

编 号: (78)002

内 部

出国参观考察报告

法国、西德固体物理

科学技术文献出版社

出国参观考察报告

法国、西德固体物理

(内部发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 8.25印张 218千字

统一书号：15176·274 定价：0.95元

1978年5月出版

第一部分：法国、西德的固体物理研究概况	(1)
一、半导体	(2)
(一) 半导体物理	(2)
(二) 半导体表面	(7)
(三) 半导体材料	(11)
(四) 半导体器件	(15)
二、固体发光	(17)
(一) 发光材料	(18)
(二) 发光器件	(22)
(三) 发光物理	(23)
(四) 发光现象作为研究固体能谱及元激发态的重要手段	(28)
(五) 发光—分析半导体材料的好方法	(36)
三、高压	(40)
(一) 概况	(40)
(二) 高压物理	(41)
(三) 高压合成与相变	(43)
(四) 高压技术	(44)
(五) 结语	(45)
四、固体理论	(46)
(一) 相变和临界现象理论中的重整化群方法	(47)
(二) 晶格动力学	(53)
(三) 能带计算	(55)
(四) 非平衡统计物理	(58)
五、其它方面的研究	(59)
(一) 固体电池	(59)
(二) 太阳能的利用	(60)
(三) 金属贮氢系统	(61)
(四) 集成光学和非线性光学	(63)
(五) 磁学、超导、铁电、压电	(64)
六、用于固体研究的大中型装备	(64)
(一) 成份分析装备	(64)
(二) 特殊材料制备装备	(65)
(三) 晶体结构分析装备	(66)
(四) 远红外亚毫米波谱仪	(68)

(五) 组织分析装备—高压电子显微镜.....	(70)
(六) 核技术装备.....	(70)
(七) 强场装备.....	(70)
(八) 电子计算机的应用.....	(71)

第二部分 (一) 法国接待单位的概况 (77)

一、国家科研中心固体物理研究室.....	(78)
二、国家科研中心稀土研究室.....	(81)
三、巴黎高等师范和巴黎第七大学固体物理研究室.....	(82)
四、巴黎第十一大学固体物理研究室.....	(85)
五、巴黎高工固体物理研究室.....	(87)
六、分子相互作用与高压研究室.....	(87)
七、巴黎第六大学固体物理实验室.....	(88)
八、巴黎第六大学发光研究室.....	(89)
九、BBL 高压设备厂.....	(90)
十、国家通讯研究中心电子物理与元件组.....	(90)
十一、蒙彼利埃第二大学固体电子学研究室.....	(91)
十二、自动化与系统分析研究室.....	(94)
十三、格勒诺布尔地区的研究单位.....	(97)
十四、附件.....	(103)

第二部分 (二) 西德接待单位的概况 (106)

一、斯图加特固体研究所.....	(106)
二、斯图加特大学物理系.....	(108)
三、夫朗霍夫协会应用固体物理研究所.....	(111)
四、海德堡核物理研究所.....	(116)
五、海德堡大学物理系.....	(117)
六、卡尔斯鲁厄大学物理系.....	(119)
七、玉莉希核中心固体物理研究所.....	(121)
八、弗朗霍夫协会固体技术研究所.....	(125)
九、Warcker-Chemitronic 公司.....	(126)
十、西门子公司中央研究发展实验室.....	(127)
十一、附件.....	(128)

法国、西德固体物理

中国科学院固体物理考察组

第一部份：法国、西德的固体物理研究概况

这次访问是由法国科研中心 (CNRS) 及西德马克思普兰克协会 (MPG) 接待的。考察内容是固体物理, 着重考察了半导体物理、高压物理、固体发光及固体理论等。在 CNRS 中固体物理属于基础物理学部, 西德的 MPG 专门作基础研究; 所以, 我们的参观大部分都是围绕非金属固体和半导体、固体发光、高压及固体理论等有关学科的基础研究, 而且侧重于电子性质。在法国的 Montpellier 第二大学固体电子学实验室, Toulouse 的自动化及系统分析实验室 (LAAS), 邮电部的通讯研究中心 (CNET), 在西德的弗朗霍夫协会的应用固体物理研究所及西门子的研究实验室内, 也看到了一部分应用基础和应用研究, 包括器件的研制。

在法国共参观了10个专业研究所, 6个大学研究所, 1个工厂; 在西德参观了5个专业研究所, 3个大学研究所, 两个工厂。

这两个国家的固体物理工作, 就我们接触到的这一部分来看, 有以下特点:

1. 他们都采用多种手段, 深入、细致地进行基础研究。特别集中地研究材料中的杂质、缺陷, 把它们的结构和能谱结合起来。固体能谱的工作, 通过发光、拉曼散射、吸收、激子、光磁双共振等现象的观测及分析, 在广泛地开展着。表面的研究也受到重视。对于材料的制备, 如单晶的生长, 外延及各种因素对它们的性能的影响, 都作了详细的观察及实验分析。还有一些关于器件物理的工作。

上述这些工作都以了解固体材料的微观结构及性质, 器件的作用过程及其最佳条件等为目标, 为进一步了解宏观过程奠定基础。这些基础研究的大量实验工作大都有理论分析工作的配合。

2. 普遍地采用了新的实验技术。突出地表现在三个方面: a) 许多过去被认为“极端”的条件, 已经成为实验室内的常规条件。激光器提供了单色、短脉冲、高强度、光谱从紫外一直伸展到红外光源; 液氮提供了 4 K 或更低的低温; 高压一般用到 10 万大气压, 磁场大致在几万高斯, 真空度在 10^{-6} 至 10^{-9} 托。这样, 使固体能谱的工作有了很大发展。特别是固体光谱的工作有了很大的发展, 它已可提供关于晶体内部情况的很多有用的讯息了。b) 使用核物理的条件及方法研究固体。例如, 利用中子、质子、离子、核反应及穆斯保尔效应等。c) 计算机的普遍应用, 使得理论计算, 数据采集和处理等都大幅度地提高了速度和准确度, 甚至有些过去不可能的工作也实现了。

3. 结合能源的需要, 两国都在吸引或者集中一批研究力量。法国成立了太阳能委员会, 由罗多负责, 组织全国的研究工作。在我们参观过的这些单位中就有五、六个单位参加了这项计划。他们以不同的方案, 各有特色地为获得高效率、大面积、低成本的太阳能电池

而努力。西德在固体电池（输出电压1.33伏，电流50毫安，可使用5至10年）及利用金属或合金，例如FeTi，存贮氢的研究，已经取得了实际效果（它在室温下储氢的密度比液态氢还要高）。

