

[英] D. J. 科利弗 著

李玉增 钱嘉裕 王富咸 译

化合物半导体工艺
HUAHEWU BANDAOTI GONGYI

冶金工业出版社

化 合 物 半 导 体 工 艺

(英) D.J. 科利弗 著

李玉增 钱嘉裕 译
王富咸

冶金工业出版社

化合物半导体工艺

〔英〕 D. J. 科利弗 著

李玉增 钱嘉裕 译
王富咸

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

山西新华印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张13 $\frac{1}{8}$ 字数349千字

1980年8月第一版 1980年8月第一次印刷

印数00,001~3,500册

统一书号：15062·3475 定价1.65元

译 者 的 话

本书译自英国皇家雷达研究所 David J. Colliver著，1976年出版的《Compound Semiconductor Technology》一书。在翻译过程中，中国科学院半导体研究所许振嘉同志曾给以热情的指导和帮助，并得到了北京有色金属研究所葛惟锟同志以及冶金部有色金属研究院不少同志的支持和协助，在此一并表示深切感谢。

由于我们的专业理论和外文水平都有限，所以误译或错译之处在所难免，诚恳地希望读者批评指正，提出宝贵意见。

译 者

一九七八年八月于北京

前　　言

自从 J.B. 耿首先发现砷化镓中的微波振荡以来，十三年已经过去了，而皇家雷达研究所科研小组指出磷化铟作为振荡器材材料有许多潜在的优点也已经五年了。这两种物质之所以有很大的发展前途，是因为它们依靠转移电子现象可以产生固体微波。而且，微波混频管、变容二极管、场效应晶体管、光电器件、快速逻辑元件和雪崩二极管的进展对很多其它同类器件的发展也是有利的。

这些材料的工艺正日趋完善，许多在硅工艺中已证明是可行的早期技术已直接引进到化合物材料工艺中来；目前有这样一些例子，化合物半导体发展的经验推动了硅器件的发展。虽然这些独立的工艺有逐渐合并成一种适用于生产所有的材料和器件的趋势，但在硅和化合物工艺之间仍然存在着根本的差别。编写本书的目的，是向读者介绍从化合物半导体生产微波器件所必需的基本技术和概念。对通常所研究的一些方法仅做简短的介绍，因为它们的重要性还未显示出来。而象具有广阔前途的离子注入和分子束外延技术，我将在后面的文献中介绍它们的发展。

摘引在正文中的关键文章是经过特别选择的，以便为读者提供最好的介绍，就是说，与其介绍大量的最新应用，不如介绍工艺和技术本身。未来的发展，读者可参考后面的文献。

实际上，在这个领域中工作的任何人都知道，还有很多方面需要革新和继续实践。对各个实验室来说，有些方法是独特的，因此我尽量在正文中压缩对通用技术的阐述，而着重讨论这些专门实验，并给出适用的参考文献。

最后，我衷心感谢我的朋友们和在皇家雷达研究所、在工厂、在国外的同事们的帮助，没有他们的无保留和开诚布公的讨论，这本书是编写不出来的。

引　　言

半导体工艺的投资一直是很大的。而且一种技术在成熟到具有商业意义的阶段之前，其主要环节的进展往往需要很多年。然而在基本工艺中，较小的技术改革却不断出现。后者导致了对器件物理性能的更深一层的了解，并证明可以得到较大的产量、较好的性能和完美的可靠性。

另外，崭新技术的出现（这往往导致新的器件系列的产生）与工艺上的一般改进之间仍然存在一定的差距——前者在技术杂志上有所报道，而后者，作为个别项目，一般是不发表的。这种情况的发生，或者是因为还未认识到一般技术改进的重大意义，认为没有发表价值；或者是因为公司未来技术的生命力就是依靠这种“保密”过程而使其超过另外的竞争者。

在本书的编写过程中，这种不断出现的新发展又提出了它自身的一些问题。遗憾的是，全世界从事半导体工艺的科技工作者等不及用本书去加以解决。因此，专业读者势必会发现，自本书第一次草拟以来，某些技术领域的地位已经改变。因此，我将在本书的正文中尽可能介绍一些一般技术，对一些特殊方法则附有文献。这些基本技术只有少数会在不久的将来被淘汰。

