

MOCVD 生长的 II-VI 族化合物 固溶体组分的热力学分析

I. ZnS_xSe_{1-x} 体系

陆 大 成

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1989年3月10日收到

金属有机化学汽相沉积 (MOCVD) 通常被认为是一个非平衡过程。然而在生长速度的扩散控制区, 可以假定在汽-固界面存在平衡。本文用平衡模型计算了用二甲基锌 (DMZ) 或二乙基锌 (DEZ) 与硫化氢和硒化氢为源, 生长 ZnS_xSe_{1-x} 三元合金时, 各反应参数对固溶体组分的影响。本模型考虑了汽相中 H_2S 和 H_2Se 的热分解, 固溶体的非理想行为, 计算了生长温度、压力、输入反应室的、[VI/II] 比和初始氢含量对固溶体成分的影响, 并把计算值与实验结果进行了比较。

主题词 ZnS_xSe_{1-x} , MOCVD, 热力学, 固-气分配系数

一、引言

近年来 II-VI 族化合物半导体及其固溶体引起了人们越来越多的关注, 这是因为 II-VI 族化合物在光电子学方面有很大的潜力。它们的带隙覆盖了全部可见光区、近红外和中红外区。另一方面分子束外延^[1]和 MOCVD 技术的发展开辟了制造高质量 II-VI 族化合物及其固溶体薄膜的新途径。例如以二甲基锌 (DMZ) 和原位合成的 H_2Se 为源的 MOCVD 法生长的 $ZnSe$, 已获得了极高的纯度^[2,3]。用 MOCVD 技术制备 II-VI 族化合物固溶体的工作也已经开始。目前最令人感兴趣的三元固溶体为 ZnS_xSe_{1-x} ^[4-6] 和 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ^[7] 两个体系。对于前者, 人们已发现固相组分与汽相组分之间的非线性关系, 不仅如此而且为了获得某一 x 值的 ZnS_xSe_{1-x} , 不同作者采用的生长条件也极不相同。为此阐明影响固-气分配系数的原因对于今后 II-VI 族固溶体的研究是极为有用的。

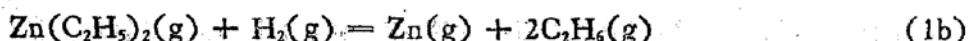
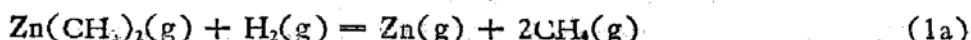
Stringfellow^[8] 曾经指出在 III-V 族化合物的 MOCVD 生长速度的扩散控制区, 可以假定在固-气界面存在平衡, 并利用热力学模型计算了 $InAs_{1-x}Sb_x$ 的固相组分与汽相组分之间的关系, 其结果与实验值符合的很好, 这表明固-气间的组分分配是受热力学因素控制的。其后 Seki 和 Koukitu^[10] 对于 III-V 族固溶体的 MOCVD 作了全面的计算。在 II-VI 族化合物方面 Kisker 和 Zawadzki^[11] 给出了基于简化模型的固-气分布函数表达式。但他们的通式仅限定于 H_2Se 和 H_2S 或者完全不解或者完全分解这两

一种极端情况,而且不包括反应室压力项仅考虑常压情况,因而不能计算反应室总压力和氯气分压如何影响硫的并入等令人感兴趣的重要问题,尽管他们也承认对于硫化物或硒化物的 MOCVD 来说,低压生长更为重要。

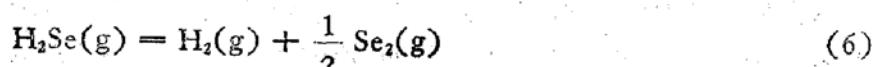
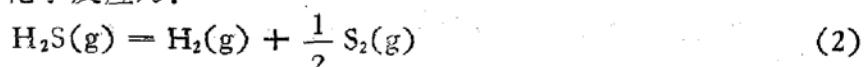
本文将对 ZnS_xSe_{1-x} 系统的平衡固-气分配关系作更深入的分析。本分析考虑 H_2S 和 H_2Se 热分解所造成的复杂化学平衡和固溶体的非理想情况,从而计算出包括反应室压力和初始氢分压在内的各反应参数对 ZnS_xSe_{1-x} 组分的影响。

