

化学束外延 (CBE) 技术

宋 登 元

(河北大学电子系, 保定 071002)

化学束外延是最近几年发展起来的一种新的外延技术。本文在把化学束外延与分子束外延和金属有机物化学气相淀积比较的基础上, 介绍了化学束外延的基本原理、生长动力学过程和它的突出优点, 同时总结了该技术在半导体材料和光电器件制备方面的应用, 最后简要指出了目前它存在的不足之处。

化学束外延 (CBE) 是美国贝尔实验室的美籍华人曾焕添 (W. T. Sang) 博士将分子束外延 (MBE) 和金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 的主要优点相结合, 在 1984 年首先提出的一种新的外延技术^[1]。该技术采用了类似于 MOCVD 的对源气体进行精密电子质量流速控制的多路气态源系统, 以及与 MBE 类似的高真空生长室, 使进入生长室薄膜诸组分元素的气态源以分子束的形式直接喷射到衬底表面从而在其上面形成外延层。由于采用气态化合物作为源材料, 所以称这种技术为化学束外延。图 1 是 CBE 的生长系统示意图。在 III-V 族半导体的 CBE 生长中, III 族元素来

自金属有机化合物的热分解 [如在加热衬底表面的三甲基镓 (TMGa) 或三乙基镓 (TEGa) 分解出 Ga], V 族元素是由 900°C 的高温裂解炉将氢化物分解而提供的 (如 AsH_3 和 PH_3 分解为 As_2 , P_2 和 H_2)。对于 IV 族半导体的生长, 可使用其氢化物作为气态源, 如用乙硅烷生长硅, 而用锗烷生长锗外延层。

CBE 既不象 MBE 通过高温固态源的蒸发获得分子束, 如图 2(a) 所示, 又不同于在 MOCVD 中化学物质通过粘滞流输运进入生长室, 然后再扩散穿过滞流层到达衬底表面, 如图 3(a) 所示。CBE 中的分子束源在室温下都是气态或蒸气, 并且以束喷射的形式进行外延生

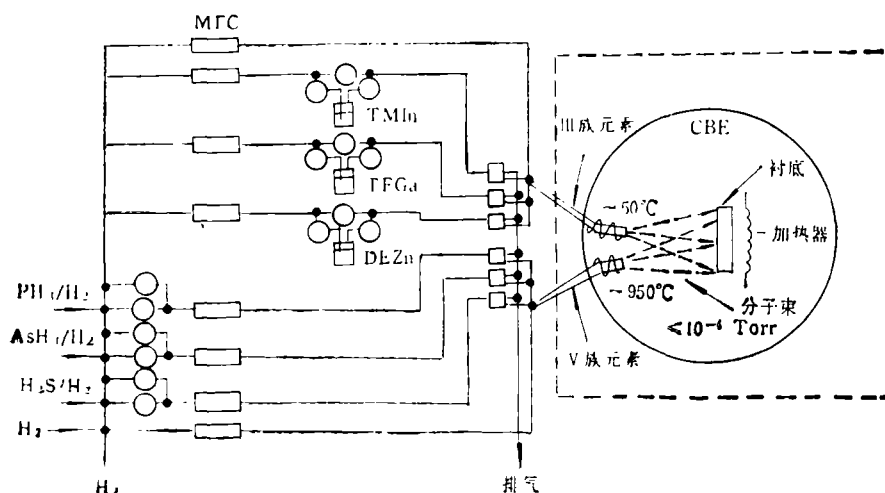


图1 CBE 生长系统示意图
(MFC 为质量流量控制器)

长如图 4(a) 所示。这种气态源和束喷射相结合的特征导致了 CBE 具有 MBE 和 MOCVD 无法比拟的优点, 受到了人们的广泛重视, 近年来发展很快。目前在世界上至少有 40 个大的实验室进行 CBE 的研究和开发应用, 而且

很多大的半导体设备公司都在积极制造 CBE 的商业设备。预期 CBE 将是优于 MBE 和 MOCVD 的最有前途的技术, 对今后的光电器件、微波器件、超高速集成电路和光电集成电路的发展将起巨大的推动作用。