然而，在本书付型的时候，又报道了书中没有着重介绍的较为重要的一些技术改进，它们会导致大大地提高器件的性能；这是值得读者注意的。

由于整个工艺方面的改进，场效应晶体管已经发展到成为频率达20千兆赫放大器低噪声接收机的前端的主要竞争者。衬底材料已大大地改善了晶体的性能，并且通过改进控制方法可以在衬底和有源区之间覆盖外延沉积的半绝缘的缓冲层。离子注入目前正成功地用于浓度达 10^{17} 厘米 $^{-3}$ 的有源区的掺杂——当有源区的厚度只有0.2微米时就显得特别重要。这些层的分析导致了对半绝缘衬底上生长的材料的电容-电压剖面分布的更好了解。

场效应晶体管的暴露表面，或者用沉积氧化物或氮化物，或者用化学法形成天然氧化物而使其稳定。这种新的氧化法也应用于平面变容二极管；无疑它们将扩展到其它方面。将来特别令人感兴趣的是，或者用化学法或者用阳极沉积法在砷化镓上生成天然氧化物。

在平面工艺中的另一个主要障碍，即在场效应晶体管中有源区的有效散热问题，已通过将器件倒装在散热器上而得到成功的克服。

在转移电子器件中，特别是关于磷化铟振荡器，从接近于半导体界面的掺杂分布的实验中，得到了有关接触现象的许多更深一步的了解，这种实验只能由可控气相沉积的外延生长来完成。气流中三氯化磷的比例变化使原生长中的本底掺杂同时发生变化。类似的分布是否能改善砷化镓转移电子器件的性能尚有待证实。

碰撞雪崩渡越时间二极管的性能和可靠性不断改进，大部分是通过对现有工艺的控制，再就是对外延层的掺杂剖面分布的精确控制来达到的。

光学器件，特别是能量转换器件，日益显得重要起来，它重新刺激了砷化镓的大规模生产、结形成的研究以及对其它化合物材料的探索工作，这必将成为人们所感兴趣的一个领域。

由此可见，不管做了多么大量的各式各样的努力，这种观测也仅仅包括了主要的项目，完全可能出现重要的遗漏。

以下各章系阐述从未加工的原材料到生产实际应用的器件所需要的技术、流程和工艺。这就是现在的化合物半导体器件的基础。读者可以根据这些基础来确定和判断新的发展的重要意义。

目 录

前言

引言

第一章 材料生长和杂质控制	1
第一节 体生长	1
第二节 外延生长	13
一、衬底制备	13
二、气相外延	14
三、液相外延	37
四、液相外延系统的比较	63
五、外延系统的目前趋向	63
第三节 扩散	83
一、简单理论	83
二、实验数据	84
第四节 离子注入	100
第五节 表面钝化	101
第六节 总结	102
第二章 材料的特性和鉴定	103
第一节 化学分析	103
一、体材料	103
二、薄膜	105
第二节 物理分析	158
第三节 电学分析	164
一、常规分析	165
二、专门技术	212
第四节 总结	257
第三章 器件工艺	258
第一节 片子的处理	258
第二节 金属半导体接触	262
一、接触理论	263

二、冶金学	318
三、工艺	330
四、整流接触	334
五、欧姆接触	335
六、接触特性	338
七、总结	353
第四章 散热器	354
第一节 理论	354
第二节 工艺	388
第三节 金刚石散热器	396
第四节 热阻的测量方法	396
第五章 封装	398
第六章 失效分析和可靠性	403
附录	404
参考文献	406

绪 言

矶 部 孝

1.1 3位与6位

1. 在实验的研究过程中所进行的测量，其精度一般至多到3位，最高不过是0.1%而已。按其情况，即使知道10的多次方，也可看出大概的结果。物理学之所以能称作精密科学，其理由在哪里呢？

其一，一般的实验对象决非单纯的东西，而是从各种不十分清楚的复杂现象中所表现出来的；而所应用的理论多数是在理想的单纯条件和假定的前提下成立。这不过是由近似的模

型中得到的。研究者进行测量所追求的大多是现象的内部关系，而不在乎测量值本身。测量值在单独提到它时才有意义。这种情况就是测到3位的普通测量。

另一方面，有事实上已知的一组量，其测量值本身就有意义，对其数值要求测得十分准确。例如，真空中的光速、普朗克常数、电子的电荷等物理常数的量就是这样的量。如表1所列，目前测得的数值均是6位。（表中倒数第二栏内加括号的数字是表示后1位或2位数字不确切）。

