文章编号: 1007 − 4252(2025)01 − 0011 − 11 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0003

原子吸收光谱在线束流监控技术在分子束外延中的应用及研究进展

张庆凌云[1,2], 陈意桥[1,*]

(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 集成电路材料全国重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文在简要回顾原子吸收光谱技术发展历史的基础上, 总结概括了应用于分子束外延中束流原位实时监控的原子吸收光谱系统结构, 并对搭建该系统所需关键部件的选型和参数进行了综述。同时, 本文还归纳了原子吸收光谱的背景参比方法、误差来源以及漂移校正的方法, 分析了原子吸收光谱技术在分子束外延系统中实时在线和多元素监测的优势, 并回顾了其应用发展过程。在此基础上, 本文提出了一个分子束外延中原子吸收光谱技术的改良方案, 并讨论了该技术新的应用场景。

关键词: 原子吸收光谱; 分子束外延; 光学束流监测; 原位表征; 实时束流监控

中图分类号: O433.1 **文献标志码:** A

Application and research progress of flux monitoring technology by atomic absorption spectroscopy in molecular beam epitaxy

ZHANG Qing-ling-yun[1,2], CHEN Yi-qiao[1,*]

(1. National Key Laboratory of Materials for Integrated Circuits, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Based on a brief review of the development history of atomic absorption spectroscopy technology, this paper summarizes the structure of the atomic absorption spectroscopy system used for in-situ real-time monitoring of the flux in molecular beam epitaxy, and reviews the selection and parameters of key components required to build the system. Meanwhile, it also summarizes the background reference method of atomic absorption spectroscopy, error sources and the drift correction methods. The advantages of atomic absorption spectroscopy technology in real-time on-line and multi-element monitoring in

收稿日期: 2024−11−29; **修订日期:** 2025−02−14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.E23JTA1J01).

作者简介: 张庆凌云 (2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为分子束外延原位监测系统(E-mail: zqly@mail.sim.ac.cn).

通信作者: 陈意桥 (1968—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为分子束外延材料生长及光电器件 (E-mail: yqchen@mail.sim.ac.cn).

molecular beam epitaxy systems are analyzed. The developing process of the application is also reviewed. On this basis, an improved scheme of atomic absorption spectroscopy technology in molecular beam epitaxy is proposed, and the new application scenarios of this technology are discussed.

Key words: atomic absorption spectroscopy; molecular beam epitaxy; optical flux monitoring; in-situ characterization; real-time flux monitor

0 引言

19 世纪 50 年代末，德国物理学家 Gustav R. Kirchhoff 和 Robert W. Bunsen 在研究纯盐的过程中，观测到了其发射光谱。他们对太阳光谱中的黑线、实验室中测得的吸收光谱、以及该发射光谱进行了详细比较，提出了“任何可以发射给定波长辐射的物质,也可以吸收该波长的辐射”的假设[1]。该研究成果促成了两种现代光谱分析技术的诞生，即原子吸收光谱（Atomic Absorption Spectroscopy, AAS）和原子发射光谱（Atomic Emission Spectroscopy, AES）。基于当时的实验条件，发射光谱远比吸收光谱容易测得，因此 AES 发展较早。19 世纪后期，科学家们便开始使用火焰和电弧来激发样品[2]，并通过分析发射光谱的波长和强度来探究样品的化学成分。1955 年，Alan Walsh 提出通过光源照射气化的元素原子并测量吸收辐射量，以定量分析特定元素[3]；随后，其又与美国 PerkinElmer 公司合作，使用光调制技术提升了 AAS 物质分析的灵敏度和精确度。因此，在 20 世纪 60 年代，尘封近百年的 AAS 技术得以迅速在相关研究领域推广开来。而此时，作为半导体领域重要里程碑的分子束外延（Molecular Beam Epitaxy, MBE）技术也即将诞生[4]。

MBE 作为一种精确控制薄膜生长的技术，如今已被广泛应用于半导体材料和器件的研究中。MBE 的核心优势在于能够精确调控功能材料的组分和层厚，而这一优势的实现离不开及时、迅速、精确的束流监测。作为具有元素选择性的高灵敏度分析方法，AAS 技术在 20 世纪 60 年代末被贝尔实验室的 A .Y. Cho 与 J. R. Arthur 所采用，用于其构想、设计的 MBE 系统之中[5, 6]。MBE 中搭建的 AAS 系统，基本结构可分为光源调制输入、生长室光吸收、探测器信号接收三个部分，如图 1 所示。搭建该束流监测系统，需选择能够覆盖特征谱线的光源以及与光源信号监测要求所匹配的光谱仪和光探测器，在实际工程中，还需考虑本底背景信号以及误差来源，并调整系统光路。用以搭建该系统的光源、光谱仪和探测器等配件的选型以及误差和漂移消除技术将在第二节中进行讨论。

应用于 MBE 系统中的 AAS 束流监测技术已经过了几十年的技术迭代与发展，国际上的高校和研究机构已取得不少研究成果。部分研究人员通过优化光源探测器技术以及参比方法来提高灵敏度和在线实时监测的精度[7-9]，还有一些研究致力于提高系统的稳定性和适应性，以应对复杂的多元材料生长过程[10, 11]。国内对应用于 MBE 系统上的 AAS 技术的相关研究较少。本文对 MBE 上的 AAS 技术和系统结构进行综述，对技术难点的解决方法进行归纳，回顾了过去 50 年该技术的部分应用成果；并结合近年来的研究趋势，提出了该技术应用于 MBE 束流监测的优化方向及潜在应用。

