

量子力学外延简介

(日) 椎田俊一著

中国科学院图书馆编

1978 年 11 月

译 序

日本人权田俊一所撰写的“分子束外延简介”(原名为“分子线エビタキシー入門”),用不多的篇幅,结合作者从事这方面工作的实际经验,对分子束外延这种新技术作了一个比较扼要的介绍。

分子束外延问世已经10年。这期间发表的有关文献资料已在200篇以上,这一新技术目前正处在进行深入研究和迅速发展之中。这本小册子对了解分子束外延是有帮助的。因此,我们决定把它译出,以供从事这方面工作的同志参考。

当然,这本小册子并不是完美无缺的。无论从内容的选择,或对一些问题的见解,都还不能说是全面的,特别是最近两年有关分子束外延的发展,并没有得到充分的反映。但是,这毕竟只是一本通俗的入门书,若要对分子束外延有更全面和深入的认识,显然还需要阅读其他文献并从事实际工作。

参加本书译校工作的有龚汨清、王景义、吴明华、何喜冠、孙洪涛等同志,盛雪云同志认真复制了全部插图。因此,本书能够得以付印,是集体劳动的成果。

由于我们外语、专业水平都很低,又缺少进行分子束外延的实际经验,译文中的错误和不当的地方一定很多,敬希读者批评指正。如果此书的翻译对有关同志略有裨益,就是对我们工作的最大鼓励。

半导体工艺设备编辑组

012598

目 录

第一章 分子束外延概述

1.1	什么是外延	(1)
1.2	分子束外延	(4)

第二章 超高真空和分子束

2.1	超高真空的必要性	(9)
2.2	分子束的产生	(12)
2.2.1	分子束的空间分布	(17)
2.2.2	喷射炉立式配置和水平配置	(19)
2.2.3	喷射炉的结构例	(20)
2.3	分子束的检测	(21)
2.3.1	离子规	(21)
2.3.2	质谱仪	(22)
2.3.3	其他检测方法	(25)

第三章 分子束与固体表面的相互作用及生长过程

3.1	吸附与脱附	(27)
3.1.1	附着系数	(29)
3.2	固体表面的运动学	(36)
3.3	分子束外延的生长例子	(41)

第四章 生长层的评价

4.1	用电子束进行评价	(48)
4.1.1	RHEED	(49)

4.1.2	LEED, 俄歇能谱, ELS	(63)
4.2	电气的评价	(64)
4.3	光学的评价	(67)
4.3.1	光致发光	(67)
4.3.2	利用X射线评价	(71)

第五章 分子束外延的应用

5.1	电子器件	(78)
5.2	光电器件	(81)
5.2.1	发光器件	(84)
5.2.2	光波导	(87)
5.3	多层周期结构及其应用	(88)
结 束 语		(97)
参考文献		(99)

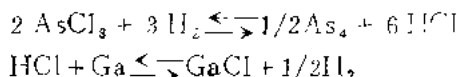
第一章 分子束外延概述

在第一章介绍外延的意义、种类、分子束外的概念及其地位，以便在从下章起分别进行比较详细的讨论之前，有一个提要式的了解。

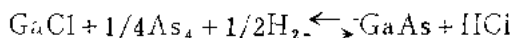
1.1 什么是外延

“外延”一词，日语记作“エピタキシー”，是英语“epitaxy”的音译。“epi”意为“在上”，“taxy”意为“排列”，所谓外延，就是在适当的衬底上，与衬底的晶向一致进行结晶生长的意思。迄今所知比较典型的外延法是汽相外延（Vapor Phase Epitaxy，即VPE）法和液相外延（Liquid Phase Epitaxy，即LPE）法。除此之外，分子束外延（Molecular Beam Epitaxy，MBE）可以说是最近发展起来的一种。”

汽相外延又称化学汽相淀积（Chemical Vapor Deposition），这是一种利用化学反应，从汽相进行结晶生长的方法⁽¹⁾。以GaAs为例，在图1的石英管内，于800~850℃的高温T_H区放置Ga，向石英管通入AsCl₃和H₂，在Ga处便发生如下反应：



而生成GaCl，同时放出As₄（或As₂），这两种生成物在放有GaAs衬底的石英管低温区T_S（700~800℃）再起反应：



生成GaAs在衬底上析出而进行结晶生长。实际上置Ga的地方

* 还有一种称之为固相外延（Solid Phase Epitaxy）的，但用得不多。

反应要稍许复杂些⁽²⁾。把气态掺杂剂送入系统就可进行掺杂。例如n型掺杂剂S, Se, Te可用 H_2S , H_2Se , H_2Te 等氢化物气体, P型掺杂剂如Zn等可加热Zn形成蒸汽送入反应系统。