3位和6位是大不一样的。各个测量值都

表 1

基 本 物 理 常 数

基本常数		单 位	数 值	不 定 度 (ppm)
真空中的光速	c	米/秒	299792458(1.2)	0.004
电子电荷	e	10^{-19} 库仑	1.6021892(46)	2.9
普朗克常数	h	10^{-34} 焦耳·秒	6.626176(36)	5.4
电子静止质量	m_e	10^{-31} 千克	9.109534(47)	5.1
精细结构常数的倒数	a^{-1}		137.03604(11)	0.82
里德堡常数	R_∞	10^7 /米	1.097373177(83)	0.075
阿伏加得罗常数	N	10^{26} /千摩尔	6.022045(31)	5.1

能凑上6位这么多位数，对于3位以上的普通测量来说那是非常困难的，基本常数要求到6位以上至少现在来说也是很困难的。大概会有人清楚在这上面一定有什么物理意义所在。

2. 无论如何，6位的数值实际上已是很准确的数值了。按一般加士号的标准偏差所表示的不定度来说，那就是要用如表上的ppm，即百万分之一的单位来表示。百万分之一的数值是什么意思呢？那就是一个急跑的人10秒跑的100米距离中的0.1毫米，这0.1毫米也不

过是一张印刷文字用的西洋纸的厚度；或者说是12天这么长时间中的1秒钟。如此等等，这算是很小了。

在后面谈到的表示标准器的精度的ppb单位是 10^{-9} 。这不过是相当于100公里即东京到富士山的距离的一纸之厚；若到 10^{-12} ，则相当地球外围2圈半的长度的一纸之厚。用这么微小的量确定量值的大小，可认为能绝对不变地确定或者说具有复现性了吧。

3. 对于这样的常数，至今还在不断地追

求愈加正确的数值。这是什么原因，这样做有价值吗？这些常数是在自然的物理关系中联系各种现象各种量以及定量地描述物理关系的一种方法。

追求准确值的目的决不是出自于好奇心，而追求那么1、2位数字，而是通过测量结果也许能发现以前不清楚的理论上的矛盾，也许能从这入手解决至今存在的矛盾。如果这些常数值能要多准就能测多准的话，实际上这本身即可证明理论在整体上没矛盾。因为若与此相反，就能够在实验上发现。

单就测量看，无论精密到多少的量，实际上也不太精密。譬如，金的某些样品的密度、太阳和地球间的距离之类宏观量皆是如此。这些量与测量时成为测量对象的特定的物质或系统有关。其他的样品还可给出其他的测量值。因此，没有普遍性，只限于一定的场合，与其他场合联系小，这样的测量追求过高的精度没意义，也没价值。主要地是看结果值有无物理意义而决定测量的价值。

1.2 过去的教训

4. R. A. Millikan 在 1907~1917 年期间，通过有名的油滴实验最先发现电子电荷 e 的值。这个实验是在水平的 2 个平行平面电极间观测 1 微米左右直径的带电小油滴在空气中的下落运动。要测量由于重力作用油滴下落的速度和由于加上了电场而产生速度变化，还要分别测出重力加速度、电极间的距离，所加的电压大小、空气的压强和粘度系数以及油滴密度等。根据这些测量结果发现，电荷为如下的整数倍，

$$e = (4.774 \pm 0.002) \times 10^{-10} \text{ 静电系单位}$$

这是 1917 年最后所报告的数值。

但是到了二十世纪 30 年代，能够用其他方法准确地求 e 的值，发现 Millikan 给出的值有些不合适了。这种方法就是通过阿伏加德罗常数 N 和法拉第常数 F ，根据 $F = Ne$ 这一关系求 e 值。求阿伏加德罗常数的方法是根据 X 射

线的衍射测量特定物质的晶格，由此从密度以及原子量计算出 1 摩尔的原子数。法拉第常数是由测量电解时一定时间内析出的银的质量得到的。两者都可求到很精密的数值。这样做得到的数值为：

$$e = (4.8021 \pm 0.0009) \times 10^{-10} \text{ 静电系单位}$$

这与 Millikan 的 e 值间显然存在有重大的差值。

对不一致的原因进行了种种探讨后才发现，是由于 Millikan 所用的空气粘度系数不正确。Millikan 误信了在研究室里工作的一个大学研究院的学生所测的粘度系数。后来查明，粘度系数是由扭转振子的振幅衰减率测得的，而衰减率取决于悬置丝的扭转系数，可是由于吊钟的质量和形状使其略有变化。这种情况当时却没注意到。

