

p⁺-ZnSe:N 单晶薄膜的 MBE 生长与特性研究

王善忠 谢绳武 庞乾骏

(上海交通大学应用物理系, 光电材料与光电器件实验室,
电子工程系, 区域光纤网与新型光通信系统国家实验室, 上海, 200030)

姬荣斌 巫艳 何力

(中国科学院上海技术物理研究所, 半导体薄膜材料研究中心,
红外物理国家实验室, 上海, 200083)

TN304.25

摘要 研制了石英质射频激励等离子体活性氮源, 将此氮源安装到国产 FW-Ⅱ 型分子束外延设备上, 成功地生长了 p 型 ZnSe:N 优质单晶薄膜. SIMS 测量表明, 薄膜中氮浓度高达 $\sim 1.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$; PL 测量表明, 氮在 ZnSe 中形成了受主能级; C-V 测量表明, 净空穴浓度 $[N_a] - [N_d] \approx 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 达到了制备原理性蓝绿色激光二极管的要求 ($\sim 4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$). C-V 测量的结果同时得到远红外光谱法测量数据的佐证.

关键词 氮掺杂源, MBE, p-ZnSe, 评价.

单晶薄膜, 硒化锌, 半导体

MBE GROWTH AND CHARACTERIZATION OF HEAVILY DOPED p⁺-ZnSe:N EPILAYERS

WANG Shang-Zhong XIE Sheng-Wu PANG Qian-Jun

(Laboratory for Optoelectronic Materials & Optoelectronic Devices, Applied Physics Department,
and Laboratory on Local Fiber-Optic Communication Networks & Advanced Optical Communication Systems,
Electrical Engineering Department, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

JI Rong-Bin WU Yan HE Li

(Epitaxy Research Center for Advanced Materials, and Laboratory for Infrared Physics,
Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract A simplified plasma nitrogen source, of which the principal part is made of a quartz tube, was fabricated and mounted into the home-made FW-Ⅱ MBE machine as a p-type dopant for the growth of p-ZnSe:N epilayers. The source was activated by means of radio frequency. Under the conditions given here, a series of high quality p-type ZnSe crystal films were obtained. The SIMS results indicate that the nitrogen concentration in the ZnSe films is higher than $\sim 1.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, and the C-V measurements with evidence of data of FIR spectroscopy make it clear that the net hole concentration $[N_a] - [N_d]$ is about $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. PL measurements show that nitrogen acceptor level is formed in ZnSe. Compared with the references, the ZnSe films with such a high hole concentration ($4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) could be used to fabricate blue-green laser diodes in principle.

Key words nitrogen doping source, MBE, p-ZnSe, characterization.

引言

为实现 ZnSe 基材料的 p 型重掺杂, 人们尝试了多种 p 型掺杂剂, 包括所有 I A 族^[1]元素及 V A 族^[2]元素, 甚至强电负性的 V I A 族^[3]元素氧. 然而, 传统的掺杂技术一直没能实现稳定的 p 型重掺杂. 80 年代中期发展起来的等离子体活性氮源掺杂技术, 使 ZnSe:N 的 p 型掺杂浓度比传统掺杂方法

提高了近一个数量级^[4], 达到 $\sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 满足了原理性器件的制作要求, 并直接导致了 ZnSe 基蓝绿色激光二极管的诞生^[5].

为将蓝绿色激光二极管实用化, 进一步提高 ZnSe 基材料的 p 型掺杂浓度仍是目前面临的关键技术之一. Kimura 等^[4]考虑到填隙式的 N₂ 分子可能会降低掺杂效率, 强调了活性氮原子在掺杂中的作用. 他们采用日本 Taisei 公司生产的功率可达

5kW 的大功率射频激励等离子体激活氮源对 ZnSe 进行掺杂, p 掺杂的水平达到 $\sim 1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 比非激活的 N_2 分子掺杂高近一个数量级, 且大激发功率激发出的丰富的氮原子比率使掺杂氮的离化率由通常的 19.2% 提高到了 60%, 证实了激活氮源具有更高的化学活性和电学活性。

到目前为止, 国内还未见到以等离子体激活氮源对 ZnSe 材料进行 p 型重掺杂的报道. 本文报道一种自制的、用于 ZnSe 基材料分子束外延掺杂的简易等离子体活性氮源. 用这种自制的射频激励的活性氮源, 成功地生长出了 p 型 ZnSe:N 优质单晶薄膜. SIMS 测量表明, 薄膜中氮浓度高达 $\sim 1.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$; PL 测量表明, 氮在 ZnSe:N 中已经形成受主能级; C-V 测量和远红外谱测量均表明, 净空穴浓度 $[N_a] - [N_d]$ 为 $\sim 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 基本达到制备原理性蓝绿色激光二极管的要求^[7] ($\sim 4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$).

