

国外半导体技术

(第三辑)

砷化镓晶体生长技术专辑

《国外半导体技术》编译组

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 4.25 字数: 102,000

1972年4月出版

代号: 1634054 定价: 0.40元

(只限国内发行)

目 录

1. 砷化镓的发展历史.....	(1)
2. 砷化镓的导电现象.....	(3)
3. 砷化镓器件的现状.....	(8)
4. 高纯度镓.....	(11)
5. 高纯度砷.....	(15)
6. 砷化镓晶体生长法 (I)	(21)
7. 砷化镓晶体生长法 (II)	(30)
8. 砷化镓晶体生长热力学.....	(38)
9. 砷化镓外延生长层的电特性.....	(48)
10. 砷化镓数据表.....	(56)

1. 砷化镓的发展历史

在自然界中, 没有天然的 III-V 族化合物半导体。1926 年, Goldschmidt 用人工方法制备了 GaAs 半导体晶体 (它属于闪锌矿型晶体), 它的晶格常数 $a=5.646$ 埃, 最近原子间距为 2.44 埃, 它与半导体锗的最近原子间距相一致, 这就意味着它们之间有同样的电子配置。1952 年, Welker 进行了 III-V 族化合物的晶体生长, 并测得其半导体特性, 从而表明 III-V 族化合物与锗、硅同样是半导体。他也曾建议将 III-V 族化合物半导体替代锗来制作电子器件; 之后, GaAs 等 III-V 族化合物半导体得到了一定的发展。从那时起至今的这 20 年的发展历史可大致分为两个阶段: 从 1952~1960 年初为第一阶段; 1960 年初到目前为第二阶段。

在第一阶段, III-V 族化合物晶体的生长主要采用改进的切克劳斯基法、水平布里吉曼法和浮区法等。这一时期, 晶体生长的重大问题是“纯度”问题, 当时载流子浓度 $\geq 5 \times 10^{17}/\text{厘米}^3$, 电子迁移率 $\leq 3,000$ 厘米²/伏-秒。到 1960 年采用浮区法提纯, 其结果见附表。1954 年, Wolfe 等从富 Ga 的 GaAs 熔液中获得极小的 GaAs 晶体, 这就是目前高纯度晶体生长法——外延生长法的萌芽, 亦即目前液相外延法的基础。1959 年, Antell 等提出的封管法气相生长 GaAs, 这是目前开管法气相生长 GaAs 的基础。在物理性能方面, Ehrenreich 等通过光透射、紫外反射等光学测定, 以及霍尔系数与压力的关系、磁阻、热电动势等的测定实验, 计算了 GaAs 的能带结构。Hilsum 认为 GaAs 中原子间的键为离子键, 电子散射机理可以考虑

为极性型晶格散射。此外, 还研究了杂质 (例如 Si、Zn、Te、Se、S 等) 在 GaAs 中的类型, 发现 Zn 具有异常扩散现象, Se、S 的扩散服从斐克法则, Cu 的扩散系数非常大等等。之后, 根据 GaAs 的禁带宽度和电子迁移率比 Ge、Si 大的特点, 研制了工作频率与工作温度比 Ge、Si 器件更高的 GaAs 晶体管和二极管, 但还不能替代 Ge、Si 器件。例如, 曾认为 GaAs 是隧道二极管的良好材料, 可是以后知道它的电压-电流特性与时间有很大关系, 并且寿命较短。所以在这一阶段认为 GaAs 的实用价值不大。

到了六十年代初, 由于 GaAs 激光器和耿效应振荡器件的出现, 使 GaAs 的研究向 Ge、Si 所不可能实现的领域转化, 于是就进入第二阶段。

1962 年, Dumke 提出, GaAs 可产生激光器振荡, 其电子-光子转换效率大于 80%, 能带结构为直接跃迁型; 同年 9 月, Hall 使 GaAs 激光器振荡成功。1963 年, Nelson 用液相外延技术制作了激光二极管。1970 年林等提出了用多层外延生长法制作激光二极管。

1961 年 Ridley 等以及 1962 年 Hilsum 等提出可以利用 GaAs 中电子从最低能量导带向次能带的散射来产生振荡, 1963 年耿氏实验成功后, 就把具有这种性能的器件称为耿效应器件, 这是目前 GaAs 半导体应用中最重要器件之一。

由于这些新器件的出现, 要求研究和采用许多新的技术。作为高纯度晶体生长技术, 主要有液相生长法, 以及以后的开管气相生

长法。近年来还出现两种新技术,一种是使 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 与 AsH_3 在高温下进行分解反应,外延生长 GaAs,这种生长过程极易控制,是大量生产的方向;另一种是分子束外延生长。下列附表所示为 1960~1970 年 GaAs 纯度发展的情况。

附 表

年份	电子迁移率(77°K) (厘米 ² /伏-秒)	$N_D + N_A$ (厘米 ⁻³)	晶体生长法
1960	9,000 (90°K)	$\sim 10^{17}$	悬浮区熔法
1963	30,000	7×10^{15}	水平布里吉曼法
1965	40,000	5×10^{15}	气相外延
1966	101,000	8.8×10^{14}	气相外延
1967	106,000	1.1×10^{15}	气相外延
	95,000	7×10^{14}	液相外延
1968	106,000	6×10^{14}	液相外延
	143,000	4.6×10^{14}	气相外延
1969	175,000	1×10^{14}	液相外延
	210,000	6.9×10^{13}	气相外延

在这一阶段除出现上述两种新器件外,还设想过用 GaAs 代替 Ge、Si 器件,虽然从成本和可靠性方面来看, GaAs 还不可能完全代替 Si,但在实验室中和性能上可超过 Si,例如研制了肖脱基势垒栅场效应晶体管,还研究了肖脱基混频二极管、变容二极管和碰撞雪崩渡越时间二极管等;此外还进行了 GaAs 微波集成的研究,这些器件在高频区域可显示出它的优点,可与硅器件相媲美。

国外把从现在开始的 GaAs 发展称之为第三阶段,即是工业上大规模生产 GaAs 器件的时代。认为在 GaAs 材料方面尚需作如下的努力:

(1) 发展大型衬底晶体和外延片。

(2) 发展大量生产的装置(特别是液相外延)和生长方法(例如热分解法)。解决液相

外延法的膜厚度均匀性的问题,设法提高气相外延法的纯度,攻克载流子浓度 10^{14} /厘米³ 的障碍,这些问题虽在实验室已得到解决,但要大量生产优良晶体且重现性良好,还有待于今后的努力。

(3) 为了提高外延片的合格率,必须进行晶体生长的物理化学研究,用以阐明并控制影响纯度和完整性的各种因素。

(4) 应用新的实验方法,阐明衬底与外延片、外延片与器件的境界问题。GaAs 材料与其器件关系极为密切,因此,器件的问题在一定程度上也即材料的问题。

(5) 根据晶体生长的基本技术,发展器件所希望的实用生长技术,如液体密封拉晶法和大型单晶锭的制造法(三温区舟生长法等)。还希望生产成本低而质量好的晶体,尽快从目前的闭管系统中摆脱出来,发展新的开管系统的大量生产方法。

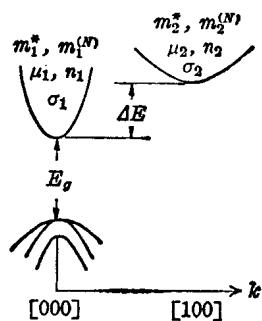
(编译)

主要参考资料

- [1] 青木昌治等,《電気学会雑誌》,1969,Vol. 89, No. 974, p. 2037.
- [2] V. K. Jain 等,《Solid-State Electronics》,1970, Vol. 13, No. 8, p. 1145.
- [3] 鈴木隆等,《電子材料》,1970, Vol. 9, No. 13, p. 133.
- [4] 朝鍋静生等,《エレクトロニクス》,1971, Vol. 16, No. 1, p. 82.
- [5] 藤林肇次等,《エレクトロニクス》,1971, Vol. 16, No. 6, p. 674.
- [6] 米津宏雄,《エレクトロニクス》,1971, Vol. 16, No. 6, p. 688.
- [7] 鈴木隆等,《電子展望》,1971, Vol. 8, No. 3, p. 78.
- [8] 倉田一宏等,《エレクトロニクス》,1971, Vol. 46, No. 5, p. 571.

2. 砷化镓的导电现象

GaAs 是闪锌矿型晶体结构的 III_b-V_b 族化合物半导体。As 原子比 Ga 原子负电性大, 所以 Ga 原子的一部分外层电子转移到 As 原子中, 也就是说, 在结合中具有离子性, 故称为离子性半导体或极性半导体。GaAs 导电现象的特征之一就是由于这种离子性, 即加上电场就使之极化, 因此显示出与 Ge、Si 等所谓元素(无极性)半导体导电现象不同的性能。第二个特征是电子迁移率比 Ge、Si 大, 空穴迁移率比 Ge、Si 小。第三个特征是它的能带结构(图 1)^[1]。在 GaAs 中, 导带的最低值和价带的最高值在动量空间处于相同位置, 即 $K=0$ (直接跃迁型), 在室温下禁带宽度约为 1.427 电子伏。利用载流子复合的器件, 例如注入型电发光元件和半导体激光器件, 这种能带结构不仅很重要, 而且在温度比 Si 还高时也不出现本征传导。尤其是, 在 $\langle 100 \rangle$ 方向的导带的第二极小带下端与 $[000]$ 带下端的能量差 ΔE 等于 0.36 电子伏, 而



m_1^*, m_2^* : 电子在 $[000]$ 和 $[100]$ 导带的传导率有效质量; $m_1^{(N)}, m_2^{(N)}$: 电子在 $[000]$ 和 $[100]$ 导带的状态密度有效质量; μ_i : 在各导带的电子迁移率; n_i : 在各导带的电子浓度; σ_i : 在各导带的传导率

图 1 GaAs 的能带结构

且两带的电子迁移率相差几十倍。在 N 型 GaAs 中, 电子通常分布在 $[000]$ 带上, 加以 3 千伏/厘米的电场, 这些电子的一部分就向 $\langle 100 \rangle$ 带跃迁。结果电阻增加, 产生负阻, 这就是耿效应^[2]。温度上升或静水压力也能使电子向 $\langle 100 \rangle$ 带跃迁。

以上是从导电的角度来看 GaAs 与 Ge、Si 在本质上的不同, 另一方面, 因为 GaAs 晶体的提纯比 Ge、Si 等困难得多, 且在实际晶体中往往残留杂质和不均匀, 也使电特性受到种种影响。

电子的散射机理

半导体中电子的散射机理, 通常可分为: 晶格振动的散射及杂质和空间电荷的散射。晶格振动散射又分为声频声子散射和光频声子散射, 前者有形变势散射(以下简称 DPS)和压电势散射(简称 PPS); 后者有极性光学型散射(简称 POS)和非极性光学型散射(简称 NPS)。在 Ge 和 Si 中, DPS 起主要作用; 但因为 GaAs 为离子晶体其极性相互作用大, 又由于电子的有效质量小, 所以 POS 最重要。在闪锌矿型晶体结构中, 因为缺少反对称的中心, 所以 PPS 有些作用^[1]。并且在 Ge 中也有 NPS 的作用^[3], 但在具有 S-对称性的带(象 GaAs 的 $[000]$ 带)中, NPS 就可以忽视。这几点与 Ge、Si 完全不同。另一方面, 低温时晶格振动的影响相对减小, 所以杂质的散射一般变得重要起来。但是, 如下所述, 载流子的散射机理除与温度有关外, 也依赖于载流子的能量等, 所以在特殊的条件下, 也有因晶格振动的散射起作用的。下面将概

述在 GaAs 晶体中起重要作用的几种散射机理。

1. 极性光学型晶格振动的散射 (POS)

由光学型晶格振动产生的极化电荷与载流子的相互作用而产生的散射, 对于 GaAs 的电子, 在略高于 100°K 的温度区域最起作用。由这种散射所决定的迁移率 μ_{PO} , 根据 Howarth、Sondheimer 等^[4]的分析, 可以写成下式:

$$\mu_{PO} = \frac{2^{5/2}}{3} \frac{\hbar^{3/2}}{\pi^{1/2} e m^{*3/2} \omega_l^{1/2}} \left(\frac{K_0 K_\infty}{K_0 - K_\infty} \right) \times (e^{\theta/T} - 1) G^{(1)}(\xi, \theta/T) \quad (1)$$

式中, m^* 是载流子的有效质量, K_0 和 K_∞ 分别是静电场和高频电场中的介电常数, ω_l 是 Γ 点的光学型纵波成分的角频率, $\theta \equiv \hbar \omega_l / k$ 是德拜温度。

另外, 晶格振动的横波与载流子无相互作用。若电子浓度增加, 则电子与晶格的相互作用因这些电荷而在某种程度上被屏蔽。式 (1) 最后的函数 $G^{(1)}(\xi, \theta/T)$ 是在考虑到屏蔽的情况下而由 Ehrenreich^[5]所推导的函数。此值在高温时为 1, 随着温度的下降, 一度取极小值, 然后再增加。并且, 等离子体频率越大, 取的值亦越大, 所以在屏蔽效应起作用的情况下, 倘若电子浓度增加, 迁移率亦增加。

2. 形变势散射 (DPS)

对于 Ge、Si, 由于声频型晶格振动的载流子散射, 是最重要的散射机理, 但在 N 型 GaAs 中, 与 POS 相比则并不那么重要。可是, 在 $T < \theta$ 且离化杂质散射 (IIS) 等的影响小时, 在一定程度上支配着迁移率。由于这种形变势的迁移率 μ_D , 可以表示为^[6]:

$$\mu_D = \frac{2^{3/2} \pi^{1/2} e \hbar^4 u^2 \rho}{3 (kT)^{3/2} m^{*5/2} E_D^2} \quad (2)$$

式中, u 、 ρ 和 E_D 分别表示晶体中的音速、密度和形变势。由式 (1)、(2) 可知, μ_{PO} 正比于 $m^{*-1.5}$, μ_D 正比于 $m^{*-2.5}$, 所以对于 m^* 大的 [100] 带电子, 二者的迁移率相同。而且 P 型

GaAs 在接近室温时, DPS 也有些作用^[7]。

3. 压电势散射 (PPS)

象 GaAs 这样的闪锌矿型晶体, 由于声频型晶格振动, 除了产生形变势外, 还产生压电势, 这也成为载流子散射的原因。这种 PPS 的迁移率 μ_{PP} 可表示为^[8]:

$$\mu_{PP} = \frac{3\sqrt{2} \hbar^2 K^2}{16\pi m^{*3/2} e} \frac{1}{e_{14}^2} \frac{1}{(KT)^{1/2}} \times \left\{ \frac{16}{13(C_{11} + C_{12} + 4C_{44} + 16\pi e_{14}^2/K)} + \frac{6}{13(C_{44} + 4\pi e_{14}^2/K)} \right\}^{-1} \quad (3)$$

式中, K 是介电常数, e_{14} 是压电常数, C_{ij} 是晶体的弹性常数。已知, 对于 N 型 GaAs, 这种散射的影响是在低温热电子的情况下产生的。

4. 离化杂质散射 (IIS) 及其它

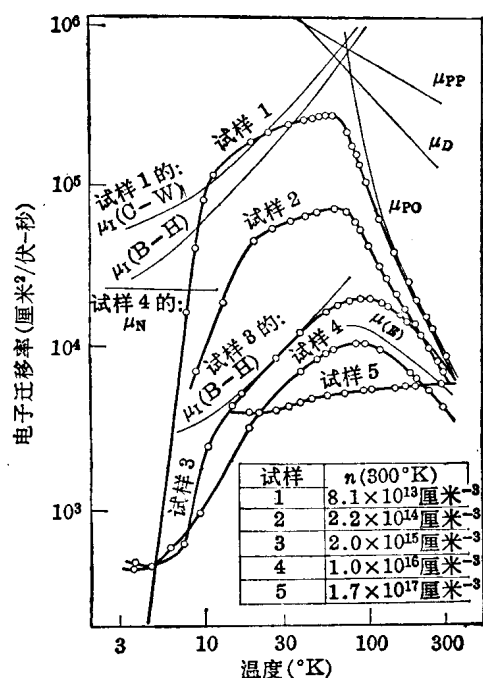
载流子由于晶体中的离化杂质而受到卢瑟福型散射。这种离化杂质散射的迁移率 μ_I 由 Conwell 和 Weisskopf 等^[9]给出, 之后, Brooks 和 Herring^[10]用量子力学进行了更严密的推导, 并将 μ_I 写成:

$$\mu_I = \frac{2^{7/2}}{\pi^{3/2}} \frac{K (kT)^{3/2}}{m^{*1/2} e^3 N_I} \frac{1}{\ln(1+b) - b/(1+b)} \quad b = \frac{6}{\pi} \frac{K m^* (kT)^2}{n \hbar^2 e^2} \quad (4)$$

式中, n 和 N_I 分别是传导电子和完全离化杂质的浓度, 并有 $N_I = n + 2N_A$ (N_A 是受主浓度) 的关系。如果 $n = N_I$, 则式 (4) 与 Conwell-Weisskopf 的方程大致相同, 但在离化杂质散射起作用的低温下, 高浓度时为 Brooks 和 Herring 的方程, 低浓度时为 Conwell 和 Weisskopf 的方程, 但其值稍偏大些。卢瑟福型散射很大程度上依赖于电子的速度, 所以电子-电子散射影响这种机理, 但关于杂质的状态还不明确, 所以定量计算这种效应的意义不大。

在低温情况下, 大部分杂质变为中性, 这种中性杂质也成为散射的原因。按照某种推导^[11, 12], 这种情况的迁移率 μ_N 与杂质浓度

成反比,而与温度无关。图2为其中一例,但一般认为在N型GaAs中是不起什么作用的。对于迁移率低的试样,因杂质分布不均匀而产生空间电荷,也可能引起散射^[13],但因空间电荷和散射截面积不易估计,所以从略。



○: 设霍尔散射因子 $\gamma=1$, 从霍尔迁移率求得的实测值。试样1、2用气相生长法, 试样3~5用熔体法; μ_{PO} : 从式(1)求得的极性光学型晶格振动散射的迁移率; μ_D : 从式(2)求得的形变势散射的迁移率; μ_{PP} : 从式(3)求得的压电势散射的迁移率; 试样1的 $\mu_I(C-W)$: 试样1的离化杂质散射的迁移率^[9]; 试样1的 $\mu_I(B-H)$: 试样1用式(4)^[10]求得的离化杂质散射的迁移率; μ_N : 试样4求得的中性杂质散射的迁移率; μ_E : 同时考虑极性光学型晶格振动散射和离化杂质散射的 Ehrenreich 的理论曲线^[1] ($N_I=2.2 \times 10^{16} \text{厘米}^{-3}$)

图2 N型GaAs的电子迁移率与温度的关系

GaAs 的载流子迁移率

1. N 型 GaAs

用表1列出的常数, 求上述各种散射的电子迁移率与温度的关系(如图2中的细曲线); 实线为试样的霍尔迁移率的实测值的几个例子^[14, 15]。其中, 杂质浓度和补偿最少的试样(试样1), 在温度高于100°K时,

表1 GaAs 的物理性质^[22]

晶格常数(埃)	25°C	5.6531
禁带宽度(电子伏)	25°C	1.427
有效质量(m^*/m_0)		
电子	{[000]带	0.068~0.072
	{<100>带	0.51*, 1.2**
空穴	{价带1	0.50(1.0)
	{价带2	0.12(0.10)
	{价带3	0.20(0.21)
载流子迁移率(厘米²/伏·秒) 25°C		
电子	{[000]带	10,400(~9,000)***
	{<100>带	190(~155)***
空穴		440(~350)***
介电常数		
K_{∞}		10.5(11.6) ^[1]
K_0		12.9(13.5) ^[1]
德拜温度 (°K)		418 ^[1]
有效电荷 (e_c^*/e)		0.18 ^[1]

m_0 : 自由电子的质量

e_c^* : Callen 的有效电荷

*: 传导率有效质量

** : 状态密度有效质量

***: () 内为迁移率的实测值

迁移率几乎与 μ_{PO} 一致。并且, 在室温下杂质少的N型GaAs的自由电子, 在红外区域的吸收系数对波长有2.5平方的关系^[16]。这些事实表明, 纯度高的晶体在接近室温时是由POS决定的。另外, 也可预料^[15], 上述屏蔽效应出现在电子浓度大于 $10^{18}/\text{厘米}^3$ 时。图2中某些杂质浓度高的试样的迁移率反而增大, 这是否是由于该效应所引起, 目前还不清楚。

其次, DPS 和 PPS 在整个温度区域内不起什么作用。可是, 在 $\leq 100^{\circ}\text{K}$ 时, 实测值在 μ_{PO} 以下, 并且杂质浓度越高, 就越不一致。在低温时是由 IIS 所决定, 但一般认为其影响从接近室温时已开始产生。

同时存在两种以上散射时, 要想正确求出迁移率并不容易, 但可简单表示如下:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{PO}} + \frac{1}{\mu_I} + \dots \quad (5)$$

除试样5以外, 在室温与几十度绝对温度(°K)

之间大多可以这样考虑。一般认为,在此温度以下则基本上由 IIS 所决定。一部分试样 1 的实测值都超过 $\mu_I(B-H)$ 和 $\mu_I(C-W)$, 这是否是由于用在计算中的常数值不正确所造成的还不清楚(例如: m^* 载流子浓度有关, K 与温度有关)。

试样 1~4 在低于且接近 $10^\circ K$ 时, 迁移率急剧地减少, 接近于某一定值。在接近迁移率急剧减少的温度附近, 电阻率开始饱和, 且在霍尔系数中出现高峰^[14, 15], 所以一般认为, 这现象起因于在 Ge 等中也能观测到的杂质(或杂质带)传导。另外, N 型 GaAs 的简并浓度, 估计约为 3.8×10^{17} 厘米⁻³ ($300^\circ K$)、 5.0×10^{16} 厘米⁻³ ($77^\circ K$), 所以试样 5 可认为是简并的。

载流子迁移率除依赖于温度外, 还依赖于能量。能量却随散射机理而不同^[17], 由于加热载流子而使其散射机理分离。可是, 在 N 型 GaAs 中, 一部分热电子向 $\langle 100 \rangle$ 带跃迁, 因此迁移率除了变为两带的复合迁移率外, 也引起带间散射, 即谷间散射等, 所以这种传导极为复杂。因而, 为此目的的实验, 最好是在低温而且用低电子浓度的试样进行。这样, 由迁移率的能量依赖性可知, 在 $78^\circ K$ 时, 除 POS 外, DPS 是重要的^[18], 在 $4.2^\circ K$ 时, DPS^[15] 和 PPS^[15, 19] 是重要的。

2. P 型 GaAs

对于空穴的散射机理, 没有象电子那样进行过研究, 但认为晶格散射中 POS 和 NPS 占优势。又因为其有效质量大, 所以 DPS 也影响其迁移率^[7, 24]。另一方面, 在低温时与电子的情况相同, 几乎是 IIS 支配的^[20]。但是, 因为 GaAs 的价带三重简并, 所以随着空穴浓度的增加, 也有必要考虑其它能带的影响, 进一步的论述是困难的。

霍尔系数和电阻率

可以从高电场、高温或压力下的 N 型 GaAs 来看 GaAs 的霍尔系数和电阻率与元素

半导体显著不同之处。在低于室温下的霍尔系数和电阻率随温度变化的情况, 与 Ge 和 Si 的情况没有本质的不同, 这里只叙述在 N 型 GaAs 中特有的现象。

1. 霍尔系数与温度的关系

在室温下的 N 型 GaAs 中, 传导电子大部分分布在 $[000]$ 带, 但随着温度的上升, 电子向 $\langle 100 \rangle$ 带跃迁。这时, 复合的传导率 σ 和霍尔系数 R_H 可用图 1 的记号, 分别由下式表示:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = e(n_1\mu_1 + n_2\mu_2) \quad (6)$$

$$R_H = -(1/e)(n_1b^2 + n_2)/(n_1b + n_2)^2 \quad (7)$$

电子如果为玻耳兹曼分布, 则:

$$n_1/n_2 = \beta^{3/2} e^{4E/kT} \quad (8)$$

这里, 设 $m^{(N)}$ 是状态密度有效质量, 则 $b \equiv \mu_1/\mu_2$, $\beta \equiv (m_1^{(N)}/m_2^{(N)})^{3/2}$ 。此处, 假定总电子数 $n = n_1 + n_2$ 不因温度而改变, 并且霍尔散射因子对于任何带的电子都假定为 1。另一方面, 如果设总电子在 $[000]$ 带时的霍尔系数为 R_{H1} , 则:

$$\frac{R_H - R_{H1}}{R_{H1}} = \frac{(b-1)^2 \beta^{3/2} e^{4E/kT}}{(1 + b\beta^{3/2} e^{4E/kT})^2} \quad (9)^{[21]}$$

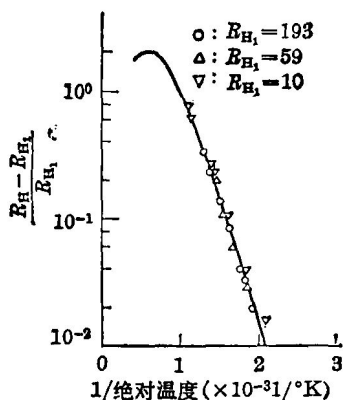
式中, 因为右边分母第二项比 1 大, 所以近似地得到下式^[21]:

$$\frac{R_H - R_{H1}}{R_{H1}} = \left(\frac{b-1}{b}\right)^2 \beta^{-3/2} e^{-4E/kT} \quad (9')$$

图 3 示出霍尔系数 R_{H1} 不同的三种试样, 在 $500 \sim 1000^\circ K$ 范围内, 实测值与式(9')吻合。因而, 用已知的 b 、 β 就可以求 ΔE 的温度系数($10^{-4} \sim 10^{-5}$)。实际上, 一到高温, 电子就从价带向导带跃迁, (n 不变的假定就不正确), 但比从 $[000]$ 带向 $\langle 100 \rangle$ 带跃迁所产生的效应大。在温度略高于 $500^\circ K$ 时, 会引起两带传导, 因此所观测的迁移率也就变为式(6)、(7)所计算的复合的 σ 和 R_H 。因而, 在高温区域讨论上述 N 型 GaAs 的散射机理就没有意义。

2. 电阻率的压力效应

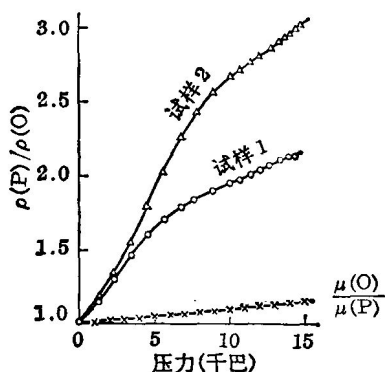
在 GaAs 中, $[000]$ 带下端及 $\langle 100 \rangle$ 带下



○, △, ▽: 对于霍尔系数 R_{H1} 分别=193、59、10 的试样的实测值, 实线是设 $\Delta E=0.38$ 电子伏、 $b=10$ 、 $\beta=0.04$ 用式(9)求得的计算值^[21]

图3 N型GaAs的霍尔系数与温度的关系

端与价带上端的能量差均随静水压力而变化, 但其压力依赖性分别为 1.2×10^{-5} 和 -8.7×10^{-8} 电子伏/大气压^[22], 所以两导带的能量差 ΔE 随压力而减少^[23]。因而, 两带的电子分布因加压而改变, 霍尔系数如前所述也随之改变。并且, 各带的迁移率也依赖于压力, 故N型GaAs的电阻率随压力而增加。图4^[24]的迁移率表示, 在由POS、IIS和空间电荷等引起的混合散射所决定的情况的压



$\mu(P)$: 试样1的迁移率和压力之间的关系(计算值); $\rho(0)$ 和 $\mu(0)$: 在压力 $P=0$ 时的电阻率和迁移率; 试样1、2的载流子浓度分别为 $n=4.3 \times 10^{15}$ 厘米⁻³, 3.8×10^{15} 厘米⁻³^[24]

图4 室温时N型GaAs电阻率与静水压力的关系

力依赖关系。由于电子跃迁(从迁移率高的[000]带向迁移率低的<100>带)所引起的电阻增大的效应, 比迁移率增加的效应还大, 所以电阻随着加压而增加^[24]。

3. 电流-电压特性(电阻的电场效应)

电场也能引起上述的向<100>带的电子跃迁, 因为N型GaAs的[000]带的电子迁移率 μ_1 达几千厘米²/伏-秒, 所以容易被电场加速而变热, 并可越过能峰 ΔE 。结果是电阻增加, 电流-电压特性在几千伏/厘米下饱和, 终于出现微分负阻(图5)^[25, 26]。

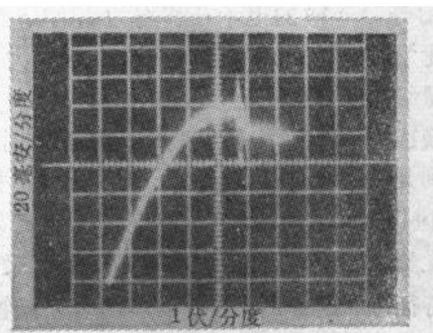


图5 N型GaAs的电流-电压特性(山下氏)

晶体内的电场由于负阻而变得不均匀^[27], 高电场区域在电极间移动, 电流振荡的现象就是耿效应振荡^[2]。以下事实可以论证这些机理: (1) 发生耿效应振荡的阈值电压随静水压力减少而减少^[28]。(2) $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶的阈值电压, 与(1)一样, 随 x 而减少^[29], 这些均起因于 ΔE 的减少。(3) 在高温时, 振荡停止, 这是因为热已引起向<100>带的电子跃迁, 所以不出现负阻。(4) 在低温也难以起振, 这是由于[000]带电子的减少。此外, 对高电场区域的直接观察^[30]以及根据许多实验, 大致上可解释耿效应的机理。

另一方面, 因考虑电子跃迁而进行电子迁移率的电场依赖性(减少)的研究^[31]。

(参考资料从略)

(译自《电气学会雜誌》1970年第90卷第2期第53~58页)

3. 砷化镓器件的现状

根据晶体的电子物理性质, 各种GaAs器件可大致分成两类。第一类器件主要是利用GaAs的载流子迁移率大这一性质, 属于这一类的有微波、毫米波非线性二极管、场效应晶体管等。GaAs的电子迁移率为 $4,000 \sim 8,000$ 厘米²/伏-秒, 比Si的电子迁移率约大一个数量级, 所以对于这些器件, 把材料晶体从Si改换成GaAs, 就能使串联电阻和渡越时间减小到几分之一, 并可得到更高的截止频率。此外, 应用GaAs器件, 工作温度范围也更宽广。

