

② 406-412

# Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se 外延半导体合金薄膜的 红外反射光谱研究\*

TN204.26

王东红<sup>1)</sup> 黄大鸣<sup>1,2)</sup> 魏彦锋<sup>1)</sup> 靳彩霞<sup>1)</sup> 王杰<sup>1)</sup> 陈张海<sup>2)</sup> 陆卫<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>复旦大学物理系和应用表面物理国家重点实验室,上海,200433

<sup>2)</sup>中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室,上海,200083)

0472.3

**摘要** 用分子束外延方法在 GaAs(100)衬底上生长了 Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se(0≤x≤1)三元半导体合金薄膜,在室温下测量了这些样品的红外反射光谱,采用介电函数的经典色散理论,并且考虑衬底的影响后,计算了样品的红外反射光谱并与测量结果作了比较,我们发现对于 x<0.2, 0.2<x<0.5 和 x≥0.5 三种不同情形,反射光谱表现出不同的结构.

**关键词** Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se, 外延薄膜, 红外反射光谱.

三元  
砷化镓  
半导体

## 引言

I-VI族宽禁带半导体化合物是制备蓝绿半导体发光器件的一类重要材料,首先,它们的禁带很宽,大都处于蓝绿色波段;其次它们大部分是直接带隙材料,有较高的发光效率,这些性质决定着它们在实现大面积平板彩色显示,增大光信息存储密度以及提高激光打印速度等诸多领域有着重要用途. Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se 是此类材料中的一种,它的带隙随着 x 的变化可以从 2.7eV 变到 3.6eV,并且是直接带隙材料<sup>[1]</sup>. 理论上预言可以对它进行 n 型掺杂<sup>[2]</sup>,这些特性使它成为制备蓝绿半导体发光器件的一种很有潜力的材料. 另外,它还是四元合金 Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> 的一种端点材料(对应于 y=1)<sup>[1]</sup>. 上述四元合金是 I-VI族蓝绿激光器结构中的重要部分<sup>[3]</sup>.

Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se 材料的晶格常数和带隙随组份的变化关系已有报道<sup>[1]</sup>. 最近利用 X-射线衍射和喇曼散射方法,我们也研究了 Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se 材料的结构与喇曼散射特性<sup>[4]</sup>. 除了 X-射线衍射、喇曼散射、光致发光等技术,红外光谱同样是材料研究和表征的一种重要手段. 利用它不仅可以表征材料的质量,通过分析获得材料的众多光学常数,还可以研究材料的晶格振动行为. 本文报道了 Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se 样品的红外反射光谱的研究结果,这些结果对于该类材料的生长表征与应用都是十分重要的.

## 1 实验

研究所用的 Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se 样品是用分子束外延方法生长在掺杂 GaAs(100)衬底上得到

\* 国家自然科学基金(编号 69525408)资助项目  
稿件收到日期 1996-11-07,修改稿收到日期 1997-01-30

的. 束源分别是 Zn(5N), Se(5N) 和 Mg(2N). 生长温度为 225 °C, 从生长条件估计外延层厚度约为几个  $\mu\text{m}$ . 样品组分  $x$  是由 X-射线方法得到的<sup>[4]</sup>.

$Zn_{1-x}Mg_xSe$  样品的红外反射光谱是在室温下测量得到的. 所用仪器为 Bruker IFS-113V 型远红外傅里叶变换光谱仪, 测试条件为近正入射和非偏振光情形, 波数范围为  $70 \sim 750 \text{cm}^{-1}$ , 光谱分辨率为  $1 \text{cm}^{-1}$ .

