

文章编号: 0258-7025(2004)03-0297-04

# 在 ZnO/Si 衬底上 ZnCdSe/ZnSe 多量子阱的生长与光学特性

王晓华<sup>1,2</sup>, 范希武<sup>1</sup>, 单崇新<sup>1</sup>, 张振中<sup>1</sup>, 刘益春<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 中国科学院激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

<sup>2</sup> 长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022

**摘要** 在经 NH<sub>3</sub> 等离子体氮化的 Si(100) 衬底上, 用等离子体增强化学气相淀积 (PECVD) 的方法生长了 ZnO 缓冲层, 经 X 射线衍射 (XRD) 测量, 得到了单一取向的 ZnO(0002) 膜。在此 ZnO 缓冲层上利用低压金属有机化学气相淀积 (LP-MOCVD) 方法生长了较高质量的 ZnCdSe/ZnSe 量子阱。通过不同阱宽的 ZnCdSe/ZnSe 量子阱生长和测量, 得到了多级共振拉曼峰。从发光谱中可见, 在 520 nm 附近有很强的发光, 而在未覆盖 ZnO 的 Si 衬底上直接生长的 ZnCdSe/ZnSe 量子阱结构, 其光致发光 (PL) 谱未见发光。可见, 在氮化的 Si 衬底上覆盖 ZnO 膜生长的 ZnCdSe/ZnSe 量子阱质量较好, 是一种在 Si 衬底上生长 II-VI 族化合物半导体材料的有效方法。

**关键词** 薄膜物理学; Si 衬底; ZnCdSe/ZnSe 量子阱; 低压金属有机化学气相淀积

中图分类号 O 472+.3; TN 304.055 文献标识码 A

## Growth and Optical Characteristic of ZnCdSe/ZnSe Multi-quantum Wells on ZnO/Si Substrates

WANG Xiao-hua<sup>1,2</sup>, FAN Xi-wu<sup>1</sup>,

SHAN Chong-xin<sup>1</sup>, ZHANG Zhen-zhong<sup>1</sup>, LIU Yi-chun<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Excited State Processes, The Chinese Academy of Sciences, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China

<sup>2</sup>National Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

**Abstract** The growth of ZnCdSe/ZnSe quantum well on N-treated Si substrates which were covered with ZnO by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition (LP-MOCVD) was made. Prior to the growth, the Si substrates were treated with NH<sub>3</sub>-passivate method, and then ZnO layer was deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) on the passivated Si substrates, X-ray measurement indicated that single orientation ZnO (0002) film was obtained. On these ZnO-Si substrates, ZnCdSe/ZnSe quantum wells were consequently grown by LP-MOCVD. There were multi-peaks in the Raman resonant spectra (RRS) of ZnCdSe/ZnSe quantum wells with different well width. PL investigations showed that the emission peak of the QW structures located at about 520 nm, at RT. However, the luminescent signals of the ZnCdSe/ZnSe quantum wells grown directly on Si substrates were undetectable. This indicated that using NH<sub>3</sub>-passivate Si substrates covered with ZnO film is an effective way to improve the quality of ZnCdSe/ZnSe quantum well.

**Key words** thin film physics; Si substrate; ZnCdSe/ZnSe quantum well; LP-MOCVD

收稿日期: 2002-10-23; 收到修改稿日期: 2003-01-02

基金项目: 国家攀登计划、国家自然科学基金重大基金 (No. 69896260)、国家自然科学基金和中国科学院百人计划以及中国科学院知识创新工程资助项目。

作者简介: 王晓华 (1967—), 女, 主要从事 III/V 族和 II/V 族半导体材料的生长和测试工作。E-mail: biewang2001@yahoo.com.cn

万方数据

## 1 引 言

宽带隙的(Zn,Cd)Se材料是实现蓝、蓝绿发光器件的重要候选材料。若把(Zn,Cd)Se与Si结合在一起,则可与Si工艺相容。然而,由于晶格失配和热膨胀系数等的差异,在Si上直接生长II-VI族半导体材料易产生大量位错,难以生长出高质量的外延层。最近,人们对在Si衬底上生长III-V族化合物GaIn<sup>[1,2]</sup>和II-VI族化合物ZnSe<sup>[3]</sup>很感兴趣。为减少由于晶格失配和热失配引起的大量位错,目前采用的方法有:1)生长缓冲层的方法,如在Si上生长GaN时,先生长一层SiC用来缓解GaN和Si间的晶格失配<sup>[4]</sup>,而在Si上生长GaAs时先生长一层ZnSe膜,大大地减少了位错密度<sup>[5]</sup>。2)钝化表面法,如,A:氢终止法,把经过常规处理过的Si(111)片浸入稀释的HF溶液,作Si(111)片的H终止表面<sup>[6]</sup>。得到的具有H终止表面的Si(111)片直接进行生长CdTe膜,得到了很好的表面形貌。B:III族(V族)元素单层作为钝化层,缓解界面电荷问题<sup>[7~9]</sup>。3)等离子体辐射法,在外延生长之前,先用N等离子体辐射Si衬底,可消除表面氧化层,减少表面缺陷,改善外延膜层的质量<sup>[10]</sup>。

