

椭偏光谱法研究激光脉冲沉积 MgO 薄膜材料生长*

张曰理¹, 莫 党¹, 陈晓原²,

MAK Chee-leng², WONG Kin-hung², CHOY Chung-loong²

(1. 中山大学光电子材料国家重点实验室//物理学系, 广东 广州 510275;

2. 香港理工大学材料研究中心//应用物理系, 香港)

摘 要: 用激光脉冲沉积技术生长、制备出了一系列不同真空度、不同衬底温度和不同激光脉冲能量的 MgO 薄膜。对生长、制备出的一系列 MgO 薄膜进行了椭偏光谱测量研究, 在 300~800 nm 光谱波长范围内, 得到了不同条件下生长制备的 MgO 薄膜的光学常数谱和膜厚, 其结果显示: 真空度、衬底温度和激光脉冲能量对生长 MgO 薄膜的折射率、膜厚均有影响, 高真空、高衬底温度和适中的激光脉冲能量有利于生长制备高折射率、高密度和高质量的 MgO 薄膜。

关键词: MgO 薄膜; 脉冲沉积法; 椭偏光谱; 光学常数

中图分类号: O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 02-0018-05

近些年来, 半导体、铁电薄膜集成器件发展迅速, 受到了人们的广泛注意和研究。要制备出高质量的铁电薄膜集成器件, 就必须在半导体 (如 Si 或 GaAs) 衬底上制备出高质量的铁电薄膜; 但是, 由于半导体和铁电薄膜性质相差很大, 往往会出现诸如: 晶格、热膨胀系数失配, 半导体、铁电薄膜相互扩散、影响等问题, 从而严重地影响了器件性能。要解决这个问题就必须在半导体和铁电薄膜之间引入缓冲层 (或阻挡层), MgO 薄膜就是一种非常重要的缓冲层材料, 所以研究在半导体 (如 Si) 上生长高质量 MgO 薄膜就成为成长、制备高质量铁电薄膜集成器件的一个非常重要的环节^[1-3]。另外, MgO 薄膜还是一种重要的介电防护材料, 它在等离子体显示器件 (PDP) 防护电极和介电材料免于离子、电子、光子和亚稳原子的轰击起着非常重要的作用^[4]。由此可见, 对 MgO 薄膜生长制备及质量检测的研究有着非常重要的意义。

本文采用激光脉冲沉积技术, 在 Si(100) 衬底上生长、制备出了一系列不同真空度、不同衬底温度和不同激光脉冲能量的 MgO 薄膜, 用椭偏光谱对生长、制备出的一系列 MgO 薄膜进行了检测和分析研究, 得到了不同条件下生长制备的 MgO 薄膜的光学常数谱和膜厚, 其结果显示: 真空度、衬底温度和激光脉冲能量对 MgO 薄膜折射率、膜厚均有影响。随着真空度的提高, MgO 薄膜的折射率增

加, 生长速率增快, 且生长膜厚 h 与真空度 p 的对数成线性关系, 这说明 MgO 薄膜适于高真空生长; 随着衬底温度的提高, MgO 薄膜的折射率增加, 说明 MgO 薄膜的致密度增高, MgO 薄膜适于高衬底温度生长; 随着激光脉冲能量的提高, 生长速率增快, 其生长速率与激光脉冲能量成线性关系, 且有一最佳的激光脉冲能量使 MgO 薄膜折射率处于最高, 所以, 在 MgO 薄膜生长过程中, 我们应选适中的激光脉冲能量, 而激光脉冲能量太高或太低都不利于 MgO 薄膜的生长。

1 样品制备

激光脉冲沉积光源采用 KrF 准分子脉冲激光 (Lambda Physik COMPex205), 其波长为 248 nm, 脉冲宽度为 20 ns, 激光脉冲重复频率为 5 Hz。实验中, 我们将 KrF 准分子脉冲激光聚焦在一个旋转的高温烧结 MgO 陶瓷靶上; 并分别选取不同的生长、制备条件, 如: 不同真空度、不同衬底温度和不同激光能量, 在 Si(100) 衬底上生长、制备出了一系列 MgO 薄膜。