1 等离子体活性氮源

活性氮源研制的基本思路是: 通过适当的气路系统, 将高纯氮气以可控的方式导入分子束外延超高真空设备, 对通行于气路中的氮气施加外场作用, 打开惰性的 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键, 获得化学活性的氮原子, 然后泻流到 MBE 的超高真空中, 对 ZnSe 基材料实行掺杂生长. 氮源详细结构情况见文献[8].

将此等离子体活性氮源安装到 FW-III 型分子束外延(MBE)设备, 在配备 Hg 源(蒸汽压极高)的条件下, 背景的极限真空可优于 $1.33 \times 10^{-6} \text{Pa}$. 掺杂生长时, 高纯氮气经多级减压导入等离子体激活区. 氮源内压力控制在 $1.33 \times 10^1 \sim 1.33 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 的起辉范围内, 生长室内压力控制在 $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 之间. 经计算, 氮源内气体分子的平均自由程仅为 $1 \sim 10 \text{cm}$, 而生长室内气体分子的平均自由程长达 $100 \sim 1000 \text{m}$. 显然, 为防止被激活的氮原子因碰撞而淬灭, 应尽可能缩短激活区到氮源端口的距离, 即尽可能缩短激活原子在氮源内运输的路程, 将活性原子尽快泻流到超高真空的 MBE 环境中, 使之顺利地到达生长面. 射频电源在位相匹配单元的配合下, 输出功率可在 $0 \sim 2 \text{kW}$ 可调, 对激活区内的氮气实施激活. 激活时, 可以观察到粉红至橙红的辉光, 与文献[6]报道的光谱相符.

2 p 型 ZnSe:N 单晶薄膜的 MBE 生长

p 型 ZnSe:N 材料是在国产 FW-III 型分子束外延设备上生长的. 该设备有 8 个束源炉, 我们选用其

中的 3 个, 分别安装主束源 Zn 和 Se 以及作为 p 型掺杂剂的等离子体活性氮源.

外延材料的质量与衬底表面的平整度密切相关. 由于国内没有 epi-ready GaAs 衬底, 我们在使用前对半绝缘 GaAs 衬底表面的抛光、化学清洗及腐蚀处理方面进行了相当的研究. 经处理的 GaAs 衬底表面, 不但肉眼可观察到宏观缺陷基本消除, 且除气后即可在生长室观察到高能电子衍射(RHEED)条纹. 表明经处理的 GaAs 衬底的表面平整度在微观上达到原子级水平, 且表面沾污较少. 生长前, 首先对衬底进行脱氧处理. 由于缺乏砷气氛保护, 所以脱氧工作必须十分细心, 一次好的脱氧应当既能有效去除衬底表面因氧化、吸附引起的无序层, 又能保持表面的平整, 不形成三维 Ga 岛.

根据 ZnSe 材料 MBE 生长的表面相图^[9], 束流控制和衬底温度控制是生长优质 ZnSe 材料的关键. 通常, 主源束流控制在 $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 之间, 且 $P_{\text{Se}}:P_{\text{Zn}}$ 优化在 1.6, 在适度的富 Se 条件下 ZnSe 实现良好的自恰生长. 衬底温度则控制在 $250 \sim 400 \text{C}$ 之间. 大量实验证明, 衬底温度越高, 越易获得高质量的 ZnSe 单晶, 但氮源的掺杂效率会降低. 实验中, 将衬底温度设定在低限 250C , 并随着生长的进行实施动态跟踪, 误差控制到 $\pm 0.1 \text{C}$. Zn 和 Se 的束流是通过控制束源炉的温度实现的, 分别取 $T_{\text{Se}} = 186.5 \text{C}$ 、 $T_{\text{Zn}} = 260 \text{C}$, 氮的束流以激活区能够形成等离子体为准. 活性氮源的束流可通过调节射频功率、控制激活管中的压强、设计炉口孔径来实现. 通常射频工作功率设置在 $80 \sim 180 \text{W}$ 之间, 炉口孔径设定为 $\sim 0.3 \text{mm}$. 整个生长过程在 RHEED 实时监控下进行, RHEED 衍射图形始终为长条纹, 并在 $\langle 110 \rangle$ 方向呈现 2×1 弱再构, 具体的生长条件见表 1. 在上述生长条件下, 生长速度可控制在 $\sim 0.5 \mu\text{m}/\text{h}$. 经过 $3 \sim 4 \text{h}$ 的生长, 大部分 ZnSe:N 样品的表面光亮, 也有一些样品表面在暗场下呈雾状. 为了便于电学接触, 样品表面 $0.1 \mu\text{m}$ 厚度内, 通常要提高射频激发功率生长, 以期获得更高的掺杂浓度.

