

准分子激光化学反应淀积硫化物薄膜

席明霞 武四新 郑 隽 吴正亮
(中国科学院上海光机所 上海 201800)

李 缙 赵国珍 曹基文
(机械工业部上海材料研究所 上海 200437)

提要 提出了一种新的激光光化学三元反应体系,用于制备硫化铅薄膜。应用吸收光谱、扫描电镜和 X 射线光电子能谱等测试手段研究了膜的性质和组成,指出了该方法淀积硫化物薄膜的可行性。

关键词 激光化学气相淀积,等离子体羽,淀积膜,消融

1 引 言

脉冲激光淀积正发展成一种新型的薄膜制备技术。在激光作用下合成化合物以及激光光化学气相淀积是该项技术中最具有潜力的方法。该方法最重要的优点是一步操作,所需要的化合物在激光作用下合成并直接淀积于所选择的基片上。相比较而言,溅射和蒸发等方法则需要用事先合成好的高纯材料作蒸发源,并且整个过程需要多个步骤才能完成。另外激光淀积适合于选择性区域低温淀积,因此在某些方面该方法有其不可替代的优点。

随着工业生产和微电子等领域的日益扩大,激光光化学反应显示出越来越重要的作用。现今该方法发展非常迅速,已应用于氧化物膜的淀积^[1,2]、制备氮化物薄膜^[3-6]和碳化物薄膜等。

众所周知,军用和民用市场中红外探测是一项非常重要的技术。已广泛应用于热成像技术、污染监控、医疗诊断、无损质量控制等方面。红外探测技术的探测器多选用能覆盖红外波段的窄禁带半导体,如 PbS, HgCdTe, PbTe, PbSnTe, PbSnSe 等材料^[7]。本文的目的是探索应用激光光化学反应制备这类半导体材料的可能途径。我们选择了 PbS 作为研究对象。方法的基本点是激光脉冲作用于纯净铅靶,使产生的铅等离子体羽与硫化物反应生成 PbS。要达到此目的,首选硫蒸气作为气相成分,这样比较直接。但考虑到硫元素在气相易形成二聚体和多聚体,致使反应复杂化。另一方面还考虑到产生和维持一定的硫蒸气压力需要较高的温度,这对激光淀积是不利的。所以我们选用了 H₂S 体系。与文献上已发表的激光光分解反应相比,该体系更复杂一些。实际上它是一个三元体系,既包含产生的新化合物又有 H₂S 的分解产物 H₂。研究此体系的淀积膜层不仅对于红外探测器材料研究有重要意义,而且对于开展其它多元系激光光化学淀积技术也有很好的借鉴意义。

2 实验部分

2.1 实验装置

淀积实验在一个圆柱形不锈钢真空室中进行^[8]。一台脉冲 XeCl 准分子激光器用作辐照光

源 ($\lambda = 308 \text{ nm}$, $\tau_{\text{FWHM}} = 60 \text{ ns}$), 重复频率为 1 Hz , 单脉冲能量约为 200 mJ 。激光束通过透镜和石英窗口聚焦于靶材上。为了避免激光辐照局限于某个小区域内, 实验采用旋转靶。同时为提高淀积膜层的附着力, 要把所选择的玻璃基片加热到适当温度。基片和靶之间的距离为 $20 \sim 30 \text{ mm}$ 。

H_2S 由 FeS 与稀 H_2SO_4 (酸·水 = $1 \cdot 10$) 直接反应得到, 经冷冻干燥备用。

2.2 淀积膜实验

2.2.1 铅膜以及硫化铅膜的制备 其中消融金属铅靶制备铅膜作为条件实验。反应前用 N_2 反复冲洗真空室数次, 然后在真空条件下淀积, 真空室压力为 1.33 Pa 。硫化铅薄膜的制备是以纯净铅块作靶材料, 用 H_2S 反复清洗真空室后向真空室内充入 H_2S , 气压维持在 1.995 kPa 左右, 基片温度为 100°C 。平衡之后, 导入准分子激光束, 进行激光光化学淀积膜的实验。实验结束, 在 H_2S 气氛中冷却 30 min 后再打开真空室取出基片。

