

用于材料探索与优化的高通量多羽流脉冲激光沉积

Samuel S. Mao*, Xiaojun Zhang

摘要: 笔者设计并实现了高通量多羽流脉冲激光沉积 (MPPLD) 系统, 而且与传统的高通量薄膜材料合成技术进行了比较。目前大多数组合式脉冲激光沉积 (PLD) 系统为了使沉积的薄膜厚度均匀而采用掩膜法多层薄膜沉积和沉积后退火的工艺, MPPLD 则同时利用了多个 PLD 羽流的方向性和沉积速率的空间变化, 在一个衬底上直接沉积不同成分的化合物以形成薄膜材料库。这个新系统更适合以高通量的手段制备多组分化合物薄膜材料。

关键词: 脉冲激光沉积, 高通量

1 引言

具有新特性的现代先进材料的成分越来越复杂。虽然材料开发曾专注于按照“Edisonian”法进行顺序优化, 因而可选择的成分范围有限, 但新的用途需要合成三元、四元或更高阶的元素混合物。特别令人感兴趣的先进材料包括太阳辐射吸收器(如 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ [1, 2]和 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ [3])和高温超导体(如 $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [4]和 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ [5])。这些化合物的特性不仅与成分密不可分, 还可能与化合物形态和表面结构相关。通过一系列样品来研究并优化上述混合物材料非常耗时, 这是因为这些材料的成分不同, 而且一次只能制备一个样品。因此, 设计一个有效的系统性方法非常重要, 通过对相关化合物库进行搜索, 可以加速材料的研发进程, 特别是还未探索过的有关三元和四元材料的研发。

在20世纪中期, Merrifield开发出肽链的组合合成 [6]。在20世纪90年代, 该合成技术被扩展到探索新药化合物的商业应用 [7]。在组合化学中, 分子附属于小珠等固相载体, 并在一系列反应液中按步骤进行合成。最初, 所有反应活性部位的封闭基团对分子结构单元提供保护。然后, 按照正确顺序对相关部位进行去保护, 就能控制溶液中的反应物与小珠上衬底之间的预期反应。按顺序将小珠的分布分隔并划分为反应液矩阵, 有可能在相对较短的时间内合成结构相关的大型分子库。在概念上, 这是一个相对简单的过程, 因为该过程的目标只是合成正确的化学结构。组合材料开发可能是一个更为复杂的挑战。

1995年, Xiang等发表了一种组合方法, 用于制造高转变温度超导体和新型蓝色荧光粉等化合物, 该方法在化合物从前体靶上溅射下来的同时, 在衬底前使用一系列对齐掩膜 [8–10]。图1(a)所示为一系列典型掩膜。沉积膜被掩膜隔入衬底上的段样品库中, 如图1(b)所示。

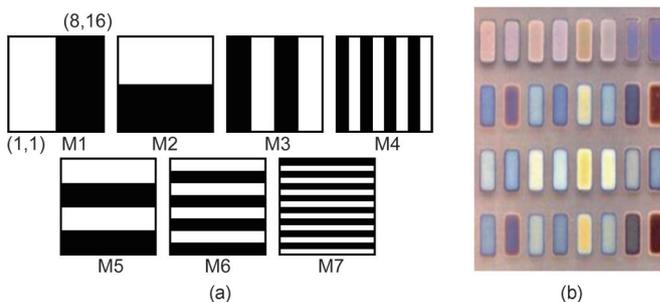


图 1. (a) 用于组合合成的二元掩膜 [8]; (b) 烧结前的材料库图像 [8]。

Department of Mechanical Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, CA 94720, USA

* Correspondence author. E-mail: ssmao@berkeley.edu

Received 1 July 2015; received in revised form 13 July 2015; accepted 3 August 2015

© The Author(s) 2015. Published by Engineering Sciences Press. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