3 p 型 ZnSe:N 材料的评价

为了确认掺入 ZnSe 样品中的氮原子的浓度, 对样品中的氮进行了二次离子质谱(SIMS)定标研究. 图 1 是 ZnSe:N 05 样品中氮原子含量的 SIMS 分布曲线. 横坐标为深入样品的深度 (μm), 纵坐标为样品中氮原子的体浓度 (cm^{-3}). 明显地, 在 ZnSe:N 与 GaAs 的界面处, 氮原子浓度呈现一个台阶, 表

表 1 若干 p 型 ZnSe:N 样品的生长条件和性能参数
Table 1 The growth conditions and parameters for p-type ZnSe:N samples

No.	$T_{Se} / (^\circ C)$	$T_{Zn} / (^\circ C)$	$P_{N_2} / (Pa)$	$R / (\mu m/h)$	RHEEN	$[N_a] - [N_d] / (cm^{-3})$
ZS:N02		245	$133 \times 3.0 \times 10^{-6}$		<110>2×1	1.10×10^{17}
ZS:N05	186.5	260	$133 \times 4.3 \times 10^{-6}$	0.50	<110>2×1	5.49×10^{17}

明氮原子已有效地掺入 ZnSe 薄膜材料中. 不难看到, ZnSe:N 表面(横坐标为零)处的氮原子浓度比膜内的氮原子浓度高得多, 这可能源于气体吸附等表面效应. 但距表面 0.1~0.2 μm 的范围内, 氮原子浓度也明显高于膜内, 呈现台阶结构, 这与表面~0.1 μm 范围的重掺杂生长相一致. 说明提高射频激发功率可以提高氮原子掺杂浓度, 具有一定的可控性. 从表面向衬底深入的过程中, 氮原子浓度逐渐降低, 可能是由于生长室内氮本底不稳定引起的. 由于没有铯枪, 氧枪的探测灵敏度有限, 如图 1 所示, 氮原子浓度低于 $\sim 8 \times 10^{19} cm^{-3}$ 时, 将无法分辨, 因此, 因仪器灵敏度所限可能会引进较大误差. 在扣除测量背底后, ZnSe:N 膜内的氮原子平均浓度可估计为 $\sim 1.5 \times 10^{20} cm^{-3}$.

为了解 ZnSe:N 样品中的氮是否已进入替换位置成为有效的受主, 对样品进行了光致发光(PL)研究. PL 实验是在 10K 温度下进行的, 用于激发的激光谱线 406.7nm, 激发功率为 1mW. 采样分辨率为 1 \AA , 采样间隔时间为 0.2s. 图 2 是 ZnSe:N 样品的 PL 光谱. 不难看到, 样品主要表现为束缚于中性 N⁰ 受主上的 2.7903eV 束缚激子的发光, 位于 2.8048eV 的自由激子发光峰强度不到 N⁰ 受主上的束缚激子发光峰强度 2.7903eV 的 1/20, 相差一个数量级以上. 说明由于大量替位式 N 原子受主的形成, 自由激子发光被严重抑制, 激子主要成为束缚于

中性 N⁰ 受主上的束缚激子, 位于 2.775eV 处的 N⁰ 束缚激子声子伴线也清晰可见. PL 谱的另一个特征是位于 2.696eV 鲜明的施主-受主对(DAP)跃迁发光峰, 及其分别位于 2.6638、2.6327 及 2.5996eV 的 3 个声子伴线发光峰. 由此可知, ZnSe:N 样品中的 N 原子已经成为有效的受主.

