

MgSe 薄膜的相结构研究*

廖清华 彭学新 熊传兵 刘念华 范广涵 江风益

(南昌大学材料科学研究所 南昌 330047)

摘要 我们采用MOCVD 外延技术首次在 GaAs(100)和(111)衬底上成功地生长了MgSe 单层薄膜,利用 X 射线衍射技术观察到了它的NaCl 结构、纤锌矿结构和闪锌矿结构三种相结构,并首次实验测量出了闪锌矿结构MgSe 的晶格常数

PACC: 8115H, 7360F, 6110

1 引言

在 80 多种二元 $A^N B^{8-N}$ 型化合物中, MgSe 和 MgS 这两种化合物有着特殊的地位, 我们已经报道了用 MOCVD 生长的 MgS (其离子性 $f_i = 0.786$) 薄膜的实验结果^[1]. MgSe 的离子性为 $f_i = 0.790$, 比区分晶体结构是四重配位还是六重配位的临界值 0.786 稍大, 所以通常情况下 MgSe 呈现六重配位的 NaCl 结构. 近几年来, 用闪锌矿结构的化合物半导体 MgSe 代替 ZnMgSSe 作 ZnSe 基蓝色发光器件的覆盖层(限制层), 受到人们的重视^[2,3]. 这主要是因为(1) 闪锌矿结构 MgSe 的禁带宽度, 根据 Okuyama 等人^[4]的估计为 3.6eV, 比 ZnSe 的禁带宽度 2.67eV 大得多, 因而量子限制效应可能十分明显; (2) MgSe 可以作为宽禁带半导体是具有 n 型和 p 型掺杂能力的主要候选化合物^[2].

在关于 MgSe 的研究中, 根据 NaCl 结构 MgSe 的 X 射线衍射卡^[5], NaCl 结构 MgSe 的晶格常数为 0.5463nm. Mittendorf^[6]利用电子轰击蒸发生长的方法生长过 MgSe 无定形薄膜, 这种无定形薄膜, 退火后变成为纤锌矿结构的 MgSe, 其晶格常数为 $a = 0.4145\text{nm}$, $c/a = 1.622$, 这种纤锌矿结构的 MgSe 薄膜是亚稳态的, 经过一段时间后, 又变成了稳定的 NaCl 结构. Okuyama 等人^[4]用 MBE 方法生长了 ZnMgSSe 四元固溶体, 他们从闪锌矿结构的 ZnMgSSe 外推(extrapolate)得到闪锌矿结构 MgSe 的晶格常数为 $a = 0.589\text{nm}$. Pandey 和 Sutjianto 从理论上利用 Hartree-Fock 方法研究了 MgSe^[2], 他们计算得到的闪锌矿结构、纤锌矿结构、NaCl 结构 MgSe 的晶格常数分别为: $a = 0.6072\text{nm}$, $a = 0.4319\text{nm}$, $c/a = 1.602$, $a = 0.5434\text{nm}$. 虽然 Wang 等人^[7]利用分子束外延(MBE)技术在 GaSb(100)衬底上生长了 MgSe/CdZnSe 异质结, 但他们没有报道闪锌矿结构 MgSe 薄膜晶格常数直接的实验结果, 他们把 Okuyama 等人^[4]的估计值 0.589nm 看作是闪锌矿结构 MgSe 的晶格常数

* 本课题得到国家自然科学基金和江西省自然科学基金资助
廖清华 男, 1968 年出生, 讲师, 当前从事专业: 半导体化学
1997-08-27 收到, 1998-01-05 定稿

值 到目前为止, 还未见有关闪锌矿结构MgSe 单层薄膜生长的报道 鉴于MgSe 的这种特殊地位和制造蓝光器件中可能起的作用, 无疑生长MgSe 薄膜并研究其相结构具有重要意义

2 薄膜的生长

我们采用 GaAs(100) 和 GaAs(111) 两种取向的衬底来生长MgSe 薄膜 采用的镁源是由南京大学生产的二茂镁(CPMg), 纯度为 4.5N. 硒源采用的是由大连理工大学生产的二甲基硒(DMSe), 纯度为 5N. 典型的生长条件如表 1 所示