代入正确的粘度系数，使用以前的数据重新计算，结果与由阿伏加德罗常数得到的值恰好一致。

这个例子告诉我们，高精度地求一个准确的值是何等困难。对于影响结果的所有因素都必须仔细地考虑。尽管这样，漏掉重要的因素的情况也间或有之。当然，Millikan 的贡献不在于这个测量值上，而在于通过光学仪器第一次用肉眼看到了电子电荷的粒子。

5. 上例是按不同的方法求得的测量值不一致的例子。相反地，有时用相同的方法对同一个量由不同的研究者独立地测量却会得出恰巧一致的结果。后来，发现了更新的方法，用其又得出一列测量值，但发现得不出像前面的方法里所得的那么一致的值。这种现象特别是在用一种方法最先给出测量值的人是有权威的著名学者时最容易发生。

光速 c 的测量就是个很好的例子，1950 年以前测得的明确可信的值都是很好地一致。但是到了二十世纪 50 年代开拓了远比此精密得多的方法。所进行的测量发现，以前的测量结果显然是不正确的，竟然偏离 σ 的 4 倍还多。

按新规则制订的高精度实验装置的方案加以制作而后工作起来一试，总会遇到预想不到

的各种各样的技术困难。初次试验给出的测量值往往会同这以前的判断值或估计值大不相同。于是，研究者对不一致的原因作种种探讨，便在装置上加以改进和更动，进行所谓调整。随着这样苦心地搞来搞去，最后总能得到预期的值。这时就说“还是给出了如预期的值”了。接着，装置的改进也就停止了。Lawrence 把这种状况叫作“智力的束缚状态”。实际上，误差的来源存在于别处也未可知，只不过为了同预期的吻合把它漏掉了，在结果上也就限制了测量值。这种场合倒是宁愿实验上得到的值与预期值差别很大，正是这样反而有意义，因它可成为发现实验和理论上的错误的权宜方法。

1.2 基本常数的校准

7. 基本物理常数是联系各种现象而出现的，因此可用各种方法进行测量。常数值的结果也是相互有关（如， $m_e = 4\pi R_\infty e^3 / \alpha^3 c^3$ ， $F = Ne$ ， $h = 2\pi e^3 / \alpha c$ 等）。把所有的测量值汇集在一起，不仅对于每个量按不同方法求最佳值，还要根据最小二乘法进行测量值平差，从而分别找到最可靠的值，这就是所谓常数值的平差。最初从事这一工作的是 R. T. Birge，那是 1932 年的事情。其后，继承 Birge 工作的是 Cohen 和 DuMond，到了 1963 年报告了平差结果。不久，B. N. Taylor、W. H. Parker 和 D. N. Langenberg 等人又进行了平差。由于应用新发现的约瑟夫森效应测量 e/h 值，引起了 e 、 h 、 N 等值有大的改变，进而有了最近 Cohen 和 Taylor 1973 年进行平差。

前面的表 1 是表示最后的平差值，图 1 是表示对于电子质量 m_e 平差结果的变迁情况。纵轴是以 ppm 为单位对最后平差值的修正。 m_e 值之所以有这么大的变化，是因为各物理常数

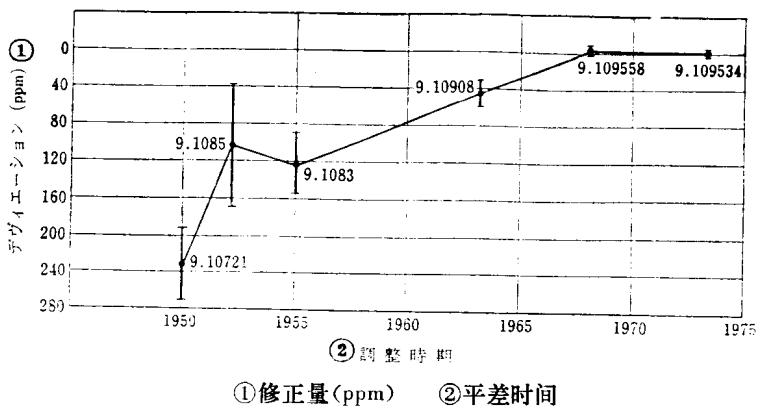


图 1 电子静止质量 m_e 的平差值

之间紧密相关。若一个值有大的差错，则其他的也会引起偏离。

8. 就基本常数之一的真空中的光速在这里介绍一下。表 2 (略) 概括了 1948 年到 1967 年的测量值。图 2 (略) 表示其中的主要部分。近几年这个常数测量的显著改进可说是由于英国物理研究所的 K. D. Froome 发展了微波干涉仪的结果。Froome 的最精密测量值 (1958) 是用波长约 4 毫米 (72.006 千兆赫) 的微波得到的，其值为，

