

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01L 33/00

H01L 21/20 H01L 21/205



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02144730.6

[43] 公开日 2004 年 6 月 23 日

[11] 公开号 CN 1507080A

[22] 申请日 2002.12.7 [21] 申请号 02144730.6  
 [71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所  
 地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号  
 [72] 发明人 单崇新 范希武 张吉英 张振中  
 王晓华 吕有明 刘益春 申德振

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公  
 司  
 代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 硅衬底上生长 II - VI 族材料薄膜的方法

### [57] 摘要

本发明属于本发明属于半导体材料领域，涉及在半导体材料 Si 衬底上生长 II - VI 族薄膜的方法，是对 II - VI 族半导体薄膜生长方法的改进，本发明先在 Si 衬底上蒸镀一层 ZnO 薄膜，然后在氧气气氛下退火以得到取向较好的 ZnO 缓冲层，最后用金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 的方法在处理过的 ZnO/Si 上生长 II - VI 族半导体材料。在 Si 上蒸镀 ZnO，避免清除其表面的氧化层，蒸镀的 ZnO 层与 Si 表面的 SiO<sub>x</sub> 有较好的浸润性，得到二维层状生长。另外，经过退火处理的 ZnO 既可缓解由于 Si 与外延层之间由于晶格常数和热膨胀系数差异导致的晶格应力和热应力，还为得到取向较好的外延层提供了条件，将减少由于热应力导致的缺陷。

ISSN 1000-8-4274

1、一种硅衬底上生长 II-VI 族材料薄膜的方法，其特征是先在 Si 衬底上用电子束蒸发的方法蒸镀一层 ZnO 薄膜，然后在氧气气氛下退火以得到取向较好的 ZnO 缓冲层，最后用金属有机物化学气相沉积（MOCVD）的方法在处理过的 ZnO/Si 上生长 II-VI 族半导体材料；生长温度为  $350^{\circ}\text{C}$ — $425^{\circ}\text{C}$ ；生长压力为  $220\text{ mmHg}$ — $225\text{ mmHg}$ ；ZnO 缓冲层厚度为  $0.8$ — $1.0\ \mu\text{m}$ 。

2、根据权利要求 1 所述的一种硅衬底上生长 II-VI 族材料薄膜的方法，其特征是在硅衬底上生长 ZnTe 薄膜，所用的生长设备为低压 MOCVD，硅衬底选择为 Si(111)，生长源为二甲基锌 DMZn 和二乙基碲 DETe，生长温度为  $420^{\circ}\text{C}$ — $425^{\circ}\text{C}$ ，反应物流量为：DMZn= $2.8\times 10^{-6}$ — $2.9\times 10^{-6}$  mol/min，DETe= $4.4\times 10^{-6}$ — $4.5\times 10^{-6}$  mol/min，生长的 ZnTe 薄膜厚度为  $0.8$ — $0.85\ \mu\text{m}$ 。

3、根据权利要求 1 所述的一种硅衬底上生长 II-VI 族材料薄膜的方法，其特征是在硅衬底上生长  $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te}$ -ZnTe 多量子阱结构 ZnTe (30 nm) / $10\times(\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te} / \text{ZnTe}) / \text{ZnTe}$  (450 nm) / ZnO/Si (100)，所用的生长设备为低压 MOCVD，衬底选择为 Si(100)，生长源为二甲基锌 (DMZn)，二甲基镉 (DMCd)，二乙基碲 (DETe)，生长温度为  $420$ — $425^{\circ}\text{C}$ ，反应物流量为：DMZn= $5.7\times 10^{-6}$ - $5.8\times 10^{-6}$  mol/min；DMCd= $1.30\times 10^{-6}$ - $1.35\times 10^{-6}$  mol/min；DETe= $1.1\times 10^{-5}$ — $1.2\times 10^{-5}$  mol/min。

4、根据权利要求 1 所述的一种硅衬底上生长 II-VI 族材料薄膜的方法，其特征是生长 ZnSe 薄膜，所用的生长设备为低压 MOCVD，衬底选择为 Si(111)，生长源为二甲基锌 (DMZn)，硒化氢( $\text{H}_2\text{Se}$ )，生长温度为  $350^{\circ}\text{C}$ — $355^{\circ}\text{C}$ ，反应物流量为：DMZn= $5.6\times 10^{-6}$ - $5.7\times 10^{-6}$  mol/min， $\text{H}_2\text{Se}$ = $6.0\times 10^{-4}$ — $6.5\times 10^{-4}$  mol/min，ZnSe 薄膜厚度为  $0.8$ — $0.85\ \mu\text{m}$ 。

