

Zn_{1-x}Mg_xSe 外延合金薄膜的结构研究*

魏彦锋 黄大鸣 王东红 靳彩霞 王 杰

(复旦大学物理系和应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

沈孝良

(复旦大学分析测试中心 上海 200433)

摘要 用分子束外延方法在 GaAs(100)衬底上生长了 Zn_{1-x}Mg_xSe 三元合金薄膜(0≤x≤1), 用 X-射线衍射和喇曼散射谱研究了薄膜的结构, 发现对 x 较小的样品, 合金层为单一的(100)面闪锌矿结构, (111)面的含量可以忽略. 对 x≈0.5 的样品, 合金层中(100)和(111)面的闪锌矿结构共存, 两种结构呈现不同的组分, 且(111)结构的 x 值总是小于(100)结构. 对 x=1 的样品, 外延层呈现单一的(100)氯化钠结构. 对不同结构和含量所作的定量分析表明, (111)面闪锌矿结构可能是 Zn_{1-x}Mg_xSe 合金从(100)面闪锌矿结构向(100)面氯化钠结构转变的中间相.

PACC: 6100, 6155H, 7830

1 引言

在固体蓝绿发光器件和激光器的研究中, II-VI 族宽禁带半导体材料受到广泛的重视, 因此对这类材料的研究工作具有很大的应用背景^[1,2]. 另一方面, 由 II-VI 族宽禁带半导体材料形成的量子阱中, 激子有较大的结合能, 较小的玻尔半径和较大的激子-声子相互作用, 可引发许多重要的物理过程. 因此对 II-VI 族半导体异质结构的研究在物理上也是非常重要的.

四元合金 Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}是一种重要的 II-VI 族半导体材料, 适当选择 x、y 组分, 其晶格常数可与 GaAs 衬底相匹配, 禁带宽度和折射率也可随 x、y 的变化发生很大的变化^[3]. 三元合金 ZnS_ySe_{1-y}和 Zn_{1-x}Mg_xSe 是 Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}的两种端点材料. 对 ZnS_ySe_{1-y}已作了较为详细的研究^[4]. 最近我们也对 Zn_{1-x}Mg_xSe 的结构和光散射特性作了初步报道^[5], 发现晶体结构是随 x 组分的变化而变化, 例如 Zn_{1-x}Mg_xSe 晶体可由闪锌矿结构转变为氯化钠结构. 本文我们将对其结构转变作进一步的讨论, 尤其是在结构变化区域. 我们报道用分子束外延方法生长在 GaAs(100)衬底上的一系列样品的 X-射线衍射谱和喇曼散射谱的研究

* 国家自然科学基金资助项目

魏彦锋 1971 年生, 博士研究生, 从事半导体光学性质研究
黄大鸣 1957 年生, 教授, 从事半导体物理和器件物理研究
1996 年 10 月 30 日收到初稿, 1997 年 1 月 6 日收到修改稿

结果.

2 实验

实验所用 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 样品是用分子束外延方法生长在 GaAs(100)衬底上,生长温度为 225℃. 从生长条件和红外反射谱等测量结果估计,外延合金层厚度为几个微米. 除了小组分的样品,也成功地生长出了 $x=1$,即 MgSe 样品. 由于 Mg 原子非常活泼,因此生长的外延层很容易在大气中发生变化,结构很不稳定. 这一现象在 X-射线谱和喇曼谱中都被观察到. 为了增加 MgSe 样品的结构稳定性,我们在 GaAs 衬底上生长了 MgSe 后,又在上面生长了一层厚约几十纳米的 ZnSe 覆盖层,以防止 MgSe 外延层在短期内发生结构和化学成分变化(如氧化等). 在实验中也发现,在 $0.65 < x < 1$ 的范围内, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 样品是很难生长成功的. 对 $x < 0.65$ 的样品,实验表明结构的稳定性是相当好的,时隔半年后所测的喇曼谱能重复.