2 椭偏光谱实验

椭圆光谱测量是测定光与样品相互作用后偏振状态变化的一种非破坏性的光谱技术, 它既能获得膜厚, 又能同时获得折射率和消光系数随波长的变

* 收稿日期: 2002-08-15

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (021771); 教育部出国留学回国启动基金资助项目

作者简介: 张曰理 (1964 年生), 男, 博士, 副教授; E-mail: stszyl@zsu.edu.cn

化, 而无须利用 Kramers-Kronig 色散积分^[5]从其中之一去求另一个。

椭偏测量的基本式是^[6,7]:

$$r_p/r_s = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (1)$$

其中, r_p (r_s) 是偏振光在与入射面水平 (垂直) 方向的非涅耳反射系数, Ψ 和 Δ 称为椭偏参数, 均以角度量度 ($0 < \Psi < \pi/2$, $0 < \Delta < 2\pi$)。

实验采用法国生产的 UVISSEL/460 型相调制椭偏谱仪^[8], 图 1 给出了椭偏谱仪原理示意图。由光源发出的光经起偏器和光弹调制器后入射到样品, 再经样品反射后, 通过检偏器和单色仪后进入光电倍增管 (PMT), 我们通过探测光强变化关系可以得到椭偏参数 Ψ 和 Δ 值。

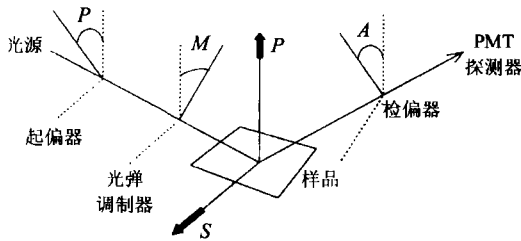


图 1 椭偏谱原理示意图

Fig.1 Experimental setup of spectroscopic ellipsometry

$$I(t) = I[I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)] \quad (2)$$

其中, $\delta(t)$ 是由于在光弹调制器上加一定周期振荡频率电场后所引起的透射光束的周期相移, I 是常数, 而

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 - \cos 2\Psi \cos 2A + \\ &\cos 2(P - M) \cos 2M(\cos 2A - \cos 2\Psi) + \\ &\sin 2A \cos \Delta \cos 2(P - M) \sin 2\Psi \sin 2M \\ I_s &= \sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta \\ I_c &= \sin 2(P - M) \sin 2M(\cos 2\Psi - \cos 2A) + \\ &\sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \sin \Delta \end{aligned} \quad (3)$$

只要选择适当的 A , M 和 P 的角度就可得到一个椭偏参数角与 I_0 , I_s , I_c 的简单关系。整个实验中取两种情况:

$$\begin{aligned} P - M &= 45^\circ, \quad A = 45^\circ, \\ M &= 0^\circ (\text{II}) \text{ or } M = 45^\circ (\text{III}) \end{aligned}$$

从而得到

$$\begin{aligned} I_0 &= 0 \\ I_s &= \sin 2\Psi \sin \Delta (\text{II 或 III}) \\ I_c &= \sin 2\Psi \cos \Delta (\text{II}) \\ I_c &= \cos 2\Psi (\text{III}) \end{aligned} \quad (4)$$

可以分别测量 II 和 III 两种情况, 并可由上述两种情况下的光强表达式准确地计算出椭偏参数 Ψ 和 Δ 或 $\tan \Psi$ 和 $\cos \Delta$ 值。

实验中, 固定入射角为 70° , 在光谱波段范围为 $300 \sim 800 \text{ nm}$, 以 2 nm 为波长间隔, 测量得到了一系列在不同生长条件下生长、制备出的 MgO 薄膜的椭偏谱参数 Ψ 和 Δ 或 $\tan \Psi$ 和 $\cos \Delta$ 值。

3 分析和讨论

采用椭偏光谱数据反演法来计算 MgO 薄膜的光学常数和厚度^[9,10]。数据反演计算的目标函数定义为椭偏谱参数测量值 $[\Psi^{\text{exp}}(\lambda_i, \theta), \Delta^{\text{exp}}(\lambda_i, \theta)]$ 和计算值 $[\Psi^{\text{cal}}(\lambda_i, \theta), \Delta^{\text{cal}}(\lambda_i, \theta)]$ 的均方差, 即:

$$\begin{aligned} \chi^2 &= \frac{1}{2N - P + 1} \cdot \\ &\sum_{i=1}^N \{ [\Psi^{\text{exp}}(\lambda_i, \theta) - \Psi^{\text{cal}}(\lambda_i, \theta)]^2 + \\ &[\Delta^{\text{exp}}(\lambda_i, \theta) - \Delta^{\text{cal}}(\lambda_i, \theta)]^2 \} \end{aligned} \quad (5)$$

