

〔日〕

权田俊一

著

方永勋

译



分子束外延入门

国防工业出版社

内 容 简 介

本书系根据日本杂志エレクトロニクス1977年8月号附本《分子線エピタキシー入門》(电子学丛书之八)一书译出。书中浅显易懂地介绍了分子束外延的原理、外延炉的结构、对外延层的评价方法及应用,并指出了其存在的问题和发展方向。可供从事半导体器件制作的工人和技术人员参考。

分子線エピタキシー入門

権田俊一 著

オム社 1977

*

分子束外延入门

〔日〕 权田俊一 著

方永勋 译

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₃₂ 印张3⁸/₈ 70千字

1981年3月第一版 1981年3月第一次印刷 印数: 0,001—2,800册

统一书号: 15034·2188 定价: 0.29元

译 者 序

分子束外延是七十年代发展起来的一种外延方法。它与其它外延方法相比,突出的优点是不仅能生长极薄的单晶膜,而且膜厚、组份和掺杂可精确控制,因此适于制作微波器件、光电器件以及具有多层周期结构的器件,在亚微米电子学和集成光学中有着广阔的发展前途。

为了推广这种新技术,我们翻译了这本小册子。本书篇幅不长,但作者根据多年的实际经验并参阅了大量文献,对分子束外延技术的原理、发展和应用作了概括的介绍,同时指出了当前分子束外延技术存在的问题和发展方向。它对于从事有关工作的工人和科技人员来说,是一本较好的入门参考书。

目 录

第一章 分子束外延概述	1
1.1 什么是外延	1
1.2 分子束外延	4
第二章 超高真空与分子束	9
2.1 超高真空的必要性	9
2.2 分子束的产生	12
2.3 分子束的检测	22
第三章 分子束与固体表面的 相互作用及晶体生长过程	27
3.1 吸附和脱附	27
3.2 固体表面的运动学	37
3.3 采用分子束外延生长晶体的例子	43
第四章 生长层的评价	50
4.1 用电子束进行评价	50
4.2 电气评价	69
4.3 光学评价	72
第五章 分子束外延的应用	79
5.1 电子器件	79
5.2 光电器件	85
5.3 多层周期结构及其应用	89
结束语	96
参考资料	99

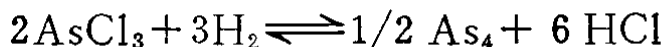
第一章 分子束外延概述

本章介绍外延的意义、种类、分子束外延的概念及其地位，以便在以后各章分别详细讨论之前，使读者有一个初步的印象。

1.1 什么是外延

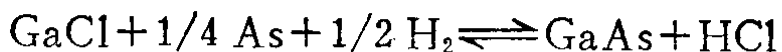
“外延”一词的英语是“epitaxy”。“epi”意为“在上”，“taxy”意为“排列”；也就是说，外延是在合适的衬底上，沿衬底晶向生长晶体的意思。迄今所知，具有代表性的方法有气相外延（VPE）和液相外延（LPE）二种；而分子束外延（MBE）●则是最近发展起来的。

气相外延又称化学气相淀积，是用化学反应进行气相生长晶体的方法^[1]。以GaAs（砷化镓）的生长为例，如图1所示，把Ga（镓）置于石英管800~950℃的高温区 T_H 处，然后通AsCl₃和H₂，在Ga的附近产生如下反应：



反应结果生成GaCl，同时放出As₄（或As₂）气体。这两种生成物在置于低温区 T_L （700~800℃）的GaAs衬底上，由如下反应析出GaAs并生成晶体，即

● 也有称之为固相外延（SPE）。



但是，实际上 Ga 的反应更复杂一些^[2]。掺杂是将杂质以气态形式送入反应系统进行的。例如 n 型杂质 S（硫）、Se（硒）和 Te（碲）等是采用 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 等的气态氢化物，而 p 型杂质则是将 Zn（锌）等元素加热成蒸气直接送入反应系统的。

气相外延的源流量易于从外部控制，所以也能生长三元系的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 等晶体。为了使生长层的晶格常数和衬底的晶格常数渐趋一致，就要逐渐改变混晶比 x 来进行生长。另外，还可在同一反应系统中放置多块衬底；也可在直径为 5 厘米以上的大衬底上生长晶体，所以气相外延是一种适于批量生产的方法。发光二极管用的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 基本上都是采用这种方法制备的。

