

薄膜层状外延生长的光学原位实时监测方法*

陈凡 赵彤 吕惠宾 陈正豪 杨国桢

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 综述了几种用于监控薄膜外延生长的光学原位实时监测方法的进展. 其中光反射差法/光反射各向异性谱(RDS/RAS)和p偏振反射谱(PRS)、表面光吸收(SPA)、椭偏仪(SE)等,在外延过程中已观测到了薄膜层状外延周期振荡.

关键词 薄膜,层状外延生长,光学原位实时监测

IN-SITU REAL TIME OPTICAL MONITORING OF THIN FILM LAYER-BY-LAYER EPITAXIAL GROWTH

Chen Fan Zhao Tong Lü Huibin Chen Zhenghao Yang Guozhen

(Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Variation methods of in-situ real time optical monitoring of thin film layer-by-layer epitaxial growth are presented. Oscillations have been observed by reflectance difference spectroscopy/reflectance anisotropy spectroscopy p-polarized reflectance spectroscopy, surface photon absorption and ellipsometry during the epitaxial growth.

Key words thin film, layer-by-layer epitaxial growth, in-situ real time optical monitoring

随着薄膜科学和制膜技术的发展,人们希望能获得薄膜生长过程的实时信息,例如新层怎样开始,然后长到半层,再到一层完全覆盖,下一层继续,这样就可以实时控制成膜条件以制备更理想的薄膜,进一步还可以研究成膜机理.制备原子级光滑表面、精确厚度的薄膜及超晶格则希望获得层状外延过程的信息.目前用于原位实时监控薄膜层状外延的主要设备是反射式高能电子衍射仪(RHEED).RHEED的衍射条纹直接反映了薄膜的结晶性和表面形貌,RHEED的强度振荡不仅反映了薄膜的外延是否是良好的二维层状生长,而且精确给出外延生长的原胞层数.但是RHEED对测量环境要求很高,一般需要工作在高真空状态,且易受到电磁干扰影响,这就在很大程度上限制了

RHEED的使用.目前,RHEED主要用在分子束外延(MBE)等超高真空设备上.

近年来,光学原位实时监测方法(以下简称“光学方法”)有了很大的发展,表面灵敏度不断提高,好几种方法达到了表面0.01单层的灵敏度.光学方法相对RHEED有以下几个优点:(1)对真空度没有要求,适用于各种气压条件;(2)抗电磁干扰性能强;(3)非接触无损测量.光反射差谱(RDS)(又称光反射各向异性谱,RAS)^[1-5]、p偏振反射谱(PRS)^[6-8]、表面光吸收(SPA)^[9-11]、椭偏仪(SE)^[12,13]是光学原位实时监测薄膜外延生长的几种有代表性的方法.光学方法可望发展成一类新的应用广泛、灵

* 1998-10-23收到初稿,1999-03-12修回

敏度高的原位实时监测方法,不仅可以用在通常的制膜设备上,还可以用于其他如表面热退火、透明液体环境下表面反应等过程的监控。

1 光反射差谱(RDS)

所谓光学各向异性就是指当入射光入射到薄膜表面,不同偏振方向的光分量的反射率不同;各向同性指任何偏振方向反射率都是相同的。对于立方晶系的材料,尽管其体材料是各向同性的,但在薄膜外延过程中,表面和界面的低维对称性^[1]会产生表面光学各向异性。如表面岛边界的 Ga - Ga, Al - Al 或类似的二聚物链的沿 $[110]$ 和 $[\bar{1}10]$ 的排列。RDS^[1-5]利用光的不同偏振分量反射比之差,消去体相产生的各向同性信号,仅测量薄膜表面光学各向异性产生的信号,获得了非常高的表面灵敏度。

RDS 方法探测薄膜外延生长的装置如图 1 所示,光源发出的光经起偏器 P 得到线偏振光,近垂直入射到样品表面,反射光经光弹调制器 PEM 后进入分析器 A,出射光由光电探测器接收。s 和 p 分量分别沿样品表面的 $[110]$ 和 $[\bar{1}10]$ 方向,测量的光强正比于 s 和 p 分量的反射差^[1]

$$\text{Re} \left(\frac{r_s}{r_p} \right) = \text{Re} \left[\frac{2(r_s - r_p)}{(r_s + r_p)} \right],$$