我们采用一种新方法,在生长ZnCdSe/ZnSe多量子阱结构之前,先采用Si衬底表面氮化法,然后,把经氮化的Si(100)衬底用等离子体增强化学气相淀积(PECVD)法淀积一层ZnO缓冲层。然后在此ZnO/Si衬底上用低压金属有机化学气相淀积(LP-MOCVD)方法得到质量较好的ZnCdSe/ZnSe多量子阱结构,并对其发光特性进行了研究。

## 2 实 验

Si(100)衬底经标准过程<sup>[11]</sup>处理后放入PECVD生长室,见图1。生长室的真空度为 $4 \times 10^{-4}$  Pa。通入H<sub>2</sub>和Ar<sub>2</sub>后,把Si衬底加热到180℃,用等离子体轰击表面15 min,来去除Si表面的氧化层。然后通入氨气,氮化Si衬底表面15 min。这一钝化过程对生长高质量的ZnO膜非常有利。经上述处理的Si(100)在180℃下,在二乙基锌和二氧化碳混合气体中生成ZnO膜,记为样品A。为进行对比,一块未经氨气钝化的Si片经与A相同的处理过程,记为样品B。从PECVD中取出的ZnO/Si(A)迅速放入LP-MOCVD<sup>[12]</sup>中,生长室的压力为 $0.3 \times 10^1$  Pa。生长温度为315℃。生长气体分别为硒化氢、二甲基锌、二甲基镉。先生长

0.16 μm的ZnSe缓冲层,然后生长5个周期的阱厚分别为1.5 nm(样品1),1.6 nm(样品2),1.8 nm(样品3),2.1 nm(样品4),垒层厚14 nm的Zn<sub>0.55</sub>Cd<sub>0.45</sub>Se/ZnSe量子阱结构。最后,生长42 nm的ZnSe盖层。对ZnO/Si(100)(A,B)进行了X射线衍射(XRD)测量,测量系统为YPC-500mM型X射线衍射仪。室温下对Zn<sub>0.55</sub>Cd<sub>0.45</sub>Se/ZnSe量子阱用Ar<sup>+</sup>激光器488 nm线激发,得到光致发光(PL)谱和共振拉曼散射谱(RRS),测量系统为jobin-Yvon-630微区拉曼光谱仪。

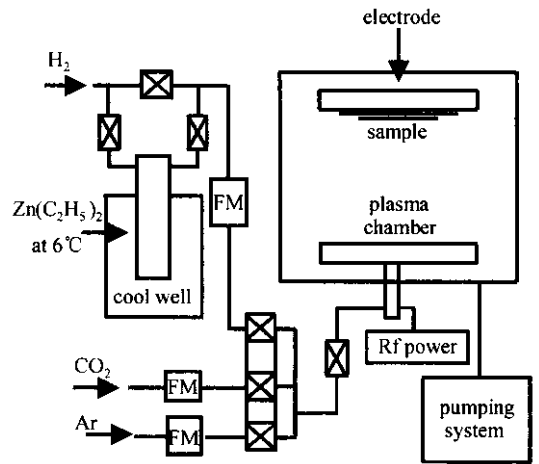


图1 PECVD生长系统简图

Fig.1 Diagram of PECVD system

## 3 结果与讨论

### 3.1 氮化Si表面对提高ZnO成膜质量的作用

为研究Si衬底表面经NH<sub>3</sub>等离子体钝化对膜质量的影响,分别在样品A和B的Si(100)衬底上生长ZnO膜。图2为XRD谱。从图中对比可以看出,样品A的(0002)ZnO的XRD峰在34.42°,其半高宽(FWHM)为0.2°,样品B(0002)ZnO的XRD峰的FWHM为0.25°。由此可见,由于采用NH<sub>3</sub>等离子体对Si表面的钝化,有效地阻止了Si衬底表面的氧化,使ZnO中的氧空位减少<sup>[13]</sup>,从而提高了ZnO薄膜的质量。