然而，在反应过程中，尽管有阀门控制气体流量，但因生成物从阀门位置到达衬底表面需要一定的时间，所以要精确控制膜厚还是相当困难的。而且生长表面有时还不够平整，这就限制了这种方法的应用。

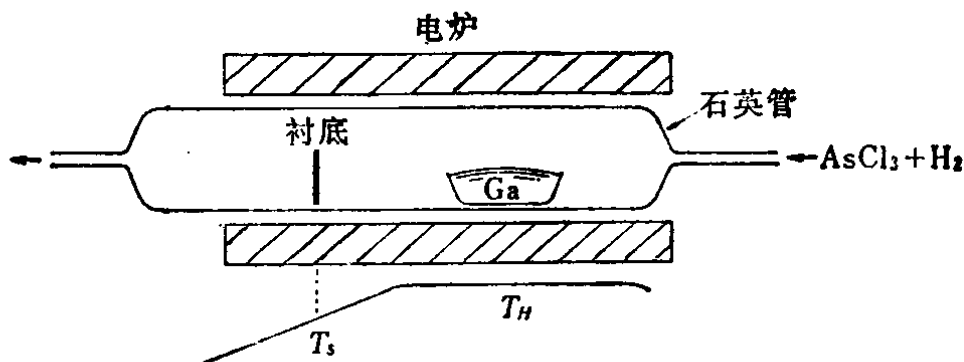


图1 气相外延生长示意图

液相外延法，是将溶质放入溶剂并在一定温度下成为均匀溶液，然后使溶液在衬底上逐渐冷却，当超过饱和点（液

相线) 后便有固体析出而进行晶体生长^[2,3]。以 GaAs 外延为例, 它是以 Ga 为溶剂、As 为溶质溶解成溶液, 布在衬底上 (如 GaAs), 使之缓慢冷却, 当溶液超过饱和点时, 衬底上便析出 GaAs 而生成晶体。这样, 掺杂一般是先将杂质溶于溶液中, 而后使该溶液与衬底接触, 结果, 杂质与基晶一起析出。液相外延通常是在不完全封闭的石英管内进行的 (即所谓开管系统), 用 H_2 及惰性气体保护。气体必须高度提纯, 以尽可能减少杂质。

液相外延有几种方式。一种是把石英舟倾斜, 将溶液置于低处, 衬底置于高处, 待溶液均匀后, 再将石英舟恢复平放位置, 使溶液覆盖在衬底之上。该方式以发明者命名, 称作“纳尔逊法” (或倾斜法)。第二种方法是将衬底浸入溶液后再取出, 称为“浸渍法”。第三种方法是在溶液槽中装入配置好的溶液, 使槽滑动至衬底上方, 称为“滑动法” (见图2)。如果用几个溶液槽, 这种方法就能连续生长多层薄膜。此法装置简单, 生长层纯度高, 且结晶性好, 故被广泛采用。

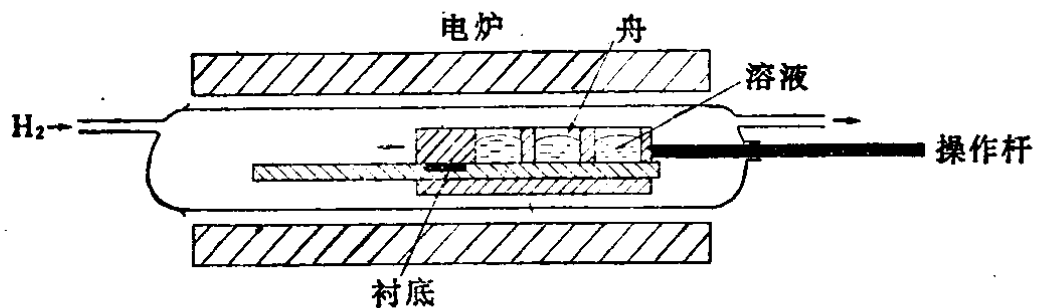


图2 液相外延生长 (滑动法) 示意图

液相外延生长层虽然结晶性好, 但在膜厚控制, 混晶比的控制^[4], 以及批量生产等方面尚存在一些问题。但对于半导体激光器所需要的结晶性良好的多层薄膜晶体来说, 液相

