

Zn—Se—Te 三元系富 Te 区的液固平衡以及 ZnSe_{0.52}Te_{0.48} 薄膜在(100)InP 衬底上的 LPE 法生长

陈根祥 李洵 简水生

(北方交通大学光波技术研究所 北京 100044)

摘要 本文运用 R.A.S (Regular Associated Solutions) 模型的基本原理, 导出了简明的适用于 A^{II}-B^{VI}-C^{VI} 三元系富 VI 族区的液固平衡方程。并由此计算了 Zn—Se—Te 三元系富 Te 区的液固平衡曲线, 计算结果与已有的实验数据符合。最后, 对 ZnSe_{0.52}Te_{0.48} 在(100)InP 衬底上的液相外延生长进行了实验研究。

EEACC: 0510D, 2520D

1 引言

ZnSe 和 ZnTe 是具有较大禁带宽度的直接带隙 II-VI 族化合物半导体, 采用这种材料可以制成蓝光波段工作的光电子器件(发光管, 激光器, 探测器等)。对它们的光电特性、热力学特性和外延生长都已经进行了大量的研究^[1-5, 10, 11]。已经发现, 由于存在严重的自补偿效应, 在用 ZnSe 和 ZnTe 制备结型光电器件时, 很难获得低阻的两性掺杂晶体^[1]。与此相对照, ZnSeTe 固溶体则较易得到低阻的 P 型或 N 型晶体^[1, 8], 而且有着较宽的晶格常数和带隙变化范围, 可与多种材料制成晶格匹配的异质结。因此, ZnSeTe 材料具有更广泛和更重要的实际应用价值。因为有可能以 Te 为母液对 ZnSeTe 固溶体用 LPE 法进行生长, 对 Zn—Se—Te 富 Te 区液固平衡相图的研究有着重要的实际意义。

迄今为止, 对 Zn—Se—Te 三元系热力学平衡的分析尚未见有任何报道。本文运用 R.A.S 模型基本原理, 采用适当的近似, 得到了较为简明的适用于 Zn—Se—Te 富 Te 区的液固平衡方程, 从而有可能用 H. Nakamura^[2]等人测得的 Zn—Se—Te 三元系实验数据拟合出 Zn—Se 系的液相互作用参数和离解度参数, 进而计算出 Zn—Se—Te 富 Te 区的液固平衡曲线, 计算结果与已有的实验数据吻合。最后, 在(100)InP 衬底上进行了 ZnSe_{0.52}Te_{0.48} 固溶体薄膜的液相外延生长。测得的外延层组分与计算得到的 γ 值相符。

2 液固平衡方程

考虑由 A^{II}, B^{VI}, C^{VI} 三种组元构成的液相与由 AB - AC 构成的准二元系固相的平衡, R.A.S 模型认为, 在液相存在下述缔合反应:



l 表示液相, 用 $a_j, x_j, \gamma_j (j = A, B, C, AB, AC)$ 分别表示相应的缔合物质在液相中的活度, 摩尔分数和活度系数。若以 x_1, x_2, x_3 分别表示 A, B, C 三种组元在溶液中的原子分数, 则可以推得:

$$\begin{aligned} x_A &= x_1(1 + x_{AB} + x_{AC}) - x_{AB} - x_{AC} \\ x_B &= x_2(1 + x_{AB} + x_{AC}) - x_{AB} \\ x_C &= x_3(1 + x_{AB} + x_{AC}) - x_{AC} \end{aligned} \quad (2)$$

运用 Vieland^[7] 的方法, 在忽略化合物固相与其过冷的化学计量溶液热容量差的情况下, 可以得到下述液固平衡方程:

$$\begin{aligned} y\gamma_{AB}^S &= \frac{a_{AB}}{a_{AB}^*} \exp \left[\frac{\Delta S_1(T_1 - T)}{RT} \right] \\ (1 - y)\gamma_{AC}^S &= \frac{a_{AC}}{a_{AC}^*} \exp \left[\frac{\Delta S_2(T_2 - T)}{RT} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

其中, $\gamma_{AB}^S, \gamma_{AC}^S$ 为准二元固相中 AB, AC 的活度系数; y 为固相组分; $T_i, \Delta S_i (i = 1, 2)$ 分别对应 AB 和 AC 表示相应化合物的熔点温度和熔化熵; 上角标(*)表示过冷化学计量溶液的情况。

