

# ZnSe 的 MOVPE 生长相图： 以 DMZn 和 H<sub>2</sub>Se 为源

段树坤

(集成光电子学国家重点实验室 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

陆大成

(半导体材料科学实验室 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

**摘要** 本文基于热力学平衡计算,首次给出以 DMZn 和 H<sub>2</sub>Se 为源,MOVPE 生长 ZnSe 的相图。文中讨论了 ZnSe 单一凝聚相区的范围,以及可能出现 ZnSe(s)+Zn(s) 或 ZnSe(s)+Se(l) 两种双凝聚相区的条件。

PACC: 8115H, 8130D

## 1 引言

ZnSe 及其三元、四元化合物作为重要的蓝绿光发光器件材料一直受到人们极大的重视。自从 1991 年用分子束外延(MBE)技术成功地生长出 p-ZnSe,直接导致了 77K 以脉冲方式工作的蓝绿光激光器诞生以来,近年来又研制了 ZnCdSe/ZnSSe/ZnMgSSe 分别限制量子阱激光器,实现了室温下连续工作<sup>[1]</sup>。与 MBE 相比,用金属有机化合物气相外延(MOVPE)生长 ZnSe 的工作,在 1989 年获得高纯度以后<sup>[2]</sup>,p-ZnSe 的研制进展缓慢,这就限制了 MOVPE 技术在蓝绿光 ZnSe 激光器方面的应用。现已表明氮是 MBE 生长 p-ZnSe 最适宜的 p 型掺杂剂。但在 MOVPE 生长的掺 N 的 ZnSe 外延层中,N 并入的浓度较低,其中活化的起受主作用的 N 的比例也低,以致得不到低阻的 p-ZnSe,对于后者目前普遍归因于氢钝化。<sup>[3]</sup>采用惰性气体部分或全部取代氢作为运载气体,应有助于抑制氢钝化现象。然而当惰性气体分压增大时,反应室中的 H<sub>2</sub>Se 趋于分解。那么是否会出现液态 Se 凝聚相与 ZnSe 共同沉淀的现象;另一方面 N 作为 p 型杂质,在 ZnSe 晶格中应占据 Se 位。预期在 VI / II 比小于 1 的富 Zn 环境下,N 的并入应增强。现已报道 MBE 生长掺 N 的 p-ZnSe 时,在富 Zn 条件下,即 Se/Zn 束流比小于 1 时,外延层中的 N 浓度急剧上升<sup>[4]</sup>。Fujita 也发现当 VI / II 比从 10 下降到 1.5 时,MOVPE 生长的 ZnSe 层中 N 的并入增加<sup>[5]</sup>。那么用 MOVPE

\* 国家自然科学基金资助项目

段树坤 女,1938 年生,副研究员,从事半导体材料和光电器件研究

陆大成 男,1937 年生,研究员,从事半导体材料科学的研究

1995 年 2 月 16 日收到初稿,1995 年 8 月 31 日收到修改稿

生长掺 N 的 ZnSe 在 VI / I 比小于 1 时,是否 Zn 凝聚相与 ZnSe 会同时沉淀?

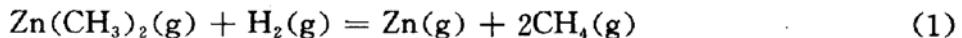
为弄清上述两个问题,本文以 Stringfellow 提出的 MOVPE 生长相图为工具<sup>[6]</sup>,详细地讨论了以 DMZn 和 H<sub>2</sub>Se 为源材料生长 ZnSe 的单相区范围。这种方法在处理 GaSb 和 GaAsSb 单相区生长方面已获得成功<sup>[7]</sup>。

## 2 模型

利用热力学模型处理开管流动的 MOVPE 过程时,最重要的是模型适用的温度范围。因为仅在高于一定的温度下,ZnSe 的生长速度才是扩散控制的,生长界面上的反应速度足够快,以致可以假设在生长界面建立了平衡。对于以 DMZn 和 H<sub>2</sub>Se 为源生长 ZnSe 而言,从实验结果和我们以前的 ZnSe 基化合物 MOVPE 所作的热力学分析,认为这个温度约为 300℃。<sup>[8,9]</sup>