在正式生长前, 衬底在 H₂ 气氛下 650 灼烧 5 分钟 在本实验中, 气相预反应十分严重 为此我们采取了两项措施: 一是设置一个和 VI 族气流平行的内管将 CPMg 引入反应管, 使镁源与硒源在离衬底前约 2cm 左右汇合 二是加大 II 族载气的流量 我们的实验结果表明, 这两项措施对成功地生长 MgSe 薄膜非常关键 MgSe 的生长速率非常缓慢, 45 分钟生长的 MgSe 厚度约 100~ 200nm. 衬底取向、生长温度和 MgSe 薄膜的 X 射线衍射数据(X 射线波长 $\lambda = 0.15418\text{nm}$) 见表 2

表 1 MOCVD 生长 MgSe 薄膜的典型生长条件

镁源温度/	110
镁源流量/($\mu\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-1}$)	12
II 族载气流量(H ₂)/($\text{ml} \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-1}$)	2000
VI 族载气流量(H ₂)/($\text{ml} \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-1}$)	1000
硒源流量/($\mu\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-1}$)	120
硒源温度/	- 5
生长温度/	320~ 650
生长时间/min	45

表 2 衬底取向, 生长温度和 MgSe 薄膜的 X 射线衍射数据

样品编号	衬底取向	生长温度/	衍射角 $2\theta/(\circ)$					
			峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6
A	111	650		28.25			58.45	
B	111	620	24.6	28.25			58.45	
C	111	550			36.8	42.9		
D	111	500			36.8			
E	111	400			36.8			
F	111	320				42.9		
G	100	550						62.3
H	100	500				42.9		62.3
I	100	400				42.9		62.3
J	100	320				42.9		
面间距 d 的值/nm			0.3619	0.3159	0.2442	0.2108	0.1579	0.1490

3 结果和讨论

MgSe 外延层的相结构通过 X 射线衍射来测定 我们所采用的 X 射线衍射仪的型号为 D-MAX3B, 狭缝大小为 (DS 1 RS. 6 SS 1). 测量时采用 X 射线 CuK α , 其射线波长 $\lambda = 0.15418\text{nm}$, 加速电压为 30kV, 电流为 35mA.

在图 1 中, 根据 NaCl 结构相 MgSe 的 X 射线衍射卡^[5], 峰 2 和峰 5 应分别归结为 NaCl 结构相 MgSe (111) 和 (222) 方向的衍射。图中标有“*” 星号的衍射峰是衬底与掺 Cr 有关的衍射峰。见图 1 样品 A 的衍射图, 当生长温度为 650 °C 时, 仅出现与 (111) 平行的衍射峰, 没有出现其它方向的衍射峰, 这一结果表明, 在 GaAs (111) 衬底上已生长出 NaCl 结构的 MgSe 单晶膜。通过计算得到的 NaCl 结构 MgSe 的晶格常数为 0.5469 nm, 这和 NaCl 结构相 MgSe 的 X 射线衍射卡上的数据一致。当生长温度为 620 °C 时, 除峰 2 和峰 5 两个衍射峰外, 还有一个衍射峰 (峰 1, $2\theta = 24.6^\circ$), 此峰不是 NaCl 结构 MgSe 的衍射峰 (见图 1 样品 B 的衍射图)。

根据文献[6]报道的结果, 图 1 中的峰 1 和图 2 中的峰 3 分别归结为纤锌矿相 MgSe (100) 和 (102) 方向的衍射。根据纤锌矿结构的 X 射线衍射公式:

$$\frac{2\sin\theta}{\sqrt{\frac{4}{3}\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} = \lambda$$

我们计算得到 MgSe 的晶格常数为 $a = 0.4178 \text{ nm}$, $c/a = 1.584$ 。我们的这一实验结果和 Mitterdorf 报道的结果 $c/a = 1.622$ ^[6] 相差较大, 但和 Pandey, Sutjianto 计算的结果 $c/a = 1.602$ 比较接近。我们通过 MOCVD 技术生长的 MgSe 薄膜样品呈现出稳定的相结构, 没有观察到 Mitterdorf 报道的那种不稳定的纤锌矿结构到 NaCl 结构的相跃迁行为。