2.2.2 硫化锌薄膜的制备 本过程作为对比实验。实验以硫化锌晶体作为靶材, 用 N_2 反复冲洗真空室数次后在不同基片温度下消融镀膜, 压力为 1.33 Pa 。

3 结果和讨论

3.1 外观检测

3.1.1 为研究真空度对淀积过程的影响, 我们首先做了条件实验, 并拍摄了不同情况下的等离子体羽照片, 如图 1 所示。图 1(a) 是在极低压力下消融制备 Pb 膜, 所产生的等离子体羽很长, 淀积速率相当快。图 1(b) 和图 1(c) 为淀积 PbS 膜的不同阶段。其中图 1(b) 为实验开始阶段, 由于压力较低, 等离子体羽较长; 图 1(c) 为实验结束阶段, 因反应过程不断有 H_2 生成, 压力较高, 此时的等离子体羽已经很短, 并且其形状也发生了改变。由此看出, 等离子体羽的长度和形状随环境气体压力的改变而改变。在 PbS 膜的制备过程中 H_2S 的分解产物 H_2 的积累会造成真空室内压力升高, 从而导致等离子体羽变小, 淀积速率降低。故在充入 H_2S 的同时, 也以一定的低速率从真空室中抽去 H_2S 和 H_2 的混合气体。

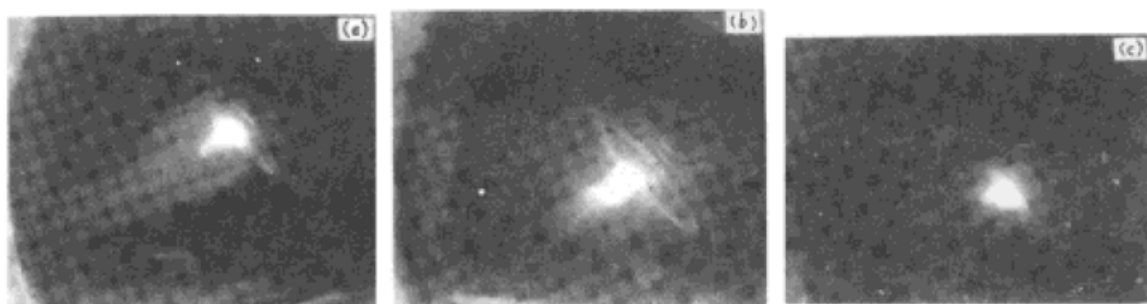


图 1 激光消融铅靶的等离子体羽照片

(a) 真空室压力为 1.33 Pa ; (b) H_2S 环境气氛: 淀积初始阶段; (c) H_2S 环境气氛: 淀积结束阶段

Fig. 1 Photograph of the laser-ablated lead plume

(a) 1.33 Pa ; (b) H_2S ambient gas: initial stage; (c) H_2S ambient gas: final stage

3.1.2 基片温度对 ZnS 膜质量影响的研究表明, 室温下淀积膜的附着力很差。随着基片温度升高, 淀积膜附着力增强, 在基片温度约为 150°C 时效果最好。基片温度继续升高, 则淀积的 ZnS 蒸发, 淀积量减少。所以要得到高质量的薄膜, 必须选择适当的基片温度。

3.1.3 PbS 膜的制备选择在基片温度为 100°C , 较低气氛压力下进行时, 能够得到附着力强, 外观光学均匀性好的薄膜。而较高压力下淀积的 PbS 薄膜表面则显得粗糙。

3.2 光学检测

Pb 膜, ZnS 膜和 PbS 膜的吸收光谱如图 2 所示。Pb 膜的吸收峰位于 330.6 nm , PbS 膜的吸收峰约在 244.8 nm 处, ZnS 膜的吸收峰约在 257.0 nm 处。在不同条件下制备的淀积膜吸收峰位置十分接近, 表明其组份相同。PbS 膜与 Pb 膜吸收峰位置相差很大, 说明在 PbS 膜的淀积过程中确实生成了新的化合物。

