

分子束外延材料从基础研究到产业化*

周均铭 黄 绮

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘 要 文章系统地概述了分子束外延技术和材料从实验室走向产业化的成功之路,为读者提供了一个了解高技术发展的全过程:由物理学家从理论上提出人工超晶格的概念及可能具有的特性;由实验物理学家通过分子束外延技术,制备出具有高电子迁移率和奇特光学性质的各类异质结构和超晶格量子阱材料;再由器件物理学家制备出若干具有重要应用价值的器件与电路,如微波毫米波高电子迁移率晶体管及电路、量子阱激光器,从而促进了分子束外延技术的发展与完善。移动通信、移动互联网、地面宽带无线通信、汽车防撞碰撞雷达、高效太阳能电池等对分子束外延材料的需求为其产业化带来了契机。我国科技工作者将结合国情走出自己的分子束外延材料产业化之路。

关键词 分子束外延,超晶格,量子阱,微波器件,产业化

MOLECULAR BEAM EPITAXIAL MATERIALS FROM FUNDAMENTAL RESEARCH TO PRODUCTION

ZHOU Jun Ming HUANG Qi

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract We describe the successful development of molecular beam epitaxy (MBE) from experiment to production, an excellent example for the understanding of the whole progress of high technology development. Theoretical physicists proposed the superlattice concept and predicted its properties, then experimental physicists prepared different heterojunction structures and superlattices with high electron mobility or unique optical properties, after which device physicists fabricated several important devices and circuits, such as microwave and millimeter wave devices, PHEMTs and quantum well lasers, which further promoted MBE development. The demand of MBE materials in cellular phones and the internet, wide band communication, anti-collision radar for automobiles and high efficiency solar cells have brought great opportunities for MBE production.

Key words molecular beam epitaxy, superlattice, quantum well, microwave device, production

1 引言

分子束外延技术在现代半导体物理、器件以及 GaAs 工业发展中起着十分关键的作用。回顾分子束外延的发展历史,它始终追求的是应用目标。把原子一个个地排列起来,同时将几种不同组分材料交替地生长,而每种材料的厚度小于电子的平均自由程($<10\text{nm}$),两种不同材料之间的界面平整度在单个原子水平上,重复周期在 100 次以上,这需要多高的技术啊!是什么力量促使人们不断完善这一技术,使它成为当今信息产业发展的一项重要技术呢?这还得从诺贝尔物理学奖获得者江崎与美籍华人朱

兆祥提出的半导体超晶格理论说起。他们设想,如果将两种晶格匹配得好的半导体材料 A 和 B 交替生长,则电子沿生长方向(z 方向)的连续能带将分裂成几个微带,从而改变了材料的电子结构,他们预言在这种人造材料中可能出现若干新的现象与效应,从而出现了人们常说的能带工程(或能带裁剪)。1970 年—1990 年期间,超晶格、继而低维及小量子系统的物理器件的长足发展均与分子束外延以及有机金属气相淀积技术的发展息息相关。在此期间,分子束外延技术走向成熟,有若干技术上的突破。

* 1999-10-26 收到初稿,2000-01-24 修回

2 分子束外延技术发展概述

分子束外延是指在清洁的超高真空环境下,使具有一定热能的两种或两种以上的分子(原子)的束流喷射到被加热的衬底上,在衬底表面进行反应,生成样品薄膜的过程.由于分子在“飞行”过程中几乎

是与环境气体无碰撞,以分子束的形式射向衬底,进行外延生长,故此得名.可以想象,切断分子束就可以中断生长,切换不同的分子束,就可以改变材料生长的种类.因此分子束外延设备的基本构成为:超高真空系统、束源炉、样品架及受计算机操纵的温度控制和快门(见图1).

