCS-8 sample; (b) spread spectra of  $100\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$  range in Fig. 1 (a)

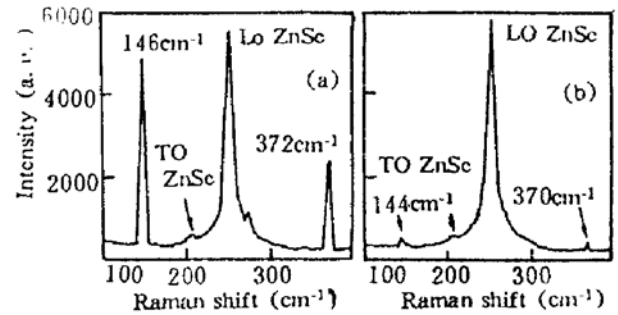


Fig. 2 (a) Raman shift of ZCS-9 sample; (b) spread spectra of  $100\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$  range in Fig. 2 (a)

### 参 考 文 献

- [1] M. A. Haase, J. Qiu, M. Depuydt *et al.*, Blue-green laser diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(11): 1272~1274
- [2] 徐梁, 王海龙, 崔捷等, 分子束外延生长 p 型  $ZnSe-ZnTe$  晶格. *半导体学报*, 1993, **14**(8): 505~508
- [3] W. Xie, D. C. Grillo, M. Kodayashi *et al.*, Blue and blue/green laser diodes and LED-based display devices. *J. Crystal Growth*, 1993, **127**: 287~290
- [4] T. Yokogawa, P. D. Floyd, M. M. Hasheni *et al.*, Impurity induced disordering of  $CdZnSe/ZnSe$  strained layer superlattices by germanium diffusion. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(26): 3488~3490
- [5] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson *et al.*, Blue-green injection laser diodes in  $(Zn,Cd)Se/ZnSe$  quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(27): 3619~3621
- [6] R. L. Aggarwal, J. J. Zayhowski, B. Lax Calculated room-temperature threshold current densities for the visible II-VI  $ZnCdSe/ZnSe$  quantum-well diode lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(23): 2899~2901
- [7] J. M. Wallace, J. Simpson, S. Y. Wang *et al.*, Electrical characterization iodine doped molecular beam epitaxial  $ZnSe$ . *J. Crystal Growth*, 1992, **117**: 320~323
- [8] N. Samarth, H. Luo, J. K. Furdyna *et al.*, Molecular beam epitaxy of  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  epilayers and  $ZnSe/Zn_{1-x}Cd_xSe$  superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(12): 1163~1165
- [9] 陈云良, 崔捷, 沈爱东等, Li 掺杂 p 型  $ZnSe$  的分子束外延生长. *科学通报*, 1993, **38**(1): 27~29
- [10] 侯永田, 金鹰, 张树霖等,  $CdSe/ZnTe$  超晶格微观界面模的多声子拉曼光谱研究. *半导体学报*, 1994, **15**(3): 208~211

## Raman Spectra of $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ Superlattices Grown by MBE

Yi Hai      Chen Yunliang      Li Ailian      Wang Hailong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 18 July 1994; revised 27 October 1994)

**Abstract** We have successfully grown  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  superlattices by MBE, and measured the Raman scattering spectra of different samples. Up to five LO phonon peaks and one TO phonon peak of  $ZnSe$  have been observed. Two new phonon peaks were obtained at frequency shift  $144\text{ cm}^{-1}$  and  $370\text{ cm}^{-1}$ , which maybe resulted from the acoustic mode and optical mode of  $ZnCdSe$ .

**Key words** molecular beam epitaxy, superlattices.