第二类器件主要是利用GaAs能带结构的特征, 属于这一类的有以耿效应二极管(微波振荡器件)为代表的、利用导带间电子跃迁所产生的本体负阻效应的微波功率器件。此外, 尚有激光二极管和发光二极管等, 它们是利用价带与导带间的电子跃迁不依靠声子媒介的直接跃迁型。

为了实现对半导体器件所期望的性能, 首先必需获得具有所希望的特性的晶体, 它应尽可能接近理想且重复性良好。

下面把GaAs器件中实用价值大的耿效应二极管、场效应晶体管、肖脱基势垒二极管作为例子, 叙述为提高器件性能而在晶体方面存在的问题, 以帮助理解晶体生长对器件的意义。

耿效应二极管

对于直接利用晶体本身特性的体效应器件, 晶体重要性特别大。在讨论耿效应二极管-体效应振荡器的晶体问题前, 先简述一下何谓体效应振荡器。

图1所示GaAs的导带在Brillouin区域中心 $K=(000)$ 有最低的能量极小, 距此

0.36电子伏上, 有效质量更大的谷存在于 $\langle 100 \rangle$ 方向上。通常, 传导电子分布在(000)谷, 但如果电场强度增加, 电子系能量提高, 则有很大比例的传导电子将分布在(100)谷。上谷的电子迁移率($\sim 10^3$ 厘米²/伏-秒)比下谷的电子迁移率($\sim 8,000$ 厘米²/伏-秒)小, 所以电子的平均迁移率 $\bar{\mu}$ 随着电场强度 E 的增加而减小, 平均漂移速度 $\bar{v} = \bar{\mu}E$ 与电场强度 E 的关系, 成图2所示的 N 字形。

把两个对置着的欧姆性电极, 连接在有上述电场控制型体负阻特性的晶体上, 并加以相当于超过阈值 E_{th} 电场的直流电压时, 器件内的电场分布就变得不稳定, 产生空间电荷。当器件晶体的载流子浓度 n 与电极间距 L 的乘积大于 10^{12} 厘米⁻²左右时, 在阴极附近产生由电子积蓄层和欠缺层构成的渡越

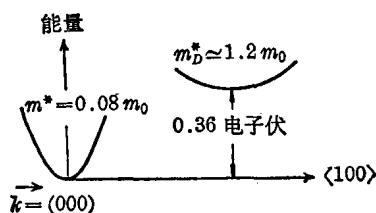


图1 GaAs的导带

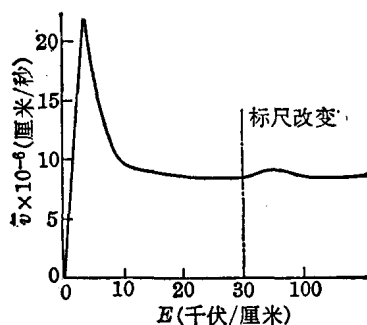


图2 GaAs的电子平均漂移速度 $\bar{v}$ 与电场强度 E 的关系

高电场层,并渡越到阳极消失。由于高电场层的周期性渡越,就产生所谓耿效应的微波电流振荡。

振荡的基本周期是用高电场层的渡越速度(约 10^7 厘米/秒)除以器件的电极间距 L 后得到的,用电极间距 10 微米的器件,可以得到 10 千兆赫的振荡。

目前,作为微波振荡器而发展的 GaAs 耿效应二极管的实际结构,大多为图 3 所示的 N^{++} - N - N^+ 三夹式。 N 工作层是用气相外延法或从 Ga 的液相外延法在 N^+ 衬底($n \sim 10^{18}$ 厘米 $^{-3}$)上制成。此层的厚度照器件的振荡频带,可以做成几微米至几十微米。载流子浓度是 10^{15} 厘米 $^{-3}$ 。起电极层作用的 N^{++} 层,用由 Sn 等的液相再生长法或气相法制成。

为了使耿效应二极管获得高效率的振荡,必须做到:(1) 工作层(N 层)的杂质浓度分布均匀;(2) 电极边界,特别在产生高电场核心的阴极边界的杂质浓度梯度要陡,而且边界面的平整性要好。在连续振荡工作的情况下,必须使工作层由于浓度高而产生的热有效地散去,以防器件的温度上升。又为了防止热击穿,工作层晶体必须具有正的电阻温度系数。

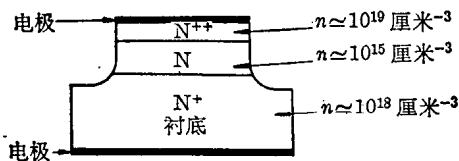


图 3 耿效应二极管结构的一例

图 3 所示的三夹式器件,在沿外延层生长方向的杂质浓度分布容易产生不均匀性。有这种不均匀分布情况时,在高电场层还没有完全消失以前,或者产生另一高电场层,或者在工作层内高电场层不渡越的区域起电阻损失作用,所以电流振荡的振幅减小,直流向微波的转化效率降低。在不均匀性相当不规则的情况下,噪音多,难以得到相干的振荡。在一部分工作层内存在高阻区域时,高电场

就集中在那区域,于是振荡效率下降,或者不产生振荡。高阻层存在于阳极侧时,这效应特别显著^[1]。计算机模拟结果表明^[1],上述杂质浓度不均匀分布的效应,即使不均匀度为 10%,也相当显著。

在实际的外延晶体生长过程中,易产生的一种不均匀性,是由于 N^+ 衬底中施主杂质的自掺杂和向外扩散,而引起 N - N^+ 边界附近的杂质浓度梯度较小。如果抑制这效应,有时反而在 N - N^+ 边界附近产生高阻层。如果未能适当控制生长过程,在生长方向掺杂就不均匀。用目前的外延技术,在与生长方向垂直的面上可以得到相当均匀的杂质浓度。

在工作层的外延生长中,除了杂质浓度要均匀外,还要求电子迁移率大(室温时大于 6,000 厘米 2 /伏·秒),不含有深能级的杂质,生长层表面的平整性良好,层的厚度按照所希望的值制作等。

电极界面的性质对于耿效应二极管的性能也是重要的。希望阴极界面能起到高电场层的中心发生源的作用。因此,要求边界的杂质浓度变化陡,并且界面的平整性良好。

图 3 所示的耿效应二极管中, N^{++} 层通常用作阴极。其理由是:与在 N^{++} - N 边界的杂质浓度分布极陡相反,在 N - N^+ 衬底边界,杂质浓度变化由于上述自掺杂等效应而相当缓慢,不能作为高电场层的发生源。

在阳极边界,高电场层因碰撞而消失,但在界面的杂质浓度变化十分陡的情况下,由于高电场层的强电场而引起雪崩破坏,器件往往被破坏^[2]。为了防止这种情况,希望在阳极边界的杂质浓度分布稍带点梯度。

要用耿效应二极管获得微波功率,必须将器件配置在谐振器中工作。这时,器件中空间电荷的运动受电路的影响而变得复杂。如果把加在器件上的高频电压的频率,提得比耿效应振荡频率高,以此来限制空间电荷的生长,则可以得到直接利用 $\bar{v}$ - E 特性的负阻振荡。这就是 LSA (限制空间电荷积累)

振荡^[3]。但要得到 LSA 振荡, 器件的工作层必须高度均匀。要想得到具有 LSA 振荡与耿效应振荡两者的混合模式振荡^[4], 即使用现在的晶体生长技术也有许多的困难。

有人提出利用耿效应渡越高电场层性质的数字器件的可能性^[5]。利用半绝缘 GaAs 衬底上 N-GaAs 层的平面型耿效应二极管^[6], 适合于作为那样功能器件的基本结构。这种结构, 除了外延层的三维均匀性之外, 半绝缘衬底和衬底边界的高电场特性方面, 还存在许多未知的问题。

场效应晶体管

在 GaAs 晶体管中, 双极型因少数载流子寿命短等理由, 所以实用的可能性几乎没有。能有效地利用 GaAs 特点的是单极型, 即场效应晶体管(FET)。由于截止频率与载流子迁移率成比例, 所以用 GaAs 可得到约 6 倍于 Si 的值。

以肖脱基势垒用作栅极的器件结构最有希望^[7]。现在可以获得截止频率为 3 千兆赫的场效应晶体管^[8]。把金属绝缘体半导体结构用作栅极时, 即使把表面能级密度比较小的 Si_3N_4 用作绝缘层, 也不能得到太好的结果。

肖脱基势垒栅型 GaAs 场效应晶体管的实际结构如图 4 所示, 是把肖脱基势垒栅、漏和源用欧姆性电极接在用气相外延法生长在半绝缘 GaAs 衬底上的厚度 1~2 微米的 N-GaAs 外延层(载流子浓度: 10^{15} 厘米⁻³)的表面上。

作为晶体的问题有: 因为外延层非常薄(1~2 微米), 所以它与衬底的边界的影响显著。要求在这薄层内外延层的载流子浓度一样, 但要在与衬底的边界附近实现这一要求是相当困难的。与载流子浓度分布一样, 将外延层的厚度按照设计值生长, 当然也是重要的。

在图 4 的耗尽型场效应晶体管中, 源-漏间的电流沟道靠近边界面一边, 所以接近外延层的边界面的性质特别重要。在与衬底的

边界附近, 容易产生深能级的晶格缺陷等, 然而倘若那样的能级, 则费密能级的相对位置随着门或漏电压的变化而改变, 并且离子化状态变化, 但因为来自深能级的载流子的激发时间常数大, 所以在高速响应中发生障碍。因而, 研究半绝缘衬底与 N-GaAs 外延层的边界附近的晶格缺陷和杂质状态, 对于 GaAs 的肖脱基势垒栅场效应晶体管的发展, 是完全必要的。

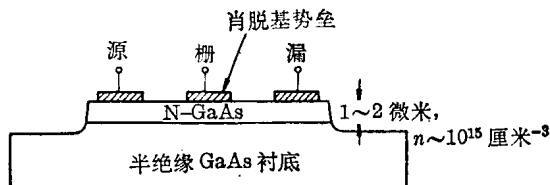


图 4 肖脱基势垒栅 GaAs 场效应晶体管的结构

肖脱基势垒二极管

肖脱基势垒二极管可以用作微波和毫米波的混频管、变容管以及高速开关器件等^[9], 它是把金属蒸发在半导体的清洁表面上作成(图 5)。在肖脱基势垒二极管中, 因为没有少数载流子的注入, 所以工作频率界限大致上由器件的电容-电阻时间常数来决定。

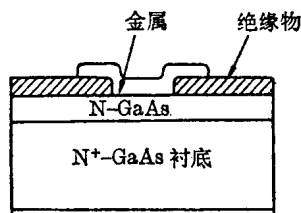


图 5 GaAs 肖脱基势垒二极管的结构

减少器件的串联电阻 R_s , 是提高器件截止频率所不可缺少的。为此, 必须正确地控制在 N^+ 衬底上外延生长的 N 层的厚度和载流子浓度, 并尽量减小 N 层的耗尽层以外部分的厚度。通常, 外延层的载流子浓度为 10^{17} 厘米⁻³, 厚度是 0.5~1 微米。在这样薄的层中, 在它与衬底的边界附近的载流子浓度梯度仍然成为问题。

(参考资料从略)

(译自《电气学会雜誌》1969 年第 89 卷
第 11 期第 32~35 页)

4. 高 纯 度 镓

1875 年 Ga 被单独分离后, 大致经过了一世纪。最近在发展 GaAs、GaP 等 III-V 族化合物半导体的同时, 也开辟了在其它半导体领域中的用途, 它作为工业材料已渐渐受到人们的注意。用于电子工业的 Ga, 在多数情况下纯度要求极高。

性 质

Ga 是一种液体范围较广, 即使在相当高的温度下蒸汽压也较低(在约 1500°C 时大致为 1 毫米汞柱)的特殊金属(表 1)。它与 Bi 一样, 凝固后的体积膨胀约 3.2%。

固体呈带青的银白色, 具有与 Pb、Sn、Zn 等相同的硬度。结晶态为斜方晶系而又具有各向异性, 热传导率和电导率的最大值与最小值之比约为 7, 是金属中最高的一种。

在 30°C 时的热传导率相当于 Cu 的 $\frac{1}{10}$ 、Al 的 $\frac{1}{7}$ 、Fe 的 $\frac{1}{2}$, 而电阻率大致相当于 Cu 的 15 倍、Al 的 10 倍、Fe 的 2.5 倍。

Ga 与 Hg 不同, 其沾润性良好。不沾润石墨和聚四氟乙烯, 但如果纯度低或存在氧化物, 则似乎变得容易沾润。

在低温下, Ga 的活性低, 但如果在室温下将 Ga 放在 Al 板上, 则那部分的 Al 就变脆, 这是由于 Ga 很快就扩散到 Al 的晶界上的缘故。

精 制 法

目前, Ga 是从制铝或制锌工业等的工艺流程中或从矿渣中作为副产品制得, 但这些副产品 Ga 的纯度低, 为了用作电子材料,

表 1 物理性质

原子序数	31
原子量	69.72
同位素	Ga ⁶⁹ 61.2% Ga ⁷¹ 38.2%
结晶形状 晶格常数(埃)	斜方晶系, 假四方晶系 a: 4.5167, b: 4.5107, c: 7.6448
密度(克/毫升)	
固体 20 °C	5.907
29.6°C	5.904
液体 29.8°C	6.095
300 °C	5.905
比容(在熔点下, 毫升/克)	
固体	0.1694
液体	0.1641
硬度(ν) 20°C	1.5~2.5
粘度(达因秒/厘米 ²)	
77 °C	0.01612
1,100°C	0.00578
表面张力(尔格/厘米 ²)	$\sigma=718-0.101(T-29.78)$
熔点 (°C)	29.78
沸点 (°C)	约 2,230
熔解热 (卡/克)	19.16
蒸发热 (卡/克)	1,014
比热 (卡/克·°C)	
0~16°C	0.0887
~130°C	0.0977
蒸汽压	$\log P(\text{大气压})=8.540$ $-\frac{1200}{T(^{\circ}\text{K})}\times 10^3-0.844\log T$
热传导率(卡/厘米·秒·度) 30°C	0.07~0.09
体膨胀率 0~29°C	5.4×10^{-4}
100 °C	12.0×10^{-5}
磁化率(10^{-6} 电磁单位/克)	
25°C	a: -0.119 b: -0.146
30~100°C	c: -0.229 本体: -0.257 +0.0031
电阻率(微欧·厘米)	
20°C	a: 17.5, b: 8.20, c: 55.8
30°C	25.8

必须精制到 99.999% 或更高的纯度。

没有特别适合于 Ga 的精制法, 按杂质的种类和数量, 可将一般所知的方法进行适当组合, 大致可分为: (1) 金属的直接精制法, (2) 制成适当的化合物后精制的方法。属于前者的有: 水银振荡法^[1]、真空蒸馏法^[2]、分

步结晶法^[3]、区熔法^[4]等, 作为后者的有: 歧化反应法^[5]、分馏法、溶剂萃取法^[6]、离子交换法^[7]等。

下面将介绍作为后者方法之一的特殊的电解法^[8], 图 1 是电解装置, 作为阳极的 Ga 放在容器的底部, 阴极从斜侧插入。电解液是 $\text{Ga}(\text{AlX}_4)$ 或 $\text{Ga}(\text{GaX}_4)$ 溶解在苯或甲苯中的 (例如 40 重量%) 溶液。由电解而析出的 Ga 滴到连接接受器的漏斗中。一只脚上附有冷却器的“II”形管是热虹吸管。如果将制备并电解络盐的方法重复两次, 则易于把纯度为 99.99% 的粗金属镓, 精制成 99.9999% 以上。

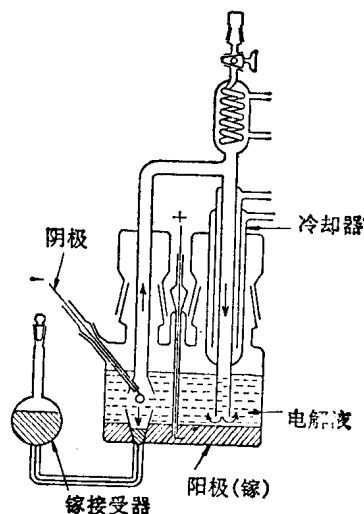


图 1 $\text{Ga}(\text{AlX}_4)$ 的电解装置

分 析 法

为了保证 99.9999% 的纯度, 仪器分析法对各种杂质元素需要 0.1ppm 或更高的灵敏度, 所以高灵敏度的分析技术是必要的。

表 2 总结了可用于微量分析的各种分析法^[9]及各种分析法的绝对检出灵敏度。

表 2 各种分析法的绝对检出灵敏度(单位: 10^{-9} 克)

元素 \ 方法	吸光度法	荧光光度法	原子吸光度法	火焰光度法	活化分析法	质谱分析法	直流弧光法	碳火花发光法
Li	3	200	0.2	0.01		0.006	8	0.2
Na	8,000		0.4	0.01	0.5	0.02	10	30
Cu	2	30	0.3	1	0.1	0.08	20	100
Mg	2	0.2	0.1	0.8	50	0.03	8	10
Ca	100	3	1	0.2	100	0.03	5	20
Zn	100	1,000	0.3	80	10	0.1	300	200
Cd	3	2,000	0.3	20	5	0.3	100	100
Al	0.5	0.5	100	4	1	0.02	30	20
Si	100	80	6,000	700	5	0.03	30	10
Sn	60	100	100	30	50	0.3	10	
Pb	6		4	0.5	1,000	0.3	10	30
Cr	7		2	0.5	100	0.05	80	20
Se	200	2	100	600	500	0.1	10,000	
Te	400		20	100	5	0.3	4,000	300
Fe	200	20	3	3	5,000	0.05	30	80

由表可知，质谱法的灵敏度最好，但因 Ga 熔点低，必须使用适当的附加冷却装置，但在技术上似乎还存在些问题。表 3~表 5 为某些分析的例子。

使用这种高灵敏度的分析法时，必须注意试样的配制工作。有关沾污的情况将在下面叙述。这里将谈一下分析试剂，在多数情况下，将各种试剂作为分析的准备操作，进行 Ga 的溶解分离等，但试剂的纯度并不影响分析结果。表 6 为配制的超高纯度试剂，用于分析，获得良好的结果。

表 3 用质谱分析法测定 Ga 中的杂质 (ppm)

杂质	试样	A	B	杂质	试样	A	B
Pb		10	<0.06	K		2	2
Sn		5	0.2	S		5	<1
In		8	<0.03	Al		2	0.3
Cu		0.05	<0.05	Mg		5	<0.1
Ca		0.5	0.5	B		5	1

表 4 用极谱法分析 Ga 的例子 (ppm)

杂质	试样	A	B	C	D	E
Cu		<0.1	<0.1	0.4	0.3	<0.1
Pb		<0.2	<0.2	<0.2	0.2	<0.2
Sn		<0.2	0.8	<0.2	2.2	0.2

表 5 用光量计的碳火花发光法
分析 Ga 的例子 (ppm)

杂质	试样	A	B	C	D
Si			0.3	0.1	<0.1
Cu		<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Ti		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Al		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mg		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ni			<0.1	<0.1	<0.1
Zn			<0.1	0.1	<0.1
Cr			<0.1	<0.1	<0.1
Na			<0.1	0.1	<0.1
Ca		<0.1	<0.1	0.6	<0.1
Pb		≈3	0.1	<0.1	0.2

分离 Ga 并浓缩杂质

表 6 精制试剂的纯度

试剂 杂质	盐 酸			硝 酸	
	市售特级 (35%) ppm	市售超特级 (约20%) ppm	超高纯度 (约30%) ppm	市售特级 (60%) ppm	超高纯度 (约40%) ppm
Pb	1	<0.2	≪0.005	1	<0.005
Fe	0.5	<0.1	≪0.005	0.5	<0.005
As	0.03	<0.01	—		—
Cu		<0.1	≪0.005	0.5~2	<0.005
Ni		<0.1	≪0.005		<0.005
K		<0.5	≪0.005		<0.005
Na		<0.5	≪0.005		<0.005

沾 污

无论 Ga 或其它高纯度物质，在处理时，都必然会产生杂质的混入，即沾污的问题。作为沾污源有：

- (1) 空气，
- (2) 容器，
- (3) 试剂，
- (4) 手等。

图 2 为沾污系统图^[10]。除了需要设置无尘室外，还应对衣服、头发、口、手等注意清洁。

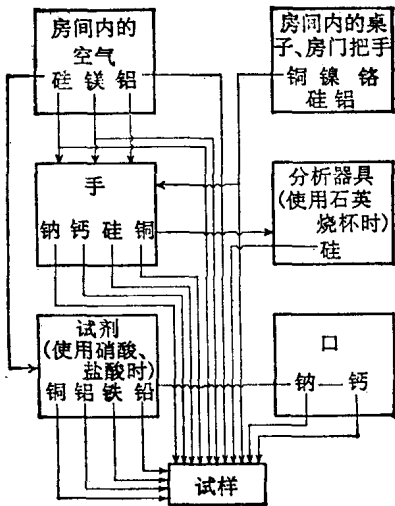


图 2 沾污系统图

毒 性

镓及其化合物自工业规模生产以来的历史尚短, 所以关于它们的毒性过去几乎没有介绍过。近年来由于 III-V 族化合物半导体等的发展, 所以处理它们的机会增多, 对于它们的毒性也有了些研究, 并作了动物试验^[11~13]。

1. 对于皮肤的毒性

曾把 Ga 、 Ga_2O_3 、 GaN 和 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 揉进鼯鼠的皮肤和眼结膜中, 发现 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 作用甚强, 引起皮炎, 并使结膜和角膜浮肿, 而其它物质的影响几乎未看到。

2. 吸入的毒性

把 GaCl_3 ($\text{pH}=2.2$)、 GaN 和 Ga_2O_3 对白鼠和鼯鼠进行实验, 发现 GaN 的毒性

稍大。

3. 口入的毒性

分别把 GaCl_3 、乳酸镓和柠檬酸镓添加到鼠的食物中, 以及把 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 添加到兔的食物中, 结果发现毒性几乎没有。

4. 直接进入生物组织的毒性

把乳酸镓注射到白鼠和山羊中; 把柠檬酸镓注射到兔、狗和山羊中。发现它们开始相当兴奋, 接着变成麻痺状态, 甚者因呼吸中枢麻痺而窒息致死。可以认为镓化合物被肾脏所代谢而放出破坏组织的镓离子, 这时肾脏受到严重的障害。并发现年轻的小动物抵抗力强。

(参考资料从略)

(译自《電気学会雑誌》1970 年第 90 卷
第 3 期第 27~30 页)

5. 高 纯 度 砷

由于半导体电子器件主要是利用固体内的电子或空穴的复杂运动, 所以其原料往往需要极高的纯度, 特别对于金属间化合物半导体 (其中主要是 GaAs 和 InAs 等砷化合物), 因为在合成后提纯困难, 所以所用原料金属的好坏在某种程度上决定了其化合物的特性, 因此, 必须提高原料金属的纯度, 同时也必须控制质量的波动。

古河矿业公司和大阪工业技术试验所进行高纯度砷的研制, 首先制得 99.999% 的产品, 其后建立了独自的提纯法, 制造 99.9999% 的产品, 最近, 又进一步达到 99.99999% (7 个 9) 的纯度。

高纯度砷的制法

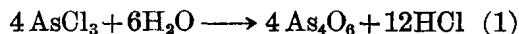
As 是以硫砷铜矿 (Cu_3AsS_4)、硫砷铁矿 (FeAsS)、鸡冠石 (As_2S_2)、雌黄 (As_2S_3)、砷石 (As_4O_6) 等形式天然存在; 在炼铜中有时矿石内含有 Cu_3AsS_4 等, As 在冶炼过程中蒸发成烟灰, 用科特雷尔法收集该烟灰并进行焙烧, 就会变成 95% 左右 As_4O_6 的粗制亚砷酸, 然后进一步升华提纯, 就可得到约 99% As_4O_6 的精制亚砷酸。高纯度砷一般就是用这种精制的亚砷酸作为原料制得的。

普通的亚砷酸 (As_4O_6) 中含有 Cu、Fe、Pb、S、Se、 SiO_2 等, 所以在制造高纯度砷时需要分离这些杂质。提纯的方法大致可分为二类: (a) 先提纯 As 的化合物, 然后再进行还原或热分解, (b) 还原成砷后提纯。前者主要采用化学方法, 后者主要采用物理方法。

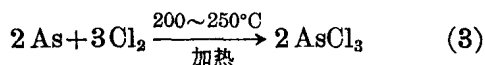
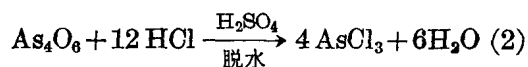
1. 砷化合物的提纯

(1) 亚砷酸的提纯 亚砷酸是 As 化

合物中最普通的形式。由于亚砷酸汽化温度低, 为 $300\sim 450^\circ\text{C}$, 所以用分步升华提纯法能够与不挥发性杂质分离。这方法一般用于粗制亚砷酸的提纯, 但不能充分分离 Se、Te 等挥发性杂质。因此, 高纯度亚砷酸的提纯是用三氯化砷的加水分解。如果 100 毫升三氯化砷加 1,000 毫升水, 则由于加水分解而产生的游离 HCl 浓度约为 $3.2N$, 由于亚砷酸 (As_4O_6) 的溶解度最小, 所以收率良好, 能够得到高纯度亚砷酸:



(2) 三氯化砷的提纯 将亚砷酸溶解于盐酸中, 并用硫酸脱水后蒸馏, 或者将砷加热到 $200\sim 250^\circ\text{C}$, 并通入氯气, 则生成三氯化砷:

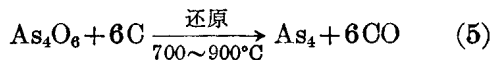
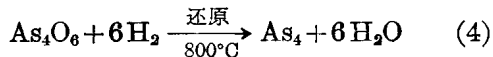


三氯化砷是沸点为 130.2°C 的液体, 用蒸馏法可以较简单地提纯到高纯度, 并且用水分解或氢还原可以制造亚砷酸或砷, 所以被用作制造高纯度砷的中间体。关于三氯化砷的提纯, 进行过许多研究。如: (a) 在三氯化砷中边通氯边蒸馏, 将 S 以 S_2Cl_2 的形式除去^[1]; (b) 在三氯化砷中加硫酸胂, 抑止 Se 的馏出, 然后蒸馏, 再将其加水分解制得高纯度亚砷酸^[2]; (c) 在三氯化砷盐酸溶液蒸馏时, 进行了加活性炭、活性粘土、活性氧化铝等的吸附蒸馏试验, 得出了活性炭对去除 Se、Fe、Sb 等有显著效果的结论^[3]; (d) 将砷氯化后蒸馏, 馏出液用浓盐酸和四氯

化碳洗净后加水分解，再用放射性同位素示踪^[4]；(e)古河矿业公司对去除三氯化砷中的S、Se等也有一套独自の提纯法。

2. 砷的制取

(1) 亚砷酸的氢还原和碳还原 用 H_2 或 C 容易把亚砷酸还原成砷：



这种情况， H_2 容易用 Pd 扩散法等提纯，但 C 的提纯较麻烦，如果提纯不好则杂质要混入产品，但是，碳还原法适于大量生

产。普通纯度的砷可用这方法制造。图 1 是大阪工业试验所的工艺，为亚砷酸氢还原法的一个例子。

表 1 砷的物理性质

原子序数	33
原子量	74.9216
熔 点 35.5 大气压 ($^\circ C$)	817
沸 点 (升华点) ($^\circ C$)	615
密 度 (20 $^\circ C$) (克/毫升)	5.727
熔解潜热 (卡/克)	88.5
升华潜热 (卡/克)	102
比 热 (20 $^\circ C$) (卡/克·度)	0.082
线膨胀率 (20 $^\circ C$) ($^\circ C$)	4.7×10^{-6}
电阻率 (微欧姆-厘米)	33.3
中子吸收截面 靶 (恩)/原子	4.3
介电常数 (20 $^\circ C$, 60 Hg)	10.23
磁化率 (逆磁性, 20 $^\circ C$) 电磁单位	-5.5×10^6

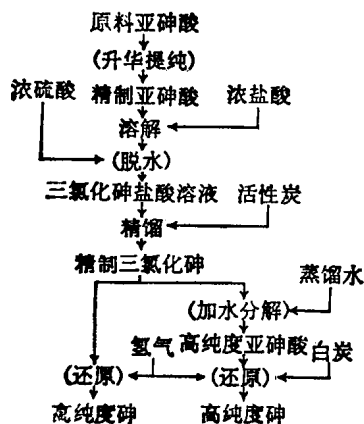
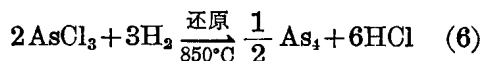


图 1 高纯度砷的制法(大阪工业试验所方法)

(2) 三氯化砷的氢还原 三氯化砷是液体，用下滴方法定量地与 H_2 混合，并加热到 $850 \sim 900^\circ C$ ，则容易还原成砷：



这种方法适于制造高纯度砷，但三氯化砷刺激性强，对于有机物质容易浸透，所以如果与手接触就有危险，图 2 是德克萨斯仪器公司的工艺流程，为这种方法的一例。

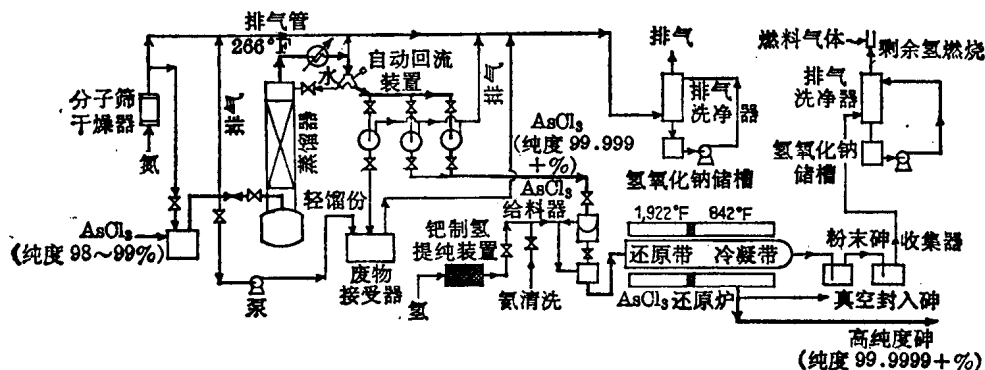
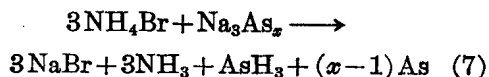


图 2 德克萨斯仪器公司的工艺流程图

(3) 砷化氢 (AsH_3) 的热分解法 砷化氢在 $280^\circ C$ 以上分解，生成砷和氢气。砷化氢本身是气体，通过液化蒸馏和吸收剂提纯，则可得极高纯度。制造砷化氢的方法有：使含 As 溶液与发生器 H_2 作用的方法，和