英文原文: Engineering 2015, 1(3): 367–371

引用本文: Samuel S. Mao, Xiaojun Zhang. High-Throughput Multi-Plume Pulsed-Laser Deposition for Materials Exploration and Optimization. *Engineering*, DOI 10.15302/J-ENG-2015065

通过改变掩膜和靶的一系列步骤, Xiang等成功地控制了这些段上的前体沉积, 并获得了各个段的不同前体数量。然后通过后退火过程将各个段的前体混合到一个化合物中。由于不同段的沉积前体数量不同, 退火后的化合物成分皆不相同, 并会产生不同的化合物库。

依照与利用荫罩的多重沉积相同的原理, 其他团体开发了用于组合增长的脉冲激光沉积(PLD)系统。自从1987年成功制备用于高温超导体的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜以来[11], PLD被广泛地运用于材料研究。与化学气相沉积和溅射等其他技术相比, PLD具有几大优势。PLD沉积的薄膜成分几乎与靶物的成分一致。对于PLD来说, 制备化学计量材料相对容易, 如高温超导氧化物和半导体化合物, 这对复合材料的制备而言非常重要。需要注意的是, 沉积在PLD羽流中心的材料有时与羽流边缘的材料不同。另外, PLD是一项非常通用的技术。高能紫外线(UV)激光可以烧蚀大多数天然材料。因此, PLD可用于制备许多种材料, 包括金属、半导体、超导体和绝缘体。该技术的前体材料恰好是小颗粒, 并且与其他技术来源相比, 更容易获得前体材料。凭借这些优势, PLD被广泛地运用于新材料的研究与探索。采用PLD进行组合库的连续制造, 可用于半导体[12, 13]、高温超导体[14]和其他材料的研究中。图2(a)所示为一系列典型的四元掩膜, 图2(b)显示了制成 16×16 阵列的半导体薄膜材料库。

然而, 由于PLD具有空间不均匀性的明显缺点, 它在工业上的应用受到了限制。在横向距离 x 处沉积在衬底上的薄膜厚度可以用形状类似于高斯曲线[15]的 $\cos^n(x)$ 来描述。实际上, 在距离中心60 mm的位置, PLD膜的制备速度可下降50倍以上。在PLD羽流能量中, 也有可能存在空间

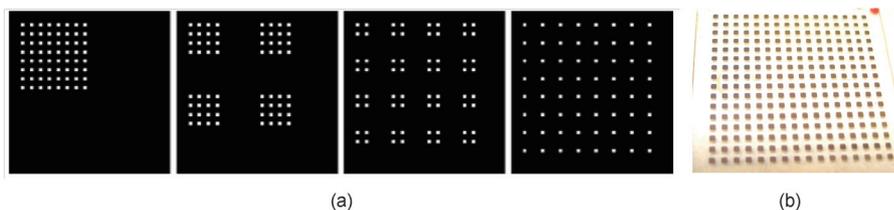


图2. (a) 用于组合合成的四元掩膜 [13]; (b) 在石英衬底上制备的 256 个构件的半导体材料库图形 [13]。

不均匀性。如果薄膜厚度和沉积能量作为衬底上的位置函数而变化, 那么数个变量在组合库范围内可能是复杂的, 导致无法进行有意义的分析。因此, 基于PLD制膜的有关组合库的工作特别注意了消除沉积过程的天然不均匀性。实例包括使用移动细缝掩蔽技术来制备氧化物库[16, 17]和利用激光脉冲的编程时间序列来制备透明导电氧化物[18]。

尽管取得了这些成就, 但结合薄膜沉积和物理掩蔽技术的组合方法通常是一个沉积后的混合过程, 需要一个或多个沉积后退火步骤。如果按顺序沉积作为多层薄膜的前体, 成核现象在高温下可能出现在前体间的每个界面处。的确, Fister和Johnson已经表明, 通过调整初始复合物的层厚可能修改固态反应的反应路径, 在一些情况下会产生不适合批量合成[19]的化学计量。因此, 在大多数情况下, 采用多步骤掩蔽技术的合成需要一系列复杂的低温退火步骤[8]或亚单层覆盖前体物种[18], 以消除后退火需要, 这两种方法都非常耗时。潜在的掩膜失准, 特别是在小衬底上制备的库中, 有可能会进一步限制这种技术的发展。

