

分子束外延动力学参数的测定

钟 景 昌

(长春光学精密机械学院)

提 要

讨论了分子束外延的动力学生长模型。并以高能电子衍射的表面鉴定方法,为这一模型提供了证据。以 GaAs 为例研究了分子束外延的生长速率。并以四极质谱的测定,验证了该速率与 Ga 通量的关系。

从理论与实验两个方面,研究了生长具有特定 X 值的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 材料时,适宜的 Ga 和 Al 的分压比。并给出了掺杂元素 Si, Sn, Be 的掺杂浓度与相应元素泻流盒温度的关系。

一、引 言

分子束外延(下简称 MBE)是在超高真空条件下,通过热能分子束与处于一定温度下的晶体表面相互作用,形成化合物半导体材料。不同于液相外延生长,MBE 是一个非平衡态的生长过程。这一特殊的机理决定了它有很低的生长速率和较低的生长温度,并因此能够生长膜层极薄(原子量级)而大面积均匀的半导体材料。同时具有厚度,化学组分和掺杂严格可控的特点。MBE 生长技术的几项重要参数比液相和气相外延法都优越得多^[1]。因此,它可以生长出后两种技术不能或不易生长的结构。这就使得近年来 MBE 在微波器件,光电子学器件,集成光学元器件以及理论上具有重要意义的量子阱结构和超晶格结构的制作与生长中,获得显著的进展。

对 MBE 生长机理的研究,目前正在逐步深入之中。本文将从理论和实验两方面,论及与此密切相关的反应动力学,表面形态学以及 MBE 的生长速率等,并在此基础上确定几个重要的动力学参数之间的关系。

二、MBE 的生长模型

表面分析方法的进展,为建立 MBE 生长模型创造了有利条件。由高能电子衍射的照片可观察到衬底表面生长时的平滑过程。这一现象表明,生长机构是通过二维的台阶传播实现的。被吸附的原子增加到台阶的边缘。表面上每一处的凹凸不平,都可能成为台阶的起源点,这些台阶之间的排斥使它们产生了离开这些排斥源的加速度。因而出现台阶源在表面上的徙动,减小了台阶的密度,引起表面的平滑^[2]。

被吸附的原子也有可能离开吸附位置重新变成自由原子。这种退吸过程和吸附原子在表面上的寿命以及吸附原子的浓度有如下关系^[3]:

$$\Gamma = n/\tau, \quad (1)$$

其中 Γ 为退吸率, n 为吸附原子的浓度, τ 为表面寿命。联系 MBE 实际, 考虑一束强度为 F 的原子束突然入射到表面上, 则吸附原子的浓度变化率为:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} + F. \quad (2)$$

在此情况下, 初始条件 $n(0) = 0$, 并假设 $\tau \neq f(n)$, 则微分方程式 (2) 可被积分, 并由 (1) 得:

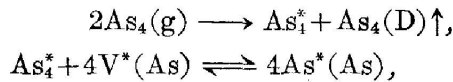
$$\Gamma(t) = F(1 - e^{-t/\tau}). \quad (3)$$

进一步由 τ 和温度的关系, 可以确定退吸的激活能 E_d

$$\tau = \tau_0 \exp(E_d/RT).$$

对于用 MBE 生长 GaAs 的具体过程, 实验表明^[4~5], 砷在加热的清洁 GaAs 上面的表面寿命非常短。但在敷有镓的 GaAs 上却有相当长的寿命, 此时砷的退吸只是由于镓的消耗而增加。这就是说要使砷在高温下能够吸附在 GaAs 上面, 表面上先吸附有镓是必须的。

就本实验而言, 用元素砷做砷源。此时砷以 As_4 的形式存在。Ga 和 As_4 分子束和被加热的 GaAs(100) 表面相互作用。 As_4 分子首先被吸附到一个可移动的弱束缚的先兆状态, Ga 吸附原子数控制 As_4 的凝聚和反应。其中一种情况是退吸变成自由的 As_4 , 另一种情况是遇到 Ga 格位而形成化学吸附。相邻的 Ga 格位上两个 As_4 分子可发生成对的相互作用, 即表面化学反应。形成一个新的 As_4 分子退吸; 由离解形成的另外四个 As 原子, 产生了化学吸附作用。即:



其中“*”表示表面的意思。如果用粘着系数——吸附在表面上的原子数与入射总原子数之比——来描写这一过程, 则可得到一个近似的规则:

$$\text{当 } F_{As_4} \geq 2F_{Ga}, \quad \text{即 } S_{As_4} \leq 0.5,$$

则 GaAs 将以 As 稳定的表面生长; 而

$$\text{当 } F_{As_4} \leq 2F_{Ga}, \quad \text{即 } S_{As_4} \approx 0.5,$$

则 GaAs 将以 Ga 稳定的表面生长。其中 F, S 分别代表通量和粘着系数。

由上面的分析可知, MBE 生长的 GaAs 薄膜其生长速率完全取决于入射到衬底表面上的 Ga 分子束的通量大小 F (原子数/cm²·s), 即: $R = \alpha \cdot F$ 。其中 α 为粘着系数。在典型的 MBE 生长温度 (450~620°C) 和 As 稳定的生长条件下, 其数值接近于 1, 即意味着几乎所有入射到表面上的 Ga 原子都结合到生长着的外延层中。

MBE 中掺杂剂的结合, 并不存在一般性的机构。因此, 每种可能的掺杂元素必须凭经验处理。但一般说来, 用附加泻流盒装有适当的元素来实现掺杂, 把数量可以控制的电活性杂质结合到生长薄膜之中, 所得薄膜的光电性质首先依赖于到达生长界面的杂质通量, 原子的粘着几率和表面寿命; 其次还和杂质的实际结合行为以及掺杂剂电活性程度有关。

施主杂质 Sn 对 GaAs 和 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 系统来说非常适宜。掺杂浓度和生长时 Sn 的通量成比例, 最高可达 10^{19} cm⁻³, 而很少发生补偿。然而 Sn 有表面偏析的趋势, 生长后表面上 Sn 的浓度比体内浓度大几个数量级, 使杂质分布不能突然变化。实验发现^[6], 施主浓度随 As_4 通量的增大而增大, 随生长温度的升高而减小。这些结果可以解释为: Sn 的结合率

与 Ga 空位浓度有关, 空位浓度随 As_4 的通量和生长温度而变; 而 Sn 的结合受表面结合率限制, 在 GaAs 薄膜中达到稳态自由施主浓度之前, 必须建立起 Sn 的稳态表面原子数。这个数目可以达到 0.1 个单原子层。

Si 在 GaAs 中是两性杂质。而在 MBE 生长的 GaAs 中, Si 绝大多数是施主而少有补偿。用升华方式不难达到 10^{21} atom/cm²·s 的通量, 从而获得 $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18}$ cm⁻³ 的掺杂浓度。

Be 是相当理想的受主杂质。在结合过程中没有偏析和反常扩散效应所造成的复杂情形。在 MBE 生长中, 自由受主浓度正比于 Be 泻流盒的温度。因此, 它在 GaAs 和 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 系统中是一个非常具有前途的浅受主杂质^[7]。

三、实验结果和讨论

本实验采用 PERKIN-ELMER 公司的 $\Phi 400$ 型 MBE 装置。其生长室的本底压强低于 10^{-10} Torr。实验时, 在衬底附近加装一个电离真空规管以准确指示压强和束流量。

1. 生长速率

根据生长模型, 并假设生长 GaAs 时 Ga 的粘着系数为 1, 则当温度不变时, 生长速率 R 和镓通量 F 之间存在下列关系:

$$F = R \cdot D \cdot N_0 / M = K \cdot R, \quad R = T / t_g,$$

其中 D 为 GaAs 的密度, N_0 为阿佛伽德罗数, M 为 GaAs 的分子量, T 为生长的 GaAs 厚度, t_g 为生长时间。因此生长速率和镓的通量呈线性关系。表 1 为生长温度在 $487 \pm 3^\circ\text{C}$ 时, 测

表 1 生长速率、理论镓通量与实测镓电离电流值
Table 1 Growth rates calculated gallium fluxes, and experimentally obtained currents of gallium ionization

