

MOCVD 生长 MgS 薄膜*

廖清华 范广涵 江风益 熊传兵 彭学新 潘传康

(南昌大学材料科学研究所 南昌 330047)

摘要 我们首次采用 MOCVD 外延技术在 GaAs(100) 衬底上生长了 MgS 薄膜, 获得了具有 NaCl 结构的 MgS 单晶膜, 并测量了纤锌矿结构 MgS 的晶格常数

PACC: 8115H, 7360F, 6110

1 引言

在 80 多种 $A^N B^{8-N}$ 类型化合物中, MgS 有着其特殊的地位, 因为它的离子性 $f_i = 0.786$, 这个值正好是理论上区分晶体结构是四重配位还是六重配位的临界值^[1]. 近十多年来, 人们的主要精力集中在 MgS 作为一种粉末发光材料的研究上^[2~4]. 通常情况下, MgS 是以 NaCl 结构 (B_1 相) 存在的^[5], 其晶格常数 $a = 0.52\text{nm}$. 文献[6]报道过在低温下通过电子轰击蒸发生长 MgS 无定形薄膜, 退火后, 这种无定形薄膜变成纤锌矿结构 (B_4 相) 薄膜, 其晶格常数 $a = 0.3972\text{nm}$, $c/a = 1.6$. 近几年来, Mg 基 II-VI 族化合物显示了它独有的优越性 Zn-MgSSe 四元单晶膜, 通过控制其组分, 可使禁带宽度从 2.8eV 变化到 4.0eV, 同时维持与 GaAs 晶格匹配^[7]. Nakayama 等人利用这四元单晶膜作覆盖层 (限制层), 首次制作了 ZnSe 基蓝色激光器^[8]. 但据报道, 四元 ZnMgSSe 膜随 Mg 组分的增大而结晶性能变差. 据文献[7]估计, 闪锌矿结构 MgS 的晶格常数为 0.362nm , 其 E_g 为 4.5eV. 因而闪锌矿结构 ZnSe/MgS 异质结能提供大的电子和空穴限制效应, 同时失配度较小为 0.87%, 是一种获得蓝色激光器较为理想的而结构简单的候选材料.

到目前为止, MgS 膜的结构特性还不清楚, 还没有具有四重配位结构 MgS 生长的报道, 尽管 ZnMgSSe 四元系在 Mg 含量较小时具有闪锌矿结构^[7]. 本文我们首次采用 MOCVD 外延技术在 GaAs(100) 衬底上生长了 MgS 薄膜, 并对其相结构进行了研究

* 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
范广涵 男, 1945 年出生, 研究员, 当前从事专业: 材料化学
江风益 男, 1963 年出生, 教授, 当前从事专业: 发光物理
1996-10-02 收到, 1996-12-09 定稿

2 薄膜的生长

MgS 薄膜通过常压金属有机化学气相淀积 (AP-MOCVD) 在 (100) GaAs 衬底上制备。所采用的源是南京大学化学化工学院生产的纯度为 4.5N 的二茂镁 (CpMg)。大连光明化工研究所生产的 H₂S。GaAs 衬底的处理过程如下: 三氯乙烯、丙酮、甲醇依次超声清洗各 5 分钟, 然后用去离子水冲洗; 再用 5H₂SO₄ : 1H₂O₂ : 1H₂O 的腐蚀液腐蚀 1 分钟, 用去离子水冲洗; 最后将衬底放在煮沸的 HCl 溶液中煮 1 分钟, 用去离子水冲洗, N₂ 气吹干。在生长 MgS 之前, 先要将 GaAs 衬底在 650 °C 下灼烧 5 分钟, 然后再降低到所选择的温度下生长, 在生长过程中先通 H₂S (流量 80ml/min) 5 分钟, 待气流稳定后再通 CpMg (流量 10ml/min), CpMg 热阱温度设定在 110 °C。

样品生长时间均为 45min, 膜厚约为 200nm。

3 结果讨论

MgS 外延层的相结构通过 X-射线衍射来测定。测量时采用 Cu 靶的 K_α 射线 (λ = 0.15405nm), 加速电压为 30kV, 电流为 35mA。