首先合成砷化钠使它与溴化铵作用的方法等^[6]。后者的反应是：



这种方法，由于重金属的分离较容易，通

过热分解能简单地生成砷,而使杂质进入的危险性减少,所以是一种比较理想的方法。但是,砷化氢在 As 化合物中也是毒性最强的,所以工艺的安全管理必须注意。

3. 砷的提纯

(1) 砷的升华提纯 砷在 615°C 时升华,所以可以与不挥发性的杂质分离。如图 3 所示,砷和亚砷酸的蒸汽压有相当大的差别,所以在惰性气体中将砷加热到 300°C 时,就能够除去砷的氧化膜。

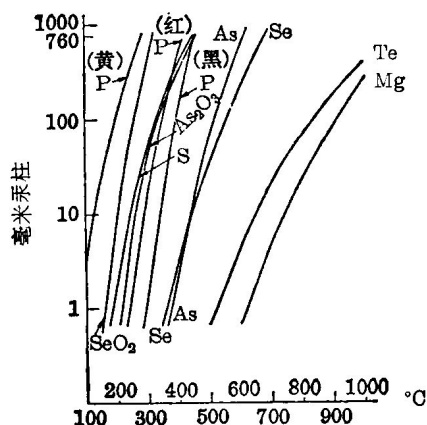


图 3 蒸汽压曲线

(2) 砷在氢气流中的升华提纯^[7,8] 使砷在氢气流中升华,再通过 900~1000°C 的温度层,将 S、Se 以 H₂S、H₂Se 的形式汽化除去。如果进行分步升华,则作为高纯度砷的后处理是适当的。

(3) As-Pb 合金法^[9] 该法也是以除去 S、Se 为目的,在高纯度铅中加入 30~35% As 制成合金,封入石英管中,在 750°C 下充分退火。经这样处理后,As 中所含的 S、Se 与 Pb 以 PbS、PbSe 的形式结合而被固定。而且,如果将石英管进入 Pb 的部位冷却到 600°C,另一端冷却到 400°C,则可以得到 S、Se 减少到 $\frac{1}{1000} \sim \frac{1}{10000}$ 的 As^[7]。但是,用这方法会混入 5 ppm 的 Pb,因此,所得的 As 有必要升华提纯。将 Pb 和 As 利用粉末冶金法制成合金,并使蒸发出的 As 通过海绵钛层除去 Pb,精制得到高纯度砷^[10]。

(4) 布里吉曼法(单晶法) 将 As 真空封入内径为 7 毫米、厚 3 毫米的石英管中,使之在 910°C、100 大气压下熔解,从下端徐徐冷却形成单晶^[11](As 在 817°C、35.5 大气压下熔解)。

在实验中^[12],S 变成硫化砷、Se 变成硒化砷,它们在 As 单晶内的熔解度非常小,主要附着于晶界上,此外,还可除去 Ni、Pb、Mn、Sb、Ge、Zn、Bi、Fe 等,但 Si、Mg 很难除去。

(5) 蒸汽区域提纯法^[13] 该法是制造气体区域以代替普通区域提纯的熔区,并使之移动。这时,是利用气体-固体的分凝以代替液体-固体的分凝来进行提纯的, Si、Fe、Al、Cu 被分凝在尖端, Pb、Bi 被分凝在末端,但 Mg、Ag 未能除去,一般认为这方法是独特的,但设备还有问题。

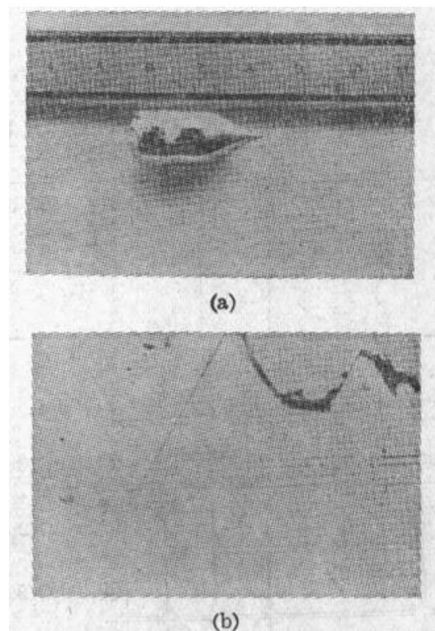


图 4 (a) 用气相生长法得到的 As 单晶
(b) (a) 试样的解理面 (0001) × 140

高纯度砷的性质

1. As 的同素异形体

除砷 (α -As) 外,As 尚有通常称谓砷镜的 β -As 和柔软黄色正方晶系 γ -As。加

热 α -As 使变成蒸汽状态, 并将它急剧冷却, 则变成 β -As, 在暗室中将 As 蒸汽溶解在二硫化碳中使之再结晶, 则变成 γ -As。 β -As 是无定形的, 其 X 射线衍射为宽阔的形状(图 5a)。但若加热到 360°C 以上, 则如图 5c 所示变成 α -As。如果 γ -As 照射到紫外线, 则回复到 α -As。用化学方法容易制取砷化物, 砷与 II 族、III 族的化合物多数为半导体。

砷不溶于水, 在盐酸中也不受侵蚀, 但在硝酸、王水、热浓硫酸中被氧化, 从亚砷酸变成砷酸而溶解。

表 2 砷的同素异性体

同素异性体	外观	结晶形状	分子	比重	性质
α	灰色金属性质	六方	As 巨大分子	5.72	使 As 蒸汽在 360°C 以上冷凝则生成 α -As。在空气中会氧化
β	灰黑色或黑色	无定形	As ₂	4.64	将 As 蒸汽急剧冷却到常温则生成 β -As。氧化速度慢。加热到 360°C 则变成 α -As
γ	黄色	正方	As ₄	2.03	有韭菜臭。将 As 蒸汽边遮光边急剧冷却, 并使之溶解在 CS ₂ 中再结晶, 则生成 γ -As

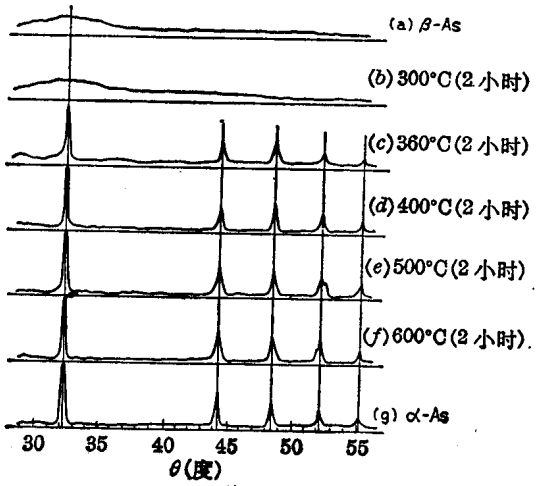


图 5 β -As 通过热处理向 α -As 的转变

2. 砷的氧化性

砷在空气中因氧化而变黑, 这种氧化局限于表面上, 不氧化到内部, 所以在真空中加热到 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$, 或在 Ar 中加热到 300°C , 可以把氧化除去。图 6 是粉碎到 200 筛目以下的砷在各种湿度条件下的氧化率, 在水中沾润过的氧化率约为湿度 0 时的 5 倍。此外, 如果用 X 射线衍射观察, 则如图 7 所示, 随着氧化率的提高在 α -As 峰之间会出现 As_4O_6 峰, 从而证实了图 6 的结果。

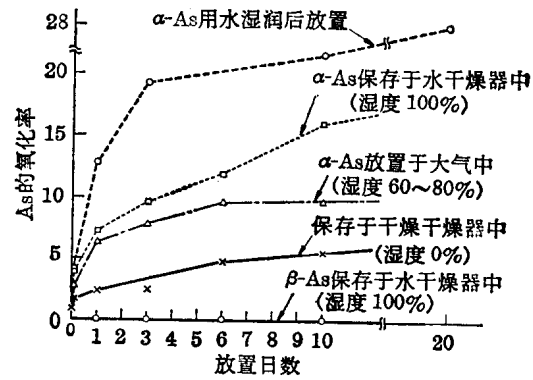


图 6 改变湿度时 As 的氧化速度

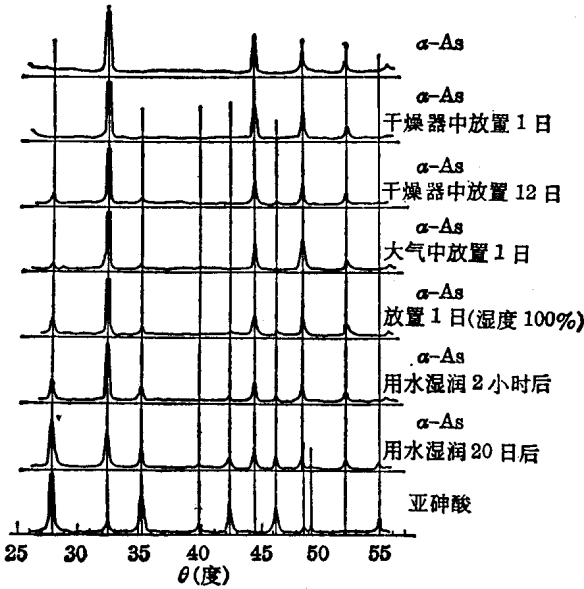


图 7 α -As 由于氧化向亚砷酸的转变 (粉末法 X 射线衍射)

3. 高纯度砷的纯度的测定

高纯度砷的光谱分析如表 3 所示, 大部分为未检测到, 光谱分析时的检出灵敏度会因各种元素而不同, 但是性能较好, 故在常规分析中不可缺少。

为了从高纯度砷单晶的剩余电阻中解决这个问题^[12], 而在高纯度砷中掺杂熔融 0.01~1,000 ppm 的 Se, 用再结晶法生成单晶。如果将其剩余电阻比 $\rho_{4.2^\circ\text{K}}/\rho_{300^\circ\text{K}}$ 与 Se 掺杂量作成双对数图表, 则如图 8 所示, 并且若将纯的砷单晶的 $\rho_{4.2^\circ\text{K}}/\rho_{300^\circ\text{K}}$ 外推到此, 则为 99.999999%。

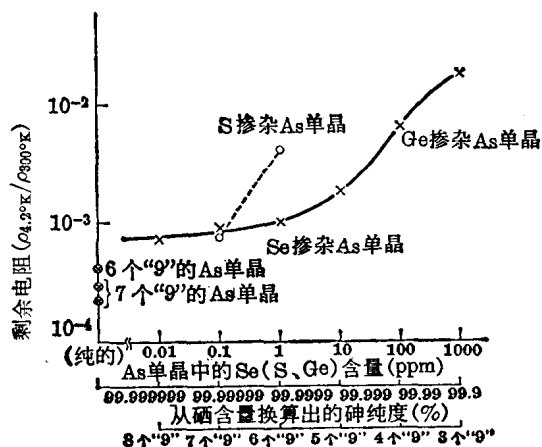


图 8 砷纯度与剩余电阻比的关系

砷的毒性和防护

As 具有一定的毒性, As 的毒性可因其化学形态而有所不同, 因此中毒的症状亦不同。其中毒性较强的是 AsH_3 (砷化氢)。一般有中毒危险的 As 化合物是: (a) 砷化氢, (b) 亚砷酸, (c) 有机砷化合物, (d) 卤化砷 (如 AsCl_3) 等, 砷和硫化砷本身几乎无毒。其中有机砷化合物在这种情况下关系不大。 AsCl_3 在加水分解时生成亚砷酸, 所以其毒性可纳入亚砷酸一类, 但在附着于皮肤时, 由于浸透性良好会在细胞内部加水分解生成 HCl , 引起细胞坏死, 所以亦要注意。对于薄的橡皮手套有时也会浸透, 所以要经常

洗手。

1. 砷化氢的中毒

砷化氢的急性中毒会影响利尿, 使红血球因急剧的溶血作用而减少。空气中如含有 30 毫克/米³的砷化氢, 则在数小时内就会发病, 据说它的毒性是二氧化碳的 10~20 倍^[15], 慢性中毒的主要症状为黄疸病和贫血。

防护中最主要的是做好通风和防止产生砷化氢。因为使含 As 溶液与发生器 H_2 作用就会产生砷化氢, 所以必须不使 Zn 或铁片之类接触到酸洗液等溶液。另外, 虽然在普通的砷上通过 H_2 不会引起反应, 但以使排出气体通过溴水或碘液后, 再经过碱水洗净而排出为妥。

2. 亚砷酸中毒

亚砷酸中毒有胃肠型和麻痹型二种, 在急性中毒时, 因呕吐、腹泻而激烈脱水, 呈霍乱症状。在麻痹型时, 引起中枢神经障害和肾脏障害等。致死量一般认为是 0.1~0.2 克, 但亦因人而异, 所以也有过即使给与 1 克的量也不致死亡, 甚至 8 克的量也能复原的例子。

关于防护方法, 只要使用防毒面具, 规定 As 的管理制度, 则一般认为问题不大。治疗法的先决条件是首先进行对症治疗, 据说硫代硫酸钠作为解毒剂效果较好。As 中毒患者使用这种硫代硫酸钠后, 尿中 As 的排出量可增加 10~100 倍。

3. 处理废料的方法

砷或 GaAs 因不溶于水, 可以把它们凝固在水泥中, 然后埋入特定的场所。如果是废液, 则用石灰沉淀较好, 在一般情况下石灰也有相当大的溶解度, 使之与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共同沉淀, 则能完全沉降, 然后再用水泥凝固埋下。附着于纸上的 As, 是用王水等溶解后再进行上述处理的, 或者焚烧作为亚砷酸回收, 也可考虑请附近的冶炼单位协助处理。

按: 这是腐朽没落的资本主义制度所决定, 他们对于“公害”是不能得到彻底解决

的。从这篇报道来看，他们也只能是采用一些消极的处理方法(只用排气、洗涤、中和、掩埋等方法)，对工人、劳动人民的身体健康是漠不关心的。这里介绍的内容仅供参考。

表3 高纯度砷的光谱分析结果

	Fe	Bi	Al	Cu	Cd	Ag	Zn	Co	Ni	Ca	Cr	Si	Sb	Sn	Pb	Mg	Se	Te	Mn
古河制 99.9999%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	tr?	—	—	—	—?	—	—	—
古河制 99.99999%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A公司制 99.999+%	—	—	—	tr?	—	—	—	—	—	—	—	tr	—	—	—	tr?	—	—	—
C公司制 99.9999%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	tr	—	—	—	tr?	—	—	—

—: 完全没有发现; —?: 偶尔看到可疑的谱线; tr?: 时常看到可疑的谱线; tr: 只发现少量的谱线; 主要的光谱分析条件: Jurell Ash, Ebert 3.4 米、230 伏、8 安直流电弧、曝光 25 秒

(参考资料从略)

(译自《电气学会雜誌》1970 年第 90 卷第 4 期第 33~37 页)

6. 砷化镓晶体生长法(I)

砷化镓晶体生长法的分类

制备和提纯 GaAs 单晶的方法,基本上 是提纯 Ge 或 Si 所用技术的进展。GaAs 晶体为易氧化的 高熔点 ($1,238^{\circ}\text{C}$) 化合物,含有 挥发性元素 As,所以从熔体中提纯时, Ga、As 组成比的控制和提纯需要相当的精确度。目前采用的 GaAs 晶体的熔体生长法有: (a) 拉晶法或浮区法, (b) 水平布里吉曼法, (c) 区熔法。这些方法无论从提纯的难易程度、操作的简易和安全、单晶锭的 成晶率及其晶体特性等方面来看,都各有优缺点。

第二种方法是从熔液中生长晶体,可以避免熔体生长时所遇到的大部分困难,并且对生长装置的设计要求亦不高。可是这种方法带来了一个新问题——熔剂沾污问题。关于 GaAs 晶体生长,由于把高纯度 Ga 用于熔剂,所以能把这种沾污减到最小限度。此外,由于生长晶体的组成与熔液的组成显著不同,使生长控制较为困难,但这个问题一般认为可以用提高控制的精确度来解决。

第三种方法是从气相中生长,其中主要是用 As 的氯化物的方法。近几年进行了大量的研究,获得了一定的进展。除氯化物法外,有水蒸汽法或碘的闭管法等,但从工业生产角度来看都没有较大的意义。

最后,蒸发法生长晶体,最近已引起人们的注意,但到目前为止即使是晶体化层的生长亦还没有成功,随着今后的发展,可能会成为一种有意义的方法。

综上所述, GaAs 晶体生长法的分类可归结如下:

(a) 熔体生长(拉晶法、浮区法、水平布里吉曼法、区熔法);

(b) 熔液生长(用 Ga、Sn);

(c) 气相生长 (As 的氯化物、水蒸汽、碘);

(d) 蒸发法生长。

液相生长法的发展

用液相外延法获得 GaAs 晶体最早是 1963 年报道的奈尔逊的实验^[1]。因此,目前所采用的典型液相外延法的生长装置——可倾炉,也称奈尔逊炉。在该实验中,把 GaAs 熔解在 Sn 熔液中的混合熔液,用作原料 As 的供给源,获得了载流子浓度高的 N 型 GaAs 晶体,并在此混合液中加 Zn 掺杂剂获得 P 型 GaAs 晶体。这些晶体对制造 PN 结二极管或隧道二极管具有足够的电特性和物理性能。可是以后对这方面的兴趣降低了,因此液相外延法未得到发展。

液相外延法后来再次受人注意,是因为用这方法所得的晶体层有这样的特性: 即在有较高电阻率的 N 型 GaAs 晶体上,可作良好的欧姆电极的基体层^[2]。这就是 1963 年由耿氏发现的耿效应振荡现象^[3], 因其具有重要的实用价值而受到很大的注意和广泛的研究。存在的一个困难就是在振荡器上得到特性良好的欧姆电极的问题,而这可由上述的性质得到解决。目前几乎所有耿效应振荡器的这种电极都可用液相外延法得到。

另一方面,制造耐用的耿效应振荡器最重要的问题是获得高纯度的 N 型 GaAs 晶体。为此,首先对气相外延法的改进和发展

作了许多努力, 并对 GaAs 晶体材料的性能作了很大改进。可是, 完全控制气相外延进行重复性良好的晶体生长, 还存在许多问题。

1967 年 Kang 等用奈尔逊方法可以从 Ga 熔液得到高纯度的 N 型 GaAs 晶体^[4], 在他们获得的最理想的晶体特性中, 迁移率和载流子浓度与用气相外延法得到的晶体相同, 这表明液相外延法亦可能获得高纯度的晶体, 其缺点是生长控制比较困难。

另一方面, 虽然把由液相外延法所得的晶体用作材料, 可以改善耿效应振荡器以外的器件(例如发光二极管, 激光二极管)的寿命或效率, 一般报道都是用 GaP^[5] 或 GaAlAs^[6] 作为发光二极管的材料, 因为用液相外延法

所得的晶体中, Ga 空位的深杂质能级较少, 这一事实促使了进一步发展液相外延法。

现将液相外延法技术的生长方法、生长的控制和生长晶体的特性等叙述如下。

生长方法

1. 生长装置

直到目前为止, GaAs 晶体的生长都是在奈尔逊炉中进行的, 奈尔逊炉分为立式和卧式两种, 图 1 示出了炉的结构和生长舟。图 1b 为适于短时间生长(即薄的生长层)的情况。如果希望在液相中 As 分布尽可能接近恒定状态的系统中进行生长, 图 1c 为最理想的一种方法。

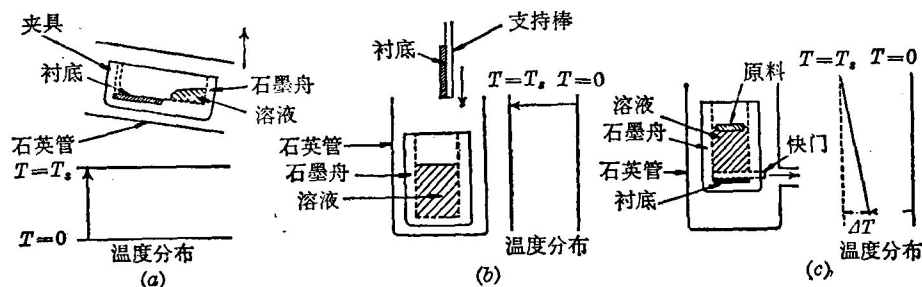


图 1 生长舟和温度分布

奈尔逊炉中的生长舟如图 1a 所示, 分成放置衬底部分和放置熔液部分。而在炉子倾斜度改变时, 熔液就移到衬底上, 或者在某一时刻从衬底分离出来。图 2 表示在生长舟内放入衬底及放入作为 Ga、As 原料的 GaAs 后的情况。

生长舟一般是由高纯度石墨制成, 在进行生长实验前, 经 10^{-6} 毫米汞柱的真空高温

(2,000°C) 处理。

图 3 是奈尔逊法的最普通的反应管图, 装有热电偶的细管也可防止生长舟滑向右方。

液相外延法的一个优点是生长装置比较简单, 图 4 为装置的简图。管道部分最好用不锈钢, 还应防止管道系统的泄漏。对奈尔逊炉必须特别注意反应管的入口部分, 因为在改变炉子的倾斜度而上下移动时, 有产生

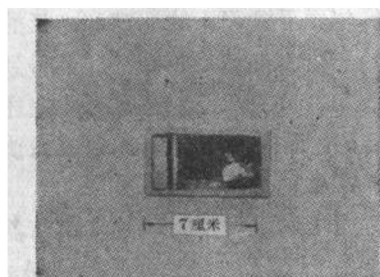


图 2 放入材料后的生长舟(奈尔逊法)

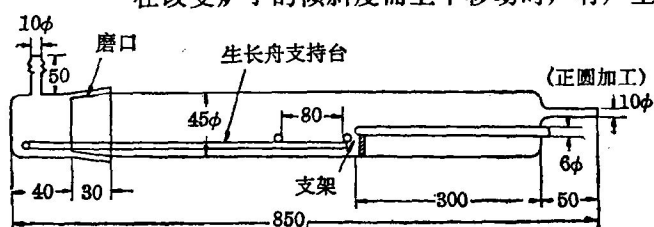


图 3 反应管简图(奈尔逊法)

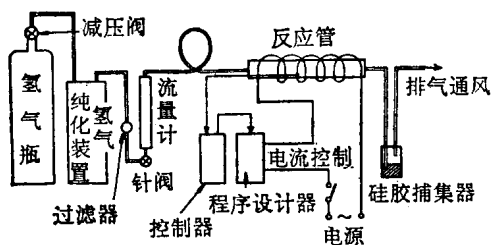


图4 装置的结构图

泄漏的危险。

生长气体几乎都用透过钯的高纯度氢气。

炉子的温度分布，使放入生长舟的部分有均匀的温度。为了得到良好的生长层表面，在生长实验中温度的稳定度必须用程序设计器控制在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以下。

进行晶体生长期间，温度一般是按一定的比例直线下降来控制的。冷却的速度与生长开始温度 T_1 一样，是控制生长实验的重要因素，必须根据生长晶体的性质来决定。这样的温度也可用直接改变炉子的电流来控制，但正确的控制是困难的，要较正确地进行控制，例如可以以一定的比例改变电压，由热电偶测出毫伏电压的热电势，迭加在控制器上。

另一方面，图 1b 的炉子是由把衬底在生长舟内部的熔液中浸一定时间进行晶体生长的，因而，温度分布或控制的程序与奈尔逊炉的情况基本相同。可是，图 1c 的炉子在衬底（置于熔液下部）与放在上部的原料 GaAs 之间有一定的温差，使 As 从原料一边向衬底扩散而在衬底上获得晶体生长，因而温度分布应使生长舟的上部比下部要高一点，并使其在整个晶体生长期间大致保持一定。可是，这方法有这样的问题，即不扰乱温度的恒定状态，把衬底设置在熔液下部是困难的。

2. 材料及其预处理

液相外延法所用材料可分为下列三种，即：(a) GaAs 作为 As 的原料，(b) Ga、Sn 或其中含有适当的掺杂剂杂质的混合物——作为熔解 GaAs 的熔剂。(c) 生长晶体的衬底。下面叙述这三种材料在生长实验前的预处

理。

(1) 原料 GaAs 在这里原料 GaAs 是作为 As 供给源的 GaAs，因而不必是 GaAs 单晶，并且形状也可以任意。例如，可以使用象气相外延法的情况中，用 $\text{AsCl}_3 + \text{HCl}$ 系统使 Ga 吸收 As 后的物质。不过，用载流子浓度较小、不掺杂的多晶方法是简便而又便宜的。表 1 列出原料 GaAs 的特性。可是这里要注意，这些晶体所含的杂质质量比表中所列出的值还大，例如为 10^{17} 厘米⁻³ 左右。另一方面，可以把原料 GaAs 中所含的杂质用于掺杂，例如，用含有适量 Te 杂质的晶体进行生长实验，杂质也以一定的比例进入生长层。

原料 GaAs 首先切成具有 100~200 毫克左右的长方体。这种形状如粉末状或片状一样都不理想。粉末状因熔剂的表面张力大而难以熔解；片状往往因为在生长时一部分来到衬底上而引起障碍。其次取生长实验必要的量计测，并用有机溶剂洗净，然后再进行充分的腐蚀除去表面损伤层，以备使用。最好能预先充分估计这时所发生的重量减少。

(2) Ga、Sn 等熔剂 以 Ga、Sn 作为熔剂来熔解原料 GaAs，并从其混熔液析出 GaAs 在衬底上进行生长，所以对其特性必须非常重视，因为熔剂所含的杂质会按其分凝系数而进入生长层。当然，在把 Sn 用作主要熔剂的实验中，因为生长的晶体层的杂质浓度一般升高，所以一般说来其纯度在实用上不成问题。

纯度为 7 个 9 的多晶 Ga，不进行生长预处理就能使用。在 Ga 表面往往可看到氧化膜层，可将它放在真空中加热使之蒸发，但效果不好，因为这些处理可能带来沾污。

可用有 6 个 9 纯度的 Sn。Sn 的表面先用有机溶剂洗净，用稀盐酸腐蚀，再在充分水洗后使用。在处理前进行重量测定，由于处理而引起的减量实际上不成为问题。

(3) 衬底 GaAs 在衬底 GaAs 上进行晶体生长，就是将衬底当作籽晶，因此要求衬

底的结晶完整性好, 化学沾污少。在有晶格缺陷、腐蚀坑密度大或有机械损伤的晶体等结晶紊乱的衬底上生长的晶体, 其结晶也紊乱。在化学沾污情况下, 不仅降低生长层的纯度, 而且其影响在衬底与生长层的边界附近明显出现, 在那部分形成特殊的层。在沾污显著的情况下, 有时也可看到因此而在生长层产生的紊乱现象。

按照生长层的用途, 用如下两种电特性的衬底晶体: (a) N^{++} 衬底 (载流子浓度 $\geq 10^{18}/\text{厘米}^3$ 、电阻率 $\leq 2 \times 10^{-3}$ 欧姆-厘米); (b) N^- 衬底 (载流子浓度 $10^6 \sim 10^7/\text{厘米}^3$ 、电阻率 $\geq 10^8$ 欧姆-厘米、掺 Cr)。

作为衬底性质的另一个重要特性是衬底面的晶向。目前实验进行得最多的面是 $\langle 100 \rangle$ 面, 但在制造耿效应二极管、变容二极管或 (特别是) 激光二极管等的分立元件时可以用 $\langle 110 \rangle$ 面, 因为易于解理。可是, 在其它晶向的衬底上的生长也各有其特点, 不能一概而论。

用玻璃刀从锭条在适当的晶向切出厚度为 250~350 微米的晶片, 先使用 3 微米的 Al_2O_3 研磨除去两表面的破损层各 50 微米, 接着, 用溴 (0.1%) 和甲醇溶液进行抛光, 进一步除去表面层。经过上述处理后, 衬底晶体的表面破损层大体被除去, 之后在生长实验前可以进行腐蚀, 一般使用 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的 $3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的腐蚀液。腐蚀后衬底用去离子水洗净, 并使之干燥后使用。

3. 生长实验过程

(1) 材料的装入 把上面所述处理过的材料装入生长舟。这时按照所需晶体的性质决定 Ga、Sn 和原料 GaAs 的量, 并进行衬底的选择。在生长过程初期, 使生长舟内的衬底不与 Ga 之类的熔液接触。其方法按照炉子的结构而有所不同, 例如在奈尔逊法中, 把生长舟内的衬底放在比熔液高的位置上。

(2) 热循环 图 5 中曲线 a 表示用奈尔逊法进行生长实验的热循环。对于图 1b 所示的炉子, 这种热循环几乎不变, 但对于图

1c 的炉子, 热循环稍有不同如图 5 中曲线 b 所示。以下分别加以说明。

在装入材料后为了用氢气充分置换炉内气氛, 而放置一定时间。在结束置换 ($0 \leq t \leq t_1$) 后开始加热, 等待炉子温度达到生长开始的温度 T_s 。在 $t = t_2$ ($t_1 \leq t \leq t_2$) 时, 温度达到 T_s 后就这样保持约 1 小时到 $t = t_3$, 等待熔液内的原料 GaAs 充分溶解和混合。在 $t = t_3$ 时, 使温度控制的程序设计器动作, 开始炉温的程序。此后, 其过程按照炉子的结构而出现差异。

对奈尔逊炉, 温度控制的程序象图 5 曲线 a 所示那样, 炉温是以一定比例的冷却速度恒定地下降, 这冷却速度如前所述是决定所得晶体的性质, 特别是生长层厚度 d 的重要因素。

表 1 原料 GaAs 晶体的例子

锭条编号	载流子数 ($1/\text{厘米}^3$)	迁移率 (厘米 ² /伏-秒)	备注
G4-52 (114/170)	1.5×10^{16}	5,000	多晶 (孟山都制)
G3-4 (227/250)	3.5×10^{16}	5,310	
G3-3 (177/190)	1.8×10^{17}	3,800	掺 Te 单晶 (孟山都制)

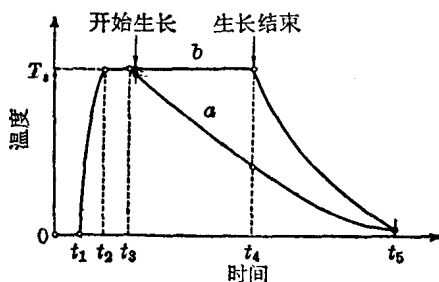


图 5 生长过程的热循环

温度程序开始后, 立刻使炉子的倾斜翻转, 使含 As 的熔液在衬底上移动。此后, 衬底上开始晶体的生长。用图 1b 的炉子, 在温度程序开始后, 把用适当方法保持的衬底浸在熔液中, 以使衬底与熔液接触。用图 1c 的炉子, 温度程序象图 5 曲线 b 所示那样, 炉温大致为恒定, As 利用熔液中的温度差从原料向衬底扩散, 获得生长。因而, 熔液与衬底的