衬底 编号	生长 温度 (°C)	镓分子束 分 压 (Torr)	砷分子束 分 压 (Torr)	生长 厚度 (μ)	生长 时间 (min)	生长 速率 (μ/min)	掺杂浓度 (cm ⁻³)	室温迁 移 率 (cm ² /v·s)	计算出的 镓 通 量 (原子/cm ² ·s)	四级质谱测 得的镓电流 (A)
UV-04	484	5.0×10^{-7}	3.3×10^{-6}	1.30	80	0.98	2.5×10^{16} (Si)	5142	6.02×10^{14}	4.01×10^{-7}
US-71	484	5.5×10^{-7}	3.5×10^{-6}	2.10	120	1.05	7.3×10^{16} (Si)	4047	6.45×10^{14}	4.35×10^{-7}
CV-38	485	5.0×10^{-7}	3.0×10^{-6}	1.95	120	0.98	2.6×10^{17} (Si)	3428	6.02×10^{14}	4.03×10^{-7}
SW-07	484	5.0×10^{-7}	3.3×10^{-6}	1.85	120	0.93	—	—	5.71×10^{14}	3.84×10^{-7}
PP-21	485	5.1×10^{-7}	3.4×10^{-6}	2.00	120	1.00	1.7×10^{18} (Si)	2194	6.14×10^{14}	4.10×10^{-7}
QQ-85	486	5.1×10^{-7}	3.4×10^{-6}	2.20	120	1.10	—	—	6.75×10^{14}	4.55×10^{-7}
CC-44	488	5.5×10^{-7}	3.5×10^{-6}	2.10	118	1.07	1.8×10^{16} (Sn)	4750	6.57×10^{14}	4.35×10^{-7}
CC-45	489	5.1×10^{-7}	3.4×10^{-6}	1.95	120	0.98	3.7×10^{17} (Sn)	3192	6.02×10^{14}	4.02×10^{-7}
CS-07	487	5.0×10^{-7}	3.3×10^{-6}	2.05	124	0.99	1.3×10^{17} (Be)	262	6.08×10^{14}	4.09×10^{-7}
AW-19	490	5.1×10^{-7}	3.2×10^{-6}	2.20	130	1.02	2.9×10^{18} (Be)	124	6.26×10^{14}	4.21×10^{-7}
YJ-14	489	5.0×10^{-7}	3.0×10^{-6}	2.15	130	0.99	1.1×10^{19} (Be)	89	6.08×10^{14}	4.10×10^{-7}

得的生长速率, 计算出的镓通量以及用四极质谱仪法拉第圆筒测出的镓分子束的电离电流值。后二者之间只应相差一个由仪器所决定的因子。从图 1 可见, 实测的 Ga 电离电流和生长速率之间也呈线性关系, 和理论计算出的 Ga 通量值的差别只在于斜率不同。

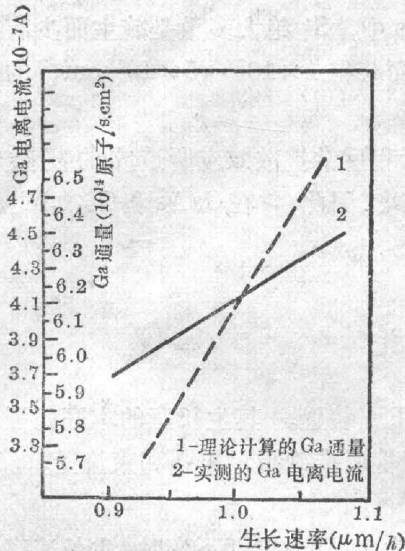


图 1 理论计算的 Ga 通量、实测的 Ga 电离电流和生长速率的关系

Fig. 1 Dependence of the growth rate on the calculated gallium flux and on the experimentally obtained gallium ionization current

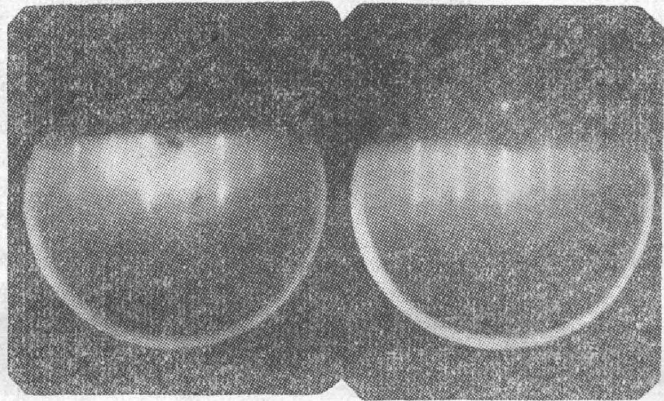


图 2 高能电子衍射(HEED)照片
左面是生长前衬底的衍射条纹, 右面是 MBE 生长两分钟后在原位置拍的同类照片

Fig. 2 HEED photographs before (left) and (right) after growth

2. 表面形态

图 2 为在 GaAs(100) 面上, 用 MBE 生长 GaAs 时摄得的两张高能电子衍射 (HEED) 条纹照片。生长前, 衬底经过精细的表面抛光。但就原子量级而言, 表面仍然是极不平坦的, 衍射条纹纹少而粗糙。经过 2 分钟的生长后, 表面趋于原子级的平滑, 出现了精细的衍射图形。这时表面台阶生长和原子的表面徙动模型是一个有力的支持。

