

激光分子束外延和关键技术研究^{*}杨国桢^{①②} 吕惠宾^① 陈正豪^{①②} 崔大复^{①②} 王会生^{①②}
杨海清^① 缪凤英^① 周岳亮^{①②} 李 林^{②③}

(①中国科学院物理研究所, 北京 100080; ②中国科学院凝聚态物理中心, 北京 100080;

③国家超导实验室, 北京 100080)

摘要 较为系统地介绍了一台激光分子束外延的总体结构和关键技术研究。同时使用该设备和技术, 实现精确控制原子尺度外延生长, 获得原子尺度光滑表面的氧化物外延薄膜等实验结果。

关键词 激光分子束外延 超高真空 实时监控 原子尺度外延生长

用脉冲激光淀积薄膜(PLD)被公认为是制备薄膜的最好方法之一, 用 PLD 方法制备的各类薄膜已超过 200 种^[1], 尤其是在研究和制备具有多元素和复杂层状结构的各种氧化物薄膜等方面, 更具有其独特的优点^[2]。但是 PLD 方法无法精确控制膜厚, 不可能制备原子层尺度的超薄型薄膜或超晶格材料。传统的分子束外延(MBE)虽在制备高质量的半导体超晶格方面取得巨大的成功, 但由于受到加热束源的限制, 很难制备高熔点材料和复杂体系的薄膜, 而且难以在较高气压(特别是氧气压)的条件下运转, 因此其应用范围也受到限制。

激光分子束外延(Laser MBE)集 PLD 方法的制膜特点和传统 MBE 的超高真空精确控制原子尺度外延生长的原位实时监控为一体, 不仅可以生长通常的半导体超晶格材料, 尤其适于制备多元素、高熔点、复杂层状结构, 如超导体、光学晶体、铁电体、压电体、铁磁体以及有机高分子等薄膜, 同时还能进行其相应的激光与物质相互作用和成膜过程的物理、化学等方面的基础研究。激光分子束外延是近几年才出现, 具有重要学术意义和广泛应用前景, 正在发展和完善的一种高精密新型制膜技术。短短几年, 人们已用 L-MBE 成功制备出原子尺度控制的氧化物薄膜^[3, 4]。

经过两年多的多方合作与共同努力, 由中国科学院物理研究所与沈阳科仪研制中心共同研制出了我国第一台激光分子束外延设备。又经过近两年的调试和运转, 主要性能均达到或超过原定指标, 得到外延生长过程中原位实时监控的反射式高能电子衍射仪(RHEED)清晰的衍射图样和强度振荡曲线, 已成功地制备出原子尺度外延生长的 SrTiO_3 (STO) 和 BaTiO_3 (BTO) 等薄膜。本文较为系统的介绍这台激光分子束外延设备的总体结构、关键技术研究、达到的性能指标和主要实验结果。

1997-04-30 收稿, 1997-12-08 收修改稿

^{*} 国家自然科学基金重点基金资助项目(批准号: 69437010)、中国科学院和国家超导中心资助项目

1 激光分子束外延设备的结构和主要技术关键

激光分子束外延设备的总体结构示意图如图 1 所示, 为了得到超高真空运转和实现原子尺度外延生长的实时监控, 并能满足进行激光与物质相互作用和制膜过程的物理、化学基础研究的要求, 设备由进样和外延生长两个真空室组成, 在外延室上除了装备有反射式高能电子衍射仪(RHEED)、四极质谱仪、薄膜厚度测量仪等仪器外, 还备有进行光谱测量与分析的两个 $\phi 100\text{ mm}$ 光学窗口. 光扫描、靶扫描、换靶、靶与基片间距调节, 基片温度控制和激光脉冲等均由计算机控制. 高能电子衍射仪强度振荡和四极质谱仪由计算机采集数据, 进行数据和图象处理, 输出结果. 计算机系统方框图如图 2 所示.

