

# 分子束外延的新进展

林 彰 达

(中国科学院物理研究所)

## 一、引 言

用分子束生长单晶薄膜是1958年Günther提出来的想法。1968年Davey和Pankey利用Günther提出的方法第一次在GaAs和Ge单晶上外延生长了薄膜,同年Arthur也长出了GaAs薄膜,并初步研究了生长机理,以后又经过卓以和、江崎和张立纲等人的努力,特别是卓以和与他的贝尔实验室同事们在微波器件和光电器件方面卓有成效的工作,才使得分子束外延技术显示出它的生命力,达到今天这样高的水平。近年把调制掺杂技术用到分子束外延上,更增加了分子束外延的活力。现在已经看得很清楚,在微波、高速逻辑电路,在超大规模集成电路和光通讯等领域以及表面、界面物理研究方面,分子束外延技术将起着越来越重要的作用。近几年世界各国都非常重视分子束外延技术的发展和应

## 二、分子束外延简介

分子束外延的设备比较庞大、复杂,它包括四个基本组成部分:超高真空系统,生长系统,原位检测系统和快速交换样品系统。

超高真空系统一般采用无油的,是由吸附泵、离子泵和钛升华泵组成,极限真空一般为 $1 \times 10^{-10}$  Torr,生长时真空度 $\sim 10^{-8}$  Torr。有些实验室也采用带液氮冷阱的扩散泵系统,带液氮冷阱的涡轮分子泵系统和闭环氮冷凝泵系统。

多年的经验证明,分子束外延生长对真空

的要求,不仅极限真空要高,而且更关键的是生长时CO的分压强要低。C污染严重的系统是生长不出高质量的外延薄膜的。一般要求CO的分压强低于 $10^{-14}$ Torr。

生长系统包括分子束喷射炉、样品台以及它们周围的液氮冷却装置。炉子采用Knudsen炉,一般有五个,三元化合物半导体的三个元素占其中三个炉子,另外两个炉子是放n型和p型掺杂剂用。

原位检测系统通常是安装反射式高能电子衍射仪(RHEED)(用以观测生长中的表面结构和平整度)、俄歇电子谱仪(用以测量表面成分和衬底的清洁度)和四极质谱仪(用以控制分子束流强度和检测残余气体成分)。也有的系统还安装二次离子质谱仪、低能电子衍射仪和Raman散射谱仪等探测手段,视不同目的而定,但是有一点很重要,如果仅是为了生长好高质量的材料,那么检测系统越简单越好。

分子束外延是在超高真空条件下,由装有各种需要组分的炉子加热产生各组分的蒸气,经小孔准直后形成的分子束(或原子束)喷射到适当温度的单晶衬底上而外延生长单晶薄膜的。它的生长过程一般认为是动力学过程而不是热力学平衡过程。

分子束外延的特点是:(1)生长时衬底温度比液相外延和气相外延低(生长GaAs时衬底的温度500—600°C),因而限制了杂质的扩散;(2)生长速度很慢(对GaAs,1—3 Å/s),可以在单原子层尺度范围内严格地控制膜厚和掺杂的深度分布;(3)生长膜的表面或界面非常平整;(4)在生长中可以用表面分析仪器进行原位观察和测量。由于这些特点,因此分子束外延

不仅可以作为材料的原子级加工手段,制备各种预先设计好的材料和器件,而且可以成为晶体生长动力学研究和表面、界面及其形成过程物理研究的有力工具。

用分子束外延技术生长的材料最多的是化合物半导体。最近日本、西德进行了硅分子束外延生长,看来很有前途。在金属单晶衬底上,用分子束外延技术生长金属超薄层、调制膜或超晶格材料,这对研究物质的磁性、超导电性及其改性和探索新材料也是很有意义的。

关于分子束外延的介绍文章很多,请读者参看总结性文章<sup>[1]</sup>及本刊发表过的文章<sup>[2]</sup>,这里就不赘述。现在只准备将最近几年的进展分述如下。

### 三、分子束外延新进展

#### 1. 单量子阱和二维电子气

最引人注目的进展是1978年由Dingle等人<sup>[3]</sup>发展起来的调制掺杂技术。它使GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As界面形成高电子迁移率的二维电子气系统,其结构基本上如图1所示。

