

原子层外延

彭英才

(河北大学电子系)

原子层外延是近几年发展起来的一种富有潜力的新型超薄层外延技术。本文试从表面吸附反应动力学角度出发,介绍这种工艺的基本原理和生长机理。最后简述了它在器件制作中的某些应用。

近 20 年来,分子束外延 (MBE) 和金属有机化学气相淀积 (MO-CVD) 以及兼有二者之长的金属有机分子束外延 (MO-MBE) 等超薄层外延技术取得的显著进展,正在迅速改变着微电子科学技术的面貌。它不仅使一系列超高速逻辑器件,光电子器件及其集成电路得以实现,而且还在低维物理和材料科学的研究中占据着重要地位^[1]。近年来,又有一种可精确控制到单原子级生长的新型外延技术——原子层外延(atomic layer epitaxy——ALE),由于在半导体超薄层结构的制备中显示出良好的发展前景,因而正受到人们的普遍重视。

以往的 MBE, MO-CVD 以及 MO-MBE 等外延方法,是将参与反应的源气体同时引入生长室进行外延淀积,而 ALE 是将参与反应的元素蒸气源或化合物蒸气源依次分别导入生长室,使其交替在衬底表面淀积成膜。目前,采用这两种方法均可实现具有原子级精度的超薄层人工材料的外延生长。但是后者又具有某些独特优点。例如,具有更精确的厚度控制和良好的重复性,易于生长具有原子级突变结界面。生长速率不受衬底面积大小,基片内温度分布以及气流形状等的影响,因此可以获得均匀一致的膜层厚度。在 ALE 生长中,格点完全由吸附元素的粒子覆盖,由于这些被吸附的粒子不能迁移,也没有粒子聚集引起的不规则生长,所以表面形貌良好。ALE 的选择外延生长只受生长周期数控制,而与窗口面积无关,故在这种选择外延中看不到常规选择外延中出现的边缘生长和小面生长。能在具有一定构型衬底的

侧壁上得到单层级外延生长,故可以得到三维限定的低维结构以用于新型器件的制作。

迄今,采用 ALE 可以进行不同半导体超薄层材料的外延生长,如II-VI族的 ZnS, ZnTe, III-V 族的 GaAs, AlAs 以及单元素的 Si 和 Ge 等。作为 ALE 反应装置,基本上是由 MBE 和 MO-CVD 装置发展起来的。目前已有旋转衬底 MO-ALE, 低压卧式 MO-ALE, 低压立式 MO-ALE 以及激光 ALE 等多种生长方法。本文将首先介绍 ALE 的基本原理,然后探讨 ALE 的生长机理,最后简述 ALE 在器件中的某些应用。

一、ALE 的生长原理

关于 ALE 的生长原理,大体可以分为如图 1 所示的三种类型。类型 I 和 II 分别是交替导入元素蒸气源和化合物蒸气源,利用化学吸附原理在衬底表面上生长化合物半导体薄层的方法。类型 III 示意了元素半导体层的 ALE 生长模型。

首先以 II-VI 族的 ZnS 为例说明类型 I 的 ALE。第一步是仅导入 Zn 蒸气,由于 Zn 自身原子间的结合能较小,所以它们只能被吸附在衬底表面的 S 原子上。当切断 Zn 蒸气源后,便在衬底表面上形成一个 Zn 单原子吸附层。第三步是导入 S 蒸气源,此时也因 S 自身原子间的结合能较小,它们只能被吸附在衬底表面的 Zn 原子上,并同已被吸附在表面的 Zn 原子发生反应。当切断 S 蒸气源后,则有一个 ZnS

