

**ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 超晶格的喇曼散射\***

陈 晞 李晓菴 刘继周

(北京大学物理系, 北京, 100871; 中国科学院激发态物理开放实验室, 吉林, 长春, 130021)

王晶晶 周赫田 王学忠 陈辰嘉

(北京大学物理系, 北京, 100871)

凌 震 王 杰 王 迅

(复旦大学应用表面物理实验室, 上海, 200433)

孔祥贵

(中国科学院激发态物理开放实验室, 中国科学院长春物理所, 吉林, 长春, 130021)

TN 304, 22  
0471.4

⑤ **A 摘要** 在 13~300K 温度下研究了稀磁半导体 ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 超晶格的喇曼散射, 观测到多个声子喇曼峰. 在近共振条件下, 峰的强度增强, 线宽显著变窄, 并观测到更多不同声子组合的喇曼散射峰. 计算和分析了超晶格中应力引起的声子频移, 与实验结果一致. 还分析讨论了观测到的宏观界面模.

**关键词** ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, 超晶格, 喇曼散射, 界面模.

半导体

**引言**

稀磁半导体

在稀磁半导体中, 由于磁性离子的 3d 电子与载流子间强的自旋交换作用(sp-d 交换作用), 使该类材料具有一系列不同于通常半导体的新特性<sup>[1]</sup>, 其中如巨法拉第效应、极大塞曼分裂等尤为引人关注. 近年来对稀磁半导体超晶格和量子阱如 CdTe/Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te、ZnSe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se 和 ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 的生长和研究获得了显著的进展, 这不仅为近红外至蓝绿光的发光和激光器的发展提供了更多可供选择的机会, 也为研究一些基本物理现象开拓了新的可能. CdTe/Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 微枪激光器(microgun laser)取得了室温下低阈值准连续受激发射的实验结果<sup>[2,3]</sup>; CdTe/MnTe 量子阱的研究显示出十分有效的电子-空穴限制, 提供了用调节阱宽获得整个可见范围光谱发射的可能<sup>[4]</sup>; sp-d 交换作用引起低组份 ZnSe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se 能隙的反常特性, 在 ZnSe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se 超晶格中获得由改变温度形成阱与垒互相转换<sup>[5]</sup>; 极大塞曼效应, 使不同自旋的载流子在空间上分开的自旋超晶格(spin superlattice)在稀磁半导体由理论变为现实, 并取得大量的研究成果<sup>[6]</sup>. 至今研究得较多的是 CdTe/Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te、ZnSe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se 等超晶格和量子阱, 而对 ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 报道较少.

\*国家自然科学基金资助项目, 编号 19574004

本文 1996 年 11 月 22 日收到, 修改稿 1997 年 1 月 7 日收到

本文报道了在 13~300K 范围内对 ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 超晶格喇曼散射的实验结果和由应力引起的声子模频移以及宏观界面模的分析讨论.

## 1 实验

测量用样品 ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 用 MBE 方法生长在 (001)GaAs 衬底上,衬底温度为 242 C,几种样品结构参数如下:

No. 324: Zn<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>Te 外延层,厚度 700nm;

No. 412: ZnTe/Zn<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>Te,  $L_w = 6\text{nm}$ ,  $L_b = 10\text{nm}$ , 20 周期;

No. 331: ZnTe/Zn<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub>Te,  $L_w = L_b = 10\text{nm}$ , 20 周期.

在生长超晶格结构前生长 500nm 的 ZnTe 缓冲层,以释放晶格失配的应力.

喇曼散射实验采用背散射方式,样品置于 DE-202 制冷器中或直接浸泡于液氮中,激发光为氩离子激光器的 488.0、514.5 或 457.9nm 谱线,激发功率约为  $10^2\text{mW/cm}^{-2}$ ,散射光由 Dilor X-Y 多道分析器采集.

