

# 薄膜物理及其应用讲座

## 第八讲 激光分子束外延——一种研制薄膜的先进方法<sup>1)</sup>

陈 正 豪

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

**摘要** 激光分子束外延薄膜,是近年发展起来的、以原子层、原胞层尺度研制薄膜的新技术、新方法。本文简要地介绍激光分子束外延的工作原理、特点与优势、以及国内外的研究动态。

**关键词** 激光分子束外延,单原子层,多层膜,超晶格

**Abstract** Laser molecular beam epitaxy (LMBE) is a new technique for layer by layer growth of thin films. We review briefly the principle, characterization and advantages of LMBE as well as recent research progress.

**Key words** Laser molecular beam epitaxy, Monoatomic layer, Superlattice

薄膜科学是近年迅速发展的学科领域之一。它具有十分丰富的物理内涵和重要的应用价值。特别是许多新型薄膜及其超晶格的出现,为开发新材料新器件开辟了新的广阔途径,将在超大规模集成电路、微电子学、光电子学、高温超导、空间技术、计算机技术和现代通信技术等产生革命性影响。

新型薄膜的发展取决于人们对先进薄膜材料、先进的成膜技术和薄膜结构的控制,以及对薄膜的物理、化学行为的深入研究。迄今为止,成膜的技术多种多样,诸如磁控溅射、离子束溅射、分子束外延(MBE)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、溶胶-凝胶(sol-gel)法以及脉冲激光淀积(PLD)法等。以上各种成膜技术都有一定的优点和局限。近年来,随着薄膜科学迅速发展的需要,一种能以原子层、原胞层尺度研制薄膜的新的、最有效的高精技术——激光分子束外延(Laser MBE)应运而生了。本文简要地介绍激光分子束外延的工作原理、特点与优势及其国内外发展动态。

### 1 何谓激光分子束外延

有20余年发展史的传统分子束外延(MBE)技术由于其外延成膜过程是在很好的超高真空环境中实现束源流的原位监测,并配备高能电子衍射仪(RHEED)而实现了材料的单原子层外延生长,在薄膜材料尤其是在半导体超晶格微结构材料研制中十分得心应手,并取得了出色的成就。然而传统的MBE技术因其分子束是靠加热束源得到的,所以很难得到高熔点材料(如过渡金属、某些金属氧化物和无机盐)的分子束,并且它不能在较高气体分压(特别是氧分压)的条件下运转而不适合制备高熔点或含有氧化物的、组分复杂的超导体、铁电体、铁磁体、光学晶体、以及有机高分子薄膜。普

1) 国家自然科学基金重点资助项目。

1995年1月18日收到初稿,1995年2月15日收到修改稿。

1995年1月18日收到。

通的激光淀积 (PLD) 方法虽然在成膜种类上具有普适性,但只适于制备较厚的薄膜,不能对膜厚进行精确实时控制。显然 PLD 也不能满足当前薄膜发展新要求——生长原子尺度的、具有复杂组分的超薄型薄膜或超晶格的要求。

很自然,人们会想到如何使以上两种技术相互结合与互补。J. T. Cheung 等<sup>[1-3]</sup>早在 1983 年首先提出激光分子束外延的概念。但他们只是将传统 MBE 系统中的一个束源炉改用激光靶代替,因而这只是一个传统 MBE 与 PLD 的混合系统。1991 年日本的 M. Kanai 等<sup>[4,5]</sup>设计并研制成功无传统束源炉的全新的激光分子束外延 (L-MBE) 技术。这是薄膜研究领域的一个新的重大进展。

