

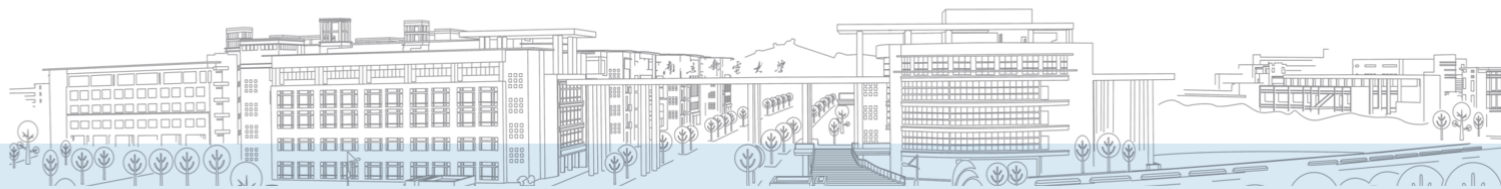
薄膜物理与技术

主讲：宋春元

教5-311

E-mail: iamcysong@njupt.edu.cn

材料科学与工程学院



第二章 薄膜制备的物理方法 (IV)

□ 2.5分子束外延技术

2.5.1 概述

2.5.2 分子束外延 (MBE)

2.5.3 液相外延 (LPE)

2.5.4 金属有机化学气相沉积 (MOCVD) (第三章薄膜制备的化学方法中介绍)

2.5.1 概述

外延生长的定义与种类

定义：外延生长就是指在某种起始单晶（衬底）上生长具有相同或接近的结晶学取向的薄层单晶的过程。

- ◆ 当外延膜在同一种材料上生长时，称为**同质外延**；
- ◆ 当外延膜在不同材料上生长时，称为**异质外延**；

外延用于生长元素、半导体化合物和合金薄结晶层。

外延生长可由不同技术来实现：

1. 分子束外延（**Molecular beam epitaxy, MBE**）
2. 液相外延（**Liquid phase epitaxy, LPE**）；

2.5.2 分子束外延 (MBE)

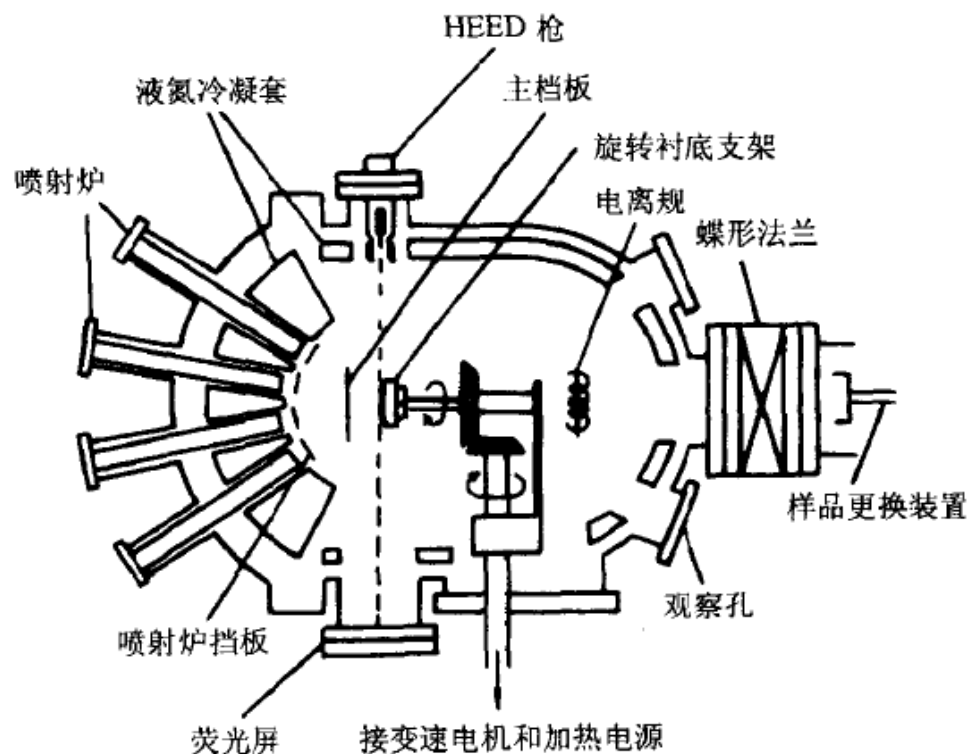
分子束外延 (MBE) 是70年代在真空蒸发的基础上迅速发展起来的制备**极薄单晶层**和**多层单晶层薄膜**的新技术。

