

分子束外延

吴振辉 黄炳忠

(中山大学)

分子束外延是七十年代初在真空蒸发外延的基础上发展起来的一种新的外延技术。它是把要蒸发的外延物质,放在喷射炉中,在 10^{-10} 托以上超高真空的喷射室内加热,使物质蒸发。蒸气分子从喷射炉的小孔射出,成为分子束,直接在保持有一定温度的衬底上沉积(见图1)。

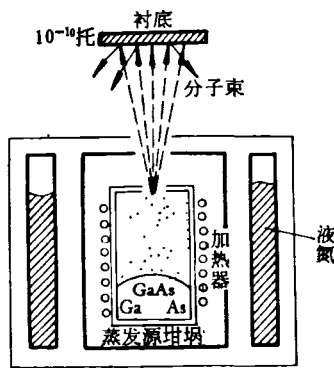


图1 分子束外延原理^[1]

从分子一个一个地粘附在衬底表面形成外延沉积这一点来看,分子束外延与真空蒸发外延本质上相同。但普通真空蒸发系统的真空度为 10^{-6} 托左右,系统内残留的气体分子有相当一部分会掺入到外延层,因此,要求有较高的沉积速度,以免残留气体严重掺入。分子束外延在 10^{-10} 托以上的超高真空下进行,除系统内残留气体很少,从喷射炉射出来的分子,在到达衬底前与残留气体分子碰撞的几率可以忽略,这样,外延时受到沾污的机会较少。因此,外延生长的速度可以控制得很低而仍不至于受到严重的沾污。同时,分子束外延的厚度可精确地控制,因此可以实现单个分子层的外延,且可获得较气相、液相外延更为均匀而平整的表面。

其次,由于分子束外延的衬底和分子源是各自独立的,衬底温度一般比气相、液相外延的衬底温度低。因此,一切不利的热激活过程(如衬底杂质的扩散)及由于晶格失配在界面引起的热缺陷等效应也都减弱了。

分子束外延的第三个优点是,可以根据需要在喷射室内安放多个喷射炉,分别调制各个组份的分子束

流,使沿生长方向外延层的化学组份以及掺杂种类和程度可任意改变。这是其它外延技术所做不到的。

一、沉积过程

分子束外延的生长是按动力学的方式进行的。从喷射炉射出的分子到达衬底表面时,被表面吸附,但它们要经过若干动力学过程,才能成为外延沉积。沉积下来的分子也有可能从衬底表面被重新蒸发,这种再蒸发是衬底温度的函数。单一组份物质的外延,只存在一种分子束,沉积过程比较简单。当分子束射到衬底表面的分子到达率 R_M (个/厘米²·秒)小于衬底温度下的再蒸发率 $R_M^0(T)$ 时,所有沉积了的分子都又同时被再蒸发,衬底上便得不到外延沉积。只有在 $R_M \geq R_M^0$ 时,衬底上才会有沉积出现。沉积速度随 R_M 增大而增大。在图2中所示的虚线a及b分别表示同质外延及异质外延的情况,它们之间存在差别。前者,分子可以直接在同质衬底表面的低能量位置上或已存在于衬底表面的其它生长中心生长;后者,则首先需要先在衬底表面形成一些稳定的成核中心。因此,要求有比 R_M^0 更大一些的过量的分子到达率。故开始出现沉积时的 R_M 和同质外延不同。但由于衬底表面不可能是完全光滑的,往往存在某些微观缺陷,它们为形成核中心提供了更有利的位置。因此,实际上所要求的分子到达率较理想的光滑表面的 R_M^0 为少。这相当于图2中的实线。

由两种组份合成的化合物外延沉积过程如图3所

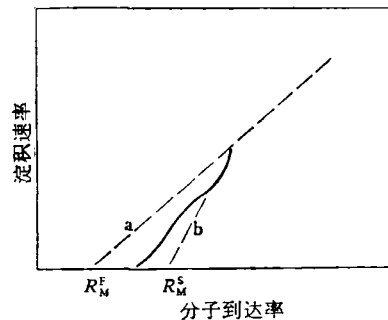


图2 沉积速率与到达率的关系曲线^[2]

