

宽禁带 II-VI 族四元合金 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 成分的定量俄歇分析

靳彩霞 凌震 诸长生 俞根才 王杰

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

赵国珍

(上海材料研究所 上海 200437)

摘要 用分子束外延法在 GaAs(100)衬底上生长了高质量的四元合金 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 薄膜。在对所生长的样品进行俄歇电子能谱、X 射线衍射和喇曼散射研究后, 提出了一种确定四元合金 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 组分的方法, 即: 利用 ZnS_ySe_{1-y} 和化学配比的 MgSe 作为标准样品, 通过 X 射线衍射和喇曼散射测得标准样品 ZnS_ySe_{1-y} 中的 S 组分, 再根据 ZnS_ySe_{1-y} 和 MgSe 的俄歇谱图, 对各元素的相对灵敏度因子进行修正, 然后利用相对灵敏度因子法比较精确地定出四元合金 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 的组分。

PACC: 7280E, 7920F, 0630E

1 引言

宽禁带 II-VI 族化合物半导体, 由于其具有直接的带隙, 是制备蓝—绿半导体发光器件的重要材料。1991 年, 美国 3M 公司首先利用 $ZnSe/ZnCdSe$ 单量子阱制备出了 77K、脉冲工作的激光二极管, 从而导致研究和开发宽禁带 II-VI 族半导体材料的热潮^[1,2]。但是, 仅利用已有的 $ZnSe$ 、 $ZnSSe$ 和 $ZnCdSe$ 等材料, 由于其不能同时做到:(1)有效限制量子阱中载流子; (2)对光有效限制; (3)使整个结构生长于 GaAs 衬底上, 从而难以有效提高激光二极管的性能。1991 年, 日本的 H. Okuyama^[3] 等人提出可制备一种新型宽禁带 II-VI 族材料 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$, 来对载流子和光进行有效限制。因为 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 四元合金可以通过改变 Mg 和 S 的组分而使其禁带宽度从 2.8~4eV 可变, 同时保持与 GaAs(100)相匹配, 因而在制备蓝—绿激光器时, 它与 $Zn(SSe)$ 或 $Zn(CdSe)$ 等材料组合, 可以有效限制载流子, 又因为其折射率随 E_g 而变小, 所以它又能对 $ZnCdSe$ 有源区激发的光进行有效限制^[4,5]。利用这种材料, 在 1994 年已制备出室温下可连续工作 1 小时的蓝—绿激光器^[6]。至今为止, 成功的蓝—绿激光器均是以 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 来作为垒材料的^[7]。

靳彩霞 女, 1969 年生, 博士研究生, 现从事宽禁带 II-VI 族化合物半导体材料的分子束外延生长(MBE)和性能研究

1995 年 4 月 20 日收到初稿, 1995 年 9 月 24 日收到修改稿

精确测定 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 中 Mg 和 S 的组分, 是应用这类材料的基础。由于四元合金的组分一般不能通过测定其晶格常数或能隙而获得, 另外, 尽管俄歇电子能谱(AES)是常用的、简便的组分检测方法, 但其对组分的测定具有较大的误差, 必须对其所测元素的相对灵敏度因子进行修正。本项工作用分子束外延法(MBE)在 GaAs(100)衬底上生长出不同组分的 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 薄膜。通过 X 射线衍射(XRD)和喇曼散射(RS)精确测得 ZnS_ySe_{1-y} 的组分, 并利用化学配比的 MgSe 作为标准样品, 对 Zn、Mg、S 和 Se 各元素的相对灵敏度因子进行修正, 然后利用 AES 比较精确地确定了 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 各样品的组分。

2 实验过程

在 GaAs(100)衬底上, 用 MBE 生长出 ZnS_ySe_{1-y} 、MgSe 和 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 薄膜。衬底在被送入生长室之前, 进行了常规的超声清洗和 5 : 1 : 1 方法处理。生长前, 在超高真空、580℃条件下, 对衬底进行了高温退火以除去表面碳、氧等污染物。生长所用源材料为 Zn(6N)、Se(6N)、Mg(4N)和化合物 ZnS(6N)。通过改变 ZnS 和 Mg 的束压以得到不同组分的 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 薄膜。生长时, 温度为 280℃, 真空度优于 5×10^{-7} Pa。

