

## Croissance épitaxiale de films minces de ZnO obtenus par ablation laser femtoseconde

E. Millon, O. Albert<sup>1</sup>, J.C. Loulergue<sup>2</sup>, J. Etchepare<sup>1</sup>, D. Hulin<sup>1</sup>, W. Seiler<sup>3</sup>  
et J. Perrière<sup>4</sup>

LSMCL, Institut de Physique Électronique et de Chimie, Université de Metz, 1 boulevard Arago,  
Technopôle Metz 2000, 57078 Metz cedex 3, France

<sup>1</sup> LOA-ENSTA, École Polytechnique, 91761 Palaiseau cedex, France

<sup>2</sup> LMOPS, Université de Metz et Supélec, 57078 Metz cedex 3, France

<sup>3</sup> L3M-ENSAM, 75013 Paris, France

<sup>4</sup> GPS, Universités Paris VI et VII, 75251 Paris cedex 05, France

**Résumé :** L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur piézo-électrique à grand gap (3.3 eV à 300K) potentiellement intéressant pour les diodes émettant dans le bleu ou l'UV. Des films de ZnO peuvent être obtenus par PLD (Pulsed Laser Deposition) en utilisant un faisceau laser nanoseconde et une longueur d'onde d'ablation correspondant au domaine d'absorption photonique du matériau à ablater (i.e. inférieure à 370 nm pour ZnO). Nous montrons qu'il est possible d'obtenir des couches de ZnO de bonne qualité à partir d'un laser à colorant opérant à 620 nm sous 10 Hz avec des durées d'impulsion de 90 fs. Les films sont synthétisés sur des substrats de saphir ou de silice à 700°C sous faible pression d'oxygène ( $10^{-4}$  mbar). Les films obtenus possèdent une bonne morphologie de surface (exempte de gouttelettes) ; ils sont stœchiométriques, monophasés (phase hexagonale), texturés (001) et présentent des relations d'épitaxie dans le cas d'un substrat de saphir.

### 1. INTRODUCTION

Les lasers utilisant des durées d'impulsion femtoseconde offrent certains avantages dans le traitement des matériaux solides. Ainsi, l'ablation résulte dans ce cas de processus multiphotoniques avec des phénomènes de diffusion thermique beaucoup plus limités [1]. Un nouveau domaine d'application de telles sources concerne la synthèse de films minces par Pulsed Laser Deposition (PLD) au cours de laquelle la production de gouttelettes pourrait être moins importante que lors d'une PLD effectuée en régime nanoseconde. Si les mécanismes d'ablation avec des lasers femtosecondes sont bien étudiés à l'heure actuelle, on constate que peu de travaux sont relatifs à la croissance de films minces par ce type de laser. Par exemple, dans le but de favoriser la croissance épitaxiale de phases cubiques métastables (nitrures :TiN, BN) par le biais des fortes énergies cinétiques des espèces ablatées, Zhang et al [2] ont obtenu simplement des films finement texturés.

Il est établi que des films de ZnO de bonnes qualités morphologique et cristalline, peuvent être obtenus par PLD en régime nanoseconde sous pression d'oxygène contrôlée qui influence le mode de croissance et la morphologie de surface du film [3, 4]. Dans ce travail, nous montrons qu'il est possible d'obtenir des couches de ZnO de bonne qualité sur des substrats de saphir ou de silice à 700°C sous faible pression d'oxygène ( $10^{-4}$  mbar), à partir d'un laser à colorant opérant à 620 nm sous 10 Hz avec des durées d'impulsion de 90 fs.

### 2. MORPHOLOGIE DE SURFACE ET COMPOSITION CHIMIQUE

Les analyses de surface par microscopie optique et par microscopie à force atomique (AFM) ne révèlent pas la présence de gouttelettes sur les films de ZnO. La rugosité de surface est satisfaisante (5-8 nm) et on peut noter une structure dense et colonnaire des cristallites (figure non fournie ici). Contrairement à la PLD menée en régime ns, l'utilisation d'une longueur d'onde d'ablation (620 nm) ne correspondant pas au domaine d'absorption du matériau est donc possible tout en évitant la production de particules.

D'après les spectres de rétrodiffusion des ions He<sup>+</sup> (RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy) en géométrie aléatoire (Figure 1), les couches de ZnO sont stœchiométriques quelles que soient la nature du substrat utilisé (silicium, SiO<sub>2</sub>/Si, quartz, saphir) et sa température (entre 25 et 700°C). Alors qu'en ablation nanoseconde la croissance de films de ZnO s'effectue sous pression partielle d'oxygène contrôlée (typiquement quelques mbar), la PLD fs permet d'obtenir des films de bonne composition chimique sous faible pression d'oxygène ( $10^{-5}$  mbar).