## 2 理论计算

$Zn_{1-x}Mg_xSe$  红外反射光谱的分析是采用介电函数的经典色散理论, 并且考虑外延层与衬底之间的干涉效应而进行的. 介电函数的经典色散理论认为, 可以把晶体光作若干个阻尼谐振子组成的体系, 因而在声子模频率区域, 晶体的介电函数可以写为<sup>[5]</sup>:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_l \frac{\omega_{LO}^2(l) - \omega^2 - i\omega\Gamma_l}{\omega_{TO}^2(l) - \omega^2 - i\omega\Gamma_l} - \frac{\epsilon_{\infty}\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_p}, \quad (1)$$

式(1)中  $\omega_{LO}(l)$ ,  $\omega_{TO}(l)$  分别表示第  $l$  个振子的 TO 和 LO 模的频率,  $\Gamma_l$  表示第  $l$  个振子的展宽,  $\omega_p$  是等离子体振荡频率,  $\Gamma_p$  是它的展宽. 右边第一项来源于晶格振动(声子)的贡献, 第二项是自由载流子的贡献.

对于  $ZnMgSe/GaAs$  体系, 外延层  $ZnMgSe$  为非掺杂样品, 自由载流子对介电函数的贡献可忽略, 因此介电函数可写作

$$\epsilon_f(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_l \frac{\omega_{LO}^2(l) - \omega^2 - i\omega\Gamma_l}{\omega_{TO}^2(l) - \omega^2 - i\omega\Gamma_l}, \quad (2)$$

式(2)中对均匀完整的外延晶体,  $l=1, 2$ ; 1 表示类 ZnSe 模, 2 表示类 MgSe 模<sup>[4]</sup>.

对于衬底 GaAs 而言, 由于它是掺杂的, 所以它的介电函数不仅来源于 GaAs 声子的贡献, 同时还需要考虑自由载流子的影响, 它的介电函数可写为:

$$\epsilon_s(\omega) = \epsilon_{\infty} \frac{\omega_{LOs}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_s}{\omega_{TOs}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_s} - \frac{\epsilon_{\infty}\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_p}. \quad (3)$$

将  $ZnMgSe/GaAs$  样品看作具有理想陡峭界面的两层薄膜, 并设  $r_0$  与  $r_1$  分别为两个界面的反射系数, 则总的反射系数  $r$  可以写为<sup>[6,7]</sup>

$$r = \frac{r_0 + r_1 e^{ix}}{1 + r_0 \cdot r_1 e^{ix}}, \quad (4)$$

在正入射条件下,

$$r_0 = \frac{\sqrt{\epsilon_f(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_f(\omega)} + 1}, \quad r_1 = \frac{\sqrt{\epsilon_s(\omega)} - \sqrt{\epsilon_f(\omega)}}{\sqrt{\epsilon_s(\omega)} + \sqrt{\epsilon_f(\omega)}}, \quad x = \frac{4\pi d \sqrt{\epsilon_f}}{\lambda},$$

其中  $d$  为外延层的厚度,  $\lambda$  为入射光的波长. 最终的反射率  $R$  可以写为:

$$R = r \cdot r^* = \frac{R_0 + R_1 e^{-2\text{Im}(ix)} + 2\text{Re}(r_0^* r_1 e^{ix})}{1 + R_0 R_1 e^{-2\text{Im}(ix)} + 2\text{Re}(r_0^* r_1 e^{ix})}, \quad (5)$$

式(5)中  $R_0 = r_0 r_0^*$ ,  $R_1 = r_1 r_1^*$ .

### 3 结果与讨论

图1是一些组份较小的  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  样品的测量与计算的红外反射谱,图1中实线代表实验测量结果,圆圈代表计算结果,由图1可以看出,两者符合得很好,实验中测到的所有的峰谷结构都能由计算谱给出.必须指出,在计算中,外延层  $ZnMgSe$  的介电常数仅计及两类声子的贡献,即类  $ZnSe$  和类  $MgSe$  模的贡献.它们的频率均取自于喇曼散射谱的测量结果<sup>[4]</sup>,声子的展宽  $I_1, I_2$  和高频介电常数  $\epsilon_\infty$  以及外延层厚度  $d$  被看作可调参数.  $GaAs$  的各个参数分别取为:  $\omega_{TO_1} = 268\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO_1} = 291\text{cm}^{-1}$ ,  $I_1 = 3\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_\infty = 11$ . 来自衬底的等离子体振荡频率  $\omega_p$  和对应的展宽  $I_p$  也在计算中作为可调参数.图1中计算与实验结果的一致性,表明对于上述样品计算中采用的理想的两层薄膜模型是可行的,同时也说明这些样品的晶体尤其是异质界面的完整性是比较好的.另外,对于具有双模振动行为的合金体材料,其红外反射光谱通常表现为两个反射带.而对外延薄膜材料,诸如  $ZnMgSe/GaAs$  样品,可以看出它们的反射光谱要比体材料复杂得多,显示出更多的结构,表明衬底的影响是十分重要的.