在 PHI-550 型多功能电子能谱仪上对所有生长的样品进行了 AES 测试。所有 AES 测试都是在同一条件和环境中进行的, 包括相同的电子束能量、电子束流量、倍增高压和放大器的放大倍数等, 并且, 在测试时, 对所有样品都进行了相同时间(5 分钟)的 Ar⁺刻蚀, 目的是灵敏度因子修正时可以相互比较, 其中 Ar⁺能量均为 3kV。值得说明的是, 能量为 3kV 的 Ar⁺对所有样品刻蚀 5 分钟时, 均达到了稳定状态。在美国 SPEX 公司产的 1403 型喇曼光谱仪上对 ZnS_ySe_{1-y} 样品进行了 RS 测试, 同时, 利用日本 Rigaku 公司产的 D/MAX-YB 型 X 射线衍射仪对其进行 XRD 测试。其中, RS 测试是在室温下以背散射方式进行的, 用波长为 514.5 nm 的 Ar⁺激光激发, 其单线输出功率为 600 mW, 用配有光子计数器的 SPEX1403 双单色仪和第三单色器分开, 单色仪分辨率为 4.8 cm⁻¹。

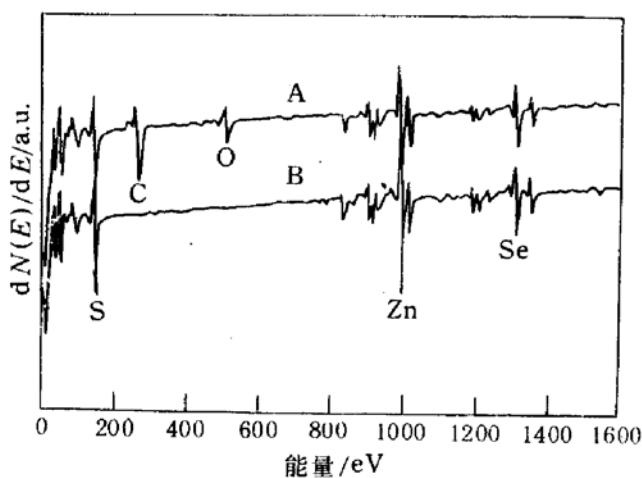
3 结果和讨论

根据 AES 的测量原理, 可以利用相对灵敏度因子法确定合金中的组分含量, 合金中的第 *i* 种元素的百分含量可以由下式测得:

$$C_i = (I_i/S_i)/\sum_j (I_j/S_j) \quad (1)$$

其中 I_i 和 I_j 分别是 AES 谱中第 *i* 和第 *j* 个元素的峰-峰值; S_i 和 S_j 分别是第 *i* 和第 *j* 个元素的相对灵敏度因子, 其值一般可以在 AES 工作手册中查到。

