

(ZnSe/CdSe)ZnSe/GaAs(001)多量子阱材料的 X 射线双晶衍射研究

朱南昌 李润身 陈京一

(中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050)

彭中灵 袁诗鑫

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

摘要 给出了通过测量 3 条 X 射线双晶衍射摇摆曲线计算多层外延材料各层成份、界面共格度及晶向偏角的方法, 并对 (CdSe/ZnSe)ZnSe/GaAs(001) 多量子阱材料的结构、应变及界面进行了研究. 结果表明: ZnSe 缓冲层与衬底之间的界面共格度接近于零, 而多量子阱部分与缓冲层之间的界面接近完全共格, 表明多量子阱结构有较好的结构完整性. 缓冲层与衬底之间有晶向偏角, 而多量子阱结构与缓冲层之间无晶向偏角. 在复杂多量子阱材料的摇摆曲线上未见内周期的卫星衍射峰. 多量子阱实际的生长厚度比设计厚度小 20%~30%, 说明生长过程中存在表面原子的逃逸, 致使样品的不同部位存在组份、厚度的不均匀和局部的应变. 还讨论了 X 射线衍射仪与双晶衍射仪在测定多量子阱结构时的差别.

关键词 X 射线双晶衍射, 摇摆曲线, 多量子阱, 界面共格度.

引言

I-VI 族化合物有着宽阔的带隙范围, 在 4.2K 时, ZnSe 的带隙为 2.8eV, CdSe 的带隙为 1.9eV, 可覆盖从蓝光到红光的可见光波段, 非常适于制作可见光波的发光器和探测器, 因此有广阔的应用前景^[1]. 但由于两者有 7% 的点阵失配, 因此要共格地生长出高质量的多量子阱材料是有很大的难度的, 而原子层外延 (ALE) 已成功地用于 ZnTe-CdTe 大失配系统的生长^[2].

X 射线双晶衍射技术被广泛应用于半导体应变层超晶格及多量子阱材料的结构研究^[3~4], 与 X 射线衍射仪相比, 具有对应变及结构完整性灵敏的优点, 可对多量子阱材料的应变层及界面状况进行较为详细的研究, 而衍射峰的半峰宽和界面之间的共格程度可作为表征材料完整性的定量数据.

1 实验

多量子阱样品为原子层外延 ALE (Atomic Layer Epitaxy) 生长的 (ZnSe/CdSe)ZnSe 多量子阱, 生长温度为 220~250℃. 设计结构为: 在 GaAs(001) 衬底上生长一层 ZnSe 缓冲层, 厚度约为 0.3μm, 然后再在上面交替生长 ZnSe 和 CdSe 薄层. 其设计结构参数为: 对样品 27[#] GaAs(001)/ZnSe(0.3μm)/{(ZnSe)₅₀(CdSe)₂}×10; 对样品 21[#] GaAs(001)/ZnSe(0.3μm)/{(ZnSe)₁₃₀+[(CdSe)₁(ZnSe)₃]×15}×6. 其中下标表示外延分子层的重复次数, 乘号后面的数值表示周期重复次数. 样品 21[#] 为复杂结构样品, 中括号内表示内周期. 具体的生长方法可参见文献[4].

X 射线衍射双晶衍射在计算机控制高精度 X 射线双晶衍射仪上进行. 采用 Cu 靶 Kα₁ 辐射, 点焦点模式. 第一晶体为 GaAs(001) 晶体, 采用 (n, -n) 双晶排列. θ-2θ 联动扫描, 闪烁探测器记录衍射强度, 探测器张角为 5°.

2 周期厚度、应变及界面测定方法

周期厚度 D 可通过多量子阱卫星衍射峰的间距 $\Delta\theta_p$ 计算^[6], 即

$$D = \frac{\lambda \sin(\theta_B + \alpha + \varphi)}{\Delta\theta_p \sin 2\theta_B} \quad (1)$$

式中 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ (Cu Kα₁) 为入射 X 射线的波长, θ_B 为衬底 (或缓冲层) 相应衍射晶面的 Bragg 角, α 和 φ 分别为晶体表面与 (001) 面的夹角和 (001) 面与衍射面的夹角 (掠入射时 > 0), 通常 $\alpha \neq 0$, 因此必须测定两个衍射才能由上式确定超晶格周期厚度 D 和晶片表面偏角 α 的值.