外延是非常适合的。

1.2 分子束外延

分子束外延是采用方向大体上一致的分子流(即分子束)提供材料来源以生长薄层晶体的方法。此法是由美国贝尔研究所的阿瑟(Arthur)和邱(Cho)将真空蒸发法加以改进、提高而发展起来的。比如,把GaAs置于加热器之上,用通常的方法蒸发、淀积在衬底上,一般是不能形成GaAs的。这是由于没有以GaAs的形式蒸发,而是As蒸发过多,以致As分子和Ga分子都以单个分子蒸发的缘故。然而,据耿瑟(Günther)^[6]报道说:在这种情况下,除加热GaAs淀积源外,若加热As使其过量供给,衬底也加热到适当温度,便能生成GaAs(多晶)。该方法要求淀积源和衬底保持三种不同的温度,故称“三温度法”。而分子束外延是“三温度法”的进一步发展,例如,它并不是以蒸发源的温度为标准,而是在超高真空中直接监控分子束强度和分子束种类来控制生长条件的,这对外延技术来说无疑是一个飞跃^[8~9]。

分子束外延装置的基本结构如图3所示。在真空度达 10^{-10} 托(Torr)的超高真空装置中装有衬底和若干个喷射炉(分子束源)。图3所示的装置,其喷射炉水平放置,分子束基本上是水平喷出的;下面叙述的喷射炉是立式配置,分子束自下而上与水平放置的衬底接触,二者本质上是相同的。衬底上的晶体生长是这样进行的:将衬底加热至摄氏数百度,从分子束源以适当的比例喷出组份元素的分子(生长GaAs的情况下是Ga与As以及As₂、As₄等),并使其与衬底表面碰撞。由于有的组份元素在生长面上附着率很高,而

有的几乎不附着，因此就要适当选择衬底温度，使组份元素按一定比例附着在衬底上，并在生长面上移动，以便很好地进入其相应的晶格位置上。

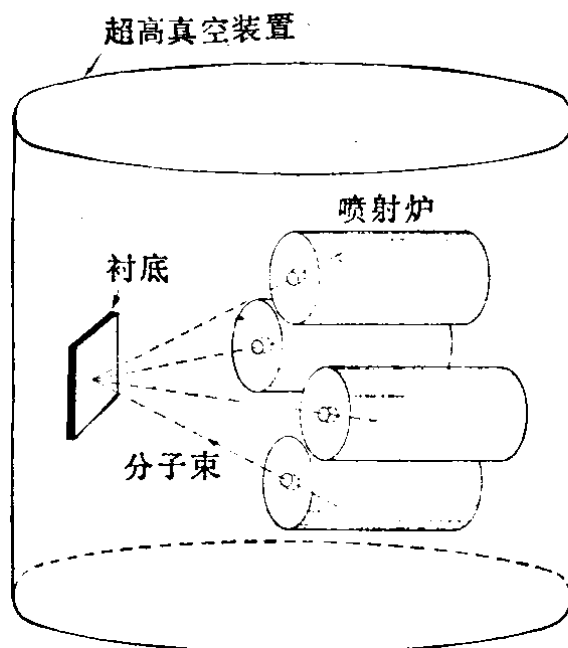


图3 分子束外延生长示意图

图4为实际的分子束外延装置结构示意图，图5为该装置的照片。该系统中，喷射炉周围装有液氮罩，在喷射炉后面特意配有辅助排气系统，以减少喷射炉附近的背景气体。为监测分子束的种类和强度，在分子束的通道上装有四极质谱仪（QMS）；为评价晶体，在与纸面垂直的方向上装有高能电子衍射仪（HEED）的电子枪。装置上部设有调节衬底位置的控制器，其下面安装了空气阀门，以便不破坏真空就能更换样品。

分子束外延是把原子一个一个地堆积在衬底上进行淀积的，故有很多特点。表1示出了分子束外延的特点及其与应用的关系。由于生长晶体的场所与材料供给源分开，所以可在晶体生长时观察生长面；其次，生长速度可控制得极慢；