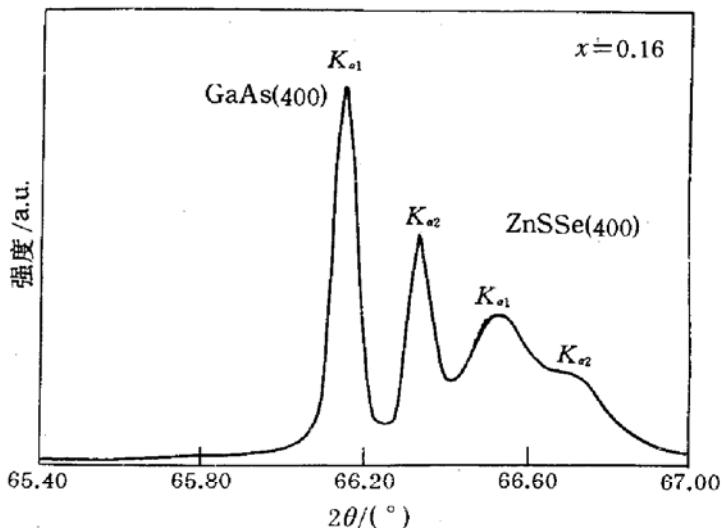
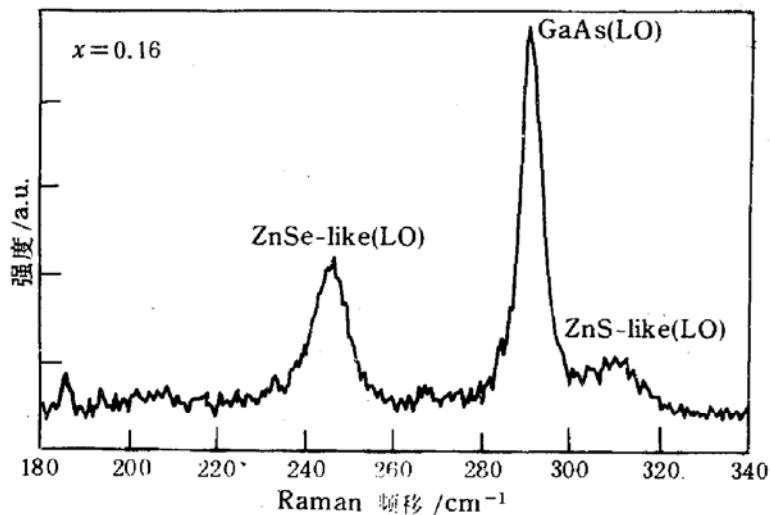
式(1)虽然从形式上给出了元素的相对含量, 但这个公式是建立在与标准样品进行比较的基础上的。从 AES 工作手册中所查到的相对灵敏度因子是与纯 Ag 样品比较而得出的, 因而并不一定是普适的, 如果拿来直接用于 AES 谱中, 由于基体效应和溅射效应而存在较大的误差。为了更精确地测定 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 薄膜中各元素的百分含量, 有必要对用 MBE 法生长的薄膜样品进行相对灵敏度因子修正。在本工作中, 我们利用 ZnS_ySe_{1-y} 和化学配比的 MgSe 作标准样品, 在选定 Se 的相对灵敏度因子为 0.065 的基础上, 通过 XRD 和 RS 得出的 ZnS_ySe_{1-y} 中 S 的精确含量^[9,10], 然后对 Zn、S 和 Mg 的相对灵敏度因子进行修正。

图 1 Ar^+ 刻蚀前后的 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-y}$ 的 AES 谱

$\text{Zn} : \text{S} : \text{Se} = 0.50 : 0.08 : 0.42$. 可见,用 AES 手册上的灵敏度因子算得的组分值有明显的误差. 为此,必须修正 Zn 和 S 的相对灵敏度因子以求 AES 的结果和 XRD、RS 的结果相一致. 修正后, Zn 和 S 的相对灵敏度因子分别为 0.11 和 0.53.

此外,为了修正 Mg 的灵敏度因子,对 MgSe 样品进行了 AES 测试,图 4 给出了 Ar^+ 刻蚀前后 MgSe 的 AES 谱,根据 AES 手册, Mg 的相对灵敏度因子为 0.11,因而由图 4 可知, MgSe 样品的组分为: $\text{Mg} : \text{Se} = 0.42 : 0.58$. 然而,根据 II-VI 族 MBE 生长理论,二元合金 MgSe 的组分应当为: $\text{Mg} : \text{Se} = 0.50 : 0.50$,因此,必须将 Mg 的灵敏度因子修正为 0.076.