基本原理：在超高真空系统中（真空度优于 10^{-11}Pa ，分子平均自由程可达 1m ）将组成化合物的元素材料分别装入喷射炉内，对面喷射炉相隔一定距离放置衬底（加热到 $600-700^{\circ}\text{C}$ ）。从喷射炉喷出的热分子或热原子束射到衬底表面并沿表面移动，与表面发生反应生长成单晶薄膜。

MBE设备结构

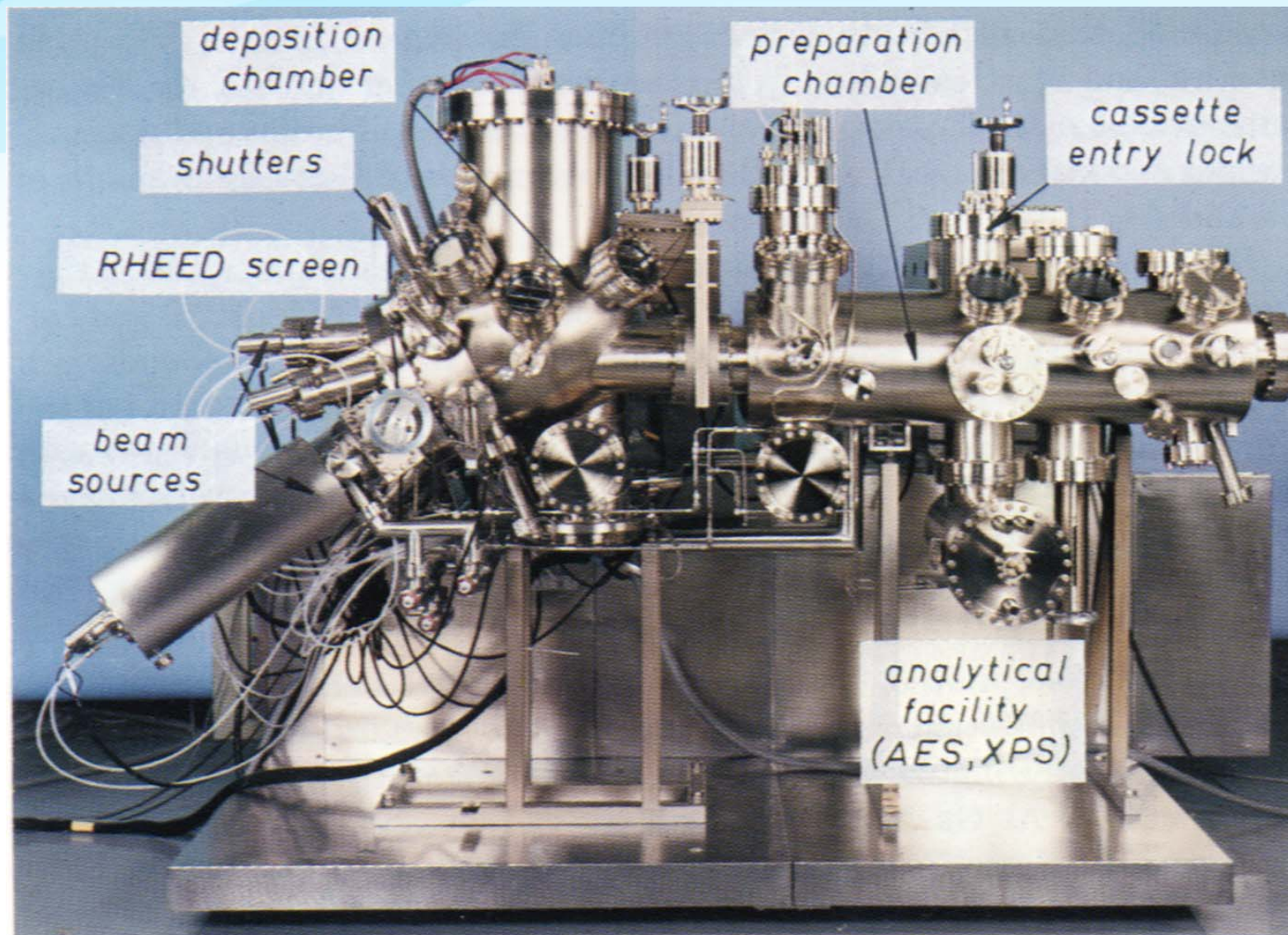
MBE设备的典型结构图下图所示。通常整个MBE系统有**三个真空工作室**。一个是**样品换取室**。一个是**样品分析室**，可对样品进行多种方法的表面分析研究。第三个是**样品生长室**。每个室都有真空系统抽成超高真空，各个室之间又用超高真空阀门隔开。