下面就各分支学科分别进行介绍。

一、半 导 体

半导体具有广泛和重要的实际应用价值。近二十年来对半导体进行了深入细致的研究，发现了大量新效应新现象，不断地研制出各种新型半导体器件，带来了电子工业和计算机技术巨大的革新。半导体学科在固体物理研究和实际应用方面日益显出其强大生命力，普遍受到世界各国的重视。我们在法国和西德参观的27个研究单位中几乎都有半导体研究工作，研究的范围相当广泛深入，在半导体基础研究上下了不少功夫，投入了大量人力和物力。这两个国家尤其在探索半导体新材料，利用各种大型近代仪器设备研究半导体材料中的杂质和缺陷行为，着重研究提高材料质量的工作，以及半导体表面和半导体基本状态（电子、声子、光子、激子等状态）的研究受到更多的重视。不少的应用性研究所也开展了很多器件物理工作，研制了新的半导体器件。下面分别加以介绍。

（一）半 导 体 物 理

半导体物理学由于它的广泛实际应用，已经成为固体物理学中发展最迅速，内容最丰富的一部分。我们在法国和西德两个国家的研究所中看到不少半导体基础理论和基础实验研究工作。例如能带计算、狭禁带半导体、层状半导体，半导体表面和固体中基本状态等基础研究工作。我们在这一节只介绍固体基本状态研究方式和研究材料中杂质和缺陷的实验手段，其它半导体物理方面内容在本书有关章、节中介绍，在此不再重述。

1. 固体中基本状态

法国巴黎第六大学固体物理实验室主要进行半导体物理工作。室主任 M. Balkanski 教授介绍了他们研究固体中基本状态的方式。固体中基本状态包括电子状态（能带结构），光跃迁（能量、动量守恒）和元激发（电子、激子、声子、磁子等）。电子状态即电子色散率，振动状态即声子色散率和自旋波色散率。描述了电子状态，声子状态和磁子状态后，再考虑这些能量状态如何被占有，并用态密度这个量来考虑它的统计性。自由载流子与离子发生碰撞产生等离子振荡。电子通过库仑力与价带中空位相互作用，形成一个束缚态即激子。振动态也用同样的方式进行讨论；利用色散关系描述自由声子，声子相互作用发生的共振状态也类似等离子状态，也可设想声子也形成束缚态，称类激子。当然对于自旋波（磁子）也完全可用上面方式进行讨论。因此该室大量的工作是研究电子、声子和自旋波的色散关系，通过各种试验手段来讨论它们的统计性，即能量状态如何被占有。

对无相互作用的状态有足够认识后，就可以对有相互作用的占有状态进行研究。相互作用可以分成“耦合”和“相干”两类：（1）“耦合”给出整个系统一个新的态，如声子与电子耦合产生新的状态——极化子（Polaron），声子与光子耦合产生极化光子（Polariton），同样声子与磁子耦合也产生新的状态。（2）“相干”是电子和声子强耦合的极限、声

子之间相互作用也有类似的情况，当然一个声子谱与单个声子相互作用也会有相干。当一个自由粒子分布受到外加能量（光、电、磁、热）干扰，对于电子具有相同选择规则和响应。一个自由电子分布和单个声子分布耦合有一个响应谱，若再外加一个光能时，也参与这系统相互作用，所产生的响应谱就复杂多了。“相干”随耦合常数变化、可以从没有相互作用一直到强相互作用。因此先从非常小的耦合常数开始讨论，然后逐步地增加相互作用，直到产生新的态。

2. 晶体中杂质和缺陷的研究

半导体材料中杂质和缺陷行为的研究日益受到重视，尤其单色性很强的受激光应用于测量中，核物理方法用于固体研究中，更加强了杂质和缺陷的研究。我们把在法国和西德两国对这方面研究方法和手段列举如下。（其它有关测量晶体中杂质和缺陷的方法和手段请参看本报告固体发光第四节）。

（1）热激电容法、光电容法和光萤光法等研究半导体缺陷和络合物

①法国CNRS固体物理实验室对CdTe单晶中的缺陷，杂质、络合物进行研究，采用的方法为电导法（霍耳效应测量）热激电容法，光电容法，光萤光法，电吸收法等。他们对CdTe单晶进行掺氯，七价的氯取代六价的Te，给出一个电子（形成n型的CdTe），相当于类氢施主态，其能级在导带下0.015eV。他们用这种材料研究两种络合物：

（a）在CdTe中的氯离子 Cl^+ 与Cl原子形成的络合物。

（b）Cl原子与Cd空位形成 $\text{Cl}-\text{V}_{\text{Cd}}$ 络合物。

采用热激电容法研究深能级，在CdTe单晶片上蒸上金，作一肖特基结，测量电容与温度（77°K~300°K，或更低温度，如液氮，温度随时间变化的速率为0.3°K/秒）的依赖关系，从此求出 N_t 为 10^{13} — 10^{14}cm^{-3} 和 E_t 。电容测量灵敏度为 10^{-3}pf 。（样品起始的载流子浓度 $n_0 \sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ）。

CdTe掺氯达到载流子浓度为 10^{17}cm^{-3} ，样品在不同的Cd蒸气压中进行退火，可以获得Cd空位不同浓度的样品。Cd空位是双受主型，Cl原子与这两个空位能级形成的络合物只有一个能级。掺氯的N型CdTe，用热激电流及光电容法来测定氯分子络合物的能级位置，求得

$$E_{\text{th}} = 0.45\text{eV} \text{ (热激发)}$$

$$E_{\text{op}} = 0.8\text{eV} \text{ (光激发)}$$

这两个值不一致，他们采用一个模型来解释。在低温77°K下，陷阱的俘获截面 C_n 很小（ $C_n \rightarrow 0$ ），这就是低温下电子填满陷阱是很难的，需要升温到170°K，于是有一部分陷阱被填满了，但是还存在一个势垒阻挡了电子，使陷阱不能全部被填满。氯分子络合物为 $\text{Cl}^+-\text{Cl}^0_{\text{I}}$ 构成的， Cl^+ 为正离子， Cl^0_{I} 为中性间隙原子，整个络合物带正电荷。 Cl^0_{I} 与 Cl^+ 之间的相对位置因温度不同而不同，有高温和低温两种不同结构 S_1 及 S_2 ， S_2 需跨越一位势垒才能达到 S_1 。（图1.1.1）从 S_2 结构变为 S_1 结构需给以一定能量（即需要加热），使 Cl^0_{I} 从低温 E_2 位置移到高温（170°K） E_1 位置，如图1.1.2所示，电子在 E_1 处被激发到导带，测出的能量是0.45eV，这就是用热激电流测出的结果。用光电容法是在固定温度下（低温）测量电子受光激发从 E_2 处跃迁到导带，即光电容法测出的0.8eV。从这模型可以解释为什么两种方法测出的位置不一样的理由。