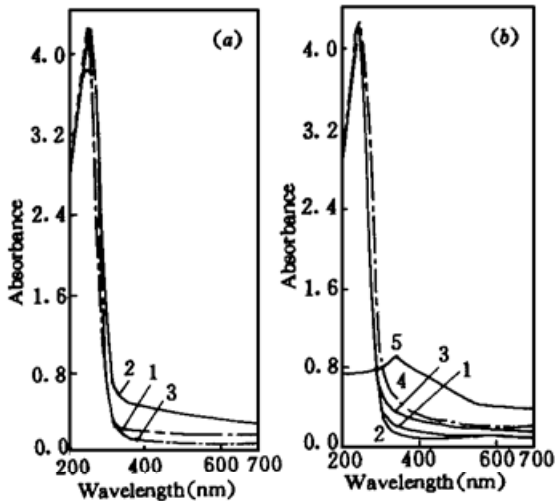


图 2 淀积膜的吸收光谱

(a) 在不同基片温度下制备得到的 ZnS 膜。1: 室温; 2: 100°C ; 3: 150°C ; (b) (1, 2, 3, 4) 在不同 H_2S 压力下制备得到的 PbS 膜。1: $1.33 \times 10^3\text{ Pa}$; 2: $2.0 \times 10^3\text{ Pa}$; 3: $2.66 \times 10^3\text{ Pa}$; 4: $3.33 \times 10^3\text{ Pa}$; 5: 在 1.33 Pa 的真空室压力下制备得到的 Pb 膜

Fig. 2 Absorption spectra of the deposited films (a) ZnS films prepared at different wafer temperatures. 1: room temperature; 2: 100°C ; 3: 150°C ; (b) (1, 2, 3, 4) PbS films prepared at different H_2S pressures. 1: $1.33 \times 10^3\text{ Pa}$; 2: $2.0 \times 10^3\text{ Pa}$; 3: $2.66 \times 10^3\text{ Pa}$; 4: $3.33 \times 10^3\text{ Pa}$; 5: Pb film prepared at 1.33 Pa

3.3 SEM 扫描电镜研究

为了了解 PbS 膜和 ZnS 膜的微观结构, 我们对其进行了 SEM 形貌研究。图 3 即为 PbS 膜的形貌照片, 图 3(a) 中 H_2S 的压力为 3.325 kPa ; 图 3(b) 中 H_2S 的压力为 1.33 kPa 。可以看到颗粒分布于整个淀积膜表面, 颗粒大小在 $10^{-1} \sim 10\mu\text{m}$ 之间, 并且在压力较大时淀积膜上出现

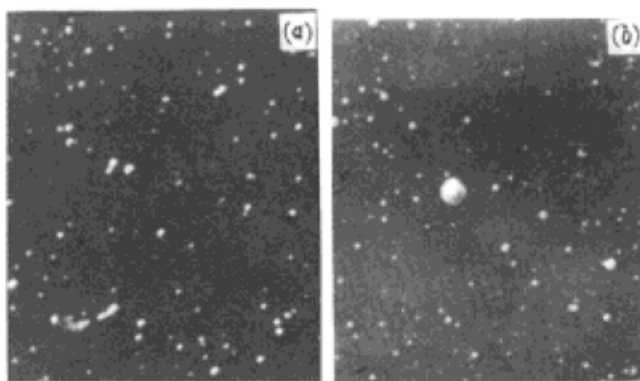


图 3 在不同 H_2S 压力下得到的 PbS 淀积膜的扫描电镜照片, H_2S 压力分别为 (a) $3.325 \times 10^3\text{ Pa}$; (b) $1.33 \times 10^3\text{ Pa}$

Fig. 3 Scanning electron micrographs of PbS films prepared at various H_2S pressure (a) $3.325 \times 10^3\text{ Pa}$; (b) $1.33 \times 10^3\text{ Pa}$