液相中缔合物质 AB, AC 的活度系数可以表示为^[6]:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{AB} &= \omega x_3(1 - 2x_2) + (a_1 x_2 + a_2 x_3 - 0.5 a_1)(1 - 2x_1) \\ RT \ln \gamma_{AC} &= \omega x_2(1 - 2x_3) + (a_1 x_2 + a_2 x_3 - 0.5 a_2)(1 - 2x_1) \end{aligned} \quad (4)$$

其中 a_1, a_2 分别为二元系 $A-B, A-C$ 的液相相互作用参数^[4]; ω 为 $B-C$ 的相互作用参数; R 为气体常数; T 为温度。

根据 Jordan^[4] 对 $A-B$ 或 $A-C$ 的二元化学计量溶液及其离解度参数 β_1, β_2 的讨论, 应有:

$$x_{AB}^* = \frac{1 - \beta_1}{1 + \beta_1}, \quad x_{AC}^* = \frac{1 - \beta_2}{1 + \beta_2} \quad (5)$$

以及

$$\begin{aligned} \frac{x_A x_B}{x_{AB}} &= \frac{\gamma_A^* \gamma_B^* \gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B \gamma_{AB}^*} \frac{\beta_1^2}{1 - \beta_1^2} \\ \frac{x_A x_C}{x_{AC}} &= \frac{\gamma_A^* \gamma_C^* \gamma_{AC}}{\gamma_A \gamma_C \gamma_{AC}^*} \frac{\beta_2^2}{1 - \beta_2^2} \end{aligned} \quad (6)$$

对于一般的 II-VI 族系统, 有 $\beta \ll 1$ ^[5], 上式右边近似为零。结合(2)式, 可以得到:

$$\frac{x_{AB}}{x_{AC}} = \frac{x_2}{x_3} \quad (7)$$

在富 VI 族区域, 应有 $x_A \approx 0$, 由(2)式可得:

$$x_{AB} + x_{AC} = \frac{x_1}{1 - x_1}$$

结合(7)式, 得到:

$$x_{AB} = \frac{x_1 x_2}{(1 - x_1)^2} \quad x_{AC} = \frac{x_1 x_3}{(1 - x_1)^2} \quad (8)$$

假定由 AB-AC 构成的准二元系固相为严格规则的, 则固相内 AB, AC 的活度系数由下式给出:

$$RT \ln \gamma_{AB}^S = W(1 - y)^2 \quad RT \ln \gamma_{AC}^S = W y^2 \quad (9)$$

W 表示固相下, AB-AC 的相互作用参数。

将(4)式, (5)式, (8)式和(9)式代入(3)式即得适用于 $A^{II}-B^{VI}-C^{VI}$ 三元系富 VI 族区域的液固平衡方程:

$$\begin{aligned} & y \exp \left[\frac{W}{RT} (1 - y)^2 \right] \\ &= \frac{x_1 x_2}{(1 - x_1)^2} \frac{1 + \beta_1}{1 - \beta_1} \\ & \times \exp \left[\frac{\Delta S_1(T_1 - T) + \omega x_3(1 - 2x_2) + (a_1 x_2 + a_2 x_3 - 0.5 a_1)(1 - 2x_1)}{RT} \right] \quad (10) \\ & (1 - y) \exp \left[\frac{W}{RT} y^2 \right] \\ &= \frac{x_1 x_3}{(1 - x_1)^2} \frac{1 + \beta_2}{1 - \beta_2} \\ & \times \exp \left[\frac{\Delta S_2(T_2 - T) + \omega x_2(1 - 2x_3) + (a_1 x_2 + a_2 x_3 - 0.5 a_2)(1 - 2x_1)}{RT} \right] \end{aligned}$$

3 Zn-Se-Te 富 Te 区相图的数值计算结果

根据方程式(10), 利用已有的实验数据对各相互作用参数和离解度参数进行拟合, 使 $S = \sum (T_{cal} - T_{exp})^2$ 为最小。计算所需的热力学参量(取自文献[5])和拟合得到的结果一起列在表 1 内。