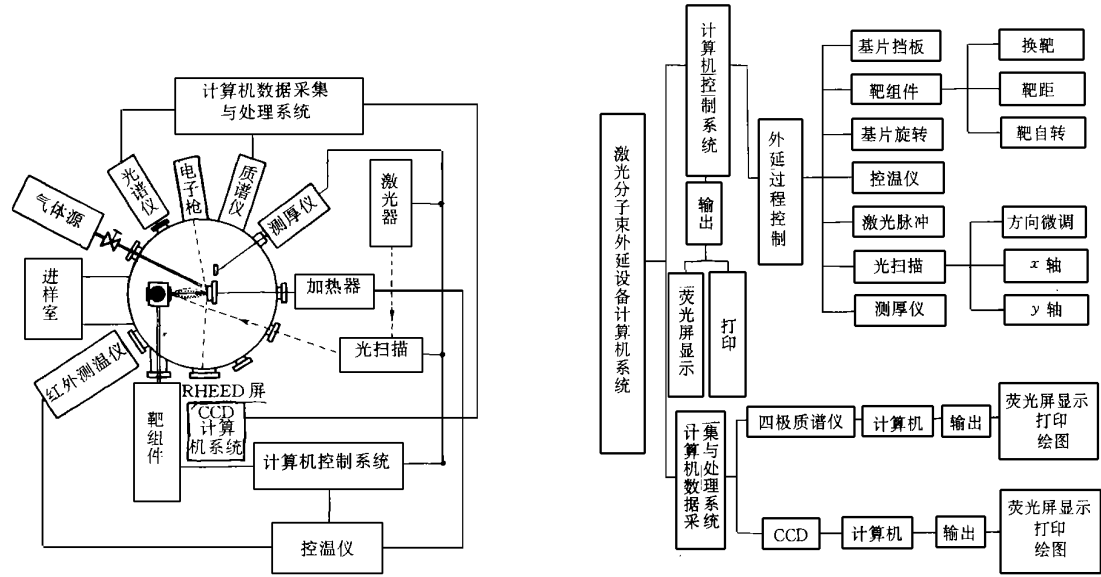


图 1 激光分子束外延设备总体结构示意图

图 2 激光分子束外延设备计算机系统方框图

在研制激光分子束外延设备过程中, 主要采取以下措施, 解决关键技术问题:

(1) 采用进样和外延两室结构, 保证外延室的超高真空. 差分抽气结构, 扩展仪器工作压力范围.

激光分子束外延设备的真空系统方框图如图 3 所示. 采用进样和外延两室结构, 在真空条件下进行样品交换, 不仅保证外延生长室的本底真空度达到 $133.332 \times 10^{-10} \text{ Pa}$, 而且能使系统连续高真空运转.

专配 25L 离子泵作为高能电子枪的差分泵, 使高能电子衍射仪的工作气压提高一个数量级. 进样室抽气系统兼做四极质谱探头的差分抽气, 使四极质谱仪的工作气压提高 1.5 个数量级.

本激光分子束外延系统能在包括氧气在内多种不同气体或混合气体条件下制膜, 并可在从几 Pa 到 $133.332 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ 大的气压范围内工作.

(2) 研制出单晶硅、钼丝、石墨^{5~7}等不同类型的衬底加热器, 不仅可使用在包括活性氧

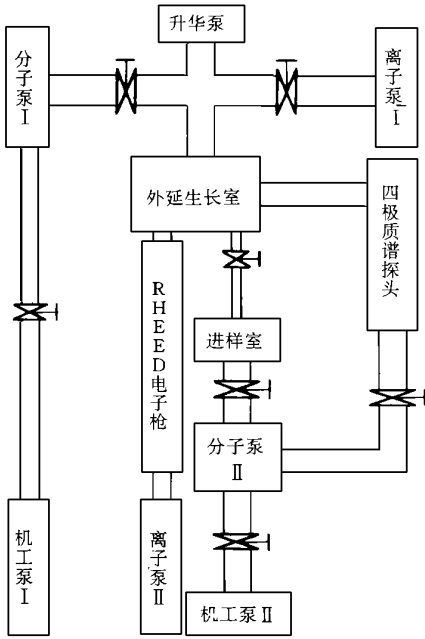


图 3 激光分子束外延设备真空系统方框图

在内不同工作气体和不同工作气压的条件下, 还可将基片加热到 $1\,000\,^{\circ}\text{C}$ 和制备双面薄膜。

(3) 采用四靶垂直结构, 每次可同时装配最大尺寸 $\phi 70\text{ mm}$ 四块靶材, 靶组件既可公转又可自转。靶定位、靶与基片间距调节采用光电定位, 靶定位偏差小于 0.5° , 靶与基片间距可调范围为 $(65 \pm 30)\text{ mm}$, 调节精度优于 0.2 mm 。同时配有激光和靶复合扫描装置^[8], 克服了激光制膜方向性强和羽辉成分分布不均匀的缺点, 不仅能获得大面积薄膜厚度和化学成分比的一致性, 而且提高了靶材的使用寿命。