由于气相外延的反应源从外部供给, 容易控制, 就能进行三元系如 $GaAs_{1-x}P_x$, $In_xGa_{1-x}P$ 的结晶生长, 又由于可使衬底的晶格常数和生长层的晶格常数渐趋一致, 也就有可能将混晶比X逐渐变化进行生长。此外尚能在同一反应系统中设置多个衬底, 亦容易在直径大于5厘米的大衬底上生长结晶, 所以是一种适于大量生长的方法。因此, 在发光二极管中使用的 $GaAs_{1-x}P_x$ 几乎全用气相外延法制作。

但是, 在反应过程中要操作气源供给阀门, 气流从阀门到达衬底表面需要时间, 致使精确控制膜厚发生困难。此外, 外延层表面也不够平整, 这就限制了这个方法的应用。

液相外延, 是将溶质放入溶剂中在一定温度下形成均匀溶液, 然后将溶液缓慢冷却通过饱和点(液相线)时, 有固体析出而进行结晶生长的方法^(2, 3)。以GaAs为例, Ga是溶剂, As是溶质, 溶解而成溶液, 然后一面让其缓慢冷却, 一面将溶液挪到衬底上, 通过饱和点时, 在衬底上就有GaAs析出生长结晶。通常在溶液中溶解所需的掺杂剂, 就能进行掺杂。液相外延大多在不封闭的石英管中进行(称为开管系), 而通以纯度高的 H_2 , 惰性气体进行保护。

液相外延有几种办法。*一种是把反应舟倾斜, 高处放衬底, 低处放溶液, 待溶液均匀后把反应舟平置, 溶液便流向衬

*液相外延有三种基本生长技术: 1 倾斜法, 溶液和衬底的接触是通过使炉子倾斜实现的; 2 浸渍法, 衬底直接浸入溶液; 3 多槽系统, 使衬底接触不同的溶液进行生长。作者在此处提到的是第一种和第三种。译注。

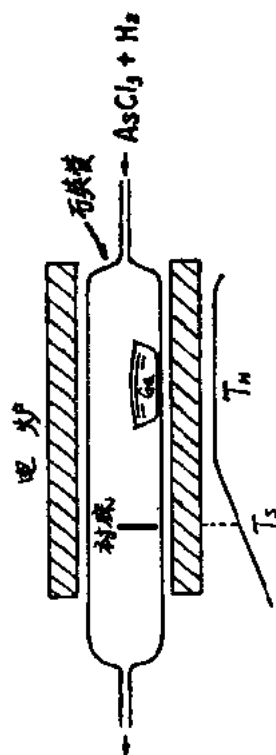


图1 气相外延生长示意图

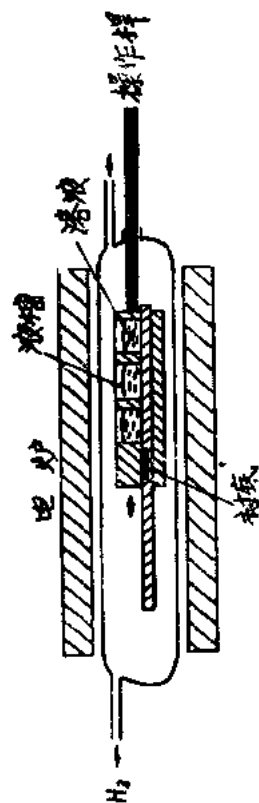


图2 液相外延生长示意图

底，此法用其创始者的名字而称做雷森法（或称倾斜法）。另一种办法如图2所示，将液皿装上溶液而将其移动到衬底上，称之为移动法。如果用几个液皿，便能连续生长多层薄膜。此法装置简单，纯度高，制得的结晶优良而应用广泛*。

液相外延容易得到优良的结晶，不过在控制膜厚、控制生长方向混晶组分比方面⁽⁴⁾以及产量方面还存在一些问题。但在半导体激光器之类要使用高质量多层结晶薄膜的情况下，液相外延是有很大作用的。