表 1 计算相图所需的参数

相互作用参数($\text{Cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)				离解度参数		化合物熔点温度(K)		熔化熵(e.u)	
a_1	a_2	ω	W	β_1	β_2	T_1	T_2	ΔS_1	ΔS_2
27965.0	1242.1	-67.1	1427.8	0.0	0.04	1793	1568	6.9	10.0

其中, a_2, β_2 由 Kulwicki^[4] 测得的 Zn-Te 二元系边界上的实验数据拟合得出; 用 Fischer^[5] 等人测得的 ZnSe-ZnTe 准二元系截面上的实验数据拟合出 W, ω ; 由于 Zn-

Se 二元系中两组元均具有较高的饱和蒸汽压,且在 900℃以下几乎为不互溶体系,其液相线实验数据极少,因而不能够用 Zn-Se 二元系边界上的方程拟合出 α_1, β_1 。这里采用与 Panish 和 Illegems^[12] 在计算 Ga-Al-As 相图时处理 Al-As 相互作用参数相似的办法,由方程式(10),用 H. Nakamura^[2] 等人测得的 Zn-Se-Te 三元系实验数据拟合得出 α_1, β_1 。

用表 1 中的数据,采用迭代法求解方程式(10),得到的 Zn-Se-Te 富 Te 区相图的计算结果如图 1,图 2 所示。图 1 为液相面等温线,图 2 为固相组分随液相组分的变化关系。

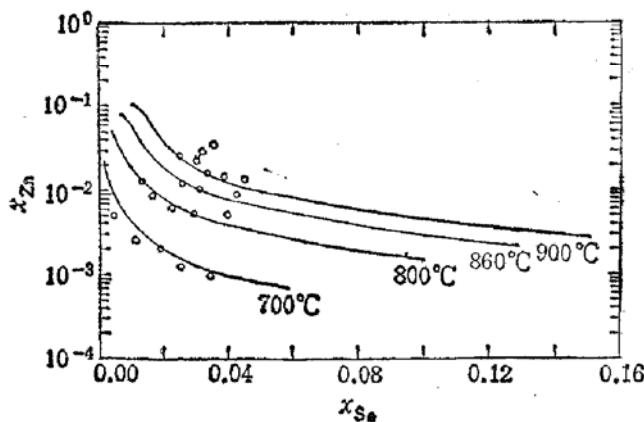


图 1 计算的 Zn-Se-Te 富 Te 区液相面等温线
实验点取自文献[2]

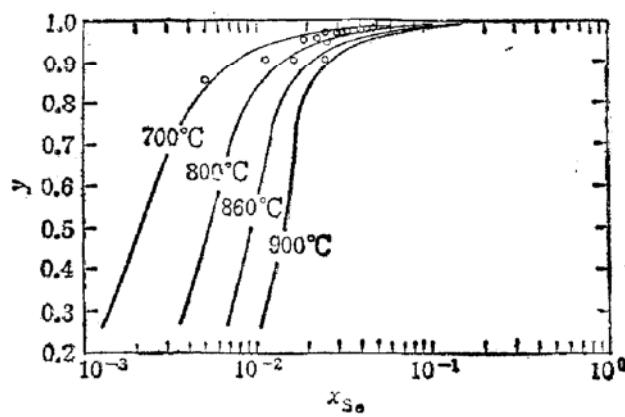


图 2 固相组分随液相组分变化关系的计算曲线
实验点取自文献 [2]

由图可见,利用表 1 中的数据和方程式(10)计算得到的液相面与文献[2]的实验数据吻合。对固相组分的吻合在 $y > 0.90$ 时有所偏离。按照用热力学模型计算相图的一般结果,对固相面的符合应优于液相面。预计在 $y < 0.90$ 的较宽的组分范围内,用图 2 所确定的固相组分应与实际情况基本一致。这一点由随后所做的 $ZnSe_yTe_{1-y}$, 在 InP 上的液相外延实验所证实。