二、热力学模型

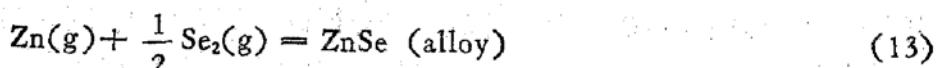
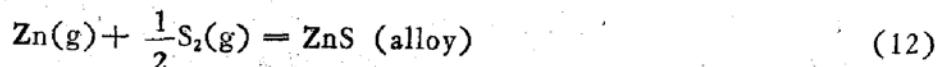
近来越来越多的实验结果表明,在高于一定生长温度下,无论是 DMZ- $H_2Se^{[3,12]}$ 还是 DEZ- $H_2Se^{[13]}$ 体系, $ZnSe$ 的生长速度都是扩散控制的。这意味着在生长界面上反应足够快,以致可以假设在生长界面处建立了化学平衡。在通常所使用的 300—500°C 温区内,可以认为烷基锌在到达衬底区域时已完全分解,并形成单原子锌^[11]。



对于 VI 族源 H_2S 和 H_2Se , 情况要复杂的多。一则它们不完全分解,二则其分解产物品种很多。本文考虑下列热分解品种: $S_2, S_6, S_7, S_8, Se_2, Se_3, Se_5, Se_6, Se_7$ 和 Se_8 。在生长界面附近与这些品种相关的化学反应为:



在本模型中忽略了可能发生的其他气相寄生反应。例如源之间的预反应或反应产物之间的寄生反应。在生长界面,淀积反应可以表示为:



式中 $ZnS(\text{alloy})$ 和 $ZnSe(\text{alloy})$ 为 ZnS_xSe_{1-x} 中的二元组分。假定所有气体均是理想的,从反应式(2)—(13)可以得到相应的化学平衡表达式:

$$P_{H_2} P_{S_2}^{1/2} / P_{H_2S} = K_1 \quad (14)$$

$$P_{S_6} / P_{S_2}^3 = K_2 \quad (15)$$

$$P_{S_7} / (P_{S_6} P_{S_2}^{1/2}) = K_3 \quad (16)$$

$$P_{S_8} / (P_{S_2} P_{S_6}) = K_4 \quad (17)$$

$$P_{H_2} P_{Se_2}^{1/2} / P_{H_2Se} = K_5 \quad (18)$$

$$P_{Se_2}^3 / P_{Se_4}^2 = K_6 \quad (19)$$

$$P_{Se_4}^3 / P_{Se_6} = K_7 \quad (20)$$

$$P_{Se_6}^6 / P_{Se_8}^5 = K_8 \quad (21)$$

$$P_{Se_8}^7 / P_{Se_{10}}^6 = K_9 \quad (22)$$

$$P_{Se_{10}}^4 / P_{Se_8}^2 = K_{10} \quad (23)$$

$$\alpha_{ZnS} / (P_{Zn} P_{S_2}^{1/2}) = K_{11} \quad (24)$$

$$\alpha_{ZnSe} / (P_{Zn} P_{Se_2}^{1/2}) = K_{12} \quad (25)$$

上列各式中的 K_i 为与温度有关的反应平衡常数。式(24)和(25)中的 α_{ZnS} 和 α_{ZnSe} 分别为合金中的 ZnS 和 ZnSe 的活度系数。

利用规则溶液模型, 得到活度系数与固溶体组分 x 的关系式:

$$\alpha_{ZnS} = x_{ZnS} \exp[(1 - x_{ZnS})^2 Q / RT] \quad (26)$$

$$\alpha_{ZnSe} = (1 - x_{ZnS}) \exp[x_{ZnS}^2 Q / RT] \quad (27)$$

式中 Q 为互作用参数。由于目前尚无实验值报道, 本文采用 Kisker 利用 DLP 模型估计的值, 即 $Q = 980 \text{ cal/mole}^{[21]}$ 。

反应室的总压力为各分压之和:

$$P_{\text{tot}} = P_{Zn} + P_{H_2} + P_{H_2S} + P_{S_2} + P_S + P_{S_6} + P_{S_7} + P_{H_2Se} + P_{Se_2} + P_{Se_4} + P_{Se_6} + P_{Se_8} - P_{Se_{10}} + P_{CH_4} \quad (28)$$

式中 $P_{CH_4} = 2P_{DMZ}^0$, P_{DMZ}^0 为输入的 DMZ 初始分压。

由于在 MOCVD 中反应剂被载气稀释到低浓度, 反应过程可能造成的分子总数变化可以被忽略。即假设初始总摩尔数与平衡总摩尔数近似相等。于是体系的物质守恒限制可用分压来表达。从固溶体中 Zn 与 (S + Se) 原子之比为 1, 可得到下式:

$$P_{DMZ}^0 - P_{Zn} = P_{H_2S}^0 - P_{H_2S} - \sum_m m F_{S_m} + P_{H_2Se}^0 - P_{H_2Se} - \sum_n n F_{Se_n}, \\ m = 2, 6, 7, 8; n = 2, 3, 5, 6, 7, 8 \quad (29)$$