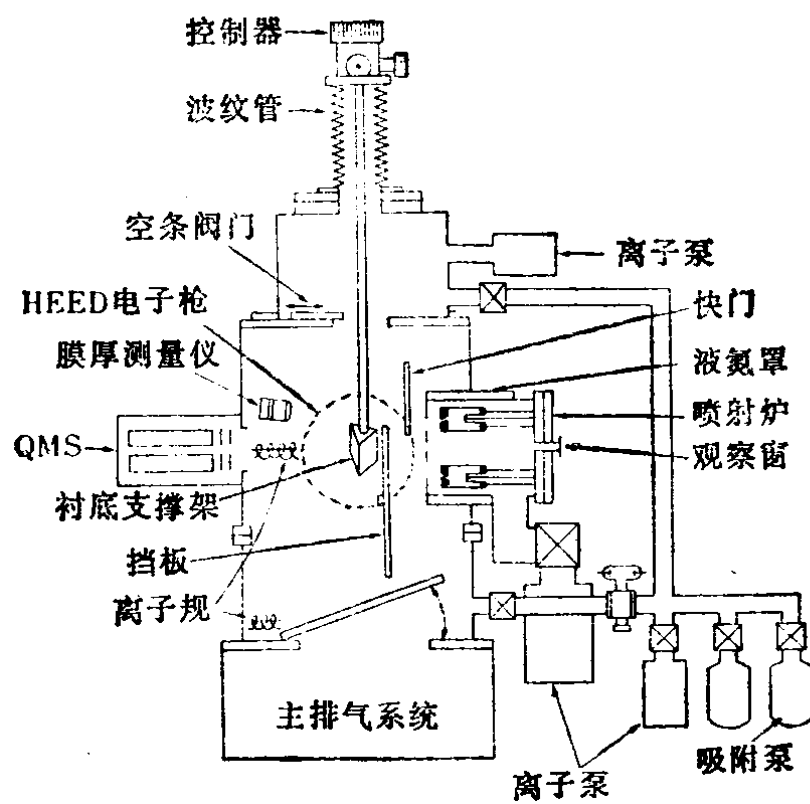


图4 分子束外延装置示意图

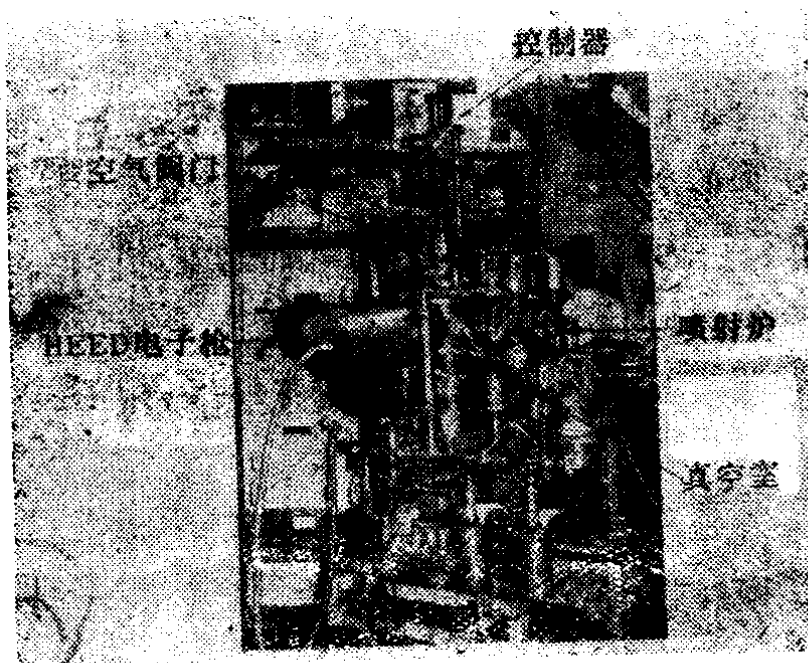
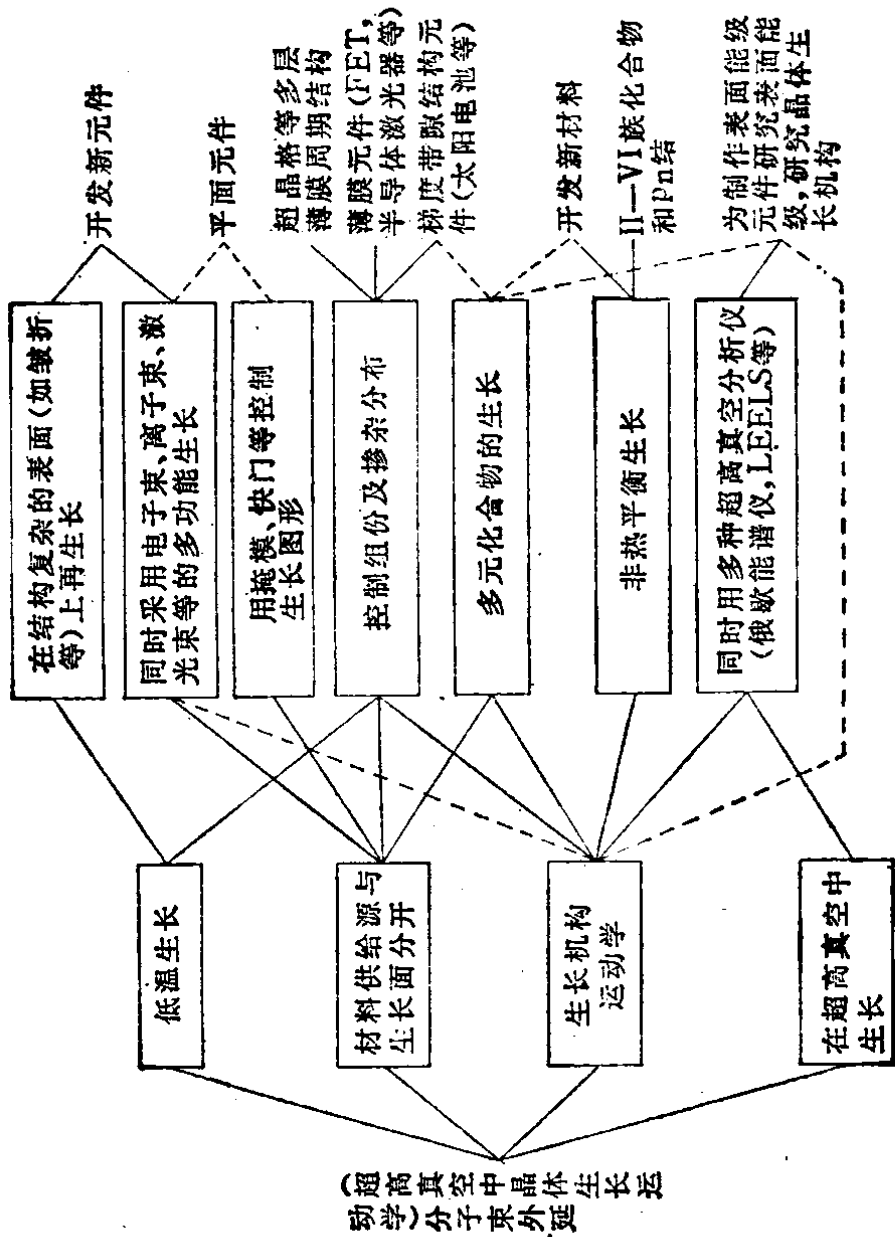


图5 分子束外延装置照片

表1 分子束外延的特点



可以通过快门对晶体的生长与中断实行瞬时控制，这样就能将生长膜厚控制在单原子层的精度，且重复性良好；另外，只要增加必要的喷射炉数量，就能比较容易地制备任意的多组分晶体，如果组份元素的分子束相对比例随时间改变，还能制备在生长方向上组分任意变化的晶体，这意味着掺杂及改变生长方向都是容易的，并且便于生长组份不同的多层晶体薄膜。采用适当的掩模还能进行二维图形的选择性生长。由于能在超高真空中随时观察生长晶体的表面，所以有助于监测晶体生长的整个过程以及研究表面结构和表面能级等。

