

原生 CVDZnSe、CVDZnS 晶体内 Zn-H 络合物 含量不同的机理分析

付利刚, 霍承松, 鲁泥藕

(北京有色金属研究总院 北京国晶辉红外光学科技有限公司, 北京 100088)

摘要:化学气相沉积 ZnSe 与 ZnS 晶体结构及物理性能近似,但原生 ZnS 在 6.2 μm 处存在由 Zn-H 络合物引起的明显的吸收峰,其中的 H 来源于未分解的含 H 反应气体,而原生 ZnSe 则无此现象。比较分析它们的沉积条件(温度、压力)以及反应气性质后认为: ZnSe 相对较高的沉积温度和反应气之一的 H_2Se 低的分解温度是主要的原因,同时高温可减弱含 H 缺陷对 ZnS 光学性能的影响;其次,ZnSe 沉积中压力低使反应物浓度降低且有利于未参与反应的 H_2Se 气体返回主气流减少了 ZnSe 晶体中 Zn-H 络合物的含量。

关键词:化学气相沉积; ZnSe; ZnS; Zn-H 络合物

中图分类号:TN213 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2276(2005)01-0031-03

Analysis on mechanism of different Zn-H content in as-grown CVDZnSe and CVDZnS

FU Li-gang, HUO Cheng-song, LU Ni-ou

(General Research Institute of Non-ferrous Metals, Beijing Gaojing Infrared Optical Technology Co.Ltd, Beijing 100088, China)

Abstract:CVDZnSe and CVDZnS have similar crystal structure and properties, but absorption peak near 6.2 μm which is brought by the Zn-H is an important difference between as-grown CVDZnSe and CVDZnS. The H comes from the undissociated reagents that contain H. The reason why only ZnS has the absorption peak is discussed by comparing their deposition parameters (temperature, pressure), deposition rate and dissociation temperature of reagents that contain H. Because the dissociation temperature of H_2Se is lower than H_2S , the higher deposition temperature decreases the Zn-H in ZnSe, at the same time, the influence of Zn-H on ZnS can be decreased by increasing the deposition temperature. Lower deposition pressure of ZnSe is the other reason. Low pressure decreases the reactant concentration, furthermore it favors undissociated H_2Se going back to the main airstream.

Key words:Chemical Vapor Deposition; ZnSe; ZnS; Zn-H

0 引言

多晶 ZnSe、ZnS 是目前最主要的两种多光谱红外光学材料^[1,2]。热压法(HP)^[3]、物理气相输运法(PVT)^[4]

和化学气相沉积法(CVD)^[5-7]是其主要的制备方法。其中化学气相沉积法因具有高纯度、高致密度和高均匀性等特点而取代热压和气相输运法成为目前美国等发达国家所采用的主要制备方式。

收稿日期:2004-02-04; 修订日期:2004-03-01

作者简介:付利刚(1976-),男,黑龙江哈尔滨人,工程师,硕士生,研究方向为红外光学材料。

由于同属于 II-VI 族半导体化合物,且制备方法相同,故 CVDZnSe 和 CVDZnS 存在结构和性能上的相似性。但无论是在国外资料上还是通过对我们制备的试样进行透过率分析,原生 ZnS 在 6.2 μm 处都有明显的吸收峰,而原生的 ZnSe 则不存在上述现象。用相同方法制备性质相近的两种材料却存在显著的差异,国内外还没有其原因方面的报道,本文试图在它们生长过程和机理中找到造成这一区别的原因。

1 实验

原生 CVDZnSe、CVDZnS 采用北京有色金属研究总院红外所立式 CVD 沉积设备进行制备。沉积发生在立方沉积室的内表面,ZnS 的沉积温度在 600~690 $^{\circ}\text{C}$ 之间;压力在 800~1000 Pa 之间。ZnSe 的温度控制在 700~780 $^{\circ}\text{C}$ 之间,压力控制在 300~500 Pa 之间。氩气作为载气携 Zn 蒸气和 $\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$ 气体进入沉积室。沉积副产物及未参与反应的反应气等尾气经过滤系统滤掉粉末,在排入大气之前还要通过尾气处理系统去除其中的有毒气体($\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$)。

样品经研磨抛光后使用 PE-GX 红外傅里叶光谱仪进行透过率分析。

2 结果与分析

图 1、图 2 分别为原生 CVDZnSe 及 CVDZnS 在红外波段的透过率曲线。从图中可见,随着沉积温度的改变原生 ZnS 都不同程度地存在 6.2 μm 处的吸收峰,而原生 ZnSe 此处无明显的吸收。