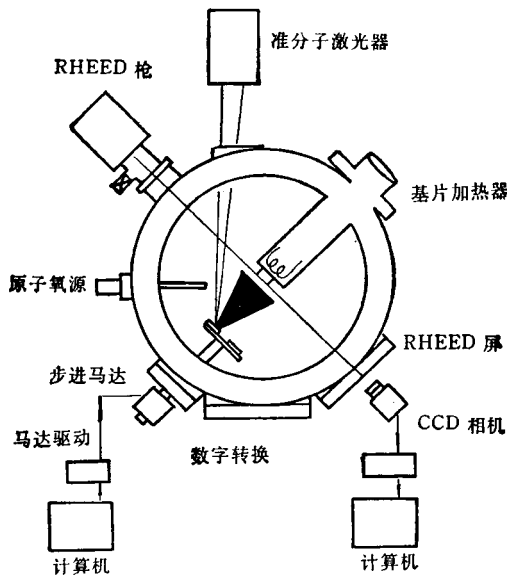


图 1 计算机控制的激光分子束外延系统装置示意图<sup>[5]</sup>

图 1 是 L-MBE 系统的装置图。该系统的主体是一个配备有反射式高能电子衍射仪(RHEED)、四极质谱仪和石英晶体测厚仪等原位监测仪器的超高真空室(本底真空达  $10^{-10}$ Torr)。脉冲激光光源通常采用准分子激光器(如 ArF 或 KrF),其光脉冲宽度约为 20—40ns,重复频率 2—30Hz,脉冲能量大于 200mJ。真空系统由生长室、进样室、涡轮分子泵、离子泵、升华泵等组成。生长室内配备有可旋转的靶托架和基

片加热器。进样室内配有样品传递装置。靶托架上有 4 个(或更多个)靶盒,可根据需要随时换靶。加热器能使基片表面温度达到 850—900℃,整个 L-MBE 系统均可由计算机精确控制运行,并可实时进行数据采集和处理。

L-MBE 生长薄膜和超晶格的基本过程是,一束强激光脉冲通过光学窗口进入生长室入射到靶上,使靶材局部瞬间加热。当入射激光能量密度为  $1-5\text{J}/\text{cm}^2$  时,靶面上局部温度可高达 2000 至 3200K,从而使靶面熔融蒸发出含有靶材成分的原子、分子、或分子团簇;这些原子分子团簇由于进一步吸收激光能量而立即形成所谓等离子体羽辉。通常,羽辉中物质以极快的速度( $\sim 10^5\text{cm/s}$ )沿靶面法线射向基片表面并淀积成膜,通过对 RHEED 花样的实时监测等,从而实现以原子层或原胞层的精度控制膜层的外延生长。改换靶材、重复上述过程,可以在同一基片上周期性地淀积多层膜或超晶格。对于制备不同的膜系,可通过适当选择激光波长、光脉冲重复频率与能量密度、反应气体的气压、基片的温度和基片与靶的距离等,得到合适的淀积速率及成膜条件,加上恰当的退火处理,则可制备出高质量的外延薄膜。

以上是对 L-MBE 技术的一个广义的描述。L-MBE 的更确切定义,应该是指在分子束外延条件下的激光蒸镀技术。这意味着系统应处在较低的气体分压下使得激光羽辉中物质的平均自由程甚大于靶与基片间的距离(通常是大 2—3 个数量级),这就真正实现了激光分子束外延生长薄膜<sup>[5]</sup>。对于制备金属氧化物薄膜(如高  $T_c$  超导薄膜、铁电膜等),可以在上述系统中导入活性氧源而实现在分子束外延条件下的激光蒸镀<sup>[6]</sup>。

## 2 特点与优势

显然, L-MBE 集中了传统 MBE 和 PLD 方法的主要优点,又克服了它们的不足之处,具有其他方法不可比拟的优势,并正处于“方兴未艾”之中。就目前人们对 L-MBE 新方法的了

解,可将其特点与优势概括如下:

(1) 可以原位生长与靶材成分相同化学计量比的薄膜,即使靶材成分很复杂,包含 4,5 种或更多种元素,只要能形成致密的靶材,就能制成高质量的薄膜。

(2) 可以实时原位精确地控制原子层或原胞层尺度的外延膜生长,适于进行薄膜生长的人工设计和剪裁,从而有利于发展功能性的多层膜、结型膜和超晶格。

(3) 应用范围广。由于激光羽辉的方向性很强,因而羽辉中物质对系统的污染很少,便于清洁处理。所以可在同一台设备上制备多种材料的薄膜,如超导膜、光学膜、铁电膜、铁磁膜、金属膜、半导体膜,甚至有机高分子膜等。尤其有利于制备各种含氧化物结构的薄膜。