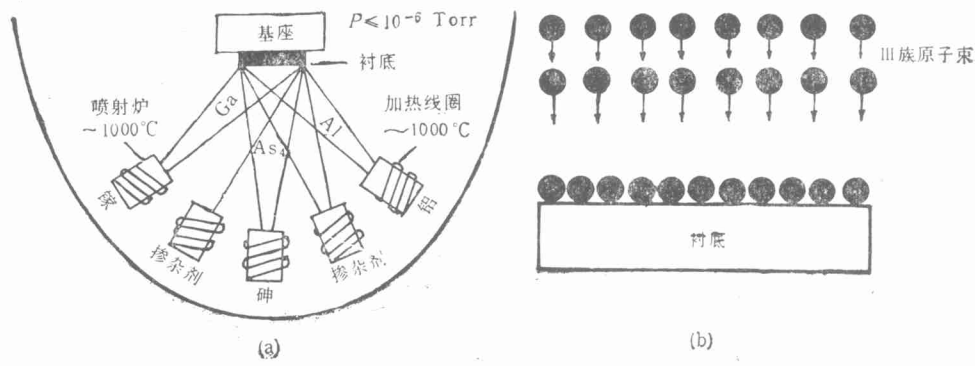


图 2
(a) MBE 生长室内基本过程; (b) MBE 和 GSMBE 衬底表面的生长动力学过程

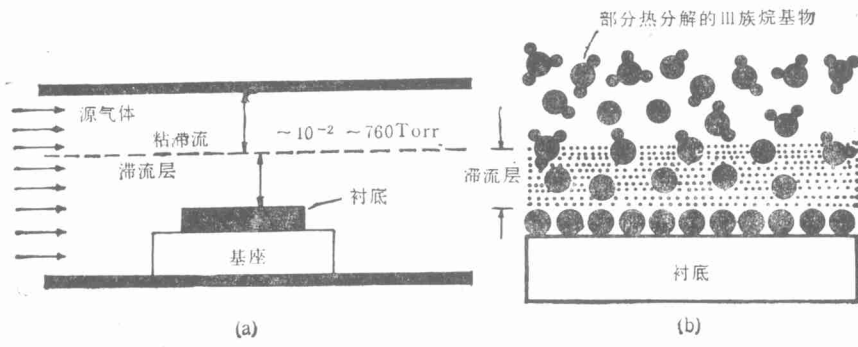


图 3
(a) MOCVD 生长室内基本过程; (b) MOCVD 衬底表面的生长动力学过程

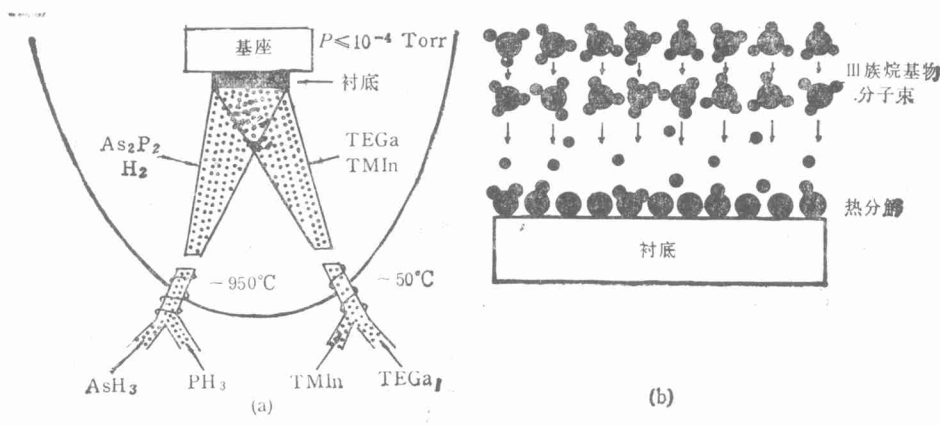


图 4
(a) CBE 生长室内基本过程; (b) CBE 和 MOMBE 衬底表面的生长动力学过程

一、CBE 外延生长的动力学过程

图 2(b),图 3(b),图 4(b)给出了 CBE 生长中衬底表面的动力学过程与 MBE 和 MOCVD 比较示意图^[2]。显然, CBE 的生长动力学过程既不同于 MBE 又不同于 MOCVD。在 MBE 中,III族原子束直接喷射到加热的衬底表面,然后移动进入合适的晶格格点,并在有过剩的V族分子束(通常为二聚物或四聚物)出现的地方外延生长,如图 2(b)所示。由于在生长温度下,衬底表面 III 族原子的粘附系数实际为 1,因此生长速率由III族原子束的到达率确定。在衬底表面获得 III 族原子的过程与它们通过热蒸发从固态源中产生一样不包括任何化学反应。