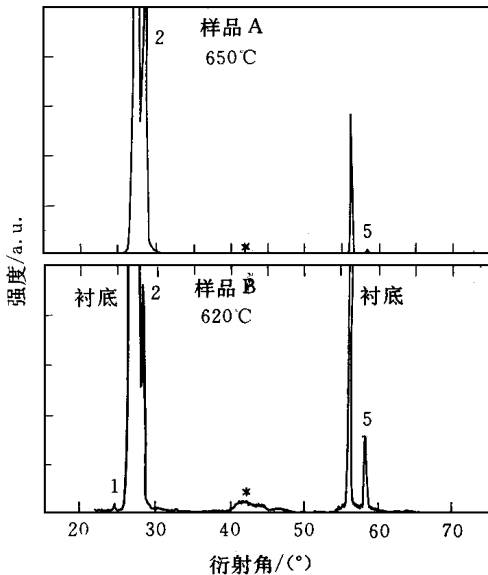


图 1 在 620 和 650 °C 下 (111) GaAs 衬底上生长的 MgSe 薄膜 (样品 A 和 B) 的 X 射线衍射图

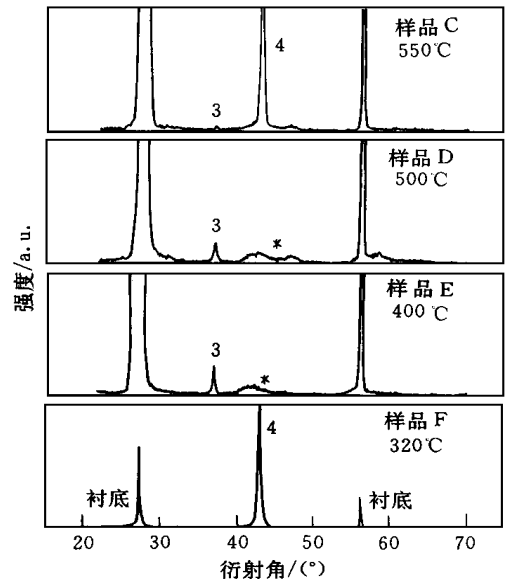


图 2 在 320~550 °C 下 (111) GaAs 衬底上生长的 MgSe 薄膜 (样品 C、D、E、F) 的 X 射线衍射图

在图 3 中峰 6 ($2\theta = 62.3^\circ$) 附近, 不存在来自 NaCl 结构相和纤锌矿结构相 MgSe 的衍射, 因而峰 6 不能归结为 NaCl 结构相和纤锌矿结构相 MgSe 的衍射。如果此峰归结为闪锌矿结构相 MgSe (400) 方向的衍射, 那么根据闪锌矿结构的 X 射线衍射公式, 我们计算出闪锌矿结构 MgSe 的晶格常数为 $a = 0.596 \text{ nm}$ 。这一结果介于 Okuyama 等人^[4] 的估计值

0.589nm 和 Pandey、Sutjianto 的计算值 0.6072nm^[2]之间 因而有理由把峰 6 归结为闪锌矿结构相 MgSe 的衍射

现在来指认峰 4 (2θ= 42.9°)。首先在这一角度附近不存在来自 NaCl 结构相 MgSe 的衍射, 如果按照 M ittendorf 关于纤锌矿相 MgSe 的衍射数据, 纤锌矿相 MgSe (110) 方向的衍射角度为 2θ= 43.63°; 比 42.9° 大 0.73°; 如果按照我们关于纤锌矿相 MgSe 的衍射数据, 纤锌矿相 MgSe (110) 方向的衍射角度为 2θ= 43.3°; 比 42.9° 大 0.4°; X 射线衍射实验在这一角度范围内不可能造成这么大的误差, 因而不能把峰 4 归结为纤锌矿相 MgSe (110) 方向的衍射 如果把峰 4 归结为闪锌矿相 MgSe (220) 方向的衍射, 那么我们可以计算得到闪锌矿结构 MgSe 的晶格常数为 0.596nm, 这和把峰 6 归结为闪锌矿相 MgSe (400) 方向衍射得到的结果相同 因而我们把峰 4 归结为闪锌矿相 MgSe (220) 方向的衍射