## 硅衬底上生长 II-VI 族材料薄膜的方法

**技术领域：**本发明属于半导体材料领域，涉及在半导体材料硅衬底上生长 II-VI 族薄膜的方法，具体地说是一种硅衬底上 II-VI 族材料的生长。

**背景技术：**以 Si 材料为基础的微电子技术，电子作为信息和能量的荷载体，在 20 世纪人类社会的发展中作出了巨大的历史性贡献，物理学家常把 20 世纪称为“电子时代”。21 世纪的社会是一个高度信息化的社会，信息已不仅是人们通讯联络的纽带，更成为了创造社会财富与丰富文明生活和提高社会素质的源泉和通道，社会对信息量的要求也将以太比特/秒 ( $10^{12}$  bit/s) 为起点呈现超摩尔定律的爆炸性增长。此时电子载体的功能受到了“瓶颈”效应的限制，已经到了它的极限。光子由于不具有荷电性，并能以光速传播，又最容易体现波和粒子二象性，因此，利用光子作为信息和能量的载体将超越电子作为载体的功能，它将把信息高科技推向超高速度，超大容量的宽带范畴。但是，光子和电子并不是相互独立的不同系统，它们互相关联，互为依托，例如半导体光子芯片的运作离不开电子回路的支撑和操控。因此如果能将光子功能和电子功能融合一体，将大大推动信息社会的发展。

然而长期以来，光子材料的制备大都以 GaAs 为衬底，这就造成了以 Si 为基础的电子技术与以 GaAs 为基础的光子技术的分离。为了解决这一问题，人们尝试在 Si 衬底上进行光子材料的制备。II-VI 族材料如 ZnS, ZnSe, ZnTe 等具有大的禁带宽度，直接跃迁带隙以及大的激子束缚能等特点，一直是光电子领域的研究热点。另外，它们的激子效应为实现高灵敏光开关，高速电

光调制器以及光子接收器提供了可能性。因此，以 Si 为衬底制备 II-VI 族材料一直吸引着人们的注意力。上个世纪 80 年代以来，T.Yokoyama 一直用 MBE 及 ALE 技术进行 ZnSe 及 ZnS 薄膜材料及其量子阱结构的制备和表征（M.Yokoyama, K.Kashiro, S.Ohta: J.Appl.Phys. 60 (1986) 3508; C.H.Liu, M.Yokoyama, Y.K.Su: Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996)5416）。Yokogawa 等人曾在 Si 衬底上生长了 ZnSe-ZnS 应变超晶格，虽然在 337 nm 附近观测到了来自 ZnSe 阱层的激子发射谱带，但占主导地位的仍是缺陷引起的深中心的发光（T.Yokogawa, H.Sato, M.Ogura: J.Appl.Phys. 64 (1988) 5201）。究其原因，被认为主要是由于作为衬底材料的 Si 与 II-VI 族材料在晶格常数，晶型，极性以及热力学性质上的差异引起的（L.T.Romano, R.D.Bringans, X.Zhou, W.P.Kirk: Phys.Rev. B, 52 (1995) 11201.）。尤其重要的是，虽然 Si 是单晶材料，但其表面覆盖了一层致密的  $\text{SiO}_x$ ，使得在其上生长的材料得不到单一晶向。为了解决这一问题，研究人员在超高真空的及反应室内对 Si 片进行高温处理或用等离子体进行轰击，过程特别复杂但效果并不明显。

**发明内容：**为了提高在硅衬底上生长 II-VI 族材料薄膜的结晶和发光性能，为实现高性能的光电子器件提供可能，本发明的目的是提供一种硅衬底上生长 II-VI 族材料的方法。

本发明首先在 Si 衬底上蒸镀一层 ZnO 薄膜，然后在氧气气氛下退火以得到取向较好的 ZnO 缓冲层，然后用金属有机物化学气相沉积（MOCVD）的方法在处理过的 ZnO/Si 上生长 II-VI 族半导体材料。用本发明避免了去除 Si 表面氧化层的复杂昂贵过程，利用硅与 ZnO 之间及 ZnO 与 ZnS, ZnSe, ZnTe 之间的相容性，在 Si 衬底上先蒸镀一层 ZnO 薄膜，然后通过退火使薄膜的结