去除Si衬底表面的氧化层是生长高质量的ZnO薄膜的关键。氟和氢的等离子体可以去除Si表面的氧化层。但是氢终止的表面不稳定,也就是H-Si键弱,这样,氢释放后的Si表面容易被残留的氧化。S. Yamauchi<sup>[14]</sup>等提出用砷等离子体阻止Si表面的氧化,这是由于As-Si键比H-Si键强,形成的砷表面层能保护Si表面不受氧化。实验中,在生长室中引入氨气并放电15 min, Si衬底被

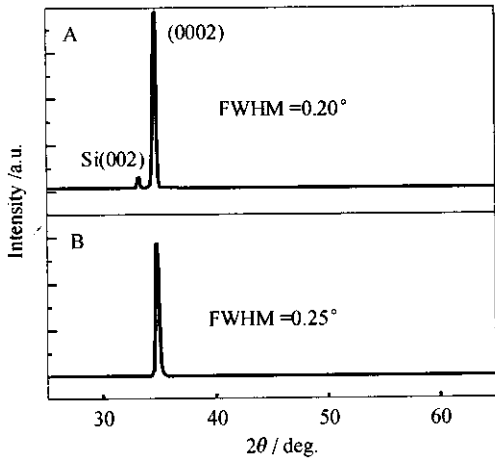


图 2 室温 ZnO/Si 的 XRD 谱

A: Si(100) 表面经 NH<sub>3</sub> 等离子体钝化处理;  
B: Si(100) 表面未经 NH<sub>3</sub> 等离子体钝化处理

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ZnO-Si thin films with (A) and without (B) treatment by NH<sub>3</sub> plasma, at room temperature

氮等离子体氮化, 由于 N—Si 键强于 As—Si 键, 最终, Si 表面被氮原子钝化, 有效地阻止了 Si 衬底表面被残留的氧氧化。这一钝化表面的存在降低了 ZnO/Si 的 XRD 和 PL 谱线的半高宽, 对提高 ZnO 膜的质量有很大作用。

### 3.2 ZnCdSe/ZnSe 量子阱共振拉曼散射谱研究

图 3 给出了在 ZnO/Si(100) 衬底上用 LP-MOCVD 法生长的 Zn<sub>0.55</sub>Cd<sub>0.45</sub>Se/ZnSe 量子阱结构室温共振拉曼散射谱。为了便于比较, 对各谱线作了归一化处理。其中曲线(a)~(d)分别对应于阱宽为 1.5, 1.6, 1.8 和 2.1 nm。从图 3 可以看出, 各拉曼谱除中心频率在 250 cm<sup>-1</sup>附近的尖峰外, 每个光谱还有 2~3 个尖峰, 其能量可以用  $n\omega_{LO}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) 来表示, 其中,  $\omega_{LO}$  为半导体晶格纵向振荡能量。实验中, 拉曼峰的带频在 254~240 cm<sup>-1</sup>, 我们把它归结为 Zn<sub>0.55</sub>Cd<sub>0.45</sub>Se 的纵向光学声子频率。因为当  $x$  值为 0.45 时, 按文献[15], Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se 体材料的纵向光学(LO)声子模在 241 cm<sup>-1</sup>附近, 与实验数据相近。S. Nakashima 等认为在 CdZnSe/ZnSe 量子阱中, CdZnSe 阱的 LO 波数向 ZnSe 垒层波数靠近[16], 而 ZnSe 垒层的 LO 声子位置不变。拉曼峰位置随阱宽明显移动更证实了我们对 Zn<sub>0.55</sub>Cd<sub>0.45</sub>Se 的拉曼峰的指证是有道理的。

在 2LO 的高能侧约 520 cm<sup>-1</sup> 位置附近有一个小峰, 根据其能量位置, 可以归结为 Si 的 LO 声子[17]。万方数据

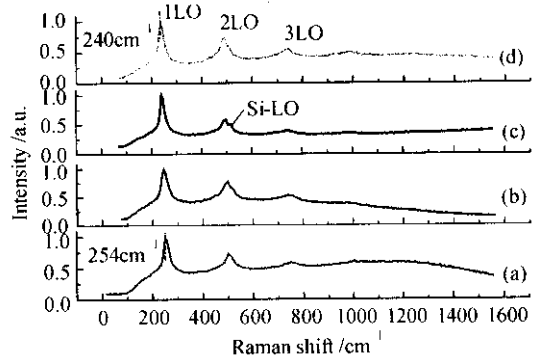


图 3 室温下不同阱宽的

Zn<sub>0.55</sub>Cd<sub>0.45</sub>Se/ZnSe/ZnO-Si(100) 量子阱的 RRS

(a)~(d) 为该样品中量子阱阱厚分别对应

1.5, 1.6, 1.8, 2.1 nm。nLO 代表第  $n$  个纵向光学声子

Fig. 3 Raman scattering spectra of various

Zn<sub>0.55</sub>Cd<sub>0.45</sub>Se/ZnSe/ZnO-Si(100) quantum wells

nLO represents the  $n$ th longitudinal optical phonon. (a)~(d) represent the Raman spectra with the well width of 1.5, 1.6, 1.8 and 2.1 nm, respectively