对 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 样品做了 X-射线衍射谱测量. 测量是在日本 Rigaku 生产的 D/max- $\gamma\beta$ 衍射仪上进行的. X 射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,石墨单色器滤去 $K\beta$ 线. 所有样品都以 GaAs (400)峰位($2\theta=66.06$ 度)作标定,再作 $\theta/2\theta$ 联动扫描. 由此可从测得的 X 射线衍射谱中得到外延层的晶体结构和晶格常数.

喇曼散射光谱是在室温条件下用近背散射几何配置得到,激发光源是 Ar^+ 激光器 488.0nm 激光线,散射光用 Jobin-Yvon U1000 双光栅单色仪分光后由光电倍增管探测,入射光束偏振方向记为 Y, 散射光束的偏振方向可在入射狭缝前加一偏振片和半波片来选择. 本实验中测量了两种不同几何配置 $X(YY)\bar{X}$ 和 $X(YZ)\bar{X}$ 下的喇曼散射谱,在本文中分别称之为平行配置和垂直配置. 这里的 X, Y, Z 分别对应 GaAs 衬底的 $[100]$, $[010]$ 和 $[001]$ 晶向.

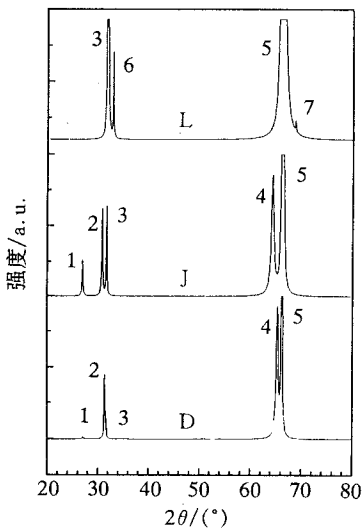


图 1 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 样品 D, J, L 的 X-射线衍射谱
组分 $x(200)$ 分别为 0.22, 0.65, 1.0.

3 结果和讨论

图 1 给出了三个样品 D, J, L 的 X-射线衍射谱. 从衍射谱可得到晶体的结构和晶格常数 $a(x)$. 对闪锌矿结构, 合金组分 x 和晶格常数之间的关系已由 Okuyama 等给出^[3], 即 $a(x) = a(0) + 0.22x$. 由上式可以得到闪锌矿结构的组分 x . 式中 $a(0) = 0.5667nm$ 为 ZnSe 的晶格常数. 对其它结构, 晶格常数随组分的变化关系还未见报道. 在图 1 中标记为 3, 5 的峰来自 GaAs 衬底(200)和(400)面的衍射(闪锌矿结构), 2, 4 峰来自 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ (200)和(400)面的衍射(闪锌矿结构), 标记为 1 的峰来自 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ (111)面的衍射(闪锌矿结构), 记为 6, 7 的峰来自 MgSe (200)和(400)面的衍射(氯化钠结构). 表 1 中第 2 和第 4 列给出了从 X-射线衍射谱得到的具有闪锌矿结构的 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 合金的晶格常数, $a(200)$ 表示从谱线的

(200)衍射峰得到的晶格常数, $a(111)$ 表示从谱线的(111)衍射峰得到的晶格常数. 从晶格常数得到的对应的合金组分 x 由表 1 中第 3 和第 5 列给出.

表 1 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 样品的结构参数

| 样品 | $a(200)$ | $x(200)$ | $a(111)$ | $x(111)$ | $V(111)/V(100)$ |
|----|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| D | 5.7160 | 0.22 | 5.7170 | 0.23 | 0.00034 |
| H | 5.7591 | 0.42 | 5.7504 | 0.38 | 0.00042 |
| I | 5.7918 | 0.57 | 5.7588 | 0.42 | 0.07432 |
| J | 5.8102 | 0.65 | 5.7336 | 0.30 | 0.03345 |
| K | 5.8250 | 0.72 | 5.8014 | 0.61 | 0.00586 |

也可以从 X-射线衍射谱强度估算闪锌矿结构的外延层中(111)面与(100)面两种不同取向成分的体积比. X-射线衍射累积强度公式由下式给出^[6]:

$$I(hkl) = \frac{I_0 \lambda^3 L}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 N_c^2 n |F(hkl)|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) e^{-2M} V(hkl)$$

其中 $I_0, \lambda, L, R, e, m, c, N_c$ 是与测量条件有关的参数或普适物理常数, 对同一张 X-射线衍射谱中的不同衍射峰, 这些参数都是相同的; n 是多重性因子; $A(\theta)$ 是吸收系数; e^{-2M} 是温度系数; $I(hkl)$ 为 (hkl) 面的衍射强度; $F(hkl)$ 为 (hkl) 面的结构因子; $V(hkl)$ 为晶体中 (hkl) 取向的成分所占的体积.