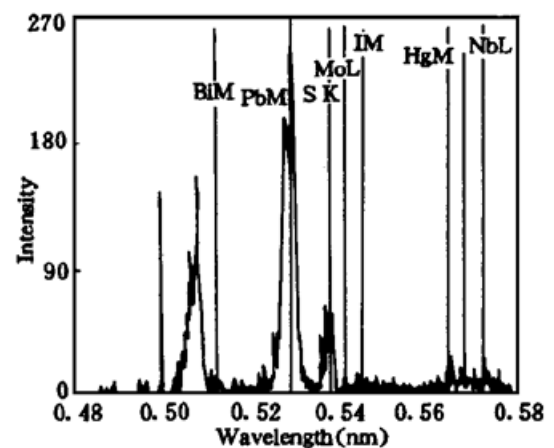


图 4 PbS 淀积膜的 X 射线波长色散谱
Fig. 4 X-ray spectra (WDS) of a PbS film

出现了较大的颗粒。这主要是因为较高压力下 Pb 粒子在等离子体羽中和 H₂S 分子的碰撞机会增多, 生成的 PbS 会继续核化, 以致于到达基片时已形成大颗粒^[2]。而那些碰撞较少的则在基片上形成较小的 PbS 颗粒。同时压力较大会导致等离子体羽缩短, 从而影响淀积速率。若压力较小, 则生成的 PbS 会较快到达基片表面, 形成的颗粒尺寸较小而且均匀。图 3(b) 中出现的比其它颗粒尺寸大得多的颗粒估计为测试过程中沾污在膜表面的不洁杂质。

由于 ZnS 膜是在真空条件和极低压力下制备, 而且是同组分激光淀积, 淀积过程既不发生化学反应, 而且核化程度也较低。所以从形貌来看, 其膜表面比较平滑。

由波长色散谱仪在 PbS 膜和 ZnS 膜中分别测得了 Pb 元素的 $M\beta$ 峰(0.5076 nm), $M\alpha 1$ 峰(0.5286 nm), $M\alpha 2$ 峰(0.5299 nm), S 元素的 $K\alpha 2$ 峰(0.537496 μm) (参见图 4) 和 Zn 元素的 $L\alpha 1$ 峰(1.2254 nm), S 元素的 $K\alpha 1$ 峰(0.537216 μm) (参见图 5)。其中括号内为零价元素峰的波长。从图中可以看到这些峰的波长发生了一定的位移, 我们认为正是由于生成了 PbS 和 ZnS 才导致这种现象的发生。

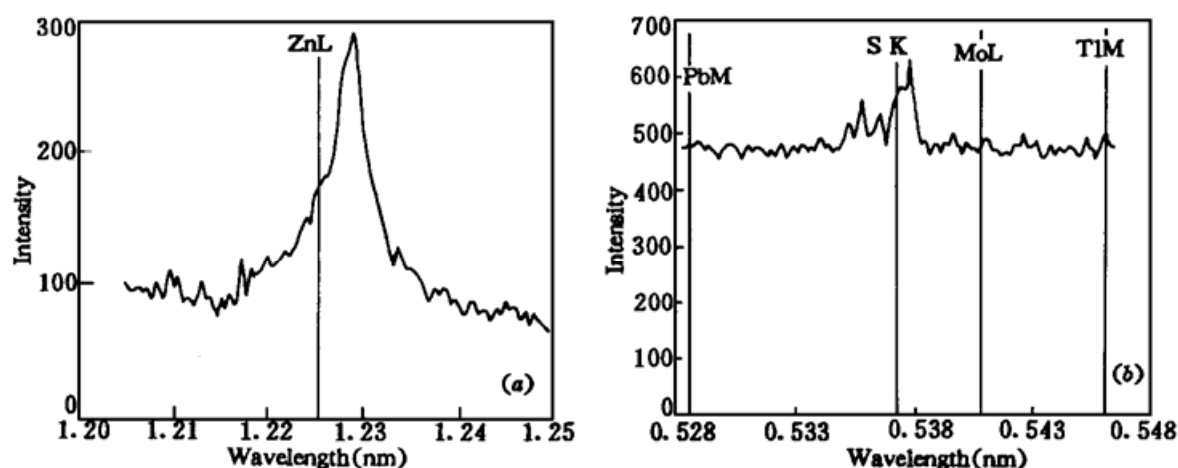


图 5 ZnS 淀积膜的 X 射线波长色散谱

(a) Zn 元素; (b) S 元素

Fig. 5 X-ray spectra (WDS) of a ZnS film

(a) the element Zn; (b) the element S

3.4 XPS 光电子能谱研究

本文以 MgK α 作辐射源测试得到了 PbS 膜的 XPS 谱图。相应于 $P = 1.33$ kPa, 基片温度为 100 $^{\circ}\text{C}$, 基片和靶材间距为 20 mm。利用污染 C 的 1s 峰作为内标来计算统一的化学位移值。C1s 峰的化学位移 $\Delta E = 289.7 - 284.6^* = 5.1$ (eV) (带* 为标准值)。经校正, Pb4f^{7/2} 峰的结合能 $E_B = 137.17$ eV (标准值为 137.3 eV), S2p^{3/2} 峰的结合能 $E_B = 160.87$ eV (标准值为 160.6 eV)。这与 K. Laajalehto^[19] 等人的测量结果 (PbS 矿) 很相似 ($E_{B(\text{Pb}4f^{7/2})} = 137.7$ eV, $E_{B(\text{S}2p^{3/2})} = 161.0$ eV), 相比之下, 我们的实验结果与标准值更接近一些。

