

ZnMgSSe/GaAs 薄膜的分子束外延生长及其特性研究

诸长生 俞根才 陈良尧 王杰 王迅

(复旦大学物理系 上海 200433)

摘要 我们用分子束外延法在 GaAs(100) 衬底上生长一种新型的 II-IV 族宽禁带化合物薄膜 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$. 改变生长条件, 可以控制 Mg 和 S 的组分在 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$. Mg 和 S 的组分用俄歇电子能谱测定. 用 X-射线衍射技术对样品结构进行的研究发现, 对任意 Mg 和 S 的组分, ZnMgSSe 均为闪锌矿结构. 用椭圆偏振光谱仪对材料的能隙和折射率进行的研究表明, 加入 Mg 以后 ZnMgSSe 样品的折射率比 ZnSSe 样品的折射率要小, 并且 ZnMgSSe 样品的折射率随 E_g 的增大而变小. 合理选择 x, y , 在 $2.8\text{eV} < E_g < 3.6\text{eV}$ 均能得到与 GaAs 晶格匹配的 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$.

PACC: 6855, 7280E

1 引言

蓝绿半导体激光器, 由于其巨大的应用价值, 而倍受人们关注^[1-4]. 在设计和制备量子阱和双异质结激光器时, 要考虑三个问题: (1) 整个结构是否可以晶格匹配地生长在 GaAs 衬底上, 最起码有源区是否可以应变地生长. (2) 阱和垒材料的能带不连续是否可以对电子和空穴进行有效限制. (3) 能否对有源区激发的光进行有效限制. 以往用于制备 II-IV 族宽禁带蓝绿半导体激光器的材料, 是以 ZnSe 为主的二元和三元合金如: ZnCdSe、ZnSSe 等. 用这些材料进行组合, 来制备各类器件结构, 在一定程度上获得成功, 但也存在明显弱点, 它们不能同时满足上述三个要求, 这也就是仅靠这些材料, 很难制备得到室温连续工作的激光二极管的主要原因之一.

为了解决这个问题, 1991 年日本的 H. Okuyama 等人^[5-7], 提出制备一种新型材料 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$. 它的禁带宽度可以从 2.8eV 变化到近 4.4eV. 同时保持与 GaAs(100) 衬底的晶格匹配. 同时根据原子轨道线性组合理论, 估计其同 ZnSe 或 ZnSSe 组成的量子阱和

诸长生 男, 1946 年生, 副教授, 当前从事专业为 II-IV 族半导体材料的生长
陈良尧 男, 1950 年生, 教授, 博士生导师, 当前从事专业为固体光学
1994 年 7 月 4 日收到初稿, 1994 年 11 月 24 日收到修改稿

双异质结,可以对载流子进行有效限制,对其折射率 n 的研究结果表明,其折射率随 E_g 增大而变小,这使这种材料在对载流子进行有效限制时,同时对光也能提供有效限制作用.目前世界上制备的比较成功的 II-IV 族蓝-绿半导体激光器,均引入 ZnMgSSe 作为夹层材料,或直接作为垒材料^[8-10].

我们在成功地生长出 ZnSe/GaAs、ZnSSe/GaAs 薄膜的基础上,用分子束外延法在 GaAs(100)衬底上外延生长了一系列 ZnMgSSe 的薄膜.其中 Mg 和 S 的浓度可以任意变化.X-射线衍射被用于研究材料的结构,实验验证在任意 x, y 范围内, ZnMgSSe 均为立方结构.用连续光光源的椭偏仪对 ZnMgSSe 的折射率进行研究,发现样品折射率 n 随 E_g 减小而增大.并且利用折射率 n 在能隙处的突变,求出材料的能隙 E_g .

在国内,迄今未见到有 ZnMgSSe 薄膜生长的报道.

2 ZnMgSSe 材料的生长

我们在 GaAs(100)衬底上生长 ZnMgSSe 薄膜.衬底在进入生长室前,进行了常规的清洁和 5:1:1 处理.然后在超高真空条件下,用 580°C 高温进行去氧清洁处理.所用源材料包括 Zn(6N), Se(6N), Mg(4N) 单质和 ZnS(6N) 化合物.生长温度为 280°C,生长速率约 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$.改变 ZnS 和 Mg 的束压,可以生长得到任意组分的 S 和 Mg 的 ZnMgSSe 样品,但当 S 和 Mg 的组分较高时,尤其是 Mg 组分较高时,所长得的 ZnMgSSe 样品表面则变得较为粗糙.生长时 Se 的束压一般远大于 Mg 束压,这样可以防止 Mg 成团淀积到衬底上,导致样品质量急剧下降.

