

SrTiO₃ 同质外延过程中的反射 高能电子衍射图案分析

魏贤华 张 鹰 李金隆 邓新武 刘兴钊 蒋树文 朱 俊 李言荣

(电子科技大学, 微电子与固体电子学院, 成都 610054)

(2004 年 4 月 7 日收到 2004 年 7 月 19 日收到修改稿)

在激光分子束外延实验中, 用 RHEED 原位监测了 SrTiO₃ 基片初始、退火以及同质外延过程中的表面形态. 通过对 RHEED 图案分析, 获取了表面面内的晶格常数振荡与衍射条纹的半高宽振荡现象, 前者是由退火重构表面与薄膜之间的界面造成的, 后者与二维岛边界的弛豫相关. 另外还观察到了等离子体对入射电子束的影响而导致的 RHEED 强度振荡行为的相位移现象.

关键词: 反射高能电子衍射, SrTiO₃, 表面晶格常数及衍射强度振荡

PACC: 6114H, 6855, 6820

1. 引 言

反射高能电子衍射(RHEED), 作为一种重要的表面分析工具, 常常被用来原位监测分子束外延中的薄膜生长过程. 其工作原理是以高能电子掠射晶体表面, 利用表面原子反射的信息来获取表面晶体结构、表面取向、表面重构和表面粗糙度等信息^[1-3]. 另外, RHEED 强度的变化能反映薄膜生长的模式, 并且在二维层状生长模式下, 可由强度振荡周期来精确控制薄膜生长的速率. 相对而言, 对于 RHEED 图案的研究较少.

在 RHEED 图案中, 可测量的物理量有衍射条纹间距^[2]和衍射强度分布^[4], 前者反映的是晶格常数和电子束入射方位, 而后者则与表面信息密切相关. 起初, 人们在 InGaAs/GaAs 的二维外延时发现了晶格常数的振荡^[5], 更多的物理参数振荡现象还存在于金属薄膜体系中^[6-9], 而这一切都被认为是二维岛弛豫的结果. 近来, 在钙钛矿型结构的 BaTiO₃, SrTiO₃(STO) 的外延中晶格常数的振荡也被观察到^[10].

本文通过激光分子束外延实验, 从 STO 基片初始、退火与镀膜过程中的 RHEED 图像中分析了表面

形态、重构、晶格常数及其衍射束的振荡行为.

2. 实 验

实验采用的镀膜设备是中科院沈阳科学仪器研制中心生产的激光分子束外延设备(LMBE), 激光器采用德国 LAMBDA PHYSIK 公司生产的脉冲宽度为 30ns 的 KrF 准分子激光器(波长 248nm). STO(001) 基片由科晶公司提供. 激光束被聚焦后经过石英窗口进入生长室以 45°角射入到 STO 单晶靶上, 靶基距为 55mm, 生长室气氛压力保持在 2×10^{-4} Pa, 激光能量密度为 2J/cm², 相应的淀积速率约为 0.004nm/pulse. 薄膜生长过程中的 RHEED 衍射图案由 CCD 摄像机观测, 并用计算机进行数据采集和图像处理. 衍射条纹的半高宽(FWHM)可由 Lorentz 拟合得到. 面内晶格常数反比于(-10)与(10)条纹之间的距离, 为了测定条纹的中心位置, 采用一种具有亚像素精确性的晶格常数测量法^[11], 其强度剖面拟合公式为

$$F(x) = a + b(x - c) + d \exp[-g^2(x - c)^2] \quad (1)$$

其中 $F(x)$ 为像素数 x 的强度分布函数, a, b, c, d 和 g 为拟合参数, c 描述了峰的位置, 其精确度小于一个像素, d 为峰的强度.

3. 结果和讨论

3.1. 基片的 RHEED 衍射图像

为了做比较,我们用 RHEED 分析了未抛光的 STO 表面.由于表面有较大的岛状突出物,其衍射图案为类似于透射电子显微镜的图案(图 1),衍射点距离反映的是 a - c 或 b - c 面.以最靠近直入电子束的衍射点为原点(000),对其余衍射点进行了标定.钙钛矿立方晶体结构 ABO_3 ,原胞中含 5 个粒子,分别位于 $A(000)$, $B(1/2, 1/2, 1/2)$, $O_1(1/2, 1/2, 0)$, $O_2(1/2, 0, 1/2)$, $O_3(0, 1/2, 1/2)$.所以一个 STO 晶胞的散射振幅为

$$F(hkl) = \begin{cases} f_1 + f_2 + 3f_3 & \text{全偶,} \\ f_1 - f_2 + 3f_3 & \text{全奇,} \\ f_1 + f_2 - f_3 & \text{两奇一偶,} \\ f_1 - f_2 - f_3 & \text{两偶一奇,} \end{cases}$$

其中 f_1 为 A 粒子贡献, f_2 为 B 粒子贡献, f_3 为 O 粒子贡献.