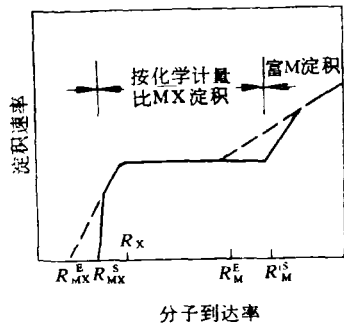


图 3^[2]

示。设其中 X 组份的分子到达率 R_x 为某恒定值，改变 M 组份的分子到达率 R_M 。若每一个落到衬底表面的 M 分子都能立即与到达衬底的每一个 X 分子相结合而形成 MX 二元化合物，那么当 R_M 少于 MX 的再蒸发率 R_{MX}^E 时，衬底上将没有淀积。只有当 $R_M \geq R_{MX}^E$ 时，才有淀积出现（若是异质外延，则需 $R_M \geq R_{MX}^S$ ）。但因受到固定的 R_x 值的限制，当 R_M 增加到 $R_M = R_x$ 后，淀积速度成为一常数，多余出来的 M 分子被再蒸发而离开表面，由真空系统带走。从开始出现淀积到淀积速度为常数的整个范围内，衬底上所获得的外延淀积都将是严格按化学计量比的化合物。然而，若 R_M 继续增大到高于 M 组份在该衬底温度下的再蒸发率时，淀积层内除了二元化合物外，尚有未被蒸发的多余 M 分子存在。于是淀积速度又随 R_M 增大而增大，但是，所获得的淀积却不再是按化学计量比的化合物，而是富 M 成份的二元化合物了。 R_M 数值的选取也应有限制，它既要比化合物的再蒸发率大，又必须少于它本身的再蒸发率。否则，在 $R_M < R_x$ 时，淀积中会有多余的 X 组份存在；在 $R_M < R_{MX}^E$ 时，衬底上也有 X 组份的分子淀积。由此可见，合理地控制各个组份的分子到达率，可以获得按化学计量比的化合物外延。

1. 粘附系数

事实上，射到衬底上的分子，并非都成为外延层淀积下来。前面说过，分子在结合成为外延层之前，在衬底表面要经历若干动力学过程，在它成为外延层前，在衬底表面的吸附是不稳定的，有可能在表面停留一短暂时间后，又从衬底飞开，分子在衬底上有一个平均逗留时间 τ 。假如表面上已吸附有 n 个分子，那么它们由表面重新逸出的脱附率就是 n/τ 。今设单位时间内射到衬底表面上的分子数目为 N ，那么可以粗略地认为

只有 $N - \frac{n}{\tau}$ 个分子将会结合成为外延层。我们按

$$N - \frac{n}{\tau} / N = s$$

物理

定义为分子在衬底表面的粘附系数。

由于 s 本身与具体的动力学过程有关，所以，粘附系数反映了表面的反应动力学的结果。而平均逗留时间的长短则反映了粘附系数的大小。因此，通过平均逗留时间的测量，就可以求得粘附系数 s 。

影响分子束外延的生长率及其组份的因素是分子束到达率 R_M 和衬底温度 T ，以及分子在衬底表面上的粘附系数 s 。

单一组份的外延，情况比较简单。关于化合物的外延，因牵涉到两种以上组份的相互影响，需要具体地分别地考虑。有些化合物的外延是通过加热使其升华成为化合物的分子蒸气进行的，因此，它们的淀积和单一组份的外延相似。但是，更多的化合物在加热之后，分解为其化合物元素的蒸气。这时，就存在各个元素分子的粘附系数之间相互影响和变化的问题。