其中 $r_s = r_{110}$, $r_p = r_{\bar{1}10}$ 分别是沿 $[110]$ 和 $[\bar{1}10]$ 方向的复数反射比,对于各向同性信号, $r_p = r_s$, 测量信号为 0; 对于表面具有各向异性时, $r_p \neq r_s$, 则 RDS 信号不为零。来自体材料的各向同性信号贡献为 0, 所以 RDS 方法具有非常高的表面灵敏度。图 2 是 Harbison 等^[2]在 MBE 外延生长 AlAs 时获得了和 RHEED 对应的 RDS 周期振荡曲线。入射光子能量为 3.44eV, 图中 R 是反射强度, RD 是反射差强度。

RHEED 振荡存在一个温度上限和下限, 薄膜生长温度高于温度上限时, 薄膜由二维层状外延转为 step-flow 生长, 而低于下限温度则转为三维岛状生长。Richter^[3]发现, RDS 振荡和 RHEED 振荡一样存在温度上限和下限, 它的温度上限和 RHEED 是一致的, 但是 RDS

28 卷 (1999 年) 8 期

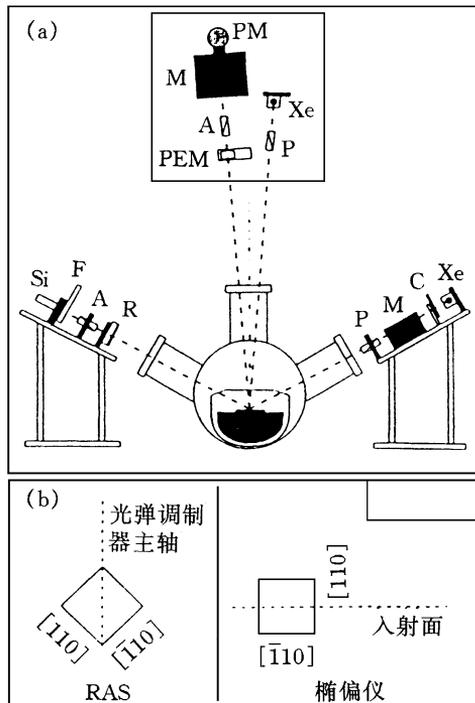


图 1 RDS 方法及 SE 探测薄膜外延生长的装置
(a) 实验装置图; (b) 光束与薄膜晶向的相对方向 (俯视图)
(PM: 光电倍增管, M: 单色仪, A: 分析器, PEM: 光弹调制器, P: 起偏器, Xe: Xe 光灯, C: 斩波器, R: 位相延迟器, F: 带通滤波, Si: 紫外硅二极管)

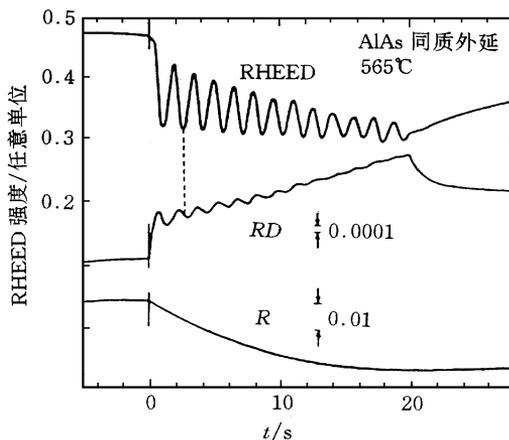


图 2 RDS 的连续单层周期振荡曲线

的温度下限比 RHEED 的温度下限要低, 说明当薄膜生长由二维转向三维时, 表面各向异性仍然保持一定水平。RDS 振荡消失的上下限温度在 MBE、金属氧化物脉冲气相外延 (MOVPE) 和化学束外延 (CBE) 不同制膜方式中也是不同的, MOVPE 中振荡消失的下限就

比在 MBE 中低. Ploska 等^[4]发现峰谷对应的表面状态不同, MBE 中满层对应于 RDS 曲线的峰,而在 MOVPE 中满层却对应于谷.