作为串行多层制造技术的替代技术, 人们可以设想一个连续式薄膜共沉积系统。在这个系统中, 具有天然不均匀性的沉积技术被用于在衬底上产生成分变化。这样在平行沉积的情况下就完全消除了不同前体成分间可能出现不良成核的界面。实际上, Kennedy等恰好利用该项技术和电子束蒸发源在单次试验中[20]生成全金属合金相图, 证明了组合薄膜沉积的早期实现。随后, Hanak利用不同材料[21]的两个半圆组成的一个靶溅射出的射频生成了一个二元组分梯度。利用重叠等离子体从单独控制的多个靶进行共溅射能更好地控制透明导电氧化物库[22]、电介质库[23–25]和金属合金库[26]的沉积。然而, 从采用了PLD的平行沉积得到的结果比较稀少, 这可能是因为研究人员对上述非均匀能量的担忧。

本研究提出并详细讨论了高通量多羽流脉冲激光沉积(MPPLD)系统。与普通的PLD系统相比, 这种边混合边沉积的系统对制备复合膜来说更均衡、更适用, 可极大地促进化合物的优化和新材料的探索。

2 多羽流脉冲激光沉

图3是MPPLD系统的示意图。准分子激光器(Lambda Physic LPX 210i)产生波长为248 nm的高能UV激光束。利用两台分束器(第一台分束器的反射比为30%, 透射比为70%; 第二台分束器的反射比为50%, 透射比为50%)和一面镜子, 将激光束分为三条光束。分束器安装在挡板上, 这样装置还可与双羽流沉积相容。在进入真空室之前, 球面透镜分别将三条光束中的每一条聚焦在三个靶中的一个(靶A、靶B和靶C)上。衬底晶圆(直径为4 in (1 in = 2.54 cm)或更大)面朝各个靶。用电阻块加热衬底, 并用掩膜进行覆盖。气体(惰性或活性)被

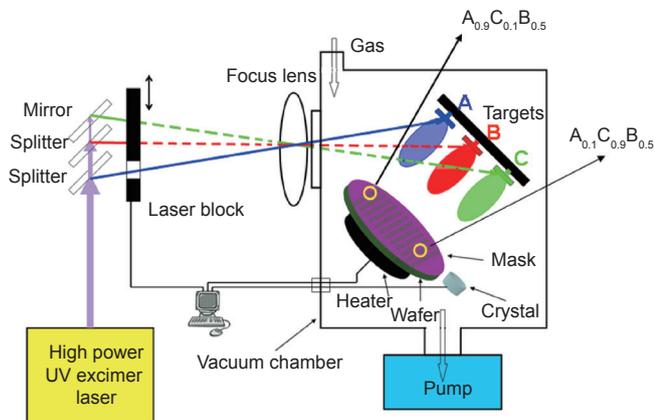


图3. MPPLD 系统示意图。

引入真空室，并受质量流量控制器控制。系统所包含的可编程激光遮板安装在一个工作台上并受线性驱动器控制。利用激光遮板，每个靶的烧蚀可按顺序进行控制。

沉积的物种穿过掩膜中的多个孔，在衬底上形成小膜库。由于三个羽流是彼此分离的，且PLD膜厚度在衬底上不均匀，每个膜段的每个靶物沉积速率都不相同。因此，对于每个样品段而言，三个前体的比例也有所不同。如果激光遮板打开，这三种材料就将同时沉积和混合。可选择使用遮板控制每个靶烧蚀的时间。线性驱动器由编程法控制。可使用测量膜厚的晶体监视器，并与计算机相连，作为控制反馈。