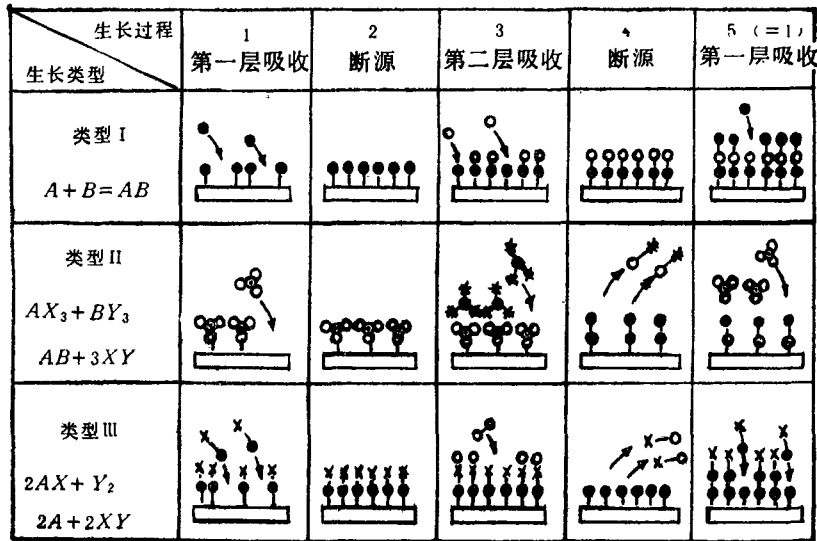


图 1 原子层外延的基本原理

单分子层形成。Zn 和 S 之间具有较大的结合能,一旦 ZnS 分子层形成便能稳定存在。如此反复进行,可以完成多层 ZnS 的薄层生长。实验表明,在这种类型的 ALE 生长中,只有元素的吸附平衡蒸气压远大于化合物的解吸平衡蒸气压时,才能实现 ALE 生长。

III-V 族 GaAs 的 ALE 生长属于类型 II。这是由于在 GaAs 的外延淀积中,Ga 的吸附平衡蒸气压低于 GaAs 的解吸平衡蒸气压,因此不能实现类型 I 的 ALE 生长。一般说来,在 GaAs 的 ALE 生长中,作为源气体通常采用含有 Ga 和 As 的化合物,如 TMG-AsH₃, TEG-AsH₃ 和 GaCl-AsH₃ 等。如当采用 TMG-AsH₃ 体系生长时,第一步是向生长室导入 TMG 组分源,并使其在衬底表面吸附。当切断蒸气源后,处于气相状态的 TMG 从室内排出。第二步是向生长室导入 AsH₃, 使其吸附在衬底表面,并同已被吸附的 TMG 发生反应。当切断 AsH₃ 蒸气源后,便有一个 GaAs 单分子层形成,而其它副产物则被排出室外。各种 III-V 族化合物材料的 ALE 均系第 II 类。如当采用 Ga(CH₃)₃-PH₃, Al(CH₃)₃-AsH₃ 以及 TMIn-AsH₃ 时,可分别生长 GaP, AlAs 以及 InAs 等。

图 1 中的类型 III 示出了 Si 和 Ge 等元素

半导体的 ALE 生长过程。在这种生长模式中,为保证一个周期只生长一个单原子层,不仅需要导入元素蒸气源,而且尚需导入某些含有生长元素的化合物蒸气源。在进行 ALE 生长中,首先使化合物气体在衬底表面吸附,然后再导入元素蒸气源,并同吸附层发生反应以生长元素半导体层,而其它元素将从吸附层被解吸掉。

二、ALE 的生长机理

近年,随着 ALE 工艺的逐渐成熟,一些作者分别从不同侧面,采用不同方法对 ALE 的生长机理进行了考察^[2-5]。尽管这些研究结果对 ALE 生长机理的解释不尽相同,但一般认为它遵从反应剂在衬底表面的吸附,分解,反应和解吸相并存的动力学生长模型。本节将从以下三个方面探讨 ALE 的生长机理。

1. ALE 的单原子层吸附

在 MBE 和 MO-CVD 中,由于衬底表面的覆盖率是随着反应剂的供给量和生长时间而连续增加的,所以正如图 2(a) 所示的那样,单原子层生长仅在 A 的条件下成立。因此,在利用这种方法进行单原子层外延生长时,必须严格控制衬底温度,生长时间和气体流量等模拟参