众所周知,在输入 H<sub>2</sub>Se 与 DMZn 的摩尔流量比(以下简称 VI / I 比)小于 1 的情况下,衬底上方的 Zn 分压如果高于生长温度下饱和了 Se 的 Zn 的凝聚相的 Zn 蒸汽分压,则饱和 Se 的 Zn 凝聚相(当温度高于 419.5℃ 时为液态,否则为固态)将会沉淀在衬底。反之,当 VI / I 比远大于 1 的条件下,在衬底表面有可能出现饱和了 Zn 的 Se 液滴。考察 Zn—Se 二元相图<sup>[10]</sup>,发现在我们感兴趣的 300~500℃ 温度范围,Se 在固态或液态 Zn 中的浓度都非常小。为此本计算中为了简化,取纯 Zn 或纯 Se 的蒸汽压<sup>[11]</sup>作为析出 Zn 和 Se 凝聚相的判据。

利用作者之一以前所发展的模型<sup>[8,9]</sup>,在通常使用的 300~500℃ 温区内,可以认为烷基锌在到达衬底区域时,按下式完全分解:



而 H<sub>2</sub>Se 则部分分解,并形成一系列品种:Se<sub>2</sub>,Se<sub>3</sub>,Se<sub>5</sub>,Se<sub>6</sub>,Se<sub>7</sub> 和 Se<sub>8</sub>。假设气体是理想的。在生长界面附近,基于与上述品种相关的化学反应可获得下列表达式:

$$\alpha_{\text{ZnSe}} \cdot P_{\text{tot}}^{3/2} / (P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{Se}_2}^{1/2}) = K_1 \quad (2)$$

$$P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{Se}_2}^{1/2} / (P_{\text{H}_2\text{Se}} \cdot P_{\text{tot}}^{1/2}) = K_2 \quad (3)$$

$$P_{\text{Se}_2}^3 / (P_{\text{Se}_3}^2 \cdot P_{\text{tot}}) = K_3 \quad (4)$$

$$P_{\text{Se}_2}^3 / (P_{\text{Se}_6}^2 \cdot P_{\text{tot}}^2) = K_4 \quad (5)$$

$$P_{\text{Se}_5}^6 / (P_{\text{Se}_6}^5 \cdot P_{\text{tot}}) = K_5 \quad (6)$$

$$P_{\text{Se}_6}^7 / (P_{\text{Se}_7}^6 \cdot P_{\text{tot}}) = K_6 \quad (7)$$

$$P_{\text{Se}_6}^4 / (P_{\text{Se}_8}^3 \cdot P_{\text{tot}}) = K_7 \quad (8)$$

式中  $P_i$  为衬底附近气相中  $i$  的平衡分压;  $\alpha_{\text{ZnSe}}$  为 ZnSe 的活度,其值等于 1。

反应室总压力( $P_{\text{tot}}$ )可表示为:

$$\begin{aligned} P_{\text{tot}} = & P_{\text{Zn}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{Se}} + P_{\text{Se}_2} + P_{\text{Se}_3} + P_{\text{Se}_5} + P_{\text{Se}_6} \\ & + P_{\text{Se}_7} + P_{\text{Se}_8} + P_{\text{inert}} + P_{\text{CH}_4} \end{aligned} \quad (9)$$

$P_{\text{inert}}$  为惰性气体分压,  $P_{\text{CH}_4} = 2P_{\text{DMZn}}^0$ 。式中  $P_{\text{DMZn}}^0$  为输入的 DMZn 初始分压。由于在外延生长

时, DMZn 和 H<sub>2</sub>Se 均被载气稀释到低浓度, 可以忽略由于化学反应引起的总分子数目变化的影响。从物质守恒关系可以表示为:

$$P_{\text{DMZn}}^0 - P_{\text{Zn}} = P_{\text{H}_2\text{Se}}^0 - P_{\text{H}_2\text{Se}} - \sum_n n P_{\text{Se}_n} \quad n = 2, 3, 5, 6, 7, 8 \quad (10)$$

式中  $P_{\text{H}_2\text{Se}}^0$  为输入的 H<sub>2</sub>Se 分压, 输入的 VI / I 比为  $R$ ,  $R = P_{\text{H}_2\text{Se}}^0 / P_{\text{DMZn}}^0$ .