在常压或低压 MOCVD 中,通常 H_2 气流中的 III 族烷基化合物部分已经被分解。当气体沿着基座运动时,因分子间的相互吸引作用会在衬底表面形成一层气体流动非常缓慢的可以近似看为静止的滞流层,源气体向衬底表面输运只能通过扩散来实现,如图 3(b)所示。在向加热衬底扩散过程中,源气体进一步分解产生 III 族元素原子,并迁移进入合适的晶格格点位置,通过捕捉来自气流中或衬底表面的V族原子进行外延生长。在通常的生长温度下,生长速率由 III 族元素通过滞流层的扩散速率决定。在这一过程中,生长室内的某些源气体间可能发生气相反应,实验中已确实观察到了这种反应。

在 CBE 中,III 族烷基化合物分子束象 MBE 过程一样直接喷射到加热衬底表面。由于在衬底表面没有滞流层,高的真空度($\leq 5 \times 10^{-4}$ Torr)使分子有大的平均自由程,则飞行过程中不与其它分子碰撞,因此当 III 族分子与衬底碰撞的结果能从衬底获得足够的热能,使它的全部三个烷基原子团分解,而在表面剩下 III 族原子,也可能不分解而重新蒸发或部分分解[图 4(b)]。哪一种过程发生依赖于有机金属化合物的到达率和衬底温度。一般说在足够高的衬底温度下,生长速率由 III 族烷基

化合物的到达率决定;而在低的衬底温度下,衬底表面的热分解决定着生长速率。薄膜需要的V族元素来自氢化物的分解,在生长过程中,V族元素总是过量提供的。

如果分子束的元素只是一部分来自气态源,而另一部分仍象 MBE 来自固态源,则会形成另外两种外延技术。一种称为气态源 MBE (GSMBE)^[3],该技术由固态源蒸发形成 III 族元素分子束,而用气态源的热分解形成V族元素分子束。由于在衬底表面的生长动力学主要由 III 族元素控制而与V族元素无关,因此 GSMBE 的生长动力学与标准的 MBE 相同[图 2(b)]。另一种称为金属有机物 MBE (MOMBE)^[4],该技术的 III 族元素分子束来自加热衬底表面金属有机化合物的热分解,而V族元素分子束来自固态源的热蒸发,它的生长动力学与 CBE 相同[图 4(b)]。表 1 给出了这几种外延技术的基本特征。由此看出,只有 CBE 同时具有束特征,同时所有元素源都使用气态源。

表 1 MBE 和 MOCVD 及由这两种外延技术结合产生的外延技术的基本特征

| 名 称 | 源的形式 | 生长室内压强 (Torr) | 到达衬底表面源气体的方式 |
|-----------|----------------------------|----------------|--------------|
| ATM-MOCVD | III,V 族元素均为气态源 | 760 | 粘滞流 |
| LP-MOCVD | 同上 | $300-10^{-1}$ | 同上 |
| CBE | 同上 | $\leq 10^{-4}$ | 分子束 |
| MOMBE | III 族元素来自气态源 V 族元素来自固态源 | $\leq 10^{-5}$ | 同上 |
| GSMBE | III 族元素来自固态源 V 族元素来自气态源 | $\leq 10^{-5}$ | 同上 |
| MBE | III,V 族元素均为固态源 | $\leq 10^{-5}$ | 同上 |

二、CBE 技术的优点

CBE 由于使用气态源和束喷射形式外延生长,因而具有超过 MBE 和 MOCVD 的优异特性。与 MBE 相比它有下列主要优点^[5,6]。

1. 在精密, 稳定和重复性极好的电子质量流速控制室温下的 III, V 族气态源, 能高质量地重复生长 GaAsP 和 InGaAsP 等含有多于两种 V 族元素的三元或四元半导体合金材料。在 MBE 中, 因为很难实现精确、稳定和重复地控制固态元素源的蒸发温度, 以致不能获得精确的 As/P 比并使之保持稳定, 所以使用固态元素生长含有多于两种 V 族元素的合金半导体 (如 GaAsP 或 InGaAsP) 是很困难的。既使能实现这种控制, 由于固态 As, P 源有固定的表面积, 它们也会随源的消耗而发生变化以致引起蒸发束流的变化。此外, 作为磷元素源的红磷是一种含有同素异形物的混合物, 它们有不同的蒸气压。当固态源经历了热循环后, 每种物质的含量会发生改变, 所以来自磷喷射炉总的磷分子束流与源的热循环史有关。除 V 族元素外, 由于 III 族元素喷射炉中液体表面和温度分布随源消耗的变化, 在 MBE 和 GSMBE 中也很难长时间保持 III 族元素 (如 Ga 和 In) 分子束流的稳定。