(4) 由于系统配备有 HREED 和质谱仪、光谱仪等实时监测分析仪器,因而便于深入研究激光与物质(靶)的相互作用动力学过程和成膜机理等基本物理问题。

(5) 由于能以原子层尺度控制薄膜生长,使人们可以从微观上研究薄膜及相关材料的基本物理性能,例如膜层间的扩散、层间耦合效应、邻近效应等等。显然,这对改进薄膜质量、探索物性起源、促进器件发展以及开发新型膜系都将起到极大的推动作用。

### 3 研究动态

L-MBE 薄膜技术是近年来发展起来的高科技新技术。目前日本、美国等先进国家已开始将 L-MBE 方法用于开展成膜机理研究、物性起源(特别是超导电性)研究以及用于发展新型薄膜材料如多层功能膜、无限层结构薄膜和超晶格等,就笔者所知,这里作一个重点简介。

#### 3.1 成膜动态机理的研究

高质量外延薄膜的重要表征是它的单相性、表面平滑性和界面完整性。这“三性”在很大程度上决定了外延薄膜的结构,也影响薄膜性能。这“三性”与复杂的成膜动态过程密切相关。L-MBE 技术采用多种分析手段原位监测

薄膜的生长过程,精确控制薄膜以原子层尺度外延,所以十分有利于对成膜动态机理进行研究。例如在生长过程中原位实时监控和分析 RHEED 衍射图案和强度的周期振荡及其随时间的变化,就可以获得若干信息。文献[5,7]证实,RHEED 条纹图案的清晰和尖锐程度反应了膜层表面的平滑性,条纹越清晰、尖锐,则膜的表面越平滑。我们知道,外延过程中薄膜的表面平滑性对薄膜质量和性能以及对能否实现原子层或原胞层淀积,能否制备出超薄薄膜和超晶格都是至关重要的。影响外延膜表面平滑性的因素很多,例如基片温度、工作气压、淀积速率和基片表面平整度等。M. Y. Chern 等人<sup>[7]</sup>专门研究了在 SrTiO<sub>3</sub> 基片上生长一层 SrTiO<sub>3</sub> 缓冲层以改善基片表面形貌的问题。他们采用 RHEED 实时监控,当沉积到 10 层以上 SrTiO<sub>3</sub> 原胞层(50—100 Å)时,观察到了清

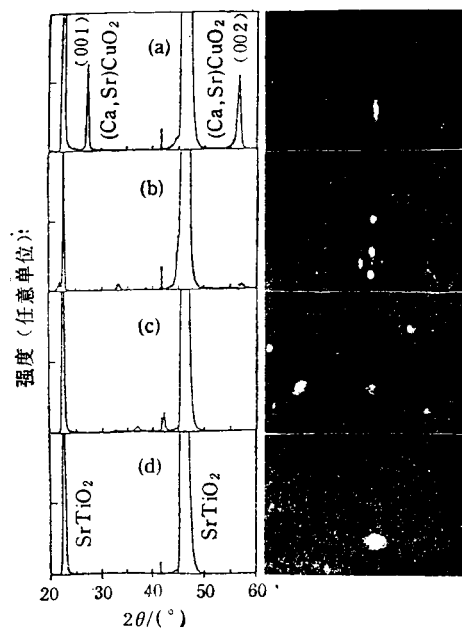


图2 采用 L-MBE 法外延薄膜的 XRD 和 RHEED 花样<sup>[7]</sup>

(a)  $T_s = 570^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}_2} = 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ ; (b)  $T_s = 690^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}_2} = 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ ; (c)  $T_s = 570^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}_2} = 3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ; (d)  $T_s = 450^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}_2} = 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$