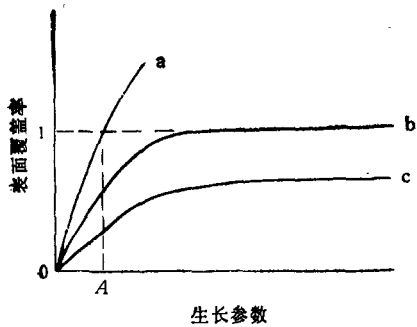


图2 表面覆盖率与生长参量间的关系

量。

在 ALE 中，由于参与反应的源气体是交替导入生长室，并以单原子层形式被衬底表面吸附，而剩余的反应剂分子不再被吸附，所以正如图 2(b) 所示的那样，单原子层生长是非连续进行的，亦即，在完成单原子层吸附之后便自动停止生长，这就是所谓的“自停止生长效应”。M. A. Tischler 等人^[6]曾就采用 TMG-AsH₃ 体系的 GaAs 生长对这一机理进行了初步解释。他们认为，在 GaAs 的 ALE 生长中，热边界层很薄，TMG 在接近或到达衬底表面之前不分解，而一旦到达衬底表面便可以从衬底获得足够的热能而分解。未能分解的则重新蒸发掉，所产生的 Ga 原子在表面上完成一个化学吸附式单层覆盖。当衬底温度为 630°C 时，GaAs 表面上裂解率相当高，而一旦表面被 Ga 原子覆盖，多余的 TMG 裂解率和凝结率却很小，这样剩余的 TMG 分子在有机会裂解前就重新蒸发掉了。实验结果表明，每周期只生长一个 GaAs 单分子层，膜层厚度与气相中的 TMG 摩尔分数，衬底温度，AsH₃ 流量以及晶向均无关系。

但是，有时也会出现如图 2(c) 所示的“空间位阻效应”。D. E. Aspnes 等人^[7]研究了 TMG-AsH₃ 体系的 (001) GaAs 生长，并对 TMG 的空间位阻效应作了简单的物理描述。他们认为，这是由于有未被热分解的 TMG 分子(直径约 7 Å) 化学吸附在初始 AsH₃ 面的一个活性位置(直径约 4 Å)，它遮蔽了邻近的 4 个晶格位置，而使它们处于非活性状态，从而造

物理

成空间上的位阻。因此，在生长 GaAs/GaAlAs 一类化合物异质结构时，如何克服空间位阻效应，以实现单原子层生长自然是至关重要的。

2. ALE 的生长速率

(1) 生长速率与反应剂蒸气压的关系

J. Nishizawa 等人^[8]在研究了 GaAs 的 ALE 生长速率与 TMG 和 AsH₃ 蒸气压的关系后指出，在一定的衬底温度范围内，ALE 生长速率与反应剂蒸气压无关，如图 3 和图 4 所示。当衬底温度为 500°C 时，每周期生长膜厚与 TMG 和 AsH₃ 蒸气压的依存关系都分成两个区域，即由蒸气压支配膜层生长的区域和与蒸气压几乎无关的饱和区域。现以 AsH₃ 蒸气压为例稍加说明。当 AsH₃ 蒸气压较高时，在衬底表面将形成 AsH₃ 单分子层吸附，并同已处于单分子层吸附的 Ga 或 Ga 的吸附物充分反应而形成 GaAs 单分子层。当 AsH₃ 蒸气压较低时，AsH₃ 同 Ga 或 Ga 的吸附物反应不

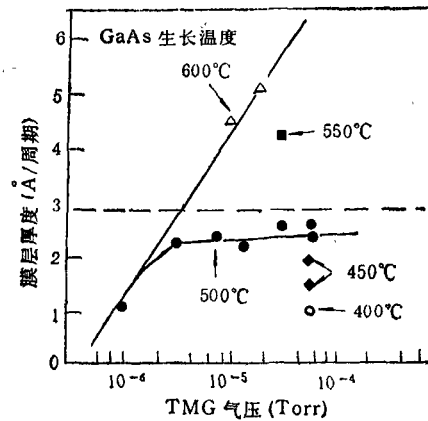


图3 生长速率与 TMG 蒸气压的关系

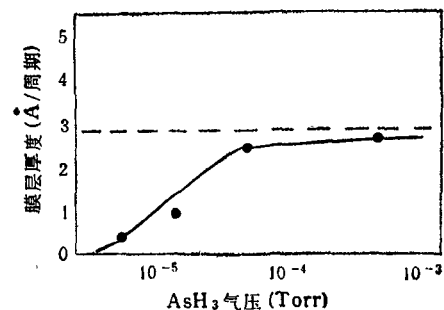


图4 生长速率与 AsH₃ 蒸气压的关系

够充分, 其中一部分吸附物参与反应形成 GaAs, 而另一部分滞留在衬底表面并不参与反应。所以在这一区域是由 AsH_3 的表面覆盖率, 或 AsH_3 同 Ga 或 Ga 的吸附物之间的反应效率制约着膜层生长速率。