(4) 建立活化性气体源。臭氧浓缩系统可得到高浓度臭氧。等离子体喷枪可产生臭氧, 活化气体装置可产生原子氧^[9~11], 还可用于氮等其他不同工作气体。活化气体能降低工作气压, 提高薄膜的单晶性和质量。

(5) 为了准确控制和测量基片温度, 用热电偶和红外测温仪同时测温。红外测温仪可测量样品托和外延基片表面温度, 测量最小视场为 $\phi 3\text{ mm}$, 因而可以扫描测量温度场分布的均匀性。

(6) 为了交换样品和调试高能电子衍射仪的方便, 基片台安装在三维精密调节架上。三维调节机构的分辨精度和复位精度均优于 0.02 mm ; 三维调节范围为: x, y 轴: $\pm 12.5\text{ mm}$, z 轴: $\pm 30\text{ mm}$ 。

(7) 建立高能电子衍射仪强度振荡的 CCD 数据采集、数据和图象处理计算机系统。不仅使用直观、方便, 而且提高了测量准确性。

(8) 为满足进行物理、化学等基础研究的要求, 四极质谱探头设计成具有探测中性粒子和带电离子的双重功能, 不仅可用于检漏和残余气体分析, 而且可分析激光溅射产生羽辉的成分。并针对羽辉方向性强的特点, 在四极质谱探头上配有伸缩调节装置和取样小孔, 探头可伸进羽辉不同空间, 进行羽辉成分分析。

(9) 在外延室上装有两个 $\phi 100\text{ mm}$ 的光学窗口, 可进行发射、吸收等方面光谱测量与分析工作。

(10) 激光的波长、能量、重复频率和能量分布的均匀性与稳定性是外延制膜的重要参数。激光器采用 Lambda 公司 200 型准分子激光器。

(11) 全部外延生长过程实现计算机控制自动化, 解决了原子尺度外延生长过程工艺的精确度和重复性。计算机控制系统可以建立 160 个用户, 每个用户有一个号, 每个用户可以有 40 个靶系统硬件组态子目录, 每个子目录有 40 个 RECIPE 工作目录, 每个 RECIPE 可以有 88 个 STAGE。这些为不同膜系、多层膜和超晶格结构的制备提供了极大的方便和可靠的保证。

2 实验和结果

经过近两年调试与运转, 在探索激光分子束外延制膜基础技术与工艺条件的同时, 已成功的制备出原子尺度外延生长的 STO, BTO 薄膜^[12~14] 和 BTO/STO 超晶格, 对激光分子束外延生长的机理进行了理论分析与计算^[15], 并进行了 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) 超导薄膜, BTO/YBCO 多层膜以及无限层结构 $BaCuO_2$ (BCO)/ $CaCuO_2$ (CCO) 超晶格等方面的研究与制备。

RHEED 被用于原位实时监控原子尺度的层状外延生长, RHEED 的衍射条纹能提供薄膜生长的晶体结构和表面形貌, RHEED 的强度振荡不仅能使我们判断薄膜生长的机理, 而且能精确地给出薄膜生长的原胞(原子或分子)层数. 因而获得 RHEED 振荡周期的多少, 直接反映了实时监控原子尺度外延生长的水平和是否层状外延生长的判据。

在合适的工艺条件下, 在 BTO 和 STO 的外延生长过程中, 我们能得到连续 30~50 个周期的 RHEED 强度振荡. Markov 等人在传统 MBE 的 Ge 同质外延时, 曾获得 700 多个 RHEED 振荡周期^[16]; Kawasaki 等人在激光分子束 STO 同质外延时, 曾得到 300 个 RHEED 振荡周期^[17]. 但不管怎样, 其振荡幅度都是逐渐减小的, 振荡幅度的衰减和消失意味着薄膜表面的平整度变差. 最近, 我们采用间歇式外延, 首次在 STO 同质外延和 BTO 异质外延中均获得上千周期振荡幅度不衰减的 RHEED 振荡。

图 4 是在基片温度 630 °C、氧气压 266.664×10^{-6} Pa、每个激光脉冲淀积 0.01 nm 的条件下, 在 STO(100)基片上外延生长 BTO 薄膜时得到的 RHEED 强度振荡曲线. 从图 4 可看出, 振荡幅度不仅不衰减, 反而略有增加, 说明我们外延生长薄膜表面的平整度随着薄膜厚度的增加越来越好。