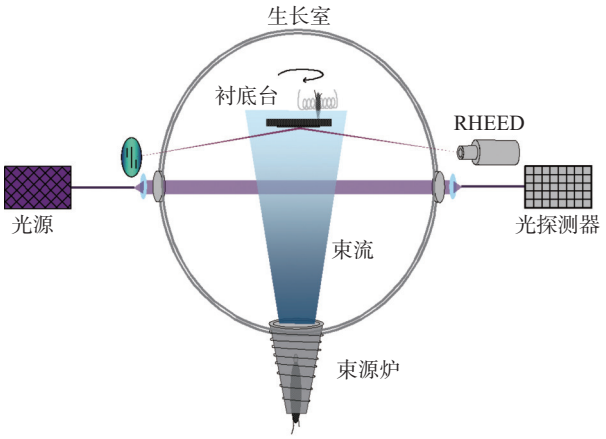

图 1 应用于 MBE 的 AAS 系统的基本结构

Fig. 1 Basic structure of AAS system applied to MBE

1 原理简述

AAS 技术在 MBE 系统中进行在线束流监控的原理是通过监测真空中束流与光源相互作用所引起的特征谱线强度变化，并依据 Beer–Lambert 定律对束流强度进行标定。与物质分析领域的 AAS 技术应用不同，MBE 中的待测束流元素是已知的，因此无需分析吸收谱线类别，而是直接利用吸收谱

强度对束流进行定量标定。该技术的应用对象是MBE元素束流监测, 不需要特意制备自由原子, 特征吸收直接发生于束流与真空腔体光路交叠的几何空间内。

MBE中常用的Ⅲ-Ⅴ族元素特征吸收谱线数据汇总于表1中。该表中谱线的选取标准为: 在200-500 nm波段范围内, 相对强度不小于该元素在该波段最强谱线强度的40%的所有特征吸收谱线。

表 1　MBE 中常用的Ⅲ–Ⅴ族元素在 200–500 nm 范围内的特征谱线波长和相对强度。

Table1 The wavelength and relative intensity of characteristic spectral lines in the range the 200-500 nm of Group Ⅲ-Ⅴ elements are commonly used in MBE.

元素类型	波长/nm	相对强度
Al	308.215	500
	309.271	800
	394.401	500
	396.152	1 000
Ga	287.424	400
	294.364	600
	403.298	500
	417.204	1 000
In	303.935	400
	325.608	700
	410.175	900
	451.130	1 000
P	213.547	400
	213.618	800
	214.915	800
	215.408	600
	253.399	800
	253.561	1 000
	255.325	800
As	245.653	400
	278.022	900
	286.044	1 000
Sb	217.582	600
	231.147	1 000
	252.851	800
	259.805	600
	287.791	400

其中的数据均引自美国国家标准技术研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)的原子光谱数据库[12], 波长为实测值, 相对强度为理论值, 同一元素最强特征吸收谱线的相对强度归一化为1 000, 不同元素间的相对强度不可比较。由于存在光源、探测器等仪器差异, 相对强度只作参考, 以实际所测强度为准。

根据影响因素来源的不同, 特征谱线存在自然增宽、多普勒(Doppler)增宽、功率增宽、压力增宽、以及渡跃增宽等[13]。应用于MBE的束流原子吸收光谱环境具有高真空、高温的特点, 因此我们忽略掉压力增宽和渡跃增宽, 且可通过控制光源强度来减小功率增宽。自然增宽谱线的轮廓$L(\omega)$由辐射跃迁速率A_{ki}决定,如式(1), 多普勒谱线轮廓$D(\omega)$则由原子热运动所导致,如式(2)。

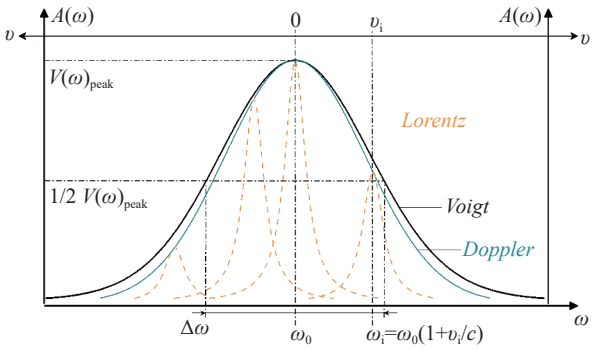

图 2　考虑不同类型增宽因素计算的理论频率半高宽

Fig. 2 The theoretical frequency half-height width calculated considering different broadening factors.

$$L(\omega)=\frac{4A_{\mathrm{ki}}}{16\pi^2(\omega-\omega_0)^2+A_{\mathrm{ki}}^2} \tag{1}$$

$$D(\omega)=N_{\mathrm{i}}\sqrt{\frac{mc^2}{2\pi kT\omega_0^2}}\exp\left(-\frac{mc^2(\omega-\omega_0)^2}{2kT\omega_0^2}\right) \tag{2}$$

其中c为光速, k为玻尔兹曼常数, T为开尔文温度, N_{i}为能级|i>上的分子数目。考虑所有增宽因素作卷积, 即可得到Voigt增宽, 进而算出原子吸收谱线的理论频率半高宽$\Delta\omega$, 如图2所示。

光源产生的入射光覆盖目标元素特征原子线, 穿过生长室内具有一定厚度元素束流。其中与光子频率相关的非弹性损耗部分, 即特征吸收, 被用作量化束流强度的媒介。

原子吸收光谱中特征吸收的定量原理遵循Beer-Lambert定律。参比消除与频率ω无关的背景吸收后, 在束流发射角度固定、光束穿过束流柱状

截长度 x 不变的前提下，束流中的物质量 dN 与光强的减弱量 dI_ω 成正比，如式 (3) 所示。通过捕获、测定特征谱线衰减的信号，并考虑谱线吸收截面 $\sigma(\omega)$，便可以定出束流中物质量。同时，基于随时间变换的参考光路的辐射强度 I_{ref}、光信号发射强度 I_{in} 以及特征谱线减弱量，即可得到一个随时间变换的束流强度函数 $F(t)$，如式 (4) 所示。

$$dI_\omega = dN\sigma(\omega)I_\omega x \tag{3}$$

$$F(t) = lg\left(\frac{I_{in}(0)I_{ref}(t)}{I_{ref}(0)dI_\omega(t)}\right) \tag{4}$$