CdTe单晶分别掺Cl，In或Al，形成 $\text{Cl}-\text{V}_{\text{Cd}}$ ，及 $\text{In}-\text{V}_{\text{Cd}}$ 的络合物，用光萤光法测出的

结果,如图1.1.3及1.1.4所示,图1.1.4为单色光激发所得的结果。图中所示的曲线与温度无关。因为在4°K和77°K所得是一样的。同样的样品,用光萤光法求出络合物的能级与光激发测得的值不同,因为发射能量与激发能量不一样,它们之间有一个Stocke位移。

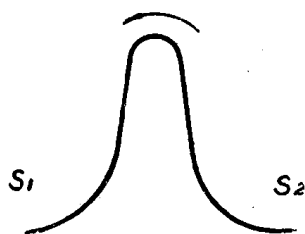


图 1.1.1

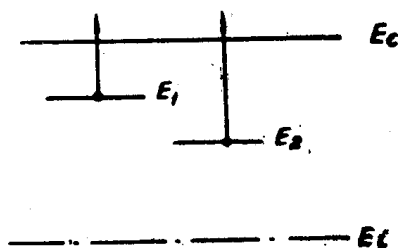


图 1.1.2

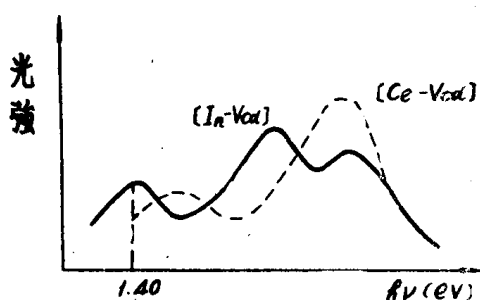


图 1.1.3

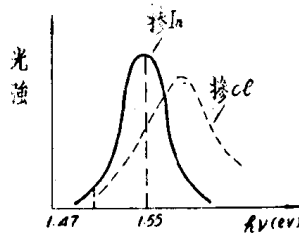


图 1.1.4

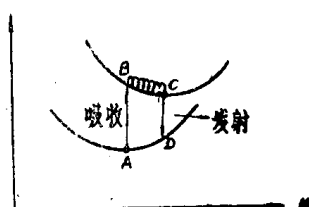


图 1.1.5

根据上述两个实验结果,他们设想一个模型如图1.1.5所示,从A(基态)激发到激发态B处,此为一般用单色光激发的吸收光谱,即电子吸收能量与光强的关系。当电子在B,它处在亚稳态,必须放出能量给纵向声子,达到C点,发出光从C回到D(基态),此即为萤光谱。所谓Stocke位移即为发射谱峰值与激发谱峰值之差。掺杂不一样,萤光谱,激发谱的峰值也不一样。如图1.1.3及1.1.4所示。

②巴黎第七大学固体物理实验室用静电加速器(100Kev至3Mev)辐照样品(Ge, Si, 金刚石, CdTe, GaAs)研究缺陷的产生,类型,性质等。采用的测量方法为电导法,热激电容法, C-V法,光电导法,光萤光法,电子顺磁共振,拉曼散射等。他们获得在Si中产生单空位需加100Kev能量来照射,要获得双空位需要增加能量一倍。他们也测出缺陷分布和产生缺陷的电离效应。并用这些结果与材料中固有缺陷进行比较,以肯定材料中固有缺陷的类型及结构等。据他们介绍目前正在研究Si中的点缺陷—空位和间隙原子,他们认为Si材料的质量要进一步提高,就要减少点缺陷,这就是为什么他们现在开始研究Si中的点缺陷。

(2) 杂质和离子注入引起的缺陷

晶体中的杂质要影响振动谱,它导致了各种模式。这种模式是与杂质质量 M_1 和晶体原子质量 M_b 大小有关。如果 $M_1 < M_b$ 导致局域模(L.M),如果 $M_1 > M_b$ 导致了束缚模(B.M)或叫共振模(R.M)。通过光谱测量手段可以了解杂质化学成份和杂质所处环境的信息。巴黎第六大学固体物理实验室把光谱测量分成两类:一类是共振吸收实验(吸收一个光子,

然后产生一个声子或一种模式)，二是光散射实验（光子被杂质所导致的模式所散射），该室认为光散射实验能得到更多关于杂质的信息，因此他们就采用光散射实验手段来研究晶体中杂质行为。

理想晶体中某一个原子被杂质原子取代，此类问题可以这样研究：(i)只考虑杂质质量 M_1 的变化，而杂质原子与周围晶格原子相互作用力常数 f 不变。他们用同位素取代方法来研究这种情况；在Si中掺杂硼的同位素 B_{10} , B_{11} ，用光散射试验进行测量，得出图1.1.6结果。图中虚线表示没有任何杂质时Raman散射谱，曲线①是用天然硼取代后所得的谱，其中两个带的强度比恰好等于两种同位素 B_{11} , B_{10} 的丰度比，这就明显地看到了只有质量效应引起的局域模。为了进一步证实这一点，他们在Si中用同位素 B_{10} 和 B_{11} 进行掺杂，分别得到曲线②和曲线③。显然曲线②只有 B_{10} 对应的带，曲线③只有 B_{11} 对应的带。(ii)如果要考虑一个完整的模型，就必须同时考虑杂质质量 M_1 的变化和杂质原子与周围原子相互作用力常数 f 的变化。这种情况在Si中不用硼掺杂而是用锂(Li)掺杂，因为Li原子周围的晶格发生一些畸变，说明不仅杂质质量改变了，而且力常数 f 也改变了。这就要计入力常数改变引起的频率改变，这类测量是研究杂质对晶格影响的一种有力手段。如考虑发光材料CdS中引入一些杂质如(Mn)测出频率移动与流体静压力关系⁽¹⁾，可得知杂质引起局域模的频率移动。

离子注入引起晶格缺陷的研究方法：①一个完整纯晶体给出一个正则模式，如图1.1.7(i)。离子注入后完整晶格被破坏了，这个正则模式也就消失了，但是所有的选择定则是允许的，就会出现全部的正则模式，得到一个很宽的吸收谱 θ ，如图1.1.7(ii)。另外离子注入剂量很轻时，随着注入剂量之不同，可以在原来正则模式附近出现一个新的TO模式（横光学声子模），如图1.1.7(iii)所示。这是离子注入后研究晶格结构的一种方法。②离子注入的杂质浓度很高时，半导体成为简并半导体。当观察这类高掺杂样品上的光散射时，可看到Raman光谱被强烈地扰动，这是因为除了正常过程的光散射之外（对应正常的Raman谱），还有高掺杂价带间电子态光散射（对应高掺杂的连续Raman谱）。③在Gap(70Kev下注入离子 $10^{16}/$