RDS 的大部分实验结果来自于 GaAs 等 III-V 族半导体材料. Zhang^[5]等人报道了 Si 和 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 外延中 RHEED 的振荡频率是 RDS 振荡频率的两倍,这是表面 Si-Si 二聚物沿两个方向的占优覆盖率引起各向异性变化造成的.

目前, RDS 方法还主要使用其光谱测量用于表面的化学态、化学比监测等, RDS 光谱曲线的谱峰位置与表面结构对应. 用 RDS 来监控薄膜外延过程有了重大进展,需要进一步解决的问题是振荡幅度、振荡相位和表面形貌、表面态等的关系.

2 p 偏振反射谱 (PRS)

用 PRS^[6-8] 监测薄膜外延生长的基本原理是: p 偏振的线偏振光以样品的布儒斯特角或近布儒斯特角入射, 测量反射率

$$R_p = r_p^* r_p,$$

其中 r_p 是 p 偏振光的复数反射比, r_p^* 是 r_p 取复共轭. 入射光选择在材料的透明波段或弱吸收波段, 因为近布儒斯特角入射, 所以基片和体相的反射光信号很小, 信号主要来自于表面, 因此可以获得很高的表面灵敏度.

Bachmann 等^[6]用 MOVPE 在 Si 上生长 GaP 时得到了 PRS 周期振荡曲线(图 3), 每个周期生长的膜厚约为 3 \AA . Dietz^[7]在 Si 上外延 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 和 GaP 时同时测量了 PRS 和 RDS 信号, 二者得到了周期对应的振荡曲线. Dietz^[7]用了一个四层模型(基片、膜、表面反应层、周围环境)来解释 PRS 的振荡: 薄膜生长过程中, 表面反应层周期性地产生和消失, 导致了 PRS 振荡信号. 在第一种束源开放的时候, 束源分子在薄膜表面吸附, 逐渐覆盖整个膜面——表面反应层逐渐产生, PRS 信号逐渐增大; 第二种束源开放的时候, 和表面的第一种束源分子发生反应并成膜, 这时表面反应层逐渐消

失, PRS 信号逐渐减小, 完成一个周期. 这样, PRS 获得的振荡周期与束源周期是有关的.

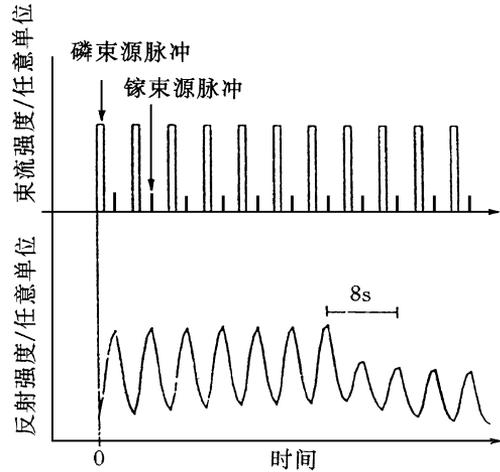


图3 PRS 方法在脉冲化学束外延(PCBE)中测量到的振荡曲线

PRS 信号的来源^[7]主要有: (1) 温度变化引起的基片的介电函数变化; (2) 表面的粗糙度变化; (3) 表面化学反应; (4) 表面生长一层与基片不同介电函数的膜. Bachmann^[8]认为 PRS 振荡代表了表面一种良好二维成核周期性生长.

目前报道的有关 PRS 的测量工作主要是在 PCBE 中进行的, 用于膜厚的监控. 尽管观测到了很好的振荡信号, 但仍需进一步证明振荡的每一个周期是否严格对应一个单原胞层, 以及 PRS 振荡与膜表面形貌等的关系. 从现已得到的结果看, PRS 也是一种很有希望的光学原位实时监测方法.

3 表面光吸收 (SPA)

用 SPA^[9-11] 监测薄膜外延生长的原理是用一束 p 偏振光斜入射到膜面上, 测量薄膜外延生长过程中引起光吸收的变化.