大部分元素束源炉产生的束流由单个的自由原子组成，比较特殊的是一些Ⅴ族元素，例如：N 束流以等离子体形式参与外延[14]，As 和 P 束流则通常是二聚体分子[15, 16]，Sb 通常以自由原子的形式参与外延[17, 18]。值得注意的是，Sb 在不同压力和温度条件下，存在四聚体、二聚体与自由原子之间的相互转换[17, 19]。相较于自由原子，分子对自身元素特征频率光子的吸收较弱。因此，对于存在裂解多聚体的元素而言，完全裂解为自由原子后才适用 AAS 监测，AAS 技术并不适用于所有元素的束流监测。

2 关键技术和选型

本节将对应用于 MBE 中的束流原位实时监控的 AAS 系统搭建所需的光源、探测器部件及其参数选型进行综述，并归纳 AAS 背景参比方法、以及误差来源和漂移校正的方法。

2.1 光源选型

根据第 1 节所示式 (1) 式 (2)，以在真空度 5×10^{-8} Torr 的生长室中温度为 1 000 K 的 Al 束流为例，计算结果表明，其 2s 至 2s2p 能级跃迁所吸收光子的频率为 756 755 GHz，吸收谱的自然增宽 (15.7 MHz) 远小于多普勒增宽 (3.30 GHz)。因此，卷积后的理论吸收谱半高宽可近似为多普勒线宽，换算为波长约为 0.001 7 nm。在光源选择方面，主要有两种方案。其一，采用窄谱光源，其发射光谱的半高宽小于原子吸收谱线的半高宽。这种光源的优势在于，所产生的所有频率光子都有几率被束流吸收，且背景吸收也可用作束流强度监测媒介。此外，窄谱光源背景基线更低，因此通过光探测器获取特征频率光强即可。其二，采用宽谱光源，其光谱范围完全覆盖吸收谱线。在这种情况下，只有很窄频率范围内的光子能够被原子谱线吸收，因此背景基线很高。由于真空束流和光束相交的几何尺寸有限，原子数目较少，导致光子被吸收的比例低，因此探测器在监测光强时容易受误差带来的基线扰动影响，这对光源和光路的稳定性都提出了更高的要求。因而，能够显著提升信号检测准确性的高精度、高灵敏度的光谱仪，更适用于背景基线较高的宽谱光源。此外，由于真空束流中自由原子的绝对密度较低，初始调制前光源的绝对强度需足够大，以确保有效的信号调制和监测。

2.1.1 空心阴极灯 (Hollow Cathode Lamp, HCL)

HCL 是在 AAS 中最常用的光源[20]。在阴极内部涂覆含有特定元素的涂层，可以制成对应各元素特征谱的元素灯。通过外加电位驱动 HCL，惰性气体和阴极元素碰撞，激发后回落到基态，即可得到特征谱线。作为一种廉价且易于获取的单色光源，HCL 能够满足在 MBE 系统中原子束流监测的需求。

多元素 HCL 可以通过压制合金或使用多个元素的粉末制造阴极，以达到同时激发多种元素发射谱的目的。但由于阴极的原子具有不同的激发概率，随着时间的推移，激发概率最高的元素将优先重新沉积在阴极表面，导致阴极中的其他元素原子无法被惰性气体离子撞击。因而，这些元素原子所激发的光谱强度随着时间的推移而降低，这缩短了多元素 HCL 的寿命。因此，较之选择压制在同一个灯中的多窄谱光源，将多个元素灯通过光路共线是更合适的。

HCL 元素灯激发强度较弱，总体而言，寿命、稳定性以及谱线增宽控制等都更具优势，但根据不同元素发射强度差异，部分激发强度极弱的 HCL 非常容易受到环境噪声、误差漂移乃至本底白噪声的干扰。而且，HCL 发光强度随着发光时间会产生变化，同时还有一定的寿命限制，这一点将在 2.4 小节中讨论。

2.1.2 无电极放电灯 (Electrodeless Discharge Lamps, EDL)

较之 HCL，EDL 由射频电源产生一个振荡的电场，以电离灯泡内的气体，使离子以更高速度碰撞时激发灯泡内的原子。尽管 EDL 可以激发更强的原子发射谱线，但过强的激发强度也会带来不利影响：(1) 更快地消耗压制的原子，这导致了 EDL

寿命的减小;(2)强激发谱线的稳定性不如弱激发谱线;(3)强激发强度还可能导致谱线增宽。当目标元素是挥发性元素时,需要高能量激发;另外,激发强度总体很弱的元素,也可以考虑选择 EDL 作为窄谱光源。

2.1.3 宽谱光源

在过去的研究中,宽谱光源未曾被用作外延束流监测 AAS 系统的光源,这是因为宽谱光源要求配套的单色器达到 pm 量级的原子吸收谱线宽分辨率,而很长一段时间内商用单色器无法满足如此高的分辨率。另外,MBE 系统束流中的自由原子密度稀疏,因而特征谱线穿过自由原子进而发生吸收的比例小,因此光探测器对非特征谱线的吸收占比高,使得其分析灵敏度更低。图 3 显示的是三种宽谱光源的辐射曲线。

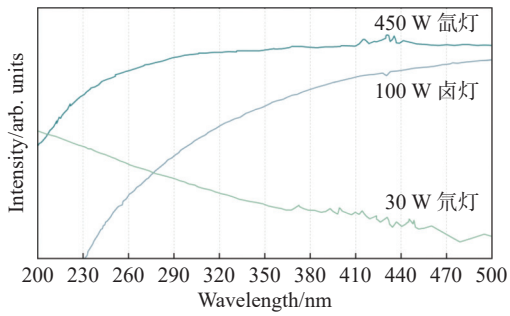

图 3　氘灯、氙灯、卤素灯作为宽谱光源的光谱辐射曲线

Fig. 3　Spectral radiation curves of deuterium lamp, xenon lamp, and halogen lamp as broadband light source