笔者采用厚度不均的PLD羽流来支持生成组合库，厚度不均通常是实际运用薄膜沉积的一个问题。依照Tyunina等和Anisimov等的建模，规范化厚度可表示如下[27–29]：

$$H(x, y) = (1 + ax^2 + by^2)^{-3/2} \quad (1)$$

式(1)中， H 为厚度，在衬底的羽流中心进行规范化统一； x 和 y 分别表示沿正交 x 轴和 y 轴到中心的距离。另外，

$$a = \frac{k_c}{Z_s^2}, \quad b = \frac{k_\eta}{k_\eta^2 Z_s^2} \quad (2)$$

式(2)中， Z_s 为靶和衬底之间的距离； k_c 和 k_η 为羽流特性确定的数值。可通过调节环境气压和激光脉冲能等改变后者的数值。Anisimov等[28]对有关这些参数的详情进行了讨论。

如果忽略羽流间的任何相互作用，并假设摩尔体积和羽流中心沉积速率相同，那么利用 Z_s 、 k_c 和 k_η 的典型值（ $Z_s = 55$ mm、 $k_c = 4$ 和 $k_\eta = 1$ ），每段化合物的成分则可简单地如图4所示。模型中使用的其他两个参数为 l 和 d 。参数 l 表示激光点之间的距离，假设三点形成一个等边三角形，如图5所示。此距离等于衬底上羽流中心之间的距离。参数 d 表示衬底上两个相邻段膜中心之间的距离。按

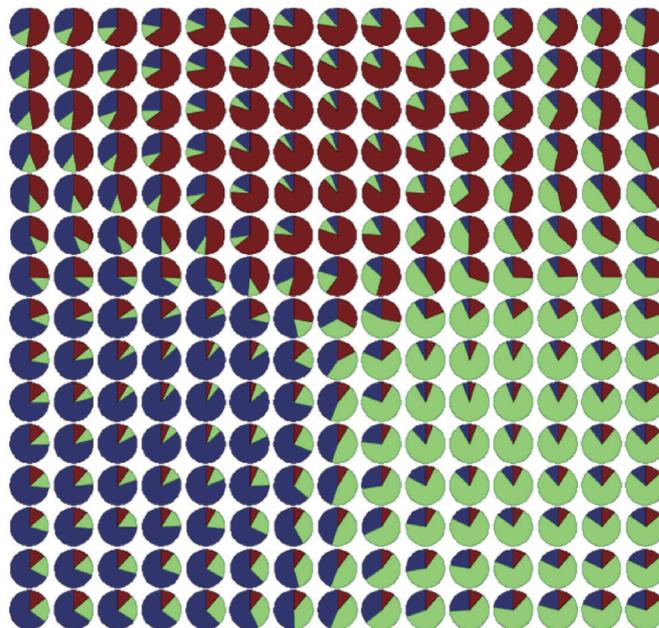


图4. 衬底上沉积膜的化合物组成。按照扇形面积，每个圆环都表示衬底上每个相应段的样品的三个前体的成分（红色：材料A；蓝色：材料B；绿色：材料C）。

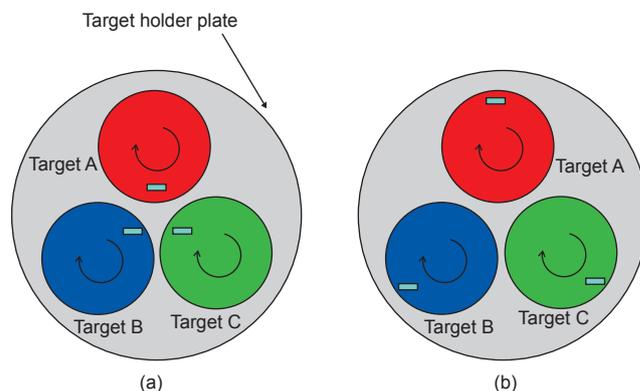


图5. 表示不同点位的靶位支架示意图。(a) 各点都很近；(b) 各点相距较远。矩形表示聚焦激光点。

照参考文献[28]中的分析，在图4的模拟中，将 l 和 d 的数值分别设定为60 mm和12.5 mm。在衬底上很容易区分这三个区域：富A区、富B区和富C区。改变上述参数可获得不同的分布。