本章对分子束外延作了概述。从第二章开始进行详细分述。

第二章 超高真空与分子束

本章叙述分子束外延所需要的真空度、分子束的产生方法及其检测和空间分布等。

2.1 超高真空的必要性

分子束外延在产生分子束时真空度要求优于 10^{-8} 托，在不产生分子束时要求优于 10^{-10} 托的超高真空环境。

在一个大气压 (760 托) 时，室温下每一立方厘米空气中所含的氧、氮、水蒸气、氩等气体分子约有 10^{19} 个。如果我们只跟踪其中一个分子，观察该分子自由运动及与周围分子碰撞的情况，便会发现在连续两次碰撞之间，分子所经过的路程平均只有 10^{-5} 厘米。也就是说，大气中氮等气体分子是相当“拥挤”的。所谓真空度的提高是指单位体积（每立方厘米）内分子数量的减少。压强 p (托) 与分子密度 n (个/立方厘米) 和温度 T (K) 的关系为^[10]

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

由此可知，在室温 (300K) 下，真空度为 10^{-6} 托时，分子密度为 3.22×10^{10} 个；而 10^{-10} 托时，则为 3.22×10^6 个。

随着分子数的减少，相互碰撞的次数也就减少。那么连续两次碰撞之间所经过的平均距离——平均自由程 λ 就会变长。 λ (厘米) 表示为

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

式中, σ 为分子直径 (厘米)。利用 (1) 式可求得室温 (300 K) 下的 λ 为 $6.37 \times 10^{-18} \sigma^{-2} p^{-1}$ 。图 6 示出了 $\sigma = 10^{-8}$ 厘米和 $\sigma = 10^{-7}$ 厘米时的平均自由程。实际的分子直径, 如氧分子 (O_2) 为 3×10^{-8} 厘米, 多数分子直径都处在图 6 中的二条直线之间。真空度在 10^{-8} 托时, 平均自由程为 10^4 厘米左右; 真空度为 10^{-10} 托时可达 10^8 厘米, 即 1000 公里。从真空装置的某处喷射出的分子束 (方向完全一致的分子流) 的平均自由程的公式较为复杂, 但其数量级还是相同的。因此, 在超高真空中, 分子之间的碰撞可忽略不计。