近年来,应该光频梳等先进色散技术所制成的单色器[21]在紫外-可见光(Ultraviolet and visible, UV-VIS)波段的线宽足以窄到 pm 级别,窄线宽单色器降低了宽谱测定吸收时基线对信号的影响,提高了光强与束流强度标定耦合精度。使用宽谱光源也不再需要引入标准光源来验证其他波段的吸收情况。选择一个辐射波长宽度能够覆盖所有目标束流监测原子线的宽谱光源,配合高分辨率的光栅以及二维线性的光探测器,可以减小 AAS 对多个光源光学调制和光路调整的要求,从而降低了系统的复杂性。同时,该系统在对 MBE 中多种元素同时做束流监测,以及控制 MBE 组分即时性等方面都具有优势。

2.1.4 其他光源

激光器也曾被用于 MBE 的 AAS 束流监测系统[22-24]。激光器的激发强度更高;同时激光器线宽极窄,也能够达到 pm 数量级,如含钛蓝宝石激光器[25]和掺铒光纤激光器[26]。与此同时,特征光谱对特定 UV-VIS 波长的需要又要求激光器满足一定的调谐宽度,这增加了激光器作为光源的选型难度。一些满足固定元素激发特征谱线的激光器,通过红外波段激发谱线的倍频来得到。尽管激光器的相对强度更高,倍频衰减对功率的影响较小,但倍频对于谱线准确度的影响很大,且由于元素特征吸收谱线位置确定,需要通过倍频后谱线较为接近的激光器再调谐,以覆盖特征吸收谱[27]。在选择激光器作为 AAS 光源时,还需考虑激光器的高功率给吸收光谱带来的功率增宽,以及由于特征谱线吸收强度较之本底辐射强度较小而带来的误差。同时,还需要通过激发功率来控制生长室入射光或增加光路滤光,以限制光功率。

发光二极管(Light-emitting Diode, LED)需要发射与待测元素特征吸收谱线相匹配的波长,才能满足 AAS 的测量需求。商用 LED 的发射光谱通常较宽,大概在 10 nm 左右。通过窄带滤光片获取所需的特定波长,可以制成 AAS 窄谱光源;另外,在采用适当参比方法后,也可用作直接用作 AAS 光源。目前 LED 波长覆盖范围有限,仅可匹配部分元素的部分特征谱线。LED 的功耗远低于传统光源,寿命更长,无需频繁更换;但其单色性、灵敏度较低,在高精度元素束流监控中无法提供足够的信噪比。

2.2　光探测器选型

经过束流吸收后的光束,需通过滤光片或光栅光谱仪等色散元件,以得到分立的光强特征谱。由于大部分 MBE 束源炉元素特征吸收谱在 UV-VIS 波长范围内,且特征信号线宽较窄,因此对于光探测器的性能提出了特定的要求。首先,需要具备较快的响应时间,能够快速将光信号转换成电信号,以满足实时监测或束流反馈控制的需求;其次,由于特征谱线被束流吸收后的信号强度较弱,光探测器噪声等效功率和量子效率需要达到较高水平,以确保对微弱信号的准确检测。在材质选择方面,可以考虑在紫外波段有较好响应的材料,如 GaP、GaN、AlGaN、ZnO 等。结合前文所提窄谱光源和宽谱光源的选择,光探测器的选型也需相应配套。对于窄谱光源,由于其发出特征谱线波段均可被原子吸收,可以通过光栅分频或滤光片滤光后,使用多个光探

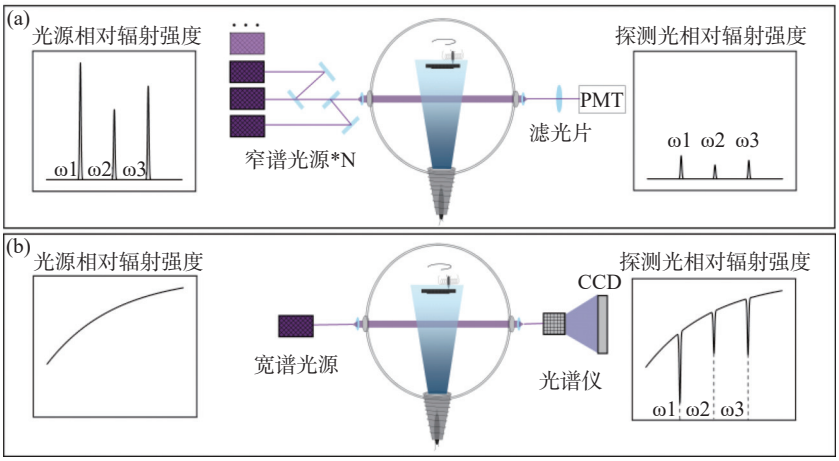

图 4 (a) 窄谱光源和对应的光电传感器以及特征吸收谱线; (b) 宽谱光源和对应的光电传感器以及特征吸收谱线

Fig. 4 (a) Narrow-spectrum light sources, corresponding photoelectric sensors and characteristic absorption lines; (b) Broad-spectrum light sources, corresponding photoelectric sensors and characteristic absorption lines

测器(如光电倍增管)分别监测对应特征吸收谱的光强[28]; 宽谱光源穿过束流使原子特征谱线饱和吸收, 使用高分辨率线性光电传感器, 如电荷耦合器件即可监测多个特征波段的宽波长范围内光强, 如图 4 所示。