现以 GaAs 为例。Arthur 等人用脉冲的 Ga 分子束和 As 分子束在 GaAs 衬底上反射的方法，比较详细地研究了它们的生长动力学，求出了 Ga 和 As 分子在 GaAs 表面的平均逗留时间，当衬底温度低于 477°C 时，射到衬底的 Ga 原子几乎全部为衬底所吸附，粘附系数接近于 1。As 分子则几乎全被反射，粘附系数接近于零。但只要在衬底表面覆盖有游离的 Ga 原子，As 分子就有可能被吸附，吸附系数正比于覆盖的 Ga 原子数。如果衬底表面已预先粘附了一层 Ga 原子，则 As 分子的粘附系数可增至接近于 1。由此可见，生长按化学计量比的 GaAs 外延，只需要调整 As 分子的到达率 R_{As} ，超过 Ga 原子的到达率 R_{Ga} ，得到如图 4 所示的结果。

表面反应动力学和温度有关，因此作为反映这个过程的结果的宏观量——粘附系数是衬底温度的函数。衬底温度高，粘附系数降低，外延速度减慢，但却有利于结晶生长。同时，由于各组份在衬底上的再蒸发率也提高了，这就使得在比较宽的分子到达率变动范围内，仍可得到按化学计量比的化合物。但当温度过高时，粘附系数就会急剧下降，以至趋向于零。反

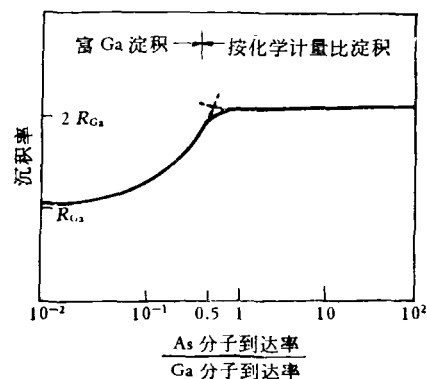


图 4^[2] R_{Ga} 固定不变

之,在较低的衬底温度下,虽然能够有较快的生长速度,但却不利于结晶生长,容易形成多晶甚至是无定形的淀积。而且分子到达率容许变动范围也太窄,不易得到按化学计量比的外延,故衬底温度必须选取合适。

2. 分子到达率和蒸发源

在图1所示的喷射炉中,喷射口的尺寸比炉内压力状态下的分子的自由程小,所以只有那些与炉口壁不发生碰撞的分子,才有可能从喷射口向真空室射出。故与自由蒸发不同,炉内处于准热平衡状态。根据气体分子动力学理论,喷射口面积为 S 的理想喷射炉,在温度为 T 时,射出的分子束流强度为

$$N = 3.51 \times 10^{22} pS / \sqrt{MT} \text{ (个/秒)}, \quad (1)$$

其中 M 是源的分子量, p 为炉内蒸气压。如图5所示,

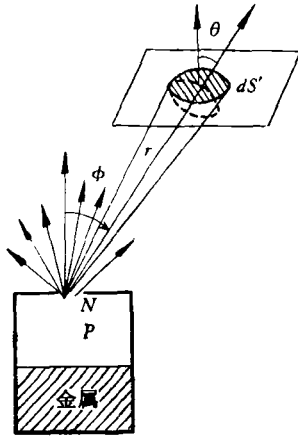


图5 分子束按余弦定律分布^[3]

设与炉口法线成 ϕ 角的方向上有一任意面积元 dS' ,则每秒射到 dS' 上的分子数为

$$n(\theta) = \frac{N}{\pi} \cdot \frac{\cos \theta \cos \phi}{r^2} dS'. \quad (2)$$

若令 $\phi = 0, \theta = 0$,即喷射面与衬底平行的场合,则入射到衬底单位面积上的分子数为

$$n = \frac{n(\theta)}{dS'} = \frac{N}{\pi r^2} \\ = 1.12 \times 10^{22} \frac{pS}{r^2 \sqrt{MT}} \text{ (个/厘米}^2 \cdot \text{秒)}. \quad (3)$$