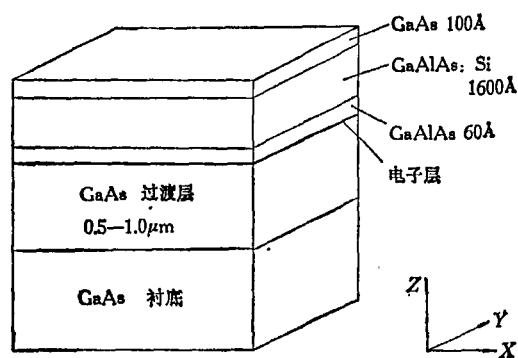


图1 生长 GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 二维电子气系统材料的结构示意图

在半绝缘 GaAs 单晶上生长 0.5—1 μm 厚的不掺杂的 GaAs (一般呈 P 型,  $p < 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , 在 300 和 77K 下空穴迁移率的典型数据分别为 480 和 800  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ), 接着生长本征 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As, 50—100 Å, 然后生长掺 Si 的 n-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As, 1600 Å 左右, 掺杂浓度一般为

$\text{Nd} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。为了保护 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 层不被氧化,最后再生长 100—500 Å 不掺杂的 GaAs。

由于 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 的导带底比 GaAs 的高,价带顶比 GaAs 的低,因而当 n-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 与 GaAs 接触形成单异质结时,电子由 n-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 跑到 GaAs, 而离化了的带正电的杂质却留在 n-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 中,在界面的 GaAs 一侧形成电子势阱,其能带图如图 2 所示。由于电子和离化杂质在空间上的分开,减少了电子运动时受到离化杂质的散射,同时流入 GaAs 中的电子屏蔽了 GaAs 中正离子的散射,因而使得 GaAs/n-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 界面处 GaAs 一侧的电子迁移率大大提高<sup>[4]</sup>。

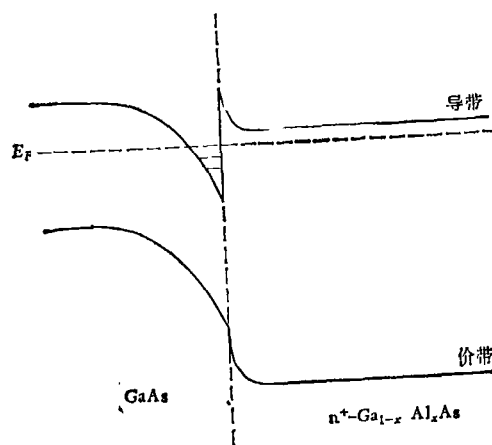


图2 GaAs/n-GaAlAs 二维电子系统的能带结构

电子迁移率  $\mu_{2\text{DEG}}$  随着  $x$  值的增加而增加,当  $x \sim 0.3$  时达到极大值。但电子的面浓度  $n_s$  随  $x$  的变化并不十分敏感,一般在  $4.5-6.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  范围。

生长 50—100 Å 不掺杂的 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 的目的,一是为了更有效地把界面处 GaAs 一侧的电子与 n-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 中离化杂质隔开,另一作用是避免 n-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 中掺杂剂 Si 扩散到 GaAs 中去。当隔离层的厚度增加时,  $\mu_{2\text{DEG}}$  单调地增加,并在 150 Å 左右达到最大值。但  $n_s$  的行为却相反,它是随隔离层的厚度增加而单调地下降。因此,必须在  $\mu_{2\text{DEG}}$  和  $n_s$  之间进行协调以选取合适的隔离层厚度。

GaAs/n-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 异质结生长的顺序,即

先长 GaAs 层后生长  $n\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  还是反之, 对界面处电子迁移率影响极大. 按前一种顺序生长, 界面处电子迁移率比均匀薄膜的电子迁移率大很多, 而按后一种顺序生长, 电子迁移率却比均匀薄膜的小, 原因还不清楚. 影响  $\mu_{2\text{DEG}}$  大小的因素还有界面的平整度, 因此希望生长的界面要达到原子尺度范围内的平整. 贝尔实验室的 Hwang<sup>[5]</sup> 和日本富士通公司的 Hiyamizu<sup>[6]</sup> 通过调节本征  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  隔离层的厚度,  $x$  值以及生长的温度, 分别得到 4.2K 下电子迁移率  $\mu_{2\text{DEG}} \sim 560000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  和  $\mu_{2\text{DEG}} \sim 540000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  的好结果. 其电子面浓度  $n_s \sim 2.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . 光照时  $n_s$  增加到  $3.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , 这时  $\mu_{2\text{DEG}}$  也增至  $1.5 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . 这样高的电子迁移率与 Y. Takeda<sup>[7]</sup> 在理论上对  $\text{GaAs}/n\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  系统的预计很好符合.