## 2 结果与讨论

稀磁半导体 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 的光学声子喇曼谱的分布行为与通常在稀磁半导体 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 中的双模行为有显著的区别,图 1 为 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 和 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 在 80K 的光学声子喇曼频谱的组分关系<sup>[7]</sup>.由于 Cd 与 Mn 的质量相差甚大,在 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 中光学声子显示双模行为,即低频横向光学声子 TO<sub>2</sub> 和纵向光学声子 LO<sub>2</sub> 组成类-CdTe 模(如图 1 左图所示).而 Zn 和 Mn 的质量相差不大,在 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 中,光学声子则显示介于单模和双模间的混模行为,如图 1 右图所示;当  $x$  值趋于 0 时,组成 ZnTe 的 TO 和 LO 模以及频率界于其间的带模 ZnTe:Mn;随着  $x$  值的增大,带模发展为 LO<sub>2</sub> 和 TO<sub>1</sub>,ZnTe 的 LO 和 TO 声子则分别演变为 LO<sub>1</sub> 和 TO<sub>2</sub>;当  $x$  值趋近 1 时,LO<sub>1</sub> 发展为 MnTe 的 LO,带模的 TO<sub>1</sub> 发展为 MnTe 的 TO,而 LO<sub>2</sub> 和 TO<sub>2</sub> 则形成 MnTe:Zn 模.

图 2 为薄膜样品 No. 324 在室温 300K 下的喇曼光谱.图中位于  $183\text{cm}^{-1}$  和  $209.5\text{cm}^{-1}$  的喇曼散射峰分别为 LO<sub>2</sub> 和 LO<sub>1</sub> 声子模,位于  $393\text{cm}^{-1}$  和  $419\text{cm}^{-1}$  的喇曼峰则对应双声子过程,即 LO<sub>1</sub>+LO<sub>2</sub> 的组合模和 2LO<sub>1</sub> 倍频模.在  $123\text{cm}^{-1}$  处的喇曼峰则对应于生长过程中 Te 无序性引入的与杂质有关的杂质模<sup>[7]</sup>. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 薄膜样品的喇曼散射实验结果与文献[7]中体材料的结果完全一致,表明 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 薄膜材料与体材料混晶具有完全相同的光学声子模式.

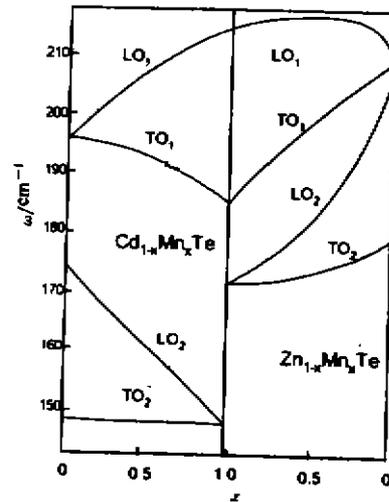


图 1 80K 下 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 和 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 光学声子喇曼频谱与组分  $x$  的关系<sup>[7]</sup>

Fig. 1 Raman frequencies of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te and Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te optical phonons at 80K<sup>[7]</sup>

图3为超晶格样品 No. 412 在 80K 下喇曼光谱,用  $\lambda_{ex}=514.5\text{nm}$  线激发,可以实现近共振激发条件,以获得较窄峰和共振增强效应.图3中位于 209、418、427、436 $\text{cm}^{-1}$ 处喇曼峰分别对应 ZnTe 层中的 LO 声子和 2LO 声子,LO+LO<sub>1</sub> 声子,2LO<sub>1</sub> 声子,其中 LO<sub>1</sub> 为  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  层中的光学声子.实验中观测到 LO 与 LO<sub>1</sub> 声子的组合模,说明声子不是分别限定在阱或垒中,而是同时传播通过阱层和垒层.图3中位于  $\omega=627\text{cm}^{-1}$ 处还可观测到对应 LO 三声子过程的喇曼散射小峰.

在  $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  超晶格中,由于阱垒层晶格失配而产生的应力将使喇曼散射谱光学声子产生移动  $\delta\omega_{LO}$ <sup>[8]</sup>,

$$\delta\omega_{LO} = \Delta\Omega_H + (2/3)\Delta\Omega, \quad (1)$$

其中  $\Delta\Omega_H, \Delta\Omega$  分别对应流体静压力和切应力引起的声子峰位移,并有

$$\Delta\Omega_H = -2\gamma\omega_{LO} \frac{(C_{11} - C_{12})}{C_{11}} \epsilon_{\perp}, \quad (2)$$

$$\Delta\Omega = - \left[ \frac{(p-q)}{2\omega_{LO}} \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11}} \right] \epsilon_{\perp}. \quad (3)$$

这里  $\epsilon_{\perp}$  为超晶格平面内晶格失配应变,  $\epsilon_{\perp} = (a_{\perp}^{\text{eff}} - a_{\perp})/a_{\perp}$ ,  $a_{\perp}^{\text{eff}}$  为垂直于超晶格