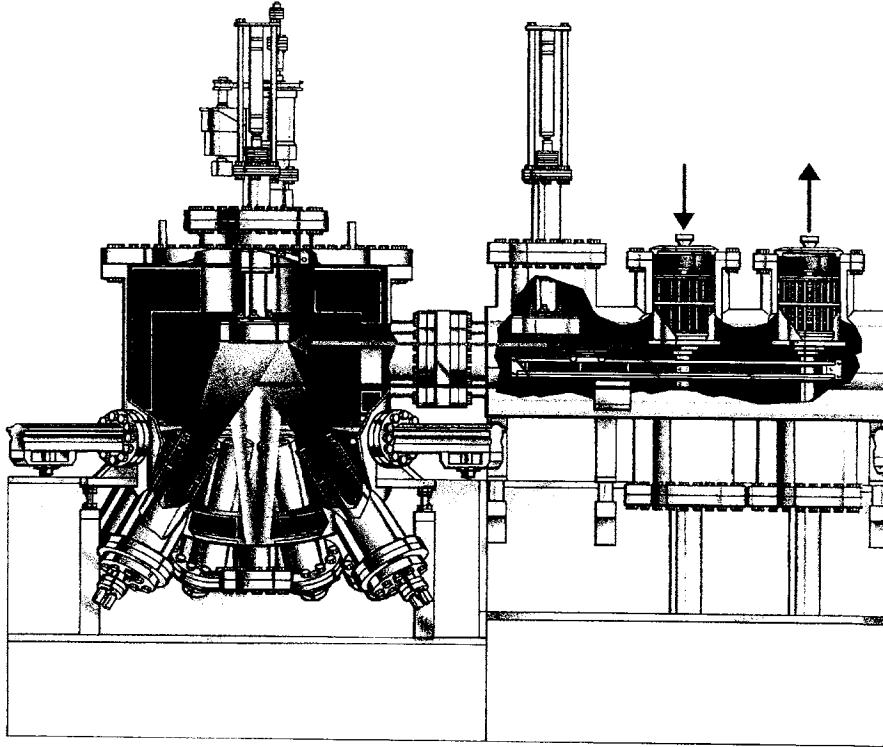


图1 分子束外延设备的基本结构

2.1 超高真空环境

分子束外延生长的环境是基础条件,常年维持在 5×10^{-11} mbar,这与它的生长方式直接相关,因为分子是一层层铺上去的,外来原子将与它争夺晶格位置而造成污染,直接影响晶体质量.在分子束外延设备中采取了生长、预处理及进样三真空室的基本结构来减缓外部气体的引入,并采用全无油真空抽气系统来减少污染环节,样品的转移、快门的切换均采取真空操作.

2.2 分子束炉

分子束是通过高温加热,将坩锅中的原料喷射出来.所使用的源材料,其纯度在99.9999%到99.999999%之间,因此炉子在高温状态下的清洁程度是至关重要的.此外,束流的稳定重复、持续使用时间、炉体的结构合理性等均影响到外延材料的质量.炉子常用的高温金属钽、热解氮化硼坩锅等的纯度都需要有绝对保证.

2.3 原位监控系统

超高真空环境为分子束外延材料生长提供了原位监控的条件.反射式高能电子衍射仪(RHEED)与四极质谱仪(QMS)为材料生长提供了原位监测晶体生长质量、测定生长速率及真空室内剩余气体含量的实时信息.这对于外延材料质量的提高起着重要作用.

2.4 关键技术改进

分子束外延技术从实验走向生产是在上述基本技术上不断发展完善而成的.针对器件制造的需求,解决了与外延材料大面积均匀、低表面缺陷密度、高重复、高产出率、低成本有关的一系列技术问题.

均匀性的改进涉及样品在生长过程中在超高真空条件下的旋转和束源炉结构,以及生长室整体结构设计的合理性.

低表面缺陷密度除与系统外部清洁环境有关外,涉及衬底抛光、清洗工艺,纯水质量,真空室内衬

底转移方式,与真空室内的“尘埃”也有关.针对分子束外延生长易产生所谓“椭圆缺陷”的问题,设计出特殊炉温分布的热唇炉.软驱动快门对改进外延层表面状态也十分重要.

外延材料生长的重复、稳定性涉及的面更广,除外部因素如材料、纯水、供电、人为操作失误外,更重要的是技术发展的成熟.其中与超高真空有关的泵系统、活动部件,超高真空所使用的常温、高温材料,控制系统必须可靠性高、耐用,长期重复使用不出现漏气、损坏等故障.因为任何细小零部件的更换均涉及使整个系统放气,而要重新恢复到可以生长材料的状态,需要经过系统烘烤,长时间去气,才能确保在生长条件下的“清洁超高真空”.材料结构与质量的重复、稳定与束源炉的温度控制精度、生长过程计算机控制、衬底处理工艺、生长工艺条件的改变息息相关.

分子束外延设备从单片生长到多片生长,从有人操作到全面自动化作业,在技术上又有一次提升,为分子束外延材料走向产业化奠定了技术基础.