由实验测量得到 $I(111)/I(200)$, 可以求得 $V(111)/V(100)$. 选取 $I(111)/I(200)$ 而不是选取 $I(111)/I(400)$ 的原因是(200)峰和(111)峰位接近, 因此测得的前者的强度比要比后者可靠. 表 1 中最后一列也给出了外延层中(111)取向成分所占的比例.

对照表 1 可以看出, 在图 1 中, 样品 D 的 x 值为 $x=0.22 \pm 0.01$, 这是一幅 x 值较小时 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 合金的典型衍射谱, 谱线中除了来自 GaAs 衬底和 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ (100)面的衍射外, (111)面的衍射峰 1 非常弱, 说明样品 D 中主要的成分是(100)面取向的 $Zn_{1-x}Mg_xSe$, (111)取向的比例很小, 约为 0.3%, 可以忽略. 随着 x 的增加, X-射线谱中(111)面的衍射峰增强, 因此样品中(111)面成分所占的比例也逐步增加. 当 $x(200)=0.57$ 时, (111)面闪锌矿结构所占的比例达到 7.4%. 随着 $x(200)$ 的继续增大, (111)面闪锌矿结构晶体所占的比例又逐渐减小. 图 2 给出了 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 外延层中(111)面成分在样品中的比例随 $x(200)$ 的变化关系, 可以清楚地看到, $V(111)/V(100)$ 随 $x(200)$ 的变化在 $x \approx 0.6$ 处出现一峰值. 对 $x=1$, 即 MgSe 样品, 在 X-射线衍射谱中没有出现闪锌矿结构的衍射峰, 如图 1(L)所示. 图中 6、7 两个峰是来自 MgSe (氯化钠结构)的(200)和(400)面的衍射, 表明 MgSe 样品具有单一的氯化钠结构.

为了进一步研究不同 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 样品的结构特性, 也对这些样品作了喇曼散射谱的测量, 图 3a 和 b 分别给出了样品 D 和 J 的喇曼散射谱. 图 3a 是一幅 x 值较小时

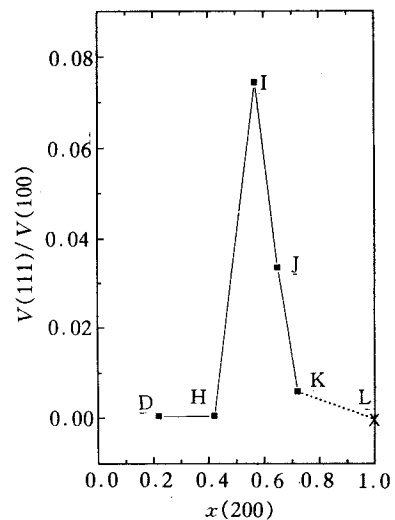


图 2 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 外延层中闪锌矿(111)面所占比例与组分 $x(200)$ 的变化关系

的 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 样品的典型的光学声子散射谱图. 由于 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 属于典型的二模混晶^[5], 谱线中会同时存在两套独立的光学模, 分别对应于合金的类 ZnSe 和类 MgSe 的光学模. 图中记为 LO 的峰是来自 GaAs(100) 衬底的纵光学声子散射峰. 记为 LO1、LO2 的峰分别为 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 合金中类 ZnSe 和类 MgSe 纵模的散射, 横模由相应的标记(TO 等)给出. 对闪锌矿结构(100)面, 在背散射实验条件下, LO 光学声子的散射在垂直偏置下是允许的. 而在平行偏置下是禁戒的. 从图 3 中可以清楚地看到样品 D 的光散射谱是遵守上述选择定则的, 说明样品 D 具有(100)面的闪锌矿结构.