4 $ZnSe_{0.52}Te_{0.48}$ 固溶体薄膜在 (100) InP 衬底上的液相外延生长

已有的研究结果表明^[9], $ZnSe_{0.52}Te_{0.48}$ 与 InP 晶格匹配,且具有相同的晶体结构。笔者用开管滑动舟法在 (100) InP 衬底上进行了 $ZnSe_{0.52}Te_{0.48}$ 的液相外延生长。出于衬底稳定性的考虑,实验采用低温 ($T_s = 525^\circ\text{C}$) 和较大的过冷度进行。对 525°C 在 Te 母液中饱和的 Zn-Se-Te 三元溶液进行降温观察,直至 420°C 溶液仍为液相,且在溶液中无析晶出现,因此,采用较大的过冷度不会对外延层组分产生大的影响。图 3 为由表 1 的数据和方程式(10)所计算的 Zn-Se-Te 富 Te 的低温区相图,作为 LPE 的依据。

实验装置采用常规的 LPE 系统及特殊设计的石墨舟,环境气体为 H_2 。在实验过程中,用石墨盖片以防止液相各组分的挥发。用 X 射线双晶衍射法对生长的外延层检测得到的回摆曲线如图 4 所示。根据衍射角的偏离所确定的 $ZnSeTe$ 外延层与 InP 衬底的晶格失配度为 $\frac{\Delta a}{a} = -1.1 \times 10^{-3}$ 。这一结果表明,用本文计算得到的相图所确定的 $ZnSeTe$ 外延层的固相组分基本上是准确的。