### 3. QUALITE CRISTALLINE, TEXTURE ET RELATION D'EPITAXIE

L'étude structurale des couches minces de ZnO sont étudiées par diffraction de rayons X avec la radiation K $\alpha$  du cuivre en configuration de Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  et en mode diffraction asymétrique. Les films

présentent une tendance à la texturation (001) sur quartz et SiO<sub>2</sub>/Si. Déposés sur saphir, les films sont bien cristallisés (phase hexagonale de type wurtzite) et texturés selon l'axe c normal au substrat (Figure 2). La mosaïcité des films (distribution angulaire des cristallites) selon la direction de croissance, appréciée par les mesures en rocking curve de la raie (002) (FWHM = 1-1.5° ; Figure 2) est moins bonne que celle que l'on peut obtenir sur des couches de ZnO/saphir en PLD ns (FWHM < 0.2°) [3, 5]. De plus, la présence de défauts que l'on peut mettre en évidence par RBS en géométrie de canalisation (Figure 1) dans la direction (001) est assez conséquente : la valeur de  $\chi_{\min}$  obtenue pour un film de ZnO déposé sur saphir à 700°C est de 80% traduisant ainsi une qualité cristalline médiocre comparativement aux films synthétisés à 750°C avec un laser KrF ns ( $\chi_{\min} = 2-3\%$ ) [6, 7]. Enfin, les figures de pôle (non montrées ici) illustrent des relations d'épitaxie entre le plan de base hexagonal du film mince et celui du substrat de saphir avec une rotation de 30° entre les deux cellules élémentaires.

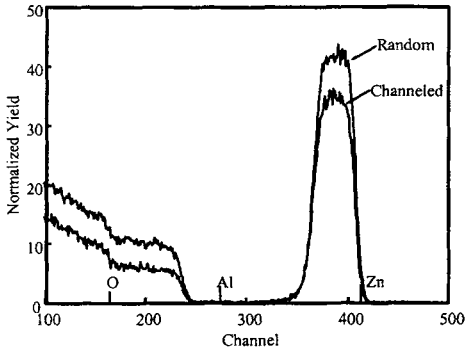


Figure 1 : spectre RBS (<sup>4</sup>He<sup>+</sup> ; 1,8 MeV) en géométrie aléatoire (random) et en canalisation (channeled) des films de ZnO/saphir

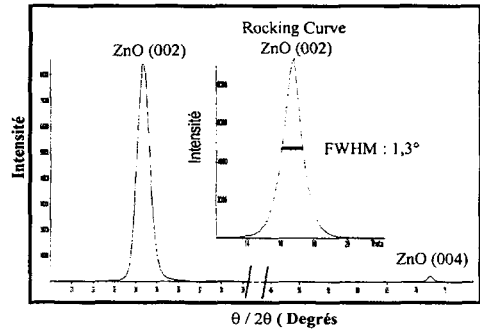


Figure 2 : diagramme de diffraction X (Cu K $\alpha$ ) des films de ZnO/saphir en configuration  $\theta/2\theta$  et rocking curve de la raie (002)

#### 4. CONCLUSION

Des films minces polycristallins de ZnO de structure hexagonale, stœchiométriques, texturés voire même épitaxiés lorsque le substrat utilisé est du saphir porté à 700°C peuvent être obtenus en utilisant un laser opérant à 620 nm en régime femtoseconde. La qualité cristalline de ces films est jugée déjà satisfaisante au regard des mesures de transmission optique qui conduisent à une valeur de 3,28 eV pour la largeur de la bande interdite de ZnO en accord avec les valeurs obtenues sur monocristal (3,3 eV). La qualité cristalline des films pourra être optimisée au travers d'une étude sur les paramètres de dépôt qui régissent leurs conditions de croissance (pression d'oxygène, fluence du laser, distance cible-substrat...).

#### Remerciements

Les auteurs remercient A. Dos Santos (LOA – ENSTA) pour son aide dans l'utilisation du laser femtoseconde, D. Defourneau (GPS – Paris VI et VII) pour son soutien technique, A. Dahoun (LPLI – Metz) pour les analyses AFM et B. Courrier (LSMCL – Metz) pour son aide précieuse en informatique.

#### Références

1. X. Liu, G. Mourou, Laser Focus World, Aout 1997, 101-116.
2. Z. Zhang, P.A. Van Rompay, J.A. Nees, R. Clarke, X. Pan, P.P. Pronko, Appl. Surf. Sci., 154-155 (2000), 165-171
3. S. Choopun, RD Vispute, W. Noch, A. Balsamo, RP Sharma, T Venkatesan, A. Illiadis, DC Look, Appl. Phys. Lett., 75 (1999), 3947-3949
4. X.W. Sun, H.S. Kwok, J. Appl. Phys., 86 (1999), 408-411
5. V. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, I.W. Boyd, Appl. Phys. Lett, 65 (1994), 2963
6. R.D. Vispute et al., Appl. Phys. Lett, 70 (1997), 2735
7. J. Narayan, K. Dovidenko, A.K. Sharma, S. Oktyabrsky, J. Appl. Phys., 84 (1998), 2597