3 分子束外延材料应用研究发展

3.1 概况

分子束外延技术的进步为材料质量的提高打下极好的基础.材料的应用研究不断地证实超晶格物理提出的各种理论的正确性,形成了物理—材料—器件发展的良性循环. Esaki 在一篇文章中生动地给出了它们之间的关系(见图 2).

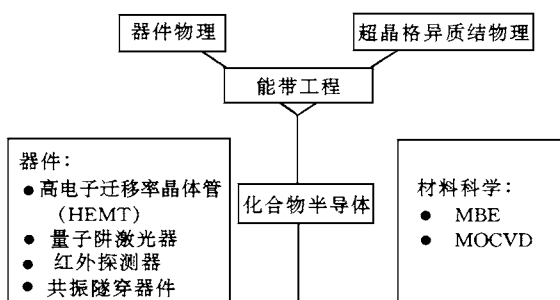


图 2 物理、材料、器件之间的关系

分子束外延材料可以用 III - V、II - VI 族化合物半导体,也可用 IV - IV 族材料构成,可以是晶格匹配的,也可允许引入一定的晶格失配度;可以是二元系,也可以是三元、四元系材料,因而构成了庞大的多层单晶薄膜研究领域.但其中任何一种材料要能从基础研究走向应用、走向生产都要经历漫长的道路.经过 20 余年的奋斗,其中有一批材料确实获得

了广泛的应用,形成了高新技术产业,成为人们生活中不可缺少的组成部分.

3.2 量子阱激光器

量子阱激光器这一类材料所利用的物理效应是电子的量子约束效应以及光的限制作用.由两种禁带宽度不同的材料交替生长,在其界面上存在能带的阶跃,从生长方向来看,形成了一维量子阱,电子运动受限,阱中形成离散量子能级,而在平行于界面内电子仍可自由运动.这样的电子运动称作二维运动,它的态密度是常数.在常温下,在这种量子阱材料中可观察到很强的激子效应,它的吸收波长随量子阱的宽度改变.人们利用了这一特征,制造出不同波长的量子阱激光器.

量子阱激光器及相关的光电器件已有广泛应用,最为人们熟悉的应用如光纤通信、激光打印、计算机光盘读写、DVD、医疗、金属切割、激光制导等,使其产值在 1996 年就达到 35 亿美元,2001 年预计达 60 亿美元.

3.3 高电子迁移率晶体管材料 (HEMT)

这类材料所利用的是“二维电子气”效应.这一效应最早是在 Si 的反型层中观察到的.对电子而言像一个势阱,使具有一定浓度的电子只能在平面内运动,它的浓度又可以受到控制栅的调制.1980 年, Von Klitzing 在测量这种样品的霍尔电阻时,发现了量子霍尔效应.随后用分子束外延调制掺杂技术,在 GaAs 衬底上生长 GaAs/AlGaAs 异质结,在较宽禁带宽度的 AlGaAs 层中掺杂,电子会转移到与其相邻的 GaAs 层中,实现了离化的母体杂质与电子的空间分离,由于它们之间的库仑作用,而使电子集中在异质结界面附近,形成了二维电子气.二维沟道中的电子几乎不受到离化杂质的散射,有很高的电子迁移率.崔崎等人在这一体系中观察到分数量子霍尔效应.为此, Klitzing 和崔崎等分别获得了诺贝尔物理学奖.因此在 80 年代初人们更重视的是这种二维体系的基础物理性质的研究.

AlGaAs/GaAs 二维电子体系在器件应用研究中遇到两大困难:电子浓度低和 AlGaAs 中有大量的称作 DX 的深能级中心,造成了持续光电导效应,因而导致器件的输出电流小,电路中器件阈值电压的一致性差,不稳定,较难获得实际应用.

3.4 赝高电子迁移率晶体管材料 (PHEMT)

这是在 HEMT 材料基础上,引入晶格失配的 InGaAs 应变层,代替 GaAs 作电子沟道,同时降低了 AlGaAs 层中的 Al 的含量(从 0.3 → 0.25),基本消除

了 AlGaAs 的 DX 中心.由于 InGaAs 具有较低的有效质量和窄的禁带宽度,可使 InGaAs/ AlGaAs 之间的导带不连续值比 HEMT 中 GaAlAs/ GaAs 的导带不连续值更大.这种新型材料具有高的室温迁移率和电子浓度.其结构与相应的能带分布见图 3.

