

1003 - 7713/2000/05 - 0562 - 05

含 ZnO 样本集晶格匹配和热匹配的模式识别分析

张兆春* , 崔得良 , 黄柏标 , 蒋民华

(山东大学晶体材料研究所 , 济南 250100)

摘 要 : 利用动态聚类分析、最小生成树、主成分分析等模式识别方法 , 对含 ZnO 半导体材料的样本集中各样本之间在 300 K 时的晶格匹配与热匹配程度进行了分析。结果表明 : 在 300 K 时 , 三种 III - V 族氮化物 AlN、GaN、InN 与 ZnO 材料之间的晶格匹配和热匹配程度最好。由最小生成树以及主成分二维映射结果可知两类样本分区明显 , 分类效果良好 , 表明利用模式识别方法可对含 ZnO 样本集中各样本之间的晶格匹配和热匹配程度进行识别。

关键词 : ZnO ; 晶格匹配 ; 热匹配 ; 模式识别

中图分类号 : TP391 文献标识码 : A

1 前 言

短波长发光器件 , 如蓝色激光二极管、蓝绿色发光二极管 , 在彩色显示、激光印刷、高密度信息存储、海底通讯等领域有着广阔的应用前景。目前 , 对短波长发光器件材料进行研究的重点主要集中在 GaN 基 III - V 族、ZnSe 基 II - VI 族以及 SiC IV - IV 族等化合物上。实际上 ZnO 是一种具有纤锌矿型的 II - VI 族宽禁带半导体材料 , 也是极有希望被用于制作紫外和蓝色发光器件的材料之一。有关 ZnO 单晶薄膜的生长技术主要包括脉冲激光淀积、磁控溅射、化学气相淀积、等离子体辅助分子束外延等方法 , 人们利用这些技术已成功地生长出了 N 型和 P 型^[1] ZnO 材料 , 也成功地在室温下观测到 ZnO 薄膜的光泵浦受激辐射现象^[2] , 然而 ZnO 外延材料的结晶质量以及光电性能仍有待进一步提高。迄今为止 , 生长高质量 ZnO 薄膜的关键仍是寻找与之相匹配的衬底材料。对衬底材料的要求除化学性质稳定及易于解理、抛光等方面以外 , 最重要的是要求与外延层材料应保持较高的晶格匹配和热匹配度。

从人工智能和计算机信息贮存、加工出发 , 建立辅助材料设计的专家系统 , 已成为新材料设计的主流。运用模式识别、人工神经网络、遗传算法等信息处理方法与数据库、知识库相结合 , 贮存、加工材料的结构与性质 , 以及制备工艺条件与产品性能的关系等也已成为对材料进行智能加工的一个重要环节^[3]。本文将报道利用模式识别方法对 ZnO 与其它 19 种材料的晶格匹配和热匹配程度进行分析的结果 , 它揭示了这些材料之间的“亲疏”关系 , 可为外延生长 ZnO 薄膜及设计相关光电器件时进行衬底或缓冲层的选择提供初步依据。

2 计算方法

模式识别属于多元统计分析 , 其具体方法包括^[4] 线性判别分析、逐步判别分析、K 最近邻

* 通讯联系人 , E - mail : dlcui@icm.sdu.edu.cn

收稿日期 : 2000 - 01 - 28 ; 修回日期 : 2000 - 06 - 12。

法、相似分析法以及聚类分析、最小生成树、线性投影和非线性投影等。本文将选用动态聚类分析、最小生成树和主成分分析等方法对含 ZnO 的样本集进行模式识别分析。为了在样本归属不清楚的情况下,通过对样本集进行信息处理以实现样本分类,将首先使用无人管理的动态聚类分析(DCA)方法对含 ZnO 样本集进行模式识别分析,其基本思想是在已确定预分类数的前提下,首先计算各样本之间的欧氏距离,再按最近距离将样本分类,并计算每一样本与类重心的距离之和,直至该和最小为止。最小生成树(MST)属于发散型分析,对多维空间的分解是通过寻找一棵最小生成树而实现的,也是一种无人管理分类方法。在利用动态聚类分析、最小生成树对 ZnO 样本集进行无人管理分类以后,再利用主成分分析(PCA)将原始空间中的样本映射到二维空间,这样可直观地在二维直角坐标系中获取样本集各样本的原始分布信息,并由此确定 ZnO 与其它样本的晶格匹配和热匹配程度。目前在制备 ZnO 薄膜材料时,采用的衬底主要包括: α -Al₂O₃、SiC、MgAl₂O₄、LiGaO₂、LiAlO₂、MgO 等材料。根据 ZnO 六方晶系与其它材料匹配的判别主要是从晶格匹配与热匹配两个方面考虑的原则,在组成样本集时,将特征变量确定为四个参量,即晶格常数 a 和 c 以及线性热膨胀系数 $\alpha_{\perp,c}$ 和 $\alpha_{\parallel,c}$ 。共筛选出 19 种六方和立方晶系材料与 ZnO 组成样本集,表 1 列出了这些含 ZnO 材料样本集的特征值。