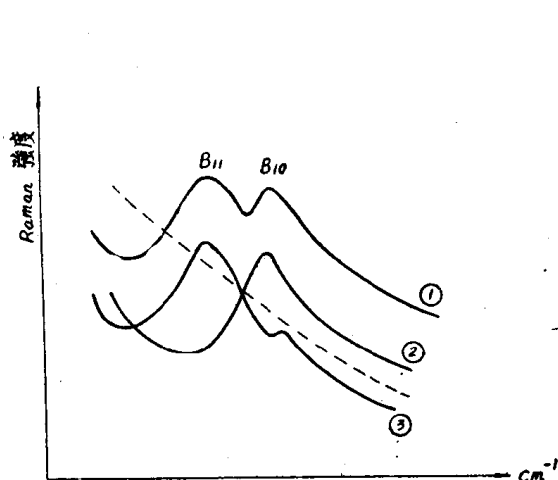


图 1.1.6

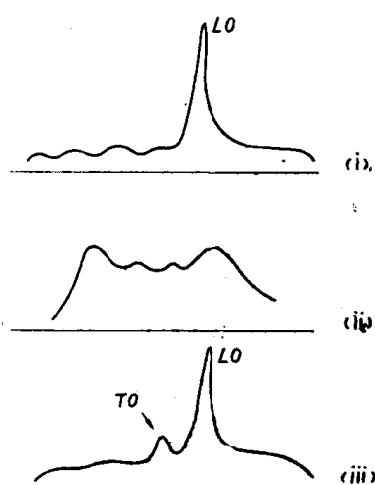


图 1.1.7

cm^2) 经过250⁰、450⁰、550⁰、600⁰C退火的样品上，以Raman散射的结果可以判断，在250⁰C以上无定形的Gap开始再结晶，在450⁰到580⁰C的温区内退火后都可看到在200 cm^{-1} 及257 cm^{-1} 处出现20 cm^{-1} 的两个宽带，但它们都与离子注入无关。

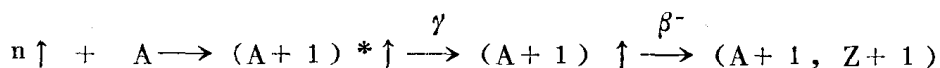
(3) 加速器在固体材料中应用

法国巴黎第七大学有一台 2Mev 的 Van de Graff 静电加速器, 加速的质子束被磁场引到七个管道中去, 可分别作七个不同试验。用这种质子加速器来研究晶体表面缺陷和表面吸附, 粒子和原子的弹性碰撞, 即背散射试验。

粒子和原子的弹性碰撞具有能量, 动量守恒。被加速的粒子打进固体中要损失一定的能量, 背散射粒子能量是与进入靶内深度有关, 这都反映出粒子与靶原子相互作用, 用背散射粒子能量可表征靶原子特性, 从而测出掺杂浓度分布。若背散射的几率是与入射方向和晶向有关, 就称为沟道效应, 这时粒子束以振荡方式进入晶体, 背散射截面就要减少两个数量级。沟道中杂质会影响背散射截面, 因此通过背散射和沟道效应就能得知晶体杂质位置, 表面氧化层, 表面热振动和表面吸附分子情况。

(4) 利用核磁共振法 (NMR) 研究固体缺陷

核磁共振测量原理:



极化中子 同位素 同位素反应 基 态

通过这种试验, 测出 β 衰减非对称性可以定出能级间距, 极化矩和磁矩。另外产生 γ 射线能量很大, 足以在晶体中产生缺陷, 通过 β 衰减非对称性曲线的半宽和峰高可以得知晶体缺陷的知识 (如晶体缺陷数目), 但缺陷的类型并不能区分。

(5) 测量半导体中深能级分布的双相关技术 (DDLTS)

半导体中某些杂质引起的深能级能够大大减少载流子寿命, 这对半导体器件性能影响很大, 因此需要了解深俘获中心情况, 最早电容测量技术只能测出慢俘获中心, 然而俘获时间常数往往很短, 而这种电容测量设备瞬时恢复时间又比较长, 于是就测不出快俘获中心。Lang 提出的“深能级瞬态谱”方法 (DLTS) ⁽²⁾, ⁽⁵⁾。能够测量快俘获时间。Fahrner 和 Goetzberger 把这个技术 (DLTS) 加以改进, 用来分析离子注入引进的深能级 ⁽³⁾。我们在西德 F·H·G 应用固体物理所看到的测深能级双相关技术 ⁽⁴⁾ (DDLTS) 进一步发展了 DLTS 技术, 对于分析和检测深能级具有更高的灵敏度, 并具有如下优点: 大信号时表面电位波动对测量影响不大, 接触部分招来的有害影响和空间电荷区中电场的波动引起的发射率改变都能被消除, 这就提高了测量精度, 能够测出低于样品自由载流子浓度 4 个数量级的深能级分布, 测量深能级分布的分辨率为空间电荷层宽度的 5%。但区别深能级的类型需通过与已知离子注入杂质进行比较才能得知。这种 DDLTS 技术是用来研究肖特基势垒或 p-n 结空间电荷区的深能级, 能够定出深能级位置, 俘获截面和掺杂分布。

简单介绍 DDLTS 测量原理: 半导体空间电荷层中缺陷受到外加电压影响时, 能放出电子或俘获电子, 用瞬态电容可以探测俘获中心电荷的变化。DDLTS 方法是用两个不同高度的脉冲来给空间电荷层内陷阱充放电, 设 t_1, t_2 为相关延迟时间, 两个脉冲引起的瞬态电容为 $\Delta C(t_1)$ 和 $\Delta C(t_2)$, 得到双相关信号 $\Delta C(t_1) - \Delta C(t_2)$ 。双相关技术的特殊处在于空间电荷区存在一个“观察窗”, 只有“观察窗”内的陷阱能对瞬态电容差 $\Delta C(t)$ 有贡献, 这就给此种测量方法带来上叙优点。

参 考 文 献

- [1] M·Balkanski, LIGH SCATTERING IN SOLIDS. 601 (情)
- [2] D·V·Lang, J.Appl phys., 45(1974), 3014, 3023.
- [3] W.Fahrner, A.Goetzberger, J. Appl phys., 44(1973), 725.
- [4] H·Lefevre, Schulz, Appl phys, 12(1977), 45.
- [5] D·v·Lang, J.Appl phys.