1.2 分子束外延

分子束外延利用材料供给源的定向分子流也即是利用分子束生长结晶薄膜的方法。此法是由贝尔电话实验室的阿瑟（Arthur）和卓（Cho）将真空蒸发法加以改进、提高而发展起来的。用一般真空蒸发法把GaAs这类化合物放进坩埚令其蒸发在衬底上并不能得到GaAs，这是因为As分子和Ga分子蒸发时As分子蒸发得多，GaAs小块不能同时蒸发掉。但是Günther报告⁽⁵⁾，若把Ga，As分开加热，并过量供给As，衬底又保持适当温度时，这样就能够得到GaAs（多晶）。这样做、要求蒸发源、衬底保持三个不同温度，叫做三温度法。分子束外延是三温度法的发展。例如，分子束外延是在超高真空中直接监控分子束的强度和种类来控制生长条件，而不单单是控制蒸发源温度⁽⁶⁻⁸⁾。

分子束外延装置的基本组成如图3所示，在 10^{-10} 托左右的超高真空环境中，放置衬底和几个分子束源（喷射炉）。图3中的喷射炉是水平放置的，分子束基本上以水平形式喷射出来，后面还要介绍喷射炉立式放置，分子束从下而上飞向衬底。二者本质上并无差别。将衬底加热到几百度，从喷射炉将组分元素（生长GaAs时是Ga，As，As₂和As₄等）按一定比例喷出，使之淀积在衬底上而后进行结晶生长。组成元素在衬

底上有的附着比率大，有的几乎不附着，因此就要适当选择衬底温度，使得组成元素按一定比例在衬底上附着并能在衬底上移动按晶格位置生长结晶。

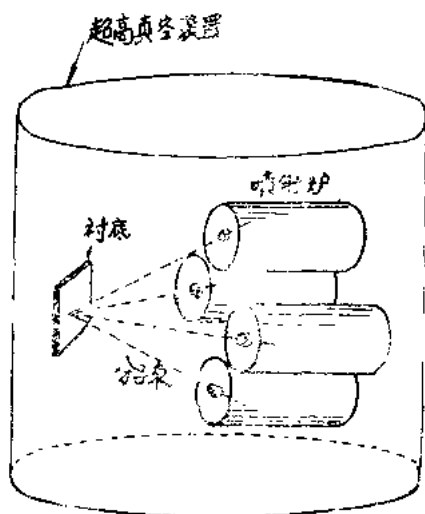
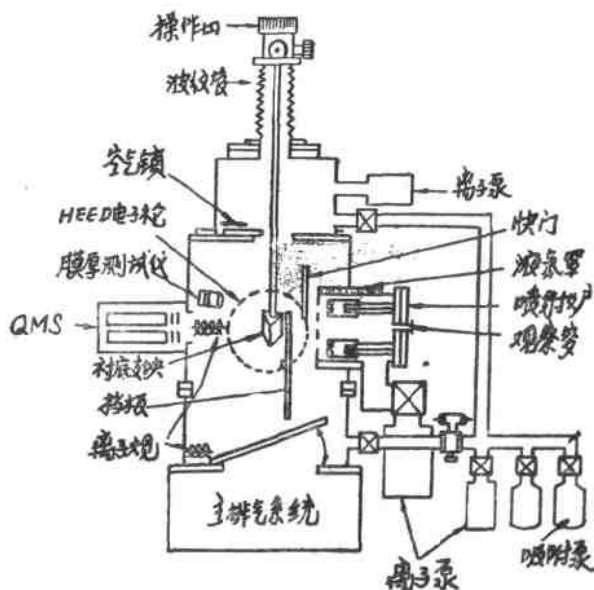


图3 分子束外延生长示意图

图4是一个实际分子束外延装置的例子，图5是该装置的照片。该系统在喷射炉周围装有液氮屏蔽罩，在喷射炉后面还特别配有辅助排气系统，以减低喷射炉附近的本底气体，为监控分子束的种类和强度，在分子束经过的路径上安装有四极质谱仪 (QMS)；为了评价结晶性能，在与纸面垂直的方向上，装有高能电子衍射仪 (HEED, High Energy Electron Diffraction) 的电子枪；在装置的上部有调节衬底位置的操作器 (manipulator)，操作器下面是空气锁，以便不破坏真空就能更换样品。

分子束外延是将原子一个一个地在衬底上进行淀积的方



各4 分子束外延装置



第5図 分子線エピタキシャル装置の写真
(分子束外延装置照度)