这便是分子到达率。可见分子到达率取决于炉温、喷射口的尺寸、炉内蒸气压以及喷射口与衬底的相对位置。

分子束蒸发源可以是高纯元素,也可以是化合物。如果用化合物本身作蒸发源,则需要利用该化合物各组份的蒸气压和温度的关系曲线(即 $P-T$ 状态图)。仍以GaAs为例,在高温下,GaAs分解为Ga,As₂,As₄三

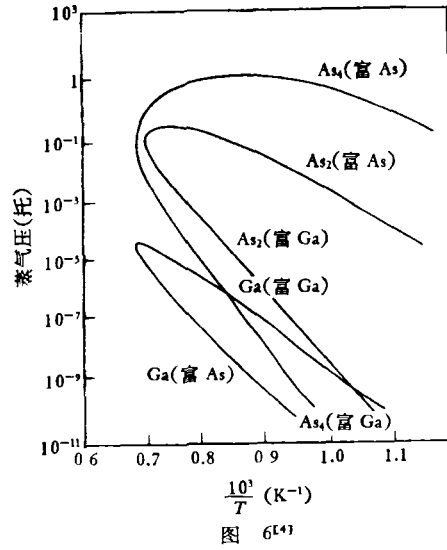


图 6^[4]

种组份的蒸气。如图6所示,在相同温度下,由富Ga的GaAs蒸发出来的蒸气压与从富As的GaAs中蒸发出来的不同。GaAs加热超过637℃时,As首先被蒸发,所以炉内很快便达到富Ga状态。这时,蒸发出来的便是稳定的富Ga的GaAs蒸发出来的Ga,As₂和As₄蒸气。当炉温超过900℃时,比较As₂和As₄及Ga的蒸气压,可知As₂的蒸气压已超过了Ga的蒸气压,但As₄的蒸气压仍远小于As₂和Ga的蒸气压,因此可以忽略。这样,只要适当控制炉温,便可从GaAs得到单一的Ga和As₂蒸气作为分子束源。前面曾说过,GaAs的淀积速度是由Ga原子的到达率决定的。为了提高GaAs的生长速率,可以设置一个附加的喷射炉,以增大Ga原子的喷射强度。

外延层的掺杂是把掺杂物质放进另外的喷射炉内产生杂质原子束进行的。通过调节炉温,控制炉内蒸气压,以便得到所要求的掺杂程度。然而,掺杂过程包含了杂质原子在衬底上的粘附以及随后结合到外延层中去的两个过程,因此情况更为复杂。目前在这方面的了解还不很多。

二、分子束外延设备简介

图7是分子束外延装置的示意图,大致上由超高真空系统、分子束外延系统、衬底装置系统以及生长过程的监控系统组成。

1. 超高真空系统

超高真空系统是一个用不锈钢制成的真空室,其极限真空度要求达到 10^{-10} 托以上。在进行外延生长时,亦要求能保持在 10^{-9} 托以上的真空度。最新的分

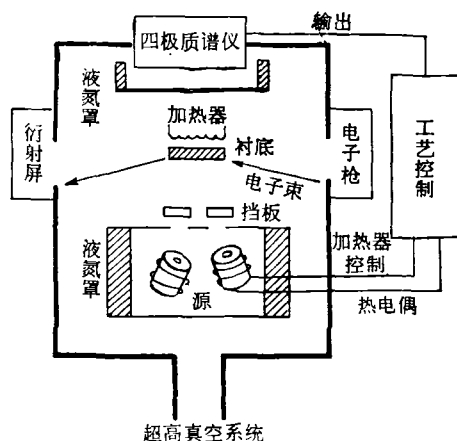


图7 分子束外延炉示意图^[1]

子束外延装置是把外延和随后的检测系统分别放在两个真空室内,中间装有样品传递阀门。这样,可避免外延对测试系统的沾污。同时,当更换样品时,不至于把整个系统都暴露在大气之中。