在多层外延材料中, 第 i 层 (衬底为 $i=0$) 的应变状态由该层平行和垂直于生长平面的应变 ϵ_{\parallel}^i 和 ϵ_{\perp}^i 决定^[7], 有

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{\parallel}^i &= -\frac{a' - a_i^{\parallel}}{a_i} = -\frac{a_i - a_{i-1}^{\parallel}}{a_i} f_{\text{COH}}^i, \\ \epsilon_{\perp}^i &= -\epsilon_{\parallel}^i \left(\frac{1}{K_v^i} - 1 \right). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中 a_i 为第 i 层在弛豫状态下点阵常数; K_v^i 为校正因子, 对 (001) 取向为 $c_{11}/(c_{11} + 2c_{12})$, c_{11} 和 c_{12} 为 i 层的弹性常数; f_{COH}^i 为第 i 层与第 $i-1$ 层之间的界面共格因子^[7], 并有

$$a_i^{\parallel} = a_i + (a_{i-1}^{\parallel} - a_i) f_{\text{COH}}^i, \quad (3)$$

其中 a_i^{\parallel} 和 a_{i-1}^{\parallel} 分别为第 i 层和第 $i-1$ 层应变后在平行于表面方向上的点阵常数. 共格因子 f_{COH}^i 通常在 0 与 1 之间, 代表完全非共格直至完全共格的界面状态. 第 i 层衍射峰与衬底峰之间的角距离为^[7]

$$\Delta\theta_i = \frac{a_i - a_0}{a_i} \left\{ \begin{aligned} & \tan\theta_B^0 \left[1 - f_{\text{COH}}^i + \frac{f_{\text{COH}}^i}{K_i^i} \cos(\varphi + \alpha) \cos\varphi \right] \\ & + \frac{f_{\text{COH}}^i}{K_i^i} \sin(\varphi + \alpha) \cos\varphi \end{aligned} \right\} + \delta_i, \quad (4)$$

δ_i 为第 i 层相对于衬底的晶向偏角, 对于多量子阱材料可将其作为一个整体. 式(4)中的 $\Delta\theta$ 由零级峰与衬底峰角距离代替, 相应地, δ_i 、 f_{COH} 和 a_i 分别用一个周期内的平均值 $\bar{\delta}$ 、 \bar{f}_{COH} 和 \bar{a} 代替, $\bar{a} = \bar{x} \cdot a_{\text{CdSe}} + (1 - \bar{x}) \cdot a_{\text{ZnSe}}$, 这里 \bar{x} 为平均成份, 并有

$$\bar{x} = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^M x_i \cdot t_i. \quad (5)$$

式(5)中 x_i 和 t_i 分别为多量子阱中一个周期内各层的组份与厚度, M 为一周期中所包含层数. 多量子阱在平行和垂直方向及弛豫状态下的平均点阵常数也有与式(5)相似的关系.

式(4)中有 a_i 、 f_{COH} 和 δ_i 共 3 个未知量, 测量 3 条 X 射线双晶摇摆线即能测定这 3 个参数. 对于多量子阱材料, 在测定过程中首先必须确定零级峰的峰位 $\Delta\theta_0$: 将最靠近衬底衍射峰的卫星峰初定为零级, 与衬底峰角间距为 $\Delta\theta'_0$, 有

$$\Delta\theta_0 = n\Delta\theta_p + \Delta\theta'_0. \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (6)$$

改变 n 的值并由式(5)改变厚度 t 与 x 之间的相对分配, 计算摇摆曲线与实验曲线进行比较, 直至得到满意的结果为止^[6].

3 结果与讨论

对样品 27[#] 和 21[#] 分别测量两条(004)双晶摇摆曲线(投影入射方向分别为[110]和 $[\bar{1}\bar{1}0]$)及(115)掠入射双晶摇摆曲线(投影入射方向为 $[\bar{1}\bar{1}0]$), 如图 1 和 2 所示, 可观察到缓冲层衍射峰及多量子阱卫星衍射峰, 对样品 21[#] 还可观察到内周期衍射零级峰. 表 1 列出了衍射曲线数据.