其中, 求和是对所有测量的波长 λ_i 来求和, 而 P 为未知材料参数的个数。而椭偏光谱数据反演计算即是找出具有最小目标函数的结构情况。在椭偏光谱数据反演计算中, 经过大量的计算研究, 我们发现 MgO 薄膜在波谱范围 $300 \sim 800 \text{ nm}$ 内, 其色散规律与体单晶的一样, 符合透明 Sellmeier 色散公式, 这说明 MgO 薄膜在波谱范围 $300 \sim 800 \text{ nm}$ 内是透明的, 也说明 MgO 薄膜有很好的透过率。透明 Sellmeier 色散公式为:

$$n^2 = 1 + \frac{S_0 \times \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0/\lambda)^2} \quad (6)$$

其中, S_0 为振子强度, λ 为波长, λ_0 为平均振子位置, $E_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$ 为平均振子能量。

运用 Sellmeier 色散公式, 通过椭偏光谱数据反演计算, 我们得到了在不同生长、制备条件下的 MgO 薄膜的折射率谱和膜层厚度参数。

3.1 真空度对 MgO 薄膜的影响

在激光脉冲能量为 380 mJ , 脉冲重复频率 5 Hz , 衬底温度 650°C , 生长时间 30 min 以及靶到衬底的距离和衬底的位置都固定不变的条件下, 我们通过只改变薄膜生长室的真空度, 生长出了一系列真空度分别为 $p = 1.33 \times 10^{-4}, 1.33 \times 10^{-3}, 1.33 \times 10^{-2}, 1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 的 MgO 薄膜样品。分别对生长出的 MgO 薄膜样品进行了椭偏光谱测量研究, 图 2 给出了不同真空条件下 MgO 薄膜的椭偏光谱参数的实验测量值 (点) 和理论值 (线), 由图 2 可以看出 MgO 薄膜的椭偏光谱参数的实验测量值 (点) 和理论值 (线) 符合的很好。通过椭偏光谱解谱分析得到了 MgO 薄膜光学常数谱和膜厚。