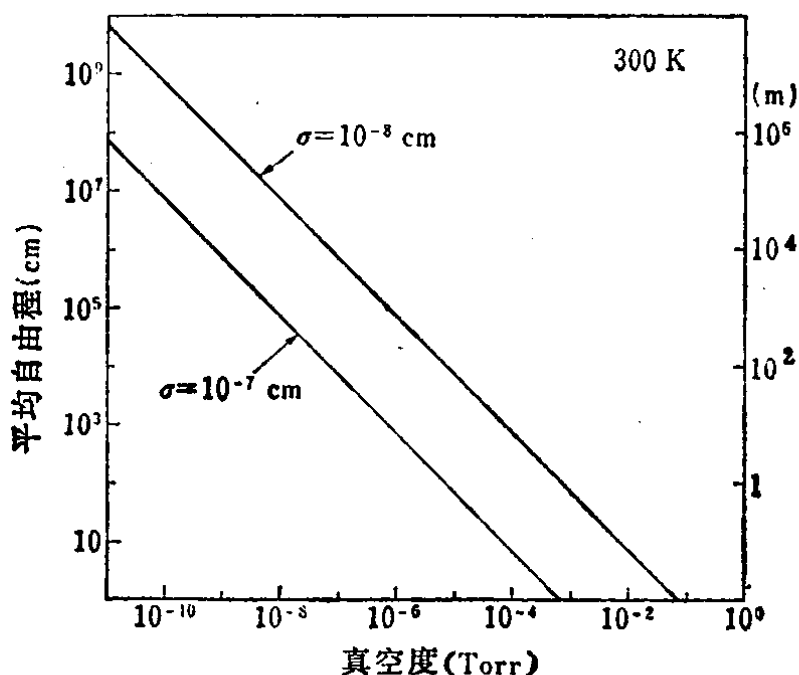


图 6 平均自由程与真空度的关系

更为重要的倒是入射在置于真空中的固体表面 (尤其是在分子束外延的衬底) 上的气体分子数目。设该数为 Γ (个/厘米²·秒), 则

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

式中, $\bar{v}$ 是气体分子热运动的平均速度, $\bar{v} = \sqrt{8RT/\pi M}$ 。图 7 示出的是在室温 (300 K) 下分子量 $M=32$ 时的入射分子数 Γ 。即使分子量多少有些变化, 入射分子数 Γ 变化也不大。在真空度为 10^{-6} 托时, Γ 大约为 3×10^{14} 个/厘米²·秒。固体表面的一个单分子层每平方厘米的分子数有 10^{15} 个, 假设入射的分子全部附着, 且表面是洁净的, 则 2 ~ 3 秒内就能完全被覆盖。如果在 10^{-10} 托的真空室里, 由于 Γ 大约为 3×10^{10} 个/厘米²·秒, 所以在一秒钟内只有 0.003% 的面积被覆盖。在外延生长时, 衬底处于数百度的温度下, 因此, 入射的分子不会全部被附着。在生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (含活泼的元素 Al) 时, 入射的杂质原子会与 Al 起反应, 严重影响生长层的质量⁽¹¹⁾。因此, 外延生长时, 真空度越高越好。

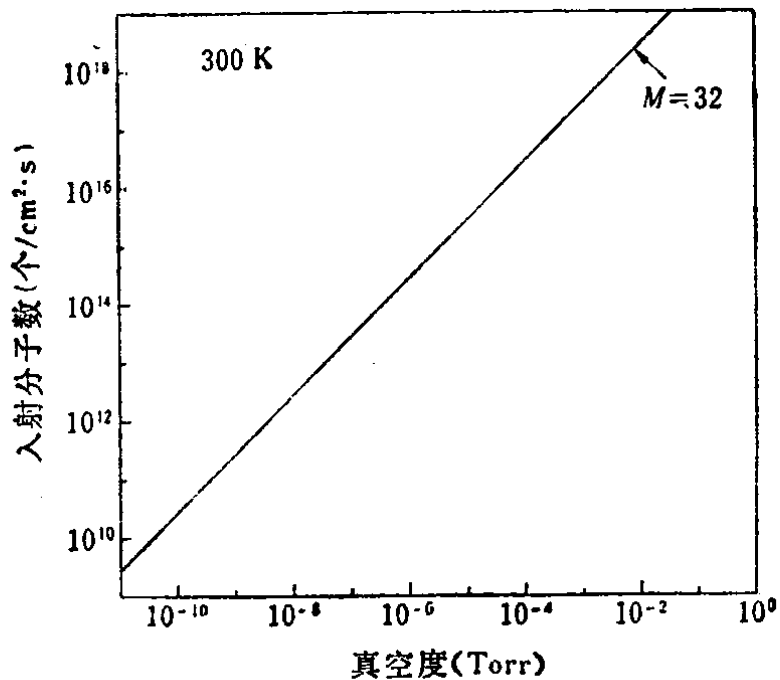


图 7 入射到器壁上的分子数与真空度的关系

一般采用离子泵获得超高真空⁽¹²⁾。在分子束外延装置中, 往往会产生对生长无益的分子束, 为排除这些分子束,

采用的泵比一般的泵略大。钟罩面积为 20 升时, 泵的排气速度为 500 升/秒以上。英国普遍采用油扩散泵获得了高于 10^{-10} 托的真空度。由于分子束射出口附近有加热部件, 所以容易漏气。因此, 要专设一个泵以防漏气 (见图 4); 此外, 采用液氮罩和冷阱也有好的效果; 对 CO 等不易排除的气体可利用金属 (如 Ti) 蒸发的吸气作用进行排气, 凡此种种, 均使生长晶体薄膜中的残留杂质得到大幅度减少。

2.2 分子束的产生

众所周知, 水到 0°C 变成冰 (固体), 而常温下又变成水 (液体), 在高温下则变成蒸气 (气体)。如图 8 所示, 水在低温时, 由于各分子的热能低, 原子或分子之间的相互引力大,