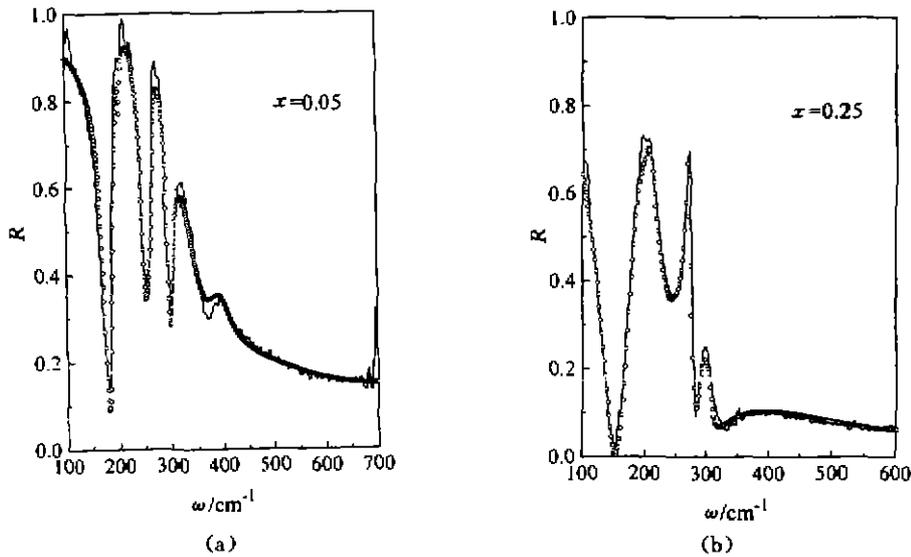


图1  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  样品计算(圆圈)与测量(实线)的红外反射光谱  
(a)  $x=0.05$ , (b)  $x=0.25$

Fig. 1 Measured and calculated infrared reflection spectra of  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  samples with

我们在分析中发现,并不是所有  $ZnMgSe$  样品的红外反射谱都能用两层模型加以很好地描述.例如,图2给出了  $x=0.21$  的样品的测量和计算的红外反射光谱.对于这块样品,不论如何调节  $\Gamma_1, \Gamma_2, \epsilon_\infty, d, \omega_p$  和  $\Gamma_p$  的值,总不能使计算曲线与实验曲线很好符合,存在的问题是  $GaAs$  结构的相位与反射光谱的高波数部分不能同时兼顾,两者只能有一处符合得较好.图2(a)与图2(b)分别表示两种计算谱与实验结果的比较,其中图2(a)中  $\omega_p = 180\text{cm}^{-1}$ ,  $d = 2.0\mu\text{m}$ ,图2(b)中  $\omega_p = 245\text{cm}^{-1}$ ,  $d = 2.7\mu\text{m}$ ,其它的参数相同.在图2(a)中,计算谱能很好地描述  $GaAs$  结构以及  $\omega < 300\text{cm}^{-1}$  的部分,但  $\omega > 300\text{cm}^{-1}$  的部分与实验有较大的偏差.在图2(b)中,测量谱中其它的部分都能很好地由计算谱给出,但是计算谱中的  $GaAs$  结构的位相