Kobayashi 等^[10]在 MEE (migration - enhanced epitaxy) 生长 GaAs 时, 用一束 p 偏振光以 70° 的入射角入射, 测量 Ga 和 As 的反射率之差

$$R/R_{As} = (R_{Ga} - R_{As})/R_{As},$$

其中 R_{Ga} , R_{As} 分别是表面 Ga 和 As 的反射率,

得到了与同时测量的 RHEED 振荡曲线对应的曲线(图 4). 与 RDS 不同的是这里的电场分量 E 垂直于基片表面, 在 RDS 中, 电场分量是平行于基片表面的. Ga 和 As 对 p 偏振光的吸收不同, 即反射率不同, 生长过程中膜表面被 Ga 和 As 交替覆盖, 造成了反射光强度差的周期振荡. Hingerl 等^[11]的理论计算表明 SPA 测量的信号主要也是来自表面各向异性.

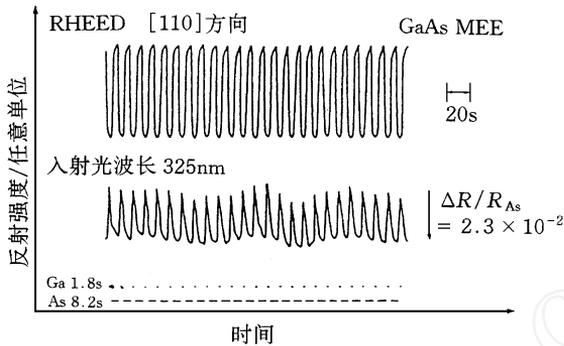


图 4 SPA 振荡曲线与 RHEED 周期振荡曲线

4 椭偏仪 (SE)

椭偏仪 (SE) 出现已有很长的历史, 一般都是在非原位条件下用它测量光的偏振态来间接测量薄膜厚度 d 、薄膜复介电函数, 椭偏测厚仪至今仍广泛使用.

椭偏仪原位监控薄膜外延生长的装置示意图如图 1(a). Xe 光源经单色仪 M 和起偏器 P 得到线偏振光, 斜入射到薄膜表面, 反射光经延迟器 R 和旋转分析器 A, 到达 Si 探测器.

图 5 是 Zettler 等^[12]在 MOVPE 方法外延 GaAs(001) 时用 SE 测量到的薄膜表面的复数介电函数的实部 ϵ_1 随时间变化的单层周期振荡的曲线 $\epsilon_1 - t$. 实验入射光子能量选择为表面 As 二聚物的谐振能量, 这样光子与表面的相互作用较强, 因此可得到较高的灵敏度. Zettler 认为表面结构、形貌的周期性变化, 引起介电函数的周期变化, 使 ϵ_1 随时间振荡. 在实验中, 他们同时用光反射差法 (RDS) 进行了测量, 得到的振荡信号在图中也标示出来了, 可以看出这两者的周期是一致的.

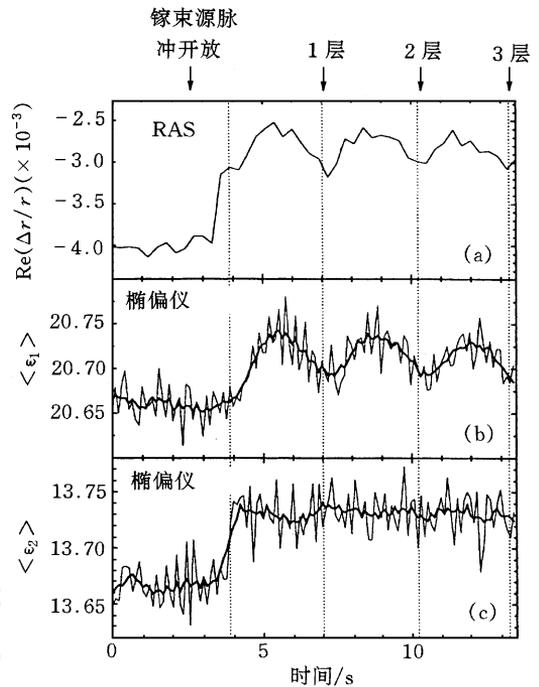


图 5 椭偏仪 SE 测量到的单层周期振荡及同步测量的 RDS 周期振荡曲线

SE 使用特殊能量光子入射间接测量表面介电函数, 观测到了原胞层的外延生长的周期振荡. 目前, 椭偏仪主要用在薄膜厚度和介电函数的实时原位监测上, 可以原位监测表面温度, 生长速率等. 虽然 SE 振荡只观测到一例, 但它测量的材料不限于需要表面光学各向异性, 关键问题是进一步提高灵敏度. 椭偏仪目前已经发展到相位调制椭偏仪^[13], 利用光弹调制器来提高采集速率, 采集速率比旋转分析器椭偏仪高两个数量级. 用相位调制椭偏仪可望能获得更好的监测效果.