由于缺乏功函数足够高的金属用于实现金属/p 型 ZnSe:N 材料之间的欧姆接触, 无法用 Hall 测量来确定材料中的空穴浓度, 实验采用 C-V 技术来测量 p 型 ZnSe:N 样品中的空穴浓度.

p 型 ZnSe:N 薄膜生长在半绝缘 GaAs 衬底上, 无法制作背电极, 所以, 我们在样品中央制作一个直径为 400 μm 的圆形金电极, 在圆形金电极之外露出间距为 1.5 μm 的 ZnSe:N 层, 再在外面制作一个大面积的圆环形平面金电极. 金与 ZnSe:N 间为肖脱基接触, 因此, 此结构等效于两个电容器的串联, 分别对应于中央圆形电极与 ZnSe:N 间肖脱基结电容 C_1 和圆环形大电极与 ZnSe:N 间的肖脱基结电容 C_2 , 则总电容 C_t 为

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}. \quad (1)$$

根据平行板电容器原理, 由于 C_2 的面积 $\geq C_1$ 的面积, 因而 $|C_2| \geq |C_1|$, 式(1)约化为

$$\frac{1}{C_t} \approx \frac{1}{C_1}. \quad (2)$$

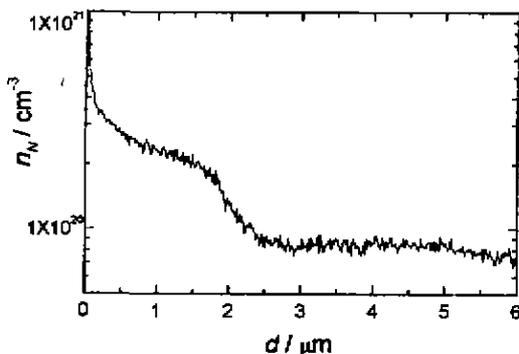


图 1 ZnSe:N 样品中氮原子浓度的 SIMS 分布曲线

Fig. 1 The distribution profile of nitrogen atoms in ZnSe:N sample obtained from SIMS measurements

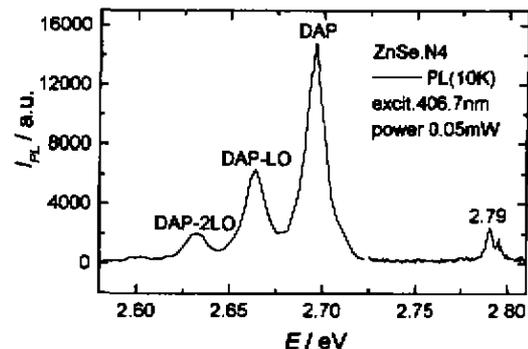


图 2 10K 下 p 型 ZnSe:N 样品的 PL 光谱 (用于激发的激光谱线为 406.7nm)

Fig. 2 A PL spectrum from p-type ZnSe:N samples at 10K. The samples are excited with a 406.7nm laser beam with the excitation energy of 0.15mW.

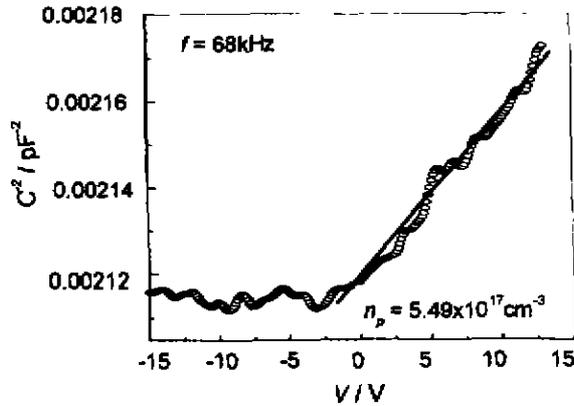


图3 p型 ZnSe:N 样品的 C-V 关系曲线
Fig. 3 C-V experimental curve of p-type ZnSe:N samples

即, C-V 测量仪测得的电容 C_1 近似为中央圆形电极与 p 型 ZnSe:N 样品间的肖脱基结电容. 由于金属/半导体接触是单边的突变结, 施加反向偏电压时, 半导体耗尽区的电容 C_1 等效于一个平行板电容器的电容. 所以 ZnSe:N 中的净受主浓度可由下式给出:

$$[N_a] - [N_d] = 1/[q\epsilon_r\epsilon_0 A^2 (dC^{-2}/dV)]. \quad (3)$$

式中 $[N_a]$ 为 ZnSe:N 中的受主浓度, $[N_d]$ 为样品中可能存在的施主的浓度, q 为基本电荷单位, ϵ_r 为 ZnSe:N 介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, A 为中央圆形电极面积, dC^{-2}/dV 为结电容平方的倒数对外加偏压的微分. 可见, 通过测量 dC^{-2}/dV , 可计算样品的掺杂浓度. 根据图 3 的 C-V 测量结果, 获得 p 型 ZnSe:N 样品净空穴浓度为 $5.49 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