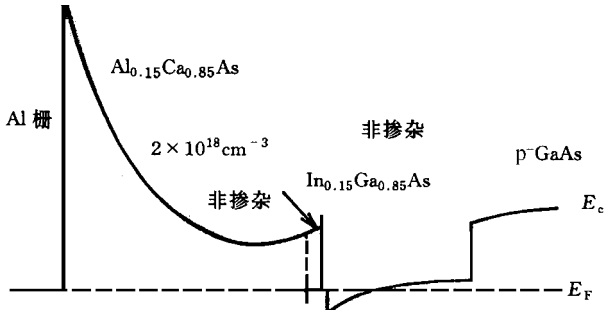


图 3 用调制掺杂技术制备二维电子气的能带示意图

这种新型材料西方国家主要用于军事目的.它的使用频率可从 1 GHz 延伸到 75 GHz,覆盖了 L—W 波段,是制造微波毫米波器件与电路以及超高速电路的主要材料.图 4 给出了这种材料的应用领域.它之所以重要是因为它可以制造宽频带范围的低噪声的高灵敏接收器件及发射用的高效、高线性功率器件.近年来 PHEMT 材料也被广泛用于民用领域.

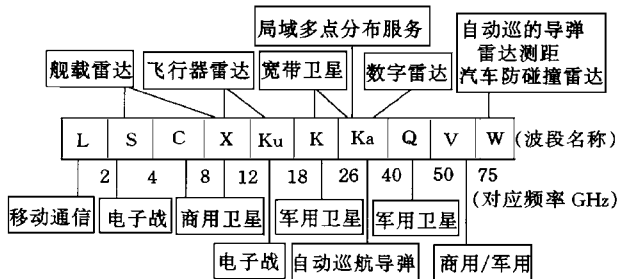


图 4 PHEMT 材料的应用领域

3.4.1 移动通信

GaAs IC 在移动通信中作为功率放大器(GaAs PA)有以下优势:

(1) 性能价格优势.到 2000 年,一块手机功放价值 1 美元,在未来五年内,GaAs PA 的年增长可达 26%.

(2) 电源优势.由于 GaAs 有高功率附加效率,新手机设计可用 3V 单个电池.手机 IC 由 Si 转向 GaAs,由 GaAs PHEMT 的 IC 取代已成定局.

(3) 模式优势.由于 GaAs PHEMT 的高线性度,适用于 CDMA(code division mutil - address 码分多址)电话,音质清晰,通话时间长,保密性高.

(4) 双带双模优势.GaAs IC 能设计成不同模式

和频段.

按照我国提出的实现手机国产化的目标,考虑手机发展多媒体功能,到 2003 年手机增长数量为 2000 万部,每年生长手机所需分子束外延材料大约 3 英寸片 20000 片以上.至于基站所需线性功率放大模块,CDMA 工作模式更是 100%需要 PHEMT.

3.4.2 地面宽带无线通信

冷战结束,Ku 及 Ku 以上频段的 GaAs 微波单片集成电路(microwave monolithic integrated circuit, MMIC)作为导弹制导、雷达、军用卫星、电子战等军事目的,还起决定性作用,是不可缺少的,但这个市场是很小的,大约占 GaAs 工业的 5%.开拓 Ku 频段以上的 GaAs MMIC 的商用市场已经证明是现实的.

从长远的观点讲,发展宽带卫星通信及机动车雷达系统将是高频 GaAs MMIC 技术的最大市场,而现阶段的一个措施是地面的宽带无线通信,因为在 10GHz 以上,高功率和低噪声电路是没有任何技术可以与 GaAs IC 竞争的,这为 GaAs MMIC 在 10 年内的稳定增长提供良机.

目前无线联接(wireless link)在 15GHz 以上是点对点的数字无线电,广泛用于个人通信系统蜂窝网络(PCS/cellular network)的基站,以及为发送电视、影像用的多点系统.宽带无线通信将用于下一代多点系统,直接与用户联接,提供高速数据图像和 Internet 服务.