晶性能得到改善，从而为在其上面生长高质量的 II-VI 族半导体打下基础。然后，用 MOCVD 方法在 ZnO/Si 上完成 II-VI 族半导体的生长。

本发明在硅衬底上蒸镀 ZnO 薄膜采用电子束蒸发方法，退火是在氧气气氛下完成的。

本发明的积极效果：在 Si 上蒸镀 ZnO，避免了用昂贵复杂的手段清除其表面的氧化层，蒸镀的 ZnO 层与 Si 表面的  $\text{SiO}_x$  有较好的浸润性，使得薄膜更有可能得到二维层状生长。另外，经过退火处理的 ZnO 为取向单一的微晶结构，这样产生的微晶晶界以及由于晶型差异出现的悬挂键既可以缓解由于 Si 与外延层之间由于晶格常数和热膨胀系数差异导致的晶格应力和热应力，同时还为得到取向较好的外延层提供了条件。另外，ZnO 的热膨胀系数介于 Si 和 ZnSe, ZnTe 之间，这也将减少由于热应力导致的缺陷。

#### 具体实施方式：

本发明的实施例 1：硅衬底上 ZnTe 薄膜的生长

生长设备为低压 MOCVD；

衬底选择为 Si (111)；

生长源为二甲基锌 (DMZn) 和二乙基碲 (DETe)；

生长温度为 420—425<sup>0</sup>C；

生长压力为 220—225 mmHg；

反应物流量为：DMZn= $2.8 \times 10^{-6}$ — $2.9 \times 10^{-6}$  mol/min, DETe= $4.4 \times 10^{-6}$ — $4.5 \times 10^{-6}$  mol/min；

ZnO 缓冲层厚度为 0.8—1  $\mu\text{m}$ ；

ZnTe 薄膜厚度为 0.80—0.85  $\mu\text{m}$ 。

这样得到的 ZnTe 的 X 射线衍射谱中, ZnTe (111)与 ZnTe (222) 积分面积之和与 ZnTe 总衍射峰的强度比为 0.995, 而直接生长在 Si (111) 上的 ZnTe 的强度比为 0.777。

本发明的实例 2: 硅衬底上  $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te}$ -ZnTe 多量子阱的生长

生长设备为低压 MOCVD;

衬底选择为 Si (100);

生长源为二甲基锌 (DMZn), 二甲基镉 (DMCd), 二乙基碲 (DETe)。

生长温度为  $420^{\circ}\text{C}$ — $425^{\circ}\text{C}$ ;

生长压力为 220—225 mmHg;

反应物流量为: DMZn= $5.7\times 10^{-6}$ — $5.8\times 10^{-6}$  mol/min; DMCd= $1.30\times 10^{-6}$ — $1.35\times 10^{-6}$  mol/min; DETe=  $1.13\times 10^{-5}$ — $1.15\times 10^{-5}$  mol/min;

样品结构为:

ZnTe (30 nm) / $10\times(\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te} / \text{ZnTe}) / \text{ZnTe}$  (450 nm) /ZnO/Si (100)

得到的多量子阱结构经扫描电子显微镜 (SEM) 表征, 直接生长在 Si 衬底上的样品表面出现了裂痕, 而在 ZnO 缓冲层上的样品表面则没有; 生长在 ZnO 缓冲层上的样品的发光强度高于直接生长在 Si 衬底上的样品。并且生长在 ZnO 缓冲层上的不同阱层厚度的样品呈现了不同的量子限制效应。

本发明的实例 3: ZnSe 薄膜的生长

生长设备为低压 MOCVD;

衬底选择为 Si (111);

生长源为二甲基锌 (DMZn), 硒化氢( $\text{H}_2\text{Se}$ );

生长温度为  $350^{\circ}\text{C}$ —  $355^{\circ}\text{C}$ ;

生长压力为 220 mmHg—225mmHg;

反应物流量为:  $DMZn=5.66\times 10^{-6}$ - $5.7\times 10^{-6}$ mol/min,  $H_2Se=6.5\times 10^{-4}$ - $6.6\times 10^{-4}$ mol/min;

ZnSe 薄膜厚度为 0.80— 0.85 $\mu$ m。

这样得到的 ZnSe 的 X 射线衍射的半高宽为  $0.27^\circ$ ; ZnSe (111)与 ZnSe (222) 积分面积之和与 ZnSe 总衍射峰的强度比为 0.93, 而直接生长在 Si (111) 上的 ZnSe 的半高宽为  $0.39^\circ$ , 强度比为 0.82。