式中 $P_{H_2S}^0$ 和 $P_{H_2Se}^0$ 分别为输入到反应室的初始 H_2S 和 H_2Se 的分压。另外从物质守恒限制直接导出 ZnS_xSe_{1-x} 中 x 值的表达式:

$$x = \frac{P_{H_2S}^0 - P_{H_2S} - \sum_m m \cdot F_{S_m}}{\left(P_{H_2S}^0 - P_{H_2S} - \sum_m m F_{S_m} \right) + \left(P_{H_2Se}^0 - P_{H_2Se} - \sum_n n F_{Se_n} \right)} \quad (30)$$

求(14)–(30)非线性方程组的近似解, 便可得到在给定的 $P_{H_2S}^0$, $P_{H_2Se}^0$ 和 P_{DMZ}^0 下生成的固溶体的 x 值和与其平衡的汽相成分。为便于表示计算结果, 定义输入到反应室的汽相成分为 y :

$$y = \frac{P_{H_2S}^0}{P_{H_2S}^0 + P_{H_2Se}^0} \quad (31)$$

和初始 [VI/II] 比 R 为:

$$R = \frac{P_{H_2S}^0 + P_{H_2Se}^0}{P_{DMZ}^0} \quad (32)$$

本文中仅给出计算机解出的不同生长条件下的 $x-y$ 关系曲线, 而略去汽相中各组分的分压值。

三、计算结果与讨论

图 1 示出在 1atm 和 350°C 下 ZnS_xSe_{1-x} 固相 x 值与汽相成分 y 之间关系的理论曲线。可以看出 x 值不仅与 y 有关, 而且还强烈地依赖于汽相中的 [VI/II] 比, 即 R 值。 x 值对 R 的依赖性经常被某些实验工作者所忽略。式(12)和(13)所表示的生长界面的淀积反应, 已经暗示固溶体的组分将不仅受 VI 族元素分压的影响, 同时也是 Zn 分压的函