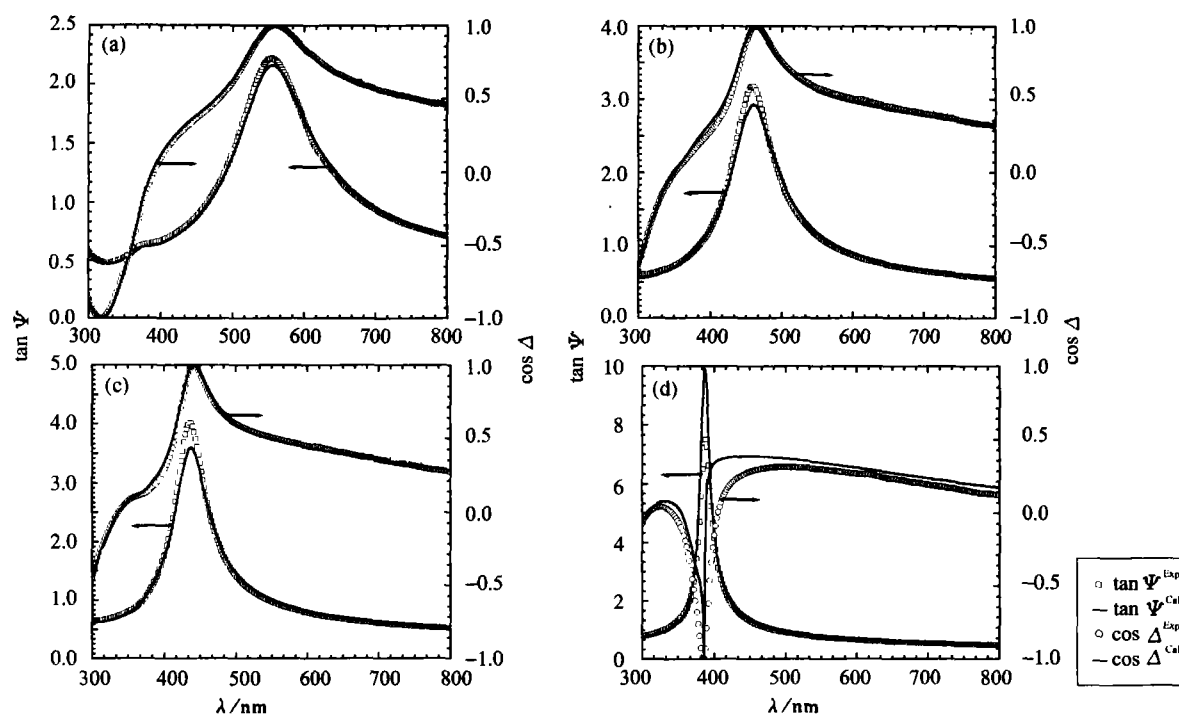


图 2 不同真空条件下 MgO 薄膜的椭圆偏光光谱参数的实验测量值(点)和理论值(线)

Fig.2 Experimental (dot) and calculated (solid line) ellipsometric parameters ($\tan \Psi$ and $\cos \Delta$) of MgO thin films for incidence angle equal to 70° in different pressure

(a) $p = 1.33 \times 10^{-4}$ Pa; (b) $p = 1.33 \times 10^{-3}$ Pa; (c) $p = 1.33 \times 10^{-2}$ Pa; (d) $p = 1.33 \times 10^{-1}$ Pa

图 3 分别给出了不同真空条件下 MgO 薄膜的折射率谱和膜厚随真空度的变化关系, 为了比较我们也同时给出 MgO 单晶的折射率谱。由图 3 (a) 可以看出: 随着真空度的提高, MgO 薄膜的折射率增加, 在高真空中生长的 MgO 薄膜的折射率与 MgO 体单晶的折射率相近, 这说明 MgO 薄膜适于高真空生长; 而在真空度为 1.33×10^{-1} Pa 时, MgO 薄膜的折射率变化较大, 说明 MgO 薄膜生长不应在低于 1.33×10^{-1} Pa 的低真空生长; 由图 3 (b) 可以看出: 随着真空度的提高, 生长速率加快, 且生长膜厚 h 与真空度 p 对数成线性关系, 其关系为: $h = -9.08 \times \lg p + 18.80(\text{nm})$ 。

3.2 衬底温度对 MgO 薄膜的影响

在激光脉冲能量分别为 210 mJ 和 480 mJ, 脉冲重复频率 5 Hz, 真空度为 1.33×10^{-4} Pa, 生长时间 30 min 以及靶到衬底的距离和衬底的位置都固定不变, 而只改变衬底温度的情况下, 我们生长、制备出了一系列衬底温度分别为 300, 500, 700 °C 的 MgO 薄膜样品。我们对生长出的 MgO 薄膜样品进行了椭圆偏光光谱测量研究, 并通过椭圆偏光光谱解谱分析得到了 MgO 薄膜光学常数谱和膜厚。图 4 给出了两组(激光脉冲能量分别为 210 mJ, 480 mJ)不同衬底温度下生长制备的 MgO 薄膜的折射率谱。

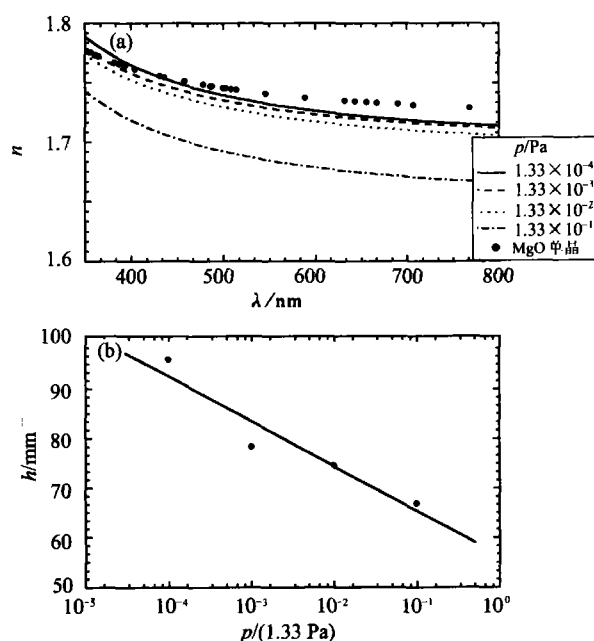


图 3 不同真空条件下 MgO 薄膜的光学常数谱和膜厚

Fig.3 The optical constant spectra and thickness of MgO films at difference pressure