2. 由于 III, V 族元素各形成一个分子束, 所以能获得极高的外延层厚度和组分的均匀性。在 MBE 中, 组成薄膜的各组分元素来自不同的喷射炉, 并以不同的角度喷射到衬底上, 所以为保证外延层厚度和组分的均匀性必须使衬底旋转。虽然用 MBE 在直径 3 英寸的单片上已获得了优异的外延结果, 但进行多片规模的生长却需要非常大的喷射炉, 这时在技术上解决由此引起的热耗散问题相当困难。GSMBE 中也存在着类似的情况。而 CBE 中仅有两个分子束流, V 族元素的氢化物 AsH₃ 和 PH₃ 预先混合进入裂解炉中分解形成 V 族束流, 所有的 III 族金属有机物也预先混合进入 50℃ 的石英喷射炉中形成 III 族束流。如果需要掺杂, 则掺杂气体也可以同时混合进入主气流。这样, 通过控制喷射炉口处的快门能获得非常好的厚度和组分的均匀性。如果源气体供给一组 III, V 族元素, 则喷射炉便可以容易地进行多片规模的生长。

3. CBE 中的质量流量控制器, 能实现对源

气体流速的瞬态反应, 因而可实现极为精确的厚度和组分控制。例如 Tsang 等人^[7]用反射高能电子衍射 (RHEED) 原位测量 GaAs 的生长过程。由 RHEED 密度振荡曲线看出, CBE 生长层厚度控制精度可达到亚单分子层 (<0.05 单分子层)。但是在 MBE 中, 由于喷射炉大的热容量会导致非常慢的热响应, 同时由于表面沾污和来自高温喷射炉的 Ga 或 In 的微滴, 常引起外延层中出现直径为 $1-10\mu\text{m}$ 、密度为 10^2-10^4cm^{-2} 的卵形缺陷, 缺陷的密度随着生长系统不同以及同一生长系统不同的生长批数而变化, 因而很难控制。使在气态源的 CBE, 能大幅度降低这种缺陷密度^[8]。

CBE 与 MOCVD 相比, 有下列主要优点。

1. CBE 的束特征不仅避免了引起 MOCVD 外延层厚度和组分不均匀的气体流型问题, 而且 III, V 族分子束在喷射到衬底之前的分离也降低了 MOCVD 中大量气相反应的可能性, 因此可以以原子级生长界面非常陡峭的超薄半导体膜组成的异质结构。虽然用 MOCVD 也能获得优异的结果, 但外延层厚度的可控性和重复性都不如 MBE 和 CBE 那样容易获得。

2. CBE 超过 MOCVD 的真空度, 不仅提供了清洁的环境, 极大地降低了 MOCVD 中的掺杂储存效应, 并且便于使用象 RHEED、残余气体分析 (RGA) 和四极质谱仪 (QMS) 等非常精确的原位检测仪器, 这对于监测晶体质量和研究生长机理都是非常重要的。另外 CBE 还可以与腐蚀、离子束铣和离子注入等高真空过程兼容。

3. 从安全的角度考虑, CBE 比 MOCVD 有了极大的改进。在 MOCVD 生长中, 常使用高压为 136atm 的氢化物和氢的混合气体钢瓶, 并且很多源气体未被利用就被排出。这不仅造成源气体的利用率很低, 而且对排出气体的处理系统提出了极为严格的要求。而在 CBE 和 GSMBE 中, 剧毒的 AsH₃ 和 PH₃ 都是以液体形式储存, 室温下的分压相对较低 ($15-27\text{atm}$)。同时, 由于它们能完全分解为 As, P 和 H₂, 不仅使源气体的利用率提高, 工作几个月仅

需要很少量的 AsH_3 和 PH_3 (典型值为 100—200g), 而且废气的处理也相当容易。

三、CBE 的应用

CBE 技术的优异特性, 反映在利用它进行异质结、量子阱和超晶格等半导体材料和高质量光电和微波器件的制备上。在材料制备方面, 已经在全组分范围内 ($y \sim 2.2x$, $1 \geq y > 0$) 重复性极好地制备出了与 InP 有很好晶格匹配 ($\Delta a/a \leq 5 \times 10^{-4}$) 的高质量 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 外延层^[9]。例如, 在 InP 衬底上生长的 $2-6\mu\text{m}$ 的 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 薄膜, 在整个外延层中组分极其均匀, 其电子浓度为 $5 \times 10^{14} - 5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, 室温 and 77K 下, 载流子的迁移率分别为 $10000-12000$ 和 $40000-67000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[10]。