3 ZnMgSSe 材料物性的测试及评估

ZnMgSSe 薄膜中的组分由俄歇电子能谱测得,样品经 Ar^+ 刻蚀后,在俄歇探测灵敏度范围之内, ZnMgSSe 薄膜中未含有 C 和 O 等杂质.

图 1 是一块 $\text{Zn}_{0.86}\text{Mg}_{0.14}\text{S}_{0.78}\text{Se}_{0.24}$ 样品的 X-射线衍射谱图.选择 S 和 Mg 组分差异较大的样品,是为了清晰显示 ZnMgSSe 衍射峰.当 S 和 Mg 组分接近时,其晶格常数同 GaAs 衬底相近,难以分辨出 ZnMgSSe 和衬底的衍射峰.图 1 谱线中除了 GaAs 的(200)、(400)和(600)的衍射峰外,另外三个峰分别是 ZnMgSSe 的(200)、(400)衍射峰和 GaAs(400)的 K_β 衍射峰.因此这张谱图显示出,我们所长的 ZnMgSSe 样品是(100)单晶.

MgS 和 MgSe 体材料有 NaCl 结构,但我们对于任意 x, y 组分的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ 薄膜所进行的 X-射线衍射实验结果发现,它们具有闪锌矿结构,这同 Okuyama 等人的实验结果相符^[5].

从理论上讲,只要选择合适的 x, y 值,在能隙 E_g 从 2.8—4.4eV 范围内,均能找到 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$,使其晶格常数同衬底 GaAs 匹配.由于实验条件的限制,我们在能隙 $E_g = 2.8—3.6\text{eV}$ 范围内,均可生长得到晶格常数同 GaAs 匹配的 ZnMgSSe 薄膜.要生长带隙更大的 ZnMgSSe 薄膜,则需要 Mg 和 S 的组分很高,但当 S 和 Mg 组分高时,尤其是 Mg 组分高时,样品质量下降很快.已有数篇文章报道了 ZnMgSSe 外延膜的折射率,其中比较详细的是 Ukita 等人的文章^[11],但他们测折射率用 He-Ne 激光器,只能从实验中得到 $\lambda = 632$.

8nm 的 ZnMgSSe 折射率,其它入射波长的 n , 则利用反射谱的数据计算得到. 在这里我们用汞灯作光源,首次直接实验测得波长范围在 250—850nm 内的 ZnMgSSe 外延膜的 n .

对 ZnMgSSe 能隙的测定,以往均是利用 PL 谱. 将其带间跃迁近似定为 E_g ,但一般能隙 E_g 均要大于其带间跃迁能量. 我们则利用介电常数 ϵ_1 在能隙 E_g 处的突变,求得 ZnMgSSe 外