2. 分子束发生系统

分子束由喷射炉产生。喷射炉的结构如图1所示,它是用氮化硼(BN)或超纯石墨制成。为了避免喷射炉和加热器本身所产生的杂质引起沾污,在喷射炉周围设置液氮屏蔽。为了控制分子束流量,在喷射口前方加上准直狭缝和挡板。在喷射室内可根据需要安装多个喷射炉。

3. 衬底装置系统

目前,外延炉常备有多个自由度的机械装置,以便随意调节衬底位置。衬底加热器用钼板做成。衬底可以用样品夹固定在加热器上,也可以用In或Ga作为衬底与加热器之间的接触物,在外延衬底的温度下,In(或Ga)成为液体,利用液体的表面张力把衬底固定。因为In(或Ga)的蒸气压十分低,不会严重影响系统的真空度。而且因为用In(或Ga)作为过渡物,这就使得衬底受热均匀,这是用样品夹固定方法难以达到的。

4. 监测系统

监测仪器可根据工作的需要增或减。至少用一台四极质谱仪来监控真空系统内残留气体的组份以及分子束流强度,并可通过它把有关信息输送到计算机,对外延进行程序控制。若要了解表面的结构、组份以及生长过程,则装上低能电子衍射仪、高能电子衍射仪和俄歇谱仪等等表面分析仪器。今天的分子束外延设备已不单只是外延装置,而是在附加上各种分析手段之后成为表面研究的综合设备。

物理

三、分子束外延的应用

分子束外延自问世仅十年左右,它的应用尚属开始阶段。下面分三个方面介绍。

(1) 器件的研制

分子束外延因其本身的特点,可以生长出原子级厚度和平整度的外延层,这一点正符合光电器件的需要。目前已制造出各种不同结构的低阈值双异质结激光器,高效率发光管和太阳能电池。另外,因为衬底温度低、杂质扩散影响少、外延层组份可控制,所以容易制作具有任意掺杂的剖面,实现等平面工艺,这些有助于制作特殊的微波器件。

另一个被认为很有前途的应用领域是集成光学。原先,用分子束外延在衬底上制成一薄层高折射率材料作为光波导,虽然也可得到比较低的损耗,但由于在边界上折射率发生突变,光传输能量仍有损失。如果用外延方法将光波导边界做成折射率连续变化的过渡层,则光在边界上将逐渐弯折返回波导,可减少光能的损失。也可以在光波导外面周期地交替外延两种不同材料的多层外延膜,形成所谓布拉格反射,这样,即使光波导所用的材料的折射率低于周围介质的折射率,光仍被约束在光波导内。结果,光传输能量损耗极低,而所传导的光波长却可扩展到X光波段上。在集成光学的其他器件方面,分子束外延也得到新的应用。

最近,由于埃数量级的外延薄膜的实现,二维器件的研究将会成为一门新的课题。

(2) 新材料的研究

分子束外延已成为获得新型材料的一种重要手段。例如,用两种不同材料或不同掺杂的材料交替外延,可制成具有人造周期的多层结晶即所谓“超晶格”的新型材料结构。周期为单个分子层的GaAs-AlAs超晶格材料已做出 10^4 层的结构。此外,由于GaSb价带顶的能量比InAs导带底的能量高,如果用它们做成超晶格材料,InAs的导带将与GaSb的价带重迭而发生相互作用。理论上预料这样的材料将有一个随超晶格的周期距离改变而单调变化的能隙出现。它将成为一种新型的超晶格结构。

(3) 表面研究

晶体表面由于暴露在大气中受到沾污,改变了原来的表面状态,所以得不到本征表面的信息。同时,由于表面氧化,在材料连接的界面上存在氧化层,妨碍了对界面结构的了解。要得到清洁的理想表面,必须在超高真空中把晶体解理,用离子轰击或加热等方法

(下转第467页)