2.3 参比方法

AAS 技术应用于 MBE 系统的过程中, 光源产生的光子穿过束流时, 不仅会由于特征吸收而导致光强产生衰减, 光子与自由原子之间发生的弹性反射和折射、以及穿过生长室窗口等诸多因素, 都会造成光强衰减。我们将这些因素纳入背景衰减中。另一方面, 与元素特征谱线相比, 非特征谱线吸收范围更广泛、来源更复杂, 通过参比能够使吸收强度数据更准确。广泛应用于化学、生物领域的塞曼校正[29], 由于需要对自由原子施加磁场而给 MBE 生长施加不确定的影响, 因此不作考虑。以下将介绍三种适用于 MBE 系统的参比方法, 包括背景光谱法[30]、脉冲辐射法[31] 和杂质线法[32-34]。

2.3.1 背景光谱法

由于 AAS 采集的数据中, 我们真正关心的只有特征吸收强度, 因此可以通过搭建参考光路来消除背景干扰。具体而言, 将采集到的吸收光谱信号与参考光路信号作差, 即可扣除背景影响。这一过程通常可通过将少部分光分束, 使之成为参考光路来实现。在选择窄谱光源作为主光源时, 可引入宽谱光源(如氙灯)作为本底校准源, 通过与主光源附加共束的方式来提供标准参考, 从而修正非特征波段的吸收干扰, 如图 5 所示。

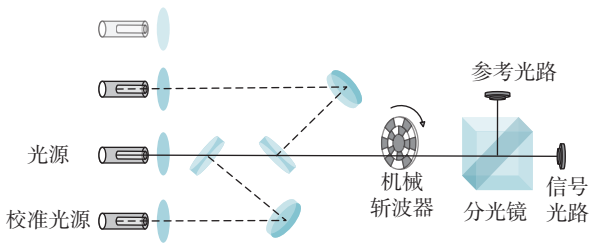

图 5 光源调制光路

Fig. 5 Optical path of modulated light source

在具体实践中, 氙灯强度在单色器或光栅的带通内会因非原子吸收而衰减, 通过比较窄谱光源与氙灯的衰减吸收, 可计算由 MBE 生长室束流中目标自由原子引起的实际特征吸收量。通过斩波器对窄谱光源和氙灯进行调制后, 光束经束流吸收, 对光探测器接收的信号进行归一化处理, 最后作差即可得到吸光度, 如式(4)所示。

根据 MBE 需要监测的目标束流元素特征谱线的波长范围, 可以选择其他合适的宽谱光源作为本底校正源, 波长短于 400 nm 时可以使用氘灯, 长于 400 nm 时则可以使用钨或石英卤素灯。在选择宽谱光源作为光源时, 宽谱光源本身就可以承担背景校正的任务, 不需要附加额外的光源。在信号处理时, 去掉特征线谱的吸收部分, 参考本身未通过特征吸收时的本底波长/强度光谱, 可以通过多项式拟合等手段计算出实时的本底波长/强度光谱,

再与实时的实际波长/强度光谱做差, 便能够以更简单的方式完成背景光谱参比。

2.3.2 脉冲辐射法

这种方法适用于窄谱光源。以 HCL 为例, 利用不同功率所驱动的 HCL 激发谱线之间的展宽差异, 以脉冲驱动电流制作吸收特征谱线光源和本地校正光源, 可以自参比获得校正后的吸收谱。低电流驱动下的 HCL, 仍可被用于束流自由原子特征谱线吸收, 即作为窄谱光源; 在大电流的驱动下, 则可利用增宽效应来增宽光源激发谱线, 即在仪器的带通上模拟了一个宽谱光源作为本底校正源。实际参比方法与 2.3.1 小节中背景光谱法中选择窄谱光源作为光源的情况类似, 在此不作赘述。脉冲辐射法的优势是只需要使用 HCL 这一类光源。

2.3.3 杂质线法

在将目标元素压制到 HCL 阴极(尤其是在制作金属阴极灯)时, 难免引入其它同族元素, 这些杂质元素的特征谱线通常会被我们视作背景干扰过滤掉。但在本方法中, 可以将杂质谱线加以利用, 用作参比信号。本底信号较弱时吸收谱基线容易受噪声和 HCL 光源强度波动的影响, 而杂质元素的原子谱线能够更准确地反映基线强度的变换。具体基线漂移的影响因素将于 2.4 小节中叙述。杂质线法作参比的优势是仅使用成本低廉的窄谱光源 HCL, 不需要引入其它标准校正源。

2.4　误差消除

在应用于 MBE 的 AAS 系统的搭建和实际操作中, 存在一些难以避免的误差, 这些误差可能会造成短期内数据的失真, 也可能造成长期信号的漂移, 需要对基线进行反复校准。因此, 本小节将列举搭建在 MBE 中 AAS 系统的误差来源和影响, 以及消除或避免这些误差的方法。

2.4.1 光谱干扰

AAS 中的光谱干扰取决于选择 MBE 所装载的束源炉中的元素特征谱线是否存在交叠, 排除掉 As 元素因其聚合体分子形式难以吸收特征光子, 大部分 III-V 族元素都不存在 pm 级别的原子线交叠。根据 NIST 数据, 作为掺杂源的 Si 在 250.5-253.0 nm 存在一个宽特征谱, 使用 Sb 的 252.851 nm 原子线作为数据采集目标, 会受到干扰。这种干扰会直接导致信号失真, 且无法通过漂移校正来消除误差。

参考表 1 列出的原子线, 研究人员需要在使用 AAS 系统测量束流时, 依据以下三个参考标准来选择自身束源炉元素的目标原子线。(1)若选择窄谱光源, 该波长下的窄谱光源存在且容易获取; (2)不存在与其他元素特征谱的交叠; (3)相对强度高于背景噪声若干个数量级。