图 1 是 Ar^+ 刻蚀前后 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-y}$ 的 AES 谱. 由图 1 可看出,经过 Ar^+ 刻蚀后,表面的 C 、 O 等污染物消失了,因此用刻蚀后的 AES 谱便可对 Zn 和 S 元素的相对灵敏度因子进行修正. 根据 AES 手册, Zn 和 S 元素的相对灵敏度因子分别为 0.18 和 0.85. 根据式(1),由图 1 便可得出此 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-y}$ 样品的组分为: $\text{Zn} : \text{S} : \text{Se} = 0.42 : 0.07 : 0.51$. Zn 的组分仅为 42%,而 $\text{S} + \text{Se}$ 的组分则为 58%. 图 2 和图 3 分别为上述 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-y}$ 样品的 XRD 谱和 RS 谱. 由图 2 和图 3 均可得出 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-y}$ 样品的组分为:

图 2 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-y}$ 的 XRD 谱图 3 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-y}$ 的喇曼散射谱

至此,在选定 Se 的灵敏度因子为 0.065 的情况下,我们对 Zn 、 S 和 Mg 各元素的灵敏度因子进行了修正,结果示于表 1. 利用上述修正后的各元素的灵敏度因子,我们便可精确地测定 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ 样品的组分.

图 5 给出了不同组分的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ 样品的 AES 谱,这些谱都是在试样经过了与 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-y}$ 、 MgSe 相同的 Ar^+ 刻蚀后测得的. 由图 5 可看出,经 Ar^+ 刻蚀后,所有试样表面的

C、O 等污染物基本上不存在了。采用表 1 中修正后的灵敏度因子 S 值, 我们比较精确地得到了所有样品的组分, 结果如表 2 所示。

一般来讲, AES 所测值实际是材料表面成分, 其中由于择优溅射和偏析的存在, 使得所测值和实际膜体成分之间存在误差, 本工作用三元合金 ZnS_xSe_{1-y} 的 XRD 和喇曼散射和标准二元合金 MgSe 对各元素的灵敏度因子进行修正, 目的就是克服这种误差, 因为对三元合金 ZnS_xSe_{1-y} , 其膜体成分是可以用 XRD 和喇曼散射精确测得, 我们用 XRD 和喇曼散射结果修正元素的灵敏度因子, 将修正后的灵敏度因子

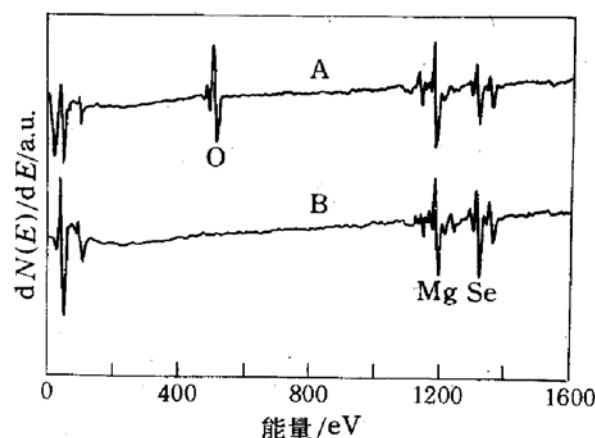


图 4 Ar^+ 刻蚀前后 MgSe 的 AES 谱

用于 AES 测试中, 所得结果应当是膜的成分。Okuyama 等人已给出 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 中 S、Mg 的含量同其禁带宽度 E_g 和晶格常数的关系^[3]。我们根据 AES 所测得的 Mg 和 S 的百分含量值而推算出的 E_g 和晶格常数值, 同实验所测值符合很好。

表 1 修正前后各元素的相对灵敏度因子

相对灵敏度因子	S_{Se}	S_S	S_{Zn}	S_{Mg}
PHI 手册值	0.065	0.85	0.18	0.11
修正值	0.065	0.53	0.11	0.076

表 2 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 样品的组分

样 品	Mg 含量(x)	S 含量(y)
04-07	0.34	0.08
03-13B	0.10	0.28
03-14B	10.18	0.16
03-14B2	0.16	0.20