利用上述非线性方程组, 可以计算出衬底上方平衡 Zn 的分压, 当此分压与该温度下 Zn 的饱和蒸汽压相等时, 即  $P_{\text{Zn}} = P_{\text{Zn}}^0$ , 得到 ZnSe(s) 单凝聚相区与 ZnSe(s) + Zn(s 或 l) 双凝聚相共存相区的相分界线。类似的, 衬底上方计算的 Se<sub>2</sub>, Se<sub>3</sub>, Se<sub>5</sub>, Se<sub>6</sub>, Se<sub>7</sub> 和 Se<sub>8</sub> 各分压之和等于液态 Se 的饱和蒸汽压时, 即  $\sum_n P_{\text{Se}_n} = P_{\text{Se}}^0$ , 则为 ZnSe(s) 与 ZnSe(s) + Se(l) 相区的分界线。分别在上述二种限制条件和给定的生长温度、反应室压力和惰性气体分压下, 求解出  $P_{\text{DMZn}}^0$  与  $P_{\text{H}_2\text{Se}}^0$  值, 即得到 ZnSe 的 MOVPE 生长相图。

### 3 计算结果与讨论

图 1 示出反应室压力为  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  下, 以纯 H<sub>2</sub> 为载气的 TMZn 和 H<sub>2</sub>Se MOVPE 生长 ZnSe 的多温相图。在此相图中仅出现两个相区: ZnSe(s) 单相区和 ZnSe(s) + Zn(s) 两相区。这是由于 H<sub>2</sub>Se 的热稳定性高, 成为气相中含 Se 的主要品种, 因为气相中总 Se 分压较小, 而元素 Se 的蒸汽压又较高, 因此在通常 MOVPE 生长 ZnSe 采用的条件下, 不会出现 Se(l) 相。值得注意的是在  $R < 1$  的富 Zn 环境下出现 ZnSe(s) + Zn(s) 相区, 并且当生长温度低于 350°C 时扩展的相当宽。除非使用低的  $P_{\text{DMZn}}^0$  值, 否则可能在 ZnSe 外延层上出现 Zn 的颗粒。在高于 350°C 的生长温度下, 析出 Zn(s) 的相区随着生长温度的增加而减小。利用相图有助于研究富 Zn 环境下单相 ZnSe 的生长特性以及对 N 的并入的影响和由富 Se 变化到富 Zn 生长条件下, 对 ZnSe 外延层中点缺陷密度的影响。

图 2 示出了生长温度为 320°C, 以氢气为载气, 生长室压力为  $4 \times 10^3 \text{ Pa}$  的 ZnSe 相图。在低压下 H<sub>2</sub>Se 趋于分解, 其结果是 ZnSe(s) + Se(l) 相区随着反应室压力的减小而扩大。在图 2 所给的坐标范围内, 该区域出现在右上角。然而 ZnSe(s) 单相区与 ZnSe(s) + Zn(s) 相区的边界却几乎与反应室的压力无关。显然这是由于 DMZn 全部分解的假设与 ZnSe 生长能较大的结果。图中 ZnSe(s) 单相区中的阴影区为作者之一曾在实验中使用过的生长条件范围<sup>[2]</sup>。由此可见即使在减压条件下, 在 320°C 生长时通常也不必提心 Se(l) 液滴的出现。但是