(二) 半 导 体 表 面

半导体表面性质特别是其界面性质对半导体器件性能起很大的影响。目前半导体器件外延层作的越来越薄,器件的有源区处在靠近表面很薄的一层,表面的作用是决定性的。另一方面超高真空技术的发展也促进了表面的研究。近年来表面研究已经受到各国重视,研究的更加深入和细致。

研究半导体表面一些近代方法很多,如高、低能电子衍射,俄歇能谱,光电子发射,化学分析电子能谱仪(ESCA),电子微探针,离子微探针等。我们在巴黎第六大学固体物理实验室见到前三种研究表面的方法,下面分别加以介绍。

1. 低能电子衍射(LEED)和俄歇能谱分析(AES)

晶体几层原子表面性能与晶体内部性能是不同的。LEED和AES是研究表面很有用的工具,它们都是把电子束入射到晶体表面上,接着电子束被散射。LEED的入射电子能量为20—200eV, AES的入射电子能量为1—3KeV。LEED给出晶体表面结构的信息,相当于研究晶体结构X射线衍射, AES给出晶体表面化学信息,能辨别每一种元素,探测微量的表面沾污(10^{12} — $10^{10}/\text{cm}^2$)。为了测量方便和节省设备,这两种方法通常是在同一个超高真空设备中进行的。我们在巴黎第六大学看到的表面研究设备就是这两种方法联合测试设备。这个设备超高真空度达 10^{-10} — 10^{-11} 托,在 10^{-11} 托真空度下可保持表面清洁达2小时。抽真空的装备除机械泵外,主要靠分子泵(每分钟5万转)和外部有液氮冷阱的钛泵。他们使用的这套设备是美国VARIAN公司制造,但经过了改装;原设备是离子泵,影响测量精度,就换成分子泵。他们并建议在钛泵接头处加上一个阀门,这样在换样品时就可缩短抽真空时间。为了提高真空度,还需对整个设备加上外罩进行烘烤。

(1) 低能电子衍射(LEED)

入射电子能量为20—200eV,平均穿透深度是非常小只有5—10Å(几个原子层厚度),这正好能研究晶体表面层。晶体表面结构存在周期性,可以观察到电子衍射现象,衍射就是电子弹性散射相干性质。二维晶体表面只有波矢的平行分量才有能量和动量守恒,即散射能量 E_s 等于入射能量 E_i 和 $\vec{k}_{s11} = \vec{k}_{i11} + \vec{g}_{AK}$ ($\vec{k}_{s11}$ 是散射波矢平行分量, $\vec{k}_{i11}$ 是入射波矢平行分量, $\vec{g}_{AK}$ 是二维晶体倒格子矢量)。通过表面元胞衍射斑点可以得到二维表面元胞的大小和形状,小晶面情况和表面台阶结构等。另外从衍射斑点强度与温度的关系可以得知表面原胞中原子的位置,但这种测量过程是复杂的。低能电子衍射设备示意图(图1.2.1)表示出电子枪射出电子束垂直入射到样品表面上,电子被样品在真空中散射后穿过一些栅,选择栅只允许弹性电子穿过去被加有5kv的荧光屏收集后,显示出电子衍射图形。

(2) 俄歇能谱分析 (AES)

俄歇能谱分析原理参看图1.2.2。具有能量 E_i 的入射电子把较深能级 E_x 的电子打出去，于是 E_x 能级上留下一个空位， E_y 能级电子掉入这个空位上并放出 $E_x - E_y$ 能量，如果 $E_v - E_z$ 能量差小于 $E_x - E_y$ ，这就把 E_z 能级的电子激发出晶体外。可以近似地认为由 E_z 能级激发出去的俄歇电子动能为 $E_x - E_y - E_z$ ，并与入射电子能量 E_i 无关的，而只与该原子的位置

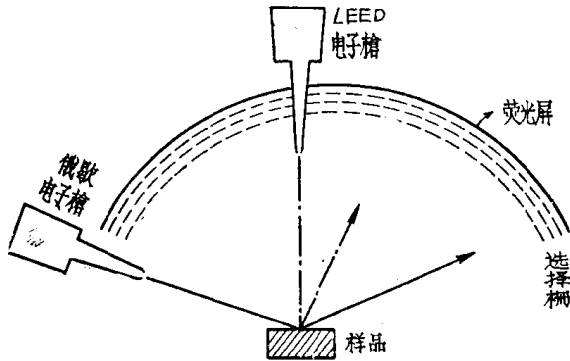


图 1.2.1. LEED和AES

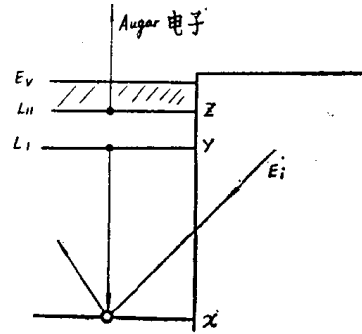


图 1.2.2

有关，因此能量是进行内转换。AES的入射电子能量 E_i 为 $1 \sim 3 \text{ Kev}$ ，电子束以较小的入射角射到样品上这样才能研究表面层。入射电子经过非弹性散射（入射能量 E_i 与非弹性散放能量 E_s 不相等）通过一些选择栅，最后俄歇电子被加有200V的荧光屏收集起来（见图1.2.1）。中间选择栅的电位可以从零一直调到入射电子能量 E_i 。选择电压经过调制，作同步检测可得到粒子数与能量关系 $N(E)$ ，若进一步加上锁相放大器的二次谐波测量（即用电子学微分法）可得出 $\frac{dN(E)}{dE}$ 能量分布，提高了仪器的讯噪比，去掉背景，突出了俄歇峰。利用俄歇能谱分析可以辨别吸附原子和检查晶体表面清洁程度。Si晶体表面吸附了氧原子就改变了Si中化学键，在俄歇能谱中就出现了强度变化的一些新峰^[1]。对俄歇谱采用积分和分解技术可得到价带态密度。利用俄歇谱除了对晶体表面作定性分析外也可作定量分析，如硅表面吸附氧原子数是比例于俄歇能谱信号强度，用此方法可量出最初的吸附系数为0.05。

2. 光电子发射

局限在晶体表面几个 $\text{\AA}$ 的电子表面态是与晶体内有差别的，晶体表面的杂质，吸附分子都能引起这些差别。利用光电子发射方法来研究表面电子态和外来吸附分子的影响，这是很有效的分析工具。通过光发射阈值来测量半导体带隙中表面态密度近似分布，精确定出功函数 W 、电离能 ϕ 、表面势 V 和电子逸出深度（见图1.2.3.），并能区分体内态和表面态^[2]，表面态处于带隙中，甚至价带顶附近也有表面态。光电发射是在表面上入射足够强的光线，把电子从表面态或体内态激发到真空能级 E_0 以上，即把电子打出晶体以外。激发光由它的光子能量 $h\nu$ 、强度 I 和入射角等量表征。发射电子由光电量子产额 Y 和能量分布 $\frac{dY}{d(h\nu)} \sim N^*(E)$