用该技术生长的 GaInAs/InP 量子阱, 也具有极高的质量, 其有源层厚度可达 6\AA ^[11]。用 6417\AA 的 Kr 离子激光器为光泵进行 CBE 生长的 GaInAs/InP 量子阱, 在 2K 温度下做光

致发光测量, 获得了由于量子阱中的激子跃迁而产生的非常尖锐、强烈的发光峰。这表明量子阱具有光滑陡峭的界面, 低的背景掺杂和高的发光效率。

比起量子阱结构来, 双势垒结构的谐振隧道特性更能反映外延层的质量。这是由于该种结构要求电子波函数必须有高度相干性, 因此它对结构的界面特性和缺陷都极为敏感。在用 CBE 制备的由两个 80\AA InP 势垒和 50\AA InGaAs 量子阱组成的谐振隧道结构中, 已观测到了 4.2K 下的峰谷电流比为 4.3。而用该技术生长的 50 周期 $\text{GaInAs}(150\text{\AA})/\text{InP}(80\text{\AA})$ 的超晶格, 也已显示出了由超晶格中一个量子阱中的第一个子带到邻近势阱中第二个子带的谐振隧道产生的负微分电阻, 其结构和测量结果如图 5 所示。这表明, CBE 外延生长的结构具有完美的晶格和界面特性^[1]。

在器件制备方面, CBE 已成功地生长出了各种光电子器件, 其中包括 p-i-n 和 APD 光电二极管, 光晶体管, GaAs 和 GaInAsP DH 激光器, GaInAs/InP QW 激光器, 极低损耗的

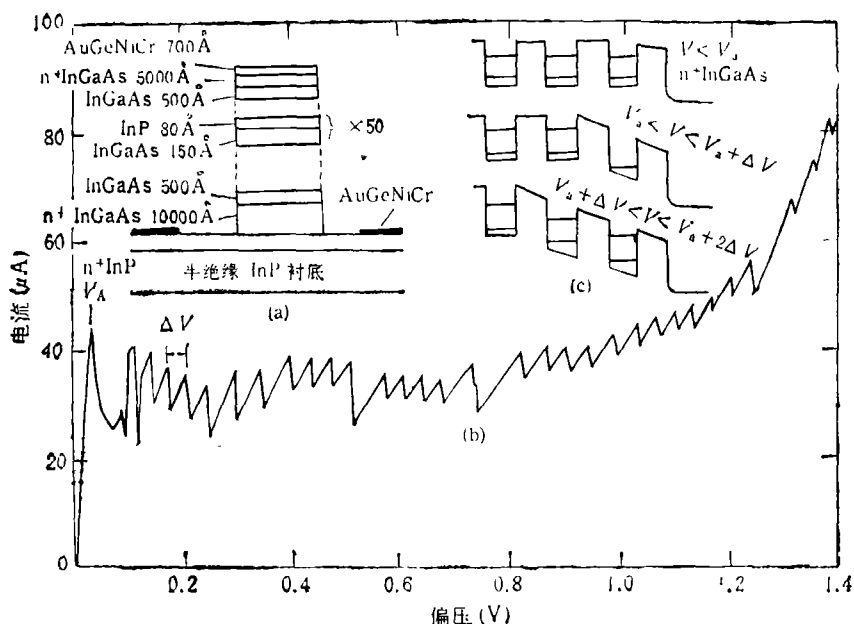


图 5

(a) 50 周期 InGaAs/InP 超晶格的结构; (b) 4.2K 下超晶格的 I-V 特性(在低偏压时, 具有欧姆特性, 而在较高偏压下, 表现出一系列的负微分电阻); (c) 不同偏压下的导电过程示意图

GaInAsP/InP 光波导, 超晶格光逻辑标准具, GaInAs/InP 高迁移率二维电子气 FETs 和 MIS-FETs, 超薄基区(150 Å)异质结双极晶体管 and 分布布拉格反射器激光器等。这些器件都具有优异的性能。例如, 用 CBE 制备的台面结构分离吸收渐变倍增 InP/InGaAsP/InGaAs 雪崩光电二极管 (SAGM-APD)^[12], 不仅具有极低的暗电流(90% 击穿下 < 150 nA), 高的量子效率 ($\lambda = 1.3 \mu\text{m}$, > 90%) 和大的雪崩倍增因子 ($M_0 = 40$), 而且具有目前报道 APD 的最高带宽 (8 GHz) 以及 III-V 族化合物 APD 的最高增益带宽 (70 GHz)。