因此，由于PLD羽流的方向性和PLD膜的厚度不均匀性，这个系统能够在单批处理中在一个衬底上制备数以百计不同成分的薄膜。现在，笔者正在调查在总膜厚不均匀的情况下，可能也在羽流轮廓不同点的沉积能量中，是否能从该系统中提取有用的成分信息。

MPPLD系统有许多潜在优势。

(1) 与顺序组合法一样，这个系统可以在相同时间制备成分不同的化合物，而不是一个接一个的制造。系统可实现在单次沉积中制造200多个样品。

(2) 通过使用简单自动扫描或可编程开关电路，测量过程可以在与组合库合成兼容的速度下自动运行。例如，

为在衬底晶圆上制造数百个太阳能电池，可利用掩膜先沉积电极。可利用MPPLD技术制备成分或掺杂不同的吸收器材料。在晶圆上制作异构太阳能电池元件阵列之后，通过在编程电机工作台安装晶圆或将电极与编程开关相连，就能够进行测量。该系统可自动收集和比较输出数据，从而实现成分或掺杂的有效优化。

(3) 前体材料能够实现同时制备，而不是一层一层地沉积前体材料，从而避免了进展缓慢且容易出现问题的后退火过程。

(4) 此项技术通过简单地延长沉积时间就可以沉积厚膜。

(5) 本系统能够将掩膜失准问题最小化。在顺序组合过程中，前体分布受沉积期间变化和对准的掩膜控制。加热衬底也很简单。原位加热对大多数材料的沉积都很重要。然而，在组合过程中，事实证明在加热衬底期间机械校准掩膜是非常困难的。使用单掩膜还能提高系统在衬底尺寸和样品尺寸等方面的灵活性。

(6) MPPLD制备的段样品的成分变化是有序且连续的，这有利于测量和快速筛选。为节约时间并快速找到好的样品，没有必要对每个样品进行测量。可以从每四个或每九个相邻样品中挑选出一个样品。发现值得关注的特性之后，即可进行具体测量。

(7) 该系统通过过程控制可以较容易地改变衬底晶圆上的前体分布。快速筛选有时可能需要成分突变。细节特征可能需要更细的尺度变化。通过调整衬底与靶的距离、环境气压或羽流之间的距离可轻松改变前体分布。当衬底与靶的距离更大时，有望缓慢地改变成分[27]。沉积期间调整环境气压还可改变分布。此外，调整分束器与镜子之间的距离也可轻松地改变激光点之间的距离。可改变靶上的激光点位置，从而改变羽流位置，这会影影响衬底上的前体分布。

平衡这些优势的是非均匀总膜厚，须在任何基于厚度的分析中支持非均匀总膜厚，而且平衡这些优势就有可能在各种羽流中实现非均匀能量。

3 三元半导体组合库

笔者通过沉积和测量三元半导体 $Ga_xAg_yTe_{1-x-y}$ 的成分梯度样品库，对是否能够从MPPLD系统中提取有用信息进行了测试。

高能光子探测器目前使用碲锌镉化合物(CZT)，它能够直接将X射线或伽马射线光子转换为电子。与硅锗探测器不同，CZT可在室温下运行，而且分辨率比市售闪烁体高。然而，高品质晶体CZT并不容易生产；由于构