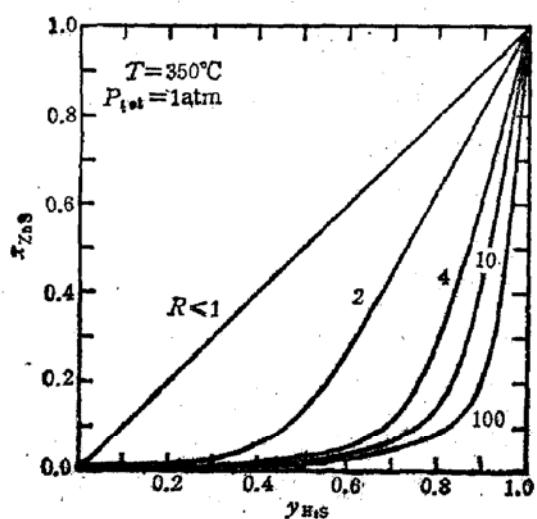


图 1 ZnS_xSe_{1-x} 固相组分 x 与汽相组分 y 的关系

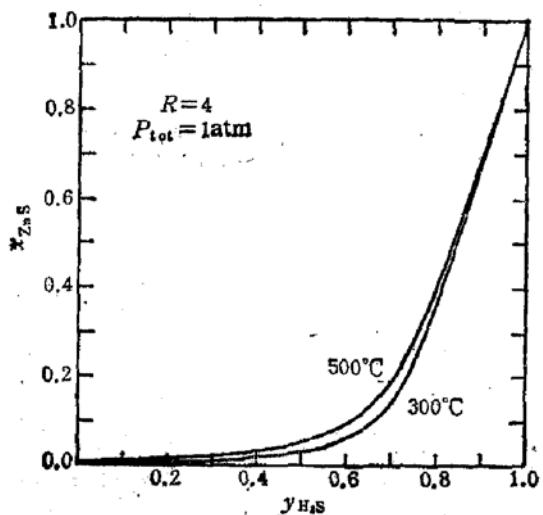


图 2 生长温度对 ZnS_xSe_{1-x} 组分的影响

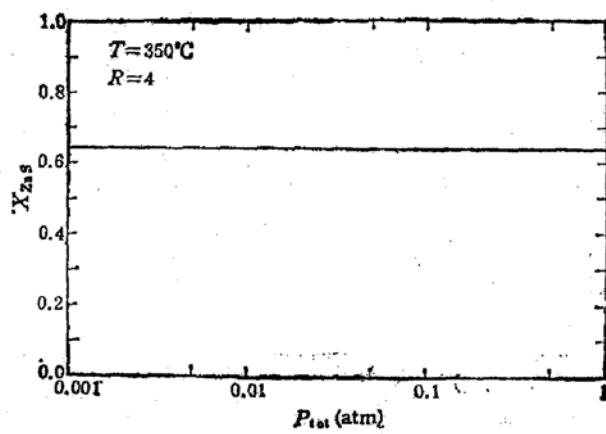


图 3 反应室压力对 ZnS_xSe_{1-x} 组分的影响

数。这一点在当 $R \leq 1$ 时特别明显, 此时气相中的 S 和 Se 几乎全部进入晶格, 因而使固-气分配系数为 1。当然在通常使用的条件下, Se 优先于 S 进入晶格。图 2 为生长温度对 $x-y$ 关系的影响。如图所示, 在一定的输入气相组分下, x 值随生长温度的升高而略有上升。温度的影响之所以微弱是因为含 S 的和含 Se 的相对应的平衡常数随温度朝相同方向变化的结果。图 3 给出反应室压力对于 ZnS_xSe_{1-x} 组分的影响。当反应室的压力由 1 atm 降到 0.001 atm 时, x 值几乎不变。在计算图 3 的曲线时, 模拟使用氢载气的情况, 即氢分压相对于其他品种分压为高的情况, 后面还将进一步讨论氢分压的影响, 当在降低总压力的同时又降低氢分压, S 的并入情况会得到改善。

图 4 为计算曲线与 Wright 和 Cockayne^[6] 的常压下生长的 ZnS_xSe_{1-x} 实验数据的比较, 他们使用的生长温度为 350°C, 但未指明所用的 R 值。本文采用 Kisker^[11] 对 R 的估计值 ($R = 5$) 来计算。图 5 为计算曲线与 Fujita 等人^[6, 7]的实验数据的比较。图 5 中曲线 1 的生长条件为: 反应室压力 = 3.7×10^{-4} atm, 生长温度 = 400°C, $R = 1, 5$; 曲线 2 的条件为: 生长温度 = 250°C, $R = 6$, 估计的生长室压力为 2.6×10^{-4} atm。图 6 为理论曲线与 Stutius^[12] 低压生长 $ZnSeSe_{1-x}$ 实验数据的比较。他所采用的生长温度为 340°C, 反应室压力为 1×10^{-4} atm, 由于未采用稀释氢气因而氢分压较低。如果认为 DMZ 鼓泡瓶维持在 1 atm^[13], 则可估计 R 为 5.2。值得注意的是, 计算值并未显示出低反应室压力和较低氢分压对硫进入晶格有显著影响。图 6 中也画出 $R = 3$ 时的曲线 (相当于鼓泡瓶中压力为 0.66 atm) 表明 R 值仍然是关键参数。在上述计算中只使用实验参数, 并没有可调整的参数, 可以认为本文的热力学模型与实验符合的很好。

为了进一步考察输入到反应室的氢量对于 x 值的影响, 计算了下列极端的条件。假设 DMZ, H_2S 和 H_2Se 不靠氢气载运, 而是靠惰性载气输送到反应室 (反应剂仍然是被大量载气所稀释), 进入反应室的氢仅从 H_2S 和 H_2Se 分子中含有的氢和装载它们的钢瓶中稀释用的氢而来。于是可用下列氢守恒方程来代替总压力约束式(28):