来表征。量子产额 Y 是发射电子数与入射光子数之比， $\frac{dY}{d(h\nu)}$ 是在 $h\nu - h\nu + \Delta h\nu$ 能级之间

量子产额增量, $N^*(E)$ 是计及初态、终态密度和跃迁几率的能量函数, 这函数被称为有效态密度。

光电发射试验装置如图1.2.4所示。Hg—Xe灯光源功率为200瓦。光源发出的光线通过具

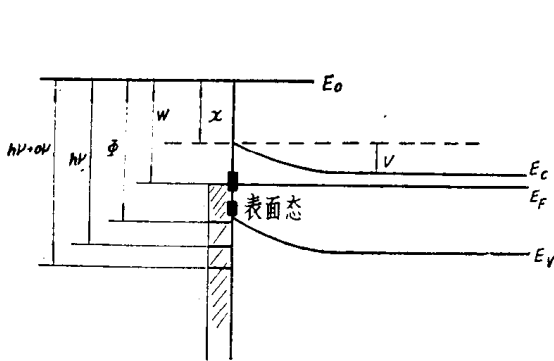


图 1.2.3

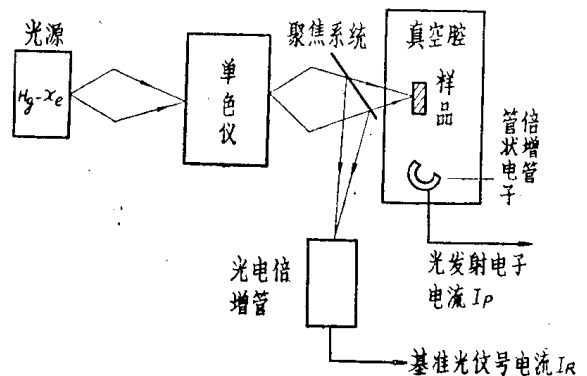


图1.2.4 光电发射方框图

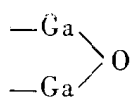
有石英棱镜的双单色仪得到单色光, 单色仪的测量能量范围在 3—6eV, 分辨率为 0.01eV, 它的杂散光强为 10^{-6} 。一部分单色光通过聚焦系统的石英平板被反射到光电倍增管中, 量出其基准光信号电流 $I_R(h\nu)$ 。另一部分单色光入射到高真空腔中样品上, 被激发出电子由管状电子倍增管 (Channel electron multiplier) 收集放大, 测出光发射电流 $I_P(h\nu)$ 。样品放在干净的铜砧上, 高真空腔真空度达到 10^{-11} 托, 其窗口用 MgF_2 材料制成, 解理刀是碳化钨材料。抽真空的设备也是用分子泵和钛泵, 经过24小时可达 5×10^{-11} 托真空度, 此处也不能用离子泵, 因为离子泵要引起寄生电流造成很大测量误差。管状电子倍增管是这个测量仪器重要设备, 它具有很高的灵敏度, 能在每秒钟量出一个电子的能力, 输出增益为 10^7 。光电发射测量仪器能同时把基准光信号电流 $I_R(h\nu)$ 和光发射电流 $I_P(h\nu)$ 作为光子能量 $h\nu$ 的函数纪录出来, 经过 I_P/I_R 计算得出光量子产额曲线, 此仪器配有小型台式计算机进行数据处理。

利用光电发射谱可以研究晶体表面台阶, 悬挂键和表面态情况, 以及外来吸附分子对表面态的影响^{(2)·(3)}。例如Si(111)表面在清洁情况下有台阶和表面态带来的峰, 当吸附氧分子达 $10^2 L$ (L 是表征1秒钟透进去一个原子层的氧分子) 时台阶引起的峰消失了, 在 $10^3 L$ 氧气条件下悬挂键引起的峰也消失了。在 $10^3 L$ 氧气条件下悬挂键引起的峰也消失了。另外用光发射阈值精确地定出清洁Si表面离化能为 $(5.35 \pm 0.02) eV$, 功函数为 $(4.87 \pm 0.02) eV$ 和逸出深度为 $12 \text{ \AA}$, 这些结果与掺杂的浓度和类型无关⁽²⁾。

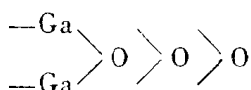
3. GaAs表面氧化性质

GaAs表面氧化层与Si表面氧化层的性质大不相同, Si表面氧化层可作器件钝化膜, 能稳定器件性能, 而用GaAs材料制成的器件事先不清除表面的氧就会影响器件的性能, 氧对GaAs表面有破坏和锈蚀作用。因此研究GaAs表面氧化在实际应用上很有意义。

西德弗朗霍夫固体物理研究所从化学键的观点采用化学分析电子光谱仪 (ESCA) 对GaAs表面氧化进行了研究。为简便起见, 他们只考虑GaAs (111) 面, 在此方向上交替地有一层As原子, 一层Ga原子。为了排除As原子干扰就先着眼于Ga原子, 由化学吸附得知, 氧化的第一步形成的复合体是:



氧化的第二步形成的复合体是：



(注：本文复合体表示式我们并不明确)。第一种复合体有两个键与As原子相连，但奇怪的是第二种复合体Ga₂O₃也只有两个键伸入As层。他们根据ESCA测量结果提出以下模型来解释上面的现象：每切断一个Ga原子伸向内层的键释放能是-0.28eV，每建立一个表面Ga—O键所需能量是+0.67eV，并且认为以上两种复合体都要破坏三个键。于是，对于第二种复合体能量移动是：

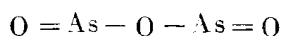
$$-3(0.28\text{eV}) + 3(0.67\text{eV}) = 1.17\text{eV}$$

这在ESCA谱上也有反应；一边不对称的峰来之表面贡献。同样，对于第一种复合体只建立一个Ga—O键，因此能量移动是：

$$-3(0.28\text{eV}) + 0.67\text{eV} = -0.17\text{eV}$$

ESCA谱已不能分辨这样小的能量移动，应当用分辨率较高的电子回旋辐射来验证，这部分工作由美国的Spicer教授作了。

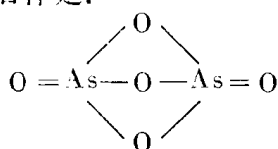
他们最近的工作是As原子3d核心(Core)能级移动。他们发现有两种移动，一是2.9eV能级移动，二是4.6eV能级移动。根据他们提出的模型，可对这两种能级移动作如下解释。第一步氧化时得到复合体是：



