

文章编号: 0258-702X(2001)07-0661-03

脉冲激光烧蚀沉积 ZnSe 薄膜的研究*

许 宁 李富铭

(复旦大学光科学与工程系三束材料改性国家重点实验室 上海 200433)

Boo Bong-Hyung Lee Jea-Kuang Cho Han-Joung

(Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764,
Korea and Center for Molecular Science, 371-1 Kusung-dong Yuseung-gu, Taejon 305-701, Korea)

提要 用 248 nm 的 KrF 准分子脉冲激光烧蚀 ZnSe 靶材沉积 ZnSe 薄膜。靶采用多晶 ZnSe 片,衬底采用抛光 GaAs (100)。衬底预处理采用化学刻蚀和高温处理。原子力显微镜(AFM)观察显示在 GaAs(100)沉积的 ZnSe 薄膜的平均粗糙度为 3~4 nm。X 射线衍射(XRD)结果表明 ZnSe 薄膜(400)峰的半高宽(FWHM)为 0.4°~0.5°。对激光烧蚀团束的四极质谱分析表明烧蚀团束主要由 Zn, Se 和 2Se 组成,并由此推断 ZnSe 薄膜的二维生长模式。

关键词 激光烧蚀 ZnSe 薄膜 二维生长模式

中图分类号 TN 249 X 484.1 文献标识码 A

Pulsed Laser Ablation Deposition of Crystalline ZnSe Thin Films

XU Ning LI Fu-ming

(State Key Joint Laboratory for Material Modification by Laser, Ion & Electron Beam,
Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

Boo Bong-Hyung Lee Jea-Kuang Cho Han-Joung

(Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764,
Korea and Center for Molecular Science, 371-1 Kusung-dong Yuseung-gu, Taejon 305-701, Korea)

Abstract Crystalline ZnSe thin films have been deposited on polished GaAs(100) substrates by pulsed laser ablation of a single target of polycrystalline ZnSe solid using KrF 248 nm excimer laser. Chemical etching and high-temperature heating were used for pretreatment of substrates. Atomic force microscopy(AFM) shows that the average roughnesses of ZnSe thin films can reach 3~4 nm. X-ray diffraction(XRD) shows that FWHM of ZnSe(400) peaks are 0.4°~0.5°. Analysis of quadruple mass spectroscopy for laser ablated plumes indicates that the plumes consist of Zn, Se and 2Se. It was deduced that ZnSe thin film was grown in two dimensional mode.

Key words laser ablation, ZnSe thin film, two dimensional mode

1 引 言

自 70 年代末以来,宽禁带 II-VI 族半导体一直被认为是制作发射蓝色和绿色可见光激光二极管和光发射二极管最有希望的材料^[1~3]。目前,II-VI 族化合物薄膜主要是通过分子束外延(MBE)和金属有机化学气相外延(MOVPE)合成^[4~6]。由于实验设备的昂贵和复杂,以及一些技术问题难以克服,如:氮

的掺杂浓度不够高,欧姆接触难以实现等,因而有必要探索新的薄膜合成方法。脉冲激光烧蚀法沉积薄膜(PLAD)是近年来被广泛研究的一种新的薄膜合成方法。同 MBE 和 MOVPE 相比,它的主要特点在于(1)非平衡态激光烧蚀产生的高密度羽状等离子体可将靶材料组份不失真地传送至沉积薄膜的衬底(尤其对多元化合物难熔材料)(2)由于激光烧蚀在瞬间完成,避免了高温熔化过程,有利于消除杂质玷污(3)激光烧蚀产生的等离子体具备一定动能,可以使薄膜在较高的气压和较低的衬底温度下进行生长,有利于提高氮的掺杂效率(4)由于可以

* 国家自然科学基金(编号 69706001)资助项目。

方便地控制激光脉冲能量和频率,因而使用多靶转换在一个系统即可实现原位多层异质结构和金属电极的生长,大大简化了实验装置和操作过程(5)对真空度要求较低,可大大减少设备的费用。

最近两年,国外已经有报道用 PLAD 方法生长 ZnSe/ZnS 薄膜^[7,8]。尽管如此,薄膜的许多生长条件和合成机理仍不清楚,有必要对实验条件和生长机理进行进一步的摸索和研究。

本文采用 PLAD 法在 GaAs(100)衬底上生长 ZnSe 薄膜。着重研究了衬底预处理对薄膜质量的影响,并结合四极质谱讨论了薄膜的生长机理。

2 实验方法

本实验采用 KrF(波长 248 nm,脉宽 20 ns)准分子脉冲激光烧蚀 ZnSe 多晶靶,烧蚀产生的羽状等离子体沉积于 GaAs(100)衬底。ZnSe 多晶靶(Zn:Se = 1:1)可按不同转速旋转。激光通量和脉冲频率分别为 5 J/cm^2 和 5 Hz,沉积速率约为 $1.5 \mu\text{m/h}$ 。GaAs(100)衬底放置在一个加热的基座上。衬底的表面同靶表面平行,距离为 7 cm。在 ZnSe 薄膜沉积之前需对基底进行预处理以去除表面氧化层。衬底预处理采用两种方法。第一种方法是用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:4:20$ 的溶液对 GaAs(100)衬底刻蚀 5 min,刻蚀前后分别用乙醇和去离子水清洗;第二种方法是用乙醇和去离子水清洗后在 $133 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 高真空下用 600°C 高温加热 10 min。ZnSe 薄膜在氮气环境中生长。沉积时间通常为 45 min,薄膜厚度约 $1 \mu\text{m}$ 。