表 1 样品 27[#] 和 21[#] 的摇摆曲线数据
Table 1 Data obtained through rocking curves of samples 27[#] and 21[#]

样品 编号	衍射参数		投影入射方向	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[110]$
	外延层	衍射晶面	$\varphi(^{\circ})$	(004)	(115)	(004)
27 [#]	缓冲层	$\Delta\theta(s)$		0	15.793	0
	多量子阱	$\Delta\theta_0(s)$		-235	-476	-587
		$\Delta\theta_p(s)$		821	-1726	-1174
21 [#]	多量子阱	$\Delta\theta_0(s)$		1678	2432	1678
		$\Delta\theta_p(s)$		-455	-605	-378
	内周期	$\Delta\theta_0(s)$		-1589	-2690	-1437
		$\Delta\theta_p(s)$		524	750	474
		$\Delta\theta_0(s)$		-3841	-6663	-3531

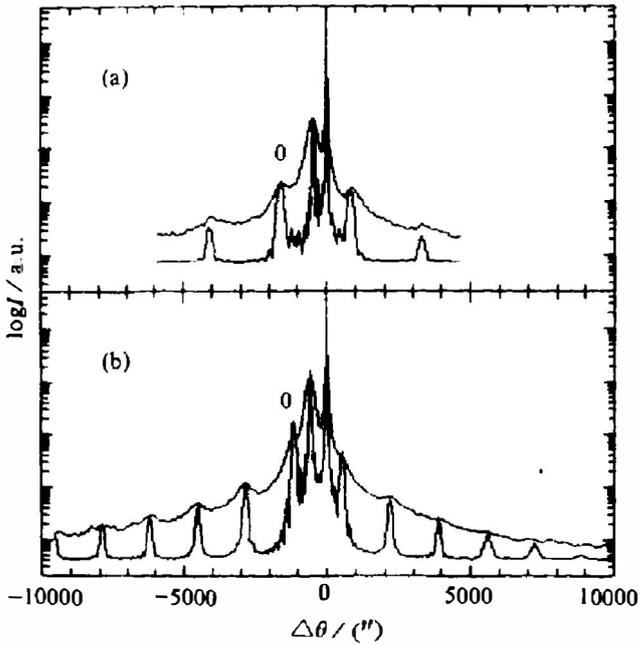


图1 样品 27[#] 的 X 射线双晶摇摆曲线(a)(115)掠入射,(b)(004)对称衍射(投影入射方向为[110]实验曲线在上方,理论计算曲线在下方,"0"表示零级峰位置)

Fig. 1 The X-ray double-crystal rocking curves of sample 27[#] (a) (115), (b) (004) (the projected incident direction is [110], the upper curves are experimental, and the lower curves are calculated, "0"s on the curves represent the zeroth-order satellite peaks)

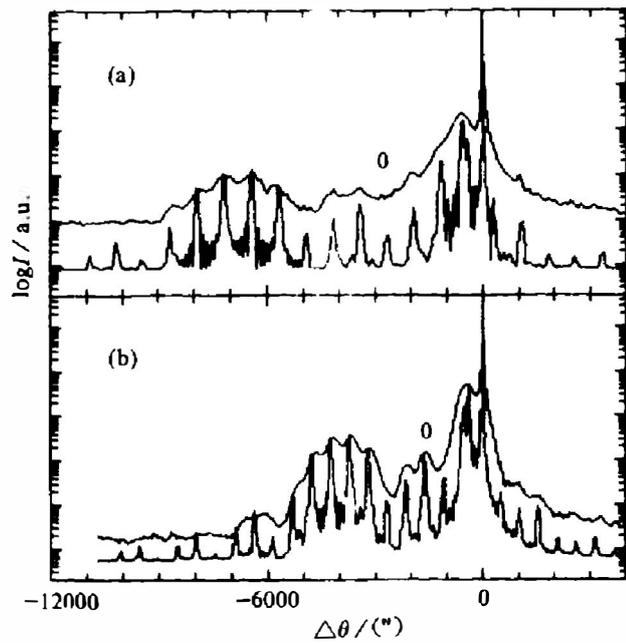


图2 样品 21[#] 的 X 射线双晶摇摆曲线(a)(115)掠入射,(b)(004)对称衍射(投影入射方向为[110]实验曲线在上方,理论计算曲线在下方,"0"表示零级峰位置)