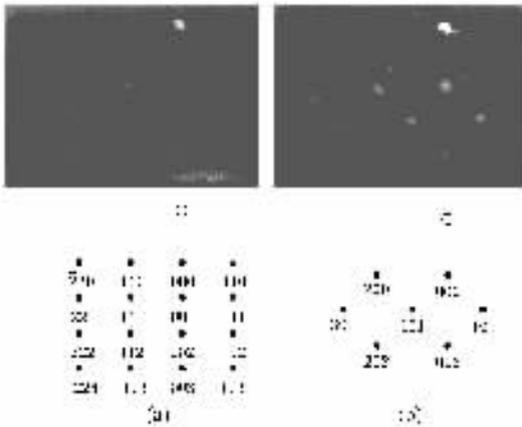


图 1 未抛光 STO 表面的衍射图案 电子束分别沿着(a) [110]; (b) [010] 方位

由此可知,STO 不存在系统消光,所有的衍射点均可出现,只是衍射点的强弱不同而已,如图 1(a) 中 [110] 方位所示.而在 [010] 方位(见图 1(b)),却并未观察到 2 偶 1 奇时的衍射点.据文献所查,这种现象没有给出清楚的解释^[12].但我们认为,这是由于 $f_1 - f_2 - f_3$ 值很小,在所使用的仪器分辨率范围之中无法精确探测.

图 2(a) 为 STO 基片抛光面的 RHEED 衍射图,衍射点沿着 Laue 环排列,表明表面较为平整.基片

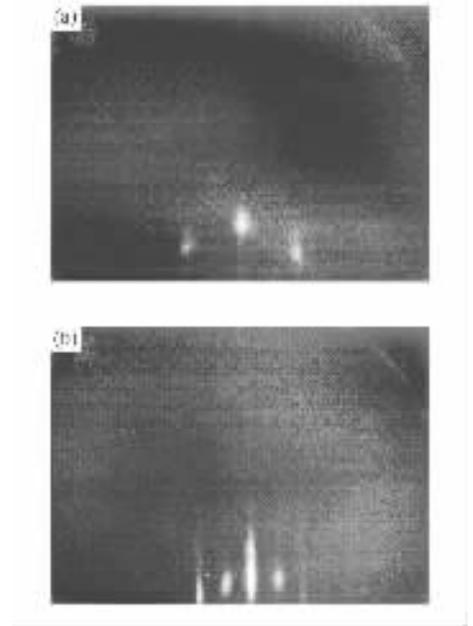


图 2 STO 基片的 RHEED 图案 (a) 退火前; (b) 750°C 退火后 (2×1) 重构的表面

经高温退火后,表面呈现 (2×1) 重构现象(图 2(b)).另外,在基片热处理过程中,基片的晶格常数在室温到 600—700°C 有 2% 左右的增加.而 STO 只具有 10^{-5} 数量级的热膨胀系数,显然升温不足以导致这一变化.如果把重构看作一种晶格常数增加的特例,那么可推断这些现象均是由于表面失氧而引起的晶格畸变.

3.2. STO 同质外延过程中 RHEED 衍射图案分析

当基片温度为 600°C 同质外延 STO 薄膜时,RHEED 强度表现为强烈的周期性振荡(图 3(a)),表明薄膜以二维层状模式生长.与此同时,计算了薄膜沉积过程中的条纹间距(图 3(b)).当沉积了 n 层原胞时,STO 的晶格常数到达极大值,而表面覆盖率为 0.5 时,晶格常数又减小至极小值.但这种晶格常数的振荡仅仅在前几个原胞层较为强烈,很快就衰减.前已谈及基片高温退火造成表面重构,随后沉积的薄膜与基片之间形成的这种界面而导致了晶格振荡^[10].沉积一段时间后,重构与界面作用消失,晶格振荡也随之渐渐衰减.