$$c = 299792,50 \pm 0.10 \text{ 千米/秒 (0.33 ppm)}$$

这同如表上所列的 Simkin 等 (1967) 用 8 毫米波长的微波得到的值极为一致。另一个方法是自伽里略以来，经过 Fizeau、Michelson 改进又改进了的传统的测量飞行时间的方法。因为用同一种方法所以不能不残留有由于衍射、散射和空气折射率等各种原因引起的系统误差。瑞典的 Bergstrand 把这种方法发展成光电测距仪的形式。利用克尔盒在约 10 兆赫的频率上调制光束强度，用光电倍增管检测被同样的振荡器解调的光。这样用殷钢基线尺测得的约 10 公里的基线长上得到的 Bergstrand 值和美国标准局 McNish (1962) 在美国按同一方法在各种气象条件下得到的测量值归纳整理的结果值 (1950~1962) 如表所列。它与先前 Froome 所得的值非常一致。这样说来，Froome 的值可认为是最正确的值，至少可想像到倒数第二位的 5 这个数字不会有什么变动。

但是，从1969年以来开始报导使用激光方法得到的结果，发现 Froome 值后面位数的.5 实际上是.458。近 3 ~ 4 年间精度一跃而提高了 2 位，误差为 10^{-9} 。

用激光测量的一种方法是，将氦氖激光用频率可测的微波调制，产生二个边带，再把两个边带的拍频波长用法布里-珀罗干涉仪测量。NBS 的 Bay 和 Luther 获得如下光速值 (1972)，

$$c = 2997299.462 \pm 0.018 \text{ 公里/秒}$$

另一个正规的方法是，测量光波本身的频率，通过频率和波长的测量值求速度。NBS (美国标准局) 和 NPL (英国物理研究所) 同时进行这一工作。同铯频率标准 (约 9 千兆赫) 比较，能直接测量的频率范围可到毫米波。必须把波段扩展到红外光和可见光。为此，要提供使波长高度稳定的毫米波速调管振荡器 (10.6GHz , 74.2GHz) 和 HCN (337 毫米)、 H_2O (28 微米)、 CO_2 {R (10) 9.327 微米, R (12) 9.315 微米, R (30) 10.18 微米}、 $\text{He-Ne}\{\text{CH}_4\text{P}$ (7) 3.39 微米} 各种激光，把这些作为中继点按顺序地过渡从而决定光波的频率。这些谱线是按频率的整数倍互相接近的原

则选取的。于是通过非线性元件形成一个谱线的高次谐波，它与下一条谱线的拍频是在微波范围内，这样便可测量。可以与毫米波相同的精度来决定频率。NBS 的 Evenson 等人 (1972) 这样做得到的结果为，

$$\nu(\text{CH}_4) = 88376181627 \pm 50 \text{ 千赫}$$

有 6×10^{-10} 的精度。它的波长通过同氪 86 的标准谱线比较是能够确定的。但作为定义米起核心作用的 Kr^{86} 谱线的形状实际上是不对称的，取峰的位置还是取重心的位置，波长就会产生 0.028 毫微米 (8×10^{-9}) 的不定性。考虑了美国标准局、国际计量局、加拿大国家研究院的测量结果，米定义咨询委员会采用下列值，