法，因此就有许多特点。表 1 列出分子束外延的特点及其与应用的关系。因为衬底和分子束源分开，便能在结晶生长过程中观测生长面；其次，生长速度很慢而且可控，还可以开闭快门随时实现结晶的生长与中断，就能够精确控制膜层厚度到单原子层的精度；此外增加必要的喷射炉数目，能比较方便地制备多种组分的结晶；如将组分元素的分子束相对比例随时间加以改变，在生长方向上的结晶组分亦可控制；同样的道理，在生长方向上可以改变掺杂剂组分；还可以生长组分不同的多层薄膜；采用适当的掩蔽技术还能进行二维图形的选择生长；又因为在超高真空中能经常观测生长结晶的表面，对结晶基本过程、表面结构和表面能级等表面研究就可比较方便地进行。

在第一章中大致介绍了分子束外延是怎么回事，从第二章起再分别进行比较详细的讨论。

袁泪清 译

王景义 校

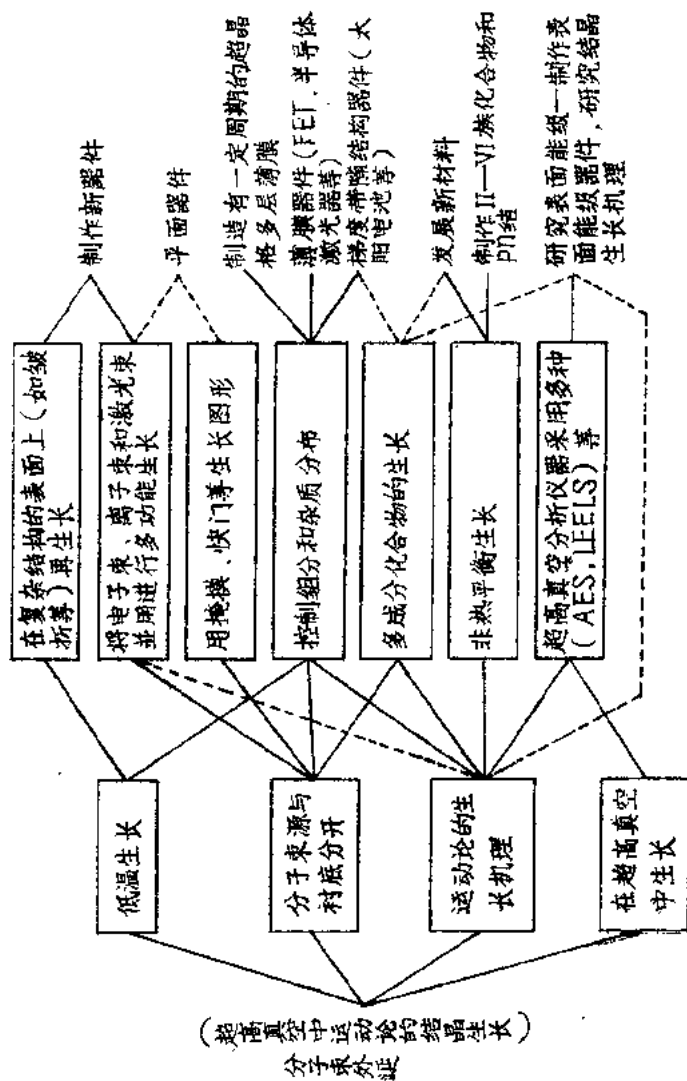


表1 分子束外延的特点

第二章 超高真空和分子束

第二章介绍进行分子束外延所要求的真空度，分子束的产生、检测、以及分子束的空间分布等。

2.1 超高真空的必要性

分子束外延要求产生分子束时达到优于 10^{-8} 托、不产生分子束时达到优于 10^{-10} 托的超高真空环境。

由氧、氮、水蒸汽、氩等组成的空气，在大气压（760托和室温情况下）1厘米³大约有 10^{19} 个分子。我们若跟踪其中一个分子，观察一下该分子不规则运动与其它分子发生碰撞的距离，顶多也就是 10^{-5} 厘米。即是说在大气中，氮等气体分子是相当“拥挤”的。在真空中，单位体积内（1厘米³）的分子减少，压强 p （托）与分子密度 n （个/厘米³）和温度 $T(^{\circ}\text{K})$ 的关系为⁽¹⁾：

$$P = 1.035 \times 10^{-10} n T \quad (1)$$

由此可知，在室温（300[°]K）下，真空度为 10^{-6} 托时，分子密度为 3.22×10^{10} 个， 10^{-10} 托时则又 3.22×10^6 个。