3. 生长 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 时的 Ga 和 Al 的分压比

生长具有特定 X 值的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 时, Ga 和 Al 的分压比可作如下考虑:

$$\frac{P(\text{Ga})}{P(\text{Al})} = \frac{1-X}{X} \cdot \frac{S(\text{Ga})}{S(\text{Al})} \cdot \left[\frac{M(\text{Ga})}{M(\text{Al})} \cdot \frac{T(\text{Ga})}{T(\text{Al})} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

其中, $P(\text{Ga})$, $P(\text{Al})$ 分别为 Ga, Al 的分压强, $S(\text{Ga})$, $S(\text{Al})$ 分别为电离真空计对 Ga, Al 原子的灵敏度, $M(\text{Ga})$, $M(\text{Al})$ 分别为 Ga, Al 的原子量, $T(\text{Ga})$, $T(\text{Al})$ 分别为 Ga, Al 泻流盒的绝对温度。表 2 为用电子能量色散谱 (EDS) 测出的不同 $P(\text{Ga})/P(\text{Al})$ 分压比时的 X 值。如果把表 2 中的这些 X 值代入 (4) 式, 取其中的 $S(\text{Ga})=1.7^{[8]}$, $S(\text{Al})=0.9^{[8]}$, 并考虑到 MBE 生长时 Ga 和 Al 泻流盒的温度, 取 $T(\text{Ga})/T(\text{Al})=1$, 则对应每个测得的 X 值可算得一个 $P(\text{Ga})/P(\text{Al})$ 值。表 3 为用 (4) 式算得的 $P(\text{Ga})/P(\text{Al})$, 以及和实际所用的数值间的相对偏差。从中可以看出, (4) 所给出的数值和实际所用的值基本相符, 平均相对偏差为 3.2%。

表 2 用电子能量色散谱(EDS)测出的不同 $P(\text{Ga})/P(\text{Al})$ 时的 X 值
 Table 2 X values measured by the electron energy dispersion spectroscopy in the case of different ratios of $P(\text{Ga})/P(\text{Al})$

编 号	衬底温度(°C)	Ga 分压强(Torr)	Al 分压强(Torr)	$P(\text{Ga})/P(\text{Al})$	EDS 测 X 值
ZH-12-8	485	3.2×10^{-7}	5.1×10^{-8}	6.275	0.3166
ZH-13-1	481	2.8×10^{-7}	4.6×10^{-8}	6.087	0.3278
ZH-5-7	486	2.8×10^{-7}	4.7×10^{-8}	5.957	0.3298
ZH-0-7	482	3.0×10^{-7}	4.9×10^{-8}	6.122	0.3175
ZH-2-9	480	2.9×10^{-7}	4.5×10^{-8}	6.444	0.3084

表 3 用(4)式算得的 $P(\text{Ga})/P(\text{Al})$ 以及和实用值的相对偏差
 Table 3 Relative errors between the calculated $P(\text{Ga})/P(\text{Al})$ and corresponding experimental values

EDS 测出的 X 值	实验用的 $P(\text{Ga})/P(\text{Al})$	(4) 式算得的 $P(\text{Ga})/P(\text{Al})$	相 对 偏 差
0.3166	6.275	6.476	3.1%
0.3278	6.087	6.152	1.1%
0.3298	5.957	6.096	2.3%
0.3175	6.122	6.449	5.1%
0.3084	6.444	6.728	4.2%

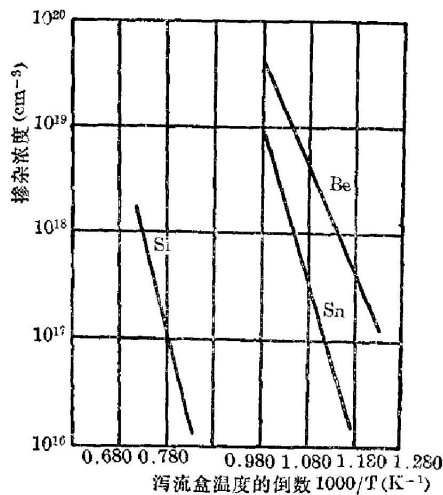


图 3 Si, Sn 和 Be 的掺杂浓度与泻流盒温度的关系

Fig. 3 Dependences of Si, Sn, and Be doping concentrations on the temperature of these dopants