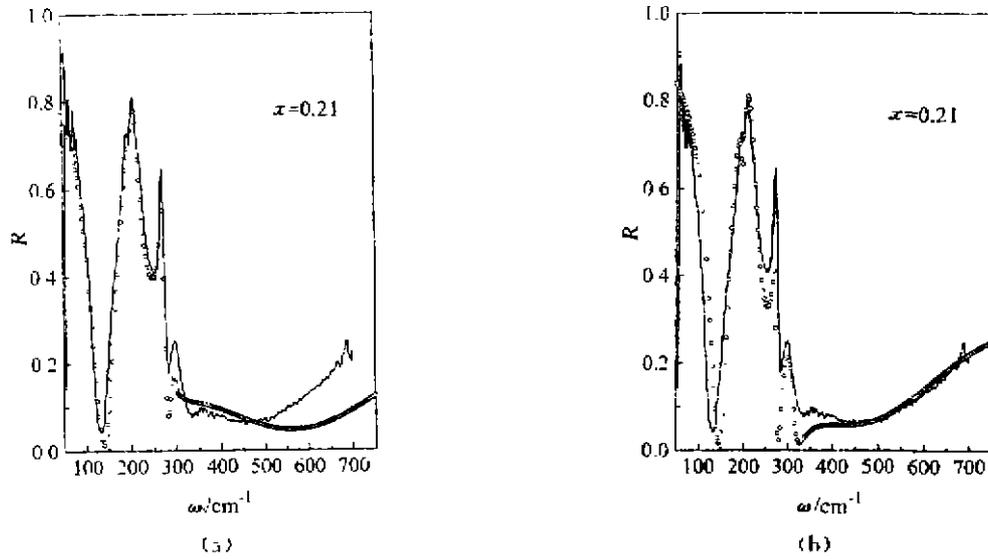


图2  $Zn_{0.79}Mg_{0.21}Se$  样品的计算与测量的红外反射光谱  
(a)  $\omega_p = 180 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d = 2.0 \mu\text{m}$  (b)  $\omega_p = 245 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d = 2.7 \mu\text{m}$

Fig. 2 Measured and calculated infrared reflection spectra of  $Zn_{0.79}Mg_{0.21}Se$  samples

显然与测量谱有一定的偏差, 这种状况的存在, 其原因可能是在计算中, 我们把外延层和衬底的界面都看成理想的情况以及假设外延层是完全均匀所致. 在实际情形下, 外延层与衬底之间的异质界面往往不是理想的, 在异质界面附近可能会有一过渡层, 这时样品的红外反射率也就不能用公式(4~5)来定量计算.

对于组份  $x$  更大的样品,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  合金的结构完整性和单一性不再存在. 正如我们在 X-射线衍射和喇曼谱中已经发现的, 外延层中可以同时存在不同的结构或取向<sup>[6]</sup>. 例如可以同时存在(100)取向和(111)取向的闪锌矿结构. 另外, 对于不同的  $x$ , 两种晶向的含量和组份均不同,  $x < 0.5$  时, (111)晶向在外延层中的含量很小, 几乎可以忽略. 而对于  $x > 0.5$  的样品, (111)晶向的含量增大, 并且两种晶向结构的组份差别也较大. 图3给出了  $x = 0.65$  的样品的测量和计算的红外反射光谱. 对这块样品, 由 X 射线衍射可以得到(100)结构中 Mg 的组份为  $x = 0.65$ , 而(111)结构中 Mg 的组份  $x = 0.30$ , 这样两种结构的晶格振动频率就会很不一样, 反映在红外反射光谱上, 就存在更加复杂的结构. 在计算中,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  外延层的介电函数必须考虑四种声子的贡献, 即两个类 ZnSe