表 1 含 ZnO 样本集各样本 300 K 时的晶格常数和线性热膨胀系数^[5,6]

Table 1 Values of lattice constant and thermal expansion coefficient for samples containing ZnO at 300 K^[5,6]

No.	Materials	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\alpha_{\perp,c}/\times 10^{-6}K^{-1}$	$\alpha_{\parallel,c}/\times 10^{-6}K^{-1}$
1	ZnO	3.249	5.206	4.75	2.92
2	C (diamond)	3.566	3.566	1.00	1.00
3	Si	5.430	5.430	2.56	2.56
4	Ge	5.657	5.657	5.90	5.90
5	SiC (3C)	4.359	4.359	2.90	2.90
6	GaN	3.186	5.178	3.17	5.59
7	GaP	5.450	5.450	4.70	4.70
8	GaAs	5.653	5.653	6.86	6.86
9	BN (6H)	6.661	2.504	3.70	2.70
10	BN (3C)	3.615	3.615	1.20	1.20
11	AlN	3.112	4.982	5.27	4.15
12	AlP	5.467	5.467	4.50	4.50
13	AlAs	5.660	5.660	5.20	5.20
14	InN	3.544	5.703	3.80	2.90
15	InP	5.869	5.869	4.75	4.75
16	α -Al ₂ O ₃	4.758	12.991	7.50	8.50
17	MgO	4.216	4.216	10.50	10.50
18	CaO	4.811	4.811	12.90	12.90
19	PdO	3.047	5.343	6.75	7.77
20	MgAl ₂ O ₄	8.803	8.803	7.45	7.45

值得一提的是 $\text{SiC}(4\text{H})$, $\text{SiC}(6\text{H})$, MgAl_2O_4 , LiGaO_2 , LiAlO_2 等材料由于缺乏准确的晶格常数以及热膨胀系数数据, 因此没有被列入表 1 的样本集中。

3 结果与讨论

当对含 ZnO 样本集进行动态聚类分析时, 共进行了四次预分类数为 2 的样本类属识别, 因为当进行到第 4 次动态聚类分析时, 含 ZnO 的 I 类样本数已经等于特征变量数。一般认为, 当对某一样本集进行模式识别分析时, 其样本容量 (N) 应大于特征变量数 (M), 最好应满足 $N \geq 3M^{[3]}$ 。需要指出的是, 当进行第 2、3、4 次聚类分析时, 应将上一次与 ZnO 不在同一类的样本, 即 II 类样本删除, 仅对 I 类样本作进一步动态聚类分析。表 2 列出了对 ZnO 样本集进行四次动态聚类分析的结果。

表 2 含 ZnO 样本集的动态聚类分析结果
Table 2 Results of dynamic clustering analysis for sample collection containing ZnO