$$\lambda(\text{CH}_4) = 3392231.40 \text{ 毫微米 (0.004 ppm)}$$

作为 λ 和 ν 的乘积的 c 取作 (1973)，

$$c = 299792.458 \pm 0.0012 \text{ 公里/秒}$$

$$(0.004 \text{ ppm})$$

更近期报导的测量值，由 NPL 的 Blaney 等得到的下列值：

$$\nu(\text{CO}_2\text{R}(12)) = 32176079482 \pm 28 \text{ 千赫}$$

求得 (1974)，

$$c = 299792.4590 \pm 0.0008 \text{ 公里/秒}$$

表 3 基本单位

基本量	单 位	定 义
长 度	米	米的长度等于氪 86 原子的 2P_{10} 和 5d_5 能级之间跃迁的辐射在真空中的波长的 1,650, 763. 73 倍的长度
质 量	千克(公斤)	千克(公斤)是质量的单位，它等于国际计量局保管的国际千克原器的质量
时 间	秒	秒是铯 133 原子基态的二个超精细结构能级 [$F = 4, mF = 0$] [$F = 3, mF = 0$] 间的跃迁的辐射周期的 9,192, 631, 770 个倍的持续时间
电 流	安 培	安培是一恒定电流强度，若保持在真空中相距 1 米的两无限长的圆截面极小的平行导线内，这电流在这两导线之间每米长度上产生的力等于 2×10^{-7} 牛顿
温 度	开尔文($^{\circ}\text{C}$)	开尔文是水三相热点力学温度的 $1/273.16$
光 度*	坎 德 拉	坎德拉是在 101325 牛顿每平方米压力下处于铂凝固温度的黑体的 $1/600000$ 平方米表面在垂直方向上的发光强度
物质的量*	摩 尔	摩尔是一物系的物质的量，该物系中所包含的结构粒子数与 0.012 千克(公斤) 碳 12 的原子数目相等。

译注：* 基本单位应是七个，原文只列出五个，还应将光度、物质的量的单位包括进去。

无论如何， c 的测量精度现在只能使用长度定义的精度 0.004ppm 。不可能比这再高了，除非按更稳定的高精度谱线重新定义米或将真空中的光速作为基准。

1.3 计量标准问题

为了进行有 ppm (10^{-6}) 以上的准确度的测量，作为参考标准也必须根据相应的准确度来确定。在测量时作测量对象的所有标准其精度无论多高也不能说过高。大家所熟知的基本量单位定义列于表 3。要谈这些是怎样演变来的这就涉及到测量的基本问题。下面就其主要的方面来研究一下。

作为基准量必须是：（1）必须选择十分稳定而又绝对不变的量。但是，若是说只这样就行了，那世上一成不变的东西可是多得很。只这样是不充分的，譬如 C 12 原子的质量就是一定的。即使说把它作为质量的基准，把电子的电荷作为电量的单位，也不过是“画饼”而已；（2）必须是可测量的，也就是说能有某种手段与同种类的量进行比较，使之能判定出相等还是不相等，要有高精度进行比较的方法；（3）只要条件具备，无论何时、何地、不论谁都能复现。

首先，为满足绝对不变的条件，建立基本量的方法是利用物质的固有性质，特别是尽可能利用纯的或经老化而稳定的物质的性质，例如水的三相点、金的凝固点、石英振子、韦斯顿标准电池等使用的材料都是很纯的。正因为纯才能很理想地什么时候都能提供大小一定的量。按此推下去，用纯度最高的物质毕竟是利用单个的特定种类的原子固有性质最好。如果还能取出权且作为比较手段的信号，把它规定为基准量那是最合适。

10. 长度单位米是基于“档案馆米”定义的，所谓“档案馆米”是将通过靠近法国的敦克尔克和西班牙的巴塞罗那的两点的地球子午线，取其从北极到赤道的距离的千万分之一作为 1 米计算而形成的。把地球子午线的长度

选作基准的理由是，它是一成不变的东西，且从大到小都能精密地重新测量，也就是能同米尺比较。由以后的经验可看到，用两根米原器进行比较的方法相对地能得到高得多的精度。为能更好地进行测量，装置有适当大小最好是观测者的眼睛能看到。这样虽是人为的，但适合于比较判断。所以在 100 年以后米原器作为长度基准，仍保持了大约 0.1ppm 的比较精度和稳定性。但是这个比较手段实际上是通过显微镜进行的。

根据迈克尔逊干涉仪光的干涉能将光波波长和物体的位移以非常高的精度进行比较。后来选择特定光谱的光波作为观测对象，就得到了从杂质中选出同一种原子，从而将其特定形式的固有振动作为信号取出。不用说，光波是自然界中存在的，是极规则的高 Q 波动。后来追求能得到更高 Q 的，也就是长距离可干涉的光，结果选择了 Kr^{86} 光波，使得能有比旧原器的精度 $1 \sim 2 \times 10^{-7}$ 高 10 倍多的精度来定义长度单位。

但是，这样的光波可干涉距离极限一般是 70 厘米 ($10^6\lambda$)，因而复现性也不过就是这么高。十几年前，试成了相位滞后的光波，可干涉距离延伸到多长都可以。可是，主动的激光绝对波长复现性不怎么高。目前，把连续波的波长控制在被动式的吸收谱线上，如 $\text{CH}_4 3.39$ 微米的振动波长，用这样的稳频方法得到了 $\pm 1 \times 10^{-11}$ 的复现性。

11. 在时间方面，大约在 20 年前就有基于地球自转速度的时间定义。因为，当时可以认为是绝对不变的并且观测太阳的位置和星球的位置确实是一目了然的。通过天文望远镜比对观测，精度就已是很高了。因此，对这个定义谁也不怀疑。