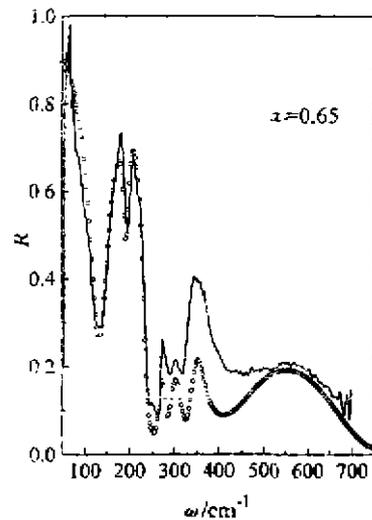


图3  $Zn_{0.35}Mg_{0.65}Se$  样品的计算与测量的红外反射光谱  
Fig. 3 Measured and calculated infrared reflection spectra of  $Zn_{0.35}Mg_{0.65}Se$  sample

模和两个类 MgSe 模. 从图 3 中可以看出, 计算谱和测量谱是符合得比较好的, 测量谱中各个结构都能在计算谱中显现出来. 但是在  $300\sim 400\text{cm}^{-1}$  附近还有偏差, 主要是计算反射率的绝对量偏小. 我们认为差别的来源主要是由于对于高组份的样品, 衬底和外延层之间的异质界面已经偏离理想的状态, 样品不能再用两层模型加以很好地描述, 正如上面已经提及的. 另外, 除了异质界面是理想性外, 外延层的纵向均匀性也存在问题. 除了闪锌矿结构以外, 外延层中还有可能存在着少量的氯化钠结构<sup>[4]</sup>, 显然它也会对红外反射光谱造成影响.

由图 1 至图 3 中的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  样品的红外反射光谱可以看出, 它们主要呈现下述特点: (1) 在  $150\text{cm}^{-1}$  附近有一低谷, 这一低谷反映了掺杂的 GaAs 衬底中的自由载流子对介电函数的贡献 (式 (3) 中的第 2 项); (2) 在  $290\text{cm}^{-1}$  附近均有一尖锐的结构, 这是来自 GaAs 衬底的长波光学声子的贡献 (式 (3) 中的第 1 项); (3) 在  $\omega > 400\text{cm}^{-1}$  区域, 反射率随  $\omega$  缓慢变化. 对其中部分样品, 可看到  $R$  随  $\omega$  的振荡起伏. 这一区域的反射谱主要由高频介电函数  $\epsilon_\infty$  和薄膜的厚度  $d$  决定. 振荡起伏主要起源于外延薄膜样品的干涉效应; (4) 其它的复杂结构均来自于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  中的晶格振动对介电函数的影响. 这些结构可由公式 (5) 加以计算.

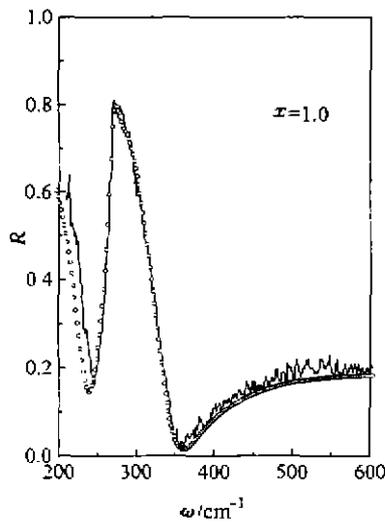


图 4 MgSe 样品的计算与测量的红外反射光谱  
Fig. 4 Measured and calculated infrared reflection spectra of MgSe

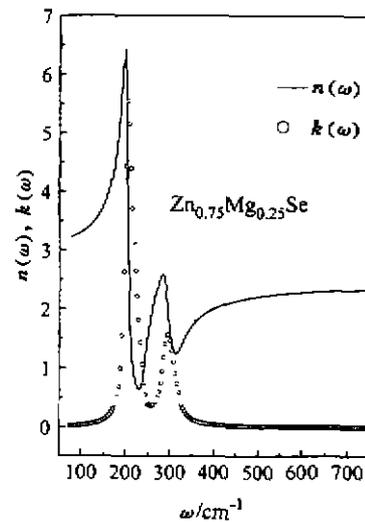


图 5  $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$  的折射率和消光系数的色散关系  
Fig. 5 The dispersion curves of the optical refractive index and extinction coefficient of  $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$