另外,我们用 Lorentz 拟合获取了 STO 同质外延过程中 (00) 条纹强度的 FWHM.图 4(b) 为图 4(a) 中 RHEED 强度振荡过程对应的 FWHM 振荡.当表面覆盖率为 0.5 时,成核密度最大,二维岛通过其边缘弛豫,RHEED 衍射条纹宽度达到极大值,反之在

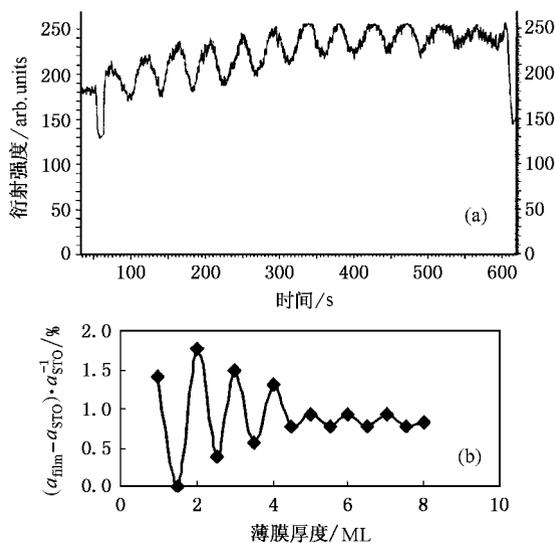


图3 (a) STO 同质外延时的 RHEED 强度振荡 (b) 其对应的条纹间距的振荡 (从 1.0ML 始)

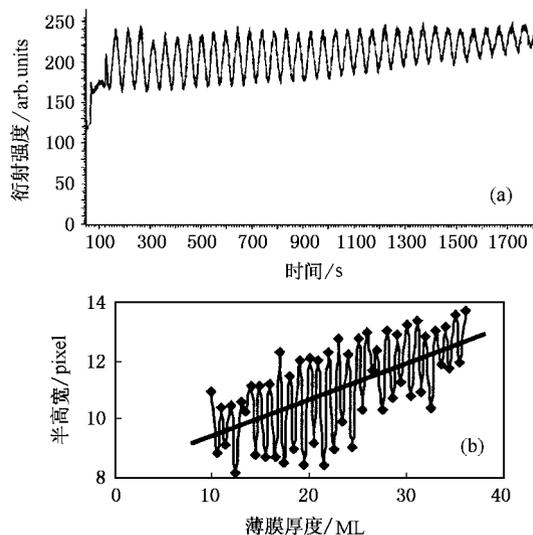


图4 (a) STO 同质外延时的 RHEED 强度振荡 (调好采样点时为第 3 个 ML) (b) 对应的 FWHM 振荡 (第 10 个 ML 起到第 36 个 ML)

一个原胞层完全沉积时达到极小,这种振荡与 RHEED 强度振荡相位正好相反^[6]。随着薄膜厚度的增加,表面相对粗糙,台阶密度渐渐增加,因而成核中心也相应增多,所以 FWHM 总体趋势增加。

3.3. RHEED 强度振荡的相位移现象

实验中,当激光照射靶材产生大量的等离子体羽辉,RHEED 图案变得左右不对称(图 5(a))(b),这是由于等离子体改变了电子束的入射方位角。当

(00) 条纹为最亮时 (01) 和 (0-1) 条纹为最暗,其周期性振荡的相位刚好相反(图 5(c))。就某一衍射束来说,其振荡的相位可通过计算 $t_{3/2}/T$ 来确定,其中 $t_{3/2}$ 为开始沉积到第二个最小振荡值的时间, T 为稳定的振荡周期时间。当 $t_{3/2}/T$ 等于 1.5 时,意味着正常的振荡相位,也即表面覆盖率为零时强度最大,为一半时最小;其值等于 1 或 2 时表示振荡从最小值开始,与正常情况反相。图 5(c) 中计算出的 (00), (01) 的 $t_{3/2}/T$ 分别为 1.39 和 1.89。