随着分子数目减少，分子间相互碰撞的次数也减少。从某一次碰撞到下次碰撞所走过的平均距离为平均自由程，用 λ （厘米）表示，它等于：

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma^2} \quad (2)$$

其中， σ 为分子直径（厘米），应用（1）式，室温（300[°]K）下的平均自由程 λ 为 $6.37 \times 10^{-13} \sigma^{-2} p^{-1}$ 。根据这个结果，算得 $\sigma = 10^{-8}$ 厘米和 $\sigma = 10^{-7}$ 厘米时的平均自由程如图6所示。实际分子的直径，如氧是 3×10^{-8} 厘米，大部份分子的直径处

在图6的两条直线之间。真空度 10^{-6} 托时平均自由程为 10^4 厘米左右， 10^{-10} 托时是 10^8 厘米即1000千米。从真空装置内的一部份喷出的分子束（定向的分子流）其平均自由程的表达式虽要稍微复杂一点，但平均自由程的数量级还是相同的。因此，在超高真空中，分子之间的碰撞可以不予考虑。

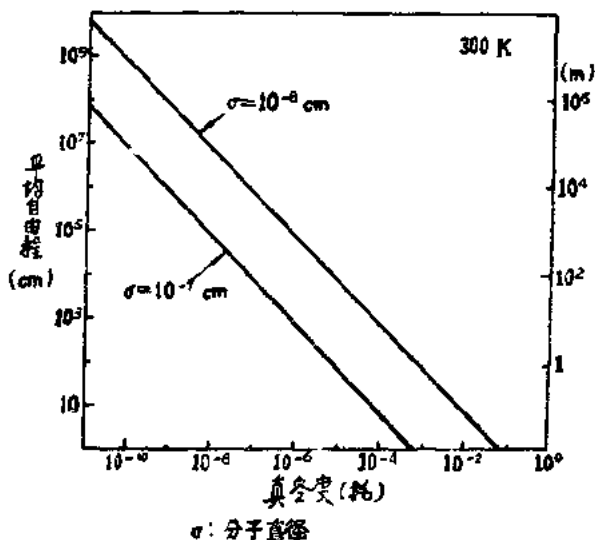


图6 平均自由程与真空度的关系

甚为重要的倒是碰撞置于真空中的固体表面分子束（外延时的衬底是这种表面的特例）的气体分子数目。这个数若用 Γ （个/厘米²秒）表示，则有：

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (3)$$

其中， $\bar{v} = \sqrt{8RT/\pi M}$ 是气体分子热运动的平均速度。室温(300°k) 当分子是 $M = 32$ 时，其碰撞分子数 Γ 示于图7，即使将分子量 M 改变， Γ 也不会有太大的差别。在 10^{-6} 托时， Γ 约为 3×10^{14} 个/厘米²秒。因为固体表面一个单分子层约为

10^{16} 个/厘米³，碰撞的分子要是全部附着，一个干净表面在2~3秒就要铺满一层气体分子。如果真空度为 10^{-10} 托， Γ 约为 3×10^{10} 个/厘米²秒，1秒钟内仅能铺满一个清洁表面的0.003%。虽然外延生长时衬底表面有数百度的温度，碰撞的分子并不会全部附着在衬底上，但对于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 这一类有活泼元素Al的情况下，碰撞的杂质原子极容易和Al起反应对结晶质量有重大影响。⁽¹¹⁾因此，外延生长时真空度高一些为好。

一般多用离子泵获得超高真空⁽¹²⁾，为了把多余的分子束排走，分子束外延装置中使用的泵比一般情况下的泵要大：20升左右的真空室要用500升/秒左右抽速的泵。在英国，用油扩散泵也能获得优于 10^{-10} 托的超高真空，因而常有人采用。在喷射炉附近因加热出气量大，故在图4中还特意接上附加的排气系统，这样做效果很好。此外液氮屏蔽罩和冷阱也有很多好