计算能级移动：

$$0.87\text{eV} - 2(-0.15\text{eV}) + 1.70\text{eV} = 2.87\text{eV}$$

上式第一项来之表面As—O键所需能量，第二项是切断两个As键所得能量，第三项是As原子悬挂键引起的能量。理论计算出2.87eV能级移动与实验得2.9eV符合很好。氧化的第二步形成的复合体是：



能级移动：

$$3(0.87\text{eV}) - 2(-0.15\text{eV}) + 1.7\text{eV} = 4.61\text{eV}$$

此处计算结果4.61eV也与试验结果4.6eV符合的很好。通过以上的研究可以看出GaAs表面氧化时总有2—3个键被打断，形成两类表面复合物，因此在晶体表面若干原子层内要重新改组，这是对表面结构的一种破坏，也是氧对GaAs表面的锈蚀作用。

上面提出的GaAs表面氧化层模型，也被以下两个试验所证实：①热解离(Thermal disorption)试验。第一类复合体的解理能是2.31eV，第二类复合体解理能是2.50eV。第一步氧化的复合体要解理需切断两个通向内层的Ga键、而第二步氧化后的解理能并没有新的键被切断，从两个不同的解理能换算回去得到两种复合体伸向内层的键能(结合能)都是2.05eV。②氧化的粘结系数(Sticking Coefficient)测量。两种不同机制的复合体由图1.

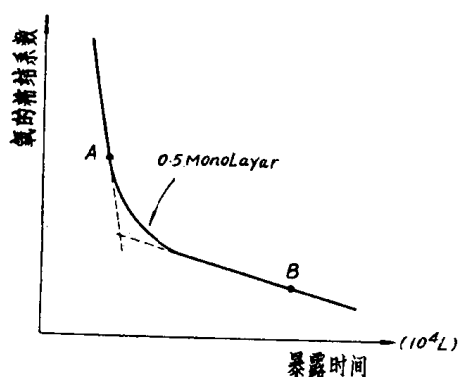


图 1.25

2.5 的氧粘结系数随样品氧化暴露时间变化可清楚看出, 如果最始的氧化还不到半个单原子层时(图中A点)然后加热把第一类表面复合体赶走, 这时测得的离化能是2.31eV, 如果继续氧化到图中B点, 再加热去除第二类复合体, 得到解理能为2.50eV。

参 考 文 献

- [1] M. Balkanski, F. Proix, A L'universite Pierre et Marie Curie (半)
- [2] C. Sebenne, D. Bolmont, Physical Review B, 12 (1975), 3280.
- [3] G. M. Guichar. C. A. Sébenne, Surface Science 58 (1976), 374.

(三) 半导体材料

1. 高纯GaAs的液相外延

西德斯图加特固体物理研究所, 为了开展GaAs的基本性能的研究, 需要高纯GaAs单晶, 他们采用液相外延制备高纯GaAs单晶, 所得外延单晶的最好参数; 自由载流子浓度 $10^{13} - 10^{14} \text{cm}^{-3}$, 在77°K下的电子迁移率为 $1.8 \times 10^5 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 。获得高纯液相外延GaAs单晶所采取的措施如下:

- (1) 外延系统应该采用硬接, 装料在充氮气手套箱内进行。
- (2) 对整个系统采取抽空烘烤一天至几天。
- (3) 在源进行饱和时, 需达到溶液表面形成一层GaAs壳, 这种GaAs是多晶, 它含有很多缺陷; 它对源中的杂质起富集作用, 这样可使溶液的纯度进一步提高。
- (4) 降低外延淀积的温度, 获得上述高纯单晶的参数, 采用430°C外延温度。要在430°C下获得外延单晶, 系统和衬底表面的清洁度均极重要, 如两者之一的清洁度不符合要求, 则外延出来不是单晶而是多晶, 即使是单晶, 表面出现许多小坑。
- (5) 他们采用无窗的实验室, 空气经过过滤, 控制人员的流动量和个人卫生。
- (6) 在实验之前, 系统进行长时间不中断地通氢气, (氢气是用钯管提纯的), 有时长达十几天。

2. 多层GaAs的液相外延

斯图加特固体物理研究所采用液相外延制备多层GaAs单晶层。他们注意的问题和解决的办法, 介绍如下:

- (1) 外延层表面有Ga滴, 对制造器件的影响很大。他们采用加离心力⁽¹⁾把Ga滴摔掉, 得到了表面完全均匀平滑的外延层(厚度为几百Å~2μ, 载流子浓度为 10^{17}cm^{-3})。离心机的转速为每分钟五千转。
- (2) 他们仔细地研究了衬底表面的取向与外延层表面的平整度的关系。如衬底表面的取向稍有偏离。(偏离~30分), 外延层表面就不平滑, 出现了平台结构, 所以必须细心制备衬底, 使它的取向偏离度小于5分, 才能获得表面平滑无台阶结构的外延层⁽²⁾(实际上仍有台阶结构, 只是台阶的高度为原子层)。
- (3) 衬底表面处理也极为重要, 若有微小尘埃或腐蚀时的小颗粒存在于表面上, 也会使外延层的表面不平滑。用金相显微镜观察外延表面, 发现如衬底上有一小颗粒, 外延层的

厚度不太厚时，外延层表面出现一个缺陷，在这个缺陷下面有一空洞，当外延层厚度加大时，外延层表面缺陷消失了，但下面仍隐藏着一个空洞。

用来进行多层液相外延的设备^[3]，可看参考文献，此处不再详细介绍。

3. 掺硫的GaAs汽相外延

西德夫朗霍夫协会应用固体物理研究所进行掺硫的GaAs汽相外延研究。

该方法采用 AsCl_3 的温度为 $5^\circ\text{--}20^\circ\text{C}$ ，温度控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。 AsCl_3 装入石英容器时，应在惰性气体中进行，如在空气中装料，则空气中的 H_2O ， CO_2 ， N_2 ， O_2 等进入 AsCl_3 ，使它的纯度降低。用掺锡的 $n=10^{16}\text{cm}^{-3}$ GaAs多晶作源，而不用Ga溶液，原因是Ga溶液表面容易形成一层GaAs壳，对外延生长带来麻烦。该方法具有以下的特点：

(1) 所用的掺杂剂 H_2S 是自己合成的，用6个“9”的硫，在 $60^\circ\text{--}100^\circ\text{C}$ 下加热，形成蒸气进入另一个炉中（温度为 750°C ）与氢气合成 H_2S ，这种 H_2S 的纯度很高。（据介绍人讲，在英国亦用该法制备 H_2S ，因为买不到高纯 H_2S 。