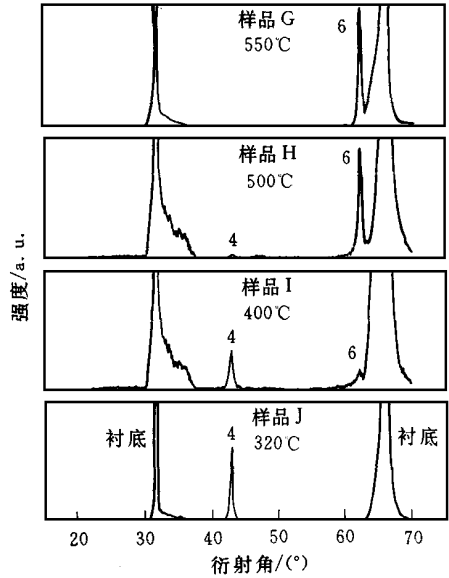


图 3 在 320~ 550 下 (100) GaAs 衬底上生长的 MgSe 薄膜(样品 G、H、I、J)的 X 射线衍射图

MgSe 薄膜的 X 射线衍射结果还表明, MgSe 薄膜的相结构与衬底取向和生长温度有关 在 GaAs(111) 衬底上, 高于 600 出现 NaCl 结构相, 低于 600 出现纤锌矿相和闪锌矿相, 纤锌矿相和闪锌矿相的出现与生长温度之间基本无多大规律 在 GaAs(100) 衬底上, 高于 600 生长时, 只能获得 NaCl 结构相 MgSe 的多晶膜 在 320~ 500 之间生长的 MgSe 薄膜, 属闪锌矿结构多晶膜, 当生长温度升至 550 时, 生长的闪锌矿结构 MgSe 薄膜, 只观察到 (400) 衍射峰 关于 MgSe 薄膜 NaCl 结构、闪锌矿结构和纤锌矿结构的晶格常数, 我们的实验结果和文献报道的结果比较见表 3

表 3 MgSe 三种相结构的晶格常数

	NaCl 结构 a/nm	闪锌矿结构 a/nm	纤锌矿结构	
			a/nm	c/a
文献[5](实验值)	0.5463			
文献[2](计算值)	0.5434	0.6072	0.4319	1.602
文献[4](计算值)		0.589		
文献[6](实验值)			0.4145	1.622
我们的结果	0.5469	0.596	0.4178	1.584

4 结论

利用 MOCVD 生长技术, 我们首次在 GaAs(100) 和 (111) 衬底上生长出了 MgSe 薄膜, 并采用 X 射线技术对其相结构进行了研究 结果表明:

- (1) MgSe 薄膜的相结构与衬底取向和生长温度有关 在高于 600 时, 在 GaAs(111)

取向的衬底上,容易形成NaCl结构相 在GaAs(111)衬底上,当生长温度在650 °C时,我们生长出了NaCl结构相MgSe单晶薄膜

(2) 在GaAs(111)衬底上生长的MgSe薄膜,在生长温度低于600 °C时可以观察到纤锌矿结构和闪锌矿结构两种相结构 对纤锌矿结构MgSe的晶格常数,我们的实验值是 $a=0.4178\text{nm}$, $c/a=1.584$

(3) 在GaAs(100)衬底上,在生长温度低于600 °C时,只观察到闪锌矿结构相 对于闪锌矿结构MgSe的晶格常数,我们的实验值是 $a=0.596\text{nm}$.

致谢 朱景环教授在X射线衍射测量方面给予了热情的帮助并与作者进行了有益的讨论,作者表示衷心感谢

参 考 文 献

- [1] 廖清华等, 半导体学报, 1998, **19**(1): 8~ 11.
- [2] R. Pandey and A. Sutjianto, Solid State Commun., 1994, **91**(4): 269~ 271.
- [3] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett., 1994, **72**(4): 534.
- [4] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, **30**(9B): 1620~ 23.
- [5] National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 5, 1967. (Ref. from: Broch, Z. Physik. Chem., **127**: 446, 1927.
- [6] H. Mitterdorf, Z. Phys., 1965, **183**: 113.
- [7] M. W. Wang, J. F. Swenberg, R. J. Miles *et al.*, J. Cryst. Growth, 1994, **138**: 508.

Phase Study of MgSe Thin Films

Liao Qinghua, Peng Xuexin, Xiong Chuanbing, Liu Nianhua,
Fan Guanghan, Jiang Fengyi

(Institute of Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330047)

Received 27 August 1997, revised manuscript received 5 January 1998

Abstract MgSe thin films have been grown by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) on GaAs(100) and GaAs(111) substrates for the first time. Using the X-ray diffraction technique, we have observed three phases of MgSe, the rock-salt, wurtzite and zincblende structures. The lattice constant of zincblende MgSe is first determined.

PACC: 8115H, 7360F, 6110