由于  $\text{GaAs}/n\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  系统具有高的电子迁移率, 因此可供制备高电子迁移率三极管 (HEMT) 和二维电子气场效应晶体管 (2DEG-FET)<sup>[8]</sup>, 作为微波器件和高速逻辑电路器件. Tung 研制的 2DEG-FET 的环形振荡器 (ring oscillator) 当栅长度取  $0.7 \mu\text{m}$  时, 室温下的传输延时  $\tau_d$  达  $18.4 \mu\text{s}$ , 功耗为  $0.9 \text{ mW}$ . Kuroda 的 HEMT 环形振荡器当栅长度取  $1.1 \mu\text{m}$  时,  $77 \text{ K}$  下的  $\tau_d$  达到  $12.8 \mu\text{s}$ , 它可以与  $4.2 \text{ K}$  下约瑟夫孙逻辑电路的传输延时  $\tau_d = 13 \mu\text{s}$  相媲美. 这种 HEMT 和 2DEG-FET 器件不仅在  $\text{GaAs}/n\text{-GaAlAs}$  单异质结上实现, 最近卓以和

等人也在  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  系统实现了<sup>[9]</sup>.

HEMT 和 2DEG-FET 还可以做低噪声微波放大器.

这些 HEMT 和 2DEG-FET 有很大的势头应用在高速逻辑电路和微波(直至长波光学)器件上, 是目前很受人们重视的研究领域.

由于  $\text{GaAs}/n\text{-GaAlAs}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  等系统具有高的电子迁移率, 曾经在  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  系统观察到的霍尔电阻量子化的效应<sup>[10]</sup> 和 Shubnikov-de Hass 振荡现象, 都可以在比较低的磁场下观察到<sup>[11]</sup>. 在低温和强磁场下, 这些系统的霍尔电阻精确地变成  $h/e^2$  数值的整数倍:

$$\rho_{xy} = \frac{1}{i} \frac{h}{e^2},$$

其中  $i$  为填满的 Landau 能级数目,  $h$  为普朗克常数,  $e$  为电子电荷.

因此霍尔电阻随磁场变化的曲线呈台阶式, 每个“平台”的高度就是量子化的霍尔电阻值. 最近人们用它来精确地确定  $h/e^2$  值, 并进而确定精细结构常数  $\alpha$  ( $\alpha = \frac{e^2}{h} \frac{\mu_0 c}{2}$ , 其中  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ ,  $c$  为光速). Tsui 等人得到  $\alpha^{-1} = 137.035965(12)$ <sup>[12]</sup>. 这量子化电阻值也可以用来作为电阻的标准. 在  $\text{GaAs}/n\text{-GaAlAs}$  系统, 人们得到的量子化电阻值为  $12096.4 \Omega$  和  $6453.2 \Omega$ <sup>[13]</sup>.

在  $\rho_{xy}$  出现平台的地方,  $\rho_{xx}$  急速地趋向

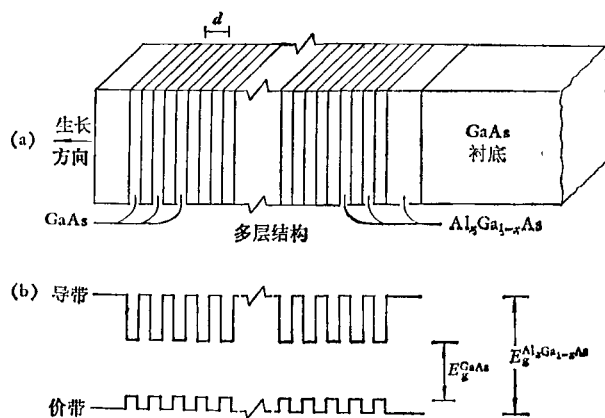


图3 GaAs-AlGaAs 超晶格结构的示意图<sup>[13]</sup>

零,但不等于零。这些现象预示着一一种新的物理状态的出现,引起了很多理论物理和实验物理工作者的兴趣。

## 2. 超晶格和多量子阱

半导体超晶格 (semiconductor superlattice) 的结构如图 3 所示。它是在半导体衬底上周期性地生长二种或二种以上的不同成分的半导体薄膜,因而在原来晶格周期上又叠加了一维周期性(在生长方向),每一薄层的厚度小于电子平均自由程,但大于原来材料的晶格周期,一般的厚度为十几埃到几百埃。由于生长层的成分和厚度是人们根据自己的意志决定的,这种晶体在自然界中是不存在的,所以称为“人造晶体”。由于分子束外延具有我们在前面已经提到的一系列特点,所以它很适合于生长超晶格材料。

最早生长半导体超晶格晶体的是 IBM 公司 Thomas J. Watson 研究中心的 Esaki 和张立纲等人,他们继 1973 年长出了第一类超晶格材料——GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 超晶格<sup>[14]</sup>之后,又生长出了第二类超晶格晶体——In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As/GaSb<sub>1-y</sub>As<sub>y</sub> 超晶格<sup>[15]</sup>,最近又生长了三种化合物半导