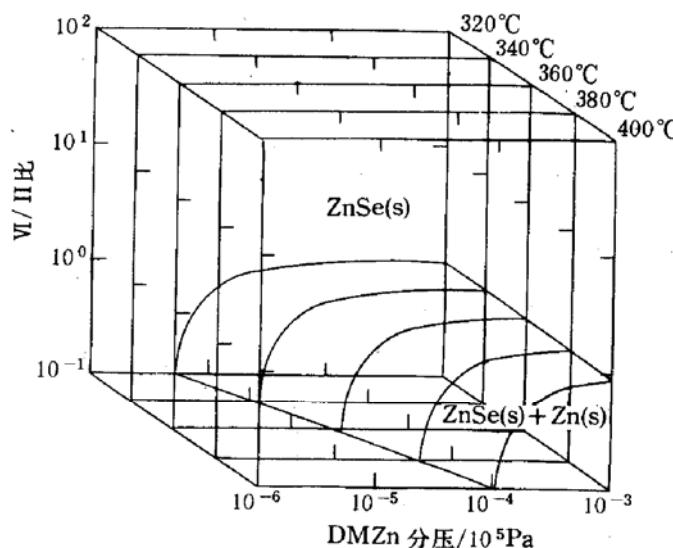


图 1 MOVPE 生长 ZnSe 的多温相图

如果在此温度下试图在富 Zn 环境下生长, 则应仔细选择 DMZn 初始分压和  $R$  值以避免 Zn(s) 的出现。

图 3 为采用惰性气体-氮混合气为载气的 MOVPE 生长 ZnSe 的相图。由于  $H_2$  分压因掺入惰性气体而下降, 导致了  $H_2Se$  的分解和  $ZnSe(s) + Se(l)$  两相区的扩大。为便于比较,

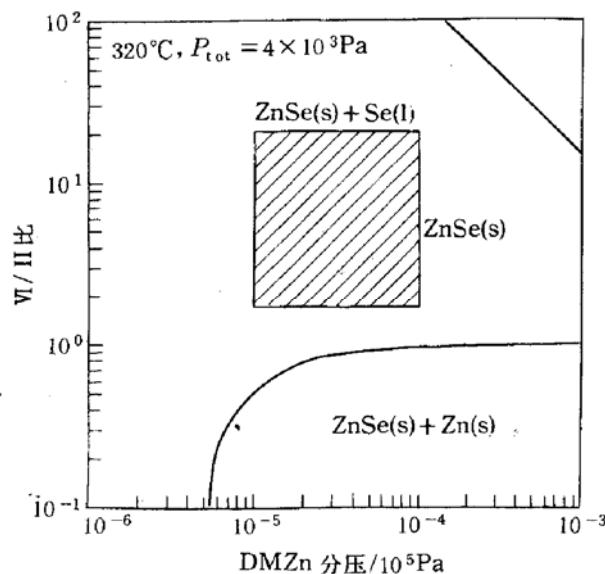


图 2 低的反应室压力下 MOVPE 生长 ZnSe 的相图

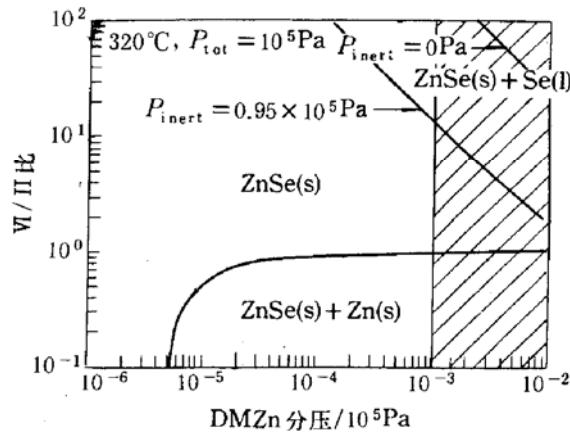


图 3  $H_2$  载气中掺入惰性气体的 MOVPE 生长 ZnSe 相图

图中给出混合载气中惰性气体分压为  $9.5 \times 10^4$  Pa 和 0 Pa 两种情况。图中阴影部分表示实验中较少使用的区域。可以看出对通常采用的  $P_{DMZn}^0$  浓度来说, 仍然无需担心硒液滴的出现。仅在  $P_{DMZn}^0$  和  $R$  均非常高的情况下, 才应考虑  $ZnSe(s) + Se(l)$  两相共同沉淀的可能性。然而  $ZnSe(s)$  与  $ZnSe(s) + Zn(s)$  相边界几乎与载气中惰性气体分压无关。因此在  $320^\circ C$ 、 $R < 1$  的惰性气体的载气的条件下, 生长单相 ZnSe 外延层时, 仍然需要仔细选择  $P_{DMZn}^0$  与  $P_{H_2Se}^0$ , 主要是选择  $P_{DMZn}^0$  值。