用 CBE 制成的 GaInAs/GaInAsP/InP 异质结双极晶体管 (DHBT)^[2], 与普通的 DHBT 相比, 其特点是有超薄的基区 (150 Å) 和 P 型重掺杂 ($5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$), 并且在基区和集电区之间生长了 200 Å 的 GaInAsP 渐变层。这种结构导致了该器件有大的电流增益和电流驱动能力。虽然基区的掺杂浓度很高, β 仍高达 2500, $I_c > 350 \text{mA}$ ($\geq 4.5 \text{kA/cm}^2$), 它的电流驱动能力远大于没有渐变层的普通 DHBT。

综上所述, CBE 在半导体材料和器件制备方面都取得了巨大进展, 并表现出较 MBE 和 MOCVD 更为突出的优点。但是, 这是一种目前仍在发展中的技术, 同样也存在着一些不足之处。主要表现在: 1. 对抽气系统比 MOCVD 有高得多的要求, 例如, 生长高质量的 GaInAsP 需要背景真空度 $\leq 10^{-7} \text{Torr}$; 2. 与 MBE 和

MOCVD 一样, 对某些固溶体体系也遇到了组分控制困难问题。例如, 实验发现, 在高于 580°C 的衬底温度下生长 GaInAs, 外延层中来自 TMIn 的 In 的掺入比来自 TEGa 中的 Ga 要多, 因而使这一温度范围内的组分控制比较困难; 3. 在 GaAlAs 的生长中, 虽然材料的电学和光学特性相当好, 但碳的浓度较高 (10^{16}cm^{-3}), 人们正试图降低这种碳的掺入; 4. 目前 CBE 设备还相当昂贵, 因而成为限制它作为一种生产设备迅速普及应用的一个重要因素。尽管如此, CBE 仍是一种较理想的半导体超精细加工技术, 随着它的日趋完善, 将发展成为一种优于 MBE 和 MOCVD 的最有前途的外延技术。

- [1] W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 1234.
- [2] W. T. Tsang, *IEEE Cir. & Dev. Mag.*, **4-5**(1988), 18.
- [3] J. E. Cunningham et al., *J. Cryst. Growth*, **95**(1989), 185.
- [4] E. Tokumitsu et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**(1989), 706.
- [5] W. T. Tsang, *J. Cryst. Growth*, **95**(1989), 121.
- [6] W. T. Ysang, *J. Quant. Electron.*, **QE-23** (1987), 936.
- [7] W. T. Tsang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 1376.
- [8] W. T. Tsang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 1086.
- [9] W. T. Tsang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 761.
- [10] W. T. Tsang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986), 170.
- [11] W. T. Tsang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986), 220.
- [12] J. C. Campbell et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 1454.

(上接第 22 页)

在具有细小晶粒的硅薄膜中光感生效应 (S-W 效应) 消失, 大大地提高了光稳定性^[9]。这对于使用纳米硅薄膜研制光电器件是有利的。

国外也有报道, 纳米硅薄膜具有很强的抗氧化能力, 它适用于微电子器件中需要的高稳定性薄膜材料, 也可用于研制具有电负性或电正性气氛的传感器等。

总之, 对纳米硅薄膜的研究将为我们提出一个新方向。可以认为, 它是提高和改进当前非晶硅薄膜质量的重要的和可行的途径, 又会

成为新一代非晶半导体器件的源泉。

- [1] P. G. LeComber, *J. Non-Crystal Solids*, **115**(1989), 1.
- [2] 何宇亮、刘湘娜, 电子学报, **10-4**(1982), 71.
- [3] 何宇亮、沈学础等, 半导体学报, **5-5**(1984), 508.
- [4] S. Vepřek 等, *Phil. Mag. B*, **45**(1982), 137.
- [5] R. Birringer, *Mater. Sci. Engin. A*, **117**(1989), 33.
- [6] M. Konuma et al., *Phil. Mag. B*, **55**(1987), 377.
- [7] Lingrong Chen and J. Tauc, *Phys. Rev. B*, **39**(1989), 5121.
- [8] Z. Iqbal et al., *J. Phys. C*, **16**(1983), 2005.
- [9] Liu Hsiangna and Xu Mingde, *Chinese Phys. Lett.*, **3**(1986), 73.