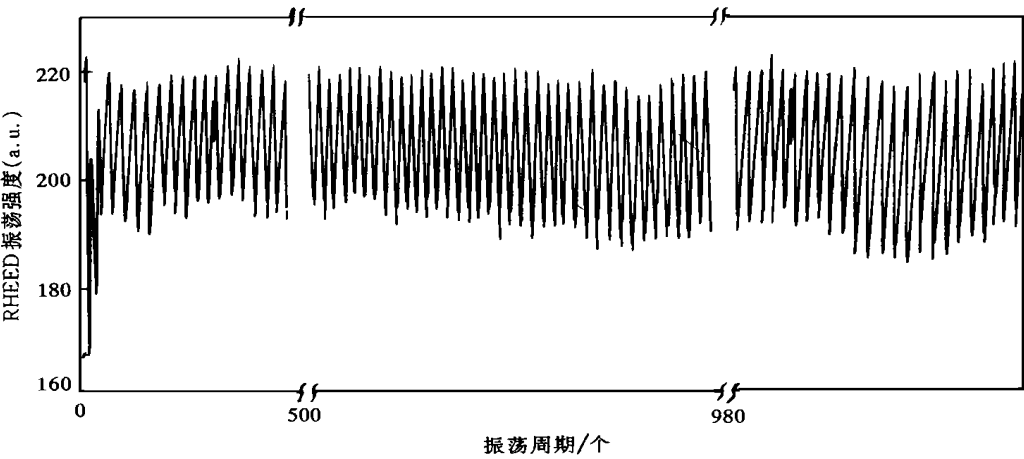


图 4 在 STO(100)基片上异质外延 BTO 薄膜的 RHEED 强度振荡曲线

图 5(a)所示的是用原子力显微镜(AFM)测得厚度为 100.0 nm BTO 薄膜的表面二维形貌. 图 5(b)对应于图 5(a)划线的高度线型. 从图 5(b)可以看出, 薄膜表面的起伏约为 1 个原胞层.