对  $x=1$ , 即 MgSe 样品, 从 X 射线衍射谱已经得出外延层为单一的氯化钠结构<sup>[4]</sup>. 该样品的红外反射谱及其计算结果示于图 4. 该红外反射谱包含来自 GaAs 衬底和来自 MgSe 外延层的贡献. 由于外延层只含有一个长波光学声子, 因此其红外反射谱明显不同于其它合金的谱图. 同时, 由于 MgSe 样品的晶体质量较差, 其光学声子的展宽很大 ( $> 100\text{cm}^{-1}$ ), 或者说, 它的振子强度很小, 因此反射谱的主要贡献来自 GaAs 衬底, 而对外延层介电函数中的晶格振动频率的选取不是非常敏感.

通过计算的红外反射谱与测量结果比较, 我们可以得到与  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  晶格振动有关的物理参数. 由于各个声子的振动频率已由喇曼测量结果给出, 因此从分析中得到的最主要

的两个参数是展宽因子  $\Gamma_1, \Gamma_2$ . 从表 1 可以看出, 对  $x \leq 0.30$  的结构, 展宽因子一般随着  $x$  值的增加而增大. 例如当  $x$  由  $\sim 0$  增加到  $\sim 0.30$ ,  $\Gamma_1$  由  $\sim 3.0 \text{ cm}^{-1}$  增加到  $\sim 13 \text{ cm}^{-1}$ , 而  $\Gamma_2$  则由  $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$  增加到  $\sim 28 \text{ cm}^{-1}$ , 表明在上述  $x$  范围, 晶格的无序和不完整性是随  $x$  的增加而增加的. 其原因不仅是因为生长的外延层品质随  $x$  的增加而变差, 而且在该  $x$  范围内合金的无序也随  $x$  的增加而增加. 值得注意的是, 对所有的样品, 类 MgSe 模的展宽  $\Gamma_2$  总是大于类 ZnSe 模的展宽因子  $\Gamma_1$ , 而且相差很多. 对于  $\Gamma_2$  大于  $\Gamma_1$  的物理起因, 需要作进一步的探讨.

表 1  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  样品的组份及计算中所采用的参数Table 1 Alloy compositions of  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  and their physical parameters used in the calculations

样品 序号	组份 ( $x$ )	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$\epsilon_{\infty}^f$	$\omega_{LO,1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{TO,1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{LO,2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{TO,2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_p$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma_p$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
A	$\sim 0.0$	3.8	6.8	252	206	3.5	305	304.8	7	340	65
B	0.05	1.7	6.4	251	205	3.0	307	302	14	375	44
C	0.21	2.7	5.4	242	201	8.0	314	290	28	245	65
D	0.25	1.8	5.8	239	200	12	315	290	28	215	65
E(100)	0.58	5.1	0.8	220	201	8.0	329	270	20	315	48
E(111)	0.30	5.1	3.2	243	200	13	311	295	25	315	48
F	1.0	0.98	7.2						>100	361	100

文献[8]和[9,10]报道在  $Ga_{1-x}As_xP$  和  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  合金中, 红外反射谱的描述必须计及合金的团聚或多振子效应. 例如, 在  $Ga_{1-x}As_xP$  闪锌矿结构中, 由于合金无序, 在每一 Ga 离子周围的 As 或 P 离子的分布是随机的, 存在多种可能性, 因此可能产生不同的振动模式及频率. 值得注意的是, 在  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  红外反射光谱的描述中, 并不需要考虑文献[9~11]中所报道的团聚或多振子效应, 只需要考虑两类振动模, 即类 ZnSe 和 MgSe 模即可, 表明外延合金中并无由组份  $x$  空间起伏所导致的团聚效应. 更重要的是, 对于短程合金无序, 即每个 Se 离子周围 Zn 和 Mg 离子分布的随机性, 在计算红外谱时, 并不需要考虑多振子模型.