晰的 RHEED 条状衍射花样;而沉积前的 SrTiO<sub>3</sub> 基片则观察不到。说明 SrTiO<sub>3</sub> 缓冲层

的确可以明显改善基片的表面平整度。Li 等人<sup>[8]</sup>采用 L-MBE 技术对  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  薄膜进行了原胞层尺度的外延生长机理和性质研究。图 2 是在不同外延生长参数的情况下薄膜外延过程中的 RHEED 衍射花样及相应的 X 射线衍射图。两者结合就可以分析得出基片温度和  $\text{NO}_2$  气压对膜结构和质量的影响。在图 2(a) 条件下,得到了单相的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  外延薄膜。清晰的和锐度很好的 RHEED 条纹图样,表明外延膜表面非常平滑,并且他们也实时观测到 RHEED 强度随时间的周期性振荡,表明  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  膜的确是以原胞层一层层生长的。而图 (d) 的条件则只能得到无定形膜。在膜层生长过程中 HREED 强度振荡的振幅会逐渐减小甚至会消失,这说明随着淀积膜厚的增加,表面粗糙度也增加。但如果让激光中断几十秒后再恢复淀积,就又观察到 RHEED 强度振荡。此结果揭示了成膜期间的晶格再造过程,即经过成核和表面扩散,膜层有一个从粗糙到平坦转变的生长过程。如果再结合成膜过程中对激光羽辉物质的实时光谱、质谱分析、物质粒子飞行速度及动能分布等;将会更加深入地了解成膜的动态机理,搞清许多物理实质问题。

### 3.2 探索高温超导电性

至今,人们已相继发现并成功地制备出 La-Ba-Cu-O, Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O, Hg-Ba-Ca-Cu-O 以及  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  无限层结构等高温超导材料。大量的实验证明,这些高  $T_c$  铜氧化物材料的共同特征是在其原子排列中存在着原子尺度的层状结构,层与层之间会发生耦合。这种新类型氧化物的高温超导电性和很强的各向异性来源于其结构的准二维性。例如它们都具有 Cu-O 面,载流子在 Cu-O 面流动,且超导转变温度随 Cu-O 面数目的增加而增加。虽然目前已对其超导机理的研究作了大量工作,但是由于样品质量和尺寸的限制(比如不易获得足够尺寸的单相样品),使很多实验不能重复不能作出肯定的结论。因此制备这种高  $T_c$  铜氧化物的高质量外延膜,特别是对其进行原子层、原胞层尺度的生

长机理和动态过程的系统研究,必然对于揭示高温超导电性和多层结构的超导器件应用发展都甚为重要。

T. Frey 等人<sup>[9]</sup>用 L-MBE 技术在  $\text{SrTiO}_3$  基片上以原胞层的精度制备了  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  多层膜。他们发现,当  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  层之间只夹有一单原胞层的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  时,其零电阻转变温度  $T_c$  为 35K,而随着  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  原胞层数的增加,  $T_c$  也增加。当  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  达 8 个原胞层时,  $T_c$  达 86K。他们还独立地改变一些沉积参数如氧压、基片温度和氧活性,并找出这些参数与实时 RHEED 振荡强度与减幅的依从关系,所得结果则与膜层的原胞结构、表面形貌和超导转变的电阻特性相关联。发现对于这类超薄的原子尺度的外延,基片温度存在一个很窄的合适“窗口”(730℃ <  $T_{\text{sub}} < 750^\circ\text{C}$ ),而且原子层尺度上的层间扩散看来是决定  $T_c$  数值的重要因素。

H. Tabata 等人<sup>[10]</sup>用 L-MBE 研究了  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$  薄膜中离子位置的取代效应;他们将 +1 价离子(如 Li, Na, K), +2 价离子(如 Mg, Ba), 和 +3 价离子(如 Y, Nd, La)选择性地取代薄膜中的 Ca 和 Sr。发现超导性能与离子半径和价态有关。取代离子的半径越大,  $T_c$  就越高;插在 Ca 位置上的离子越大,晶格的  $c$  轴也越长。显然,用 L-MBE 技术可以改变两个  $\text{CuO}_2$  层平面之间的距离,而这个距离对  $T_c$  的大小也有强热影响。这正好可以解释  $T_c$  与晶格参数  $c$  之间的关系。这个研究实例也足可说明 L-MBE 是揭示高温超导电性的最有力的方法之一。

### 3.3 人工设计新型膜和超晶格

目前为止,短短几年中已用 L-MBE 方法生长出了若干氧化物超薄薄膜,如  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[11]</sup>,  $\text{SrVO}_3$ <sup>[12]</sup>,  $\text{CeO}_2$ <sup>[13]</sup>; 多层膜如  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ <sup>[9]</sup>; 及超晶格如  $[\text{SrCuO}_2/\text{BaCuO}_2] \times 10$ <sup>[14]</sup>,  $[\text{PBCO}(2\text{uc})/\text{YBCO}(2\text{uc})] \times 10$ <sup>[9]</sup> 等。这些成功的例子证实,利用 L-MBE 技术不但可以制备出多种材料的超薄薄膜,而且的确为开发新膜系和人工剪裁超晶格提供了