成原子尺寸差别大等原因，高品质晶体CZT具有预期的载流子运输性能。可用的替代材料必须有一个合适的带隙，以确保辐射探测器的泄漏电流较低。而且，产品的载流子迁移率和电荷载流子寿命必须满足有效电荷收集要求。最后，期望使用原子序数大(高Z)或中子吸收截面大的元素。笔者之前利用顺序组合系统[12]对CZT的可能替代物 $Ga_xAg_yTe_{1-x-y}$ 进行了检查。

笔者将 Ag_2Te 和 Ga_2Te_3 用作靶。确定了100个元素样品的掩膜被放置在衬底的前面，产生如图6所示的薄膜图案。利用FilmTek 3000PAR SE椭圆仪(传输和反射模式)的自动扫描功能，获得样品的光透射率和反射光谱。利用X射线荧光(XRF)对成分进行测量。利用上述方法推测光学带隙[12]。采用批量生长法获得了不同Ag或Ga成分的薄膜，测定带隙范围为1.89~2.38 eV。这些结果的具体分析正在进行之中。

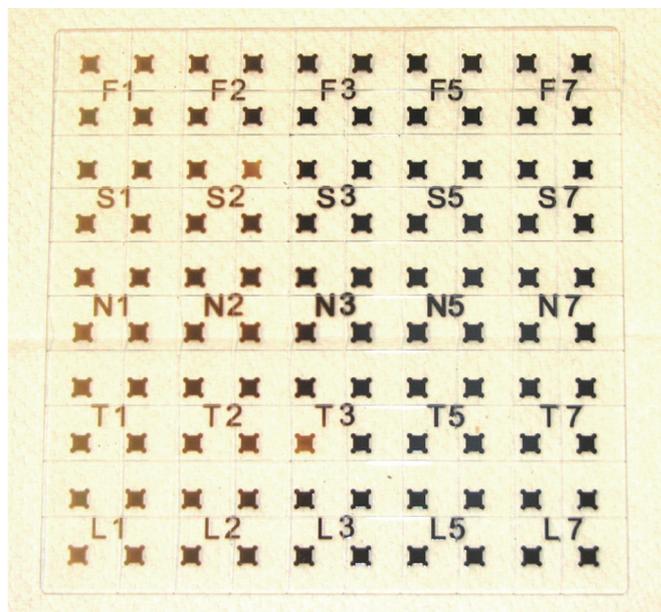


图6. 带有10×10个样品和标签的熔凝石英衬底图。

4 结论

笔者已经开发出高通量MPPLD系统，并与先前的组合法进行了比较。相对于PLD羽流的方向性和PLD膜的合成空间不均匀性，这种新系统具有组合法不可比拟的优势，如成本低、通量高、简单和灵活等优点。它适用于制造仅适合PLD的材料系统的高通量化合物薄膜。

致谢

笔者谨感谢Paul E. Burrows博士对原稿的审读。这项研究得到了美国能源部的部分支持。

Compliance with ethics guidelines

Samuel S. Mao and Xiaojun Zhang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