由图 4 可以看出: 随着衬底温度的提高, MgO 薄膜的折射率增加, 这说明提高衬底温度有利 MgO 薄膜的生长。

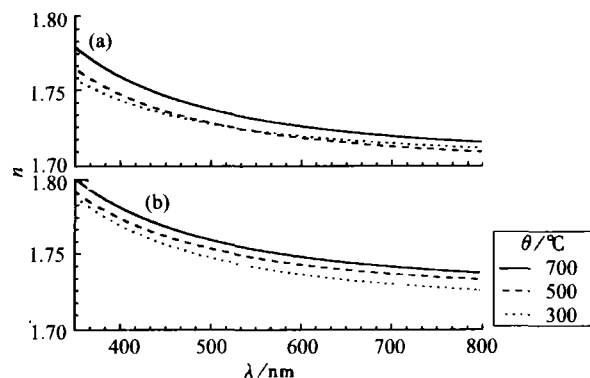


图4 不同衬底温度条件下 MgO 薄膜的光学常数谱

Fig.4 The optical constant spectra of MgO

films at difference temperature

(a) 210 mJ; (b) 480 mJ

3.3 激光脉冲能量对 MgO 薄膜的影响

在脉冲重复频率 5 Hz, 真空度为 1.33×10^{-4} Pa, 生长时间 30 min 以及靶到衬底的距离和衬底的位置都固定不变, 而只改变激光脉冲能量的情况下, 我们生长制备出了一系列激光脉冲能量分别为 480, 340, 210 mJ 的 MgO 薄膜样品。我们对生长出的 MgO 薄膜样品进行了椭圆光谱测量研究, 并通过椭圆光谱解谱分析得到了 MgO 薄膜光学常数谱和膜厚。图 5 (a) 和 (b) 分别给出了不同激光脉冲能量下 MgO 薄膜的折射率谱和生长速率。由图 5 可以看出: MgO 薄膜的生长速率与激光脉冲能量成线性关系; 激光脉冲能量为 340 mJ 时 MgO 薄膜的折射率最高, 这说明在 MgO 薄膜生长过程中, 激光脉冲能量太高或太低都不利于 MgO 薄膜的生长, 而应选适中的激光脉冲能量。其主要原因为: 激光脉冲能量太高, 薄膜生长速率太快, 生长颗粒会增大, 其表面粗糙度和内部空隙也会增加, 折射率会减少; 而激光脉冲能量太低, 则无法完全汽化靶材, 生长颗粒也会较大, 其表面粗糙度和内部空隙也会增加, 其折射率也会减少。

4 结 论

我们采用激光脉冲沉积成功地在 Si (100) 衬底上生长、制备了一系列不同条件下的 MgO 薄膜; 对生长、制备出的一系列 MgO 薄膜进行了椭圆光谱测量研究, 得到了不同条件下生长制备的 MgO 薄膜的光学常数谱和膜厚。其光学常数分析结果显示: 随着真空度、衬底温度的提高, MgO 薄膜的折射率增高, 而随着激光脉冲能量的增加, MgO 薄膜的折射率却不是单调的增加, 而是有一个最佳激光脉冲能量值; 这说明高真空、高衬底温度和适中的激光脉冲能量有利于生长制备高折射率、高密度和高质量的 MgO 薄膜。另外, 膜厚分析结果显示:

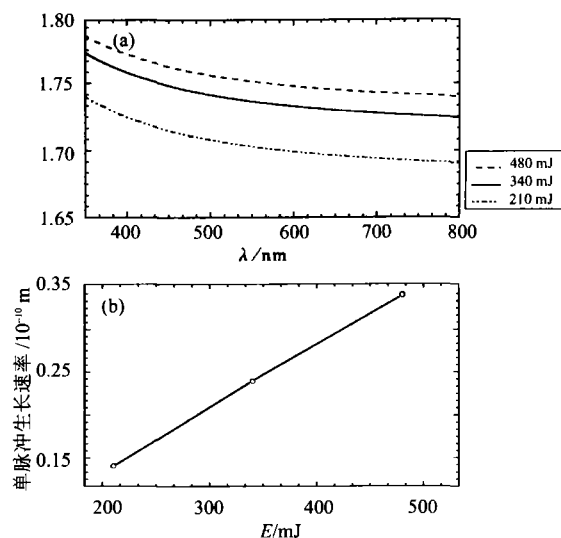


图5 不同激光脉冲能量下 MgO 薄膜的光学常数谱和生长速率

Fig.5 The optical constant spectra and growth rate of MgO films at difference energy