GaAs MMIC 是唯一可行的解决大量生产这类通信用收发模块的办法.其中关键高频部分是 20GHz 以上的低噪声放大器(low noisy amplifier, LNA)、可变增益放大器(variable gain amplifier, VGA)、功率放大器、缓冲放大器(buffer amplifier, BA)、本地振荡器(local oscillator, LO)中的频率倍增器等,均由 GaAs MMIC 完成,而目前 PHEMT 在 10GHz 以上占统治地位.图 5 为局域多点分配服务(local multi - dots server, LMDS)应用示意图.表 1

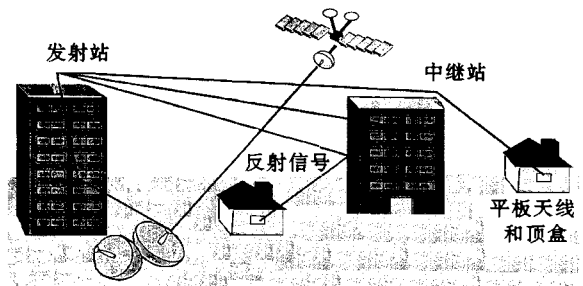


图 5 局域多点分配(LMDS)应用示意图

为 GaAs MMIC 在各频段的应用情况。

表 1 GaAs MMIC 在各频段的应用情况

频段 (GHz)	用途	说明
2.5—2.66	MMDS 多通道多点分配服务	原为单路模拟视频分配 (现在双路,数字网在开发中)
13, 15, 18, 23, 26	点对点数字无线通信 PCS/ 蜂窝基站	主要用于蜂窝之间联接及与中心站的联接,也用于私人网络
24.25—25.25	DEMS 数字电子信息服务	双路声音及宽带数字
27.5—31.3	LMDS 局域多点分配服务	双路电视服务
38.6—40	点对点数字无线通信	开发多点宽带系统服务
40.5—42.5	MVDS 多点视频分配服务	欧洲标准宽带数据服务
58—64	短距离通信 (<1km)	办公计算机网络
~100	(设计中)	

收发模块市场预计到 2002 年将从 1997 年 1.4 亿美元增加到 8 亿美元,其中半导体部分从 1997 年 5 千万美元增加到 2.26 亿美元。

3.4.3 汽车电子工业

汽车工业的发展,促使了汽车电子工业的进步,它要求电子元件可靠、耐用和尽可能低的价格。III-V 族化合物半导体将成为汽车电子工业的关键部件,主要用到的是功率器件及微控制器,用于汽车防撞雷达,这种雷达使汽车之间保持一定安全距离,运行控制系统可以进行自动制动和速度控制,使用的频率在 76—77 GHz,此频段在大气中可以传播,这只有 PHEMT GaAs IC 才可以实现。目前这种雷达已由欧洲的联合单片半导体公司 (United Monolithic Semiconductor) 首先生产,在奔驰公司生产的 S-class 汽车上使用。据市场战略分析,在 4—6 年之内它将成为成熟产业,并成为 GaAs IC 的第一大市场。

3.4.4 GaAs IC 在光纤通信中的应用

据 1998 年分析报道,用于光纤通信的主要半导体器件的市场,1998 年为 31 亿美元,到 2003 年增至 60 亿美元,年增长率为 12.5%。随着用户和数据传输量的增加,多通道系统数据传输率达 10 Gbit/s,相应的时分多路调制器、波分复用调制器、跨阻放大器(前放)、限幅器等的速度均需增加,对 GaAs 高频、高速微电子的需求明显增加,这些电路均以 HBT 和 PHEMT 器件为基础。据报道,40 Gb·s⁻¹:1:4 多路调制器,30 Gb·s⁻¹:1:4 多路解调器,10 Gb·s⁻¹:12×12 交叉点开关,其集聚数据达 0.12 Tb·s⁻¹,都已研制成功。

4 高效级联太阳能电池

随着空间技术的发展,卫星能源的需求急剧增加。若干通信卫星已经需要总功率达 10k W。大的功率能更好地调配高性能转发器和支持卫星上更复杂的功能,如数字信号处理等。

卫星制造中提高可利用功率自然追求高效率太阳能电池。最成熟的 Si 单晶太阳能电池的初始最高效率仅为 17%。增加卫星可利用功率,必然要增加太阳能电池列阵的重量,从而影响到有效载荷部分,因此发展高转换效率的太阳能电池是十分重要的。目前已用 MBE、MOCVD 方法制备了双异质结、三异质结的太阳能电池,其转换效率见表 2。

表 2 太阳能电池的类型和转换效率

太阳能电池类型	起始效率 P	P/P ₀	终结效率 P ₀
无定形 Si	8.0	0.95	7.6
单晶 Si	17.4	0.70	12.2
GaAs/ Ge 单结	19.1	0.83	15.8
GaInP ₂ / GaAs/ Ge 双结	21.6	0.83	17.9
GaInP ₂ / GaAs/ Ge 三结	23.1	0.86	19.9