2.4.2 误差来源

光路误差是带来信号漂移的主要因素。由于 MBE 系统生长室处于高温环境, 并且存在多个真空泵等机械因素, AAS 系统的光路难免会受到影响而产生误差。据 Yingge Du 研究报道[34], 石英窗口会受温度影响, 产生标准具效应从而带来短期误差; 采用超高真空兼容的楔形熔融硅窗口可以消除标准具效应的影响。此外, 由于真空泵抽走自由原子的能力存在阈值, 同时还存在生长室体积的影响, 难免有部分自由原子会附着在生长室窗口, 而这种沉积是长期的。这也是信号误差的一大来源[27, 35]。

窄谱光源短期强度波动和长期寿命也是 AAS 信号漂移的影响因素[20]。例如 PerkinElmer 和 Heraeus Group 生产的商用 HCL, 寿命超过 1 000 h; Hamamatsu、Newport、Osram 生产的氙灯寿命也都能超过 500 h。在窄谱光源达到自己预期寿命前, 光强也会随着使用时间减弱, 因此存在特征谱线带来的漂移误差。

2.4.3 漂移校正

针对以上光路、光源以及光探测器带来的漂移, 研究人员也考虑了许多校正方法。由于漂移是一种低频信号, 类似于前文所提到的利用机械斩波和锁相放大器的方法, 可以将窄谱光源信号调制到高频, 从而消除漂移所带来的负面影响。在 Andrew W. Jackson 的报道中, 研究人员通过快门控制来实现束流斩波, 结合二级锁相放大器进行进一步的漂移校正[30]。

PD Brewer [18] 和 JE Jensen[36] 提出了一种改进 AAS 束流监测系统设计方案, 即在生长室的一端窗口增设反射镜, 使吸收光路在生长室内往返一次, 该方案不仅扩大了吸收光路覆盖范围, 也提升了特征谱线吸收率。考虑到 Lamb Dip 方法[37], 这种应用也起到了抵消信号漂移和减小谱线多普勒增宽的作用。

3 应用与发展

Yuji Kasai 首次将多种元素同时在线监测技术引入 AAS 系统[11]，为 MBE 多元素实时监测提供了新的解决方案。随后，Andrew W. Jackson 等人基于该系统捕获的信号，进一步探索了其在 MBE 系统的反馈控制应用[10]。该系统结构的逐步优化，也在 MBE 领域得到广泛的应用与研究。本节将从 AAS 束流监测手段的优势、过去几十年来 AAS 技术在 MBE 领域取得的研究成果、及其在未来的潜在研究方向等方面，对该技术进行总结和归纳。

3.1 束流监测优势

AAS 技术在 MBE 中最直接且关键的作用是测量生长室中的元素束流大小。相较于离子计束流监测[38]、四级杆质谱仪[39]、石英晶体监测仪[40]等其他束流测试方法，AAS 束流监测有着无侵入束流实时监测和多元素束流同时监测这两个主要优势。

对于高精度材料生长体系而言，无侵入的束流实时监测避免了物理传感器对生长室可能造成的阴影或污染，减少外延生长的不确定性；对于 AAS 系统自身而言，由于所有的关键部件都在生长室之外，可以有效地屏蔽沉积室内的恶劣环境，从而可以提供高噪声豁免和高可靠性。

多元素束流同时监测，意味着在共沉积过程中同时独立地监测和控制多个源，不仅可实现精确的膜成分控制，每个组分的沉积速率也可以作为时间的函数进行建模，以便制备具有分级组分或界面的新型薄膜结构；而且，对于 MBE 的长时间、大规模工业化外延生长，多元素束流监测也能提升流程效率。

另外，在 AAS 系统中，除了选择激光器作为窄谱光源的情况，探测光束的能量足够低，不会对束流通量和衬底造成任何显著程度的干扰。因此，这种技术适合于监测衬底表面的束流通量，以更准确地控制薄膜的生长。

但 AAS 束流监测也存在自身局限，正如 2.4 节所言，在所选取的光源达到本身寿命限制时，需要更换光源并重新校正耦合光强和束流强度。

3.2 研究成果

AAS 既能满足日益复杂的外延材料体系的多元素束流监测要求[41-43]，也能满足外延控制精细化、高精度的生长速率控制要求。利用该技术，生长速率耦合标定能够达到 0.0001 Å/s 的数量级[34]。通过 AAS，能够对不同材料的外延生长速率进行精确测定[44]，还可以在生长过程中对薄膜材料的关键性能指标进行直接调控[45]。基于对生长室内外延参数精确监测、调控的迫切需求，研究人员也在不断尝试将诸多原位表征以及束流监测方法集成在 MBE 系统上[46]，以增加其可靠性和参考维度。AAS 束流监测在下游薄膜厚度原位监测以及生长速率控制方面的应用，可以和椭圆偏振仪的测试结果相互印证[36, 47]，以提供更准确的生长速率监测；对上游束源炉输出强度的监测，则可为热偶对束源炉功率和温度的控制提供反馈，进而可对束源炉状态[17]以及快门开合的瞬态变化[48, 49]展开研究。

在商业上，kSA、AccuStrata 等公司[50, 51]推出了面向材料外延设备的 AAS 封装产品。kSA 的产品采用 HCL 作为窄谱光源，可同时选择三种元素，在 0.5-1 Hz 频率下，实施在线束流监测。AAS 已成为国外商用的外延生长辅助技术，但国内尚未有基于该技术的商用产品。近年来在科研领域，此种光谱学技术在生物医学、化学、天文学等领域获得了广泛的应用和发展，但应用于 MBE 系统上的科研实践仍旧较少。随着外延材料体系对束流精度监控提出的要求越来越高，AAS 技术的应用也有着很大的发展空间。

3.3 研究方向

近年来，pm 量级高精度光谱仪分析技术取得一些进步[52]。正如第 2 节对宽谱光源所做的阐述，通过高精度光谱仪对 UV-VIS 波段宽光谱上一定波长范围的连续原子吸收谱线进行分析，为同时观测多种元素束流提供了技术基础，也能够降低对窄谱光源选型的要求以及光路的复杂度。