- ◆ 保证分子束外延-- 衬底送入、表面检查、薄膜生长以及特性观测都有最佳工作条件，且每个阶段生长室不轻易暴露大气。
- ◆ 为达到优于 10^{-11}Pa 的真空度，MBE设备中的真空系统一般都采用由分子筛**吸附泵**、**溅射离子泵**和具有大面积液氮冷凝面积的**钛升华泵**组成的**全无油真空机组**。





2.5.2 分子束外延 (MBE)

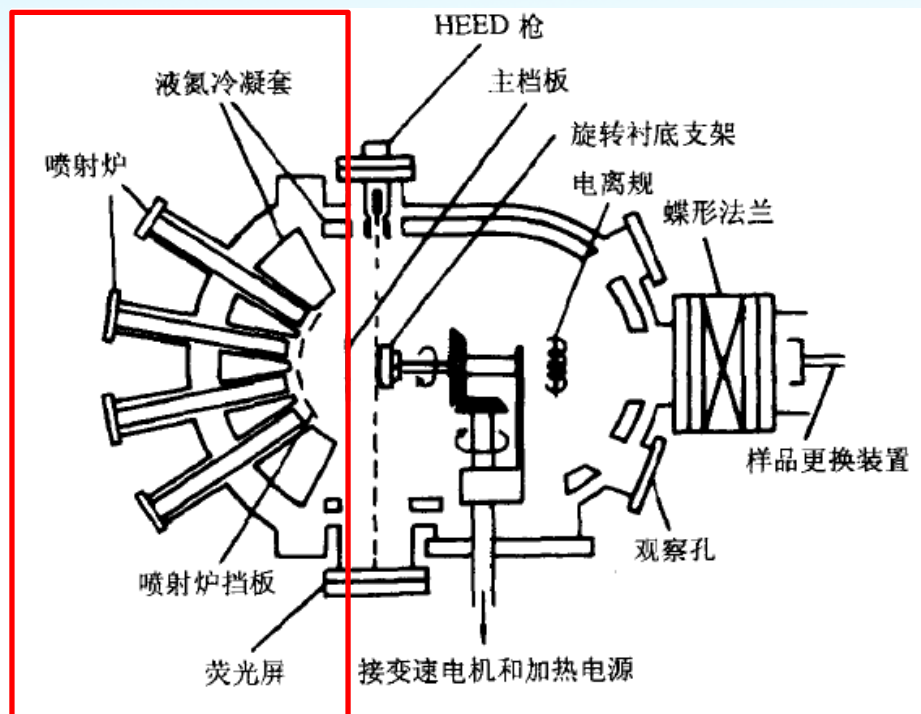


MBE设备实物图

2.5.2 分子束外延 (MBE)

分子束源由喷射炉、挡板和液氮冷凝套构成。喷射炉中放置源的坩埚由热解BN制成，喷口直径约2.5cm，长度约7.5 ~ 12 cm。加热坩埚的部件都用Ta、Mo等难熔金属做成。

喷射炉喷口的上方各自装有一个挡板，用于快速打开和切断分子束流，精确地控制外延层地组分、掺杂和厚度以及防止各个分子束源间的交叉污染。



整个喷射炉除喷口外都包在一个液氮屏蔽罩内，其作用是冷凝受热部件放出的大量气体和从喷口射向其他方向的散射蒸气分子，从而可以有效地改善衬底和喷射炉附近的环境真空度。

2.5.2 分子束外延 (MBE)