经拟合得到的 Pb4f^{7/2} 的峰面积为 4970, S2p^{3/2} 的峰面积为 517。其中 Pb 的灵敏度因子为 2.55, S 的灵敏度因子为 0.35。故 Pb 的原子百分比 = $\frac{4970/2.55}{4970/2.55 + 517/0.35} = 57\%$, S 的原子百分比为 43%。Pb 与 S 的原子数比接近 1:1 关系。测试结果表明我们在允许误差范围内得到了化学计量的 PbS 膜。

在 XPS 测量过程中发现 O 的 1s 峰有一定强度, 它的产生有两种可能性: (1) 真空室内残

余少量的氧; (2) 基片上的淀积膜在不同实验室测量, 其中会受到空气中氧和水汽的污染。

4 结 论

研究结果表明, 利用准分子激光反应消融淀积可以得到附着力好的硫化物薄膜。在基片温度为 100~ 150℃, 压力为 1.33 kPa, 靶与基片间距为 20 mm 的条件下淀积膜的质量较好。

但利用该方法制备的薄膜面积较小, 同时在淀积的 PbS 薄膜中存在有颗粒。我们认为通过降低环境气氛压力或者缩短基片与靶材之间的距离可以减小颗粒的尺寸。但为了提高淀积膜的质量, 消除这些颗粒是非常必要的。

参 考 文 献

- 1 C. E. Otis, A. Gupta, B. Braren. Gas-phase oxidation of copper during laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in different oxidizing ambients. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(1) : 102~ 104
- 2 Yukio Nishimura, Hiroki Ujita, Masaharu Tsuji. Tantalum oxide film formation by excimer laser ablation. *Applied Surface Science*, 1995, **89** : 393~ 399
- 3 I. N. Mihailescu, N. Chitica, L. C. Nistor *et al.*. Deposition of high quality TiN films by excimer laser ablation in reactive gas. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(9) : 5781~ 5789
- 4 A. Luches, G. Leggieri, M. Martino *et al.*. Laser reactive ablation deposition of nitride films. *Applied Surface Science*, 1994, **79/80** : 244~ 249
- 5 M. L. De Giorgi, G. Leggieri, A. Luches *et al.*. Laser-reactive ablation deposition of silicon-nitride films. *Appl. Phys.*, 1995, **A60** : 275~ 283
- 6 郑 隽, 楼祺洪, 董景星等. 利用准分子激光制备 Cu, Al 化合物的纳米粒子. 中国激光, 1995, **A22**(12) : 942~ 944
- 7 师昌绪 主编. 材料科学技术百科全书. 北京·中国大百科全书出版社, 1995, 457
- 8 T. Zehnder, J. Balmer, W. Luthy *et al.*. Determination of limits in deposition of adhering α -C films on silicon produced by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 1995, **263** : 198~ 202
- 9 K. Laajalehto, I. Kartio, P. Nowak. XPS study of clean metal sulfide surfaces. *Applied Surface Science*, 1994, **81** : 11~ 15

Deposition of Sulphide Films by Excimer-laser Photochemical Reaction

Xi Mingxia Wu Sixin Zheng Jun Wu Zhengliang

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Li Jin Zhao Guozhen Cao Jiwen

(Shanghai Institute of Material, Ministry of Machinery Industry, Shanghai 200437)

Abstract In this paper, we proposed a new laser photochemical ternary reactive system for preparing the PbS thin film. The composition and property of the deposited film were investigated by different techniques (absorption spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, etc.). We have demonstrated the possibility of depositing sulphide films by this method.

Key words laser photochemical vapor deposition, plasma plume, deposited film, ablation