多异质结太阳能电池是利用不同禁带宽度的材料吸收太阳光谱的不同能量的辐射来提高转换效率的。

按照目前双结 III-V 族太阳能电池使用 Ge 衬底的消耗量每年为 10⁷ 平方英寸。按双结太阳能电池年生产量为 325k W/年推算,平均每个电池提供 0.75 W,共 430,000 个电池,相当 4 英寸片 215,000 片。据“世界空间系统简报”报道,1999—2008 年间准备发射的商用卫星有 1017 个(价值 498 亿美元),这些飞行器中 65%—70% 将提供移动通信、卫星直播电视、Internet 服务。可以看出太阳能电池用 III-V 族外延材料将成为 III-V 族材料最大的市场之一。

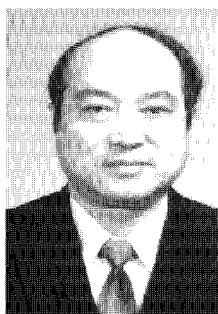
5 我国分子束外延发展趋势

我国分子束外延起步仅晚于国外四五年,从 1975 年就开始研制我国第一台分子束外延设备。由于国外对我国的封锁,国内工业基础薄弱,我们的设备水平与国外有一定差距。改革开放后,引进国外先进设备,我们的材料质量有了大幅度提高,成功地研制出大量的各类异质结、量子阱器件,涉及了半导体大部分的材料体系,参与研究的单位有中国科学院、高等学校及工业部门十几个研究所,充分体现了我

国在半导体前沿科研具有国际水平.在知识经济时代,如何使我国分子束外延材料走出实验室,形成高科技产业,在信息领域中发挥作用,这一直是我们多年来思考的问题.经过充分酝酿,在政府和中国科学院的支持下,将以材料和器件制备相结合的形式成

立“分子束外延材料工程和发展研究中心”,密切结合我国国情,使 PHEMT 为代表的一类材料实现工程化、产业化,这将会使我国分子束外延材料逐步走出自己的路来.

作者简介



周均铭,男,1943 年出生,现为中国科学院物理研究所研究员,博士生导师,中国科学院物理研究所分子束外延实验室负责人.长期从事分子束外延技术研究和半导体超晶格及量子阱微结构材料生长与物性研究.获国家科技进步二等奖两项,三等奖一

项,发表科技论文 150 多篇.

E-mail: Jmzhou@aphy.iphy.ac.cn.



黄 绮,女,1940 年出生,现为中国科学院物理研究所研究员,博士生导师.研究方向为:分子束外延技术,半导体异质结材料制备、性质研究及器件应用.获国家科技进步三等奖两项,中国科学院科技进步一等奖一项,三等奖三项,发表论文 150 余

篇. E-mail: qhuang@aphy.iphy.ac.cn

(上接第 490 页)

自的输出方向,在各个方向上均有激光辐射,同时不同角度上的辐射有所变化(图 4).值得一提的是,粉末薄层辐射光谱尖峰所对应的频率与抽运光照在其表面上的位置有关,也就是说,沿粉末薄层表面移动激发光斑的位置,发射光谱尖峰所对应的频率会发生变化.

4 结束语

粉末随机激光刚刚出现,对这种新型激光的理论和实验研究还很不完善.随机激光现象的一个重要应用是它有可能缩小平板场发射显示器中发光荧光物质颗粒的尺寸.在这种显示器中,每个像素中包含放置在微屏前的小电子发射体,这些电子发射体

激发荧光物质颗粒中的原子,这样,每个荧光物质颗粒就有可能成为一只随机激光器,显示器的像素变得更小,发光亮度增加,结果平板显示器的分辨率得到了提高,性能大大改善.另外,粉末随机激光器因其在所有方向上都辐射强光、体积小、不需要外加光学谐振腔等优点,它有可能在其他领域也得到应用.

参 考 文 献

- [1] Helle mans A. Science, 1999, 284:24
- [2] Wiersma D S, Bartolini P, Lagendijk A *et al.* Nature, 1997 390:671
- [3] Anderson P W. Phil. Mag., 1985, B52:505
- [4] Abraham E W, Anderson P, Licciardello D C. Phy. Rev. Lett., 1979, 42:673
- [5] Wiersma D S, Lagendijk A. Phy. Rev. E, 1996, 54:4256
- [6] Cao H, Zhao Y G *et al.* Phy. Rev. Lett., 1999, 82:2278