在同一真空室的另一个方向还安置了一个 ZnSe 旋转靶。该靶的靶平面正对着四极质谱分析室。当激光烧蚀 ZnSe 靶材时,通过四极质谱仪可以获取烧蚀产物的质谱。

3 结果与讨论

我们用 AFM 以接触方式观察 ZnSe 薄膜的表面形貌。所有的样品显示了非常平整的表面,因为它们可以用 $1 \mu\text{m}$ 的扫描尺寸进行观察。在氮气压为 $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 和衬底温度高于 200°C 时,薄膜最为平整。当氮气压高于 $133 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 或衬底温度低于 200°C 时,薄膜将会变得较为粗糙(粗糙度为几十纳米)而当氮气压低于 $133 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时,薄膜中的大颗粒(尺寸大于几十纳米)密度将增加(可达 10^8 cm^{-2})。图 1 给出了氮气压为 $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 和衬底

温度为 200°C 时在两种预处理方法处理后的 GaAs(100)衬底上沉积的 ZnSe 薄膜表面形貌。AFM 的三维分析给出了图 1(a)和(b)所示样品的表面平均粗糙度分别为 3.8 nm 和 4.5 nm 。大范围的扫描可以发现薄膜表面大颗粒的密度低于 10^6 cm^{-2} 。大大低于文献^[7,8]报道的 10^8 cm^{-2} 。

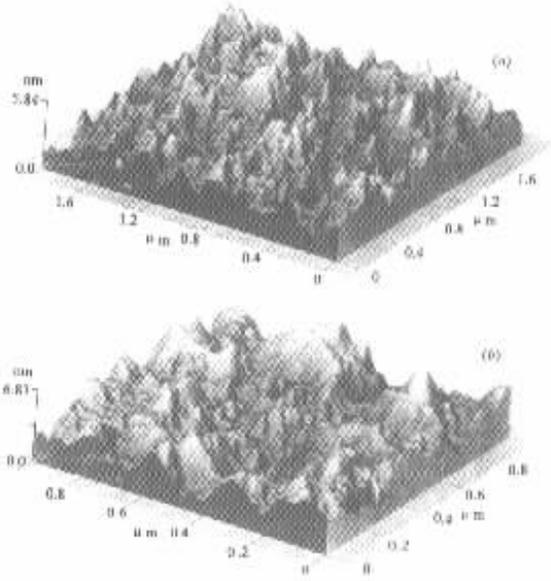


图 1 原子力显微镜观察到的 ZnSe 薄膜表面形貌
GaAs(100)衬底经过化学刻蚀(a)和高温处理(b)

Fig. 1 AFM morphologies of ZnSe thin films grown on GaAs(100)

Substrates with pretreatment of chemical etching(a) and high-temperature heating(b)

XRD(使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线)被用来分析 ZnSe 薄膜的晶体质量。当氮气压为 $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 和衬底温度高于 200°C 时,可以获得较好的 ZnSe 外延层。图 2 给出了在氮气压为 $133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 和衬底温度为 200°C 时经过不同方法预处理过的 GaAs(100)衬底上沉积的 ZnSe 薄膜的(400)衍射峰。从图 2 可以看到(400)峰的半高宽(FWHM)在 $0.4^\circ \sim 0.5^\circ$ 之间。

为了了解 ZnSe 薄膜的生长机理,用四极质谱仪分析了激光烧蚀产物的成分。四极质谱仪的探头同 ZnSe 靶的距离大约为 7 cm。在四极质谱仪的探头上安装有电离装置,因而可以探测到中性粒子。图 3 给出了一个典型的激光烧蚀 ZnSe 多晶靶所产生的羽状等离子体的质谱。由于我们在四极质谱仪的探头上加了电离电压,故所有烧蚀产物都可被探测到。从图 3 可以得出激光烧蚀产生的羽状等离子体主要由中性或(和)电离态的 Zn_nSe 和 2Se 构成。在探头的电离电压降为 0 时, Zn_nSe 和 2Se 的强度减少

70% ,这时 ,探测到的主要是离子 ,因而推断距靶 7 cm 处的烧蚀产物中中性粒子占 70%。这是由于在等离子体向前运动过程中 ,碰撞将引发电荷交换而导致离子中和 ,使得大量离子转化为中性原子。这里 2Se 的产生主要是由于当靶的最外层为 Se 时 ,悬空的 Se 键使它们倾向于形成二聚物以降低势能^[9]。