Fig. 2 The X-ray double-crystal rocking curves of sample 21[#] (a) (115), (b) (004) (the projected incident direction is [110], the upper curves are experimental, and the lower curves are calculated, "0"s on the curves represent the zeroth-order satellite peaks)

将量子阱卫星峰间距代入式(1),求得样品 27[#] 的多量子阱周期厚度为 112.58 \AA , $\alpha = 0$;相应地样品 21[#] 的周期厚度为 372.25 \AA , $\alpha = 2.8^\circ$.由式(3)、(4)计算时使用的参数列于表 2, GaAs 的点阵常数为 5.6528 \AA (ASTM No. 29-615),求得的参数列于表 3.

计算结果表明,两个样品的缓冲层与衬底之间均有一定的晶向偏角,而多量子阱与缓冲层之间无晶向偏角.缓冲层与衬底之间的界面并不是完全的非共格状态,仍有少量的应变.对样品 27[#],多量子阱在平行方向的平均点阵常数为 5.6691 \AA ,考虑到 ZnSe 的点阵常数 (5.6686 \AA)与它非常接近,可认为 ZnSe 层与缓冲层间的共格因子为 1.0,则 CdSe 层与 ZnSe 层之间的共格因子为 0.87,接近于 1.将平均组份代入式(5)得 CdSe 层($x=1$)的厚度为 3.377 \AA , ZnSe 层($x=0$)的厚度为 109.198 \AA .对样品 21[#],多量子阱的平均成份比 27[#] 大,但平均共格因子略有增加,在平行方向的点阵常数为 5.6706 \AA .若认为外周期中的 ZnSe 层与缓冲层共格($a_{\parallel} = 5.6682 \text{ \AA}$),则内周期的点阵常数 $a_{\parallel} = 5.6759 \text{ \AA}$,与 ZnSe 层的共格因子为 0.89,与用多量子阱内周期零级峰位数据计算的结果一致($\bar{x} = 0.175$, $f_{\text{coh}} = 0.89$).如认为所有 ZnSe 层与缓冲层共格,则内周期中 CdSe 平行方向的点阵常数为 5.7111 \AA ,与 ZnSe 层之间的共格因子为 0.89.由式(5)得内周期厚度为 119.12 \AA ,相应的 ZnSe 层的厚度为 253.13 \AA .在内周期中, CdSe 层的厚度与 ZnSe 层的厚度分别为 1.390 \AA 和 6.552

Å. 用上述参数对两样品的衍射曲线进行了计算,结果如图 1 和 2,计算曲线与实验曲线在衍射峰位及峰强的分布上都符合得很好.

从上面的分析可以看出,通过测量 3 条不同晶面的双晶摇摆曲线,或一个晶面不同入射方向的两条双晶摇摆曲线与另一晶面的一条双晶摇摆曲线,可以对比较复杂的多量子阱材料进行逐层分析,计算其组分、界面共格程度及晶向偏角,而同时考虑缓冲层与衬底之间的关系及缓冲层与多量子阱之间的关系是必需的.

表 2 计算使用的参数(点阵常数单位为 Å,弹性常数单位为 10^{10} Pa)

Table 2 The lattice parameter (in Å) and elastic constants (in 10^{10} Pa) of ZnSe and CdSe

名称	点阵常数	ASTM 卡片号	C_{11}	C_{12}	文献
ZnSe	5.6687	5-522	8.10	4.88	[8]
CdSe	6.0770	19-181	6.67	4.63	[9]

表 3 样品 27[#] 和 21[#] 的计算结果

Table 3 The calculated results of samples 27[#] and 21[#]