(2) 生长速率与衬底温度的关系

在不同的外延方法中, 衬底温度对于生长速率的影响各不相同。虽然 ALE 不象 MBE 和 MO-CVD 那样直接受衬底温度, 分子束强度和气流模型等的影响, 但其生长规律也服从吸附、反应与解吸的动力学过程。在一定的温度下, 吸附与解吸处于动态平衡。因为通常吸附是一个放热过程, 所以衬底温度增加, 使得粘附系数下降, 而不利于衬底表面的吸附发生。对于 Ga 来说, 在衬底温度为 $500^{\circ}C$ 左右的温度范围内, 其粘附系数接近于 1。从图 3 也可以看出, 不同衬底温度下的 ALE, 生长膜厚也不相同。如当衬底温度低于 $500^{\circ}C$ 时, 各种 Ga 的络合物从 TMG 中产生, 并被吸附在衬底表面, 但不能形成单分子层吸附。当衬底温度为 $500^{\circ}C$ 时, Ga 的络合物在衬底表面几乎形成单分子层吸附。此时导入 AsH_3 蒸气源, 将在衬底表面发生化学反应, 而生成 GaAs 单分子层。当衬底温度高于 $500^{\circ}C$ 时, TMG 在衬底表面分解, 导致 Ga 的淀积, 同时也将引起 Ga 的聚集, 从而形成 Ga 的多层吸附, 于是每周期膜层厚度将变得与导入的 TMG 蒸气压有关。由此, 为了充分体现 ALE 生长的每周期仅生成一个单分子层的特点, 选择适宜的衬底温度是很重要的。

为了实现不同化合物膜层的单分子层生长, 所使用的衬底温度亦不相同。如 W. G. Jeong 等人^[9]使用 $340^{\circ}C$ 的衬底温度, 获得了 InAs 的单分子层生长。他们认为, 生长速率与衬底温度之间的依存关系, 是由于甲基在 In 原子上的粘附几率和解吸速率不同, 以及在各种温度下所产生 In 原子的气相反应快慢程度不同所致。当生长温度较高时, TMIn 粘附于 In 原子上并分解出 In 原子。另外, 更多的 In 原子也同时在气相分解中产生, 并粘附于 In 原子

上。这两种过程都将导致生长速率大于每周期淀积一个单分子层, 生长速率随 TMIn 流量而连续增加。相反, 当生长温度较低时, TMIn 在 In 原子上的粘附几率较小, 分解速率较慢, 并且气相反应进行的也较慢, 以致于饱和现象发生。因此, ALE 的自停止生长效应也可以从这里找到答案。

(3) 生长速率与生长周期数的关系

文献[10]研究了 Si 衬底上 GaAs 和 AlAs 的生长速率与生长周期数的依赖关系。结果表明, 随着周期数的增加, 膜层厚度将线性增加, 如图 5 所示。这一事实恰好证明了 ALE 的生长膜厚由生长周期数确定这一规律。实验指出, 对于 GaAs 是每周期生长一个单分子层, 对于 AlAs 是每周期生长两个单分子层。二者的不同在于, 在 GaAs 淀积过程中, 对于每个 As 原子可有一个 Ga 原子被吸附在 (100)GaAs 表面。而在 AlAs 淀积过程中, 靠近 GaAs 的 Al(100) 面引起了每个 As 原子有两个 Al 原子的吸附, 这是因为在 Al 层和 GaAs 层之间的晶格失配度较小 (1.3%)。由此可以推断, 相同的吸附方式也可以发生在 (100)Si 衬底上, 尽管晶格失配度为 5.2%。由于 Si 上 Al 原子的这种吸附特性以及较大的 Si-Al 键强度, 都将使 Al 原子的覆盖率增加。

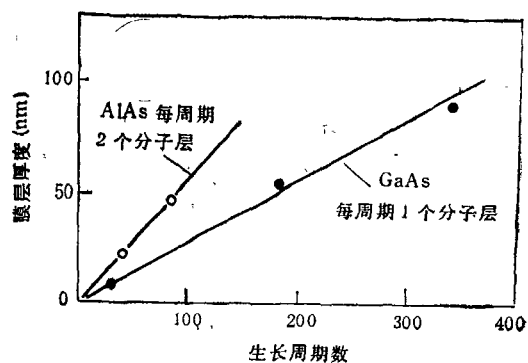


图 5 生长速率与生长周期数的关系

3. 激光 ALE

如前所述, 当采用表面吸附机构进行 ALE 生长时, 由于空间位阻效应的存在, 不利于实现基于自停止生长效应的单原子层生长。但是,

如果将激光引入 ALE 生长, 不仅能克服存在于 ALE 生长中的空间位阻效应, 在更低的温度下实现单原子层生长, 而且还可以实现膜层组分, 膜层厚度和载流子浓度的局域控制与调整以及图形化的单原子层生长^[11,12]。