接触必须不影响温度分布,这在生长开始时的控制是困难的。

在适当的时间后($t=t_4$),可以用隔绝衬底与熔液接触的方法来停止生长。可是,在奈尔逊法中,这是用炉子倾斜、翻转来进行的,实际上完全分离熔液和衬底是困难的。在炉子结构上,后两种方法可以比较简单地进行这种分离,因而,这些方法与奈尔逊法不同,容易控制生长时间,而且能控制生长层的厚度。

在一定温度下于一定时间后停止生长,对于奈尔逊法,如上所述控制比较困难,要等炉子自然冷却后取出衬底。

(3) 生长实验的后处理 生长实验结束后,衬底用浓盐酸煮沸以除去残存的Ga或Sn。当熔液只含有Ga或少量Sn的Ga时,因为熔液在室温也能熔化,所以容易处理。可是在Sn中进行生长时,因为熔液凝固,在进行处理前要用适当的方法再次加热衬底,并在熔解除去残存于表面的熔液后,再用浓盐酸煮沸。

生长的控制

1. Ga、Sn 和原料 GaAs 量的决定

晶体生长时Ga、Sn和原料GaAs的量,可由生长开始温度 T_s 和所需晶体层的性质来决定。Sn的量与掺杂有关,在后面将单独叙述;这里,先考虑从Ga中的生长。

熔解在Ga中的As量已由霍尔所测定^[7],图6表示测定的数据。用此数据决定 T_s ,再决定Ga的量,就可简单地求出原料GaAs所需的量。可是,一般添加的原料GaAs在Ga中不完全熔解,所以实际上添加的量比理论值要多一些。

当熔液为Ga和Sn的混合物时,因为As的熔解度是未知的,所以要加多量原料,超过熔液仅为Ga时所推测出的值才有效。

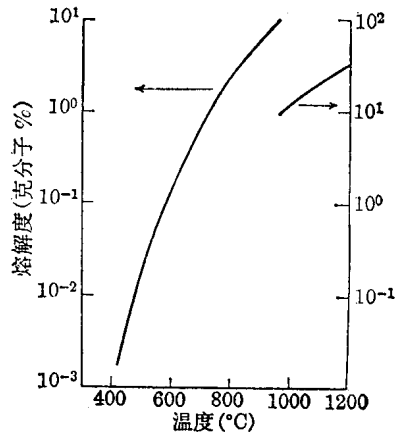


图6 As在Ga中的熔解曲线^[7]

2. 掺杂

可考虑两种方法进行掺杂:(a)把含有适当浓度和适当杂质的晶体用作原料GaAs的方法;(b)故意把不掺杂的GaAs用作原料,在熔液中加入适量某种杂质的方法。

表2列出把掺Te的GaAs用作原料作为使用(a)法的例子。如表所示,原料中的杂

表2 把掺Te的GaAs晶体作为原料的掺杂例子

试样号	源 GaAs		生长的晶体层		移送率 (%)	生长条件
	N (厘米 ⁻³)	μ (厘米 ² /伏-秒)	N (厘米 ⁻³)	μ (厘米 ² /伏-秒)		
7	2.2×10^{18}	3,200	3.6×10^{17}	4,100	16	$T_s = 790 \sim 800^\circ\text{C}$ 冷却速度 = $7^\circ\text{C}/\text{分}$
22	6×10^{17}	3,100	1.2×10^{17}	4,300	20	
26	6×10^{17}	3,100	1.0×10^{17}	4,500	17	
15	2×10^{17}	3,800	5.9×10^{16}	4,400	30	
—	7.8×10^{17}	—	8.4×10^{16}	—	11	$T_s = 800^\circ\text{C}$ 冷却速度 = $5^\circ\text{C}/\text{分}$
—	5.6×10^{17}	—	5×10^{16}	—	11	

$$\text{移送率} = \frac{\text{生长层中的载流子数}}{\text{源中的载流子数}} \times 100 (\%)$$

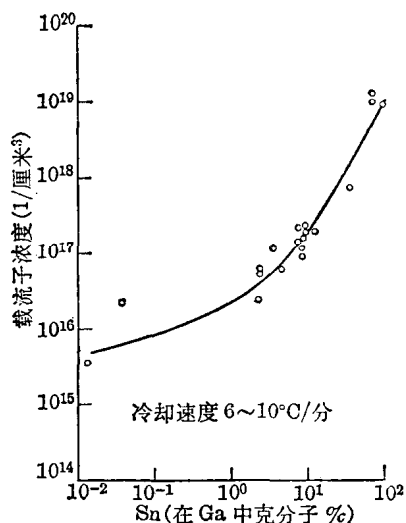


图7 用 Sn 掺杂

质 Te 进入生长层中的比例也取决于冷却速度和 T_s ，但大体上是 10~15%。这方法是获得较高浓度晶体的简单方法。例如，该法可获得载流子浓度为 $5 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{17}$ 厘米⁻³ 的晶体。可是，要充分注意的是，根据不同的杂质，原料晶体中的载流子浓度不一定表示杂质的量，或者因为其分凝系数对温度依赖性大，所以在生长层内部往往产生掺杂的不均匀性等。

用(b)法时首先可肯定的是未掺杂，确定了生长实验的纯度后进行掺杂，在这一点上该法优于(a)法。图7表示用 Sn 掺杂的实验结果。这结果也受生长条件的影响，但在图示的条件下其影响似乎不大。从图可推导 Sn 在 GaAs 液相-固相的分凝系数，大体上与温度无关，为 10^{-4} 。这是把 Sn 作为掺杂剂进行掺杂的优点，使生长层厚度方向的掺杂均匀。可是，Sn 是四价元素，所以也象 Ge、Si 等那样，除了形成浅的施主能级外，还形成深的受主能级^[8]。

3. 温度的控制程序

对于生长层的特性，特别是物理特性影响大的参数，如上所述，是 T_s 和冷却速度。图8表示熔液组成不同时生长层的厚度与这些参数之间的关系。如图所示，一般若用 T_s 低

而冷却速度大的程序，可以得到薄的生长层；反之，可以得到厚的生长层。

现在，试研究一下冷却速度极大的实验。这时，随着温度降低，熔液中所含的 As 不到达进行生长的衬底与液相的边界，大部分与生长无关而在熔液表面析出。相反，冷却速度极慢，例如用图 1c 的炉子作为极限，则存在于熔液中的 As 几乎全部参与生长，得到了厚的生长层。这时生长层的厚度由 T_s 决定，生长层厚度 d 可从图 6 的熔解度曲线进行理论计算。图 8 的理论值表示生长结束温度足够低的情况。显然，在任意选择生长结束温度的情况下，是能获得具有任意厚度的生长层的。可是，如上所述，用奈尔逊法时这是比较困难的，原因是厚度不易控制。

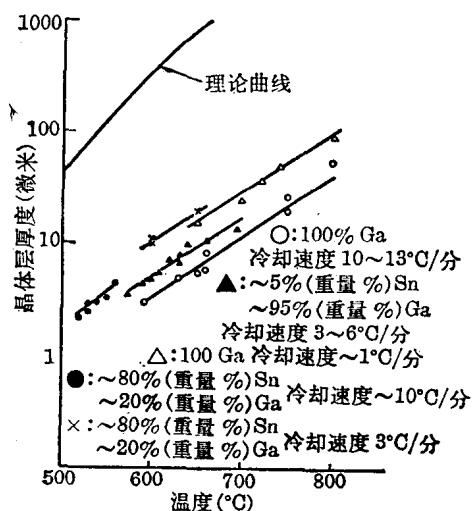


图8 生长层的厚度与生长条件的关系

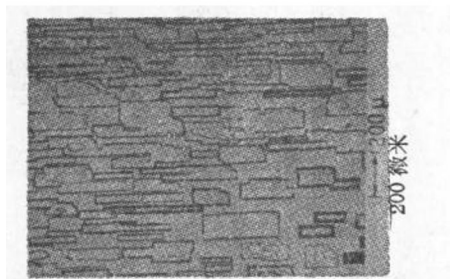
所得晶体的性质

1. 物理性质

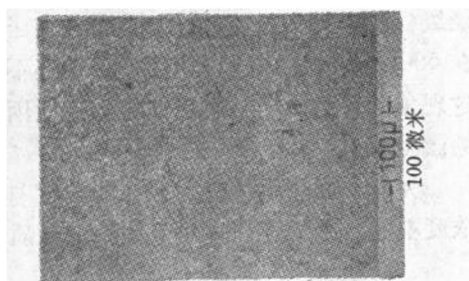
用光学显微镜观察表面及衬底与生长层的边界面，可以判断晶体的好坏。当然，希望生长层表面尽可能平滑，并且边界面尽可能是平面。

图 9a 表示生长初期的生长层表面，这是获得优质晶体生长所必需的条件。开始生长的最低温度依赖于熔液的组成，即 Ga 熔液中

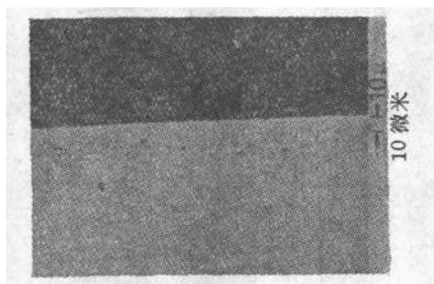
的 Sn 量, 对于 100% Ga 的熔液为 590~610°C, 在 20% Ga、80% Sn (重量百分比) 时约为 520°C, 在 100% Sn 时为 450°C。图 9b 和图 9c 表示作欧姆电极基体用的生长层表面及其边界。图 9d 和 9e 是获得高纯度晶体的实验结果, 9d 是因温度控制精确度差而得到特有的表面。在温度控制极差的情况下 (如图 9f 所示) 没有生长层的部分留着空穴。图 9e 是理想地生长的高纯度晶体的表面, 边界的平整性也无问题。



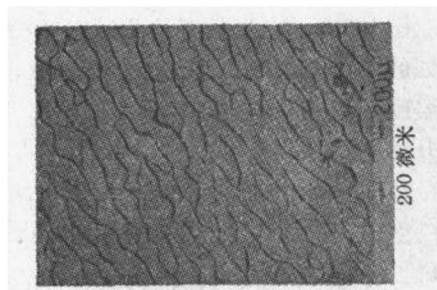
T_s : 670°C, 冷却速度: 5°C/分, N^{++} 衬底 (100), 熔液 100% Ga
(a)



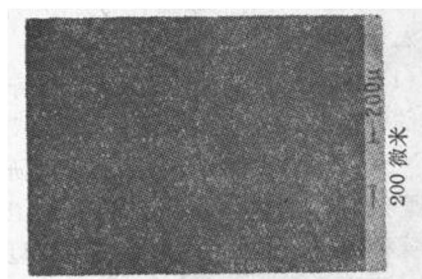
T_s : 540°C, 冷却速度: 7°C/分, 衬底 $N: 10^{15}/\text{厘米}^3$, 掺 Te, 熔液 80% Sn, 20% Ga
(b)



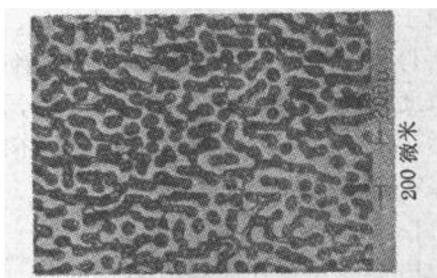
T_s : 530°C, 冷却速度: 7°C/分, N^{++} 生长层, N^- 衬底, $n=10^{14}/\text{厘米}^3$ (100)
(c)



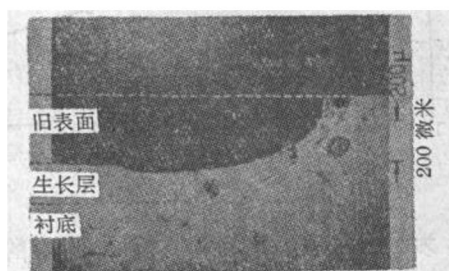
T_s : 800°C, 冷却速度: 5°C/分, N^{++} 衬底 (100), 熔液 100% Ga
(d)



T_s : 800°C, 冷却速度: 5°C/分, N^{++} 衬底 (100), 熔液 100% Ga
(e)



T_s : 800°C, 冷却速度: 7°C/分, N^{++} 衬底 (100), 熔液 100% Ga
(f)



T_s : 800°C, 冷却速度: 5°C/分, N^{++} 衬底 (100), 熔液 100% Ga, 45° 角研磨
(g)

图 9 生长层表面和边界的显微照相

图 9g 表示在生长开始前衬底被熔液所腐蚀的情况。可以认为, 这种现象是熔液在其温度下没有饱和 As, 或熔液在衬底上时温度升高所致。

对于具有其它晶向的衬底面上的生长实验, 由于冷却速度足够慢, 所以在 (110)、(111)A、(111)B 的方向能得到良好的表面。可是晶体生长速度有差异, 且进入杂质方面也似乎是不同的。今后, 必须积极利用这些差异, 研究采用具有有利于器件的方向的衬底。

2. 电特性

(1) 载流子浓度和迁移率 表示晶体好坏的一个最好的参数是载流子迁移率的大小。N 型 GaAs 迁移率的散射机理的研究结果, 理论上由 Ehrenreich 所推导^[9]。把理论值与实验值作比较, 在某种程度上可以知道晶体的平均质量。

在 77°K 和 300°K 时, 对 N⁻ 衬底生长的晶体用范德保华法^[10] 测定霍尔效应得到的载流子浓度与迁移率的关系示于图 10。由实验所得的迁移率, 平均要比对应于各种载流子浓度的理论值低百分之几到百分之十, 这表示存在着由于杂质的补偿或晶体的不均匀引起的散射等。

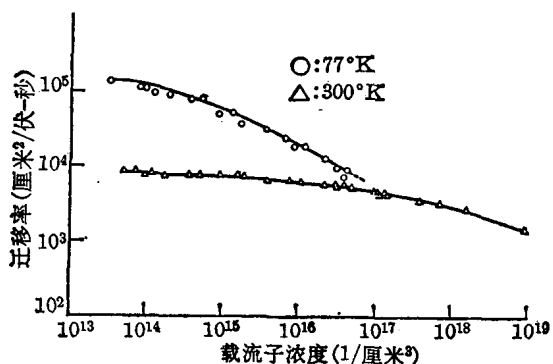


图 10 载流子浓度与迁移率的关系

为了更好地了解散射机理或晶体的质量, 研究迁移率及载流子浓度与温度的关系是有效的。

图 11 表示迁移率与温度的关系。图上也示出在各温度下迁移率的理论界限, 但可以

说, 在 100~400°K 的范围内与实验值的界限一致。可是, 在 100°K 以下, 存在于生长层中的杂质散射似乎是有意义的; 相反, 在 400°K 以上, 似乎需要考虑新的散射机理, 例如辅助能带的影响。

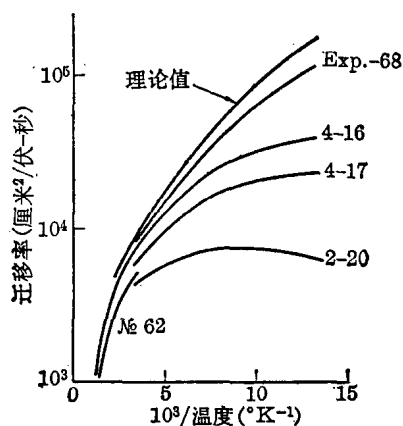


图 11 迁移率与温度的关系

图 12 表示载流子浓度与温度的关系, 值得注意的是, 在 77~400°K 范围内载流子浓度几乎没有变化, 由此可知, 生长层内的杂质能级极浅。另一方面, 如图所示, 载流子浓度在 500°K 以上时急剧地增加。目前还不清楚这现象是否是由于具有深能级的杂质因温度的激发而引起。

另一方面, 晶体中的载流子浓度与杂质浓度不同, 因为存在电学上中性的杂质或载

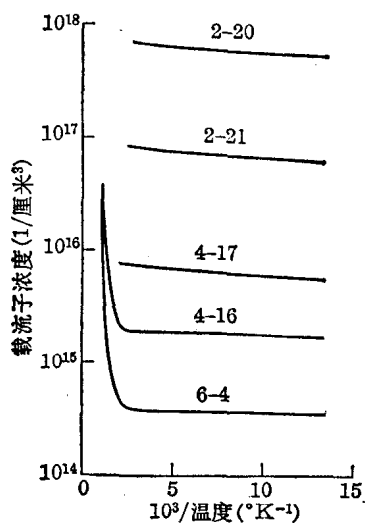


图 12 载流子浓度与温度的关系

流子的补偿现象等, 所以一般载流子浓度比杂质浓度小。可用 Brooks-Hearing 公式了解补偿的程度^[11]。对于高纯度晶体, N_D/N_A (施主杂质与受主杂质的比) 也即补偿程度为 1.5~2.0, 由此可推导生长晶体的纯度大致是含有 10^{14} 厘米⁻³ 的杂质。另一方面, 即使在掺 Sn 的高浓度晶体中也没看到比例增大, 大概是由于 Sn 不仅作为施主也作为受主而进入晶体。目前还没有进行过用 Sn 以外的杂质进行掺杂的实验。

以晶体好坏的意义上来说, 生长层的均匀性往往比迁移率的绝对值更重要。例如, 对于耿效应二极管, 用均匀性差的晶体制作的器件, 振荡效率往往极差, 或器件破坏不工作。在此情况下, 特别成为问题的, 不是面内的不均匀性, 而是生长层深度方向的不均匀性。根据生长层表面的肖脱基二极管的电容-电压关系, 而求得的载流子浓度在深度方向的变化, 表示在图 13 上^[12]。这是一方面几次用腐蚀法除去一定厚度的生长层, 一方面进行测定而获得的。这样, 载流子浓度在大部分生长层中变化少, 越靠近衬底变化越大。载流子浓度变化大的部分, 大体上是从衬底到离它 2~3 微米的部分, 相应于生长开始之后不久的部分。可是, 从至今所得的实验事实看来, 还不能正确地控制这部分。

本文对液相外延法的一般方法和所得结果作了叙述, 在工作中还存在以下一些问题需要在今后得到解决:

(1) 生长层厚度的控制问题 虽然因

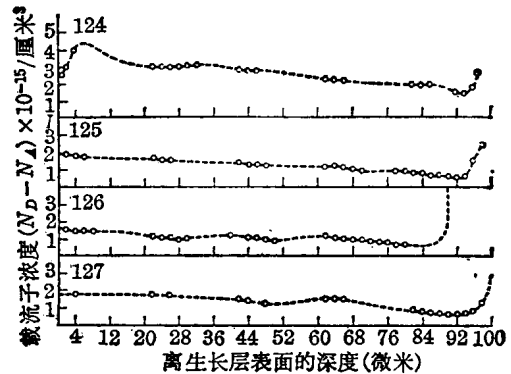


图 13 生长层内的载流子浓度分布^[12]

熔液的组成不同而有所不同, 但亦只能获得 10~15 微米的高纯度晶体层、2~3 微米的高浓度生长层, 如使用气相外延法则可以控制 1 微米以下的生长层, 液相外延法与此相比是较差的。今后必须进行这几方面的研究: 提高温度控制的精确度、改进立式炉和有效地选择衬底的晶向等。

(2) 杂质向生长层掺杂的不均匀性问题 关于这点, 认为特别有必要进一步研究生长初期的条件。

(3) 改进的问题 虽在本文中谈得很少, 但从生长技术和工业生产观点来看, 奈尔逊法比起立式炉来在这点上还不是一个理想的方法。

此外, 关于选择性外延的问题等, 今后亦需要作进一步的研究。

(参考资料从略)

(译自《电气学会杂志》1969 年第 89 卷第 11 期第 36~45 页)

7. 砷化镓晶体生长法(II)

砷化镓体效应器件和过去的 PN 结器件相比,对衬底晶体的电特性的要求较为严格。例如要使 GaAs 晶体从熔体中生长,则从目前能获得的 Ga 和 As 的纯度计算,不仅有很多不合适之处,而且还有来自石英容器的施主 Si 的沾污,所以晶体的电阻不高,难以把器件工作中所必要的高电场(每厘米几千伏)给与主体晶体。

此外,耿效应器件的振荡频率与附在晶体上的电极间距,也就是晶体的厚度有关。为了得到几千兆赫至几万兆赫的振荡,晶体的厚度需要在几微米至 20~30 微米以下。根据这两个理由,使用气相外延的晶体一般是有利的,然而,用气相外延法时,来自衬底晶体(熔体生长的晶体)的杂质也容易以各种方式影响载流子浓度小的生长层,并且这个问题与气相生长层的晶体完整性的关系也比较复杂。

以上仅叙述把 GaAs 晶体用于耿效应器件的情况,把它应用于其它器件时也具有同样的问题。GaAs 的晶体生长,从仅仅提高其质量或只研究生长机理的阶段,逐渐过渡到发展工艺来制备更可控制的 GaAs 晶体的阶段,这当然是个问题。

以下将简单叙述由最初 GaAs 晶体生长法进展到目前的过程,其次叙述目前所应用的气相生长法及作为其衬底晶体制备法的新熔体生长法的情况。

熔体生长法和气相生长法的进展

GaAs 等 III-V 族化合物晶体,象 ZnS 等 II-VI 族化合物一样在自然界是不存在的,

所以开始研究结晶学的时间也不太长。1926 年 Goldshmidt 系统地证明了 GaAs 等 III-V 族化合物取闪锌矿型晶体结构的事实,这时用的 GaAs 晶体是在加热的 Ga_2O_3 粉末上通以 H_2 和 As_4 而制备的粉末状晶体。GaAs 晶体作为半导体而受到重视,是在 1952 年以后的事。当时还难以制备具有象砷那样高蒸汽压成分的化合物的化学计量比的熔体,例如,1954 年 Wolfe 等制备的晶体是把富 Ga 的熔液慢慢冷却而得到的片状小晶体。

Ga-As 系统的组成与温度的关系为图 1 所示的 T-X 状态图。接着在 1957 年由 Boomgaard 等^[1]求得如图 1b 所示的 Ga-As 系统熔液的温度与蒸汽压的关系,实际上已能获得大型的单晶。目前从熔体中生长的方法,除了直拉法外,都是利用这种蒸汽压与温度的关系。就是说,图 1b 的实线曲线表示砷压,它来自用 GaAs 充分饱和过的 Ga-As 系统的熔液。在 GaAs 的熔点 1,237°C 时砷压约为 1 大气压。在这温度下溶液的组成变为 100% GaAs,就是说,在 GaAs 熔点时的离解压约为 1 大气压。另一方面,由图示虚线可

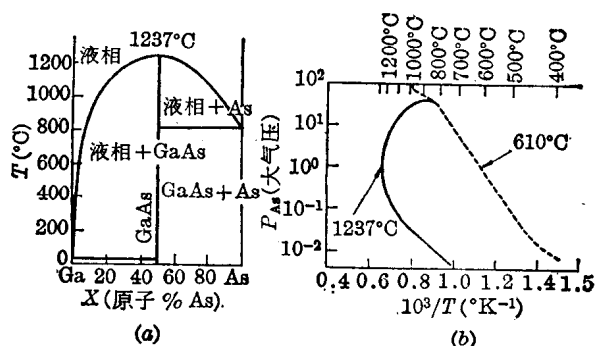


图 1 Ga-As 系统的相图

知,若要加热元素砷得到恰好与此平衡的压力,则其温度约为 610°C 。

因而,要获得化学计量比的 GaAs 熔体,可以象图 2 所示的在抽真空的石英管内封入装在舟中的 Ga 和比 Ga 的化学计量还过量的砷,再把最冷部分的温度保持在 610°C ,并把舟的部分加热到 $1,237^{\circ}\text{C}$ 以上就可以了。如果这样的化学计量比熔体做成了,以后就与 Ge 的情况相同,例如象图示那样,使它从一端凝固就能成单晶。这样的方法叫做水平布里吉曼法,目前这种方法亦普遍应用。这种方法中存在的问题是放 Ga 的舟的材料性质。一般用舟生长法获得单晶时,舟的热传导率必须比晶体的热传导率小得多,否则熔体与舟壁接触部分会产生许多晶核,从而容易变成多晶。这样,作为舟的材料,除石英外没有其它合适的材料。后面将要谈到,这种来自石英的 Si 的沾污,不仅在熔体生长晶体中成为问题,即使把它作为衬底的气相生长晶体中也往往成为一个很大的问题。

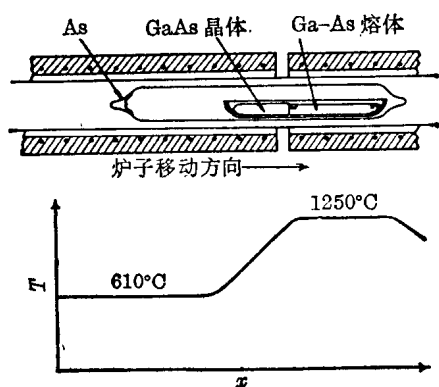


图 2 水平布里吉曼法

气相生长法是在 1959 年提出的。是由 Antell 和 Effer 提出的,这是使 Ga 的低价卤化物气体与砷反应的一种方法^[2]。1960 年又提出与目前通用的方法相同的原理,即首先用 AsCl_3 使之产生 GaCl_3 ,接着由于 GaCl_3 的歧化反应而在衬底晶体上使 GaAs 外延生长的一种方法,预料用此法制得的晶体的纯度可大大提高。这是由于气相生长能在比熔体

生长低得多的温度下进行,从而受到沾污少;原料 AsCl_3 等比较容易提纯;容易获得高纯度的 AsCl_3 和气相反应本身也有提纯作用等的缘故。

1965 年, Effer 等用这样的 Ga- AsCl_3 - H_2 系统气相反应法,获得室温电子迁移率和载流子浓度分别为 $\mu=8,800$ 厘米²/伏-秒、 $N=2 \times 10^{15}$ /厘米³ 的外延生长层^[3]。至少就纯度而言,表示 GaAs 晶体用气相生长法已达到能有效地利用其特征的阶段。

气相生长法

如前所述,近几年来 GaAs 晶体的纯度的显著提高是与气相外延法得到进一步发展分不开的。并且,气相外延法不仅适于制备高纯度晶体,与 Si 的情况一样,在制造器件时也非常适合。GaAs 的气相生长法有两种:即把 GaCl_3 用作输运剂的方法和把水用作输运剂的方法。前者又可分为把 AsCl_3 用作初始原料以及同时并用 AsH_3 和 HCl 的情况,各有其优缺点。

1. Ga- AsCl_3 - H_2 系统气相外延

它是目前广泛应用的能获得最高纯度的生长层的方法。1966 年, Bolger 等^[4]继 Effer 后报道了在室温时电子迁移率和载流子浓度分别为 $\mu=8,600$ 厘米²/伏-秒、 $N=6.6 \times 10^{14}$ /厘米³ 的生长层。1968 年 Wolfe 等^[5]得到 $\mu=8,500$ 厘米²/伏-秒的生长层,并用它制作了振荡频率 8.35 千兆赫、效率 9% (0.4 微秒脉冲) 的耿效应器件。

图 3 是 Wolfe 用的外延炉,其特点是结构比较简单。

首先,说明一下该系统的外延化学反应。从图的左下方导入通过钼隔膜纯化了的 H_2 ,它分成两路通过流量计,一路以 100 毫升/分的流量吹入保持室温的 AsCl_3 溶液中。用此温度的 AsCl_3 蒸汽饱和过的 H_2 ,被通过另一流量计来的 150 毫升/分 H_2 所稀释后流入反应管内,它们在较低温度区 ($300 \sim 500^{\circ}\text{C}$)

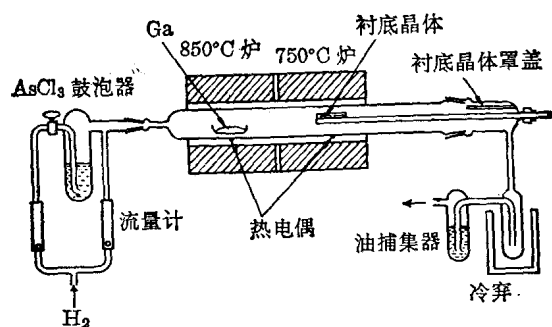
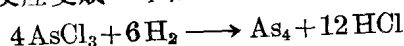
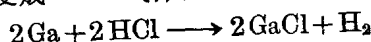


图3 $\text{AsCl}_3\text{-Ga-H}_2$ 系统气相外延炉

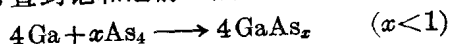
立刻反应变成 As_4 和 HCl ：



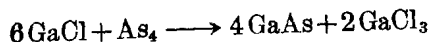
其中生成的 HCl 将放在 850°C 处的 Ga 氯化，变成 GaCl 气体而流向右方：



另一方面， As_4 在 Ga 中变成 GaAs 而全部熔入，直到饱和之前一点也不流向右方。



Ga 用 As_4 完全饱和所需的时间，在以上条件下为每 10 克约需 3 小时左右。达到饱和后， As_4 再流向右方，在 750°C 处与进行歧化反应的 GaCl 反应成 GaAs ，生长在衬底晶体上：



以上的外延反应实际上与未反应成分有关，所以还要复杂一些，这一点将在后面叙述。

其次，简单地叙述一下这种装置的实际操作程序。首先，为了消除衬底晶体的加工损伤，用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 溶液充分腐蚀，在这道工序中，表面所吸附的甚至是镀上的重金属，都用 EDTA（乙二胺四醋酸）螯合除去。最后用 14 兆欧-厘米的纯水洗净、干燥，固定在夹头上，并放置在与反应管的活动帽部分连接的衬底晶体罩盖下。然后在反应管内流通 H_2 ，把气体完全置换，接着加热炉子，象图 4 虚线所示，把放置衬底晶体位置的温度保持在比 Ga 区的温度稍高一些。然后把 H_2 通入鼓泡器中载送 AsCl_3 到反应管内，直到 Ga 完全被 As 饱和。如果达到饱和，一停止

载送 AsCl_3 ，就把衬底晶体推进到所定的位置，通 AsCl_3 让温度保持 5~15 分钟，这期间衬底晶体的表面受到气相腐蚀，充分除去氧化物和应变层，再一边送 AsCl_3 ，一边把温度按图 4 实线重新调节。温度如为实线所示那样时，则在反应管的温度梯度陡的两处析出