平面内的有效晶格常数;  $a_{\perp}$  表示阱或垒层的晶格常数, ZnTe 和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  的参数分别为<sup>[9]</sup>,  $\gamma=1.2$ ,  $(p-q)/2\omega_{LO}^2=0.6$ ,  $C_{11}=7.13 \times 10^{10}\text{N/m}^2$ ,  $C_{12}=4.07 \times 10^{10}\text{N/m}^2$ ,  $\omega_{LO}$  和  $\omega_{LO1}$  分别为  $210\text{cm}^{-1}$  和  $215\text{cm}^{-1}$ <sup>[7]</sup>, 计算得  $\delta\omega_{LO} = -0.7\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta\omega_{LO1} = 3.2\text{cm}^{-1}$ . 实验结果(参见图3)为:  $\omega_{LO} = 209\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO1} = 218\text{cm}^{-1}$ , 计算得到的因晶格失配引入应力产生的光学声子频移与实验观测的结果一致.

图4为温度  $T=80\text{K}$  下超晶格  $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  样品 No. 331 的喇曼光谱,由于  $x$  值较小( $x=0.06$ ),实验中仅观察到 ZnTe 的 LO、2LO 和高阶(3LO)声子,分别位于  $\omega=208$ 、 $417$ 、 $626\text{cm}^{-1}$ . 用  $\lambda_{ex}=488\text{nm}$  激发,在  $13\sim 300\text{K}$  范围内对超晶格样品 No. 412 的非共振喇曼光谱实验表明,在非共振条件下,喇曼散射峰较近共振的宽,且观测不到 LO 和 LO<sub>1</sub> 声子的组合模以及 LO<sub>1</sub> 声子的倍频模,说明实现共振增强效应的重要性.

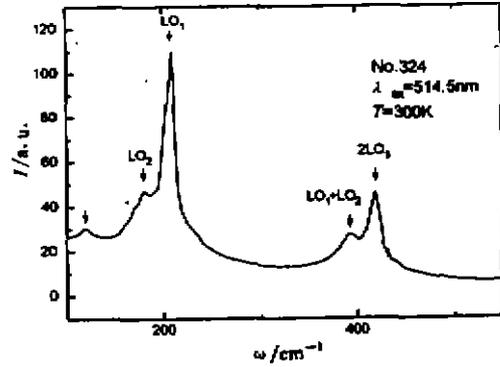


图2 室温 300K 下薄膜样品 No. 324 的喇曼光谱  
激发光  $\lambda_{ex}=514.5\text{nm}$  线  
Fig. 2 Raman spectrum of No. 324 sample  
at 300K excited with  $\lambda_{ex}=514.5\text{nm}$  line

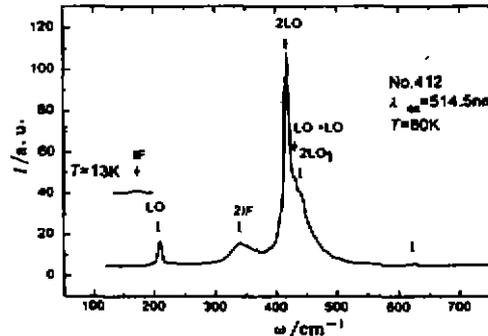


图3 80K 下超晶格  $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$   
样品 No. 412 的近共振喇曼谱,激发光  
 $\lambda_{ex}=514.5\text{nm}$  线

Fig. 3 Near resonance Raman spectrum of  
superlattice  $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  No. 412  
sample excited with  $\lambda_{ex}=514.5\text{nm}$  line

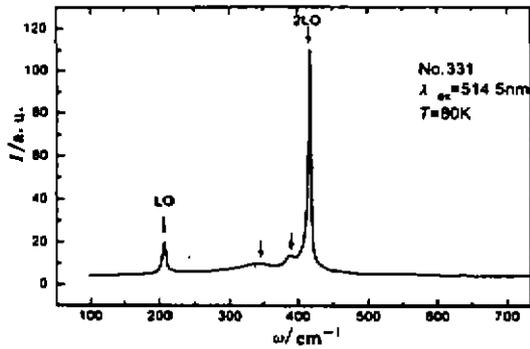


图 4 80K 下 ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 超晶格样品 No. 331 的近共振喇曼光谱, 激发光  $\lambda_{ex}=514.5\text{nm}$  线  
Fig. 4 Near resonance Raman spectrum of ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te superlattice (sample No. 331), the spectrum was excited at 80K with  $\lambda_{ex}=514.5\text{nm}$  line

在 ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 超晶格样品中(见图 3), 除 LO 声子外, 在  $\omega = 348\text{cm}^{-1}$  处还有一个较宽的峰, 在相应的 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 薄膜样品中不存在, 且该峰随温度的变化很小, 可排除为荧光峰的可能性. 该峰被指认为对应 ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 超晶格的宏观界面模双声子过程: 即  $2\omega = 348\text{cm}^{-1}$ . 图 3 中在 13K 下  $\omega = 174\text{cm}^{-1}$  处的小峰则对应宏观界面单声子模, 由于双声子峰更接近 ZnTe 带边, 因而具有比单声子峰更强的峰值.