先进可靠的方法。

最近在超导物性研究和新结构探索中十分引人瞩目的无限层结构铜氧化合物  $AmB_2Ca_{n-1}Cu_nO_2$ , 由于利用先进的 L-MBE 方法而取得了不少有意义的结果。文献 [8,15] 报道了以  $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$  无限层与  $Bi_2O_2$  或  $Sr_2O_2$  这类中断层相结合, 剪裁成功了新的超导薄膜和超晶格。Li 等<sup>[9]</sup>发现,  $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$  薄膜的晶格常数和电导率随着 Sr/Ca 比例的增大而系统地增大。对  $Ca_{0.2}Sr_{0.8}CuO_2$  薄膜, 在 180K 附近电阻开始下降, 且磁性出现反常, 其超导临界转变温度  $T_c$  可达 120K。Kawai 等<sup>[15]</sup>将  $n$  层高  $T_c$  超导体的母体  $Ca(Sr)CuO_2$  沉积到基片上, 但周期性地在其间插入一层  $Bi_2Sr_2CuO_6$ 。由于有了先进的 L-MBE 技术, 他们已成功地合成出  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}(n=1-5)$ , 而且可以精确控制  $n$  的数目直到形成  $n=6,7,8$  的一系列新的无限层超导氧化物超晶格。

#### 4 结语

L-MBE 方法实质上是在分子束外延条件下的激光蒸镀。由于配备有高能电子衍射仪, 四极质谱仪、光谱仪等原位实时监控仪器而实现了原子层或原胞层尺度的高质量外延生长控制。短短几年内, L-MBE 方法已在成膜动力学过程研究、物性探索、人工设计新膜系、超晶格以及发展薄膜器件等诸多方面崭露头角。尽管目前很多成功的例子大多集中于各类氧化物薄膜, 但 L-MBE 方法本身具有和 PLD 同样的普适性, 几乎适合于各类材料包括有机高分子薄膜的外延生长, 因而是一种极富有发展潜力方法。利用 L-MBE 方法发展探索新膜系、新结构, 特别是人工合成超晶格, 必将产生

许多物理内涵丰富的新现象、新效应, 包括光、声、电、磁、超导和生物等诸多方面, 甚至学科间的交叉, 从而开拓新的重要前沿领域并带动高科技的发展。

中国科学院物理研究所在多年来发展传统 MBE 研究半导体超晶格和 PLD 技术制备高  $T_c$  超导薄膜的基础上, 在国内率先提出发展 L-MBE, 并得到了国家超导中心、国家自然科学基金委员会、和中国科学院的支持。目前他们已基本完成了 L-MBE 系统的设计和加工, 即将投入运转, 并将为我国的薄膜科学作出应有的贡献。

#### 参 考 文 献

- [1] J. T. Cheung et. al., In Proceedings of Infrared information symposia, Detector Special Group, Boulder, CO, 1983.
- [2] J. T. Cheung et. al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986), 2086.
- [3] J. T. Cheung et. al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5** (1987), 705.
- [4] M. Kanai et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989), 1802.
- [5] M. Kanai et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991), 771.
- [6] T. Frey et. al., *Phys. Rev. B*, **49**(1994), 3483
- [7] M. Y. Chern et. al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11** (1993), 637.
- [8] Xiaomin Li et. al., *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **31** (1992), L217.
- [9] T. Frey et. al., *MRS Symposia Proceedings*, **275** (1992), 61.
- [10] H. Tabata et. al., *Thin Solid Films*, **225**(1993), 275.
- [11] H. Koinuma et. al., *Solid State Commun.*, **80** (1991), 9.
- [12] H. Nagata et. al., *Thin Solid Films*, **208**(1992), 264.
- [13] H. Koinuma et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 2027.
- [14] M. Yoshimoto et. al., *Physica C*, **185-189**(1991), 2085.
- [15] T. Kawai et. al., *Nature*, **349** (1991), 200.