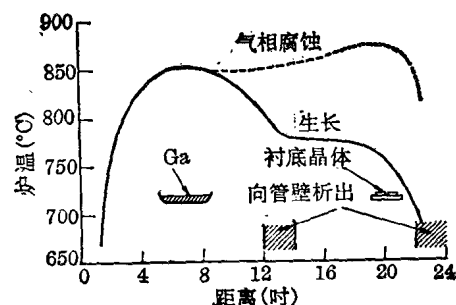


图4 $\text{AsCl}_3\text{-Ga-H}_2$ 系统外延炉的温度分布

GaAs 。由于表面“催化”作用，所以衬底的生长比上述两处的情况为好，通常这部分的温度梯度为 $7\sim 8^\circ\text{C}/\text{厘米}$ 。

2. 气相中砷分压的影响

Wolfe 等测定了这样生长的外延层截面内的载流子浓度分布。反应管内的 As_4 分压低时，在生长层接近衬底晶体的位置出现低的载流子浓度，如图 5 产生的谷。掺 Si 的衬底晶体有此现象，如果提高反应管内的 As_4 分压，这种现象就消失。

这样的现象也是公认的，对于制作耿效应器件特别不利，其原因还不完全清楚。按照 Wolfe 等的看法是：在 As_4 分压小的状态，即在 Ga 还未被 As_4 充分饱和的状态下进行生长时，在生长晶体中因 As 不足而晶格空位增多，于是从衬底晶体进入 Si 来替代 As 的空位，Si 因起受主作用，补偿施主，所以载流子浓度降低。相反， As_4 分压足够高时，Si 替代 Ga 晶格点阵，变成施主。原因是否是这样简单估且不论，但事实是：生长层的杂质状态因反应管内的 As_4 分压即气相中的 Ga/As 之比而受到显著的影响。

可是困难的是：在目前最实用的 $\text{AsCl}_3\text{-Ga-H}_2$ 系统气相生长法中， Ga/As 比已由最

初流动的 AsCl_3 量所决定, 不能任意控制。不但如此, 如果详细研究其化学反应, 就可知气相中 Ga 原来就过剩, 而 As 不足。因此, 下述氩气法即使不能任意地控制这种比例, 至少亦可提高 As 的比例。

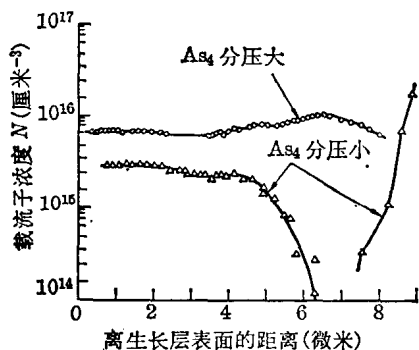
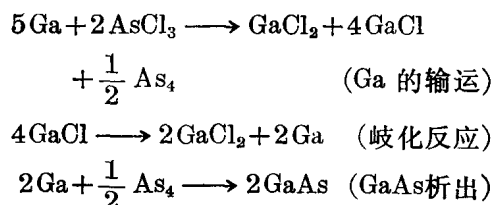


图5 As_4 分压对于外延层载流子浓度分布的影响

3. AsCl_3 -Ga-Ar 系统气相生长法

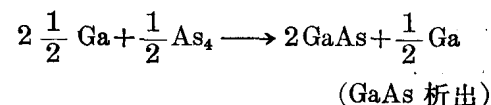
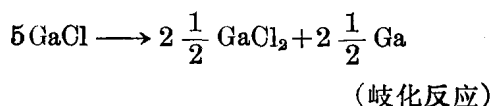
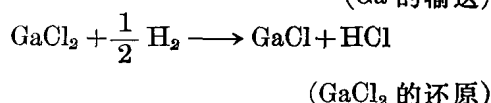
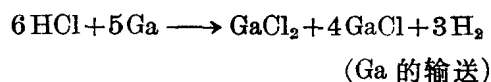
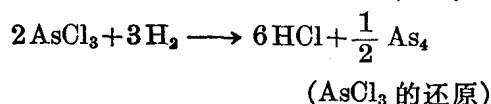
这种方法是在前述 AsCl_3 -Ga- H_2 系统气相生长法中, 用 Ar 代替 H_2 作载流气体的方法。Ar 与 H_2 不同, 是惰性气体, 所以不参与反应, 且气相中 As_4 分压的比例也比用 H_2 的方法高。

按照 Taylor⁽⁶⁾ 的看法, 用氩气时的外延反应可作如下说明:



即被 Ar 输送的 AsCl_3 立刻与 Ga 反应生成氯化物, 运输到衬底区, 接着, 由于氯化物的歧化反应所产生的 Ga 与 As_4 反应, 在衬底析出 GaAs。这时由最后的反应式可知, 因为 $1/2$ 个分子 As_4 对 2 个原子 Ga 反应, 结果 Ga/As 之比为 1, Ga 无多余。

与此相反, 用 H_2 作为载流气体时, 由分析废气成分的结果可知, 实际上反应如下:



就是说, 用 H_2 时由最后的反应式可知, Ga 的 $1/2$ 原子将变得过剩, As_4 分压往往不足。因而, 就这点而言用氩气是有利的, 可是实际上即使用同样的原料, Taylor 所得出的晶体的电子迁移率也比用 H_2 时为低, 即在室温时用 H_2 的电子迁移率为 6,700 厘米²/伏-秒, 用 Ar 的电子迁移率为 5,200 厘米²/伏-秒。原因是用 Ar 时没有象 H_2 那样通过钼隔膜进行有效提纯, 故纯度不高。

另外, 用 Ar 时反应温度降低 50~100°C, 并且石英也不被 H_2 所还原, 因此减少了由 Si 带来的沾污。又 Ar 比 H_2 重, 所以与反应气体容易均匀混合, 且 Ar 是一原子气体, 比热较 H_2 为小, 所以反应条件也可能均匀。

4. HCl -Ga-As 系统气相生长法

这方法除 Ga 舟外还放入 As 舟, 调节 As 舟的温度和载流气体的流量可单独控制 As_4 的分压。不必将 AsCl_3 导入反应管, 一开始就通 HCl 气体作为输运试剂。以前采用瓶装的 HCl 气体, 目前则采用如图 6 所示的由 H_2 还

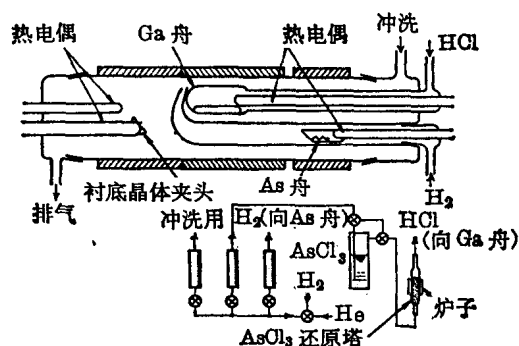


图6 As-Ga-HCl 系统气相外延

原 AsCl_3 所得的高纯度 HCl 气体。

如果按照这方法,可改善上述生长层截面内载流子浓度分布不正常的情况,并且对将来 GaAs 器件的平面化而言,在重要的埋坑选择生长中也有利于改善生长速度与晶向的关系。以前许多研究者曾指出,生长速度随气相中 Ga/As 比的变化因衬底晶体的晶向而不同,可是最近 Shaw^[7] 用图 6 的装置进行各种实验,报道了如图 7 所示的结果。

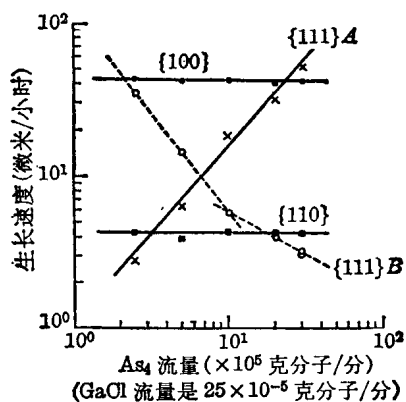


图 7 在各种晶向时生长速度随 As_4 分压的变化

如果先设定 GaCl 的流量,则受 As_4 流量影响的只是 $\{111\}$ A 面和 B 面,当 Ga 面是 A 面时,生长速度随 As_4 分压的增加而变大,而里侧的 As 面 (B 面) 表示相反的倾向。无极性的 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 面,生长速度不变。

另外,这方法的缺点可能是放入舟内的金属 As 的纯度比其它原料低,并且在反应中受到提纯的作用也小。

5. AsH_3 -Ga-HCl 系统气相生长

上述 As-Ga-HCl 系统生长法中,用金属 As 作为 As_4 的发生源,然而该法是把 As 源改变成高纯度 AsH_3 气体的方法。改变 AsH_3 的流量可简单地控制反应管内 As_4 的分压,而不需要象金属 As 那样调节温度。因而,能较精确地控制且速度亦较快,如混合 PH_3 气体,这方法也适合于生长 GaP-GaAs 混晶。

图 8 的装置是 Tietjen 等用的装置^[8],内径 25 毫米、长度 800 毫米的石英反应管放入

分成三个区域的电炉中。在第一区域 (775°C), Ga 与 HCl 反应生成 GaCl ; 在第二区域 (850°C), 直接导入的 AsH_3 热分解成 As_4 ; 在第三区域 (750°C), 与其它方法相同, 发生 GaCl 的歧化反应, 生成的 Ga 与 As_4 反应, 在衬底上生长。

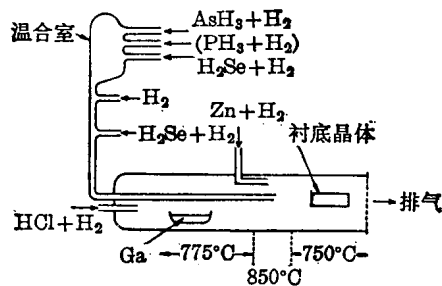


图 8 $\text{AsH}_3(\text{PH}_3)\text{-HCl-Ga}$ 系统气相外延

装置的特点是: 附有容积为 2 升的气体混合室, 以及两片衬底晶体与气流平行方向背向而立。气体流量 AsH_3 为 15 毫升/分、 H_2 为 2,500 毫升/分, 但 AsH_3 通常用 H_2 稀释。

生长层的纯度由 HCl 和 AsH_3 气体的纯度决定, 最高达 $N=7.3 \times 10^{14}/\text{厘米}^3$ 、 $\mu=7,200 \text{ 厘米}^2/\text{伏-秒}$ 。此外,按照图示进行 H_2Se 的掺杂, 能使耿效应器件用的 $\text{N}^+-\text{N}-\text{N}^{++}$ 结构控制到 2~3 微米厚多层生长, 又能掺 Zn 制备 $\text{N}^+-\text{N-P}$ 等结构。

6. 选择生长的问题

用 SiO_2 膜等掩蔽 GaAs 的 (111) 面进行台面式晶体管的选择生长, 则产生所谓附晶生长, 不能获得正确的生长图型^[9]。另一方面, 在 GaAs 中有掺氧或铬的电阻率较高的所谓半绝缘体晶体, 因此, 把这样的半绝缘体用于衬底晶体, 进行如图 9 所示的埋坑选择生长 (空穴再填技术), 则可制作平面型且无电极性隔离的小岛, 对于集成电路化等是极适合的。

在这样的埋坑生长的情况中, 生长速度也与晶向有关, 如前所述, 这可调节反应管内的 As_4 分压来控制。

按照 Bailey^[10] 的说法, 衬底采用 (111) B

面,用 0.7 克分子 H_2O_2 和 1.0 克分子 NaOH 的水溶液腐蚀时,开一定形状的孔,可以获得比向衬底全面的非选择生长面还平滑得多的生长面。

另外,对于这样的小岛再进行选择扩散的情况,例如在 900°C 进行 2 小时 Zn 扩散的情况,完全的掩蔽作用所需的 SiO_2 膜厚为 9,000 埃。可是,厚度一到 6,000 埃以上时由于热应变会在 $\langle 211 \rangle$ 方向产生许多裂缝。裂缝宽 0.5~1 微米,并有规则地发生,所以也报道过利用这种裂缝的选择生长制成“裂缝二极管”的情况^[11]。因此可把 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 类的玻璃重合在薄的 SiO_2 膜上作为扩散的掩膜^[12]。

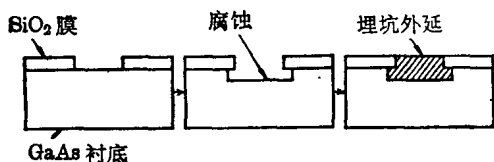


图 9 用空穴再填法进行选择生长

熔体生长法

要制备 GaAs 的化学计量比的熔体,如前所述,可以使用图 1b 的蒸汽压与温度的关系。目前最通行的方法是水平布里吉曼法,其原理示于图 2,但该方法受到单晶化的成品率和来自石英舟的 Si 沾污等问题的影响。此外,由于液体密封法的发展,直拉法将逐渐实用化。

作为获得高纯度晶体的方法,则熔体生长法逊于气相生长法和熔液生长法,目前其主要目的只是制备大面积而晶体完整性良好的外延用衬底。

1. 直拉法

在 GaAs 的直拉法中,把与熔体离解压相平衡的约 1 大气压 As_4 分压保持在密闭的反应系统内,同时有必要运转直拉机构。最简单的方法是磁性结合式拉晶法,其原理示于图 10。

这方法最初在 1959 年前后由 Weisberg

等提出,原理是正确的,目前也为实验室中广泛采用的方法,但这种方法不能用置于气体介质炉外面的磁铁,把精确的直拉运动施与密封在石英安瓿内的籽晶。因此在实际装置中,为了在较弱磁场下能使籽晶运动自如,而在磁性合金部分配备石墨制的轴承机构,把它固定在石英安瓿上。为了取出晶体,每次都必须把石英安瓿破坏,因此这种方法成本较高。曾经进行过多次尝试,试图从外部放入拉晶轴,以此来使安瓿能反复使用,并报道曾把运动部分和固定部分用液体金属镓密封的方法,或利用石英材料的精密加工、注射筒式磨口密封法等,但这些方法都不实用。

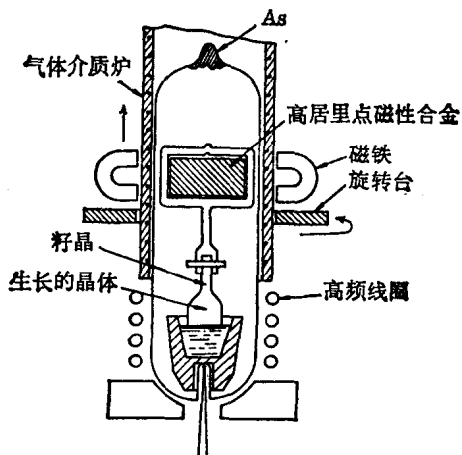


图 10 磁性结合式拉晶法

用水平布里吉曼法也是一样,在用这种石英安瓿的方法中,控制与熔体的离解压平衡的 As_4 分压成为问题。图 11 为 Boomgard 等测定这平衡 As 分压与熔体组成的关系的结果。 GaAs 与 InAs 不同,在化合物的计量比附近,熔体组成因 As 分压的微小变动而变化颇大,单晶化相当困难。最低温度部分的温度控制,通常 $(610+x)$ 以 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内的精确度进行。可是,如图 12 所示,当采用在熔体周围不存在自由体积的方法时,就不需要这样精密的温度控制。

这方法称液体密封法,是最实用的拉晶法。方法本身过去由 Metz 等研究用在 PbTe 、

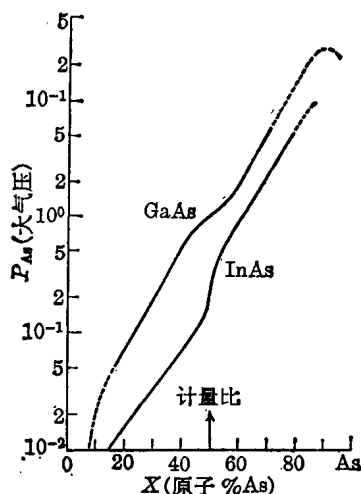


图 11 熔体组成与平衡 As 分压

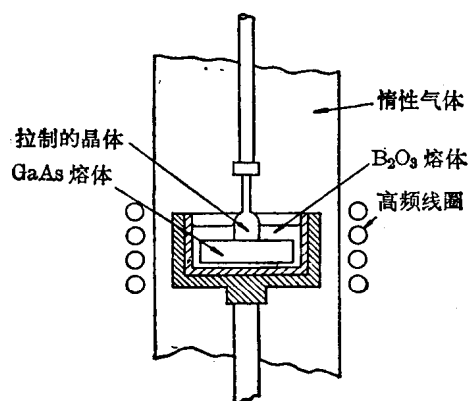


图 12 液体密封法

PbSe 等的拉晶上, 而 Mullin 等开始把它应用于 GaAs、InAs 等^[14]。

从 GaAs 熔体挥发的 As, 可以用漂浮在熔体上的 B_2O_3 (熔点 $450^\circ C$ 、沸点 $2,300^\circ C$) 来防止, 并且这 B_2O_3 熔体也迁回到 GaAs 熔体的下边, 将它完全包住。熔体中的氧化物等全部熔入 B_2O_3 中, 所以液面呈镜面, 较好地映出籽晶的象, 并容易附着籽晶。拉晶速度为 $5\sim 20$ 毫米/小时, 拉制的晶体被玻璃状的 B_2O_3 膜包住, 很容易用水溶解。 B_2O_3 的纯度以 99.98% 为好, 但若使用未经充分脱水的 B_2O_3 , 则由于产生气体而使操作困难。使用石英坩埚最好, 如果使用石墨坩埚, 则硼会被还原而侵入晶体。因为在熔体周围没有自由体积, 所以按照下述理由, 来自石英的 Si

沾污也少。表 1 是 Bass 等分析的晶体中的杂质。

表 1 用液体密封法时 GaAs 中的杂质
(重量 ppm)

	SB44*	SB55	SB56**	SB57	SB58
B	3	0.02	0.01	0.01	0.01
Si	1.0	0.8	1.0	2.0	0.7
P	<0.06	2	0.15	0.1	0.06
Cu	<0.02	0.08	<0.02	0.1	>0.02
Zn	4	0.05	60	0.02	0.05
Mo	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
In	<0.05	0.1	0.2	<0.05	<0.05

* 使用石墨坩埚

** 掺 Zn 的晶体

另外, 这方法的唯一缺点是, 不能把 Ga 和 As 用作原始材料, 必须使用 GaAs 多晶。图 13 是由 Mullin 等所发表的高压液体密封法^[15], 也能控制离解压比 GaAs 还高的 InP、GaP 等晶体。如果设法改进这样的装置也许将来也能够把 Ga 和 As 用作原料。

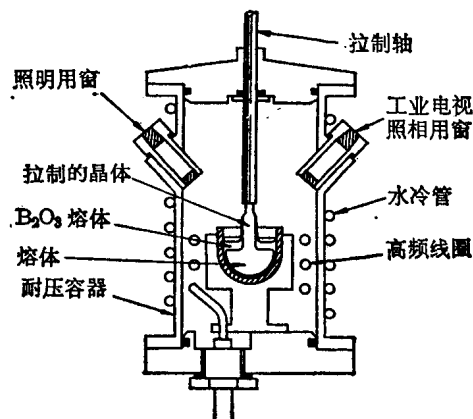
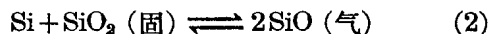
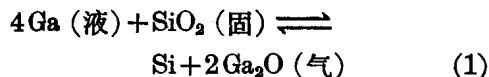


图 13 高压液体密封法

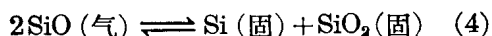
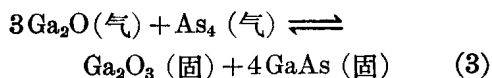
2. 石英的 Si 所引起的沾污

来自石英的沾污中, 最多的是由于熔体与容器的直接反应所产生的沾污, 这种反应可以简单地用下式表示:



即按照式(1)生成的 Si 熔入熔体中, 再

与石英壁进行式(2)的反应,以SiO气体形式汽化泄出。结果是相当于这差值的部分留在熔体中,但决定这化学平衡的Ga₂O和SiO等的气体分压,因它们在石英安瓿内扩散并在低温带进行下列反应而有变化:



因而,沾污量也随石英安瓿的形状和温度分布而显著不同。就是说,即使在较高温度,式(4)的反应也向右进行,结果防止了式(3)的Ga₂O气体的“凝结”,使安瓿内的Ga₂O分压升高,可以抑制式(1)的反应,例如在图14所示的石英安瓿中,(b)要比(a)好。

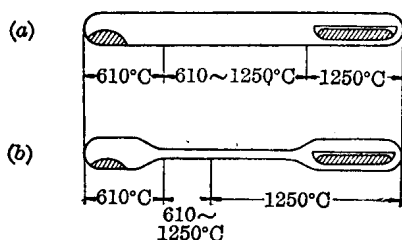


图14 石英安瓿加热区的自由体积

按照Cochran等^[16]的计算,使用如图14(b)所示的石英安瓿,如果高温带的自由体积为Ga体积的10倍和5倍,则熔体中Si的浓度分别为1.0ppm和0.6ppm。上述液体密封法中,完全没有这种自由体积,所以从这点考虑,原理上是可取的。

另外,为了积极提高自由体积内的Ga₂O分压,Woods等报道在安瓿内封入微量的

氧^[17]。可是氧在晶体内会形成深的施主能级,对于Si等浅能级施主起一种俘获乃至补偿作用,所以容易变成半绝缘体,载流子浓度分布不理想。

作者用As₂O₃对水平布里吉曼法进行掺杂,其结果之一示于图15和图16。由图可见,在晶体长度方向和截面内,电阻率梯度十分陡。

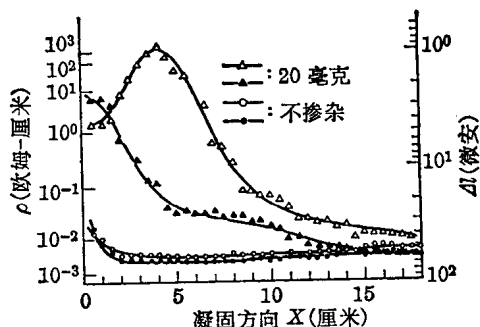


图15 用As₂O₃掺杂的舟生长晶体的电阻率分布

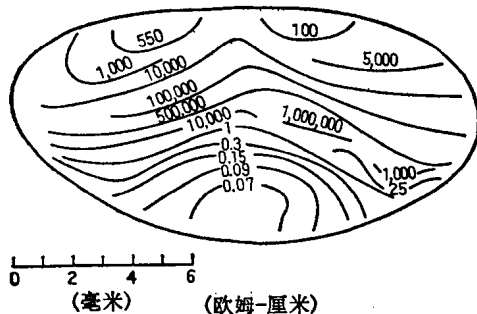


图16 掺As₂O₃的晶体的截面内电阻率分布 (参考资料从略)

(译自《电气学会杂志》1969年第89卷第12期第24~32页)

8. 砷化镓晶体生长热力学

自耿效应二极管出现以来, 研制完整性高、纯度高的 GaAs 单晶受到了重视。过去是从 GaAs 熔体制成 GaAs 单晶, 但还不十分理想, 所以近来用气相和液相外延生长单晶的方法。下面从热力学来研究晶体是如何生长和生长速度的问题。

首先, 考虑从熔体中生长单晶。可以认为是: (1) 二次成核生长, (2) 螺型位错生长, (3) 粗表面上均匀生长等^[1]。但是其中哪个是真正的生长机理, 或者还有其它生长机理, 则尚未明确。如果生长机理明确, 又知道系统的热流情况, 则借助于热力学就可以求生长速度。

再考虑从熔剂中生长单晶。在这种情况下, 当得到大的单晶时, 除了上述论点(当然各自的内容不同)外, 还必须考虑熔剂中熔质的扩散现象和熔解现象。如果已知生长机理, 则借助于溶解度、相图等就可以解决问题。可是, 在熔剂中使用基体晶体, 并使其进行外延生长(所谓液相外延生长), 就必须考虑与过去不同的生长机理, 即采用具有任意面取向的基体晶体, 一般是在非奇异的表面上进行生长, 从某种意义上说就是在特殊条件下的生长。在这种情况下可以用这样的生长机理来理解, 即留在基体表面的无数梯级延伸下去, 或由于凹入角而相继产生梯级延伸^[1, 2]。这时只要考虑扩散现象、溶解度、相图等就可以求生长速度。

完全相同的生长机理, 适用于气相外延生长, 但在这种情况下, 生长量与各种气体分子之间的平衡反应(包含表面吸附、解吸反应)密切相关, 在没有详细研究热力学前, 不能求出生长量。

本文仅讨论上述的气相外延生长, 通过热力学研究来求生长量。

由于各种类型气体分子的反应而使基体晶体连续生长单晶时, 如欲计算其生长速度则必须要有如下前提:

- (1) 与该系统中的反应有关的所有分子都为已知, 并且可以获得它们的热力学数据;
- (2) 至少在气相-固相界面上保持化学平衡;
- (3) 系统内气体分子的输运机理为已知。

假定了上述三点后, 就可以对气相生长中的两种方法(开管法和闭管法)进行研究。

开管法

1. 一般研究

Lever 对边流动气体边进行反应的开管法, 详细地进行了热力学计算^[3], 他对 Si-H-Cl 系统计算了所有气体分子的分压。Sedgwick^[4]用 Lever 的计算结果, 求出 Si 的生长量为温度和原料浓度的函数。他们采用的根本的假定是: 气体分子的浓度在与流速垂直的方向上是均匀的, 从某种意义上说, 是象用一元模型所记述的系统, 这种情况如图 1 所

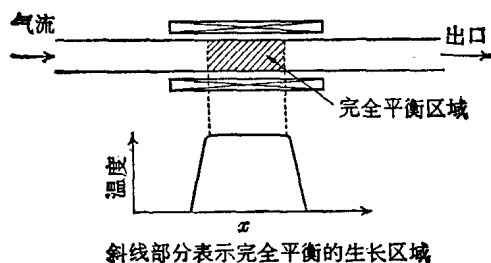


图 1 Lever 的一元模型

示。与此相反,下面将要叙述的 Bradshaw 的边界层模型^[5]是考虑垂直方向的浓度分布和气体流动的模型。在 Lever 的一元模型中,由于采用如下的条件而可以知道系统的情况。

(1) 在任意场所的化学平衡关系

$$\log K_i = \sum_r y_{ir} \log p_r \quad (1)$$

式中, K_i 为第 i 个化学平衡式的平衡常数; y_{ir} 为其平衡式的系数(将左边取负, 右边取正); p_r 为第 r 个气体分子的分压。

(2) 总压的关系

$$P = \sum_{r=1}^n p_r \quad (2)$$

但是, 设系统内的气体分子总共有 n 种。总压 P 在一般的开管系统中为 1 个大气压。

(3) 由原料浓度所决定的条件 如果采用以上条件, 则反应区域的平衡分压 p_r 全部可求。在求晶体生长速度时, 可以估计多少物质在达到该平衡状态前从气相移向固相。例如, 设此结晶化的物质为 a , 在原料区域中 a 的单位时间流量 J_a^0 可用下式给出:

$$J_a^0 = n_a^0 A_0 v_0 \quad (3)$$

式中, n_a^0 为原料区域单位体积内变成各种气体分子而存在的 a 的总原子数, A_0 为此区域的截面积, v_0 为流速。从生长区域流出的 a 的流量 J_a^g 可用下式给出:

$$J_a^g = n_a^g A_g v_g \quad (4)$$

所以每单位时间在生长区域中析出的 a 的量, 可以用 $J_a^0 - J_a^g$ 给出, 式中 n_a^0 、 A_0 、 v_0 表示生长区域中各自的值。这样, 不知道各处的流速、截面积等就不能求生长量。求截面积和流速都比较麻烦, 因为反应会引起体积变化等。Lever 用下述方法排除了这个困难。他注意到从反应系统的入口到出口未析出的原子 b , 并将其流量

$$J_b = n_b A v \quad (5)$$

与 J_a 之比作变数来考虑。如果把

$$\frac{J_a}{J_b} = \frac{n_a}{n_b} \quad (6)$$

作为变数, 虽不考虑 A 项、 v 项, 也进行了计算。之后又进行下面的变数变换:

$$q_j = n_j / n_b = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_{ij} p_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_{ib} p_i} \quad (7)$$

式中 α_{ij} 表示含有 j 原子的气体分子的原子数, 此外是 0。例如, 在 Si-H-Cl 系统中, 设 $j=a$ 指生长的 Si, b 可用氢或氯等。在这种情况下, 如果用 i 表示 SiH_4 , 则 $\alpha_{ia}=1$, 如果用 b 表示氢, 则 $\alpha_{ib}=4$ 。这种情况将在下面实际计算时进一步理解。

如果用新的变数, 则生长条件由于用 $J_b^0 = J_b^g$, $J_a^0 > J_a^g$, 故可用下式给出:

$$q_a^0 > q_a^g \quad (8)$$

并且对于 b 以外系统内未析出的所有原子 $c, d, \dots$, 下式成立:

$$q_j^0 = q_j^g \quad (j=c, d, \dots) \quad (9)$$

Sedgwick 用此式给出以 SiCl_4 作原料的 Si 的生长速度:

$$D = J \alpha \beta \quad (10)$$

D 可用克/分表示。式中, J 为原料的流入量, α 为化学反应时参与生长的比例, β 为根据装置的形状或气体的混合情况等, 以补充修正未经反应而向系统外流出的量的系数。

具体地说, 对于将 SiCl_4 作原料的 Si-H-Cl 系统, 可用下式给出:

$$J = n M F X_{\text{SiCl}_4} \quad (11)$$

$$\alpha = (\eta^0 - \eta^g) \eta^0 \quad (12)$$

式中 n 、 M 、 F 、 X_{SiCl_4} 分别为在原料区域的总分子浓度(克分子/升)、Si 的原子量、流速和 SiCl_4 的初期克分子比, η 表示

$$\eta^0 = q_{\text{Si}}^0 / q_{\text{Cl}}^0, \quad \eta^g = q_{\text{Si}}^g / q_{\text{Cl}}^g \quad (13)$$

这里, Sedgwick 考虑了似平衡模型, 即用式(10)中的 β 的系数表示, 且假定一部分流入的原料达到完全平衡, 但其余未反应的照旧向外流出。本来, β 应是流速或温度的函数, 但暂且假定它是几乎接近于 1 的常数, 是似平衡模型。这在流速慢而反应系统全部达到均匀的平衡状态时是适用的。

与此相反, Bradshaw 的边界层模型, 是

处理流速快,并在反应区域内产生层状浓度分布的模型。用这个模型计算的生长速度,在参与反应的气体分子比载流气体少时,即在因反应而引起的体积变化可以忽视时,如果形式上只考虑 β 为流速等的函数,则与Sedgwick的似平衡模型情况下计算的相一致^[6]。