体周期地相间生长的超晶格,并把这种人造材料称为复型超晶格<sup>[16]</sup>——第三类超晶格。他们用的三种化合物半导体是 AlSb, GaSb 和 InAs。三者的禁带宽度各不相同,但晶格常数却比较接近 [AlSb:  $d_0 = 6.136 \text{ \AA}$ ,  $E_g = 2.2 \text{ eV}$  ( $\Gamma$  点),  $1.6 \text{ eV}$  ( $L$  点); GaSb:  $d_0 = 6.095 \text{ \AA}$ ,  $E_g = 0.81 \text{ eV}$ ; InAs:  $d_0 = 6.058 \text{ \AA}$ ,  $E_g = 0.41 \text{ eV}$ ], 因而界面很平整,失配位错不严重。

在这同时,西德 Ploog 等人<sup>[13]</sup>利用调制掺杂技术在 GaAs 生长过程中周期地掺 P 型杂质 Be 和 n 型杂质 Si, 形成 pn 两种类型半导体薄膜相间生长的超晶格。因为 P 型和 n 型的过渡区呈本征型(实际是补偿的),所以这类超晶格称 nipi 型超晶格。它不同于那种成分周期相间的超晶格,在界面处晶格匹配非常好,生长也很方便,它的特性类似于第二类超晶格。

开始时人们对超晶格晶体感兴趣是从基础研究考虑,因为这种人造晶体可能呈现一些新现象。三种类型的超晶格晶体的能带图示于图 4 (a), 4(b)。由于在原来三维周期势上叠加一维超晶格势,所以布里渊区分成小区 (minizone), 因而传输电子的能带分成子能带 (subband)  $E_{1c}$ ,

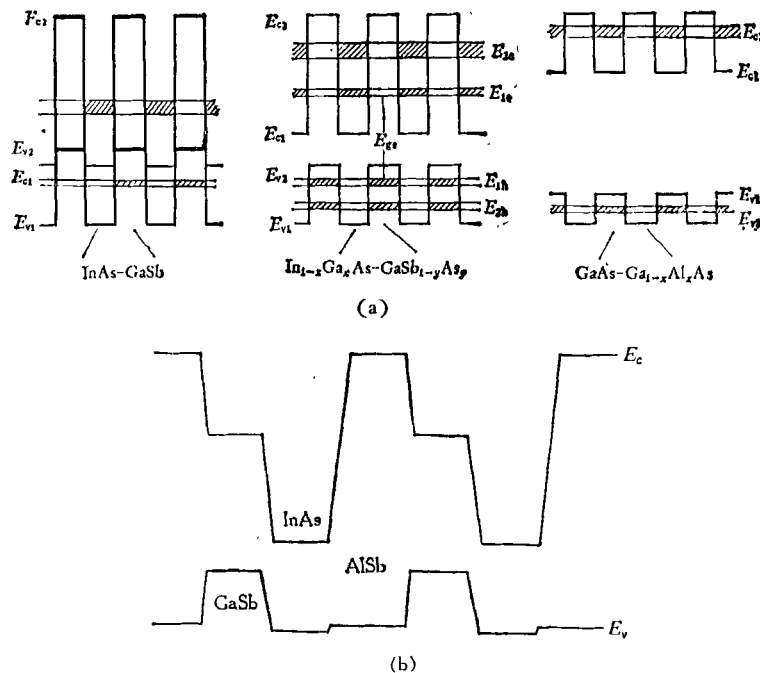


图 4 GaAs-GaAlAs, InGaAs-GaSbAs 及 GaSb-InAs-AlSb 三种类型超晶格材料的能带图

$E_{2c}$ ,  $E_{1h}$ ,  $E_{2h}$  等,子能带之间有窄的禁带,超晶格材料的成分和薄层厚度决定着子能带的结构,同样地也决定着材料的电子传输性质和光学性质.超晶格晶体的有效禁带宽度是基态子能带之差,即  $E_{1h}$  带顶到  $E_{1c}$  带底的距离  $E_{gs}$ .

第一类超晶格, GaAs 的导带底低于 GaAlAs 的导带底,而前者的价带顶却高于后者的价带顶,因而电子和空穴的能量极小值都在 GaAs 层.但是第二类超晶格就不同了,  $In_{1-x}Ga_xAs$  的导带底低于  $GaSb_{1-y}As_y$  的导带底,而前者的价带顶也低于后者的(在 InAs/GaSb 情况, InAs 的导带底甚至还低于 GaSb 的价带顶),因而电子能谷在  $In_{1-x}Ga_xAs$  层,空穴能谷却在  $GaSb_{1-y}As_y$  层,电子和空穴在空间上是分开的,所以这种材料的非平衡载流子的寿命是很长的.