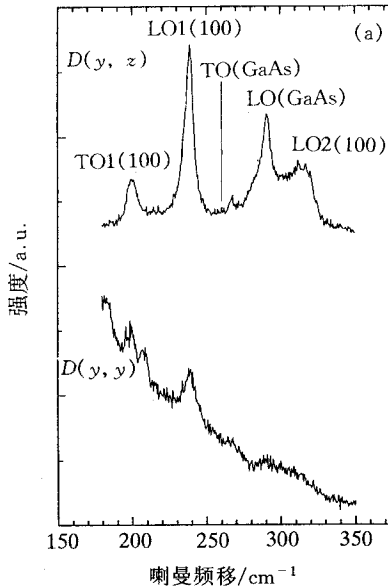


图 3a $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 样品 D 的喇曼散射谱

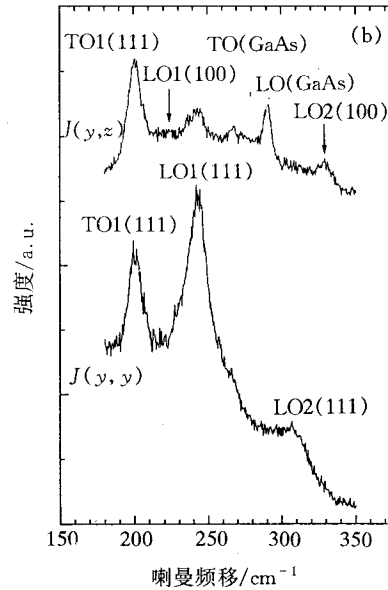


图 3b $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 样品 J 的喇曼散射谱

图 3b 给出了样品 J($x=0.65$) 的光散射谱, 从图中可以看出, 样品 J 的喇曼散射谱与样品 D 有很大的不同. 图中记为 LO1(111) 和 LO2(111) 的散射峰主要出现在平行配置下, 而 TO1(111) 散射峰的强度在平行和垂直配置下基本相同. 考虑到 X-射线衍射的结果(见表 1), 可以确认 LO1(111)、TO1(111) 和 LO2(111) 是来自闪锌矿结构 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ (111) 面的散射峰, 其中 LO1(111) 和 TO1(111) 是类 ZnSe 的纵光学模和横光学模, LO2(111) 是类 MgSe 的纵光学模.

上述的指认理由如下: 首先, 对闪锌矿结构(111)面的背散射, 纵模 LO 仅在平行配置时出现, 而横模 TO 在平行配置和垂直配置时均出现, 且具有相同的强度^[7], 对比图 3b 中平行配置和垂直配置下的两条谱线, LO1(111) 和 LO2(111) 显然具有上面所分析的纵模的特性, 而 TO1(111) 具有横模的特性. 另外, 在样品 J 中, (100) 面的组分 $x(200)=0.65$, 而(111)面中镁的组分 $x(111)=0.30$ (见表 1), 根据 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 中各种光学模的频率随组分 x 的变化关系^[5]:

$$\omega(\text{类 ZnSe, LO}) = 252 - 52x \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega(\text{类 ZnSe, TO}) = 205 - 15x \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega(\text{类 MgSe, LO}) = 305 + 40x \text{ cm}^{-1}$$

可以计算当 $x=0.30$ 时:

$$\omega(\text{类 ZnSe, LO})=236.4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega(\text{类 ZnSe, TO})=200.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega(\text{类 MgSe, LO})=317 \text{ cm}^{-1}$$

显然,测量得到的峰位(243, 200, ~ 310)是与 $x=0.30$ 的结果比较接近,而与 $x(200)=0.65$ 的预计结果(分别为 218, 195.3, 331)有很大的差别,表明喇曼散射谱中(111)面闪锌矿结构的散射占主导。(对应于 $x(200)=0.65$ 的(100)面散射峰,可在图 3b 的 $J(y, z)$ 谱中被观察到,如箭头所示。)

以上结果表明,当 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 生长在 GaAs(100)衬底上时,在 x 比较小时,外延合金是单一的闪锌矿(100)结构,(111)面的成分很少,可以忽略.随着镁含量的增加,(111)面的成分逐渐增加,当 $x \approx 0.6$ 时,(111)面的比例达到最大值.随着 x 的继续增大($x > 0.6$), (111)面的含量减少,同时氯化钠结构逐步出现.从当 $x=1$ 时(即 MgSe),外延层为单一的氯化钠结构.