Y. Aoyagi 等人^[13]初步研究了激光 ALE 的生长机理。认为在激光 ALE 中, 衬底表面的光化学反应支配着单原子生长过程。这又可以分为两种解释。一是化学吸附在衬底表面的吸附物吸收光能后, 使反应剂的激活能降低。二是由于激光照射, 使衬底内部生成的载流子在衬底表面形成积累, 这样由于衬底与吸附物之间的电荷交换, 同样可以使反应剂的分解能降低。

A. Doi 等人^[14]研究了激光 ALE 中光功率密度对反应剂激活能的影响, 给出了如下的经验公式

$$E_{\text{GaAs}} = E'_{\text{GaAs}} - \Delta E_{\text{GaAs}}, \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{GaAs}} = C_{\text{GaAs}} \cdot P_0, \quad (2)$$

在(1)和(2)式中, E_{GaAs} 是光照时反应剂的激活能, E'_{GaAs} 是反应剂的热分解能, ΔE_{GaAs} 是因光照而降低的激活能, P_0 是激光功率密度和 C_{GaAs} 是因光照引起激活能降低的比例系数。

在光化学气相淀积工艺中, 膜层生长速率与光的波长, 光功率密度和光照时间直接相关。图 6 示出了 GaAs 的生长速率与激光功率密度的关系。由图可知, 对于 TMG 而言, 实现单

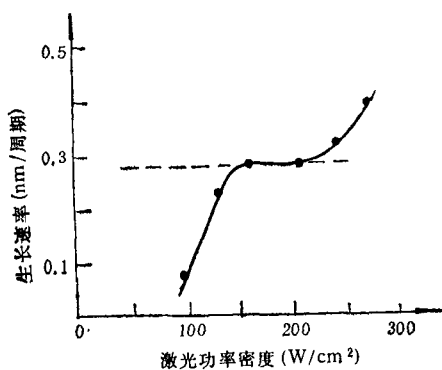


图 6 生长速率与光功率密度的关系
TMG 气压: 6.3×10^{-7} mol/周期
衬底温度: 400°C

原子层生长的光功率密度范围为 $150\text{--}230\text{W}/\text{cm}^2$ 。当激光功率密度大于 $230\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 生长速率的进一步增大, 是由于激光照射使衬底温度局域上升, TMG 由光分解开始变为热分解所导致。当激光功率密度低于 $150\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 生长速率急剧减小。这是因为此时 TMG 的光分解量不足, 所以在每一生长周期内不能形成 Ga 原子的 100% 覆盖, 亦即不能实现单原子层生长。

三、ALE 的器件应用

目前, 由于 ALE 生长技术还未达到象 MBE 和 MO-CVD 那样完善的程度, 所以采用这种方法制成实用化器件的报导尚少。下面扼要介绍 ALE 在场效应器件和量子阱结构制备中的一些应用。

1. δ 掺杂 FET^[15]

所谓 δ 掺杂就是原子层掺杂。在这种掺杂结构中, 由掺杂面所产生的电子被封闭在因 δ 掺杂所形成的陡峭的 V 型势阱中, 呈现出 2DEG (二维电子气) 行为, 因此具有较高的电子迁移率与饱和漂移速度。如用这种方法制作的耗尽型 δ 掺杂 FET, 具有十分良好的夹断特性, 其跨导为 $215\text{mS}/\text{mm}$, 截止频率为 25GHz 。

2. HEMT 的选择外延^[16]

所谓选择外延, 就是在有 SiO_2 等绝缘膜保护的衬底表面有选择性地生长膜层。选择外延的关键问题是仅在蚀刻窗口内进行膜层生长, 膜层生长速率与窗口面积大小无关, 而且膜厚均匀一致以及无边缘生长效应等。由于 ALE 是基于自停止生长效应的单分子层吸附制约着膜层生长速率, 所以能够满足上述技术要求, 这是其它外延方法所不具有的独特优点。目前, 利用 GaCl-ALE 的选择外延, 在 HEMT (高电子迁移率晶体管) 的源区和漏区的电极下制作高浓度 n 型埋层, 以减小电极电阻的尝试已获得了较好的实验结果。其选择区域的薄层电阻为 $370\Omega/\square$, 载流子浓度为 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 和集电区电阻为 $0.2\Omega \cdot \text{mm}$ 。