图 1 是在 270 °C 下生长的 MgS 薄膜的 X-射线衍射图, 根据文献 [5], 峰 2 (2θ = 38.2°) 可归结为 B₄ 相 MgS (102) 方向的衍射峰, 因为在这一角度附近, 对照 B₁ 相 MgS 粉末 X-射线衍射卡 [9], 不可能有 B₁ 相 MgS 的衍射峰出现。如果我们把峰 1 (2θ = 27.6°) 归结为 B₄ 相 MgS (002) 方向的衍射, 那么根据 B₄ 相 X-射线衍射公式:

$$\frac{2\sin\theta}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

(1)

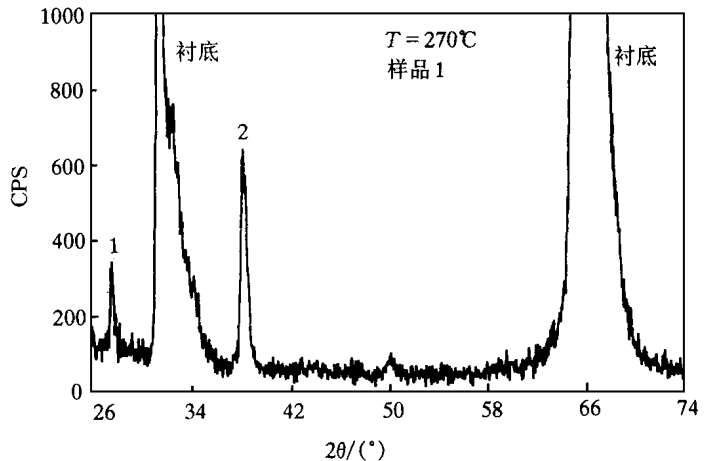


图 1 在 270 °C 下 (100) GaAs 衬底上生长的 MgS 薄膜 (样品 1) 的 X-射线衍射图

将峰 1 的衍射角度值、晶向指数和峰 2 的衍射角度值、晶向指数代入上式联解得 MgS 晶格常数 $c = 0.645\text{nm}$, $a = 0.397\text{nm}$ 。这样 B₄ 相 MgS 的两个晶格常数之比 c/a , 我们的实验值是 1.626, 这一结果和理想值 $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ 十分接近, 我们的实验值大于文献 [6] 报道的结果 1.6。根据 Peter Lawaetz [10] 的分析, 纤锌矿结构的 c/a 值对晶体的缺陷、热应力和杂质含量等极为敏感, 对完整性不够好的晶体, c/a 值会偏离理想值 1.633 较大。我们的实验结果表明, 用 MOCVD 生长的 B₄ 相 MgS 具有更好的结晶。不过, 还没有生长出 B₄ 相 MgS 单晶。

图 2 是在 340 °C 下生长的 MgS 薄膜的 X-射线衍射图, 根据 B₂ 相 MgS 粉末 X-射线衍射

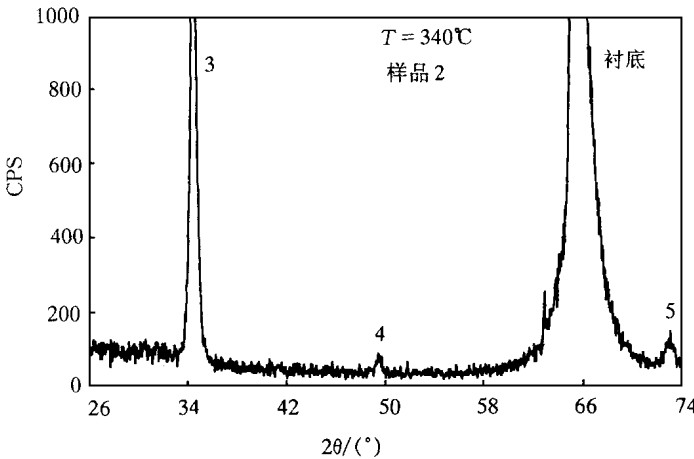


图 2 在 340 °C 下 (100) GaAs 衬底上生长的 MgS 薄膜 (样品 2) 的 X-射线衍射图

方向的衍射峰。据我们所知, 用 MOCVD 技术生长 MgS 薄膜还未有报道, 这一结果表明我们用 MOCVD 技术首次成功地生长出了 B₁ 相 MgS 单晶薄膜。