可以结合耗散理论等数学方法，对生长室内束流强度在线监测得到的数据进行分析，实现对生长室系统状态的建模；同时，可以将各组分的沉积速率建模为时间的函数。近年来，研究人员将人工智能技术应用于 MBE 生长过程的优化和控制[53, 54]。通过采集足够多的实验样本，并结合多元素束流监测模型的建立，人工智能技术有望实现对生长重复周期和束源炉异常状态的监测。这一方向不仅为

MBE 生长过程的智能化控制提供了新的可能性, 也为外延生长工艺的优化和效率的提升开辟了潜在的研究路径。

3.4 总结

本文梳理了 AAS 技术在 MBE 领域的应用发展历程, 从该技术利用原子吸收特征光谱实现生长室内束流原位实时监测的原理出发, 分析了不同应用要求下进行束流监控所需的光源、探测器(光谱仪)及相关光学部件的种类、功能和参数需求, 并归纳了其背景参比方法及其误差来源和漂移校正的策略。本文还讨论了在 MBE 系统中进行 AAS 束流监测所涉及子系统结构及其完善, 梳理了多年来该技术在 MBE 束流监控上的工程实践案例及其独特优势。最后, 本文提出了一些潜在的研究发展方向, 为 AAS 技术在 MBE 领域的进一步创新和优化提供了参考意见。

参考文献:

[1] Kirchhoff G. I. On the relation between the radiating and absorbing powers of different bodies for light and heat [J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1860, 20(130): 1-21.

[2] Lockyer N. Studies in spectrum analysis [M]. CK Paul, 1878.

[3] Walsh A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis [J]. Spectrochimica Acta, 1955, 7: 108-117.

[4] Cho A Y, Arthur J R. Molecular beam epitaxy [J]. Progress in Solid State Chemistry, 1975, 10: 157-191.

[5] Arthur J R, Jr. Interaction of Ga and As2 Molecular Beams with GaAs Surfaces [J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39(8): 4032-4034.

[6] Kometani T Y, Wiegmann W. Measurement of Ga and Al in a molecular-beam epitaxy chamber by atomic absorption spectrometry (AAS) [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1975, 12(4): 933-936.

[7] Chalmers S A, Killeen K P. Real-time control of molecular beam epitaxy by optical-based flux monitoring [J]. Applied Physics Letters, 1993, 63(23): 3131-3133.

[8] Chalmers S A, Killeen K P, Jones E D. Accurate multiple-quantum-well growth using real-time optical flux monitoring [J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(1): 4-6.

[9] Lu C, Guan Y. Improved method of nonintrusive deposition rate monitoring by atomic absorption spectroscopy for physical vapor deposition processes [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1995, 13(3): 1797-1801.

[10] Jackson A W, Pinsukanjana P R, Gossard A C, et al. In situ monitoring and control for MBE growth of optoelectronic devices [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1997, 3(3): 836-844.

[11] Kasai Y, Sakai S. Atomic absorption spectroscopy system for flux monitoring and atomic-layer control of molecular beam epitaxial growth of BiSrCaCuO [J]. Review of Scientific Instruments, 1997, 68(7): 2850-2855.

[12] Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data, National Insitude of Standards and Technology Physical Meas. Laboratory [EB/OL]. [2024-11-11]. https://www.nist.gov/pml/handbook-basic-atomic-spectroscopic-data.

[13] Demtröder W. Laser spectroscopy [M]. Springer, 1973.

[14] Osamura K, Naka S, Murakami Y. Preparation and optical properties of $Ga_{1-x}In_xN$ thin films[J]. Journal of Applied Physics, 1975, 46(8): 3432-3437.

[15] Panish M B. Molecular Beam Epitaxy of GaAs and InP with Gas Sources for As and P[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1980, 127(12): 2729.

[16] Chow R, Chai Y G. A PH_3 cracking furnace for molecular beam epitaxy[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1983, 1(1): 49-54.

[17] Brewer P D, Killeen K P. Optical-based Flux Monitoring of Atomic Antimony Sources for Molecular Beam Epitaxy[J]. MRS Online Proceedings Library, 1995, 406(1): 109-114.

[18] Brewer P D, Chow D H, Miles R H. Atomic antimony for molecular beam epitaxy of high quality III–V semiconductor alloys [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 1996, 14(3): 2335-2338.

[19] Kordis J, Gingerich K A. Mass spectroscopic investigation of the equilibrium dissociation of gaseous Sb_2, Sb_3, Sb_4, SbP, SbP_3, and P_2[J]. The Journal of Chemical Physics, 1973, 58(11): 5141-5149.

[20] Anklam T, Berzins L, Braun D, et al. Evaporation rate and composition monitoring of electron beam physical vapor deposition processes[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 76: 681-686.

[21] Schmid F, Moreno J, Weitenberg J, et al. An ultra-stable high-power optical frequency comb [J]. APL Photonics, 2024, 9(2): 026105.

[22] Marago O, Fazio B, Gucciardi P, et al. Atomic gallium laser spectroscopy with violet/blue diode lasers[J]. Applied Physics B, 2003, 77: 809-815.

[23] Vignaud D, Mollot F. Real-time in-situ flux monitoring by wavelength-modulated atomic absorption spectroscopy in molecular beam epitaxy: Application to Ga flux measurement[J]. Journal of crystal growth, 2007, 301: 79-83.

[24] Vignaud D. Real-time in situ flux monitoring in molecular beam epitaxy by wavelength-modulated atomic absorption spectroscopy [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 2007, 25(4): 1398-1404.

[25] Bai Y, Ding X, Dai X, et al. High-Power and High-repetition-rate widely tunable Narrow-Linewidth low-gain-band Ti: Sapphire laser[J]. Optics & Laser Technology, 2023, 163: 109401.