通过测量得到的  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  红外反射谱与计算谱的比较, 我们可以推出合金层的介电函数, 并由此得到红外区域的光折射率  $n$  和消光系数  $k$ . 作为一个例子, 我们把从  $x=0.25$  的样品中得到的结果示于图 5 中. 上述函数的获得无论对材料的表征和实际应用都具有重要价值.

#### 4 结论

用分子束外延方法在 GaAs(100) 衬底上生长  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 三元半导体合金薄膜. 在室温下测量这些样品的红外反射光谱. 采用介电函数的经典色散理论, 并且考虑衬底的影响后, 计算了样品的红外光谱并与测量结果作了比较. 我们发现, 对于小组份  $x < 0.1$  的样品, 用理想的两层模型(外延层加衬底)能精确地描述测量结果. 表明外延合金薄膜的晶体结构是非常完整的. 对组份较大 ( $0.2 < x < 0.5$ ) 的部分样品, 理论计算谱与实际结果稍有偏差, 这些偏差可能来自于两层模型所没有计及的衬底与外延层界面附近的过渡区域. 对  $x \geq 0.5$  的样品, 红外反射谱的描述必须计及外延层中同时存在的具有不同组份  $x$  的(100)和(111)结构, 正如在 X 射线衍射谱和喇曼谱中已经观察到的. 我们也发现, 对  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  外

延层样品的红外反射谱的描述并不需要考虑合金的团簇效应,从测量得到的反射谱,我们还给出了部分样品的折射率和消光系数的色散关系.

## REFERENCES

- 1 Okuyama H, Nakano K, Miyajima T, Akimoto K. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991, **30**:L1620
- 2 Chadi D J. *Phys. Rev. Lett.* 1994, **72**:534
- 3 Luo H, Furdyna J K. *Semicond. Sci. Technol.* 1995, **10**:1041
- 4 Huang D, Jin C, Wang D, et al. *Appl. Phys. Lett.* 1995, **67**:3611
- 5 ZHANG G Y, LAN G X. *Lattice Vibration Spectroscopy*, Beijing: Higher Education Publishing House (张光寅, 蓝国祥. 晶格振动光谱学, 北京: 高等教育出版社), 1991, 117
- 6 Huang D, Mui D, Morkoc H. *J. Appl. Phys.* 1989, **66**:358
- 7 TANG J F, ZHEN Q. *Applied Film Optics*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House (唐晋发, 郑 权. 应用薄膜光学. 上海: 上海科学技术出版社), 1994, 57
- 8 Verleur H W, Barker A S. *Phys. Rev.* 1996, **149**:715
- 9 Kozyrev S P, Vodopyanov L K, Triboulet R. *Solid State Commun.* 1983, **45**:383
- 10 SHENG X C, ZHU J H. *Acta Physica Sinica* (沈学础, 褚君浩. 物理学报), 1985, **34**:56

## INFRARED REFLECTION SPECTRA OF EPITAXIAL $Zn_{1-x}Mg_xSe$ FILMS GROWN ON GaAs SUBSTRATES\*

WANG Dong-Hong<sup>1)</sup> HUANG Da-Ming<sup>1,2)</sup> WEI Yan-Feng<sup>1)</sup> JIN Cai-Xia<sup>1)</sup>  
WANG Jie<sup>1)</sup> CHENG Zhang-Hai<sup>2)</sup> LU Wei<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Physics Department and State key Laboratory for Applied surface Physics,  
Fudan University, Shanghai 200433, China,

<sup>2)</sup> National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical  
Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 20083, China)

**Abstract**  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  films with  $x$  from 0 to 1 were grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy. Their infrared reflection spectra were measured at room temperature. Using the classical quasi-harmonic oscillator model of dielectric function and considering the effect of substrate, the reflection spectra were calculated and compared to the experimental results. It was found that the reflection spectra show different behaviors for  $x < 0.2$ ,  $0.2 < x < 0.5$  and  $x \geq 0.5$ .

**Key words**  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ , epilayers, infrared reflection spectra.

\* The project supported by the National Natural Science Foundation of China  
Received 1996-11-07, revised 1997-01-30