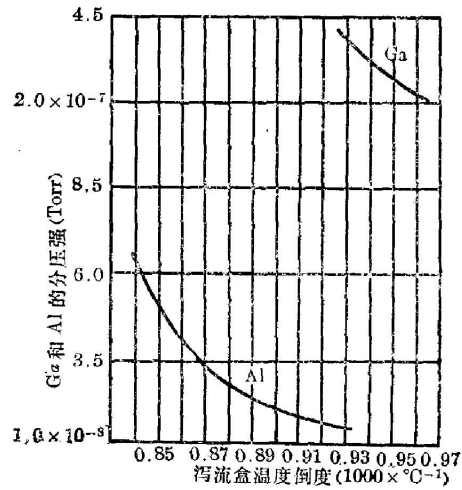


图 4 Ga 和 Al 分子束的分压强和泻流盒温度的关系

Fig. 4 Dependences of the experimentally obtained Ga and Al partial pressure on the temperature of both elements

4. Si, Sn 和 Be 的掺杂浓度和掺杂剂温度的关系

图 3 为 Si, Sn 和 Be 的掺杂浓度与泻流盒温度的关系。从中可见,两性杂质 Si 可获得高达 $n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; Sn 可达 $n=10^{19} \text{ cm}^{-3}$; Be 可获得高达 $P=5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

5. Ga 和 Al 分子束的分压强与泻流盒温度的关系

图 4 为实验获得的 Ga 和 Al 分子束的分压强与泻流盒温度倒数的关系曲线。该曲线对用温度控制分子束压强,以建立所需的压强比非常方便。

四、小 结

分子束外延过程中,晶体生长受动力学过程所制约,而不是象液相外延中受准平衡条件所限制。一定温度下的生长速率和镓通量呈良好的线性关系,这一理论与实验相符合的结果为解释生长机理提供了有力的依据。高能电子衍射的原位表面鉴定方法以及四极质谱测定的结果对生长模型的建立有一定的贡献。虽然研究只限于 GaAs,但对其他 III-V 族化合物半导体材料也可能适用。

实验测出的 $P(\text{Ga})/P(\text{Al})$ 比例与公式 (4) 所预示的相符合。从实际应用的角度出发,这对生长具有特定 X 值的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 材料是一个有用的参考。

本工作是在美国南加里福尼亚大学电机系、材料系教授 M. Gershenson 博士领导下进行的。工作中得到 C. Shannon 先生的帮助,作者一并致谢。

参 考 文 献

- [1] P. E. Luscher *et al.*; *Electronics*, 1980, **53**, No. 19 (Aug.), 163.
- [2] K. Ploog; *Growth of Crystals*, (Pergamon, 1980), 109~111.
- [3] A. Y. Cho, J. R. Arthur; *Progress in Solid-State Chemistry*, (Pergamon Press, 1975), 157~191.
- [4] J. R. Arthur; *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**, No. 8 (Jul), 4032.
- [5] J. R. Arthur; *Surf. Sci.*, 1974, **43**, 449.
- [6] K. Ploog *et al.*; *J. Vac. Sci. Technol.*, 1979, **16**, No. 2 (Mar-Apr), 290.
- [7] M. V. McLevige *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**, No. 2 (Jul), 127.
- [8] G. L. Weissler, R. W. Carson; *Vacuum Physics and Technology*, (Academic Press, 1979), Vol. 14, 74.

Dynamical parameters of the molecular beam epitaxy

ZHONG JINGCHANG

(Changchun College of Optics & Fine Mechanics)

(Received 21 March 1983)

Abstract

A dynamical growth model of MBE (Molecular Beam Epitaxy) is discussed. A surface characterization method, i. e. HEED, is used to support this model.

GaAs is taken as an example to investigate the MBE growth rate and its dependence on Ga flux by using the quadrupole mass spectroscopy.

A suitable ratio of partial pressure of Ga to that of Al is studied theoretically and experimentally for growing $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ materials with particular values of X .

The dependences of doping concentrations in Si-, Sn-, and Be-doped GaAs on the temperatures of their effusion cells are given respectively.