但是，由于研制了石英钟，将其比较发现，地球自转无论如何也不能说就是那么绝对不变了。地球是在几乎绝对真空的宇宙中旋转的巨大天体，它的自转角速度与可置于指掌的小小石英片相比，其稳定性却相形见绌。这岂不是令人难以置信的怪事，但这毕竟是事实。通

过相互比对可知利用石英振子的固有振动能制成有 1×10^{-12} 稳定性的石英钟。

与此相比，即使角动量不变，由于内部质量局部变化，角速度也不会那么一定。以地球自转定义 1 天的时间长度只有 10^{-7} 左右的稳定性。由此可知，1 年（3150 万秒）里大约有 3 秒的不规则变化。

于是，又有以地球公转为依据的秒定义暂时采用的时期（1956~1967），这也不过有 10^{-9} 的准确度。最后，在 1968 年换成了原子时的定义。

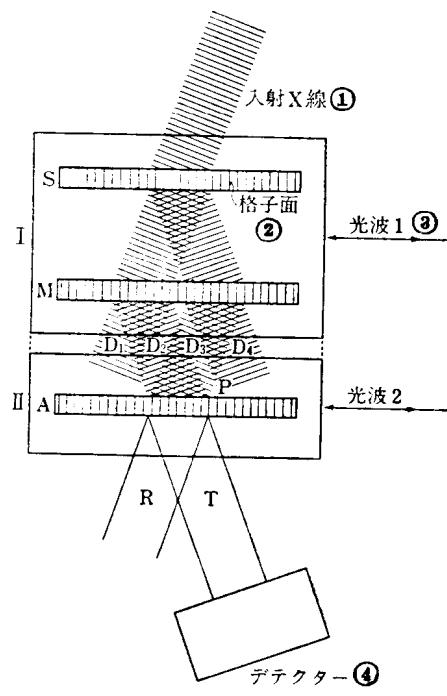
石英片的固有振动频率很稳定，但频率大小依据作者所异，不能标定绝对时。L. Essen 发明的利用铯 133 的原子谱线的原子钟有 1×10^{-12} 稳定度。现在用它决定秒 1×10^{-12} 左右的准确度，是 6000 年不差 1 秒的稳定性。

时间基准的变迁与长度基准相仿，从巨大的天体变为参照极微小的原子振动。这是因为原子和分子的振动频率具有量子化的独立值，表示物质有固有绝对不变的性质。因为有高精度地比较这样高频振动周期的方法即差拍法，所以大体上可看到钟的运转像原子振动那样准确。有相同结构而独立运转的两台原子钟，若其中哪个工作出现了差错，为调整复现性，最好是观测差拍再把时间换算到上面去。在阴极射线管上看李萨如图形也可。差拍法是对于有周期性的东西将时间无限制地拉长而进行观测的方法。

12. 质量还是把千克原器作为标准。天平这样机械式的质量比较装置，其灵敏度却是想像不到的高。由于至少能进行 10^{-8} 以上的比较，使得与之匹敌探索原子标准的试验感到逊色。但是，原器的使用至少必须得陪上两个人。一个人去夹原器，另一个人随时准备着万一失落时好捉住。原器的表面是光亮的。倘若有腐蚀和划痕，即使有 10^{-9} 这么小的质量变化，也能用肉眼发现。自始就是按这个估计制作的。

现在进行的建立原子标准的试验，求准确的阿伏加德罗常数的绝对值，把原子质量换算

到这上来。NPL 的方法是使用硅单晶。将硅制成杂质比在 10^{-9} 以下的单晶。其晶格常数是用 Bonse 和 Hart 研制的极简单而巧妙的 X 射线干涉仪的方法确定。如图 3 和图 4 表示的平面图那样，从一块晶体上切出三片薄板联在一起。然后，在有 S、M 的部分 I 和有 A 的部分 II 之间割一深沟，加上与沟平行方向相反的力，使部分 I 和部分 II 能互相移开。入射 X 射线在 S 和 M 片分开，但在同一晶体（与板面垂直的）晶面上经受 2 次 Bragg 反射，变成严格遵守 Bragg 条件的单一波长相位一致的相干平面波 D_1, D_2, D_3 和 D_4 出来，也就是说部分 I 显然是作为单色性强又相干的平面波单色仪。