参数 样品	α (°)	δ (s)	缓冲层		多量子阱		内周期			
			f_{coh}	a_{\parallel} (Å)	f_{coh}	\bar{x}	a_{\parallel} (Å)	f_{coh}	\bar{x}	a_{\parallel} (Å)
27 [#]	0.0	175	0.08	5.6675	0.88	0.030	5.6691			
21 [#]	1.8	-25	0.03	5.6682	0.90	0.056	5.6706	0.89	0.175	5.6759

衬底存在偏角同缓冲层与衬底之间存在晶向偏角引起摇摆曲线的变化不同.图 3 为两样品分别从相反方向入射的(004)摇摆曲线.可以看出样品 27[#] 的两条摇摆曲线上,相同级数的多量子阱衍射峰之间错开一角度,对应于式(4)中晶向偏角 δ ,这一角度不随衍射级数的变化而变化.与此不同的是样品 21[#] 的摇摆曲线上衍射峰错开的角度随衍射级数的变化而变化,这是由于衬底偏角 α 造成的两个相反方向入射的摇摆曲线上 $\Delta\theta_p$ 不同,由式(6)可知,衍射峰之间的错开角将随衍射级数的变化而变化.

根据理论计算,对应样品 21[#] 的内周期将出现额外的内周期卫星峰,如图 4 的计算曲线所示,但实验曲线上未发现内周期除零级以外的衍射峰,这可能是零级衍射峰以外的卫星峰衍射强度很低,在仪器的探测灵敏度以外,也可能是内周期已扩散为单一的合金层,不出现其它衍射峰.

从两个样品多量子阱与缓冲层之间的平均共格因子看,多量子阱有较好的晶体质量,界面应力弛豫较少.但我们也看到,实验曲线的多量子阱卫星峰(半峰宽为 450s)要比理论计算(半峰宽 95s)的宽,说明样品中存在一定的缺陷,包括少量的失配位错.比较样品的设计参数与计算结果,可以看出实际的生长厚度要比设计参数小(对 27[#] 和 24[#] 分别小 24% 和 31%),而对样品 21[#],其 CdSe 层的厚度已小于分子层的厚度 3.05 Å,这可能由于原子层外延过程中生长层原子从表面逃逸,致使部分区域没有按原子层外延的方式逐层生长而空缺,在随后的另一层生长时得到填充.如 21[#] 生长 CdSe 层时有超过 50% 的 Cd 原子位置没有 Cd 原子.这样造成的后果是不同部位的多量子阱周期厚度不同,平均组份也不同.从横向来

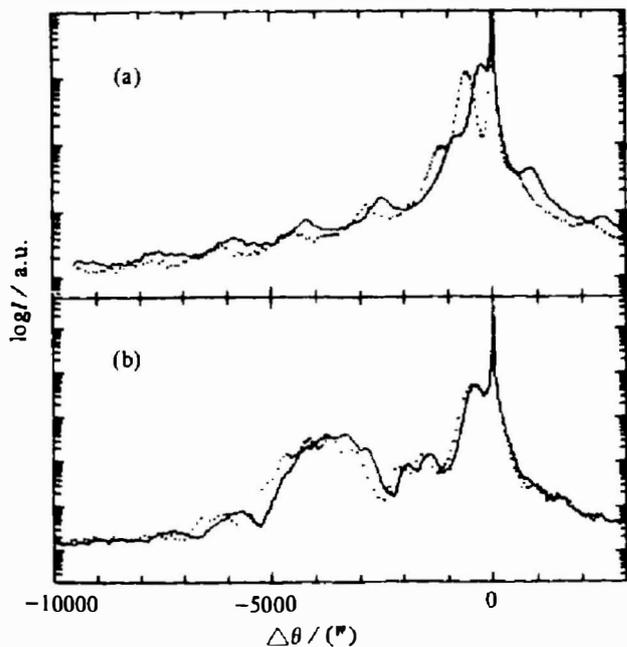


图3 样品 27[#](a)和 21[#](b)(004)对称衍射摇摆曲线(点线与实线曲线的投影入射方向相反)
 Fig. 3 The (004) rocking curves of 27[#](a) and 21[#](b) (the dotted line and the solid line were obtained in two reversed incident directions)