3. 量子阱与量子阱激光器^[17]

迄今,已用 ALE 法制作了 CdTe/CdMnTe 多量子阱, InAs/GaAs 量子阱, InGaAs/GaAs 量子阱以及 GaAs/AlGaAs 量子阱激光器。其中,采用 TEG-TEI-AsH₃ 体系的 InGaAs/GaAs 量子阱的发光光谱的半宽度仅有 1meV, 异质结界具有原子级平滑程度。GaAs/AlGaAs 量子阱激光器异质结界面的陡峭性, 量子阱厚度的均匀一致性以及脉冲动作的阈值电流等特性, 完全可以与由 MBE 和 MO-CVD 法制备的同类结构相匹敌。

- [1] 彭英才, 物理, 11(1988), 673.
- [2] 西澤潤一等, 日本第 29 回半導体専門講習会予稿集, (1987), 85.
- [3] 土居功年等, 日本結晶学会誌, 29(1987), 319.
- [4] 碓井彰, 第 15 回薄膜・表面物理セミナー, 日本応用物理学会, (1987), 155.
- [5] 吉田政次等, 応用電子物性分科会研究報告, 日本応用

- 物理学会, (1987), 25.
- [6] M. A. Tischler et al., *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986), 1681.
- [7] D. E. Aspnes et al., *Phys. Rev. Lett.*, 61(1988), 2782.
- [8] J. Nishizawa et al., *J. Electrochem Soc.*, 134 (1987), 945.
- [9] W. G. Jeong et al., *Appl. Phys. Lett.*, 55(1989), 244.
- [10] K. Kitahara et al., *J. Vac. Sci Technol. B*, 7(4) (1989), 700.
- [11] 目黒多加志等, 応用物理, 57(1988), 1728.
- [12] 青柳克信等, 日本物理学会誌, 44(1989), 671.
- [13] Y. Aoyagi et al., 第 49 回応用物理学会学術講演会予稿集, 日本応用物理学会, (1988), 1039.
- [14] A. Doi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(1988), 795.
- [15] 宮本広信等, 第 34 回応用物理学関係連合講演会, 日本応用物理学会等, (1987), 842.
- [16] 宮本広信等, 第 47 回応用物理学会予稿集, 日本応用物理学会, (1986), 631.
- [17] 佐藤理夫等, 第 48 回応用物理学会予稿集, 日本応用物理学会, (1987), 207.

1991年 第1期《物理》内容预告

知识和进展

- 8次、12次对称及有关准晶的发现——王宁、陈焕获第二届吴健雄物理奖项目(郭可信);
- 90年代物理学突破方向的展望(彭恒武);
- 20世纪科学的先驱——物理学(朱洪元);
- 诺贝尔物理学奖的启示(沈鼎昌);
- 介观物理学——物理学的一个新分支(蒋平);
- 纳米尺寸微结构制备(解思深编译);
- 化学束外延(CBE)技术(宋登之);
- 超弦理论浅谈(邱荣)。

物理学和经济建设

- 未来光通信产业发展的关键——光电子集成电路(王启明)
- 超声医学(冯若)。

物理学史和物理学家

- 麦克斯韦电磁场理论的建立(向义和)。

前沿和动态

- 新型非线性晶体及激光晶体的探索与研究获重要进展(本刊编辑部);
- 半导体超晶格微结构研究项目取得新成绩(本刊编辑部);
- 准晶的结构与性能研究项目取得重要成果(本刊编辑部);
- 固体表面与界面的结构和电子态研究工作获可喜结果(本刊编辑部);
- 中国科学院上海硅酸盐研究所研制成功新型压电晶体(倪祥珑等);
- 部分物理学科国家重点实验室和部门开放实验室简介(1)(洪明苑);
- 北京正负电子对撞机同步实验室X射线形貌站介绍(蒋建华等);
- 国际物理奥林匹克竞赛和全国中学生物理竞赛(赵凯华等)。