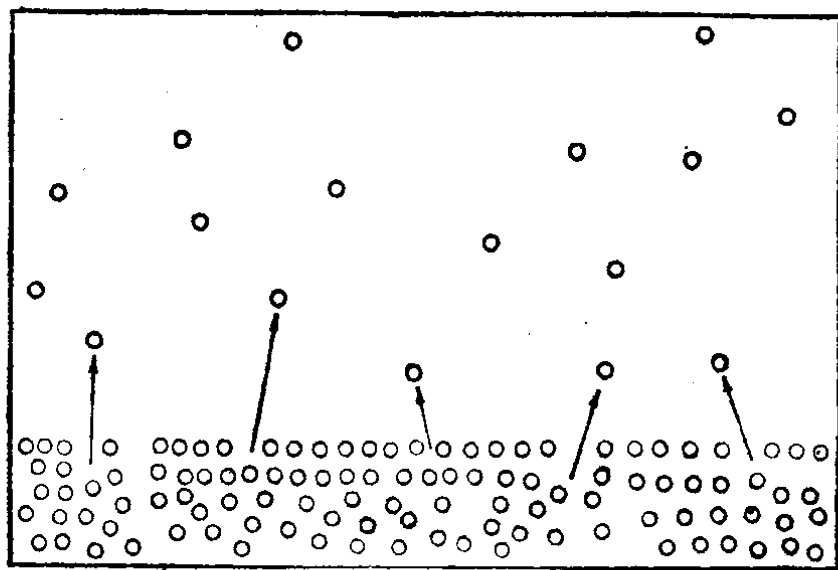


图 8 蒸发和升华

于是形成固体; 随着温度的升高, 分子的热能增高, 于是由固体变成弱束缚状态的液体; 而高温时, 分子便脱离集合体而成为单独运动的气体。如果自由空间的气体中分子少, 则

液体分子容易变为气体。因此，在真空中远比大气中容易形成气体分子。这种过程不仅是水，而且一般物质都是如此。但也有一些物质不经液化过程便直接由固体变成气体，这种现象称为“升华”；而由液体变为气体的现象则称为“蒸发”。

分子束外延中常用的物质在真空中加热成为气体的蒸气压示于表 2^{〔13〕}。由表 2 可知，P 和 As 在较低的温度下能够产生大量的气体分子。P 加热至 300℃便升华，蒸气压达 6 托。GaAs 之类的化合物也可用作气体分子源，在这种情况下，构成 GaAs 固体的 Ga 和 As 的分子数相等，但因 As 易蒸发，As 的蒸气压远比 Ga 高，最后只剩下液态 Ga。图 9^{〔14〕}示出了上述各分子的蒸气压与蒸发源温度的关系。由此可知，加热 GaAs 时主要是生成 As₂。

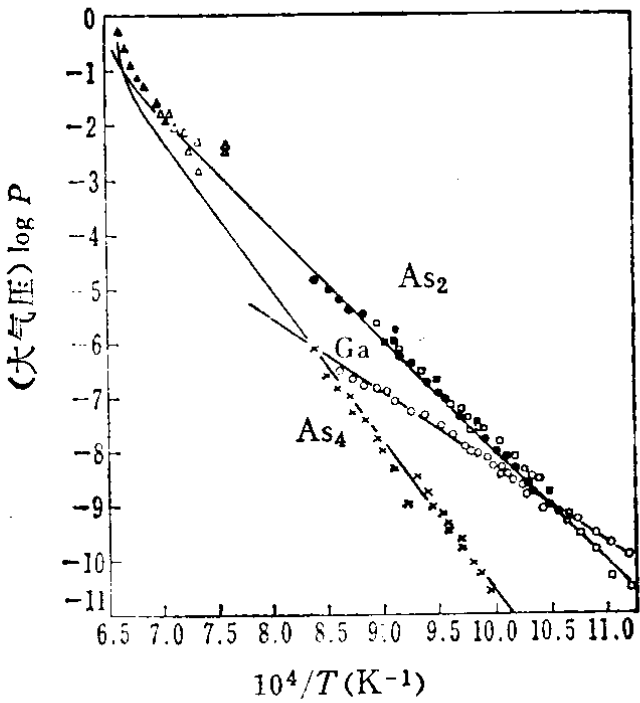


图 9 GaAs上Ga、As₂ 和 As₄ 的蒸气压

麦克斯韦和波耳兹曼曾对温度为 T 的气体分子的速度 v 的大小及其分布进行了计算。图 8 示出的封闭空间中的气体