由于 ZnSe 具有闪锌矿结构, MgSe 具有氯化钠结构,因此,随着镁含量的增加, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 必然要由闪锌矿结构转变为氯化钠结构,这一转变可以从 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 合金中正负离子半径和结合键类型随 x 的变化来定性地考虑.对于 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 合金,如果 Zn^{2+} , Mg^{2+} , Se^{2-} 半径分别取哥西密特离子半径^[8]: 0.069nm, 0.078nm, 0.191nm, 且假设合金中阳离子半径可取作两种正离子半径的平均值(虚晶近似),即 $r^+ = (0.069(1-x) + 0.078x)$ nm, $r^- = 0.191$ nm, 当镁的含量逐渐增加时,即 x 从 0 到 1 变化时,正负离子半径的比值 r^+/r^- 逐渐变大.定量计算必须进一步考虑极化作用^[8].基于极化的规律,考虑三种离子半径都随 x 变化,在 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 合金中,阳离子半径仍可取为哥西密特离子半径 $r^+ = 0.069(1-x) + 0.078x$, 而阴离子半径可由阳离子半径和晶格常数导出, $r^- = a(x)(1.732/4) - r^+$, 其中 $a(x) = 5.667 + 0.22x$, 由此可得到正负离子半径比 r^+/r^- 与 x 的变化关系,如图 4 所示.根据晶体的结构、配位数和离子半径比 r^+/r^- 之间的一般关系^[8], 当 $r^+/r^- \leq 0.414$ 时,配位数为 4, 晶体为闪锌矿结构, 当 $r^+/r^- \geq 0.414$ 时,配位数变为 6, 晶体变为氯化钠结构.从图 4 中可以看出这一转变发生在 $x \approx 0.5$ 处.这一结果是与实验现象相一致的.

从以上的讨论,我们可以给出 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 生长在 GaAs(100)衬底上的一幅大致图象.当 $x=0$ 时, ZnSe 和 GaAs 衬底的晶格失配度很小(0.27%), 因此, ZnSe 外延层可以是很完整的单晶,其结构和取向与 GaAs 衬底相同,即(100)闪锌矿结构,正如大量的实验所表明的.随着 x 的增大, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 的晶格常数逐渐增大,外延层和衬底之间的晶格失配度增大,同时由于合金无序的存在,外延层的晶体完整性也随着 x 的增大而下降,因此当 x 大到一定程度时,外延层同时出现(100)

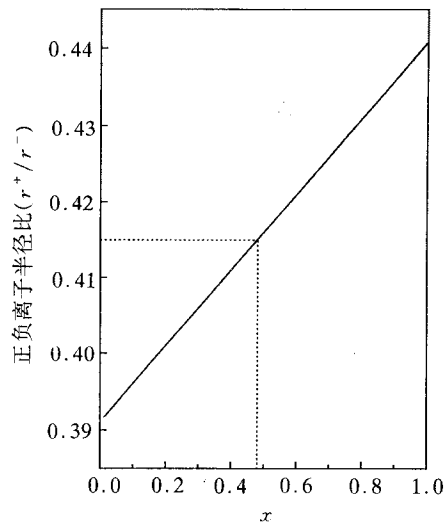


图 4 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 合金中正负离子半径比与组分 x 的变化关系

和(111)面闪锌矿结构. 当然, (111)面闪锌矿结构的出现与生长条件(如生长温度等)是有联系的. 随着 x 的增大, 合金中阳离子与阴离子的半径比也同时增大, 当达到一定数值时, 外延层中就开始出现氯化钠结构.