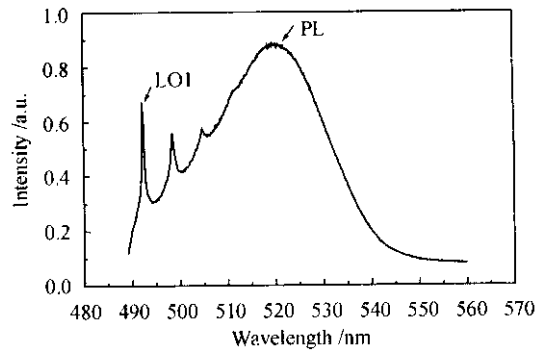


图 4 室温 Zn<sub>0.55</sub>Cd<sub>0.45</sub>Se/ZnSe/ZnO-Si(100) 的 PL 谱

Fig. 4 PL spectra of Zn<sub>0.55</sub>Cd<sub>0.45</sub>Se/ZnSe/ZnO-Si(100) at room temperature. The well width is 1.8 nm

### 3.3 ZnCdSe/ZnSe 量子阱光学性质研究

图 4 给出了 ZnO/Si(100) 衬底上用 LP-MOCVD 法生长的 Zn<sub>0.55</sub>Cd<sub>0.45</sub>Se/ZnSe 量子阱结构的室温 PL 谱。其量子阱阱宽为 1.8 nm。在 Ar<sup>+</sup> 激光器 488 nm 谱线激发下, 出现了 ZnCdSe 阱区的 PL 发光(520 nm 附近) 谱带, 而在其高能侧出现了一系列窄带。这些窄带的频率位置以 250 cm<sup>-1</sup> 的倍数偏离激发光能量, 可以认为是 ZnSe 垒层的多级共振拉曼峰。

根据文献[18], Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se 随组份变化的禁带宽度可以表示为

$$E_g(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}) = E_{g\text{CdSe}} + (E_{g\text{ZnSe}} - E_{g\text{CdSe}} - b)x + bx^2 \quad (1)$$

其中,  $b$  为弓曲度常数, 取  $b = 0.301^{[19]}$ , 代入 ZnSe 和 CdSe 的禁带宽度值, 得到  $E_g(\text{Zn}_{0.55}\text{Cd}_{0.45}\text{Se}) = 2.17 \text{ eV}$ 。也就是  $\text{Zn}_{0.55}\text{Cd}_{0.45}\text{Se}$  体材料的发射波长应该在 571 nm 附近。而在实验中,  $\text{Zn}_{0.55}\text{Cd}_{0.45}\text{Se}$  的发射波长在 520 nm 附近, 这和计算值有偏差。利用 ZnSe 和 CdSe 价带最大值并做线性插值计算可以得到  $\text{Zn}_{0.55}\text{Cd}_{0.45}\text{Se}$  阱层和 ZnSe 垒层价带不连续为 0.101 eV。同时算出导带不连续为 0.427 eV。ZnSe 和 CdSe 的电子有效质量分别为  $0.13m_0$  和  $0.16m_0$  ( $m_0$  为电子质量), 空穴有效质量为  $0.6m_0$  和  $0.45m_0$ , 因此, ZnCdSe 电子和空穴有效质量分别为  $0.147m_0$  和  $0.534m_0$ 。通过有限深对称势阱模型计算得到电子和空穴限制能为 0.207 meV 和 0.011 eV。故阱宽为 1.8 nm 的 ZnCdSe/ZnSe 量子阱发射能为  $2.17 + 0.011 + 0.207 = 2.388 \text{ eV}$ , 它对应波长在 519 nm, 接近测得的 520 nm 的发光峰, 所以可以认为发光谱中的谱峰为 ZnCdSe 阱区的发光。

由于  $\text{Zn}_{0.55}\text{Cd}_{0.45}\text{Se}$  多量子阱结构具有量子阱的光学特性, 说明其质量较好。由此也可看出, 由于对 Si 衬底的氮化处理以及覆盖了一层 ZnO 层, 有助于  $\text{Zn}_{0.55}\text{Cd}_{0.45}\text{Se}/\text{ZnSe}$  量子阱结构质量的提高。