在 InAs/GaSb 超晶格中,如果超晶格周期(InAs 层厚度+GaSb 层厚度)逐渐增加,则有效带隙慢慢递减.当周期长度增加到 160 Å 左右,有效带隙趋向零,这时材料就由半导体转变成半金属,这是很有趣的转变.要想再变回到半导体,必须加磁场.

在 nipi 超晶格中有效带隙和载流子浓度不再是材料参数决定的常量,而是可以随入射光或其它产生电子-空穴对的激发的强度而变的量了.

在二维电子气系统中,观察到的磁电阻随磁场周期变化的 Shubnikov de-Hass 振荡现象和霍耳电阻在强磁场、低温下量子化现象,最近在超晶格晶体中也都观察到<sup>[17]</sup>,因而引起了人们进一步研究的兴趣.

最近的进展表明,超晶格材料的重要性远不止于是基础研究,而更重要的是它的应用前景,特别在激光器和光探测器制作上有重大应用<sup>[18]</sup>.

用分子束外延技术生长的双异质结半导体激光器虽然具有低的阈值电流(800—1000A/cm<sup>2</sup>)和长寿命(室温下用 CW 模式操作,寿命超过 10<sup>6</sup>h)的优点,是比较优良的激光器,但是用超晶格多量子阱材料做出的激光器显示出更

大的优越性,它的阈值电流更低,达到 250A/cm<sup>2</sup> 的水平,阈值电流对温度的依赖关系以及动态性能都比双异质结的好,最近在这方面出现了大量的研制工作.

特别应该指出,最近金属超晶格晶体的生长和研究也非常活跃<sup>[19]</sup>,1980年10月在美国 Illinois 大学召开了一次“人造材料”讨论会,57名代表中有 J.Bardeen 等金属超晶格研究的科学家和 L. Esaki 等半导体超晶格研究的科学家,他们交流了近期研究结果和讨论了超晶格材料今后发展的方向.人们不仅制备了 Au-Ni, Cu-Ni, Cu-Pd 和 Ag-Pd 等金属超晶格膜,研究了它们力学性质和“超模量效应”(super-modulus effect).目前更集中注意力研究磁性超晶格膜和超导超晶格膜,希望制备出新的强磁性材料和高转变温度的超导材料.正在研究的磁性调制膜有 Cu-Ni, Fe-V 和 Mo-V 系统,超导调制膜有 Nb-Ti, Nb-Cu 和 Nb-Ta 系统.人们还对生长和研究金属-半导体周期地相间生长的调制膜感兴趣.

### 3. 工艺和材料方面的进展

工艺上,过去在 III-V 族化合物半导体生长中用的 As 源和 P 源大多数采用金属砷块和红磷块,它们加热后分别产生 As<sub>4</sub> 和 P<sub>4</sub> 分子束.但近年发现,用它们做源生长的单晶薄膜,表面缺陷很多,表面复合率高,特别不适合于制作光学器件<sup>[19]</sup>.如果采用 GaAs 和 GaP 多晶分别作 As 源和 P 源,虽然可产生 As<sub>2</sub> 和 P<sub>2</sub> 分子束,但多晶中杂质 Si 含量比较多,对外延纯度有影响.

最近这个问题得到了解决.一种办法是采用双温区炉,让 As 块(或 P 块)在较低温度加热气化成 As<sub>4</sub>(或 P<sub>4</sub>),然后再把蒸气引到高温区(800—900℃),分解成 As<sub>2</sub>(或 P<sub>2</sub>),并用它作分子束源生长单晶薄膜<sup>[19]</sup>.另一种办法是采用气态的 AsH<sub>3</sub> 或 PH<sub>3</sub> 做 As 源或 P 源<sup>[20]</sup>,让它们中的一种气体通过设有多层热挡板阻滞,让气流缓慢通过高温石英管炉. Calawa 和 Panish 分别采用 620℃ 和 800—900℃ 的高温把 AsH<sub>3</sub> 和 PH<sub>3</sub> 分解成 As<sub>2</sub> 或 P<sub>2</sub>,这两种办法

都解决了薄膜质量问题。而后一种办法由于  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  是从超高真空系统外引进的,因而比较方便。当气源用完时,只要在系统外更换新的气源就行,不必打开超高真空系统,因而对提高外延质量有利,是更有前途的工艺。不过对  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  的毒性必须采取有效措施加以解决。

工艺上的另一进展是采用转动衬底办法生长薄膜。贝尔实验室<sup>[21]</sup>采取了每分钟 2—3 转的速度,不仅可以降低晶格失配 ( $\Delta\alpha/\alpha < 1 \times 10^{-3}$ ),而且薄膜横向均匀性也大大提高了。