## 4 结论

本文利用热力学模型首次计算了以 DMZn 和  $H_2Se$  为源, MOVPE 生长 ZnSe 的相图:

1. 典型的 MOVPE 生长 ZnSe 的相图包含  $ZnSe(s) + Se(l)$  双凝聚相区、 $ZnSe(s)$  单凝聚相区和  $ZnSe(s) + Zn(s)$  或  $l$  双凝聚相区。
2.  $ZnSe(s) + Se(l)$  相区随生长温度下降、生长室压力下降和载气中惰性气体分压的提高而扩大。然而在通常使用的 DMZn 和  $H_2Se$  初始分压条件下, 在 ZnSe 外延片上不大可能出现 Se 液滴。
3.  $ZnSe(s) + Zn(s)$  或  $l$  相区边界几乎与反应室压力或惰性气体分压无关, 而仅是生长温度的函数。当生长温度较低(例如: 小于  $350^\circ C$ ) 时, 采用富 Zn 生长条件, 必须根据前述相图仔细选择 DMZn 和  $R$  值, 以避免 Zn 滴或 Zn 颗粒的出现。为了在较宽的范围, 特别是当  $R < 1$  时, 研究  $V/I$  比对生长的 ZnSe 外延层点缺陷密度和杂质并入关系, 应在较高的生长温

度和仔细选择的  $P_{\text{DMZn}}^0$  和  $R$  下进行, 以避免双凝聚相共同沉淀的出现。

为了获得 p-ZnSe 外延层, 使用有机 Se 源, 诸如 DESe、DMSe 或 DTBSe 取代含 H 的 H<sub>2</sub>Se, 可以进一步避免氢对 ZnSe 中 p 型杂质氮的钝化作用。而且由于没有 DMZn 与 H<sub>2</sub>Se 之间强烈的预反应, 更易于获得均匀的外延层和镜面的表面形貌。关于使用有机硒源生长 ZnSe 的相图计算工作正在进行之中。

### 参 考 文 献

- [1] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, et al., J. Appl. Phys., 1994, **76**:1363.
- [2] K. P. Giapis, Da-Cheng Lu and K. F. Jensen, Appl. Phys. Lett., 1989, **54**:353.
- [3] J-S. Huh, S. Patuaik and K. F. Jensen, J. Electron. Mater., 1993, **22**:509.
- [4] J. Simpson, S. Y. Wang, H. Stewart, et al., J. Electron Mater., 1993, **22**:431.
- [5] Sz Fujita and Sg Fujita, 7-th IC-MOVPE, Yokohama, Japan, May 31~June 3, 1994, Conference Digest P. 104, 1994.
- [6] G. B. Stringfellow, J. Cryst. Growth, 1984, **70**:33.
- [7] D-C. Lu, X. Liu, D-Wang and L. Lin, J. Cryst. Growth, 1992, **124**:383.
- [8] 陆大成, 半导体学报, 1990, **11**:163.
- [9] D-C. Lu, J. Cryst. Growth, 1993, **129**:629.
- [10] R. C. Sharma and Y. Austin Chang, J. Cryst. Growth, 1988, **88**:193.
- [11] 蒸汽压数据取自: R. E. Honig and D. A. Kramer, RCA Rev., 1969, **30**:285.
- [12] K. P. Giapis, Da-Cheng Lu and K. F. Jensen, J. Cryst. Growth, 1990, **104**:291.

## Phase Diagram for MOVPE Growth of ZnSe: Using DMZn and H<sub>2</sub>Se as Source Materials

Duan Shukun

(National Integrated Optoelectronics Laboratory, Institute of  
Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Lu Dacheng

(Laboratory of Semiconductor Materials of Sciences, Institute of  
Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 16 February 1995, revised manuscript received 31 August 1995

**Abstract** A phase diagram for MOVPE growth of ZnSe using DMZn and H<sub>2</sub>Se has been proposed for the first time, based on thermodynamic equilibrium to be established at the solid-vapor interface. The region for single condensed phase of ZnSe(s) and the growth conditions of appearance of double condensed phases of ZnSe(s)+Zn(s) and ZnSe(s)+Se(l) have been discussed.

PACC: 8115H, 8130D