在 Si 衬底上直接生长 ZnCdSe/ZnSe 量子阱, 由于晶格常数、热膨胀系数以及极性的不同, 生长的结构经 PL 测量未见发光。而在 Si 上生长一层 ZnO 后, 由于 ZnO 的热膨胀系数介于 Si 与 ZnCdSe 之间, 同时 ZnO 为极性材料成为非极性 Si 衬底与极性 ZnCdSe 膜之间的缓冲。从图 4 可见, 由于 ZnO 的存在, PL 谱上可见发光, 并获得多级共振拉曼发光。所以 ZnO 作为一种缓冲层结构, 使 ZnCdSe 在 Si 上的成膜质量有了明显的提高。

### 参 考 文 献

- 1 A. Bourret, A. Barski, J. L. Rouviere *et al.*. Growth of aluminum nitride on (111) silicon: Microstructure and interface structure [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(4):2003~2009
- 2 N. P. Kobayashi, J. T. Kobayashi, P. D. Dapkus *et al.*. GaN growth on Si (111) substrate using oxidized AlAs as an intermediate layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(24):3569~3571
- 3 M. Yokoyama, N. T. Chen, H. Y. Ueng. Growth and characterization of ZnSe on Si by atomic layer epitaxy [J]. *J.*

*Crystal Growth*, 2000, **212**(1/2):97~102

- 4 D. Wang, Y. Hiroyama, M. Tamura *et al.*. Initial growth of cubic GaN on Si(001) coated with a thin flat SiC buffer layer [J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **220**(3):204~208
- 5 M. K. Lee, R. H. Horng, D. S. Wu *et al.*. Improvements in the heteroepitaxy of GaAs on Si by incorporating a ZnSe buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(2):207~209
- 6 S. Seto, S. Yamada, K. Suzuki. Growth of CdTe on hydrogen-terminated Si(111) [J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **214/215**:5~8
- 7 L. T. Romano, R. D. Bringans, X. Zhou *et al.*. Interface structure of ZnS/Si(001) and comparison with ZnSe/Si(001) and GaAs/Si(001) [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(15):11201~11205
- 8 R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, L.-E. Swartz *et al.*. Effect of interface chemistry on the growth of ZnSe on the Si(100) surface [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(23):13400~13406
- 9 Xiaochuan Zhou, Shan Jiang, Wiley P. Kirk. Molecular beam epitaxy of BeTe on vicinal Si(100) surfaces [J]. *J. Crystal Growth*, 1997, **175/176**(Part. 1):624~631
- 10 V. H. Méndez-García, A. Pérez Centeno, M. López-López *et al.*. Improvement in the crystal quality of ZnSe films on Si(111) substrates with a nitrogen surface treatment [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **373**(1/2):33~36
- 11 W. Kern, D. A. Puotinen. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology [J]. *RCA Rev.*, 1970, **31**:187~196
- 12 Yu Guanghui. Optoelectronic properties of ZnCdSe/ZnSe multi-superlattices structure [D]. *The PH.D Thesis of Chinese Academy of Sciences*, 1999. 33  
于广辉. ZnCdSe/ZnSe 组合超晶格结构的光电性质研究[D]. 中国科学院博士学位论文, 1999. 33
- 13 K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren *et al.*. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(3):403~405
- 14 S. Yamauchi, T. Hariu, H. Ohba *et al.*. Total low temperature plasma process for epitaxial growth of compound semiconductors on Si: InSb/Si [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **316**(1-2):93~99
- 15 L. K. Vodop'yanov, N. N. Mel'nik, Yu. G. Sadof'ev. Raman scattering spectroscopy of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  films grown on GaAs substrates by molecular-beam epitaxy [J]. *Semiconductors*, 1999, **33**(3):286~288
- 16 S. Nakashima, A. Fujii, K. Mizoguchi *et al.*. Raman scattering measurements of strains in ZnSe epitaxial films [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**(Part. 1, 7):1327~1330
- 17 Rong-ping Wang, Guang-wen Zhou, Yu-long Liu *et al.*. Raman spectral study of silicon nanomires: High-order scattering and phonon confinement effects [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(24):16827~16832
- 18 R. Hill. Energy-gap variations in semiconductor alloys [J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1974, **7**(3):521~526
- 19 H. J. Lozykowski, V. K. Shastri. Excitonic and Raman properties of ZnSe/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  strained-layer quantum wells [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(5):3235~3242