图 5 为 InP 衬底上生长的 $ZnSe_{0.52}Te_{0.48}$ 外延层截面的显微照片。

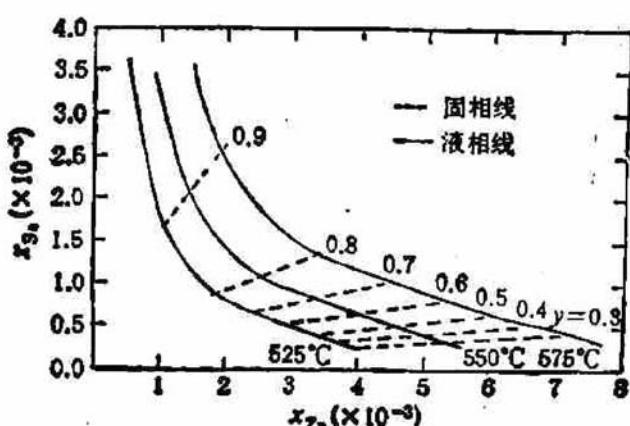


图 3 Zn-Se-Te 富 Te 的低温区(525—575°C)相图

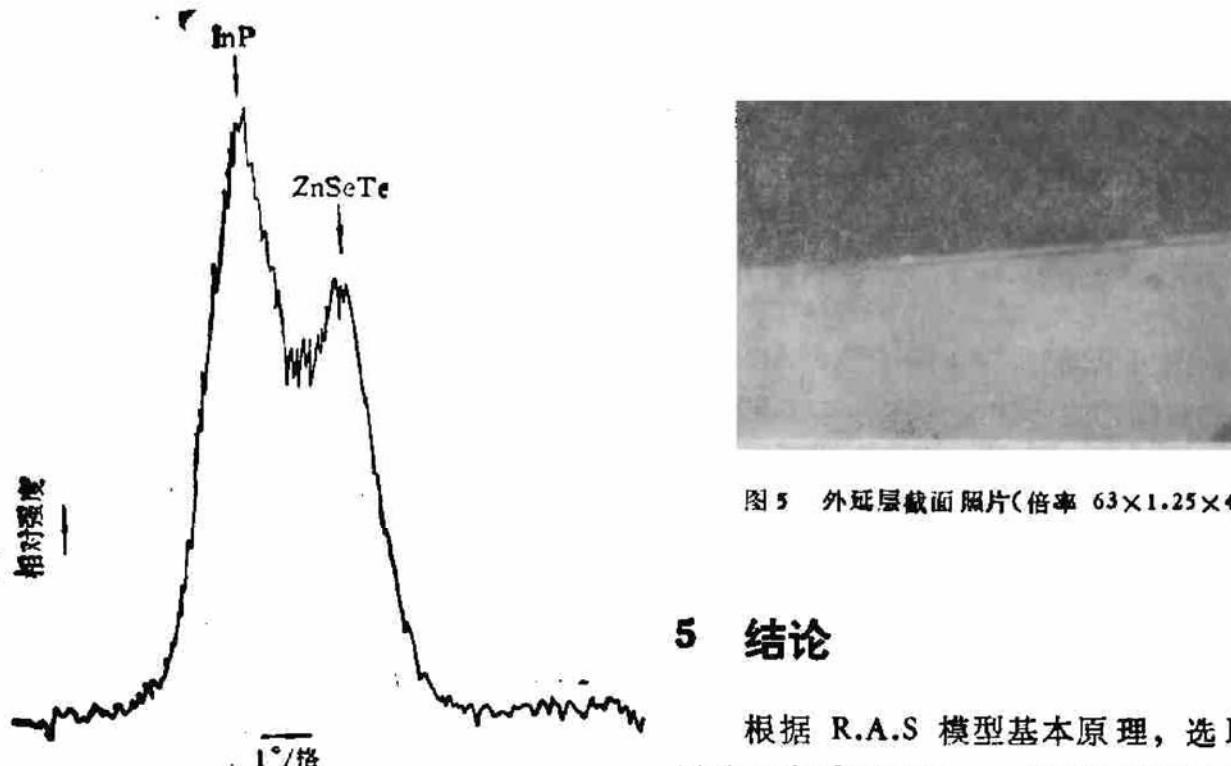


图 4 外延片的 X 射线双晶衍射回摆曲线

根据 R.A.S 模型基本原理, 选取合适的活度系数表达式, 并对液相结合物质 AB, AC 的摩尔分数进行恰当的近似表述, 用已有的实验数据拟合得到各相图参数, 可用以计算 Zn-Se-Te 富 Te 区相图。计算结果与实验数据符合。采用低温和大过冷度, 用开管滑动舟法可以在(100) InP 衬底上得到晶格匹配的 $ZnSe_{0.52}Te_{0.48}$ 外延层, X 射线双晶衍射回摆曲线显示外延层的固相组分与由本文计算的相图所确定的 y 值相符。

5 结论

根据 R.A.S 模型基本原理, 选取合适的活度系数表达式, 并对液相结合物质 AB, AC 的摩尔分数进行恰当的近似表述, 用已有的实验数据拟合得到各相图参数,

- [1] S. Fujita, F. Morisai, S. Arasi and T. Sakaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1973, 12:1841.
 [2] H. Nakamura and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, 20: 11.
 [3] H. Nakamura, L. Y. Sun, A. Asano, Y. Nakamura, M. Washiyama and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1983, 22: 499.

参 考 文 献

- [4] A. S. Jordan, *Met. Trans.*, 1970, 1: 239.
- [5] A. Laugier, *Rev. Phys. Appl., Suppl. J. Phys.*, 1973, 8: 259.
- [6] S. Szapio, *J. Electro. Mater.*, 1976, 5: 223.
- [7] J. L. Vieland, *Acta Met.*, 1963, 11: 137.
- [8] M. Aven and W. Garwacki, *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 5: 160.
- [9] S. Laracina, R. E. Shrader and C. F. Stocker, *Phys. Rev.*, 1957, 108: 587.
- [10] V. G. Voevodin, *et al.*, *Sov. Phys. J. (USA)*, 1990, 33: 931.
- [11] T. Ohnakado, *et al.*, *Extended Abstracts of the 1991 International Conference on Solid State Devices and Materials*, Yokohama, Japan: 1991, 8, 695.
- [12] H. C. Casey and M. B. Panish, 异质结构激光器, 国防工业出版社, 1985.

Solid-Liquid Equilibria of Zn-Se-Te Ternary System in Te-Rich Region and LPE Growth of $ZnSe_{0.52}Te_{0.48}$ Thin Film on (100) InP Substrate

Chen Genxiang, Li Xun and Jian Shuisheng

(Lightwave Tech. Res. Ins., Northern Jiaotong University, Beijing 100044)

Abstract The solid-liquid equilibrium phase diagram of Zn-Se-Te ternary system in Te-rich region has been calculated by using R.A.S model (Regular Associated Solutions) and the results of the calculations are in good agreement with the experimental data. The calculations show that it is satisfactory for R.A.S model to describe the solid-liquid equilibria of Zn-Se-Te ternary system. Thin film growth of $ZnSe_{0.52}Te_{0.48}$ on (100) InP substrate has been studied experimentally.

EEACC: 0510D, 2520D