为了进一步验证 ZnSe:N 样品中的空穴浓度, 我们采用新近发展起来的光学测量方法对 C-V 测量结果进行佐证. 利用远红外光谱探测自由载流子

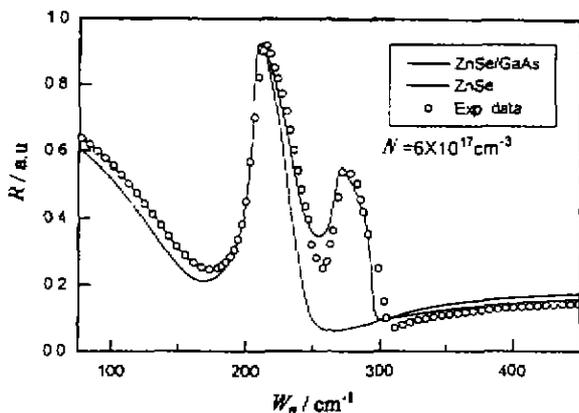


图4 p型 ZnSe:N 样品的远红外反射光谱
Fig. 4 Far-infrared reflection spectrum of p-type ZnSe:N samples

的等离子体吸收边. 显然, 样品中空穴浓度越高, 等离子体吸收边越强. 图 4 是 ZnSe:N 样品的远红外反射光谱. 可以看到, 样品表现出明显的等离子体吸收边. 经拟合计算, 得样品中空穴浓度为 $6.00 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 与 C-V 的测量结果吻合.

4 结论

将自制的一套射频激励的等离子体活性氮源应用于 ZnSe 材料的 p 型掺杂生长, 在适当条件下, 利用国产 FW-III 型分子束外延设备, 成功地生长出了 p 型 ZnSe:N 优质单晶薄膜. SIMS 测量表明, 薄膜中氮浓度达到 $\sim 1.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$; PL 测量表明, 氮在 ZnSe 中已经形成受主能级; C-V 和光学测量均表明, 净空穴浓度 $[N_a] - [N_d]$ 为 $\sim 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 与文献报道相比, 已经达到制备原理性蓝绿色激光二极管的要求 ($\sim 4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), 可以预期, 优化生长条件可望进一步提高掺杂水平.

REFERENCES

- [1] Yoshino K, Matsushima Y, Hiramatsu M. Impurity levels of alkaline metals in zinc selenide single crystals examined by molecular beam epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, 34(1):61
- [2] Lugauer H J, Waag A, Worschech L, et al. Generation of atomic group V materials for the p-type doping of wide gap I-VI semiconductors using a novel plasma cracker. *J. Crystal Growth*, 1996, 161(1/4):86, and references therein.
- [3] Akimoto K, Miyajima T, Mori Y. Electroluminescence in an oxygen-doped ZnSe p-n junction grown by molecular beam epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, 28(4):L531
- [4] Fan Y, Han J, He L, et al. Observation on the limits to p-type doping in ZnSe, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65(8):1001
- [5] Haase M A, Qiu J, Depuyde J M, et al. Blue-green laser diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 59(11):1272
- [6] Kimura K, Miwa S, Yasuda T, et al. Efficient doping of nitrogen with high activation ratio into ZnSe using a high-power plasma source, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(1):81
- [7] Jeon H, Ding J, Patterson W, et al. Blue-green injection laser diodes in (Zn, Cd)Se/ZnSe quantum wells, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 59(27):3619
- [8] WANG Shan-Zhong, XU Yi-Lu, JI Rong-Bin, et al. Fabrication of a radical nitrogen source, *Optoelectronic Technology* (王善忠, 许颐璐, 姬荣斌, 等. 等离子体活性氮源的研制, *光电子技术*), 1998, 18(1):54
- [9] Matsumura N, Maemura K, Takanaka N, et al. Optimum growth conditions of molecular beam epitaxial growth of ZnSe at a low temperature, *J. Crystal Growth*, 1995, 150(1-4):755