从图 2 中可以看出, 外延层合金由(100)闪锌矿结构变到(100)氯化钠结构的过程中, (111)闪锌矿结构可能是一中间相, 为什么(100)氯化钠结构的出现与(111)闪锌矿结构的减少相关联, 其原因尚不清楚, 可能与两种晶体结构中原子的空间分布有关, 是否从(111)闪锌矿结构变到(100)氯化钠结构比直接从(100)闪锌矿结构变到(100)氯化钠结构更容易, 所需的能量更小需要作进一步的研究.

对闪锌矿(100)面和(111)面共存的样品, 从 X-射线谱和喇曼谱的强度比较表明, (111)面的晶体结构要比(100)面更为完整. 例如, 当合金组分 $x \approx 0.5$ 时, 虽然从 X-射线衍射谱中估算的 $V(111)/V(100)$ 不大($\sim 10\%$), 但从喇曼谱中(图 3J)反映出来的(111)面的散射是要比(100)面强. 对同一块样品, (111)面与(100)面结构完整性的差异首先来自于两种结构合金组分的差别, 组分小的结构其晶体完整性要比组分大的结构好. 另外, 由于激光的透射深度要比 X-射线小得多, 在喇曼谱中(111)面散射较强的原因可能是外延层中纵向分布的不均匀. 在几个微米厚的外延合金层中, 靠近衬底的位置(100)取向的结构可能较多, 而(111)面取向的晶体更多地分布在表面附近, 因此, (111)面更多地在喇曼散射谱中反映出来.

4 结 论

用分子束外延方法在 GaAs(100)衬底上生长了 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 合金薄膜($0 \leq x \leq 1$), 用 X-射线衍射和喇曼散射谱研究了薄膜的结构, 发现对 x 较小的样品, 合金层为单一的(100)面闪锌矿结构, (111)面的含量可以忽略. 对 $x \approx 0.5$ 的样品, 合金层中(100)和(111)面的闪锌矿结构共存, 两种结构呈现不同的组分, 且(111)结构的 x 值总是小于(100)结构. 对 $x=1$ 的样品, 外延层呈现单一的(100)氯化钠结构. 对不同结构和含量所作的定量分析表明, (111)面闪锌矿结构可能是 $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 合金从(100)面闪锌矿结构向(100)面氯化钠结构转变的中间相.

参 考 文 献

- [1] G. F. Neumark, R. M. Park and J. M. Depuydt, *Phys. Today*, 1994, **47**(6): 26.
- [2] A. V. Nurmikko and R. L. Gunshor, *IEEE. J. Quantum Electron.*, 1994, **30**: 619.
- [3] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: L1620.
- [4] N. Matsumura, M. Tsubokura and J. Saraie, *J. Cryst. Growth*, 1989, **95**: 525.
- [5] D. Huang, C. Jin, D. Wang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**: 3611.
- [6] 黄胜涛著, 固体 X 射线学, 北京: 高等教育出版社(1991).
- [7] M. Cardona, in *Light Scattering in Solids II*, edited by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer, Berlin, 1982): 45.
- [8] 张克从著, 近代晶体学基础, 北京: 科学出版社(1987).

Structure Study of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ Films Grown on GaAs (100) Substrates

Wei Yanfeng, Huang Daming, Wang Donghong, Jin Caixia and Wang Jie

(Physics Department and Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Shen Xiaoliang

(Research Center for Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 30 October 1996, revised manuscript received 6 January 1997

Abstract The $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ ternary alloys with x from 0 to 1 were grown on GaAs (100) substrates by molecular beam epitaxy. X-ray diffraction and Raman spectra were measured to study their crystal structure. For the samples with low alloy composition x , the films have the crystal structure of zinc blende (100). The other phases such as zinc blende (111) are negligible. For the samples with $x \sim 0.5$, both zinc blende (100) and (111) structures are found, as shown in X-ray diffraction and Raman spectra. The above two phases, however, show different alloy composition x . The fraction of (111) phase is estimated to be the maximum for the films with $x(100) \sim 0.6$. For the sample with $x=1$, i. e., the MgSe film, the crystal structure is the pure rocksalt. The experimental results suggest that the zinc blende (111) is the intermediate structure between zinc blende (100) and rocksalt (100).

PACC: 6100, 6155H, 7830