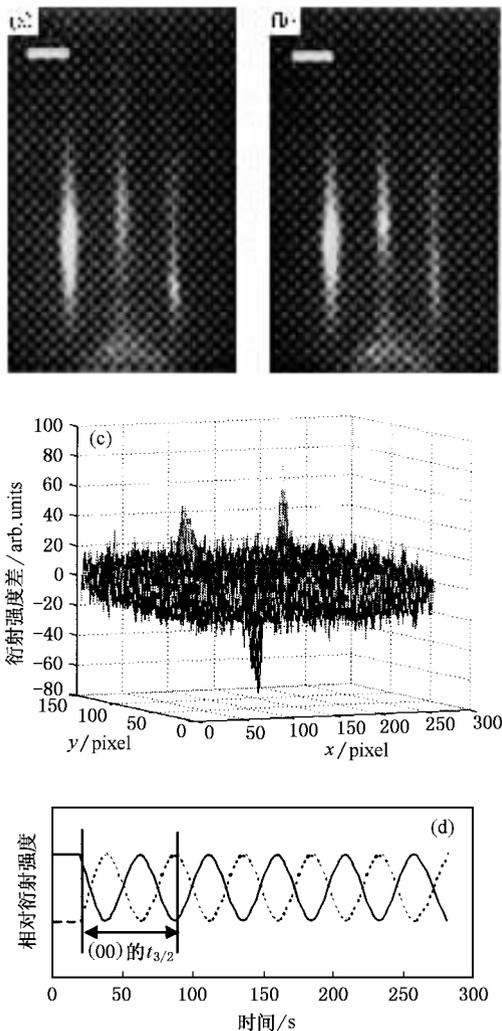


图5 (a)(b) 相差半个周期的 RHEED 衍射图案 (c) 图案(a)与 (b) 的差 (d) 条纹(00)与(01)的振荡

在半导体体系的外延中,RHEED 强度振荡的相位与电子束的入射角、方位角的关系被观察并有多种解释^[13-15],而在 SrTiO_3 的同质外延中,RHEED 强度振荡的相位还被发现与基片偏切而导致的生长模式有关^[6]。由于 RHEED 强度振荡的相位对入射电子束的角度的敏感性,因此对于不同的实验条件,等

离子体对于电子束的影响是不同的,所以仅仅凭衍射束的最大强度而判断其对应一个原胞的完全生长是不可靠的.

4. 结 论

通过对 STO 初始基片、退火以及镀膜过程中的

RHEED 图像进行分析,获知当 STO 薄膜以二维层模式生长时,RHEED、薄膜晶格常数与衍射条纹的 FWHM 有相同周期的振荡.晶格常数的振荡是由于重构表面与薄膜之间的界面造成的,而 FWHM 振荡与岛边界的弛豫相关.此外,还发现等离子体造成初始衍射条件的变化,从而导致衍射束的 RHEED 强度振荡存在相位的差异.

- [1] Wu Y Z *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 461(in Chinese) [吴义政等 1998 物理学报 **47** 461]
- [2] Dabrowska-Szata D 2003 *Materials Chemistry and Physics* **81** 257
- [3] Chen Y F *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2601(in Chinese) [陈莺飞等 2003 物理学报 **52** 2601]
- [4] Mae K, Moshchalkov V V and Bruynseraede Y 1999 *Thin Solid Films* **340** 145
- [5] Massies J and Grandjean N 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1411
- [6] Turban P, Henet L and Andrieu S 2000 *Surface Science* **446** 241
- [7] Fassbender J, May U, Schirmer B, Jungblut R M, Hillebrands B and Guntherodt G 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4476
- [8] Dulot F, Kierren B and Malterre D 2003 *Thin Solid Films* **428** 72
- [9] Muller P, Turban P, Lapena L and Andrieu S 2001 *Surface Science* **488** 52
- [10] Koida T, Lippmaa M, Komiyama D, Kawasaki M and Koinuma H 2002 *Applied Surface Science* **185** 226
- [11] Matolin V and Peuchot B 1995 *Thin Solid Films* **259** 65
- [12] Tambo T, Nakamura T, Maeda K, Ueba H and Tatsuyama C 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 4454
- [13] Resh J S, Jamison K D, Strozier J, Bensaoula A and Ignatiev A 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11799
- [14] Braun W and Ploog K 1995 *J. Crystal Growth* **150** 62
- [15] Nemesics A 2000 *J. Crystal Growth* **217** 223
- [16] Lee G H and Shin B C 2004 *Journal of the European Ceramic Society* **24** 1659

Analysis of reflection high-energy electron diffraction pattern during SrTiO₃ homoepitaxy

Wei Xian-Hua Zhang Ying Li Jin-Long Deng Xin-Wu Liu Xing-Zhao Jiang Shu-Wen Zhu Jun Li Yan-Rong

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(Received 7 April 2004 ; revised manuscript received 19 July 2004)

Abstract

SrTiO₃ surface was monitored in-situ by reflection high-energy electron diffraction(RHEED) during annealing and homoepitaxial growth in laser molecular beam epitaxy(LMBE). By analyzing RHEED pattern, we show the oscillation behavior of in-plane lattice constant and full-width at half maximum(FWHM) of diffraction streaks ; the former is due to the interface between the annealed reconstruction surface and the growing film, and the origin of the latter is related to the relaxation of 2D islands by their edges. In addition, the phase shift of RHEED intensity oscillation was observed, due to plasma influence on the incident electron beam.

Keywords : RHEED, SrTiO₃, oscillation of surface lattice constant and diffraction intensity

PACC : 6114H, 6855, 6820