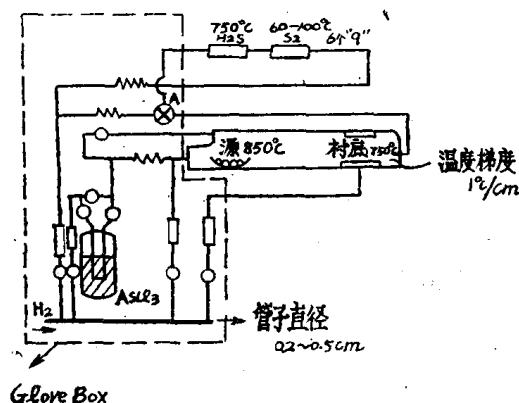


图 1.3.1

(2) 外延系统全硬接的，用玻璃管（内径为 0.5cm ），以聚四氟乙烯接头来连接，要保证系统不漏气。（西德西门子公司的液相外延，系统是用抽空达 10^{-9}mmHg 的设备进行抽空，来检查漏气情况）。

(3) 如图 1.3.1 所示，开关 A 为不锈钢的，用 H_2S 进行掺硫时， H_2S 的流量要十分注意控制，它的流速为 $\text{AsCl}_3 + \text{H}_2$ 的流速 $10\%\text{--}15\%$ ，应仔细进行条件实验，否则不但不能淀积成外延层，反而对衬底起腐蚀作用。他们进行掺杂时，开关 A 只开 15 秒钟，如外延层厚度较薄时，只需开 5 秒钟。用此设备生长了高低高结构的外延层。 InP 的外延亦用此设备。

4. II-VI族化合物晶体生长

法国 CNRS 固体物理实验室晶体生长小组制备 II-VI 族化合物单晶，提供基础研究和器件制造的需要，分别介绍如下。

(1) CdTe 单晶的制备

(a) 高纯 CdTe 单晶的制备

用 Bridgman 方法合成 CdTe 多晶锭料，然后把锭料装进一个内壁涂上一层分解碳的石英管内，用高频感应加热进行立式区域提纯，获得高纯 CdTe 的锭料（熔区移动速度为 2.5cm/小时 ），然后用立式 Bridgman 方法生长高纯 CdTe 单晶，晶体生长速度为 30mm/天 ^[4]。

(b) 半绝缘 CdTe 单晶的制备

合成好的多晶锭条不进行提纯，直接用移动溶剂法（TSM）生长单晶。这样生长的单晶为半绝缘体，它用于制造核探测器和 X 射线探测器，它的分辨本领比锂漂移锗探测器差，但有一个优点，它可在室温下使用，而且不需要在低温（ 80°K ）保存。

(2) ZnSe 晶体生长

用立式 Bridgman 方法生长 ZnSe 晶体，如图 1.3.2 所示，用碘蒸气把 ZnSe 输运到 S 处进行

生长。但ZnSe很难长出单晶，目前该小组生长最大的晶粒为 $15 \times 10 \times 10 \text{mm}$ ，只能用于物理性能的研究工作。估计ZnSe亦有可能用于制造核探测器。

(3) 高纯HgTe晶体的制备

该小组用立式区熔法制备高纯大晶体 HgTe。它用于制备红外探测器，目前研究探测器的过程中，发现它的质量直接取决于材料的纯度，因此他们发展了一个简单而又便宜的方法^[5]，获得锭条长为9cm，直径为2cm(~230克)大晶体。晶体生长速度为每天2—3mm。

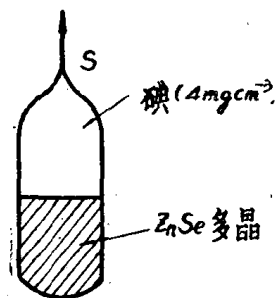


图 1.3.2

5. 窄禁带半导体

(1) 法国 C.N. R. S. 固体物理实验室有一个小组，研究此类材料，该组组长 Verie 谈及对这类材料感兴趣，是因为人们对它的了解很少，他认为这类材料的一些特点为：

(a) 与这类材料有关的一个有意思的问题是多体效应。

(b) 当杂质能级落入零隙半导体导带中，形成“共振态”，这是一个强扰动问题，不能用类氢原子模型解决，这是一个带有基本性的难题，需要十年的理论和实验工作才能弄清楚。

(c) 对零隙半导体，束缚态同时与两个或三个带（如果价带有两个）耦合，因此对于能带结构的变化（如变温度或静压力等）更为敏感。

从少子寿命来考虑，Verie 认为在间接跃迁半导体材料中，由于动量守恒的要求，所以必须三个粒子参加复合过程，少子寿命可以长一些。研究一些直接、间接跃迁模型，来考虑能级寿命，可能对太阳能电池有一些用处。

该小组研究零隙半导体材料是 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 用 CdTe ($E_g = 1.6 \text{eV}$) 和 HgTe ($E_g = -0.3 \text{eV}$, 半金属) 来制成 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 固溶体，它的 E_g 随组份 x 作线性的变化，当 $x = 1.6$ 时，($T = 1.5^\circ \text{K}$) 则得到 $E_g = 0$ 的半导体。这样的固溶体需要很纯的 HgTe 和 CdTe 来生长，(Hg 经过三次蒸馏，达到 8 个“9”，而 Te 只有 6 个“9”)，生长 HgTe 时有多余的 Hg 存在，杂质溶于 Hg 中，使得 HgTe 的纯度进一步提高。这样制备的样品在 640°C 下退火一至两个月，但仍有多余 Hg 存在。应尽量减少化学配比偏离，即减少受主缺陷的浓度。该小组于 1976 年获得最纯 HgTe 的参数为：

1.65°K , 1巴下, $n = 7.9 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$, $\mu n = 1.6 \times 10^6 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{Sec}^{-1}$, 1.3千巴下, $n = 1.3 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$, $\mu n = 1.25 \times 10^7 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{Sec}^{-1}$, 这样大的迁移率是前所未有的，所以用它来做研究工作，能观察到朗道能级量子化等效应，而且只要 60—70 高斯磁场下就可以看到。

(2) 法国蒙彼利埃第二大学固体电子学实验室亦研究这类材料，如 $\text{HgSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 固溶体。目的在于寻找室温工作的红外探测器所需的材料。研究手段是改变材料中的 Hg 空位浓度，看它对输运过程的影响。

(3) 近几年来法国巴黎第六大学固体物理实验室 Martinez 先生对 IV—VI 族化合物及其固溶体感兴趣。他介绍 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的禁带宽度很小，而且是直接跃迁的，它们可以给出一些光学效应，例如激光效应。因此，他们首先研究这些在带边的光学性质。 E_g 随温度的变化，即 $\frac{\partial E_g}{\partial T} > 0$ ，大约为 $4 \times 10^{-4} (\text{eV/K})$ ， E_g 随压力（流体静压力）变化，即 $\frac{\partial E_g}{\partial p} < 0$ ，