[26] Ji Y, Zhu J, Li J, et al. Expanding gain bandwidth using ion-hybridized fiber for kHz-linewidth single-frequency fiber lasers at S-, C-, and L-bands: design and performance evaluation[J]. Opt Express, 2024, 32(4): 4944-4953.

[27] Wang W, Hammond R, Fejer M, et al. Diode - laser - based atomic absorption monitor using frequency - modulation spectroscopy for physical vapor deposition process control[J]. Applied Physics Letters, 1995, 67(10): 1375-1377.

[28] De Roo B, Vervaele M, Rajala M, et al. Development of a fluorescence based flux sensor for thin film growth and nanoparticle deposition [J]. Review of Scientific Instruments, 2016, 87(7).

[29] Christian G D, Epstein M S. Atomic absorption spectroscopy [M]. Springer, 1980.

[30] Jackson A W, Pinsukanjana P R, Gossard A C, et al. Noise, drift, and calibration in optical flux monitoring for MBE[J]. Journal of crystal growth, 1999, 201: 17-21.

[31] Smith S, Hieftje G. A new background-correction method for atomic absorption spectrometry[J]. Applied Spectroscopy, 1983, 37(5): 419-424.

[32] Tong S, Chin K. Simultaneous multielement graphite furnace atomic absorption measurements using a photodiode array detector[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1994, 49(5): 459-467.

[33] Ashino T, Morimoto S, Wagatsuma K. Comparative measurement of gas temperature in a graphite atomizer by a two-line method of iron and nickel spectral lines in graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Analytical Sciences, 2010, 26(12): 1301-1304.

[34] Du Y, Droubay T C, Liyu A V, et al. Self-corrected sensors based on atomic absorption spectroscopy for atom flux measurements in molecular beam epitaxy [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(16).

[35] McClintock J, Wilson R. Optical measurement of Ga beam flux for MBE[J]. Journal of Crystal Growth, 1987, 81(1-4): 177-80.

[36] Jensen J, Roth J, Brewer P, et al. Integrated multi-sensor control of II–VI MBE for growth of complex IR detector structures[J]. Journal of electronic materials, 1998, 27: 494-499.

[37] Lamb Jr W E. Theory of an optical maser[J]. Physical review, 1964, 134(6A): A1429.

[38] Wunder R, Stall R, Malik R, et al. Automated growth of $Al_xGa_{1-x}As$ and $In_xGa_{1-x}As$ by molecular beam epitaxy using an ion gauge flux monitor [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena, 1985, 3(4): 964-967.

[39] Peter G, Koller A, Vazquez S. A new electron beam evaporation source for Si molecular beam epitaxy controlled by a quadrupole mass spectrometer [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1991, 9(6): 3061-3063.

[40] Venkatasubramanian R, Otsuka N, Qiu J, et al. Incorporation processes in MBE growth of ZnSe[J]. Journal of Crystal Growth, 1989, 95(1-4): 533-537.

[41] Klausmeier - Brown M, Eckstein J, Bozovic I, et al. Accurate measurement of atomic beam flux by pseudo - double - beam atomic absorption spectroscopy for growth of thin - film oxide superconductors[J]. Applied Physics Letters, 1992, 60(5): 657-659.

[42] Kasai Y, Suzuki A, Tanoue H, et al. MBE growth of BiSrCaCuO films using flux monitoring by atomic absorption spectroscopy; proceedings of the Advances in Superconductivity VII: Proceedings of the 7th International Symposium on Superconductivity (ISS'94), November 8–11, 1994, Kitakyushu Volume 1 & 2, F, 1995 [C]. Springer.

[43] Theis C D, Schlom D G. Epitaxial lead titanate grown by MBE[J]. Journal of crystal growth, 1997, 174(1-4): 473-479.

[44] Jackson A, Pinsukanjana P. Monitoring Ga and In desorption and In surface segregation during MBE using atomic absorption[J]. Journal of crystal growth, 1997, 175: 244-249.

[45] Pinsukanjana P R, Marquis J M, Hubbard J, et al. InGaAs composition monitoring for production MBE by in situ optical-based flux monitor (OFM)[J]. Journal of crystal growth, 2003, 251(1-4): 124-129.

[46] Kasper E, Kibbel H, Schäffler F. An Industrial Single-Slice Si-MBE Apparatus[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(4): 1154.

[47] Bachmann K, Hoepfner C, Sukidi N, et al. Molecular layer epitaxy by real-time optical process monitoring[J]. Applied Surface Science, 1997, 112: 38-47.

[48] Celii F, Kao Y-C, Katz A. In Situ Flux Transient Monitoring and Correction During MBE Growth of Quantum Well Structures[J]. MRS Online Proceedings Library, 1993, 300: 525-530.

[49] Kim Y, Bansal N, Chaparro C, et al. Sr flux stability against oxidation in oxide-molecular-beam-epitaxy environment: Flux, geometry, and pressure dependence[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2010, 28(2): 271-276.

[50] ATANASOFF G. Monitoring and Control of Chemical Composition of InGaN Layers During MOCVD [R]: AccuStrata, Inc. , Rockville, MD (United States), 2016.

[51] kSA ACE - Atomic Control for Epitaxy. ASSOCIATES K-S [EB/OL]. [2022-02-04]. https://k-space.com/document/product-specifications-ksa-ace/.

[52] Cen Q, Pian S, Liu X, et al. Microtaper leaky-mode spectrometer with picometer resolution[J]. eLight, 2023, 3(1): 9.

[53] Provence S R, Thapa S, Paudel R, et al. Machine learning analysis of perovskite oxides grown by molecular beam epitaxy[J]. Physical Review Materials, 2020, 4(8): 083807.

[54] Shen C, Zhan W, Xin K, et al. Machine-learning-assisted and real-time-feedback-controlled growth of InAs/GaAs quantum dots[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 2724.