根据连续介电模型, 超晶格界面模色散关系可表示为<sup>[10]</sup>

$$\cos(q_x d) = [(\eta^2 + 1)/2\eta] \sinh(q_{\perp} d_1) \sinh(q_{\perp} d_2) + \cosh(q_{\perp} d_1) \cosh(q_{\perp} d_2), \quad (4)$$

式中  $q_x, q_{\perp}$  分别表示声子波矢沿超晶格轴和在平面内的分量,  $d_1, d_2$  分别表示为阱和垒宽度. 对一般超晶格, 界面非绝对完整,  $q_{\perp} \neq 0$ , 存在界面模条件是

$$\eta(\omega) = \epsilon_A(\omega)/\epsilon_B(\omega) < 0, \quad (5)$$

其中  $\epsilon_B(\omega)$  和  $\epsilon_A(\omega)$  是 ZnTe 和 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 的介电常数. 对 ZnTe:  $\epsilon_A(\omega) = \epsilon(\infty)[(\omega^2 - \omega_{LO}^2)/(\omega^2 - \omega_{TO}^2)]$ ; 对 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te:  $\epsilon_B(\omega) = \epsilon(\infty)[(\omega^2 - \omega_{LO_1}^2)(\omega^2 - \omega_{LO_2}^2)/(\omega^2 - \omega_{TO_1}^2)(\omega^2 - \omega_{TO_2}^2)]$ , 即  $LO < \omega < LO_1, LO_2 < \omega < TO_1$  或  $TO_2 < \omega < TO$ .

根据以上分析,  $\omega_{IF} = 174\text{cm}^{-1}$  应为  $TO_2 < \omega < TO$  的界面模声子. 近共振条件下观测到  $\omega = 348\text{cm}^{-1}$  的峰则对应于界面模的双声子过程.

### 3 结语

用 MBE 方法生长在 (001)GaAs 衬底上的 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 薄膜具有与体材料相同的光学声子模式, ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 超晶格的近共振喇曼谱表明阱垒层间晶格失配引入应力使光学声子发生频移, 观测合光学声子组合模及倍频等多声子过程, 且实验结果与理论计算一致. 首次在 ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 超晶格中观测到双声子过程宏观界面模的存在.

### 参考文献

- 1 Furdyna J K. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**, R29
- 2 Molva E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**, 796
- 3 Legras R, et al. *Electronic Materials*, 1994, **23**, 313
- 4 Pelekanos N, et al. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**, 9966
- 5 Xuezhong Wang, et al. *Solid State Communication*, 1995, **95**, 525

- 6 Warnock J, *et al.* *Phys. Rev.*, 1995, **B51**:1642
- 7 Peterson D, *et al.* *Phys. Rev.*, 1986, **B33**:1160
- 8 Suh E K, *et al.* *Phys. Rev.*, 1987, **B36**:4316
- 9 Eunsoon Oh, *et al.* *Phys. Rev.*, 1993, **B47**:7288
- 10 Sood A K, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **54**:2115

## RAMAN SCATTERING IN $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ SUPERLATTICE\*

Chen Xi Li Xiaoli Liu Jizhou

(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871,*

*Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jiling 130021, China*)

Wang Jingjing Zhou Hetian Wang Xuezhong Chen Chenjia

(*Department of Physics Peking University Beijing 100871, China*)

Ling Zhen Wang Jie Wang Xun

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Kong Xiangui

(*Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics,*

*Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jiling 130021, China*)

**Abstract** Raman experiments were performed in a temperature range of 13~300K for the diluted magnetic semiconductor  $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  superlattice. Multi-phonon spectra were observed. In near-resonant condition, the intensities of Raman lines were increased and their FWHM narrowed significantly and more Raman lines were observed. The frequency shifts induced by the strain effect were calculated and compared with the experimental results. The interface mode (IF) was observed and assigned.

**Key words**  $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , superlattice, Raman scattering, interface mode.

---

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