在生长材料方面,不仅能生长 III-V, II-VI, IV-VI, IV 族等半导体,还能在半导体上生长金属单晶(如 GaAs, InP 上生长 Al, Ag 单晶)。最近美国海军研究所的 Prinz 和 Krebs<sup>[22]</sup>在面心立方 GaAs (110) 衬底上生长(110)面的体心立方  $\alpha\text{Fe}$  单晶。在 GaAs (110) 上晶格常数  $a_0 = 5.654 \text{ \AA}$ , 而生长在它上面的  $\alpha\text{Fe}$  (110) 上晶格常数  $a_0 = 2.875 \text{ \AA}$  (大块  $\alpha\text{Fe}$  的  $a_0 = 2.866 \text{ \AA}$ ), 正好前者是后者的两倍,晶格比较匹配,只是有的 Fe 原子是位于桥位上。这种铁磁性超薄膜的生长为今后开展二维或准二维表面磁性的研究创造了条件。

此外,最近 Farrow 等人<sup>[23]</sup>还在 InP 和 CdTe 单晶上生长了绝缘材料  $\text{BaF}_2$  单晶。在  $200^\circ\text{C}$  下,它的电阻率达  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ , 可以很好地用在 MIS 结构器件和表面钝化上。

值得很好注意的是最近发展起来的平面掺杂势垒 (Planar doped barriers) 技术和它在器件方面的应用<sup>[24]</sup>。利用分子束外延技术,可以很方便地生长如图 5 所示的不同掺杂类型和水平的结构。控制 P 层的位置、厚度和掺杂水平,可以按设计要求改变  $I-V$  整流特性曲线的对称/非对称程度,以及改变零偏压下势垒高度(可以从零变到禁带宽度)。因此平面掺杂势垒技术已用来设计和制造混频二极管,开关管,光探测器和热电子三极管等极高频(理论估计:  $30\text{GHz} < f < 300\text{GHz}$ ) 器件。

#### 4. Si-MBE

最近几年日本和西德,特别是日本,大力发

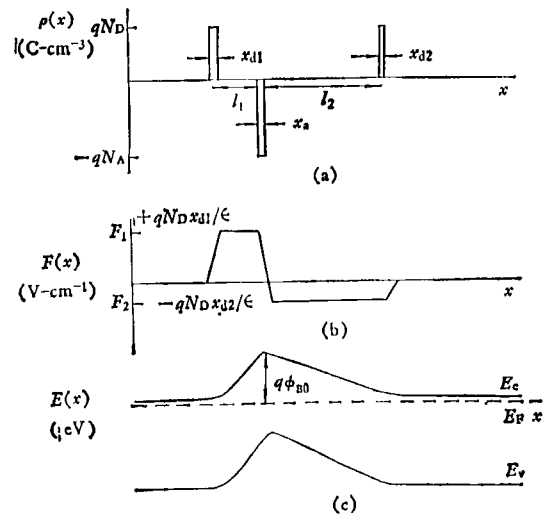


图 5

(a) 平面掺杂势垒技术生长的膜的掺杂分布情况;  
(b) 相应的电场分布情况; (c) 相应的零偏压下能带图

展 Si-分子束外延 (Si-MBE) 技术。因为他们看到随着大规模集成电路的发展,集成度要求越来越密,他们寄希望于 Si-MBE。

现在大部分 Si-MBE 的研究工作还处于打基础阶段,即在工艺上作些研究和器件制造上作些探索。具体有五方面工作。

##### (1) Si 表面清洁处理技术

目前尝试了两种方法,一是 Tabe<sup>[25]</sup> 发展起来的用 Si 束流刻蚀法,一般在  $1000^\circ\text{C}$  左右用 Si 束流把 Si 样品上的氧化层及杂质轰击掉;另一方法是日立公司中央研究所的 Ishizaka 等人<sup>[26]</sup>发展起来的低温钝化办法。Si 样品放在沸腾的  $\text{HNO}_3$  中煮多次,以便完全去除碳和重金属杂质,然后在  $90-100^\circ\text{C}$  温度下,在混合溶液中 ( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$ ) 让样品表面生成氧化膜,约 10 分钟,目的是不让 Si 的新鲜表面吸附碳和其他杂质。混合溶液中生成的氧化膜比较薄,也比较容易在低温下挥发,因此当把样品放在超高真空中,加热到  $710^\circ\text{C}$  左右时,氧化膜很快就挥发掉,呈现出原子级清洁的 Si 表面,以备进行分子束外延用。