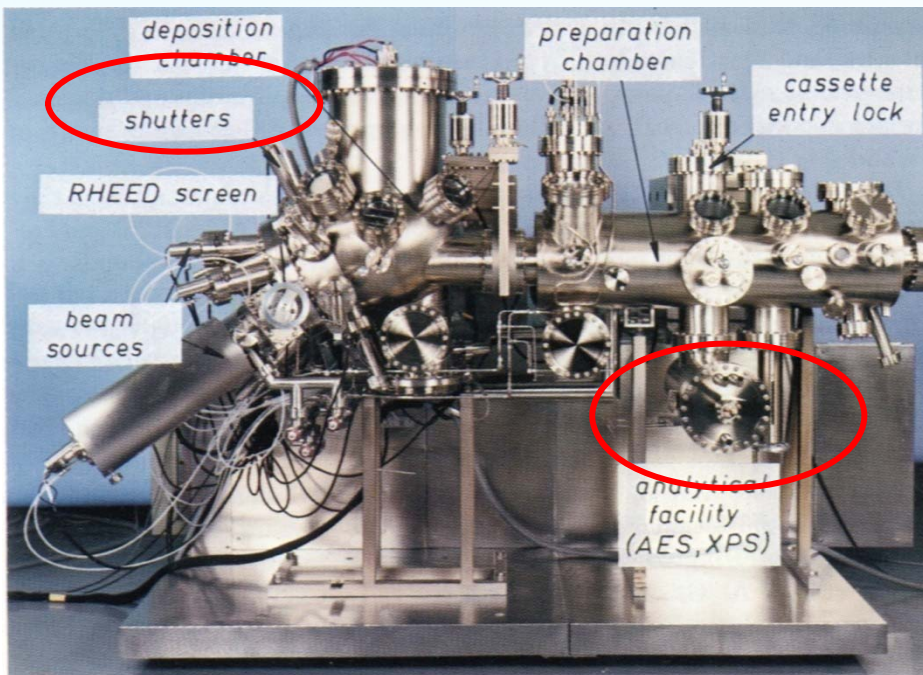
除了直接用于外延生长的部件外，生长室还有进行**在位表面分析的仪器**。

主要有：

- (1) 分析残余气体成分的四极滤质器；
- (2) 反射式高能电子衍射仪 (RHEED)，它用来观察晶体表面的原子层结构在生长前和生长中随生长参数的变化，它可以提供表面结构、清洁度和平整度的信息；

- (3) 俄歇电子能谱仪 (AES)，它用来确定表面原子层的化学组分，监测灵敏度为0.1~0.01单层；

- (4) 二次离子质谱仪 (SIMS)，它用来检查杂质的纵向剖面分布。



MBE生长的基本物理过程

真空生长室内，由喷射炉喷出的分子（原子）束射向加热衬底时包含着一系列过程：

1. 组成原子和分子的吸附；
2. 吸附分子的表面迁移和解吸；
3. 原子与衬底的结合、成核和形成薄膜。

MBE优点

分子束外延有它独特的优点，对于生长**半导体超薄单晶和复杂结构**是非常有利的。概括起来，它的优点有：

- (1) 生长温度低（衬底温度**630°C**左右）。生长过程中主体原子和掺杂物质的**扩散效应小**，可获得十分陡的掺杂分布和原子级平整的外延层表面和界面；
- (2) 生长速度低（约**0.1 $\mu\text{m/h}$ ~2.0 $\mu\text{m/h}$** ），薄膜晶体的厚度可以控制到**单原子层的精度**；
- (3) 外延生长的蒸发源与衬底在空间上是分开的，生长过程中可操控快门的开或者关来**任意改变外延层的组分、掺杂，以得到组分渐变或者掺杂浓度渐变的材料**。
- (4) 可以在外延生长的**原位研究生长过程并进行表面分析**。



MBE的缺点:

生长速率太慢，不适合大量生产。

难于控制混晶系和四元合金生长。

系统易被蒸发分子污染，导致性能下降。

系统需要超高真空，维护困难。

2.5.2 液相外延 (LPE)

液相外延：是指在某种饱和或过饱和溶液中，在单晶衬底上定向生长单晶薄膜的方法。

生长的单晶薄膜可以与衬底的晶向相同，也可以相对于衬底表面的晶向具有另一种特定的晶格取向。

原理：液相外延时，首先在较高温度下把加有溶质的溶剂**溶解成溶液**，当**冷却**到较低温度时，溶液就变成**过饱和状态**。当衬底与这种溶液接触并逐渐降温时，**溶质就将从溶剂里析出，在衬底上延伸出新的单晶层**，生长层的组分（包括掺杂）由相图来决定。

液相外延生长技术的优点:

- 1) 装置比较简单, 使用可靠;
- 2) 易于生长纯度很高的单晶层
- 3) 外延层晶体结构的完整性较好, 位错及微缺陷密度都较低;
- 4) 掺杂剂的选择范围较大, 只要求具有一定的溶解度和小的蒸气压;
- 5) 生长速度较快, 典型值为 $0.1-2 \mu\text{m}/\text{min}$, 可适应较厚及较薄外延层的需要;
- 6) 外延层的组分和厚度可精确控制, 且重复性较好;
- 7) 可方便地利用非平面衬底外延来生长不同结构或不同组分的器件。

液相外延不足之处:

- (1) 当欲生长晶体的晶格常数与衬底的晶格常数偏离1%以上时, 外延生长就很困难 (气相外延允许失配超过10%)。
- (2) 液相外延层沿生长方向的组分与掺杂浓度不很均匀。
- (3) 层厚小于0.06 μm 时, 生长难以控制, 故不能用于超薄单晶的生长。
- (4) 外延层表面形貌较差。



液相外延的工艺

液相外延生长过程中的三个基本生长技术：

- (1) 使用倾动式炉
- (2) 使用浸透技术
- (3) 使用滑动系统

(1) 使用倾动式炉

- ◆ 通过倾斜含有溶液的盘，使含有待镀材料的饱和或近饱和溶液（在一特定温度下）与某一温度下的基片相接触。
- ◆ 冷却时，生长材料从溶液中析出并在基片表面成膜。
- ◆ 将倾斜盘回复到原来的位置，溶液离开基片，粘到基片表面的残余物通过采用适当的溶解液被除去或被溶解。