1. I. Repins, et al. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2008, 16(3): 235–239
2. M. A. Contreras, et al. Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 1999, 7(4): 311–316
3. A. Ennaoui, S. Siebentritt, M. Ch. Lux-Steiner, W. Riedl, F. Karg. High-efficiency Cd-free CIGSS thin-film solar cells with solution grown zinc compound buffer layers. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2001, 67(1–4): 31–40
4. T. M. Chuang, et al. Nematic electronic structure in the “parent” state of the iron-based superconductor Ca(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂. *Science*, 2010, 327(5962): 181–184
5. L. Gao, et al. Superconductivity up to 164 K in HgBa₂Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+d} ($m = 1, 2$, and 3) under quasihydrostatic pressures. *Phys. Rev. B*, 1994, 50(6): 4260–4263
6. R. B. Merrifield. Solid phase peptide synthesis. I. The synthesis of a tetrapeptide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85(14): 2149–2154
7. D. J. Ecker, S. T. Croke. Combinatorial drug discovery: Which methods will produce the greatest value? *Biotechnology (N.Y.)*, 1995, 13(4): 351–360
8. X. D. Xiang, et al. A combinatorial approach to materials discovery. *Science*, 1995, 268(5218): 1738–1740
9. J. Wang, et al. Identification of a blue photoluminescent composite material from a combinatorial library. *Science*, 1998, 279(5357): 1712–1714
10. G. Briceño, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X. D. Xiang. A class of cobalt oxide magnetoresistance materials discovered with combinatorial synthesis. *Science*, 1995, 270(5234): 273–275
11. D. Dijkkamp, et al. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(8): 619–621
12. S. S. Mao. High throughput growth and characterization of thin film materials. *J. Cryst. Growth*, 2013, 379: 123–130
13. S. S. Mao. High throughput combinatorial screening of semiconductor materials. *Appl. Phys. A*, 2011, 105(2): 283–288
14. P. K. Schenck, J. L. Klamo, N. D. Bassim, P. G. Burke, Y. B. Gerbig, M. L. Green. Combinatorial study of the crystallinity boundary in the HfO₂-TiO₂-Y₂O₃ system using pulsed laser deposition library thin films. *Thin Solid Films*, 2008, 517(2): 691–694
15. M. Tyunina, J. Wittborn, C. Björmander, K. V. Rao. Thickness distribution in pulsed laser deposited PZT films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, 16(4): 2381–2384
16. H. M. Christen, et al. An improved continuous compositional-spread technique based on pulsed-laser deposition and applicable to large substrate areas. *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, 74(9): 4058–4062
17. I. Ohkubo, et al. Continuous composition-spread thin films of transition metal oxides by pulsed-laser deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 223(1–3): 35–38
18. H. M. Christen, S. D. Silliman, K. S. Harshavardhan. A continuous compositional-spread technique based on pulsed-laser deposition and applied to the growth of epitaxial films. *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, 72(6): 2673–2678
19. L. Fister, D. C. Johnson. Controlling solid-state reaction mechanisms using diffusion length in ultrathin-film superlattice composites. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114(12): 4639–4644
20. K. Kennedy, T. Stefansky, G. Davy, V. F. Zackay, E. R. Parker. Rapid method for determining ternary-alloy phase diagrams. *J. Appl. Phys.*, 1965, 36(12): 3808–3810
21. J. J. Hanak. The “multiple-sample concept” in materials research: Synthesis, compositional analysis and testing of entire multicomponent systems. *J. Mater. Sci.*, 1970, 5(11): 964–971
22. J. D. Perkins, et al. Combinatorial studies of Zn-Al-O and Zn-Sn-O transparent conducting oxide thin films. *Thin Solid Films*, 2002, 411(1): 152–160
23. R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer, R. M. Fleming. Discovery of a useful thin-film dielectric using a composition-spread approach. *Nature*, 1998, 392(6672): 162–164
24. R. B. van Dover. Amorphous lanthanide-doped TiO_x dielectric films. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(20): 3041–3043
25. L. F. Schneemeyer, R. B. van Dover, R. M. Fleming. High dielectric constant Hf-Sn-Ti-O thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(13): 1967–1969
26. C. W. Teplin, et al. Combinatorial study of reactively sputtered Cr-Ti-N. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 223(1–3): 253–258
27. M. Tyunina, J. Wittborn, C. Björmander, K. V. Rao. Thickness distribution in pulsed laser deposited PZT films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, 16(4): 2381–2384
28. S. I. Anisimov, B. S. Luk'yanchuk, A. Luches. An analytical model for three-dimensional laser plume expansion into vacuum in hydrodynamic regime. *Appl. Surf. Sci.*, 1996, 96–98: 24–32
29. S. I. Anisimov, B. S. Luk'yanchuk, A. Luches. Dynamics of the three-dimensional expansion in a vapor produced by a laser pulse. *J. Exp. Theor. Phys.*, 1995, 81(1): 129–138