##### (2) 掺杂研究

一般 n 型杂质采用 Sb, p 型杂质采用 Ga,

掺杂浓度范围是  $10^{15}$ — $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ 。Sugiura<sup>[27]</sup>研究了离化杂质的掺杂效果。由于杂质的离化,粘附系数(Sticking coefficient)大大提高,因而能够在  $10^{15}$ — $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  范围内精确地控制 Sb 的杂质水平,掺杂效率达 100%。

### (3) 生长研究

Si 的熔点比较高,所以分子束流是采用电子枪加热的办法来获得的,掺杂源还是用 Knudsen 炉子。Sakamoto 已生长出界面非常平整的 Si 的掺杂超晶格材料。

日本真空公司的 Shimizu<sup>[28]</sup>研究了离化的 Si 束流对晶体生长的影响,发现离化的 Si 束流可以降低 Si 上同质外延和蓝宝石上异质外延生长的温度,这是非常有意义的工作。

在 Si 衬底上外延生长金属硅化物,为了形成均匀和热稳定的接触,采用 MBE 方法是比较理想的。日本东京工艺研究所的 Ishiura 等人<sup>[29]</sup>应用 MBD(分子束淀积)技术在 Si 上生长并研究了  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$  和  $\text{Pd}_2\text{Si}$  等金属硅化物,他们发现用 MBD 方法生长的硅化物的电阻率比一般习惯用的方法生长的多晶膜的电阻率小,并且观察到当生长膜的厚度小于 1500 Å 时,有可能得到单晶膜。

### (4) Si-MBE 设备的研制

因为 MBE 技术的发展是从生长 III-V 族化合物半导体开始的,所以现有的设备都是适合生长化合物半导体要求的。现在日本和西德考虑了 Si 外延生长的特点(样品的大小、产量、操作以及可重复性等),特别考虑到将来超大规模集成电路的需要,正在设计和研制 Si-MBE 设备。

西德 AEG-Telefunken 研究所<sup>[30]</sup>已研制出能生长  $\phi 75\text{mm}$  Si 片的 Si-MBE 系统,并附有样品贮存室,一次能存放 10 片  $\phi 75\text{mm}$  的片子,每次交换样品时不破坏系统的真空。生长温度在 720—1170 K 之间可调,生长的膜的厚度均匀性达  $\pm 3\%$ ,掺杂均匀性好于  $\pm 5\%$ 。日本正在设计能存放 50 片  $\phi 3$ —4 英寸的 Si-MBE 系统,以适应大规模集成电路大生产量的需要。

### (5) 器件的探索

日本日立公司中央研究所利用分子束外延技术具有的能在原子尺寸范围内精确控制掺杂分布的特点,正在研制单原子层掺杂的短沟道场效应晶体管(an atomic-Layer doped short-channel MOSFET)。据报道,采用了 Si-MBE 技术后,能够克服阈值电压漂移和软击穿等问题。

日本还生长了硅/硅化物/硅多层结构的膜,正在研制金属埋层的立式器件(Vertical device with burried metal layers)。日立公司还利用 Si-MBE 发展大面积平面显示器件,用廉价的玻璃作衬底,在玻璃上用分子束淀积上多晶硅薄膜,并制成薄膜三极管,用这些薄膜三极管来驱动液晶平板显示器的矩阵元,已经制出了小的样品,这个工作是吸引人的。

## 5. 器件方面的进展

分子束外延的生命力就在于制造各种新功能器件。到目前为止,由分子束外延材料制造出的器件主要有两大类:一类是微波和高速逻辑器件,另一类是光电子器件。现在就其进展分述如下。

### (1) 微波和高速逻辑器件

目前,耿氏管在 32GHz 下输出功率达 180mW,转换效率为 6%。雪崩管在 8.8GHz 下输出峰值功率达 30W(10% duty cycle),转换效率为 31%。

新的进展是利用选择掺杂技术生长的单异质结材料所具有极高的电子迁移率,用它来制造高电子迁移率三极管(HEMT)、HEMT 集成电路以及二维电子气场效应晶体管(2DEG-FET)。

最近把离子注入技术与 MBE 技术结合,制造了 GaAs 的埋沟道 MESFET 和 GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  异质结双极型三极管。

### (2) 光电子器件

从 1979 年开始,用分子束外延制备光电子器件取得很大的进展,贝尔实验室做出了低阈值电流的双异质结激光器(DH-Laser)。经过一年的努力,1980 年生产出可靠的双异质结激光器,并把它用在每秒 45 兆位的光波发射系统