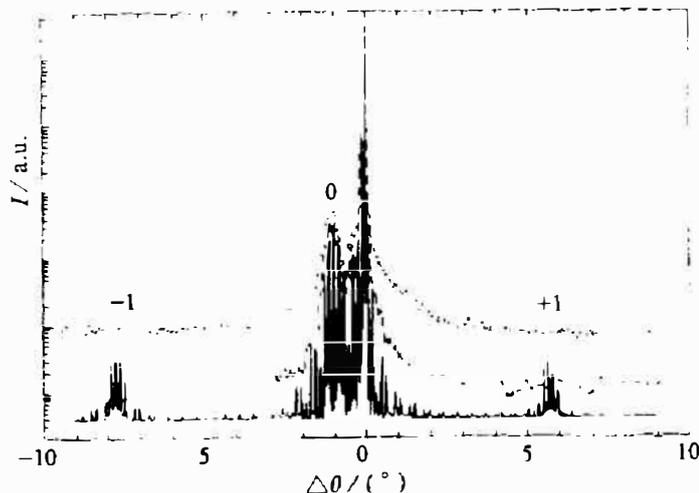


图4 样品 21[#]的(004)双晶摇摆曲线
 (点线和虚线分别表示探测器接收角5°和0.5°加接收狭缝时的实验曲线,实线为存在内周期时的理论计算曲线,“0”、“-1”和“+1”分别表示内周期的零级及“±1”级衍射峰)

Fig. 4 The (004) rocking curves of 21[#] (the experimental curves of dotted line and dashed line were measured with a wide open detector and a receiving slit before the detector, respectively. The curves of solid lines are calculated assuming that there are the inner periods in the sample and the satellite peaks of the inner periods are labelled)

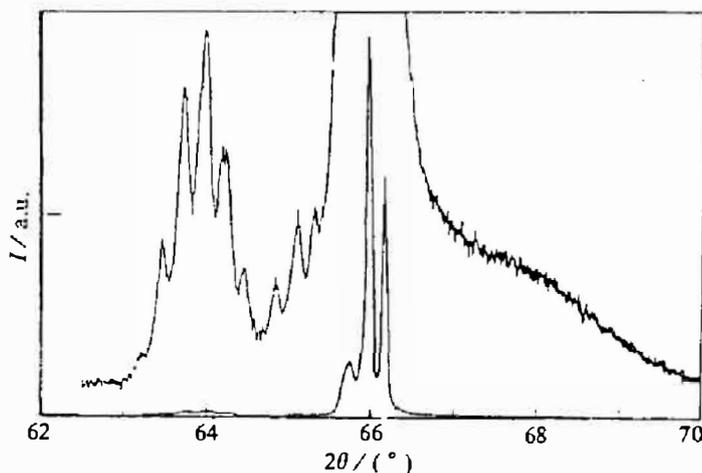


图5 样品 21[#]在(004)衍射附近的 X 射线衍射图谱
 Fig. 5 The X-ray diffraction profile of 21[#] near the (004) diffraction

看,造成一定的局部应变(类似于点缺陷)和晶面弯曲.这些缺陷一方面将造成漫散射,成为背景,另一方面将使衍射峰宽化.图4给出了样品 21[#]通常的双晶摇摆曲线及在探测器前加一光栏限制接收光束宽度的双晶摇摆曲线,可以看出,样品的背景散射强度是非常度强的,

而接收狭缝可以去除杂散射。

为了比较 X 射线衍射仪测量的曲线与双晶衍射摇摆曲线,我们用 X 射线衍射仪测量了样品 21[#]的(004)衍射曲线,如图 5 所示.其内周期衍射峰位置与双晶衍射曲线相近,有相同的衍射峰分布,说明 X 射线衍射仪与双晶衍射仪一样也可以作为多量子阱材料的分析手段.对于多量子阱材料衍射曲线的测量,X 射线衍射仪与双晶衍射仪的差别主要有两点:(1)由于衍射仪衍射光束在接收时需要聚集,不适用于不对称衍射及衬底有晶向偏角的样品,否则将可能造成衍射峰强度分布的畸形.当层与层之间有晶向夹角时所测的强度比是不可靠的,如对样品 21[#],其衬底峰及缓冲层峰与多量子阱内周期零级峰之比为 70 和 10,而双晶所测为 830 和 15,同时衍射峰强度的畸变以及 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 同时衍射将影响峰位的确定,事实上内周期零级峰峰位与双晶衍射所测值也有差别.(2)由衍射仪的原理可知,它不能测量晶体的取向差,因此不能测定样品各部分之间的晶向偏角,也不能检测样品不同衍射部位之间的取向差.一个样品可以在衍射仪上测到完整的衍射曲线,但可能在双晶摇摆曲线上呈现衍射峰的分裂.此外,在 X 射线衍射曲线上,衬底峰高角侧出现的鼓包也是无法解释的.因此,总的来说,X 射线衍射仪只能用于定性地说说明样品是否具有多量子阱结构,只能求得周期厚度,而对于样品中应变、界面、晶向偏角及完整程度必须通过双晶摇摆曲线来确定。