① 入射 X 射线 ② 晶格面 ③ 光波
④ 检测器

图 4 X 射线干涉仪

这些相干的平面波中的 D_2 和 D_3 互相干涉，在 A 板前产生干涉条纹，形成驻波 P_0 ，在 M 和 S 的后面也产生同样的驻波。这些驻波相同的是，电场振动的波腹处在晶格面和晶格面之间的位置上，而节点处在与晶格面的延长线一致的位置上。也就是说只有这样的相位和波

长的平面波通过晶体才有微弱的吸收，形成反射波和以通过波出现。

因为 A 板不外是同一结晶的另一部分， D_2 和 D_3 也同样地通过，作为接续的平面波 T、R 在 A 的后面出现。

现将 A 相对于 S、M 平行地移开，结晶面的位置就相对于驻波离开了。当波腹的位置恰好在晶面中间时，则 T、R 的强度便会大，反之与晶面一致，则被晶体所吸收，T、R 的强度就会变弱。因此，检测强度时每当移动晶格

间隔的 1.92 埃就可检出波峰和波谷来。结果，能够一一地数出对应约 0.2 毫米的移动总计有 10^6 个晶面。这个移动如今已使用激光光波干涉仪测量，最后晶格间距能用光的波长进行绝对测定。

晶格对于 X 射线相当于光波的衍射光栅，不过它是原子本身的性质所形成的自然存在的光栅，其间隔没有比这再准确的了，而且是 3 维的空间晶格。利用 X 射线干涉仪可以说是至今最精密的比较检测法。

第一部分：量子效应标准

第1章 量子标准的基本问题

原 宏

1.1 基准的现状和展望

为达到国际统一，物理量的基准是采用国际单位制(SI)。国际单位制是以七个基本单位及两个辅助单位为基础，从中导出组合单位和它们的倍量分量。七个基本单位中的长度单位“米”及时间单位“秒”是以原子的光谱学性质为根据定义的。

这两个单位中，米是在1960年，秒是在1967年按照新采纳的定义。因为光谱学的定义方法比过去的方法优越，由于可以更好地满足对基本单位定义的要求，才导致进行这种变更。

那么，这种要求是什么呢？基本单位必须在尽可能在接近物理学基本原理的实验手段中找到其根据。这在整体上充分表现出对基本单位的基准器所赋予的要求。如果把物理量的测量比作大地测量的话，标准相当于三角点和水准点。基本单位的基准器相当于它们当中的一等三角点。“一等”点必须比其他各点更准确地决定。一旦决定之后不再改变，并且遇到意外事故也能准确地复现。其次，必须易于以一等点作基准决定其它各点。归纳起来，准确度，稳定性，复制性和实用上的普及性等，这些用接近物理学基本原理的方法容易满足的。当然，随着理论及实验手段的进步，具体的方法也在改变。

从这个观点来看，毫无疑问，现在的米及秒的光谱学定义比国际单位制中其它五个基本单位进步。

第一，基于Kr⁸⁶的米是建立在没有精细和超精细结构的原子的谱线上的。光的辐射是随机的，并且由于热运动使观测到的谱线宽度展宽了。在这个意义上，还不能说，可以将原子谱线纯净地取出来。这种状态，从1968年前后由于用甲烷和碘稳频的激光的发展，已改变了。

第二，光和电磁波的等效性从实验上已得到确认。当然，这种等效性可以说是不言而喻的事实，但问题是在实验方面。随着激光的进展，认为在实验方面问题已解决了的人好象还不多。电磁波的技术特征在于可以自由地进行振荡，调制，混频，倍频和分频。这个事实是电磁波频率测量技术的基础。直到现在光的（包括激光）频率测量仍是极其困难的技术，还没有建立。但是，尽管如此，事情也正在变化。从1968年起，利用五毫米波和远红外波段的激光频率与电磁波混频分频技术使测量技术得到进展。1973年，终于以铯原子时间标准作基准测量出甲烷稳频的3.39微米氦—氖激光的频率。如果一条谱线的波长(λ)和频率(f)能独立地确定，那么光速(c)也可以根据 $c=\lambda f$ 式确定。Evenson等人的测量结果被米定义咨询委员会采纳作为光速值的建议值。

$$c = 299792458(1.2) \text{毫秒}^{-1}$$

第三，以约瑟夫森效应为特征的约瑟夫森电压与频率的关系得到实验的证明。当约瑟夫森结的端电压为 v 时，其电流中包含角频率为

$$\omega = \left(\frac{2e}{h}\right)v$$

的交流成分，这就是交流约瑟夫森效应。 $[e:$ 电子电荷， $h:$ 普朗克常数，