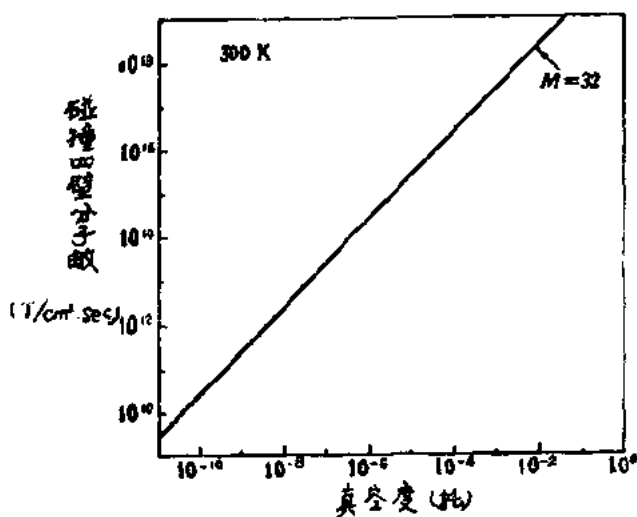


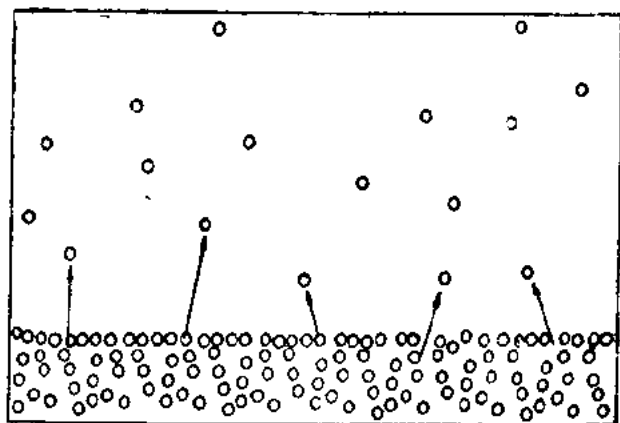
图7 碰撞单位面积与真空度的关系

处。对CO等不易排走的气体，将金属（如钛）蒸发，利用吸气原理抽气也行之有效。凡此种种，可使得结晶中的残留杂质大大减少。

2.2 分子束的产生

众所周知，水到 0°C 成为冰（固态），常温下的水是液体，在高温下水转换为蒸汽（气态）。如图 8 所示，在低温时由于分子间的热能小，原子或分子间相互吸引力大而结合为固态，分子的热能随温度升高而增加，便由固体转换成弱束缚状态的液体，在高温下，分子脱离固体或液体而成为单独运动的气体。如果自由空间中的分子少，就容易转换成气体分子，因此，大气和真空相较，真空中就要容易些。这个过程不单是水，其它物质也一样。还有一种固体不经过液态而直接转换为气体，这个过程叫做升华，与此相对，从液态转换为气态就叫做蒸发。

分子束外延经常使用的物质在真空中加热成为气体的蒸汽



分子得到热能克服分子之间的束缚而向空间，从液体转换成气体称为蒸发，从固体转换成气体称为升华

图8 蒸发与升华

示于表 2⁽¹³⁾，由表 2 可知，P 和 As 在较低温度下就能大量转换为气体，P 加热到 300℃，就升华为蒸气压为 6 托的气体，GaAs 这一类化合物也可作为气源，构成 GaAs 固体的 Ga 分子与 As 分子相等，但 As 容易蒸发，As 的蒸汽压比 Ga 高，最后留下的是液态 Ga。GaAs 系统中各种成份的蒸汽压与蒸发源温度的关系示于图 9⁽¹⁴⁾，由图 9 可知，加热 GaAs 时主要生成 As_2 。

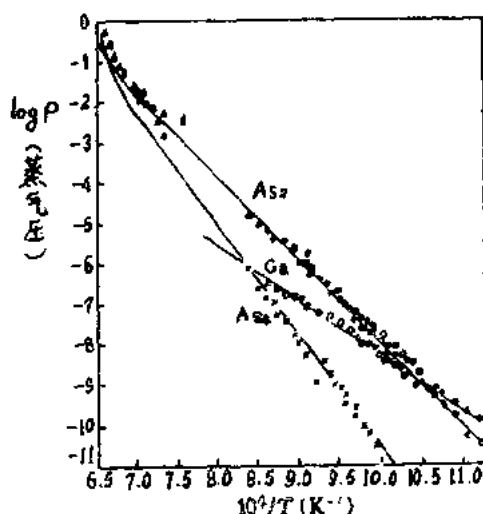


图 9 GaAs 的 Ga, As_2 和 As_4 的蒸汽压⁽¹⁴⁾

加热到某种温度下气体分子的速度 v 有多大？又是怎样分布的呢？麦克斯韦尔和波尔兹曼进行了计算，图 10* 表示的是一个封闭空间的气体分子速度分布 $f(v)$ ，它有如下关系：

$$f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv \quad (4)$$

在推导 (4) 式的时候，认为气体分子是光滑的弹性球，

* 原文误为图 8 ——译注