下面将叙述Bradshaw的边界层模型,他对Si的气相生长考虑了如图2的模型,也就是说,考虑了接近基体表面的静止不动的层——边界层。原料通过此层扩散到基体表面,并在那里达到完全平衡,进行晶体生长。此时形成的反应生成物,再扩散到边界层外面,而被主气流带走。在这个模型中,生长的等速阶段是边界层中的扩散。如果气体的流速加快,扩散就比较容易发生。

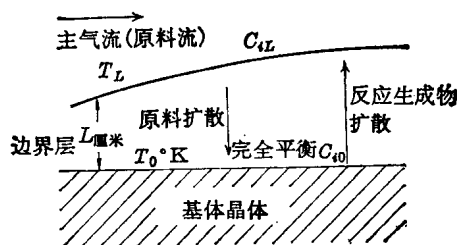


图2 Bradshaw的边界层模型

用这个模型可以计算生长速度。在图2

中,将上方向取为 x ,在其它方向假定没有浓度变化,则某气体分子 i 向 x 方向的输运速度 J_i 可用下式给出:

$$J_i = WC_i - D_i dC_i/dx \quad (14)$$

式中, W 为 x 方向的层流, C_i 为气体分子的浓度, D_i 为扩散系数。

如果把各种气体分子的扩散系数视为相等($D_i = D$),则:

$$J_i = \{ (C_{i0}RT_0 \sum J_j) / P \} + (C_{i0}T_0 - C_{iL}T_L) / \int_0^L \left(\frac{T}{D} \right) dx \quad (15)$$

式中,下标0和上标L分别表示基体表面、边界层与主气流的边界, R 为气体常数, P 为总压。 J_i 可根据系统内的化学平衡关系和原料浓度来计算。某物质 a 的生长速度 G ,可用 J_i 按Bradshaw由下式给出:

$$G = \frac{-6 \times 10^5 M}{\rho} \sum_a \alpha_a J_i \quad (\text{微米/分}) \quad (16)$$

式中, $\sum_a$ 表示含有 a 的所有气体分子的总和,假定此气体分子具有 α_a 个 a 原子。 M 为 a 原子的原子量, ρ 为其晶体的密度。Bradshaw对于把 SiCl_4 和 SiHCl_3 作原料的Si的气相生长,计算了 G ,其结果如图3所示。绝对值虽不十分一致,但倾向于一致。

符号	出 处	温 度	流 量 刻 度	系统内的物质	原 料 的 克 分 子 比
—	计 算	—	$\times 1$	—	—
---	Theuerer ^[7]	1543°K	$\times 7$	SiCl_4/H_2	0.02
----	Bylander ^[8]	1323°K	$\times 1$	SiCl_4/H_2	0.02
----	Bylander	1523°K	$\times 1$	SiCl_4/H_2	0.02
Δ	Glang 和 Wajda ^[9]	1373°K	$\times 2$	$\text{SiHCl}_3/\text{H}_2$	0.0042

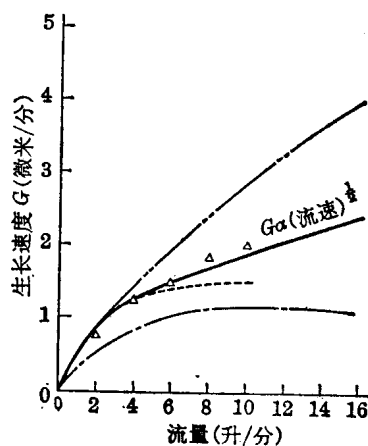
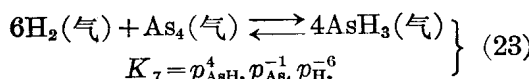
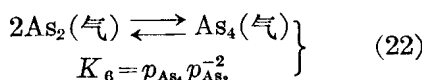
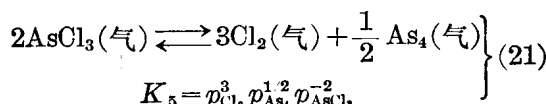
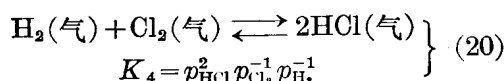
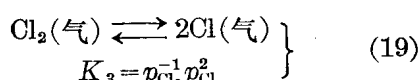
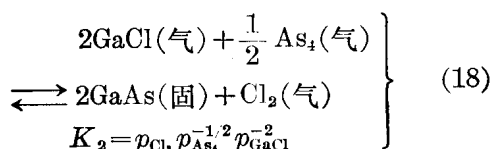
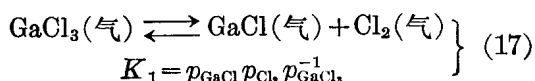


图3 Bradshaw的计算结果和实验值

2. 应用到 GaAs 气相生长

对 GaAs 的气相生长作过这样的热力学计算的例子^[10~12], 要比 Si 的情况少得多。在这里将探讨一下 Hurle 的计算^[13], 他把 Lever 的方法应用于 GaAs-H-Cl 系统。他考虑过的气体分子成分是 GaCl、GaCl₃、As₄、H₂、Cl₂、Cl、HCl、AsCl₃、As₂、AsH₃, 而固体成分只考虑过 GaAs。彼此之间的化学平衡可用下列各式给出:



用表 1 的自由能变化 ΔF_i , 根据下式就可以给出 $K_1 \sim K_7$:

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta F_i}{RT}\right) \quad (24)$$

表 1 各种反应的 ΔF

$\Delta F_1 = 8.600 \times 10^4 - 38.5T + 1.390T \ln T$
$\Delta F_2 = -2.156 \times 10^4 + 102.9T - 5.06T \ln T - 3.20 \times 10^{-3}T^2$
$\Delta F_3 = 5.178 \times 10^4 - 10.7T - 2.20T \ln T$
$\Delta F_4 = -4.230 \times 10^4 - 25.5T + 2.83T \ln T$
$\Delta F_5 = 1.620 \times 10^5 - 60.6T + 3.04T \ln T$
$\Delta F_6 = -7.307 \times 10^4 + 52.4T + 1.94T \ln T$
$\Delta F_7 = 1.320 \times 10^5 - 64.2T + 18.54T \ln T$

又总压 P :

$$P = p_{\text{GaCl}} + p_{\text{GaCl}_3} + p_{\text{As}_4} + p_{\text{AsCl}_3} + p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{Cl}} + p_{\text{HCl}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{AsH}_3} + p_{\text{As}_2} \quad (25)$$

未知数有 10 个, 而方程只有 8 个, 其余由初始条件决定。如果初始条件按照前面第 1 小节(一般研究)中作出那样, 采用由式(7)所给出的 q_i , 则可把方程简化, 即考虑氢原子作为式(7)的 b_i ; 被保存在整个系统中的其它原子, 氯为:

$$q_{\text{Cl}} = n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}} = (p_{\text{GaCl}} + 3p_{\text{GaCl}_3} + 3p_{\text{AsCl}_3} + 2p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{Cl}} + p_{\text{HCl}}) / (2p_{\text{H}_2} + p_{\text{HCl}} + 3p_{\text{AsH}_3}) \quad (26)$$

对于析出的 Ga、As, 可以得到:

$$q_{\text{Ga}} = n_{\text{Ga}}/n_{\text{H}} = (p_{\text{GaCl}} + p_{\text{GaCl}_3}) / (2p_{\text{H}_2} + p_{\text{HCl}} + 3p_{\text{AsH}_3}) \quad (27)$$

$$q_{\text{As}} = n_{\text{As}}/n_{\text{H}} = (4p_{\text{As}_4} + p_{\text{AsCl}_3} + p_{\text{AsH}_3} + 2p_{\text{As}_2}) / (2p_{\text{H}_2} + p_{\text{HCl}} + 3p_{\text{AsH}_3}) \quad (28)$$

如图 4 所示, 如果把 Cl₂ 或 HCl 气体用作原料, 则:

$$q_{\text{Ga}} - q_{\text{As}} = 0 \quad (29)$$

如图 5 所示, 如果把 AsCl₃ 用作原料, 则:

$$q_{\text{Ga}} - q_{\text{As}} = \text{常数} \quad (30)$$

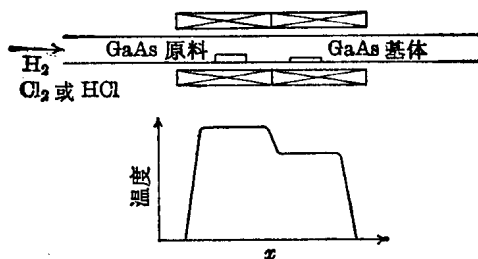


图 4 把 GaAs 用作原料, 把 Cl₂ 或 HCl 用作反应气体的情况

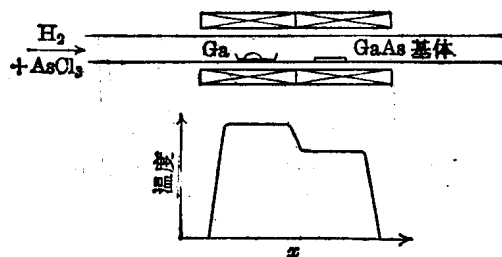


图 5 把 Ga 用作原料, 把 AsCl₃ 用作反应气体的情况

但是,要使原料Ga在As中充分饱和,并假定Ga表面完全被GaAs所覆盖。在这两种情况下, q_{Cl} 都根据原料 Cl_2 、 HCl 或 $AsCl_3$ 的初浓度而求出,把式(16)~(24)相加即得余下的两个关系式,所以能求图4和图5中所示的原料区域和生长区域中的所有气体分子的分压。如果把各区域中的 q_i 值分别记为 q_i^s 、 q_i^l ,则可得GaAs的生长速度与 $q_{Ga}^s - q_{Ga}^l$ ($q = q_{As}^s - q_{As}^l$)成比例的结果。图6示出实际进行计算,求出 q_{As} 与 q_{Cl} 的关系。图6中, b 表示 $q_{Ga} - q_{As}$ 。如果按图5把 $AsCl_3$ 用于原料时, $AsCl_3$ 的初压为127毫米水银柱,则

$$q_{Cl} = \frac{3 \times 127}{2(760 - 127)} = 0.3,$$

所以 $q_{Ga} - q_{As} = -\frac{1}{3} q_{Cl} = -0.1,$

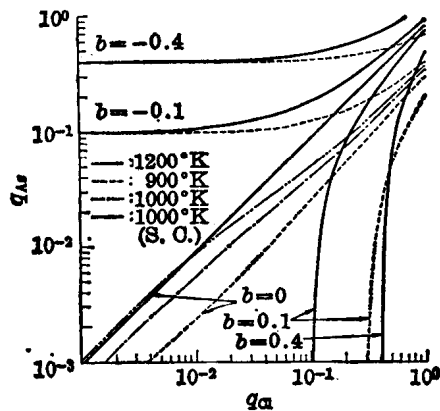
而源区如果是1200°K,籽晶区是900°K,则 $q_{As}^s - q_{As}^l = 0.17$ 。因此,生长量 D (克/分)根据与式(10)相似的考虑可由下式给出:

$$D = J\alpha\beta \quad (31)$$

式中: $J = n_H^s M_{GaAs} F_s \quad (32)$

$$\alpha = q_{As}^s - q_{As}^l = 0.17 \quad (33)$$

式中, β 为某常数。 n_H^s 为源区的总氢原子数, F_s 为在源区的流速, M_{GaAs} 为GaAs的分子量。图7和图8分别表示在1000°K、1200°K下的各种分压为 q_{Cl} (根据原料浓度求出)的函数,选择 $P=1$ 大气压, $q_{Ga} - q_{As} = 0$ 。

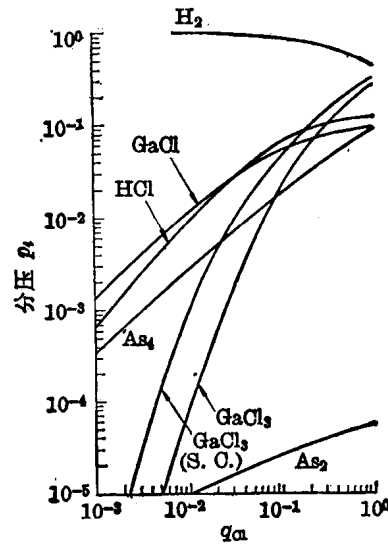


$b: q_{Ga} - q_{As}$, 只考虑 $3GaCl + \frac{1}{2}As_4 \rightarrow GaCl_3 + 2GaAs$ 反应的简单计算

图6 总压在1大气压下的 q_{As} 与 q_{Cl} 的关系

$$T=1,000^\circ K, q_{Ga} - q_{As} = 0$$

q_{Cl}	$AsCl_3$	Cl_2	Cl	AsH_3
1.00×10^0	1.15×10^{-5}	9.32×10^{-13}	1.43×10^{-9}	3.13×10^{-12}
1.26×10^{-3}	3.10×10^{-13}	2.05×10^{-17}	6.72×10^{-12}	2.81×10^{-12}

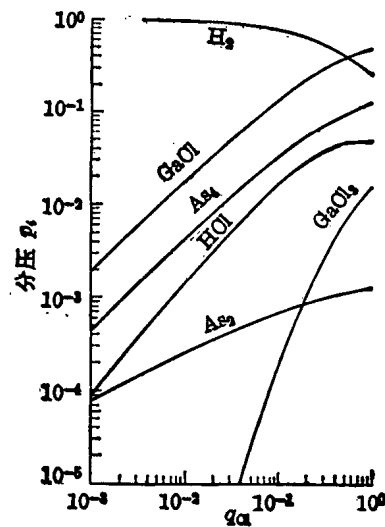


$q_{Ga} - q_{As} = 0, P=1$ 大气压,与图6相同

图7 各种气体分子的分压与 q_{Cl} 的关系

$$T=1,200^\circ K, q_{Ga} - q_{As} = 0$$

q_{Cl}	$AsCl_3$	Cl_2	Cl	AsH_3
1.00×10^0	1.15×10^{-5}	1.26×10^{-11}	5.12×10^{-8}	1.86×10^{-11}
1.27×10^{-13}	3.61×10^{-16}	1.82×10^{-17}	6.14×10^{-11}	3.16×10^{-11}



总压1大气压, $q_{Ga} - q_{As} = 0$

图8 温度在1,200°K时的各种气体分子的分压与 q_{Cl} 的关系

闭管法

1. 一般研究^[15]

图9表示使用闭管法气相生长半导体的情况。Mandel和Lever等^[16,17]提出了在这种闭管系统中的一般输运方程,按照此方程,物质的输运速度服从于简单的斐克扩散定律,但此时扩散系数似乎受到层流的影响而有所改变。他们在求此扩散系数时,把系统的反应汇总成一个化学方程,用其系数计算了扩散系数。因此,如果用他们的方程计算输运速度,则有必要把系统的反应汇总成一个化学方程式,但并不是在所有情况中都能这样,因此需要推导能应用于更广范围的方程式。当在图9的情况下进行输运反应时,作如下的假定是便于分析的:

- (1) 在各区域中保持完全平衡;
- (2) 物质在这两个区域间以扩散和层流的方式输运;
- (3) T_1 与 T_2 之差不大;
- (4) 反应管中各处的总压都为一定值;
- (5) 在两个区域间,各种气体分子的分压的变化率相同。

这五个假定是在通常的半导体的气相生长时所采用的。系统由许多个反应构成时,若找出反应中共同的原子,则描述其反应就方便了。在闭管法的气相生长中,共同的原子一般是指卤素,这里用碘作为卤素的代表。存在于该系统中的气体是半导体或金属的碘化物以及元素的蒸汽。现在,决定用 $(A_i)_k I_{2mi}$ ($i=1, 2, \dots$) 表示半导体或金属元素的碘化物,但是,一般是 $k=1$, 所以进行叙述时只写 $A_i I_{2mi}$ 。例如在 GaAs 的气相生

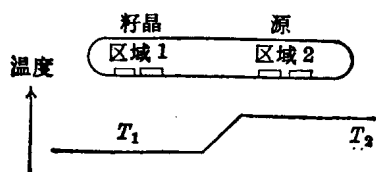
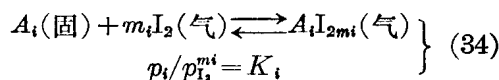


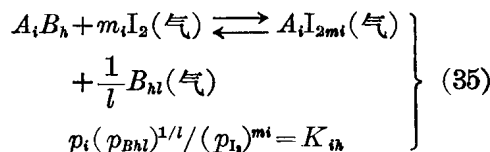
图9 用闭管法气相生长半导体

长时有 GaI 、 GaI_3 等,如果用 $i=1$ 表示 GaI , 用 $i=2$ 表示 GaI_3 , 则变成 $A_1=A_2=Ga$, $m_1=\frac{1}{2}$, $m_2=\frac{3}{2}$ 。

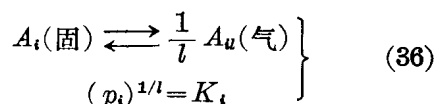
有某一种半导体或金属,其反应可用下式表示:



另有某种半导体反应如下:



式中, p_i 和 p_{I_2} 表示 $A_i I_{2mi}$ 的分压和碘的分压, K_i 、 K_{ik} 是反应的平衡常数。 $m_i=0$ 时可用下式给出:



在 $A_i B_k$ 型的化合物半导体时,气相的化学计量关系需要

$$[A_i \text{ 的总原子数}] = [B_k \text{ 的总原子数}] \quad (37)$$

最初被封进反应管内的碘的总克分子数 M_{I_2} , 由所有的气体分子的分压积分而成:

$$M_{I_2} = \int \frac{1}{RT} \left(\sum_i m_i p_i + p_{I_2} \right) dv \quad (38)$$

(克分子)

式中, dv 为体积单元。由于卤素与任何元素都容易反应,所以 $m_i p_i \gg p_{I_2}$, 可用下式给出:

$$M_{I_2} = \int \frac{1}{RT} \sum_i m_i p_i dv \quad (39)$$

如果把反应管分成几个区域,并假定其中分压是一定值,则可用下式近似求出:

$$M_{I_2} = \sum_j \frac{V_j}{RT_j} m_i p_i^{(j)} \quad (40)$$

式中 j 表示区域的编号。

某气体分子 i 的输运速度 J_i 可用 (14) 式给出。由于碘原子在系统内是循环的,而不积存于一处,所以如下的碘的守恒定律成立:

$$\sum_i m_i J_i = 0 \quad (41)$$

因为总压在系统的任一处都一定, 所以

$$\sum_i \frac{dp_i}{dx} = 0 \quad (42)$$

按照假定(3)可以设:

$$(T_1 + T_2)/2 = \bar{T} \quad (43)$$

使用此式于:

$$C_i = \frac{1}{RT} p_i = \frac{1}{R\bar{T}} p_i \quad (44)$$

并对 x 微分, 就得到:

$$\frac{dC_i}{dx} = \left(\frac{1}{R\bar{T}} \right) \frac{dp_i}{dx} \quad (45)$$

若将式(44)、(45)代入式(14), 并用式(41), 则:

$$-\sum_i D_i m_i (dp_i/dx) + W \sum_i m_i p_i = 0$$

也就是说, 在 $\sum_i m_i p_i \neq 0$ 时, 可以用下式得到 W :

$$W = \left\{ \sum_i D_i m_i (dp_i/dx) \right\} / \sum_i m_i p_i \quad (46)$$

如果系统含有 v 个某原子 S 的碘化物 (例如: 在 GaAs-碘系统中, Ga 原子的碘化物有 GaI 和 GaI₃ 两种), 此原子的输运速度 n_s (单位取克分子/秒·厘米²) 就可用下式给出:

$$n_s = \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^v \left\{ -D_i \frac{dp_i}{dx} + \frac{p_i \sum_i D_i m_i (dp_i/dx)}{\sum_i m_i p_i} \right\} \quad (47)$$

扩散系数 D_i 可用下式给出:

$$D_i = \frac{D_{i0}}{\sum_i p_i} \left(\frac{\bar{T}}{T_0} \right)^m \quad (48)$$

式中, m 的值在 1 与 2 之间, D_{i0} 是 i 分子在 1 大气压、 T_0 (K) 时的扩散系数。这里, 假定所有分子的扩散系数相等, 且 m 的理论值为 1.5, 就可用下式:

$$D = \frac{D_0}{\sum_i p_i} \left(\frac{\bar{T}}{T_0} \right)^{1.5} \quad (49)$$

下面把这些方程应用于实际的系统, 考虑使用图 9 的装置气相生长某种半导体。首先, 确定存在于该系统中的所有气体分子, 并对它们的反应应用式(34)、(35)表示。其次, 在区域 1 适当给出 $p_i^{(1)}$, 并按式(34)、(35)求其它所有气体分子在区域 1 的分压 $p_i^{(1)}$ 。由此

求总压 $p^{(1)} = \sum_i p_i^{(1)}$ (但是, 在 p_i 中也包含 p_{I_2}), 使这与区域 2 中的总压 $p^{(2)} = \sum_i p_i^{(2)}$ 相等, 解高次方程式, 求 $p_{I_2}^{(2)}$ 以外所有的 $p_i^{(2)}$ 。这样应能得到在区域 1、区域 2 中保持完全平衡, 总压 $p = p^{(1)} = p^{(2)}$ 无论在何处都能得到一定的解。由于区域 1 和区域 2 中某气体分子的分压不同, 所以产生浓度扩散使其相等。但是, 当时为了经常满足式(41)所设定的碘的守恒定律而产生层流。这样, 在区域间输运的分子 S 的输运速度可用式(47)给出。此式包含气体分子分压的微分, 可用下面的近似法求得:

$$\frac{dp_i}{dx} = \Delta p_i / L \quad (50)$$

式中 Δp_i 表示

$$\Delta p_i = p_i^{(1)} - p_i^{(2)} \quad (51)$$

L 是区域 1 与区域 2 的实际有效距离。若用 $p_i(x)$ 的近似式, 即:

$$p_i(x) = \bar{p}_i = (p_i^{(1)} + p_i^{(2)})/2 \quad (52)$$

和式(49), 式(47)就可以写成:

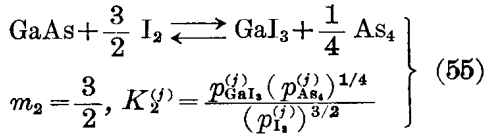
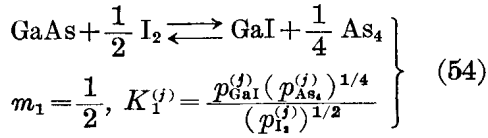
$$\begin{aligned} n_s &= \sum_{i=1}^v J_i \\ &= \frac{D}{LRT} \sum_{i=1}^v \left\{ -\Delta p_i + \left(\bar{p}_i \sum_i m_i \Delta p_i \right) / \sum_i m_i \bar{p}_i \right\} \\ &= -\frac{D_0}{LRT} \left(\frac{\bar{T}}{T_0} \right)^{1.5} \sum_{i=1}^v \left(\Delta p_i \sum_i m_i \bar{p}_i \right. \\ &\quad \left. - \bar{p}_i \sum_i m_i \Delta p_i \right) / \sum_i p_i \sum_i m_i \bar{p}_i \quad (53) \end{aligned}$$

Δp_i 、 $\bar{p}_i$ 、 $\bar{T}$ 、 m_i 全部已知, 所以除了 D_0/L , 可求 n_s 。如果由实验决定 D_0/L , 则可以求得 n_s 为温度、 $p_{I_2}^{(1)}$ 的函数。可是, $p_{I_2}^{(1)}$ 没有实验的参数, 所以用式(40)代替它, 把封入的碘量 M_{I_2} 作参数, 就可以与实验相适应。

2. 应用到 GaAs-碘系统

按照 Silverstri 和 Lyons 的实验^[18], 将 GaAs 和碘封入并使温度保持在几百度 (°C), 这时主要的气体分子是 GaI、GaI₃、As₂、As₄, 除此以外的碘化物和高分子的 As 很少。并且, As₂ 也比其它气体成分少得多。在这里, 为简单起见, 决定研究 GaI、GaI₃、As₄ 的气

体分子, GaAs 与碘的反应, 可以用式(35)写成:



决定用 $p_i^{(j)}$ ($i=1\sim3$) 顺次表示 $p_{\text{GaI}}^{(j)}$ 、 $p_{\text{GaI}_3}^{(j)}$ 、 $p_{\text{As}_4}^{(j)}$ 。 $K_1^{(j)}$ 、 $K_2^{(j)}$ 可用下式给出:

$$K_1^{(j)} = \exp\{(-27,050 + 21.25T_j + 0.81T_j \log T_j) / RT_j\} \quad (56)$$

$$K_2^{(j)} = \exp\{(27,050 - 24.95T_j + 24.3T_j \log T_j) / RT_j\} \quad (57)$$

又按照式(37)可以得到

$$p_1^{(j)} + p_2^{(j)} = 4p_3^{(j)} \quad (58)$$

假定碘在区域 1 的分压 $p_{\text{I}_2}^{(1)}$, 则按式(54)、(55)可求 $p_1^{(1)}$ 、 $p_2^{(1)}$ 与 $p_3^{(1)}$ 的关系, 把此关系代入式(58), 则可以求 $p_3^{(1)}$, 顺次可求 $p_1^{(1)}$ 、 $p_2^{(1)}$ 。根据总压无论何处都一定的关系和在区域 2 的式(37), 可以求在区域 2 的所有分压 $p_i^{(2)}$ 。这样可以假定所有的气体成分在区域 1 和区域 2 是处于完全平衡状态。各种气体分子以扩散和层流方式输运在这样的区域 1 和区域 2 之间。GaAs 从高温端向低温的输运速度应等于 Ga 原子或 As 原子的输运速度, 所以用式(53)即得:

$$\begin{aligned} n_{\text{GaAs}} &= n_{\text{Ga}} = n_{\text{As}} = J_{\text{GaI}} + J_{\text{GaI}_3} = \sum_{i=1}^2 J_i \\ &= \frac{D_0}{LRT} \left(\frac{\bar{T}}{T_0} \right)^{3/2} \sum_{i=1}^2 \times \frac{\Delta p_i \sum_i m_i \bar{p}_i - \bar{p}_i \sum_i m_i \Delta p_i}{\sum_i p_i \sum_i m_i \bar{p}_i} \end{aligned} \quad (59)$$

又, 封入碘的量 M_{I_2} (毫克) 按式(40)可用下式给出:

$$M_{\text{I}_2} (\text{毫克}) = 254 \times 10^3 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 m_i p_i^{(j)} V_j / RT_j \quad (60)$$

图 10~图 12 比较了实际计算值与 Pizzarello 的实验值^[19]。图 10 表示在基体温度 650°C、原料温度 700°C 时, 封入的碘的浓度与 GaAs 的输运速度 n_{GaAs} 的关系。输运速度随着封入的碘的浓度增加而减少, 这是因为管内气压升高, 扩散被遏止的缘故。由图可知, 实验值与计算值相当一致。图 11 和图 12 分别表示原料温度在 800°C 和 700°C 时, 基体温度与 n_{GaAs} 的关系。这两种情况, 实验值与计算值都比较一致。

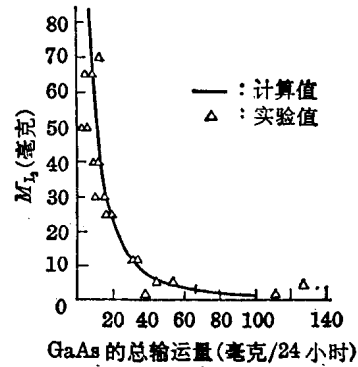


图 10 碘的浓度与 GaAs 输运速度的关系

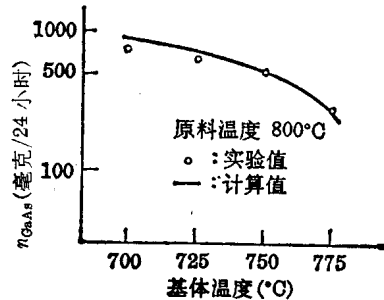


图 11 原料温度为 800°C 时, GaAs 的输运速度与基体温度的关系

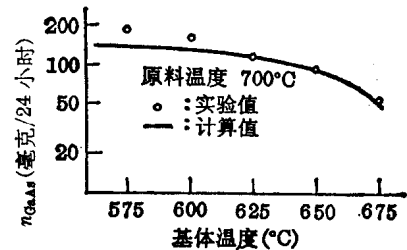


图 12 原料温度为 700°C 时, GaAs 的输运速度与基体温度的关系

3. 应用到更复杂的系统

本节第1小节中推导出的方法，是一般的解法，所以也能应用于复杂的系统。下面将研究把 Ge 用于基体、碘用作卤素的闭管法气相生长 GaAs 的情况^[20]。这时，基体 Ge 参与化学反应，所以情况变得相当复杂。一般认为存在于此系统中的气体分子是 GaI、GaI₃、As₂、As₄、GeI₂、GeI₄、AsI、AsI₃、I、I₂，可是，最后四种气体分子的分压与其它比较起来要小得多，所以可以省略。但是，只有 I₂ 由于计算方便而保留着。用下标 $i=1, 2, \dots, 6$ 表示前六种气体分子。如果在区域 1 假定 $p_i^{(1)}$ ，则由于用式 (34)~(36)，所以 $p_i^{(1)}$ 到 $p_6^{(1)}$ 就全部可求。在区域 2 的分压 $p_i^{(2)}$ 由以下条件求得。

(1) Ge 的守恒定律 作为基体加入的 Ge，在原料区域不被输运，根据这个实验事实，下面的守恒定律成立：

$$n_{\text{Ge}} = \sum_{i=5}^6 J_i = 0 \quad (61)$$

(2) 在气相中 GaAs 的化学计量关系

$$\sum_j (p_j^{(j)} + p_2^{(j)} - 2p_3^{(j)} - 4p_4^{(j)}) = 0 \quad (62)$$

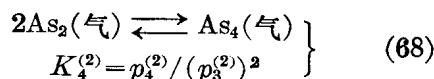
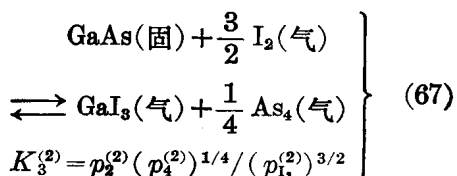
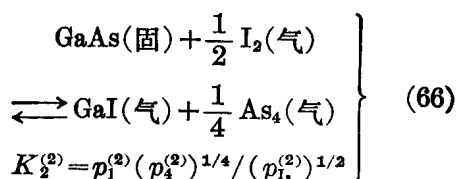
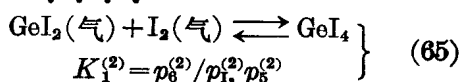
(3) Ga 和 As 的输运速度应相等，所以

$$n_{\text{Ga}} = n_{\text{As}} \quad (63)$$

(4) 总压无论在何处都一定的条件

$$\sum_i (p_i^{(1)} - p_i^{(2)}) = 0 \quad (64)$$

(5) 平衡关系



如果用以上五个条件，则 $p_i^{(2)}$ 全部可求。因此，GaAs 的输运速度 n_{GaAs} 可用式 (59) 给出。但是，这时 $\sum_i$ 意味着从 $i=1$ 到 $i=6$ 的和。封入的碘量 M_{I} 可用下式给出：

$$M_{\text{I}} (\text{毫克/毫升}) = 254 \times 10^3 \sum_i \frac{V_i}{RT_i V} m_i p_i^{(j)} \quad (69)$$