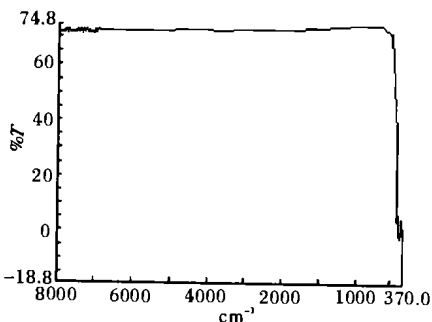


图 1 原生 CVDZnSe 透过率曲线

Fig.1 Infrared transmittance spectrum of as-grown ZnSe

6.2 μm 处的吸收峰是原生 CVDZnS 的显著特征(热压 ZnS 不存在此现象)^[8,9]。总体上的原因是在 ZnS 晶体内存在大量的 S 空位,过量的 Zn 与衬底表面未

发生分解反应,气体(H_2S)形成复杂 Zn-H 络合物。由于 Zn-H 键的振动使得多晶 ZnS 在 6.2 μm 处的吸收加大,所以在透过率曲线上形成明显的吸收峰。这也是

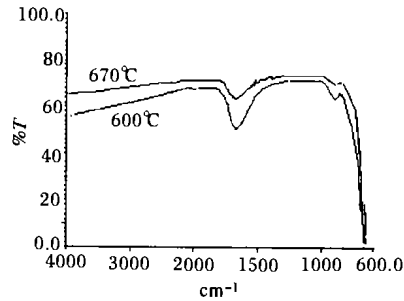


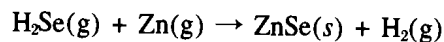
图 2 不同沉积温度下原生 CVDZnS 透过率曲线

Fig.2 Infrared transmittance spectrum of as-grown ZnS deposited at different temperature

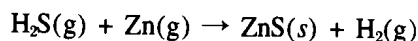
热压(原料采用高纯 ZnS 粉末)样品不存在吸收峰的原因。Zn-H 络合物可在高温高压下通过热等静压(HIP)处理加以破坏清除^[10]。对于 CVDZnSe 为何没有类似现象,或者说为何 CVDZnSe 中 Zn-H 络合物过低而没能造成 6.2 μm 处明显的吸收,国内外少有这方面的分析报道,更没有与 ZnS 进行过比较分析。

依据 Spear 的化学气相沉积理论:(1)反应气体向沉积区的传输;(2)反应气体由主气流通过浓度边界层向基体表面扩散;(3)反应气体在基体表面的吸附与解析;(4)吸附反应物之间发生反应形成沉积产物;(5)沉积物的形核与生长;(6)反应副产物从沉积表面的解析及向主气流中扩散。我们认为 CVDZnSe 与 CVDZnS 在化学气相生长中表现出来的热力学差异进而导致沉积条件(温度、压力)不同是造成这一现象的主要原因。

以下两式分别是 ZnSe 和 ZnS 在衬底表面生成的自由能计算式:



$$\Delta G(T) = 86.4T - 5.95T \ln T - 0.69 \times 10^{-3} T^2 - 85800 \text{ cal/mol}$$



$$\Delta G(T) = 82.1T - 5.9T \ln T - 0.62 \times 10^{-3} T^2 - 76400 \text{ cal/mol}$$

根据化学平衡常数 K 的计算公式: $\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}$ 可

以看出,与 ZnS 相比 ZnSe 的生成具有更大难度,条件也更苛刻,为保持一定的生长速率需要高的沉积温度和低的沉积压力。这在前面实验部分已得到证实。

ZnSe 与 ZnS 晶体内部含 H 缺陷的来源是衬底表面未发生分解的含 H 反应气体 (H_2Se/H_2S)^[9]。在正常沉积的条件下, ZnSe 的沉积温度比 ZnS 的沉积温度要高出 100 °C 左右, 而一个不可忽视的现象是 S 与 Se 的电负性差异造成 H-Se 键能 (276.5 kJ/mol) 与 H-S 键能 (363.5 kJ/mol) 相差较大, 因而 H_2Se 的热稳定性比 H_2S 差, 在 160 °C 左右即分解成元素硒和氢 ($H_2Se \rightarrow Se + H_2$), 故在高温的衬底表面未参与反应的 H_2Se 气体很快分解, 只有极少量参与形成 Zn-H 络合物; 而 H_2S 则由于分解温度高、难度大使得衬底表面未参与反应的 H_2S 气体的分解比例相对较低, 从而使部分未发生分解的 H_2S 气体参与形成了 ZnS 晶体内部的 Zn-H 络合物。