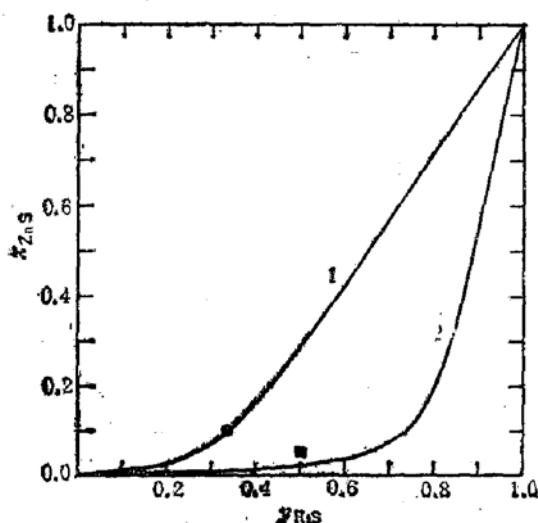


图 4 ZnS_xSe_{1-x} 组分的计算曲线与文献[6]和[7]实验数据的比较

计算条件: 曲线 1, $T = 400^\circ\text{C}$, $R = 1.5$, $P_{\text{tot}} = 3.7 \times 10^{-4}$ atm; 曲线 2, $T = 250^\circ\text{C}$, $R = 6$, $P_{\text{tot}} = 2.6 \times 10^{-4}$ atm

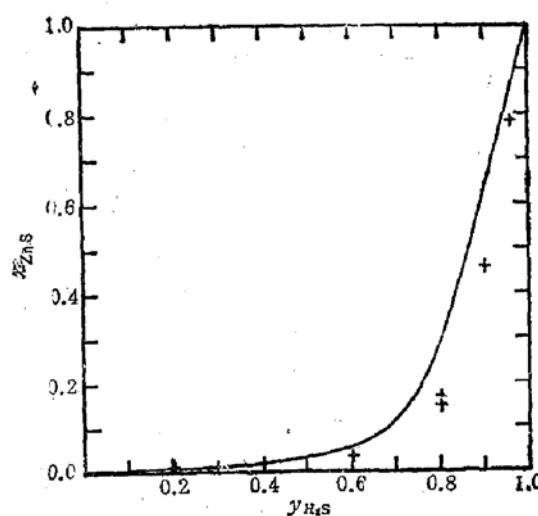


图 5 ZnS_xSe_{1-x} 组分的计算曲线与文献[5]中实验数据的比较。计算条件: $T = 350^\circ\text{C}$, $R = 5$, $P_{\text{tot}} = 1$ atm

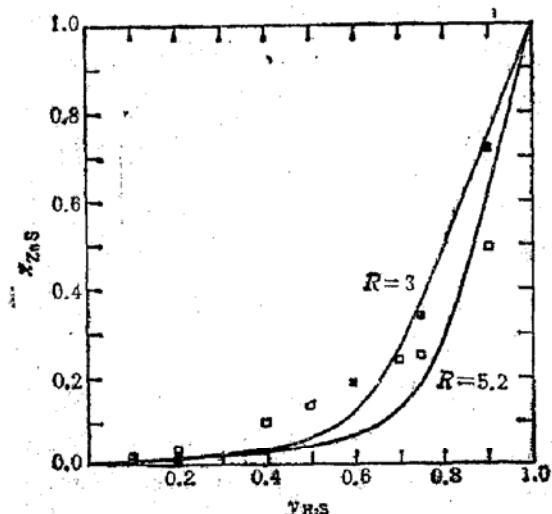


图 6 ZnS_xSe_{1-x} 组分的计算曲线与文献[4]中实验数据的比较, 图中 ■ 为 X 光法测量值, □ 为光荧光法测量值。计算条件: $T = 340^\circ\text{C}$, $R = 5.2$, $P_{\text{tot}} = 1 \times 10^{-4}$ atm

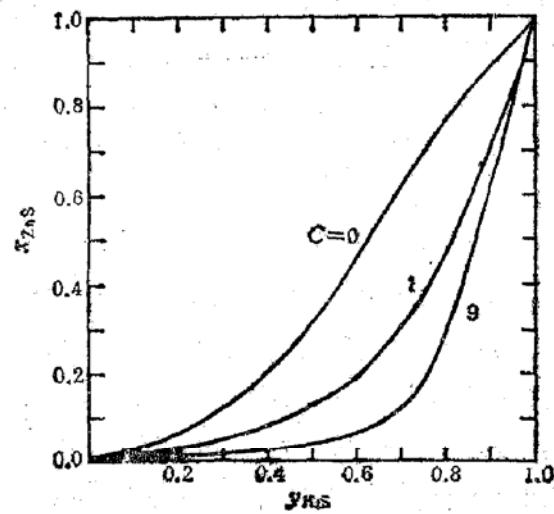


图 7 初始氢气分压对 ZnS_xSe_{1-x} 固相组分的影响(惰性气体载气)

若假定 $P_{H_2}^*/P_{H_2S}^* = P_{H_2}^*/P_{H_2Se}^* = C$ (式中 P^* 为 H_2S 和 H_2Se 钢瓶中的相应物质分压). 计算了生长温度为 340°C , R 为 5 情况下 $C = 9$ (H_2S 和 H_2Se 钢瓶中含 90% 氢), $C = 1$ (含 50% 氢)和 $C = 0$ (纯 H_2S 和 H_2Se)三种情况下固相 x 与汽相 y 的关系, 其结果示于图 7. 仅在 $C = 1$ 和 $C = 0$ 两条曲线上明显看出氢分压降低促使 H_2S 和 H_2Se 进一步分解而使 S 更容易进入晶格.