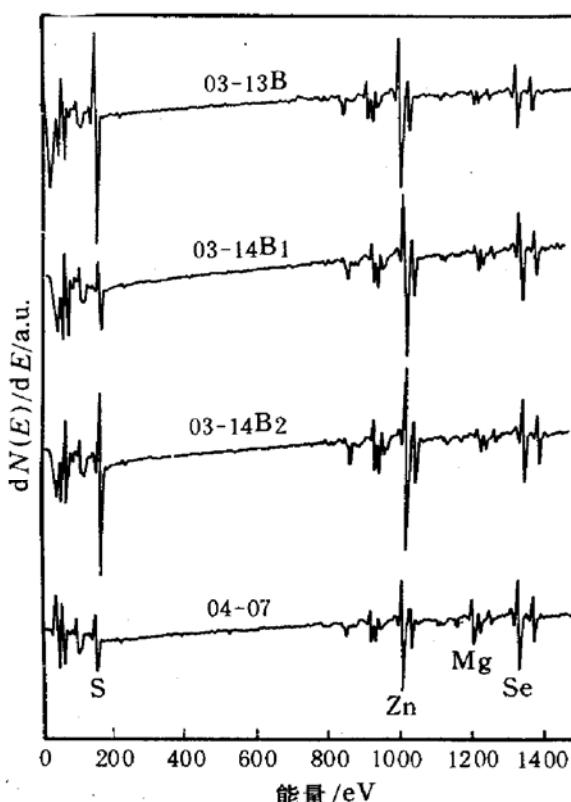


图 5 不同组分的 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 的 AES 谱

4 结论

用 MBE 法成功地生长了不同组分的 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 薄膜。提出了一种比较精确测定四元合金 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 组分的方法, 即: 用 XRD 和 RS 的结果对 AES 中各元素的相对灵敏度因子进行修正后, 通过相对灵敏度因子法, 比较精确地定出各个 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 样品的组分。经过验证, 这是一种简单有效的方法。

参 考 文 献

- [1] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. Depuydt *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**:1272.
- [2] J. Qiu, J. M. Depuydt, H. Cheng, *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**:2992.
- [3] Hiroyuki Okuyama, Kazushi Nakano, Takao Miyajima *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, **30**: L1621.
- [4] S. Itoh, N. Nakayama, T. Ohata *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**: L1530.
- [5] H. Okuyama, T. Miyajima, Y. Morinaga *et al.*, Elect. Lett., 1992, **28**:1798.
- [6] Akimo, 石桥晃, 应用物理, 1994, **63**:596.
- [7] J. M. Gaines, R. R. Drenten, K. W. Haberern *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**:2462.
- [8] 陆家和, 陈长彦等编著, 表面分析技术, 北京: 电子工业出版社, 1987, 199.
- [9] D. R. Yoder-Short, U. Debska and J. K. Furdyna, J. Appl. Phys., 1985, **58**:4056.
- [10] K. Shahzad, D. J. Olego and C. G. Van de Waiie, Phys. Rev., 1987, **B39**:1417.

Quantitative Analysis of Composition for Quaternary Alloy $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ by Auger Electron Spectroscopy

Jin Caixia, Ling Zhen, Zhu Changsheng, Yu Gencai and Wang Jie

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Zhao Guozhen

(Shanghai Institute of Material, Shanghai 200437)

Received 20 April 1995, revised manuscript received 24 September 1995

Abstract High quality quaternary alloy $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ films have been grown by Molecular Beam Epitaxy (MBE) on GaAs(100) substrate. Based on the investigation of the samples by Auger electron Spectroscopy (AES), X-ray Diffraction (XRD) and Raman Scattering (RS), a simple method to determine the composition of quaternary alloy has been set forth. The method of relative sensitivity factor of AES is used to accurately determine the composition of the quaternary alloy $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ by calibrating the values of relative sensitivity factors of every element through the techniques of XRD and RS.

PACC: 7280E, 7920F, 0630E