Order number of DCA	Class I	Class II	Barycentric coordinates of class I	Barycentric coordinates of classes II	Minimum - sum of Euclidean distance
1	ZnO , C, Si, Ge, $\text{SiC}(3\text{C})$, GaN, GaP, GaAs, $\text{BN}(6\text{H})$, $\text{BN}(3\text{H})$, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, PdO, MgAl_2O_4	MgO, CaO	$\begin{pmatrix} 4.799 \\ 5.596 \\ 4.553 \\ 4.531 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4.514 \\ 4.514 \\ 11.70 \\ 11.70 \end{pmatrix}$	267.94841
2	ZnO , C, Si, Ge, $\text{SiC}(3\text{C})$, GaN, GaP, GaAs, $\text{BN}(6\text{H})$, $\text{BN}(3\text{H})$, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, PdO	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4	$\begin{pmatrix} 4.596 \\ 4.978 \\ 4.188 \\ 4.100 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 6.420 \\ 10.53 \\ 7.475 \\ 7.975 \end{pmatrix}$	155.0769
3	ZnO , C, Si, $\text{SiC}(3\text{C})$, GaN, $\text{BN}(6\text{H})$, $\text{BN}(3\text{H})$, AlN, InN	Ge, GaP, GaAs, AlP, AlAs, InP, PdO	$\begin{pmatrix} 4.081 \\ 4.505 \\ 3.150 \\ 2.880 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 5.258 \\ 5.586 \\ 5.323 \\ 5.669 \end{pmatrix}$	74.1074
4	ZnO , GaN, AlN, InN	C, Si, $\text{SiC}(3\text{C})$, $\text{BN}(6\text{H})$, $\text{BN}(3\text{C})$	$\begin{pmatrix} 3.273 \\ 5.267 \\ 4.247 \\ 3.890 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4.727 \\ 3.895 \\ 2.727 \\ 2.072 \end{pmatrix}$	28.0875

由表 2 结果可见, 300 K 时与 ZnO 晶格匹配和热匹配程度最好的材料是 AlN、GaN、InN 三种 III - V 族氮化物, 其次是 C、Si、 $\text{SiC}(3\text{C})$, $\text{BN}(6\text{H})$, $\text{BN}(3\text{C})$, 而其余 11 种材料与 ZnO 的匹配程度较差。

为了使上述动态聚类分析结果更清晰、直观, 对样本集再进行最小生成树和主成分分析, 并将分布在原始四维空间中的各样本按主成分进行线性投影到二维坐标系中, 然后根据最小生成树的计算结果将样本依次进行连接。图 1 为该最小生成树的二维主成分映射结果。

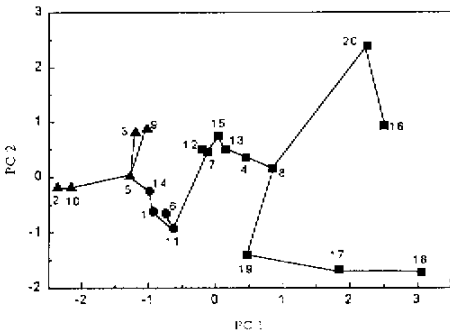


图 1 含 ZnO 样本集在二维主成分坐标系中的最小生成树映射结果

Figure 1 Mapping result of minimal spanning tree in two - dimension coordinate spanned by principal components for sample collection containing ZnO

$$PC1 = -4.097020 + 0.183993a + 0.183387c + 0.213843\alpha_{\perp,c} + 0.204559\alpha_{\parallel,c}$$

$$PC2 = -2.643338 + 0.542033a + 0.203919c - 0.107162\alpha_{\perp,c} - 0.099708\alpha_{\parallel,c}$$

● : Class I (ZnO , AlN , GaN and InN); ■ and ▲ : Class II (the rest)

由图 1 可见 ,在二维主成分映射图中 ,I 类样本(ZnO、AlN、GaN、InN),即图 1 中的第 1、11、6、14 号样本 ,与其余 II 类样本各自分布在不同的区域 ,并没有产生混染 ,表明以晶格常数 a 和 c 以及线性热膨胀系数 $\alpha_{\perp,c}$ 和 $\alpha_{\parallel,c}$ 为特征变量完全可以对含 ZnO 样本集进行晶格和热匹配程度的模式识别分析 ;同时可以看出 ,整个样本集的分布为“夹心型” ,而非“偏置型”^[3] ,即 I 类样本所在区域位于由 C、Si、SiC(3C)、BN(6H)、BN(3C) 所在区域与其它 11 个 II 类样本形成的区域之间 ,说明其它样本的晶格参数与热膨胀系数与 ZnO 越接近 ,两者晶格匹配和热匹配程度越好。