综上所述表明, 在 GaAs (100) 衬底上生长 MgS, 还未获得闪锌矿结构的 MgS, 也未获得纤锌矿结构的 MgS 单晶膜。导致这种结果的原因可能是 MgS 的离子性太大, 通常以 NaCl 结构出现, 在一定温度下可出现纤锌矿相, 这也可能是具有闪锌矿结构的四元固溶体 ZnMgSSe 随 Mg 组分的增大而性能变差的原因。另一个原因可能是生长条件还未最佳化, 我们正在这方面探索。

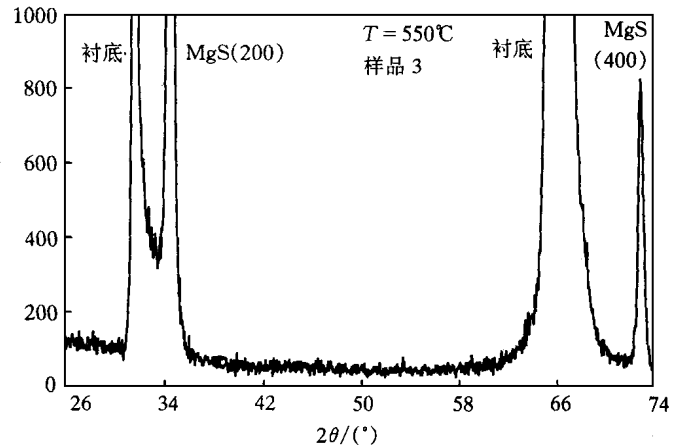


图 3 在 550 °C 下 (100) GaAs 衬底上生长的 MgS 薄膜 (样品 3) 的 X-射线衍射图

4 结论

我们在不同的温度下生长了 MgS 薄膜, 采用 X-射线衍射方法对不同温度下外延膜的衍射峰进行了指认, 观察到 MgS 薄膜的两种相结构。我们可以得出如下结论:

1. 在生长 MgS 薄膜的过程中, 低温下容易出现纤锌矿结构相, 高温下容易出现 NaCl 结构相。
2. 关于纤锌矿结构 MgS 的晶格常数, 我们的实验值是 $c/a = 1.626$, 与理想值 $c/a =$

$\sqrt{8/3} = 1.633$ 十分接近

3. 在(100)GaAs 衬底上,当反应温度为 550 °C 时,我们采用MOCVD 技术成功地生长出NaCl 结构相MgS 单晶薄膜

参 考 文 献

- [1] N. E. Christensen, S. Satpathy and Z. Pawlow ska, Phys. Rev. B, 1987, **36**(2): 1032
- [2] N. Yamashita and S. A sano, J. Phys. Soc. Jpn., 1987, **56**: 352
- [3] K. Chakrabarti, V. K. Mathur, *et al.*, Phys. Rev. B, 1988, **38**(15): 10894~ 10896
- [4] N. Singh, D. R. Vij, J. Mater. Sci., 1994, **29**(19): 4941~ 4941.
- [5] R. Ramnirine, W. F. Sheman, Infrared Phys., 1986, **26**(1): 17~ 21.
- [6] H. M ittdorf, Z. Phys., 1965, **183**: 113
- [7] H. Okuyama *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, **30**(9B): 1620
- [8] N. Nakayama *et al.*, Electron. Lett., 1993, **29**: 1488
- [9] NBS CIRCULAR, 1957, **539**(7): 31.
- [10] Peter Lawaetz, Phys. Rev. B, 1972, **5**(10): 4039~ 45

Growth of MgS Thin Films by MOCVD

Liao Qinghua, Fan Guanghan, Jiang Fengyi, Xiong Chuanbing

Peng Xuexin and Pan Chuankang

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

Received 2 October 1996, revised manuscript received 9 December 1996

Abstract MgS thin films have been grown by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) on the GaAs(100) substrates for the first time. We have obtained the single crystal films of MgS with the rock-salt structure (B₁) and measured lattice parameters of MgS with wurtzite structure (B₂).

PACC: 8115H, 7360F, 6110