随着真空度、激光脉冲能量的提高, MgO 薄膜的生长速率增快, 且膜厚 h 与真空度 p 的对数以及生长速率与激光脉冲能量成线性关系。

参考文献:

- [1] KIM S, HISHITA S. Preparation and characterization of BaTiO₃ thin films on MgO-buffered Si(100) substrates by RF sputtering[J]. J Materials Research, 1997, 12(4): 1152 - 1159.
- [2] KIM T W, YOU T W. Microstructural and electrical properties of MgO thin films grown on p-GaAs (100) substrates [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(3-4): 747 - 754.
- [3] BREWER R T, ATWATER H A. Rapid biaxial texture development during nucleation of MgO thin films during ion beam-assisted deposition[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80 (18): 3388 - 3390.
- [4] RHO S J, JEONG S M, BAIK H K, et al. The structural, optical and secondary electron emission properties of MgO and Mg - O - Cs thin films prepared by ion beam assisted deposition[J]. Thin Solid Films, 1999, 355 - 356: 55 - 59.
- [5] KITTEL C. Introduction to solid state physics[M]. 6th edition. New York: Wiley, 1986: 292 - 294.
- [6] AZZAM R M A, BASHARA N M. Ellipsometry and polarized light[M]. North-Holland: Amsterdam, 1977: 186 - 190.
- [7] 莫党. 固体光学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996.
- [8] JASPERSON S N, SCHNATTERLY S E. An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization modulation technique[J]. Rev Sci Instrum, 1969, 40: 761 - 767.

- [9] MO D, LI Q J, ZHU D R, et al. Ellipsometric spectra and optical constants of PLZT thin films [J]. *Ferroelectrics*, 1999, 229(1-4): 123-130.
- [10] 阳生红, 李辉道, 张曰理, 等. $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜的椭圆偏光谱研究 [J]. *无机材料学报*, 2001, 16(2): 305-310.

Ellipsometric Spectra and Growth of MgO Thin Films by Pulsed Laser Deposition

ZHANG Yue-li¹, MO Dang¹, CHEN Xiao-yuan², MAK Chee-leng², WONG Kin-hung², CHOY Chung-loong²

(1. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies//

Department of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Materials Research Center//Department of Applied Physics,

The HongKong Polytechnic University, HongKong, China)

Abstract: MgO thin films deposited on si (100) substrate have been prepared by pulsed laser deposition (PLD) at different conditions. The ellipsometric spectra of the MgO films have been obtained in the spectral range of 300 ~ 800 nm, and their optical constants and thickness are determined from the ellipsometric spectra. The optical constants and thickness of MgO films can be affected by the growth condition, and the results show that the higher vacuum, the higher substrate's temperature and suitable laser energy is good for getting higher refractive index, higher density and good quality MgO thin films.

Key words: MgO thin film; PLD; ellipsometric spectra; optical constants

· 简 讯 ·

本刊获第二届全国期刊奖百种重点期刊奖项

为了进一步繁荣期刊出版事业,经中央宣传部同意,国家新闻出版总署最近举办了第二届全国期刊奖评选活动。经各地各部门初评,反复审核筛选,专家组评审和社会公示,中山大学学报(自然科学版)最终入围胜出,被评为第二届全国期刊奖百种重点期刊,这是中山大学学报获得的首个国家期刊奖项。

目前我国有正式期刊 9000 种,其中科技期刊近 5000 种,此次国家期刊奖评选活动从刊物的学术质量、编辑质量、社会效益、经济效益等指标综合评审,在科技期刊中评出国家期刊奖 30 种,提名奖 50 种,百种重点期刊 99 种。

中山大学学报在学校领导的指导和广大教师的支持下,坚持正确的办刊宗旨,树立品牌意识和精品意识,深化改革,努力创新,不断提高办刊水平。近几年来学报自然版的被引频次和影响因子等办刊指标一直位于高校学报的前列,连续多年处于中国科技期刊综合类的前 10 名内,继 2002 年被中国科技信息所评选为“百种中国杰出学术期刊”后,这次又获得第二届全国期刊奖百种重点期刊奖项,是学报工作再上新台阶的重要一步。

(本刊通讯员)