在 I 类材料中 ,GaN、AlN、InN 目前尚无可实用的体块单晶被直接作为 ZnO 外延生长的衬底 ,但是可以将这三种材料作为 ZnO 外延生长的缓冲层。Vispute 等人利用 $\alpha - Al_2O_3$ 为衬底 ,并以 GaN 为缓冲层^[7] ,已生长出具有良好结晶性能的 ZnO 单晶薄膜 ,更为重要的是指出了进行 ZnO 与 GaN 两种短波长半导体材料的异质外延生长在混合光电子器件方面将具有重要意义。另一方面 ,由于 ZnO 与 GaN、AlN、InN 具有良好的晶格匹配和热匹配度 ,人们可以考虑利用 ZnO 作为缓冲层而进行 GaN 基化合物半导体材料的外延生长。许多学者的工作已证明 ,以 ZnO 为缓冲层外延生长的 GaN 比直接在 $\alpha - Al_2O_3$ 和 SiC 衬底上生长的外延层具有更为优良的结晶质量和光电性能^[8-10]。

4 结 论

利用动态聚类分析方法 ,对含 ZnO 的样本集进行模式识别分析 ,可将样本集按晶格匹配和热匹配程度将样本集依次进行分类。由最小生成树以及主成分二维映射结果可知两类样本分区明显 ,分类效果良好 ,表明利用模式识别方法可对含 ZnO 样本集中各样本之间的晶格匹配和热匹配程度进行识别。本文结果可为进行 ZnO 和 GaN 等紫、蓝光化合物半导体材料的外延生长及其光电器件设计提供参考。

参 考 文 献

- [1] Minegiski K , Koiwai Y , Kikuchi Y , Kasuga M Shimizu A. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1997 , **36** : L1453
- [2] Bagnall D M , Chen Y F , Zhu Z , Yao T , Koyana S , Shen M Y. *Appl. Phys. Lett.* , 1997 , **70** : 2230
- [3] Chen Niany(陈念贻). Optimum Technology of Pattern Recognition and its Application(模式识别优化技术及其应用) , Press of Chinese Petrochemical Engineering(中国石化出版社) , Beijing(北京) , 1997 : 146
- [4] Xu Li(许禄). Methods of Chemometrics(化学计量学方法) , Science Press(科学出版社) , Beijing(北京) , 1995 : 122
- [5] Madelung O , Schulz M , Weiss H. Landolt – Bornstein , Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology , New Sciences , Group III , Crystal and Solid State Physics , Volume 17 , Semiconductors , Subvolume a Physics of Group IV Elements and III – V Compounds. Subvolume b , Physics of II – VI and I – VII Compounds , Semiconductors. Subvolume g , Physics of Non – Tetrahedrally Bonded Binary Compounds.
- [6] Xie Chongmu(谢崇木). *Information of Semiconductor(半导体情报)* , 1997 , **4** : 1
- [7] Vispute R D , Talyansky V , Choooun S , Sharma R P , Venkasan T , He M , Tang X , Halpern J B , Spencer M G , Li Y X , Salamanca – Riba L G , Iliadis A A , Jones K A. *Appl. Phys. Lett.* , 1998 , **73** : 348
- [8] Gorla C R , Emanetoglu N W , Liang S , Mayo W E , Lu Y , Wraback M , Shen H. *J. Appl. Phys.* , 1999 , **85** : 2595
- [9] Hamdani F , Botchkarev A , Kim W , MorkoH , Yeadon M , Gibson J M , Tsen S C Y , Smith D J , Reynolds D C , Look D C , Evans K , Litton C W , Mitchel W C , Hemenger P. *Appl. Phys. Lett.* , 1997 , **70** : 467
- [10] Hamdani F , Yeadon M , Smith D J , Tang H , Kim W , Salvador A , Botchkarev A E , Gibor J M , Polyakov A Y , Skowronski M , Kim W. MorkoH. *J. Appl. Phys.* , 1998 , **83** : 983

Pattern Recognition Analysis of Lattice – match and Thermo – match for Sample Collection Containing ZnO Semiconductor Material

Zhang Zhaochun* , Cui Deliang , Huang Baibiao , Jiang Minhua
(Institute of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100)

Abstract Some pattern recognition methods including dynamic clustering analysis , minimal spanning tree and principal component analysis have been used to recognize the extents of both lattice – match and thermo – match at 300K for the samples containing ZnO semiconductor material. From the pattern recognition analysis , it is concluded that there exists a lower lattice and thermal misfits between ZnO and three III – V group nitrides. The results also show that pattern recognition analysis seems to be a suitable tool to select substrate or buffer layer for epitaxy growth , as well as to design optoelectronic devices of blue and violet light semiconductor materials , such as ZnO and GaN.

Key words ZnO , lattice – match , Thermo – match , Pattern recognition analysis

* To whom correspondence should be addressed.