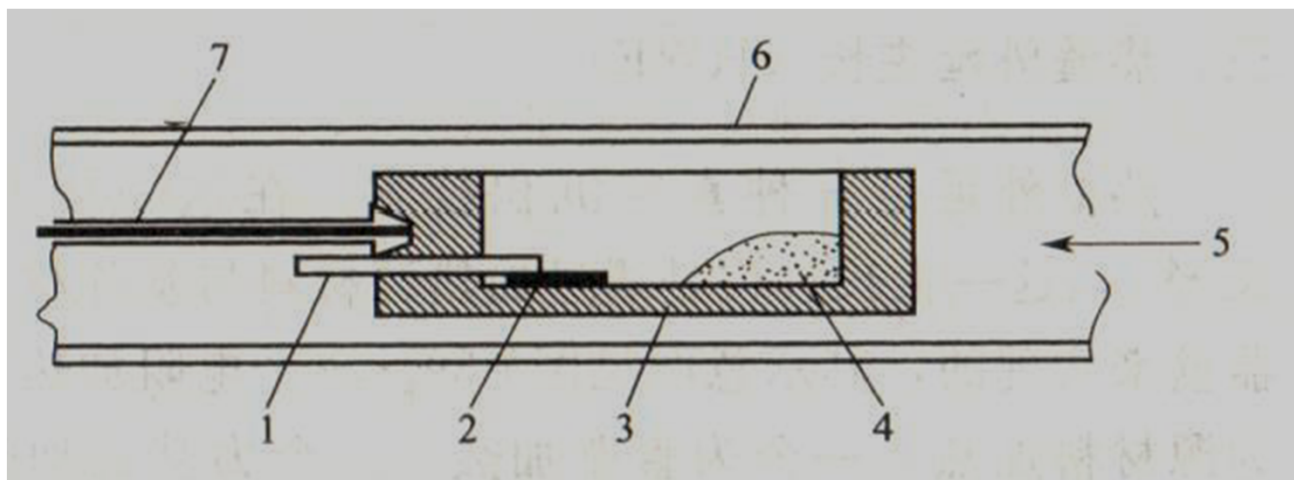


图 3-36 液相外延生长 GaAs 的倾动式系统示意图

1—夹具；2—基片；3—石墨盘；4—溶液；

5— H_2 ；6—石英管；7—热电偶

(2) 使用浸透技术

在一垂直生长系统中，基片被浸入到某一温度下的溶液中，在适当温度下，从溶液中提拉基片，即基片的垂直运动控制基片与溶液的接触。

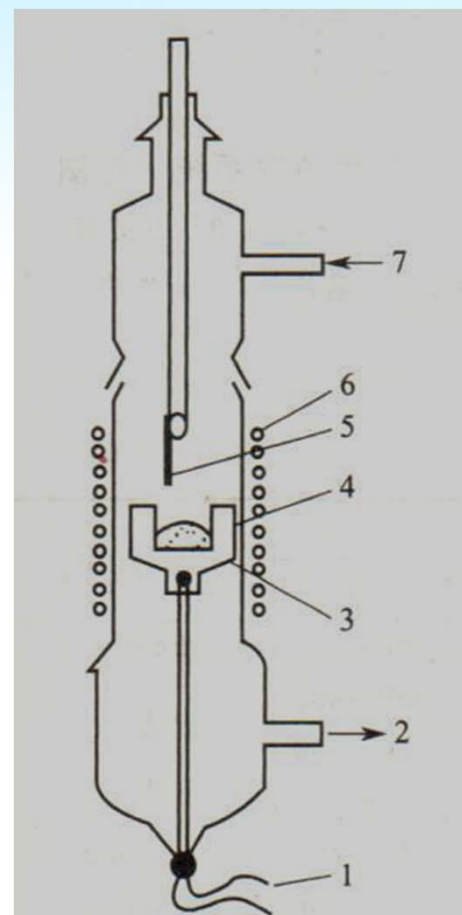


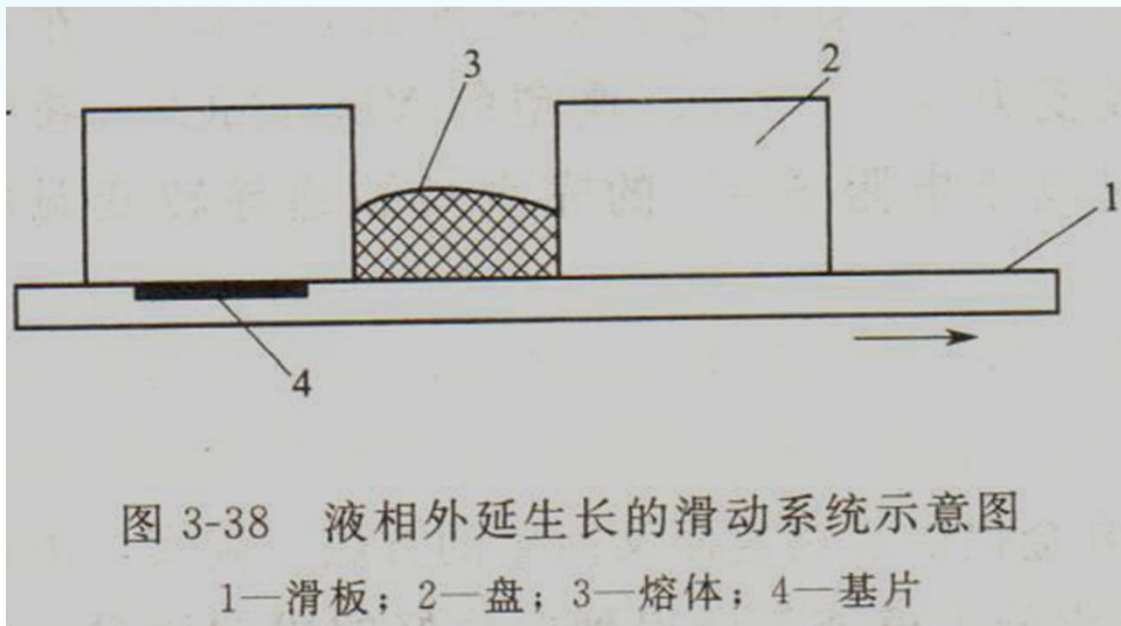
图 3-37 液相外延垂直生长浸透系统示意图

1—热电偶；2—出气口；3—坩埚；4—熔液体；5—基片；
6—炉；7—气体入口

(3) 使用滑动系统

在简单的滑动系统中，熔体被包围在由石墨盘构成、且可滑动的热源里。基片放置在热源外部靠后的区域。

一旦确立了生长条件，滑板即可移动，将基片放置在熔体下面。



多熔体源技术：由石墨盘提供的熔体源有多个，石墨滑板可移动并顺序地将基片与不同的熔体源接触，而整个系统放置在石英炉管中，通过选择适当的溶液、掺杂物和温度程序，可以将电学、光学以及厚度可控的不同类型膜顺序的沉积在基片表面上。



思考题

- 1、外延生长的定义与种类。
- 2、MBE的原理及设备结构。
- 3、液相外延生长原理及常用的生长工艺。