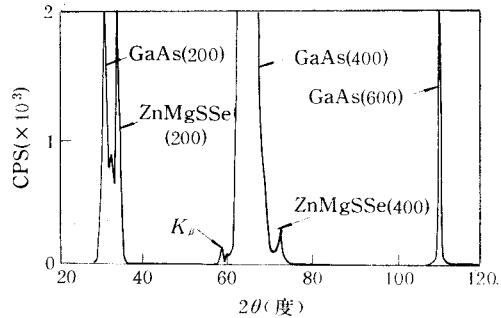


图1 ZnMgSSe 样品的 X-射线衍射谱图

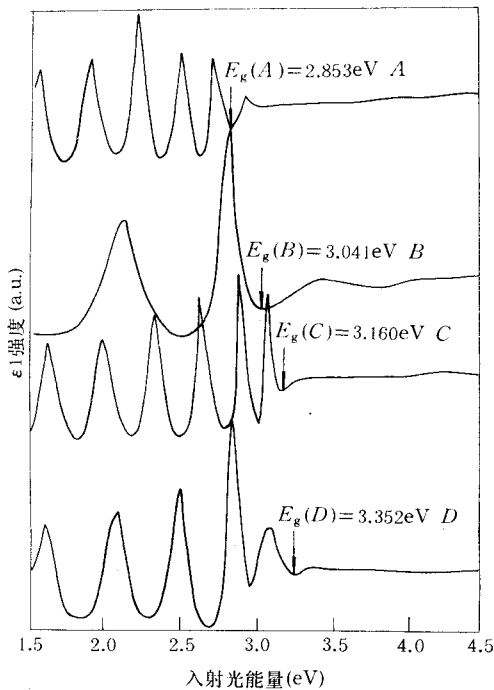


图2 ZnMgSSe 样品的介电常数 ϵ_1 随入射光能量变化的谱图

延膜的 E_g . 对于光能量小于样品能隙,样品是透明的,但当光能量大于能隙,入射光则被吸收,因此在能隙处,介电常数 ϵ_1 则是突变. 利用定特性,我们可以从图 2 中得到 A、B、C、D 样品的能隙,这些样品 y 值均为 0.12, x 值则分别为 0.12, 0.20, 0.34, 0.49. 其能隙分别为 $E_g = 2.853, 3.041, 3.041, 3.160, 3.352\text{eV}$. ϵ_1 在光透明区的振荡,则是由于光对外延膜干涉的结果,利用这结果,我们也能得到薄膜厚度 d .

图 3 是二块能隙分别为 $E_g = 3.160\text{eV}$, $E_g = 2.853\text{eV}$ 样品的入射光波长同折射率 n 的关系图. 图 3 清晰地显示出能隙大的 ZnMgSSe, 其折射率 n 则要小,这就显示出,此种材料合适作为一种夹层材料,对光产生限制作用.

4 结论

我们用分子束外延方法在 GaAs(100)衬底上生长 ZnMgSSe 薄膜,对材料能隙和结构表明,在能隙 $2.8\text{eV} < E_g < 3.6\text{eV}$ 范围内,均能生长得到质量较好的 ZnMgSSe 单晶薄膜. 实验结果同时显示, ZnMgSSe 的折射率要小于 ZnSe 和 ZnSSe, 并且随 E_g 增大而减小. 因此成功地生长 ZnMgSSe, 可以同时满足引言中所提制备蓝绿半导体量子阱激光器的三个要求,为我们制备蓝绿半导体激光器件打下基础.

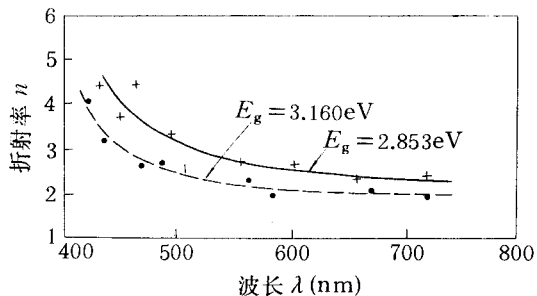


图3 ZnMgSSe 折射率 n 随入射光波长的变化谱图

参 考 文 献

- [1] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**:1272.
- [2] J. Qiu, J. M. Haase, H. Cheng and M. A. Haase, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**:2992.
- [3] R. N. Bhargava, J. Cryst. Growth, 1992, **117**:894.
- [4] R. N. Bhargava, Optoelectronics-Divices and Technologies, 1992, **7**:19.
- [5] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 1991, **30**:L1620.
- [6] P. M. Mensz, S. Herko, K. W. Haberem, J. Gaines and C. Ponzoni, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:2800.
- [7] H. Okuyama, Y. Kishita, T. Miyajima and A. Ishibashi, Appl. Phys. Lett., 1994, **63**:904.
- [8] H. Okuyama, F. Hiei and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 1992, **31**:L340.
- [9] Y. Morinaga, H. Okuyama and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 1993, **32**:L678.
- [10] J. M. Gaines, R. R. Drenten, K. W. Haberem *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**:2462.
- [11] M. Ukita, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, K. Akimoto and Y. Mori, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:2082.

Molecular Beam Epitaxial Growth and Characterization of ZnMgSSe on GaAs

Zhu Changsheng, Yu Gencai, Chen Liangyao, Wang Jie and Wang Xun

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 4 July 1994, revised manuscript received 24 November 1994

Abstract A new kind of II-IV wide band-gap $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ films was grown on GaAs (100) substrates by molecular beam epitaxy. Changing the growth conditions, we can grow films with $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$. The Mg and S compositions of the films were measured by Auger electron spectroscopy. The structural characteristics of the films were studied by X-ray diffraction, and the experimental results have shown that the films are zinc-blende structure at any Mg and S contents. The band-gap energies and the refractive indices of ZnMgSSe alloys were studied by ellipsometry method at room temperature. We have found that the refractive index n of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ decreases as E_g increases. The experimental results have also shown that band-gap energy can be varied from 2.8 to 3.6 eV, maintaining lattice-matching to a GaAs(100) substrate at proper proportion of Mg and S compositions.

PACC: 6855, 7280E