最后值得指出的是: 为了减弱 VI 族氢化物与 DMZ 或 DEZ 之间强烈的预反应, 通常是分别把 II 族和 VI 族反应剂导入反应室, 仅在衬底上方几厘米处才开始混合. 在如此有限的距离内这二种反应剂不可能混合完全, 因而造成衬底上不同位置的 R 值不同, 而且也不同于由式(32)所定义的 R 值. 这不仅会造成理论预期的 x 值与实验得到的 x 值的偏离, 而且还会造成外延层中 x 值的不均匀性. 这种组分不均匀性正是我们所希望避免的.

四、结 论

本文应用热力学模型研究了 MOCVD 生长的 ZnS_xSe_{1-x} 的组分与生长条件之间的关系. 本模型考虑了 H_2S 和 H_2Se 汽相热分解以及 ZnS_xSe_{1-x} 固溶体的非理想行为. 理论计算结果与实验数据符合的很好, 表明在生长速度的扩散控制区外延层组分是由热力学因素所决定. 输入到反应室的 [VI/II] 比对固溶体的 x 值有极大的影响. 仅当 $R \leq 1$ 时 x 与汽相成分 y 有线性关系, 在通常生长条件下 $R > 1$, x 与 y 是非线性关系. 衬底温度对 x 值的影响较弱. 在存在大量氢时, x 值与反应室压力几乎无关. 使用惰性载气时, 仅在初始氢分压下降到可与初始的 H_2S 和 H_2Se 分压接近的, 硫的并入情况才会得到改善. 为了抑制 VI 族氢化物与 DMZ 和 DEZ 之间的预反应而分别导入源的做法, 会造成衬底表面 [VI/II] 比值的不均匀, 因而影响 ZnS_xSe_{1-x} 薄膜的组分均匀性.

作者感谢美国明尼苏达大学 K. F. Jensen 教授对本工作的支持, 也感谢 K. P. Giapis 允许使用他未发表的一些硫的热化学数据。

参 考 文 献

- [1] T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **72**, 31 (1985).
- [2] K. P. Giapis, Da-cheng Lu and K. F. Jensen, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 353 (1989).
- [3] Da-cheng Lu, K. P. Giapis and K. F. Jensen, 将发表.
- [4] W. Stutius, *J. Electro. Mater.*, **10**, 95(1981).
- [5] P. J. Wright and B. Cockayne, *J. Cryst. Growth*, **59**, 148 (1982).
- [6] S. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 955(1984).
- [7] S. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki, *J. Cryst. Growth*, **68**, 231 (1984).
- [8] S. J. C. Irvine and J. B. Mullin, *J. Cryst. Growth*, **55**, 107 (1981).
- [9] G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth*, **62**, 225 (1983).
- [10] H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth*, **74**, 172(1986).
- [11] D. W. Kisker and A. G. Zawadzki, *J. Cryst. Growth*, **81**, 378 (1988).
- [12] A. Yoshikawa, A. Sirai, S. Yamaga and H. Kasai, *Jpn J. Appl. Phys.*, **25**, 673 (1986).
- [13] N. Shibata, A. Ohki and S. Zembutsu, *Jpn Appl. Phys.*, **26**, 1305 (1987).
- [14] W. Stutius, *J. Appl. Phys.*, **53**, 284 (1982).

Thermodynamic Analysis of Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of II-VI Semiconducting Alloys I. ZnS_xSe_{1-x}

Lu Dacheng

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

A equilibrium model is proposed to compute the relationship between vapor and solid composition of ZnS_xSe_{1-x} grown by DMZ (or DEZ) H_2S and H_2Se . The decomposition of H_2S and H_2Se and nonideal behavior of solid solution are taken into account. The influence of the growth temperature, reactor pressure, [VI]/[II] ratio, initial partial pressure of H_2 and input composition VI group reactants on the compositions of the solid solutions had been calculated.

Key words ZnS_xSe_{1-x} , MOVPE, Thermodynamics, Solid-vapor distribution coefficient