的光发射器上,经过现场的考验,证明DH-Laser是可靠的。寿命超过 $10^6$ 小时,比液相外延制备的DH-Laser的寿命长得多。

最近又利用超晶格多层结构制造了多量子阱的激光器(MQW-Laser),它比MBE DH-Laser的阈值电流(CW模式,  $800\text{A}/\text{cm}^2$ )还要小,达 $250\text{A}/\text{cm}^2$ ,因而寿命也超过 $10^6$ 小时,这是半导体激光器的又一大进步。目前新的MBE生长的激光器,如改进的多量子阱异质结激光器,双势垒双异质结激光器等又在研制中。

分子束外延除了可以制造激光器外,还可以生长集成光路中的光波导、光耦合器以及光探测器等,它们的波段可以和光导纤维匹配,因此MBE技术在将来的光波通讯系统中起着非常重要的作用。美国贝尔实验室在这方面投入了很大力量,一直处在领先地位。最近日本也看出这个势头,为了急起直追,1981年松下、日立、东芝、富士通和Anelva等五家公司联合制定了七年研究计划,去年又有四家小公司也参加了会战。仅1981年一年日本就从国外进口将近20台分子束外延设备。

## 6. 结束语

1982年8月在日本东京召开的第二届国际分子束外延会议上,与会者多数认为必须而且要不失时机地迅速发展MBE技术,广泛开发它的应用领域。虽然目前MBE技术遇到的挑战者是MOCVD技术(金属有机物化学气相淀积技术),但两者各有千秋,到底谁胜谁负,目前尚难预料,但关键是分子束外延工作者要努力去发掘分子束外延潜在的能力。可以说,前几年MBE技术主要是去生产、研制已有的传统器件,以便比较MBE技术和其他技术的优缺点。今后应该根据MBE的特点,采用新思想、新概念去发展MBE特有的功能器件,这样才能显示MBE特有的、为其他技术无法比拟的优越性。

## 参 考 文 献

[1] D. L. Smith et al., *J. Electrochem. Soc.*, **125**

(1978), 2042.

- [2] 吴振辉、黄炳忠,物理, **9-5**(1980), 468.  
 [3] R. Dingle et al., *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978), 665.  
 [4] H. L. Störmer et al., *Solid State Commun.*, **29** (1979), 705; H. Morkoc et al., *Electron. Lett.*, **16** (1980), 753; S. Hiyamizu et al., *Appl. Phys. Lett.*, **37** (1980), 805; L. C. Witkowski et al., *Appl. Phys. Lett.*, **37** (1980), 1033.  
 [5] J. C. M. Hwang et al., Collected Paper of MBE-CST-2, Tokyo, (1982), B-6-1-n-4.  
 [6] S. Hiyamizu, Collected Paper of MBE-CST-2, Tokyo, (1982), 113.  
 [7] Y. Takeda et al., *Electron Lett.*, **18** (1982), 309.  
 [8] T. Mimura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (1981), L598; P. N. Tung et al., *Electron Lett.*, **18** (1982), 517.  
 [9] C. Y. Chen et al., *IEEE Transactions on Electron Devices*, **ED-30-11** (1983), 1610.  
 [10] K. Von Klitzing et al., *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980), 494.  
 [11] D. C. Tsui et al., *Appl. Phys. Lett.*, **38-7** (1981), 550.  
 [12] D. C. Tsui et al., *Phys. Rev. Lett.*, **48** (1982), 1.  
 [13] G. H. Döhler and K. Ploog, *Prog. Crystal Growth Charact.*, Vol. 2, (1979), 145—168.  
 [14] L. L. Chang et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10** (1973), 655.  
 [15] L. L. Chang et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **19** (1981), 589.  
 [16] L. Esaki et al., *Jpn. Appl. Phys. Lett.*, **20** (1981), L529.  
 [17] R. J. Nicholas et al., *Surf. Sci.*, **113** (1982), 290.  
 [18] W. T. Tsang, Collected Paper of MBE-CST-2, Tokyo, (1982), 75.  
 [19] J. H. Neave et al., *Appl. Phys. Lett.*, **36** (1980), 311.  
 [20] M. B. Panish, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980), 2729; A. R. Calawa, *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1980), 701.  
 [21] K. Y. Cheng et al., *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981), 607.  
 [22] G. A. Prinz et al., *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981), 397.  
 [23] R. F. C. Farrow et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **19** (1981), 415.  
 [24] R. J. Malik, Collected Paper of MBE-CST-2, Tokyo, (1982), 29.  
 [25] M. Tabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1981), 534.  
 [26] A. Ishizaka et al., Collected Paper of MBE-CST-2, Tokyo, (1982), 183.  
 [27] H. Sugiura, *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 2630.  
 [28] S. Shimizu et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (1980), (1980), 498.  
 [29] S. Saitoh et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (1981), 1649.  
 [30] U. König et al., Collected Paper of MBE-CST-2, Tokyo, (1982), 193.