4 结论

以上的实验及分析表明,原子层外延生长的(ZnSe/CdSe)/ZnSe/GaAs 多量子阱材料具有较好的晶体质量和结构完整性.缓冲层与衬底之间有很小的界面共格度,而多量子阱与缓冲层之间的共格因子接近 1,应变层应力弛豫很少.多量子阱生长的厚度比设计的要小,估计生长过程中存在表面的原子逃逸,致使样品存在组份、厚度的不均匀以及样品中局部应变、衍射峰的宽化。

通过测量 3 条 X 射线双晶摇摆曲线可逐层地计算分析包括多量子阱材料在内的多层外延样品,得到它们的组份、厚度、界面状态及晶向偏角。

X 射线衍射仪只能用于定性地说分析样品多量子阱结构是否存在,及计算周期的厚度,要知道样品的完整程度及样品的应变和界面状态等就要测定样品的双晶摇摆曲线,而不能仅用 X 射线衍射仪测量的图谱,否则可能导致较大的误差。

参考文献

- 1 Koludziejewski L A, Gunshor R L, Otsuka N, *et al.*, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1986, **QE-22**:611
- 2 Li J, He L, Zhu N C, *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1992, **119**:322
- 3 Hill M J, Tanner B K, Halliwell M A, G, *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, 1985, **18**:446
- 4 Tapfer L, Ploog K. *Phys. Rev.*, 1986, **B33**:5565
- 5 彭中灵. 博士论文,中国科学院上海技术物理研究所,1992
- 6 朱南昌,李润身,许顺生. *物理学报*, 1991, **40**:433
- 7 朱南昌,李润身,陈京一,等. *半导体学报*, 1994, **16**:42
- 8 Berlincourt D, Jaffe H, Shiozawa L R. *Phys. Rev.*, 1963, **129**:1009
- 9 Martin R M. *Phys. Rev.*, 1972, **B6**:4546

**STRUCTURE ANALYSIS OF (ZnSe/CdSe)/ZnSe/GaAs
MULTIPLE QUANTUM WELLS BY X-RAY
DOUBLE-CRYSTAL DIFFRACTION**

Zhu Nanchang Li Runshen Chen Jingyi

(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Pen Zhonglin Yuan Shizin

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract The method to determine the composition, the degree of interface coherency and the tilt angle between the layer and substrate by measuring three independent double-crystal rocking curves is presented, and has been used in the study of (ZnSe/CdSe)/ZnSe/GaAs multiple quantum wells. The results show that the degree of interface coherency between the buffer layer ($0.3\mu\text{m}$) and the substrate is nearly zero, while that between the multiple quantum wells and buffer layer is nearly 1, indicating a good crystalline quality for the multiple quantum wells. The buffer layer was tilted with respect to the substrate, however, the multiple quantum wells were not tilted with respect to the buffer layer. The satellite peaks of the inner period of the complex multiple quantum wells were not observed except the zeroth-order peak. The calculated period thickness is 20~30% less than the designed, indicating that the atoms escaped from the surface during growth, which can lead to the nonuniformity of composition and thickness as well as the presence of strain in the area. The differences between X-ray diffraction and X-ray double-crystal diffraction in measuring structures of multiple quantum wells are also discussed.

Key words X-ray double-crystal diffraction, rocking curve, multiple quantum wells, interface coherency.