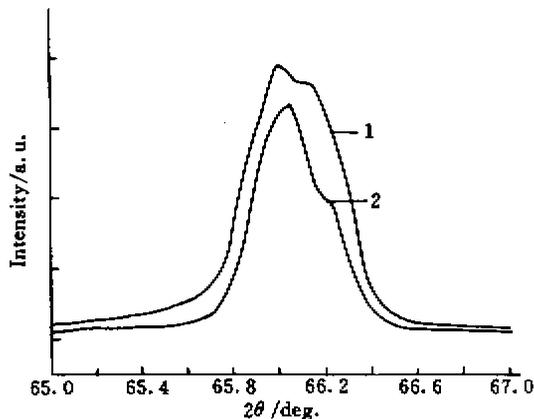


图2 经过不同衬底预处理后生长的 ZnSe 薄膜的 X 射线衍射谱的(400)峰
1 化学刻蚀 2 高温处理

Fig.2 XRD spectra of ZnSe (400) peaks of ZnSe thin films grown on GaAs(100) substrates with different pretreatment
1 : chemical etching ; 2 : high-temperature heating

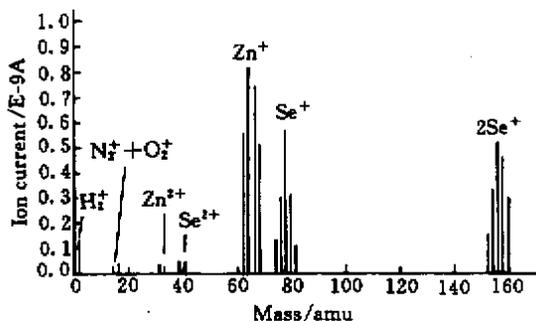


图3 激光烧蚀团束的质谱(实验条件同图1和图2)

Fig.3 Mass spectra of the ablation plume with the same experimental conditions as those in Fig.1 and Fig.2

由于沉积到衬底的烧蚀产物主要是中性和电离态的 Zn ,Se和 2Se ,没有大的原子团簇(三个以上)

存在 ,大大降低了三维生长的可能性 ,因而我们认为薄膜是以二维方式生长 ,即一层 Zn 或一层 Se 交替生长。所以 ,沉积的 ZnSe 薄膜可以形成较好的异质外延层。

4 结 论

我们用 248 nmKrF 准分子脉冲激光溅射多晶 ZnSe 靶在 GaAs(100)衬底上沉积 ZnSe 薄膜。衬底预处理采用化学刻蚀和高温处理。AFM 观察显示在 GaAs(100)沉积的 ZnSe 薄膜的平均粗糙度为 3 ~ 4 nm。XRD 结果表明 ZnSe 薄膜主要由外延层构成 ,其中(400)峰的 FWHM 为 $0.4^\circ \sim 0.5^\circ$ 。对激光溅射团束的四极质谱分析表明溅射团束主要由 Zn ,Se 和 2Se 组成 ,并由此推断 ZnSe 薄膜是以二维方式生长的。

参 考 文 献

- 1 A. Nurmikko , R. L. Gunshor. Blue and green semiconductor lasers : a status report. *Semicond. Sci. Technol.* , 1997 , **12** : 1337 ~ 1340
- 2 I. W. Tao , M. Jurkovic , W. I. Wang. Doping of ZnTe by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* , 1994 , **64** (14) : 1848 ~ 1849
- 3 J. Y. Zhang , D. Z. Sheng , B. J. Yang *et al.*. Blue and green electro-luminescence of ZnSe pn diode. *Chinese Journal of Luminescence* (发光学报) , 1997 , **18** : 110 ~ 114 (in Chinese)
- 4 R. M. Park , M. B. Troffer , C. M. Rouleau *et al.*. p-type ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth. *Appl. Phys. Lett.* , 1990 , **57**(20) : 2127 ~ 2129
- 5 S. Z. Wang , R. B. Ji , Y. Wu *et al.*. MBE growth of II - VI widegap materials for blue/green light emitting devices. *J. Chin. Electr. Microsc. Soc.* (微电子学报) , 1997 , **16** : 385 ~ 390 (in Chinese)
- 6 B. Zhang , T. Yasuda , Y. Segawa. Growth of ZnSe on GaAs (110) and cleavage-induced GaAs(110) surfaces. *J. Crystal Growth* , 1997 , **178** : 252 ~ 254
- 7 M. Y. Chern , H. M. Lin , C. C. Fang *et al.*. High crystalline quality ZnSe films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* , 1995 , **67**(10) : 1390 ~ 1392
- 8 A. Chergui , J. L. Deiss , J. B. Grun *et al.*. Structural and optical characteristics of pulsed laser deposited ZnSe epilayers. *Appl. Surf. Sci.* , 1996 , **96 ~ 98** : 874 ~ 880
- 9 C. H. Grein , J. P. Faurie , V. Bousquet *et al.*. Simulations of ZnSe/GaAs heteroepitaxial growth. *J. Crystal Growth* , 1997 , **178** : 258 ~ 261