另外, 在化学气相沉积过程中, 反应气体是从主气流中通过浓度扩散透过速度介面层(介面层厚度 $\mu(x) = \frac{\eta x}{\rho v}$; η 是气体粘滞系数; ρ 为气体密度; v 是流体速度; x 为距衬底前沿的距离) 到达衬底表面进行反应。随着沉积温度的升高, 气相中分子具有的动能加大, 更容易克服分子间的能垒而与衬底表面悬挂键形成稳定的能够参与反应的化学吸附(物理吸附分子附着强度差, 不参与表面反应)。同时, 在高温条件下表面化学反应速率常数 k ($k = A e^{-\frac{E}{RT}}$; E 为反应活化能; T 为沉积温度; R 为气体常数) 增大, 即在固定进气量的情况下温度升高表面反应加快。所以高温使透过速度介面层的含 H 气体参与反应的比例加大, 从而减少了未参与反应的含 H 气体晶体内 Zn-H 的含量。经过对不同温度下制备的原生 ZnS 样品的透过率曲线(如图 2 所示) 进行分析对比也证实: 随着温度的升高, ZnS 晶体内含 H 缺陷含量降低, 从而使 Zn-H 键振动造成的在 6.2 μm 处的吸收峰减小。

CVDZnSe 与 CVDZnS 制备条件另一不同之处是沉积压力。在制备 ZnSe 过程中沉积室反应物浓度更低, 抽空循环的频率也更高。相比较而言, ZnSe 表面未反应的 H_2Se 气体更容易脱离 ZnSe 表面通过浓度扩散而再返回主气流, 从而降低晶体内部的含 H 缺陷的数量。同时低压下反应物浓度降低, 晶体生长速率放缓, 有利于晶体光学性质的提高。

4 结论

(1) ZnSe 与 ZnS 生成过程中不可避免地都会产

生 Zn-H 络合物, 其中 H 的来源是未发生分解的含 H 反应气体 (H_2Se/H_2S)。ZnS 由于含量高从而在 6.2 μm 处形成显著的吸收峰, 并使之成为其原生样品的标志; 而 ZnSe 中 Zn-H 络合物含量很低, 在透过率曲线上基本看不到吸收峰。

(2) 根据 H-S 与 H-Se 键能之比计算, ZnS 的制备温度需高于 ZnSe 的制备温度 1.3 倍时 (1279 K), H-S 的分解才能像 973 K (ZnSe 制备的最低温度) 下 H-Se 分解的那样充分, 而 ZnS 的制备温度最高也只有 973 K, 因此可以认为 H-S 的键能较高导致 ZnS 在制备过程中 H-S 不能充分分解, 进而在材料中引入 H 原子形成 Zn-H 络合物。按照这一机理, 提高 ZnS 的制备温度有助于 H-S 的分解, 从而降低 ZnS 中 Zn-H 络合物的含量, 这和本文的实验结果也是吻合的。

(3) 反应压力的降低使未参与反应的含 H 气体离开产物表面返回主气流的能力增强。

参考文献:

- [1] Savage J A. Crystalline optical materials for ultraviolet visible, and infrared applications[J]. *Optical Material*, 1990, 1: 323-408.
- [2] Donald I W, Mcmillan P W. Infrared transmitting materials[J]. *J Mater Sci*, 1978, 13: 1151-1176.
- [3] Mufit Akinc, Ahmet Celikkaya. Synthesis and hot pressing of ZnS power[A]. *SPIE[C]*. 1989, 1112: 60-67.
- [4] Ching-Huasuo. Bule growth of wide band gap II-VI compound semiconductors by physical vapor transport[A]. *SPIE[C]*. 1997, 3123: 7-12.
- [5] Goela J S, Taylor R L. Monolithic material fabrication by chemical vapor deposition[J]. *J Mater Sci*, 1988, 23: 4331-4339.
- [6] Bryant W A. Review the fundamentals of chemical vapor deposition[J]. *J Mater Sci*, 1977, 12: 1285-1306.
- [7] Paul Klocek, Louis E Stone, Maurece W Boucher, et al. Semiconductor infrared optical materials[A]. *SPIE[C]*. 1988, 929: 65-68.
- [8] Claude A Kiein, Bernard diBenedetto, Theoccre Kohane. Chemically vapor-deposited zinc sulfide infrared windows: optical properties and physical characteristics[A]. *SPIE[C]*. 1979, 204: 88-92.
- [9] Lewis K L, Arthur G S, Banyard S A. Hydrogen-related defects in vapour-deposited zinc sulfide[J]. *J of Crystal Growth*, 1984, 669: 125-136.
- [10] Yu Huaizhi, Song Rui-feng, Huo Chengsong. The study of the relationship between inside defects and optical properties of CVD ZnS[A]. *SPIE[C]*. 2000, 4231: 224-227.