图 6 是 6 个周期 BTO(1.2 nm)/STO(1.2 nm)超晶格的小角度 X 射线衍射的实验与理论

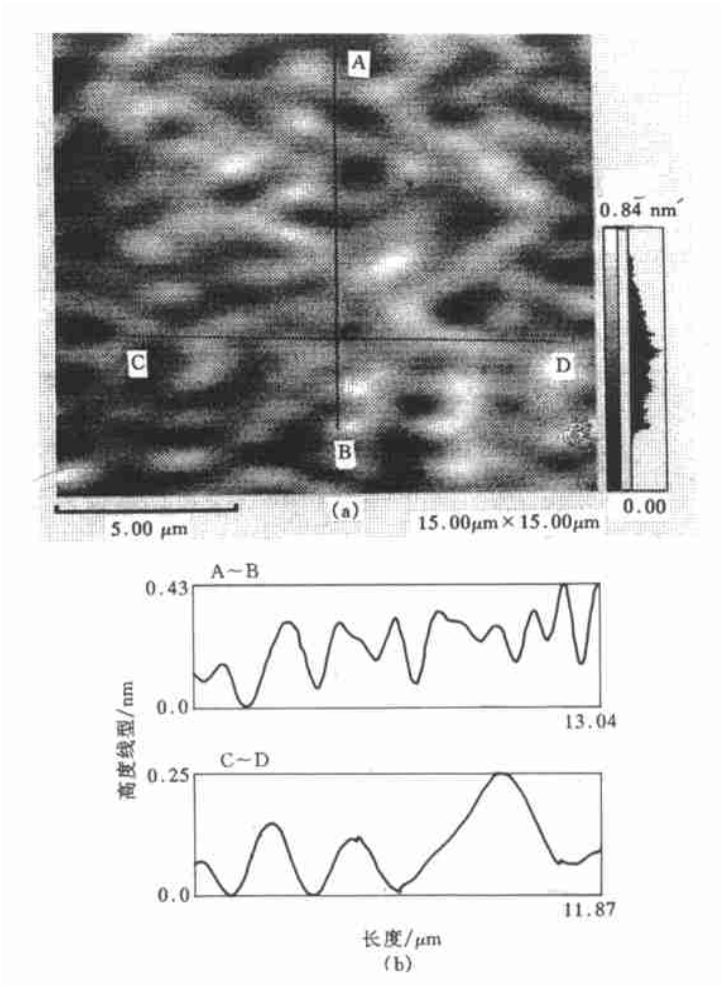


图 5 100.0nm BTO 薄膜表面的 AFM 形貌图
(a) 15 μm× 15 μm 二维 AFM 形貌图, (b) 对应于(a)划线的高度线型

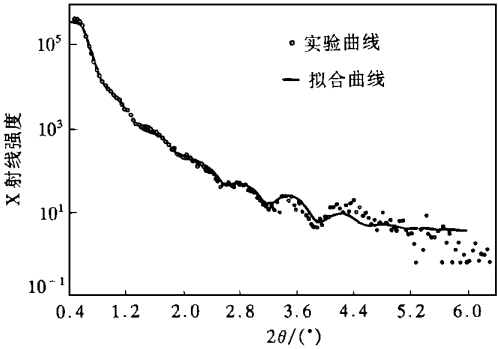


图 6 BTO(1.2 nm)/STO(1.2 nm)× 6 超晶格的
小角度 X 射线衍射的实验与理论曲线

曲线, 实验曲线与理论曲线符合得相当一致, 说明我们控制层状外延生长是很精确的.

实验结果充分说明, 我们已成功研制出激光分子束外延设备和用该设备已实现原子尺度控制的外延生长, 并生长出原子尺度光滑表面的氧化物薄膜和超晶格材料。

致谢 作者对朱爱军博士和麦振洪教授所做小角度 X 射线衍射的实验工作, 表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Greer J A, Tabat M D. Large-area pulsed laser deposition: Techniques and applications. *J Vac Sci Technol A*, 1995, 13: 1 175 ~ 1 181
- 2 Lowndes D H, Geohegan D B. Synthesis of novel thin-film materials by pulsed laser deposition. *Science*, 1996, 273: 898 ~ 903
- 3 Kanai M, Kawai T, Kawai S. Atomic layer and unit cell layer growth of (Ca, Sr)CuO₂ thin film by laser molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 771 ~ 773
- 4 Koinuma H, Yoshimoto M. Controlled formation of oxide materials by laser molecular beam epitaxy. *Appl Surf Sci*, 1994, 75: 308 ~ 319
- 5 吕惠宾, 许世发, 崔大复, 等. 新型体发热加热器. 中国专利, 1995, 专利号: ZL 93203399. 7
- 6 周岳亮, 熊旭明, 吕惠宾, 等. 用于制备薄膜的单晶硅辐射式加热器. 中国专利, 1995, 申请号: 95224595. 7
- 7 吕惠宾, 周岳亮, 崔大复, 等. 石墨体加热器. 中国专利, 1995, 专利号: ZL 94246584. 9
- 8 Lu H B, Xu S F, Tian Y J, et al. Preparation of large-area high-quality YBCO thin films by pulsed laser deposition with Si heater and composite scanning of laser and target. *J Superconductivity*, 1993, 6: 335 ~ 337
- 9 王会生, 周岳亮, 吕惠宾, 等. 新型高浓缩臭氧发生器. 中国专利, 1996, 专利号: ZL 96205248. 5
- 10 吕惠宾, 杨国桢, 周岳亮, 等. 用于制膜设备的多用途等离子体喷枪. 中国专利, 1996, 专利号: ZL 96219045. 4
- 11 吕惠宾, 杨国桢, 周岳亮, 等. 一种用于真空制膜设备的活化气体装置. 中国专利, 1996, 专利号: ZL 96219046. 2
- 12 Yang Guozhen, Lu Huibin, Wang Huisheng, et al. Unit-cell by unit-cell epitaxial growth of SrTiO₃ and BaTiO₃ films by laser molecular beam epitaxy. *Chin Phys Lett*, 1997, 6: 478 ~ 480
- 13 Wang H S, Ma K, Cui D F, et al. Layer-by-layer growth of BaTiO₃ thin films with extremely smooth surface by laser molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 1996, 174: 67 ~ 73
- 14 Cui D F, Wang H S, Chen Z H, et al. Crystallographic and microstructural studies of BaTiO₃ thin films grown by laser molecular beam epitaxy. *J Vacu Sci Tech A*, 1997, 15: 275 ~ 278
- 15 Jin Kuijuan, Pan Shaohua, Yang Guozhen, et al. A Monte Carlo study of thin-film growth by laser-MBE. *Phys Lett A*, 1996, 220: 247 ~ 250
- 16 Markov V A, Pchelyakov O P, Sokolov L V, et al. Molecular beam epitaxy with synchronization of nucleation. *Surf Sci*, 1991, 250: 229 ~ 234
- 17 Kawasaki M, Takahashi K, Maeda T, et al. Atomic control of the SrTiO₃ crystal surface. *Science*, 1994, 266: 1 540 ~ 1 542