5 斜入射光反射差法

可能是受到实验条件的限制, 到目前为止, 绝大部分有关光学原位实时探测与监控薄膜外延生长的实验工作仅限于具有表面光学各向异性的 GaAs、Si 等半导体材料的外延过程, 有关理论计算也是以各向异性出发进行分析的. 我们利用激光分子束外延方法, 首次用斜入射光反射差法, 探测了 SrTiO_3 薄膜的层状外延生

长,并且得到了与 RHEED 完全对应的振荡曲线^[14].初步的实验结果和理论计算显示这种方法也具有 0.01 单原胞层的表面灵敏度.

与一般的 RDS 方法相比,我们采用光束斜入射(RDS 采用的是近垂直入射),另外加了一组“调零”的平行平面晶体组,用来调节 s 和 p 分量的相对大小,以降低背景信号获得更大的表面灵敏度.有关实验工作正在进行之中,初步理论分析表明,这种方法不限于探测具有表面光学各向异性的膜系,有可能发展成为一种具有广泛应用的光学原位实时探测与监控方法.

6 结束语

用光学方法原位实时探测与监控薄膜外延生长具有适用气压范围宽、抗电磁干扰强等优点,虽然目前所有的光学方法都还未能达到 RHEED 的监控水平,在理论和实验方面都还有大量工作要做,但光反射差法、p 偏振反射、表面光吸收和椭偏仪,特别是新出现的斜入射光反射差法,都将可能成为与 RHEED 互补而被广泛应用于薄膜外延生长的实时探测与监控方法.

参 考 文 献

- [1] Aspnes D E, Harbison J P, Studna A A *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A, 1998, 6: 1327—1332
- [2] Harbison J P, Aspnes D E, Studna A A *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 52: 2046—2047
- [3] Richter W, Zettler J - T. Appl. Surface Science, 1996, 100/101: 465—477
- [4] Plaska K, Zettler J - T, Richter W *et al.* J. Crystal Growth, 1994, 145: 44—52
- [5] Zhang J, Lees A K, Taylor A G *et al.* J. Crystal Growth, 1996, 164: 40—46
- [6] Bachmann K J, Dietz N, Miller A E *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A, 1995, 13: 696—704
- [7] Dietz N, Rossow U, Aspnes D E *et al.* J. Crystal Growth, 1996, 164: 34—39
- [8] Bachmann K J, Dietz N. Mat. Sci. & Eng. B, 1995, 35: 472—478
- [9] Simko J P, Meguro T, Iwai S *et al.* Thin Solid Films, 1993, 225: 40—45
- [10] Kobayashi N, Horikoshi Y. Jpn. J. Appl. Phys., 1989, 28: L1880—L1882
- [11] Hingerl K, Aspnes D E, Kamiya I *et al.* Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 885—887
- [12] Zettler J - T, Wethkamp T, Zorn M *et al.* Appl. Phys. Lett., 1995, 67: 3783—3785
- [13] Acher O, Bigan E, Dreviron B. Rev. Sci. Instrum., 1989, 60: 65—77
- [14] Zhu X D, Lu H B, Yang Guo Zhen *et al.* Phys. Rev. B, 1998, 57: 2514—2519

信息服务 ·

韩长生研究员招收博士研究生

由于科研工作和培养人才需要,中国工程物理研究院流体物理研究所韩长生研究员招收工程力学专业,爆轰与冲击动力学方向的博士研究生.本专业主要研究各种强动载荷下材料的响应及断裂行为;各种条件下的爆轰与冲击波的传播以及爆炸动力学的理论和应用.欲了解详细情况和报考博士研究生者,请直接与韩长生研究员联系.

地址: 四川省成都市 523 信箱 51 分箱 邮编: 610003

电话: 0816 - 2484117(O) 0816 - 2486662(H)