但是， V 是用总体积 $V = \sum_j V_j = V_1 + V_2$ 。

为计算方便起见，如下地定义与 n_{GaAs} 成比例的量 Q_{GaAs} ：

$$\begin{aligned} Q_{\text{GaAs}} &= \frac{n_{\text{GaAs}} R L T_0^{3/2}}{D_0} \\ &= -\bar{T}^{1/2} \sum_{i=1}^2 \frac{\Delta p_i \sum_j m_j \bar{p}_j - \bar{p}_i \sum_j m_j \Delta p_j}{\sum_j p_j \sum_i m_i \bar{p}_i} \end{aligned} \quad (70)$$

于是， Q_{GaAs} 的数值实际上可求。图 13 表示 Q_{GaAs} 与碘的封入量的关系，图中数字左侧是基体温度，右侧是原料温度。表 2 列出在封入碘量少的情況下各种气体分子的分压和输运速度的符号。由表 2 可知，GeI₂ 和 GeI₄ 只存在于系统中而不参与输运反应，而输运反应与通常的 GaAs-碘系统的情况相同：

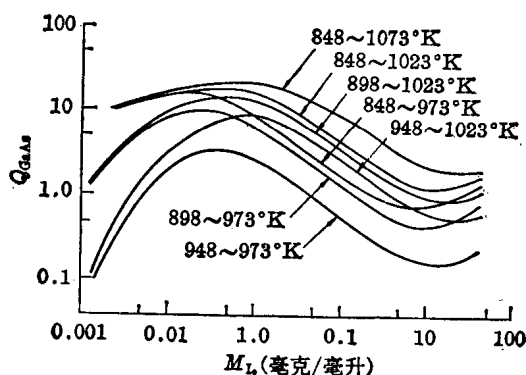
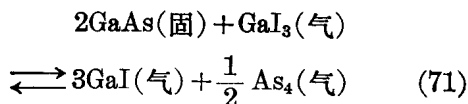


图 13 用闭管法在 Ge 基体上气相生长 GaAs 时，GaAs 的输运量与碘的封入浓度的关系

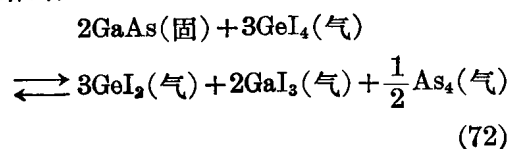
表 2 封入的碘量为 0.108 毫克/毫升时, 在各区域的分压(大气压)和输运速度的符号

区 域	GaI	GaI ₃	As ₄	GeI ₂	GeI ₄	P _总
1 (848°K)	9.28×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻³	4.54×10 ⁻³	9.94×10 ⁻³	4.66×10 ⁻⁵	3.27×10 ⁻²
2 (973°K)	1.14×10 ⁻²	8.92×10 ⁻³	5.09×10 ⁻³	7.23×10 ⁻³	4.24×10 ⁻⁵	
Ni	>0	<0	>0	=0	=0	

表 3 封入的碘量为 11.0 毫克/毫升时, 在各区域的分压(大气压)和输运速度的符号

区 域	GaI	GaI ₃	As ₄	GeI ₂	GeI ₄	P _总
1 (848°K)	2.0×10 ⁻³	1.74	0.436	0.461	0.100	2.74
2 (973°K)	3.15×10 ⁻²	1.73	0.439	0.522	2.15×10 ⁻²	
Ni	=0	>0	>0	>0	<0	

表 3 为封入的碘浓度多的情况, 由表可知, 在这情况中 GaI 不参与输运反应, 而 GaI₃、As₄、GeI₂、GeI₄ 构成输运反应, 其反应式可用下式给出:



即使对于这样复杂的系统, 也因采用本节第 1 小节中所叙述的方法, 而可以求系统的主要反应式和输运速度等。

(参考资料从略)

(译自《電気学会雑誌》1970 年
第 90 卷第 1 期第 44~53 页)

9. 砷化镓外延生长层的电特性

半导体晶体中的缺陷(不完整性), 从电特性看来, 主要可分成下列三类:

(a) 结构缺陷(空穴、层错、双晶、位错等);

(b) 杂质(析出物、夹杂物、聚集体、浅或深的能级杂质、杂质分布等);

(c) 表面和界面(自由表面、表面电位、金属-半导体和半导体-绝缘物的界面等)。

本文叙述了GaAs外延生长层的电特性、晶体中的结构缺陷以及杂质分布等一些有关的问题。

GaAs 外延生长层的电特性

目前的高纯度外延生长法大致可分为二种: 液相外延法和气相外延法。熔体法因为温度较高, 易受沾污, 不适于高纯度化。

前面章节报道过由气相外延法生长高纯度GaAs单晶(用Ga/AsCl₃/H₂系统的反应)。下面叙述其电特性。

图1表示电子浓度 n 和电阻率 ρ 与温度的关系。低纯度试样在低温通常发生杂质带传导, 可以观察到 n 的增加和 ρ 的降低, 但高纯度试样在温度直到4.2°K也未观察到这现象。

施主浓度 N_D 、受主浓度 N_A 和施主的离子化能 E_D , 可由图1的曲线用下式计算^[2]:

$$\frac{n(N_D+n)}{(N_D-N_A-n)} = \frac{N_C}{D} e\left(-\frac{E_D}{KT}\right)$$

式中, D 为施主能级的简并性、 T 为绝对温度。又 N_C 为导体中的有效状态密度, 可用下式表示:

$$N_C = 2(2\pi m^* kT/n^2)^{3/2}$$

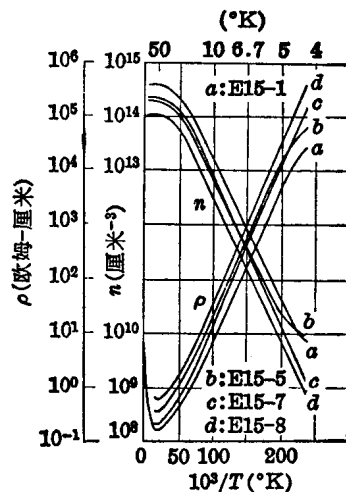


图1 N型外延GaAs^[1]中的杂质浓度和电阻率与温度的关系

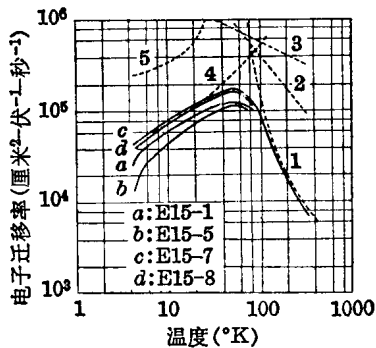
式中, m^* 为电子的有效质量, 一般用 $m^* = 0.0072m_0$ 和 $D = 2$ 。

表1列出对生长层所得的参数值, 为了比较, 也列出迄今为止所报道的数据。无论用哪种方法净的残留杂质 $N_D + N_A$ 都为 $\sim 10^{13} \sim 10^{14}$ 厘米⁻³, 如何突破这个数值是今后的问题。目前还不清楚这是由于残留杂质所引起, 还是由于本质上与化学计量的平衡状态的偏离而引起的空位浓度等所致。这将是今后要解决的问题。在 N_D 足够小的状态, 从 E_D 对于 N_D 的变化可以求 $E_D = 0.005 \sim 0.0057$ 电子伏, 此值与从单纯化的氢模型推定的值 $0.005 \sim 0.006$ 电子伏良好地吻合。

图2表示电子迁移率 μ_e 与温度的关系。图上绘出各种散射机理的影响。可以获得在77°K时大于100,000厘米²/伏-秒的试样, 其重现性良好, 高纯度试样在50°K可以得到175,000厘米²/伏-秒的值。

表 1

试 样	$N_D - N_A$ (厘米 ⁻³)	N_D (厘米 ⁻³)	N_A (厘米 ⁻³)	E_D (电子伏)	μ_e (厘米 ² /伏-秒)	
					300°K	峰 值
Maruyama 等 ^[1]	2.6×10^{14}	3.6×10^{14}	1.0×10^{14}	0.0048	8580	175,000 (50°K)
Akazaki 等 ^[3]	8×10^{13}	2.0×10^{14}	1.2×10^{14}	0.0050	9000	250,000 (50°K)
Wolfe 等 ^[10]	1.6×10^{13}	4.6×10^{13}	3.0×10^{13}	0.0057	8200	310,000 (45°K*)



图示因各种散射机理而产生的电子迁移率。对于所有的值都用试样 E15-7 的计算值来表示。曲线 1 为极性迁移率，曲线 2 为形势迁移率，曲线 3 为压电迁移率，曲线 4 为 B-H 离化的杂质迁移率，曲线 5 为中性杂质迁移率

图 2 N 型外延 GaAs 中的电子迁移率与温度的关系^[1]

最近，赤崎氏等^{[3][10]}报告了迁移率为 250,000 厘米²/伏-秒(在 50°K 峰值)，Wolfe 等^[3]报告了迁移率为 310,000 厘米²/伏-秒的最高值(在 45°K)，并进行了详细的散射机理的分析。

最近，Wolfe 等^[10]从质谱分析结果报道，即使在高纯度外延生长层(77°K、 $N_D + N_A \sim 10^{13}$ 厘米⁻³、 $\mu_e \sim 210,000$ 厘米²/伏-秒)中，也可检测出残留杂质——大量的氧($10^{15} \sim 10^{18}$ 厘米⁻³)、碳($10^{15} \sim 10^{20}$ 厘米⁻³)和铝($10^{15} \sim 10^{17}$ 厘米⁻³)，这些残留杂质又相互发生复杂的反应，外表上变成电学不活性的状态。这使电学上活性的残留杂质的分离更加困难。

液相外延生长法的高纯度化，近年来随着原料 Ga 的高纯度化而发展很快，最近使

用从 Ga-GaAs 熔液中生长，可以重现性良好地获得 $n \leq 10^{14}$ 厘米⁻³、 $\mu_e \geq 100,000$ 厘米²/伏-秒(77°K)和具有优良特性的生长层，并正在实用化。用这方法所得的晶体与气相法相比，具有深能级少、生长层与衬底的边界面的平整性极为良好等优点。

杂质掺杂和分布

掺到晶体中的杂质的种类、浓度及其分布，由所生产的器件的设计决定。掺杂方法可按照反应系统来考虑，掺杂剂一般用固体(掺杂 GaAs、Te、Sn、Se、S)、液体(SnCl₂)、气体(H₂Se)等。Te、Sn、S、Se 等一般用作 N 型杂质，Zn、Cd 等一般用作 P 型杂质。

目前正在研制的耿效应二极管、限制空间电荷积累二极管、场效应晶体管等功能器件，需要有杂质浓度 $n = 1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ 厘米⁻³ 的生长层。过去，这种范围的杂质浓度不能控制，由于原料中残留杂质引起的固有沾污，所以重现性极差。随着生长层的高纯度化和重现性的提高，由于采用 Ga-Sn 合金、掺杂 GaAs、气体掺杂等方法，已能控制 $n = 1 \times 10^{15} \sim 10^{16}$ 厘米⁻³。并且，也能用掺 Cr 生长半绝缘外延生长层。

为了充分发挥器件的性能，必须完全按照器件设计，控制晶体中的杂质浓度及其分布。图 3 表示器件研制所需要的杂质浓度及其分布。由图可知，杂质浓度 n 范围较宽，从小于 10^9 厘米⁻³(半绝缘衬底)至 10^{20} 厘米⁻³。

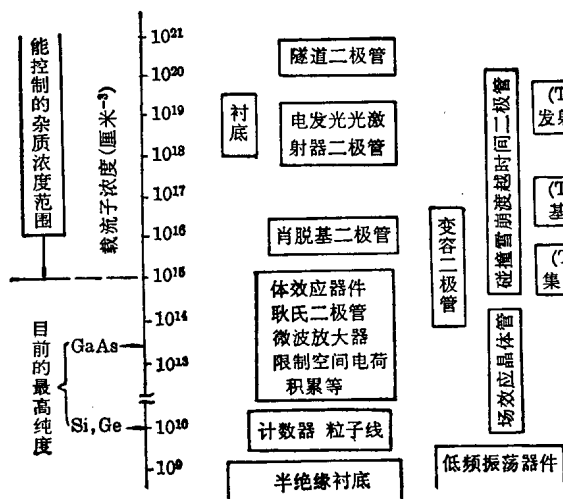


图3 GaAs 器件研制所需的杂质浓度和晶体纯度

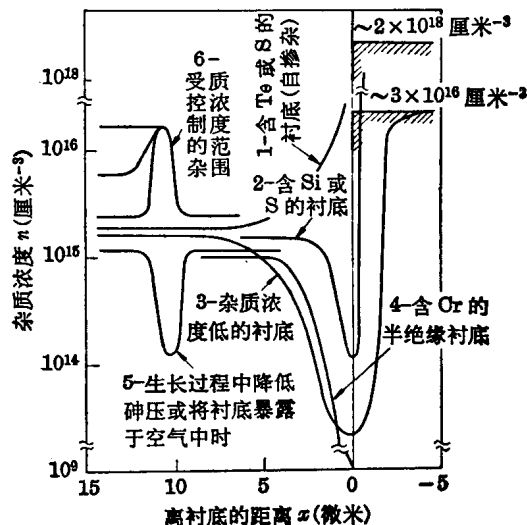


图4 在含各种杂质的衬底晶体上外生长层中的杂质浓度分布

1. 低浓度掺杂

晶体中的杂质浓度由掺杂所决定,但生长层中的杂质分布,受装置(形状)、生长条件(温度、气体组成、流量的变化等)、衬底中的杂质种类、浓度等的影响。图4表示各种杂质的不均匀分布的例子。

掺杂浓度较低时,接近衬底单晶-生长层间边界的杂质分布,由于衬底中的掺杂材料(Te、S等)变成气状再次进入晶体中,所以发生自掺杂(曲线1)^[11],难以控制薄的生长层内的杂质浓度,使器件的设计较为困难,并成为不均匀分布遍及整个晶片的原因。另一方面,把Si、Sn等用作衬底中掺杂材料(曲线2)、用不掺杂衬底(曲线3)以及把掺Cr的半绝缘体GaAs用于衬底(曲线4)等情况下,都不发生自掺杂,相反,在生长层-衬底的边界附近会使 n 减少,即发生高阻层^[12,13]。这层不仅在生长层而且在衬底中都能观测到。在液相外延法情况中也能观测到同样的高阻层,但比气相法要少得多。这可以在生长初期进行腐蚀来防止^[14]。

在砷压低的情况下,高阻层的幅度一般有扩大的倾向,因此高阻层的发生曾被认为

是Si由于二性而进入As的位置,起受主作用的缘故^[12]。可是,根据Si不转移^[15]、生长层中也发生高阻层(曲线5),和衬底中也发生高阻层等事实,可以认为高阻层的发生原因,不是由于上述Si的二性或晶格缺陷等的缘故,而是由于其它原因。最近,有人认为^[16]:衬底表面吸附纯水中的Cu,在生长阶段它在表面附近再分布,是高阻层发生的主要原因^[16]。还报道,在生长初期进行充分的气相腐蚀,可以防止发生高阻层^[16]。此外还报道,在生长中提高As压也能抑制高阻层的发生^[17]。因而,As空位起重要作用的事实,再加上Cu、Si等杂质再分布或As空位与杂质的反应,这些可以认为是高阻层发生的原因。

据Casey^[19]报道,从光学测定或结容量随时间的变化来看,0.29、0.48、0.60等为高阻层中的深能级。发生高阻层就形成高阻势垒,降低器件的特性。曲线6是生长中使掺杂量变化时的杂质分布。晶体中的杂质分布也同样受生长条件、各种工艺(欧姆接触、氧化膜等)的影响,容易成为不均匀分布的原因。在实际的器件制作和装配中,这是很重要的问题。

2. 高浓度掺杂 [主要对于基体晶体(舟

生长法)]]

生长晶体中所出现的杂质条纹和圆心状曲线,起因于生长界面的形状、熔质原子的分凝、熔液的对流和搅乱效应等。在高浓度掺杂晶体中,杂质浓度与电子浓度之比往往有显著差别。Casey^[19]报告在Te的情况下其比有显著差别:

$7 \times 10^{18} \text{ Te 原子厘米}^{-3} : 5.2 \times 10^{18} \text{ 电子厘米}^{-3}$;
 $1.5 \times 10^{19} \text{ Te 原子厘米}^{-3} : 8 \times 10^{18} \text{ 电子厘米}^{-3}$ 。

并提出Te应以富Te的固熔体或复合析出物的形式存在。Laister等^[20]报告,在用舟生长法和切克劳斯基法掺了 $5 \sim 8 \times 10^{18} \text{ 厘米}^{-3} \text{ Te}$ 的GaAs中,有高浓度的层错(图5),并且无论用哪种方法所得的晶体,如果电子浓度超过 10^{18} 厘米^{-3} ,缺陷浓度就急剧增加。Iizuka等^[21]在掺Te的($6.4 \times 10^{18} \text{ 厘米}^{-3}$)舟生长法晶体中,发现肉眼能看到的(1毫米)杂质夹杂物。在这周围发生许多位错,并且夹杂物的部分只检测出Te和Ga,没有检测出As,所以说夹杂物由Te-Ga复合体构成,Te置换了As的位置。也报告Si的情况与Te有同样的结果。Vieland等^[22]发现,Se浓度大于 $4 \times 10^{17} \text{ 厘米}^{-3}$ 时,则在舟生长法晶体中Se未充分起到施主作用,并指出这是大部分Se作为 $[\text{V}_{\text{Ga}}\text{Se}_3]$ 复合体进入晶格的缘故。还说明了载流子浓度与Se浓度的关系,指出 $\text{Ga}_2[\text{V}_{\text{Ga}}\text{Se}_3]$ 复合体的存在。在高浓度区域,



图5 在含高浓度Te的GaAs中所见到的层错(Laister^[20])

载流子浓度与晶体中总Se浓度的 $\frac{1}{3}$ 次方成比例,还提出VI族元素在III-V族化合物中的一般性能。

Abrahams等^[23]证实了在重掺杂Se的舟生长法晶体和气相外延层中,存在着彼此紧贴的粒子和小析出物。它们在两种晶体中出现的情况多少有点不同,但电子浓度在 $4 \times 10^{17} \text{ 厘米}^{-3}$ 以下时粒子都不存在。又从波动光栅模型计算,可以认为这些粒子是 Ga_2Se_3 ,并可说明总Se浓度与电子浓度的差别。

在直拉法的情况下,把Dash等对Si获得成功的无位错法应用到GaAs,则无位错化也成功。可是,对通常的基体晶体用X射线进行舟生长法和切克劳斯基法的比较^[24, 25]结果表明,在舟生长法晶体中因温度变动而引起的热应力的影响较小,特别在掺 $10^{17} \sim 10^{18} \text{ 厘米}^{-3} \text{ Sn, Se, Te}$ 等的情况下,在舟生长晶体中位错密度是 10^2 厘米^{-2} 以下;然而在切克劳斯基晶体中却往往为 10^4 厘米^{-2} 以上,所以舟生长法晶体的完整性比切克劳斯基法晶体高。特别令人注意的是,在高浓度掺杂的晶体中,位错密度为 $\sim 10^3 \text{ 厘米}^{-2}$ 时,析出物密度也有 $\sim 10^7 \text{ 厘米}^{-3}$,所以Meieran强调指出,制备无析出物晶体比制备无位错晶体还重要。

3. 空穴及其它

Potts等报道^[26],在As蒸汽压中热处理GaAs,从晶格常数的变化求空穴的种类和浓度,在GaAs中存在弗兰克尔对和肖脱基空穴,空穴以As的单一空穴最多,在更高的As压下空穴浓度减少。

Straumanis等^[27]用X射线粉末衍射进行晶格常数的测定,结果是均匀的GaAs相的晶格常数具有宽广的范围,其晶格常数在下列范围内变化:

5.65326 埃 (25°C)	富 Ga
5.65321 埃	化学计量学
5.65298 埃	富 As

晶体中的结构缺陷

晶体中的结构缺陷有: 在生长中所引入的和在扩散与表面处理等过程中引入的, 这些缺陷可用各种方法观测。

1. 生长中引入的缺陷

用外延法进行 GaAs 单晶生长, 则在生长层中、在表面和衬底晶体的边界, 产生各种晶体结构的缺陷。

(1) 双晶和层错 在 GaAs 中也能看到在外延 Si 中所见到的三角锥双晶。Holloway 等^[28]用反射法 X 射线衍射图识法, 研究在 {111}Ga 面上生长的外延层中的星形图样。这是复合双晶, 由 [111] 轴周围的单-双晶和沿着支路的 $\langle \bar{1}11 \rangle$ 轴周围的双晶所构成, 在表面上较多。

Abrahams 等^[29]用透射电子显微镜进行观察外延层中的双晶和层错的发生原因, 认为是由于机械研磨后的破损层未被充分除去而残留着的划伤。

(2) 生长锥 通常报道的外延层中的缺陷是生长锥。曾进行过很多生长锥形态学方面的研究。Holloway 等^[30]用 X 射线衍射图形决定在 {100} 面上发生的角锥的结晶学取向。角锥由双晶构成, 发生在衬底表面附近。对于它的成因有各种观点, Holloway 等认为可能是由于 O_2 和水蒸汽的偶然沾污所引起。

另一方面, Joyce 等^[31]也在 {111} 面上发现角锥, 根据电子探针微量分析证实, 这是由于气流中 As 不足时产生的 Ga 小滴所致。与此相反, Bobb 等认为^[32], 仅仅气流中 As 不足, 还不足以产生双晶, 因在 Ga 源未预先用 As 饱和时, X 射线摇摆曲线只显示相当宽广范围。此外, GaAs 在 Ge 上外延时也发现有角锥, 所以把 GaAs 用作衬底不是角锥形成的根源。

Howard 等^[33]的实验也与 Holloway、Bobb 等的观点相一致。Howard 等使 Ga(P、

As) 层生长在 GaAs 的 {111}As 面衬底上时, 看到中间层的形成, 此层的成分与其说接近于 Ga(P、As) 还不如说接近于 GaAs, 在这表面形成的生长锥有一核心, 其成分与中间层的成分相同。此外, Howard 等还列举机械损伤的影响作为一个原因。首先, 把表面研磨后用反射法 X 射线衍射图识法研究, 发现无损伤表面上有划伤。在其上进行外延生长, 再用 X 射线衍射图识法观察, 则发现许多生长锥, 但是, 在外延生长前进行充分的腐蚀, 可减少生长锥的数量。

(3) 位错 Zimmerli 等^[35]在无位错 GaAs 衬底上制备无位错外延 GaAs, 并用腐蚀坑研究在什么情况下外延层中发生位错。

(a) 在衬底表面局部有化学反应时, 例如把一滴乙基乙酰醋酸酯滴在无位错衬底上进行生长, 则在滴下的位置上出现腐蚀图样, 而一除去外延层, 它就消失。

(b) 在衬底表面有机械损伤时, 即使是微小的划伤, 位错线就从那里发生。

(c) 掺杂杂质的再分布和集合化: 衬底即使是无位错, 在高浓度且不均匀的 Te 的情况下, 也发生衬底中 Te 的集合化, 衬底和外延层都发生新的位错。

(d) 在衬底已经有位错的情况下, 不能得到无位错外延层, 衬底的位错密度小于 10^3 厘米⁻²时, 外延层中的位错密度相同。

Williams 指出^[36], 衬底的位错密度即使

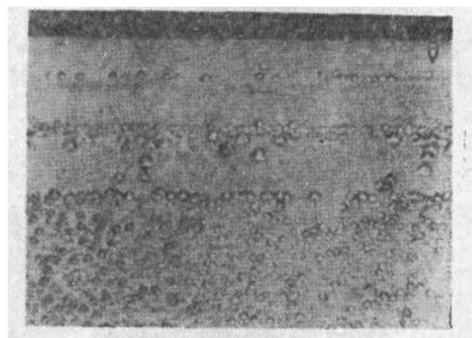


图6 在 GaAs 外延生长过程中, 杂质浓度改变时 (3 次) 其边界面产生的位错分布

超过 10^5 厘米⁻², 外延层中的位错密度也是 10^4 厘米⁻²。并且前述的生长锥、位错和层错都同时存在, 而在无位错时就不存在。

Williams^[36] 观察了在衬底与外延层的界面发生位错的情况(图 6), 并认为这可归因于杂质浓度差所引起的晶格常数之差。在 Ge-GaAs 边界, 即使晶格常数差仅为 0.08%, 也发生网状位错。

2. 在晶体的处理过程中所引入的缺陷

(1) 机械损伤 与 Si 相比, GaAs 是非常柔软的 [克氏硬度 (公斤/毫米²), Si: 1,400, Ge: 880, GaAs: 750], 因此在加工过程中特别容易受到损伤。

(a) 由于切割引起的缺陷 切割晶片的 X 射线摇摆曲线宽度 Δ , 随着用腐蚀除去表面层而逐渐变狭, Meieran^[25] 从这一事实出发, 与无破损晶体的 Δ 比较, 认为破损层的厚度 (用 Hamco 内径切割的情况) 是小于 5 微米。用光学反射法时它约为 8 微米, 并且随着破损层的除去, 最小值反射位置向短波移动, 因此 Jones 等^[37] 报告, 损伤对于自由电子起捕集作用。

(b) 由于研磨引起的缺陷 研磨材料的粒度越大, 研碎层的深度越大^[37, 38], 但其深度也因结晶面而不同。按照 Gatos 等^[39], 研碎层的深度为下列顺序: $\{100\} > B\{111\} > \{110\} \geq A\{111\}$ 。按照 Warekoi 等^[38], 为 $B > A$, 但一旦除去破损层, 则由 Δ 的测定证实 B 面 (As 面) 比 A 面 (Ga 面) 完整性还高。

根据 Meieran 报道^[25], 由于研磨而在晶片产生大量的划伤, 有时产生取向错误, 摇摆曲线显示多重峰。这些研碎层可用 15 微米的化学研磨除去, 但若留下划伤, 在以后的扩散和外延生长时, 会因加热而增加位错。进行化学机械研磨, 可以除去研碎层, 并且保持表面的平整性。

(c) 由于处理引起的缺陷 用来搬运、处理等的镊子和滤纸之类, 也容易使晶片受伤。即使在光学显微镜下未被观察到,

Meieran^[25] 也能用 X 射线衍射图识法观察到。这类划伤、擦伤有时达到约 20 微米的深度, 往往比前述的切割和研磨引起的研碎层深度还大, 所以必须引起注意。

(2) Zn 扩散 Zn 向 GaAs 中扩散具有下列特征: (a) 扩散速度大, (b) 扩散前面的浓度梯度陡, (c) 扩散系数与浓度有关, (d) 随 As 蒸汽压 (P_{As}) 增加, 扩散速度减少, 并分布发生改变^[40, 41]。过去, 都用空隙-替位模型说明这些现象。

若考虑与缺陷的关系, 已知: (a) 扩散前面不均匀且极为凹凸, (b) 由于 Zn 的浓度梯度而局部发生应力, 发生许多网状位错^[42], (c) 沿着位错发生快扩散, (d) 扩散层中位错周围发生高浓度 Zn 的析出^[43, 44], (e) 如果增加 P_{As} 可以抑制位错的发生等^[50, 51]。

这里, 试简述因高浓度 Zn 的扩散而产生的晶体缺陷问题。按照 Prussion 报道^[42], 如向半导体中扩散杂质, 则在扩散层内部由于杂质的浓度梯度而发生应力, 该应力如果超过晶体的最大屈服应力, 就发生许多位错。Patel^[45] 发现, 拉伸 Ge、Si、InSb、GaSb 等单晶, 使之发生形变, 研究温度和位错密度对于最大应力的影响, 结果表明, 最大应力随着位错密度增加而减少, 位错作为位错发生源起作用。在 790°C, GaAs 的最大应力是 1×10^8 达因-厘米⁻² (高度完整晶体的情况) 和 1×10^7 达因-厘米⁻² (不完整晶体的情况)^[42], 比 Si 的最大应力 5.5×10^9 达因-厘米⁻² (在 800°C) 小 1~2 个数量级。这表明, GaAs 比 Si 容易发生位错, 并且位错的发生因初期存在的位错量 (晶体的不完整性) 而显著不同。

此外, Schwuttke 等^[46] 把 Zn 扩散在几乎无位错的 (100) 晶体中, 用 (深度 25 微米) 异常透射法 X 射线衍射图识法检查的部分, 发现在 [110] 和 $[1\bar{1}0]$ 方向上发生延展的正方形格状位错网, 并且它是由于 Lomer-Cottrell 作用、 $(a/2)[110] \rightarrow (a/6)[110] + (a/6)[112] + (a/6)[11\bar{2}]$ 所形成的不动位错。Maruyama^[44]

观测扩散速度随时间的变化和扩散层中的位错密度分布,他指出,Zn 的快速扩散是由于高浓度 Zn 所导入的位错的增殖而产生的加速效应,并提出考虑增殖位错影响的导入位错模型。Osvenskii 等^[47]报告,在 GaAs 中进行由于塑性形变而导入 α 和 β 位错($\leq 10^6$ 厘米⁻²)的 Zn 扩散结果,在与扩散面垂直方向含有的 α 位错,加速扩散速度,而 β 位错有使扩散速度降低的倾向,并且 α 位错降低扩散前面的浓度梯度;在与扩散面平行方向含有的二种位错几乎没有影响。

这里谈一下 α 和 β 位错。Hansen^[48]指出, GaAs 这样的闪锌矿型结构,与 Ge、Si 那样的金刚石型结构不同,在 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 112 \rangle$ 轴方向,有用同种原子 (Ga 或 As) 所作成的两种位错线,可分别称为 α (Ga)或 β (As)位错。实际上,Abrahams 等^[49]报导,使晶体弯曲而产生的新位错以及杂质染色的位错(例如舟生长法晶体),都可以用腐蚀法观测 α 和 β 位错。

关于 Zn 在 GaAs 中的扩散机理有许多报导,但还不能把杂质分布(浓度依赖性)、晶格缺陷发生的影响、As 蒸汽压的影响等统一在一起的模型进行充分的说明。

(3) GaAs-SiO₂ 膜 (GaAs-绝缘膜)

一般地说,自由表面、金属-半导体、绝缘膜-半导体的界面问题,与晶体不完整问题一样,对器件特性的影响颇大:

(a) 表面电位的不稳定性(阈值电压的不稳定性);

(b) 按照表面(界面)能级,载流子的表面复合速度增加(噪声指数、电流放大率降低,漏电电流增大);

(c) 载流子的表面迁移率降低(导电沟道、截止频率降低);

(d) 由于热膨胀系数的差别而发生应变(位错的发生、掩蔽效应的减小、可靠性变差);

(e) 杂质的再分布。

当然这些问题是重要的,但关于 GaAs-绝

缘膜的边界面的数据却较少。

与 Si-绝缘膜的情况相同, GaAs-绝缘膜也有因热膨胀系数的差别而发生的应力和位错。

Meieran^[25]用 X 射线衍射图识法观察了这些情况,此外, Jungbluth^[50]也用 X 射线衍射图识法研究了 SiO₂ 膜的掩蔽效应。他在 500°C 在直径 5 毫米、厚为 840 埃的圆板上粘着掩膜,观察到 X 射线衍射图形不发生变化,并在 1100°C 扩散 Zn 的未受掩蔽的周围区域,发生一般认为是由于高浓度 Zn 扩散的网状位错,并观察到在掩蔽下的区域晶格也非常散乱,其畸变深度达 300 微米。

作者等^[51, 52]也把 SiO₂ 膜作为掩膜,在 800°C 进行扩散,在 GaAs 表面看到了位错密度 10^6 厘米⁻² 的位错层, Zn 沿着界面横向快速扩散。此外,用反射型 X 射线衍射图形证实:在界面和掩蔽孔穴的周围存在应力场。中井氏等^[53]详细分析了作用在 GaAs-SiO₂ 膜之间的应力分布。

作用在 GaAs-绝缘膜的边界的应力大小,也因膜的生长条件或膜的厚薄而不同,从光学测定晶片的翘曲和从 X 射线的测定可参看表 2。

表 2

	热膨胀系数 (°C ⁻¹)	应力(达因/厘米 ²) 300°K	
		Si	GaAs
SiO ₂ *	0.4×10^{-6}	(+) $10^7 \sim 10^8$	(+) $\begin{matrix} 1 \sim 6 \times 10^8 & [52] \\ 4 \sim 12 \times 10^8 & [53] \end{matrix}$
Si ₃ N ₄ **	8×10^{-6}	(-) $8 \sim 10 \times 10^9$	(-) $\begin{matrix} 3 \sim 5 \times 10^9 & [52] \\ 4 \sim 9 \times 10^9 & [53] \end{matrix}$

(+): 拉伸 (-): 压缩

* SiH₄ 氧化

** SiH₄+NH₃ 反应

即 SiO₂ 对 GaAs 给与拉伸力, Si₃N₄ 对 GaAs 给与压缩力。对 Si 制备 SiO₂-Si₃N₄ 的混合物,一般已能除去这些应力^[54]。对 GaAs 也制备了这类混合物或用层状结构研究除去应力的方法。关于绝缘膜,在 Si 器件中用磷质玻璃层的吸气环作用,除去绝缘膜中的 Na

和Si中的重金属等,认为对于GaAs今后也要进行这些方面的研究,GaAs-绝缘膜的问题,在实用上对器件电学特性的影响很大,所以希望今后作进一步研究。

缺陷对器件特性的影响

1. 微等离子区

晶体中由于局部电场的集中而发生微等离子区的事实,在Ge、Si等中已为人们所熟悉。

McCarthy^[55]对GaAs观察了用外延法制作的台面式晶体二极管的反向特性,在结的整个区域中产生可见光斑点。这些斑点与腐蚀坑存在与否完全相对应。Tretola^[56]选择了反向特性差且有许多弯折的二极管,用冷的氮气冷却二极管,在表面形成冰膜,接着在二极管中通微量电流,则有缺陷的部分温度升高,一部分冰膜溶解,产生热图。由此图可知缺陷的分布,如用腐蚀除去这些缺陷,则反向特性明显恢复并且可以消除噪声,这表示电学缺陷与晶体缺陷是一一对应的。

2. 注入式激光器件

发自GaAs注入式激光器件的相干光,希望沿PN结面均匀发光,但实际上这样的发光是少见的,往往宁可变成一个以上的细丝传播。这些细丝的原因,一般认为可能是由于电流密度的变化,或Fabry-Perot镜的平行度不够的光学效应引起的。这种光学效应可在制备试样时加以注意而消除,但前者还有必要进行讨论:一种可能是,细丝起因于位错样的线状缺陷;Abrahams等^[57]用自己研制的A-B腐蚀液研究这些对应,报告指出,采用使P型外延层(2×10^{19} 厘米⁻³ Zn)生长在N型衬底(2×10^{18} 厘米⁻³ Te或Se)上的试样,结果在PN结面附近观测到移向[110]和[110]的位错列,[110]被Zn的析出物所染色,因此大的腐蚀坑位置与细丝的位置完全一致。

Zschauer^[58]用Sn-Zn合金、用N型GaAs

(100)制作发光二极管,在发光区域看到暗线的十字格子,但用透射光时就不能看到,因此可以说,此线是衬底与再生长层之间的晶格由于不适应而产生的位错,是由于发生复合而产生的。

Osvenski等^[47]将GaAs弯曲使产生 α 和 β 位错,并在其中扩散Zn制作二极管,研究了二种位错对激光功率的影响。再在与结面平行方向或垂直方向导入位错,在这样情况下发光效率的顺序为 $\alpha_1 > \beta_1 > \alpha_2 > \beta_2$ 。

一般 β 位错使发光功率降低,这是因为 α 位错加速了Zn的扩散速度,降低结前面的浓度梯度,使工作范围变宽的缘故。

丸山氏^[59]等指出,用扩散法所得的结面的平整性 ΔX ,与GaAs光激光器二极管的阈值电流 J_0 (在77°K)间存在线性关系。即由于Zn沿位错的快扩散而产生的扩散尖峰,在沿结面的发光区域内,因产生散乱反射而增加损失,使发光效率降低。

3. 体效应器件(耿效应二极管)

它是根据新的原理用GaAs的微波振荡器件,因为结构简单,所以晶体的性质能决定其好坏。要得到良好的耿效应二极管,必须控制杂质浓度($n = 5 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19}$ 厘米⁻³)、杂质分布的均匀性和晶体的完整性等。

上述发生于衬底-外延层边界的高阻层和外延层中的杂质浓度梯度以及不均匀分布等,对耿效应二极管的振荡特性和效率都有显著的影响^[60]。

McAvoy等^[61]用扫描电子显微术观测发生在外延层与Sn接点的边界以及活性区域中 n 的变化,它会使器件的振荡波形的可干涉性和效率显著降低。

虽然缺陷对器件特性的影响还有许多不清楚的地方,但是晶体-工艺-器件的相互关系,今后将成为比较重要的问题是清楚了。

(参考资料从略)

(译自《电气学会杂志》1970年
第90卷第9期第71~79页)

10. 砷化镓数据表

GaAs 的物理性质常数和材料处理法, 总结成下列表和图。

在物理性质常数中, 将晶体结构、热的性质、禁带宽度、有效质量等的能带结构和迁移率等有关导电性质作为基体的性质, 与其它 III-V 族化合物半导体 (GaP、InSb) 以及硅和锗作出比较列示。此外, 附图示出了 GaAs 的能带结构、迁移率与载流子浓度的关系。还示出晶体生长和材料的高温处理中必要的数
据——离解压与温度的关系。在杂质的性质中, 将能级、扩散系数、分凝系数、固溶度与 GaP 中的数据一起总结成表。

对于材料处理法, 将 GaAs 的腐蚀液与 GaP 所使用的腐蚀液一起总结于表中, 并附加了 GaAs 的电极接法。关于电极接法还有更多的方法可以采用, 这里只是其中一部分。

为了比较而记载的 InSb、Si、Ge 的情况, 有些数据是直接采用以前登载在半导体物性工学 (欧姆公司, 1967 年) 附录上的数据。对于 GaAs 和 GaP, 则其全部数据都经过研究复核后, 再用于本文。

有关 GaAs 的物理性质常数, 不象 Si、Ge 那样丰富, 对于同一性质有几个报告的情况很少。对于一个性质已知有好几个值时, 按照下列的任一标准选择:

- (1) 由可靠性高且分辨能力优良的实验方法求出的值;
- (2) 记载误差小的值, 即正确度高的值;
- (3) 用纯度高的材料所得的值;
- (4) 平均值;
- (5) 最近发表的值。

选择了典型的腐蚀液, 但其他组成的腐

蚀液被采用的情况也颇多。

	GaAs	GaP
E_0 (电子伏)	1.427 ± 0.001	2.750 ± 0.002
$E_0 + \Delta_0$ (电子伏)	1.761 ± 0.003	2.845 ± 0.003
E_1 (电子伏)	2.898 ± 0.002	3.662 ± 0.006
$E_1 + \Delta_1$ (电子伏)	3.125 ± 0.003	
E'_0 (电子伏)	4.46 ± 0.018	4.751 ± 0.005
$E'_0 + \Delta'_0$ (电子伏)	4.64 ± 0.018	4.81 ± 0.01
E_2 (电子伏)	4.99 ± 0.02	5.275 ± 0.015
$E_2 + \delta$ (电子伏)	5.345 ± 0.04	5.739 ± 0.04

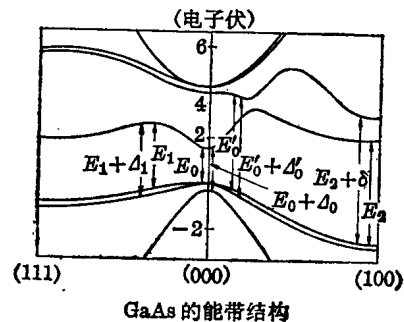


图 1 GaAs 的能带结构以及 GaP 的常数的比较

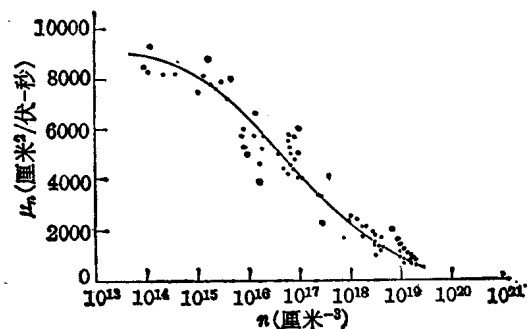


图 2 GaAs 的电子迁移率

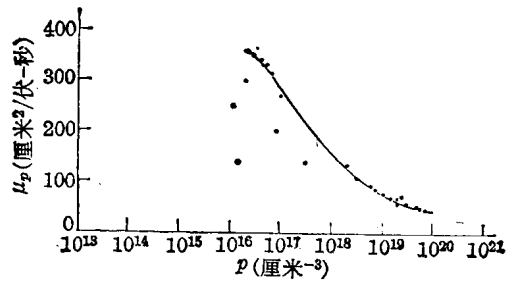


图3 GaAs的空穴迁移率

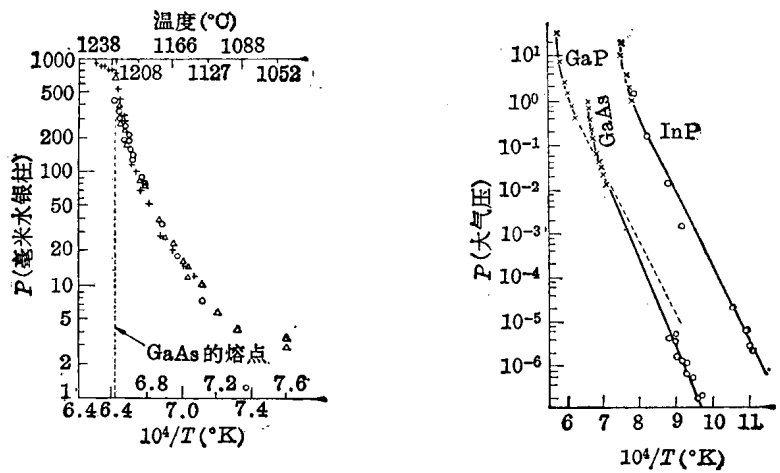


图4 GaAs的离解压

表1 基体的性质: (1) 晶体结构

	GaAs	GaP	InSb	Si	Ge
熔 点 (°C)	1238 ^[1]	1467 ^[1]	525.2 ^[2]	1410 ^[3]	937 ^[3]
在熔点时的离解压 (大气压)	1.00±0.02 ^[1]	35±10 ^[1]			
晶 格 常 数 (埃)	5.6535±0.0002 ^[4]	5.4506 ^[5]	6.47937±0.00003 ^[6]	5.43070 ^[7]	5.65735 ^[8]
密 度 (克/厘米³)	5.3161±0.0002 ^[4]	4.1283 ^(C)	5.7747±0.0004 ^[6]	2.3289 ^[7]	5.323 ^[9]
离子对或原子密度 (厘米⁻³)	2.22×10 ²² ^[10]	2.47×10 ²² ^[10]	1.47×10 ²² ^(C)	5.00×10 ²² ^(C)	4.42×10 ²² ^(C)
热 膨 胀 率 (度⁻¹)	(6.86±0.13) ×10 ⁻⁶ ^[11]	(5.81±0.13) ×10 ⁻⁶ ^[11]	(5.37±0.50) ×10 ⁻⁶ ^[6]	2.6×10 ⁻⁶ ^[7]	5.75×10 ⁻⁶ ^[12]
比 热 (卡/克分子·度)	5.525 ^[2]		5.910 ^[2]	4.640 ^[13]	5.580 ^[2]

(续表)

		GaAs	GaP	InSb	Si	Ge
德拜温度 (°K)		344.2 ^[5]	435.0 ^[5]	202.5 ^[5]	640 ^[13]	312 ^[14]
热传导率 (瓦/厘米-度)		0.45 ^[15] , 参照[16]	0.54 ^[17]	0.166 ^[5]	1.422 ^[18]	0.60 ^[19]
弹性模数 (10 ¹² 达因/厘米 ²)	C_{11}	1.194±0.02% ^[20]	1.382 ^[21]	0.6669 ^[22]	1.65773 ^[23]	1.28528 ^[23]
	C_{12}	0.5384±0.04% ^[20]		0.3645 ^[22]	0.63924 ^[23]	0.48260 ^[23]
	C_{44}	0.5952±0.01% ^[20]		0.3020 ^[22]	0.79619 ^[23]	0.66799 ^[23]
	k	0.755 ^[24]		0.442 ^[2]	0.978 ^[25]	0.750 ^[26]
高次弹性模数 (10 ¹² 达因/厘米 ²)	C_{111}	-6.75±0.2 ^[20]			-8.25±0.10 ^[23]	-7.10±0.06 ^[23]
	C_{112}	-4.02±0.1 ^[20]			-4.51±0.05 ^[23]	-3.89±0.03 ^[23]
	C_{123}	-0.04±0.1 ^[20]			-0.64±0.10 ^[23]	-0.18±0.06 ^[23]
	C_{144}	-0.70±0.1 ^[20]			+0.12±0.25 ^[23]	-0.23±0.16 ^[23]
	C_{166}	-3.20±0.2 ^[20]			-3.10±0.10 ^[23]	-2.92±0.08 ^[23]
	C_{456}	-0.69±0.03 ^[20]			-0.64±0.20 ^[23]	-0.53±0.07 ^[23]
介电常数	ϵ_0	12.9 ^[27]	10.182 ^[28]	17.88 ^[27]		
	ϵ_∞	10.9 ^[27]	8.457 ^[28]	15.68 ^[27]	11.7 ^[29]	15.8 ^[29]
	$\epsilon(f)$	8.5~7 千兆赫 13.18±0.07 ^[30]				
折 射 率		3.36 ^[31]	2.9 ^[32]	3.9 ^[33]	3.47 ^[34]	3.95 ^[35]
功函数 (电子伏)	面	(110)		(110)	(111)	(111)
	电阻率 (欧姆-厘米)	N0.08		N0.02	P250	P0.02
	值	4.71 ^[36]		4.77 ^[36]	4.83 ^[36]	4.80 ^[36]

(O): 计算值

表 2 基体的性质: (2) 能带结构和导电性质

			GaAs		GaP		InSb	Si		Ge	
导带	对称性		能量最低 (000)	(100)	能量最低 (100)	(000)	(000)	能量最低 (100) $\times 0.85$	(000)	能量最低 (111)	(000)
	有效质量		$0.072m_0^{[37]}$	$1.2m_0^{[37]}$	$1.37m_0^{[38]}$		$0.0145m_0^{[40]}$	$m_1 = 0.192m_0$ $m_2 = 0.90m_0^{[41]}$		$m_1 = 0.08152m_0$ $m_2 = 1.588m_0^{[42]}$	$0.041m_0^{[43]}$
	能量差 (电子伏)		$0.36^{[37]}$ (电子伏)		$0.35^{[39]}$ (电子伏)						
价带	对称性		(000)		(000)		(000)	(000)	(000)	(000)	
	有效质量	简并化的能带	$0.68m_0^{[44]}$		$0.56m_0^{[46]}$		$0.18m_0^{[40]}$	$0.547m_0^{[49]}$		$0.379m_0^{[52]}$	
		能级分裂的能带	$0.085m_0^{[44]}$		$0.13m_0^{[46]}$		$0.149m_0^{[40]}$	$0.151m_0^{[49]}$		$0.042m_0^{[52]}$	
		自旋轨道分裂 (电子伏)	$0.25m_0^{[44]}$		$0.22m_0^{[46]}$			$0.077m_0^{[50]}$		$0.07m_0^{[53]}$	
			$0.33^{[45]}$		$0.127^{[47]}$		$0.98^{[48]}$	$0.0441^{[51]}$		$0.28^{[53]}$	
禁带宽度	禁带宽度 (电子伏)	0°K	$1.522^{[54]}$		$2.338^{[54]}$	$2.895 \pm 0.004^{[56]}$	$0.250^{[58]}$	$1.206^{[60]}$		$0.785^{[63]}$	
		4.2°K			$1.6^\circ\text{K} 2.339 \pm 0.002^{[57]}$		$0.2357^{[40]}$	$1.2053^{[14]}$		$0.7443^{[64]}$	$0.898^{[68]}$
		20°K	$1.521^{[55]}$							$E_g(100) = 0.85$ 电子伏 (300°K) $^{[73]}$	
		77°K	$1.514^{[56]}$				$0.228^{[59]}$	$1.1532^{[61]}$		$0.6997^{[65]}$	$0.889^{[66]}$
		室温	$294^\circ\text{K} 1.435^{[54]}$		$300^\circ\text{K} 2.259 \pm 0.003^{[57]}$	$2.65^{[67]}$	$0.180^{[43]}$	$1.1135^{[61]}$	$2.5^{[62]}$	$0.6643^{[65]}$	$0.805^{[66]}$
	温度变化	$\frac{-4.9 \times 10^{-4} T^{[37]} - 5.8 \times 10^{-4} T^2 / (T+300)^{[54]}}{}$		$-6.2 \times 10^{-4} \times T^2 / (T+460)^{[54]}$	$-1.17 \times 10^{-6} T^2^{[56]}$	$-2.8 \times 10^{-4} T^{[68]}$	$-4.5 \times 10^{-4} T^{[62]}$		$-4.4 \times 10^{-4} T^{[25]}$	$-3.9 \times 10^{-4} T^{[66]}$	
	压力变化 P (巴)	$+9.4 \times 10^{-6} P^{[69]}$	$-8.7 \times 10^{-6} P^{[69]}$	$-1.7 \times 10^{-6} P^{[69]}$	$+1.8 \times 10^{-6} P^{[69]}$	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-5} P^{[70]}$	$+1.5 \times 10^{-6} P^{[71]}$		$+4.9 \times 10^{-6} P^{[73]}$	$+1.3 \times 10^{-5} P^{[72]}$	
次能带的能量差的压力变化			$-1.08 \times 10^{-5} P^{[37]}$								
本征载流子浓度 (厘米 ⁻³)	温度变化	$9.28 \times 10^{15} T^{3/2} \exp(-1.53 \text{ 电子伏} / 2kT) (C)$				$5.7 \times 10^{14} T^{3/2} \exp(-0.25 \text{ 电子伏} / 2kT) ^{[58]}$	$3.1 \times 10^{16} T^{3/2} \exp(-1.206 \text{ 电子伏} / 2kT) ^{[60]}$	$1.76 \times 10^{16} T^{3/2} \exp(-0.785 \text{ 电子伏} / 2kT) ^{[63]}$			
	300°K	$6.8 \times 10^6 (C)$					$1.19 \times 10^{10} (C)$				
晶格散射迁移率 (厘米 ² /伏·秒)	电子	$9700^{[37]}$		$[150]^{[75]}$		$65000 (T/300) - 1.5^{[77]}$	$1880 (T/300) - 2.06^{[79]}$	$3800 (T/300) - 1.66^{[80]}$			
	空穴	$450 (T/300) - 1.5^{[74]}$		$[66 (T/300) - 1.5]^{[76]}$		$750 (T/300) - 2.1^{[78]}$	$400 (T/300) - 2.91^{[79]}$	$1800 (T/300) - 2.33^{[80]}$			

(续表)

		GaAs		GaP		InSb		Si		Ge	
应 变 势 (电子伏)		E_u						+8.98 ^[88]		+18.8 ^[88]	
		E_d	6 ^[81]	55 ^[81]	30 ^[82]	-5.48 ^[88]		-10.5 ^[83]			
		D_u				2.04 ^[84]		3.15 ^[84]			
		D_u'	$\pm (6 \pm 1.5)$ ^[55]			2.68 ^[84]		6.06 ^[84]			
压 电 电 阻 系 数 (10^{-12} 厘 米 ² /达因)	N	Π_{11}	-3.2 ^[85]			-17.0 ^[86]		-102.2 ^[88]		-5.2 ^[88]	
		Π_{12}	-5.4 ^[85]			-10.0 ^[86]		+66.7 ^[88]		-5.5 ^[88]	
		Π_{44}	-2.5 ^[85]			-4.0 ^[86]		-13.6 ^[88]		-138.7 ^[88]	
	P	Π_{11}	-12 ^[85]			+98 ^[87]		+6.6 ^[88]		-10.6 ^[88]	
		Π_{12}	+0.6 ^[85]			-49 ^[87]		-1.1 ^[88]		+5.0 ^[88]	
		Π_{44}	+46 ^[85]			+435 ^[87]		+138.1 ^[88]		+98.2 ^[88]	

表 3 GaAs、GaP 中的杂质能级

族	元素	GaAs		GaP		族	元素	GaAs		GaP	
		类型	能级 (电子伏)	类型	能级 (电子伏)			类型	能级 (电子伏)	类型	能级 (电子伏)
I	H	N	[89]			V	Sn	D	[104]		
	Li	A	+0.044 ^[90]				Pb	D	[89]		
	Na	A	[89]				N	N	[89]		
	Cu	A A	+0.145 ^[91] +0.44 ^[93]	A	+0.68 ^[92]		P	N	[89]		
	Ag	A	[78]				V _P			D	-0.07 ^[100]
	Au	A	+0.31 ^[78]				V _{As}	D			
II	Ca	A或D	[94]			VI	Sb	N	[89]		
	Mg	A	+0.125 ^[95]				O	D	+0.63 ^[101]		
	Zn	A	+0.024 ^[96]	A	+0.057 ^[97]		S	D	[104]		-0.089 ^[103]
	Cd	A	+0.021 ^[98]				Se	D D	-0.005 ^[101] +0.53 ^[101]		
	Hg	A	[89]				Te	D	[104]		-0.093 ^[103]
III	Al	N	[89]			VII	Cr	A	+0.79 ^[105] [106]		
	V _{Ga}	A	+0.021 ^[99]	A	+0.19 ^[100]		Cl	N	[94]		
IV	C	A	+0.019 ^[101]			VIII	Mn	A	+0.094 ^[105]		
	Si	D A A	-0.002 ^[101] +0.026 ^[101] +0.10 ^[102]	D	-0.078 ^[103]		Fe	A A	+0.37 ^[101] +0.52 ^[105]		
	Ge	D A	浅 ^[101] +0.08 ^[101]				Co	A	+0.16 ^[106]		
							Ni	A	+0.21 ^[106]		

(D: 施主, A: 受主, N: 中性, 能级的“+”是从价带测得的能量, 能级的“-”是从导带测得的能量)

表4 杂质的扩散系数

基 体	杂 质	$D=D_0\exp(-\Delta H/kT)$		在 特 定 温 度 时 的 值		备 注	参考资料
		D_0 (厘米 ² /秒)	ΔH (电子伏)	温 度 (°C)	扩 散 系 数 (厘米 ² /秒)		
GaAs	Li	0.53	1.0				[90]
	Cu	0.030	0.53	500	1.0×10^{-5}		[107]
	Ag	2.5×10^{-3}	1.5 ± 0.1			快 速 成 分	[108]
		4×10^{-4}	0.8 ± 0.05			慢 速 成 分	[108]
	Au	1.0×10^{-3}	1.0 ± 0.2	1000	2.7×10^{-11}		[109]
	Be	7.3×10^{-6}	1.2				[110]
	Zn	15	2.49	1100	1.5×10^{-8}	与 浓 度 有 关	[111] [112]
	Cd	0.05	2.43	1100	1.0×10^{-12}		[111]
	Ga	1×10^7	5.60	1100	3.5×10^{-14}		[111]
	In			1000	10^{-9}		[113]
	Tm	2.3×10^{-16}	1.0				[114]
	Sn	6×10^{-4}	2.5	1069 1215	3.0×10^{-13} 2.7×10^{-12}		[115]
	As	4×10^{21}	10.2 ± 1.2	1100	1.0×10^{-16}		[111]
	S	4×10^8	4.04 ± 0.15	1100	6.0×10^{-12}		[111]
		2.6×10^{-5}	1.86			用 As_2S_3 扩散	[116]
	Se	3×10^8	4.16 ± 0.15	1100	1.6×10^{-12}		[111]
	Mn	0.65	2.49				[117]
	Si					不遵守斐克 (Fick) 定律	[118]
GaP	Zn	1.0	2.1				[119]
		$7.5 \times 10^{-8} C_{Zn}^{0.45} \exp(-2.5 \text{ 电子伏}/kT)$				与 浓 度 有 关	[120]

表 5 杂质的分凝系数和固溶度

基体	杂质	分凝系数	固 溶 度						
			最 大 值			$N = N_0 \exp(-\Delta H/kT)$			
			温 度 (°C)	固 溶 度 (厘米 ⁻³)	参 考 资 料	温度范围 (°C)	N_0 (厘米 ⁻³)	ΔH (电子伏)	参 考 资 料
GaAs	Li			4×10^{19}	[121]				
	Cu	$<0.002^{[122]}$		2.8×10^{18}			3.7×10^{23}	1.32	[91] [123]
	Ag	$0.1^{[124]}$	内 部 表 面	$2 \sim 8 \times 10^{17}$ $7 \sim 40 \times 10^{18}$	[108]				
	Au					650~1055	$(6 \pm 4) \times 10^{22}$	1.7 ± 0.1	[109]
	Ca	$<0.02^{[124]}$							
	Mg	$0.3^{[124]}$							
	Zn	$0.31 \pm 0.01^{[125]}$	1090	5×10^{20}	[126]				
	Cd	$<0.02^{[124]}$							
	Al	$3^{[124]}$							
	In	$0.1^{[124]}$							
	Tm			4×10^{17}	[114]	<1150	6.7×10^{25}	2.3	[114]
	Si	$0.14^{[122]}$							
	Ge	$0.018^{[122]}$							
	Sn	$0.03^{[124]}$							
	Pb	$<0.02^{[124]}$							
	Sb	$<0.02^{[124]}$							
	S	$0.3^{[124]}$							
	Se	$0.44 \sim 0.05^{[122]}$							
	Te	$0.3^{[124]}$							
	Cr	$0.00064^{[105]}$							
	Mn	$0.021^{[105]}$							
	Fe	$0.003^{[105]}$							
	Co	$0.00008^{[105]}$							
	Ni	$0.0006^{[105]}$							
GaP	Zn	$0.027^{[126]}$	1350	4.3×10^{20}	[126]	730~1200	2.6×10^{28}	0.85	[120]
	Si	$0.6^{[127]}$							
	Sn		1085	1.63×10^{19}	[128]				

表 6 腐蚀液

晶体	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	HF	HCl	HAc	H ₂ O	其它添加剂	时间、温度、 腐蚀速度	用 途	参考 资料
GaAs	1			1			1			镜面抛光	[146]
	1			2			3		10~15 分	镜面抛光	[129]
	1			5					2 分、温热溶液	镜面(镀前处理)	[130]
	3			1			0~2			镜面抛光	[142] [131]
	1				3		0~2			镜面抛光	[146] [129]
		1	8				1			镜面抛光	[146]
		3	1				1			镜面抛光	[132]
		50	10	5			8		5~10 分	镜面抛光	[133]
							15~25	1 NaOCl		镜面抛光	[134]
								在 CH ₃ OH 中 5% Br ₂		镜面抛光	[135]
								在 CH ₃ OH 中 15% Br ₂	70 微米/分	镜面抛光	[136]
						3		1 HClO ₄	42 伏、6 微米/分	电解抛光	[136]
								5% KOH		电解抛光	[135]
	1			3			0~4	1% AgNO ₃		A 面镜面, B 面凸起	[137]
	3			2			5	0.24 克分子 % AgNO ₃	3 分、室温	A、B 面坑	[138]
	5~7			1			8~12	1% AgNO ₃		A、B 面坑	[137]
	1			1			1~2		10 分	A 面坑	[146] [139]
	1			2			2			A 面坑, B 面氧化	[140]
	1						3			A 面坑, B 面凸起	[137]
	1						3	1% AgNO ₃		A、B 面坑	[140]
	3							1 酒石酸		A 面坑	[139]
			1				5	5% NaOH	5 分	A、B 面坑	[139]
			1~2	1			4~6			A 面坑, B 面凸起	[137]
				1			3	1% AgNO ₃		A、B 面坑	[137]
				1 毫升			2 毫升	8 毫克 AgNO ₃ , 1 克 CrO ₃	10 分、65°C	<100><110><111>坑	[141]
	1			5			15	(1% AgNO ₃ 7 滴)		双 晶 面	[143]
		1	1				8		10~30 秒	PN 结, 晶界	[146]
			1	1			4			结 晶 面	[139]
			1	1			1		1~2 分	区别 A、B 面, A: 光泽, B: 变模糊	[133]
				1 毫升			2 毫升	8 毫克 AgNO ₃		层 错	[141]
	3			1			4		2 分	生长条纹	[130]
	1						9		10~15 分	PN 结	[145]
			1	1			10		10 秒	PN 结	[135]
GaP	1			1					0.19 毫克/厘米 ² -分	镜面抛光	[146]
	1			2					10~15 分	镜面抛光	[139]
	1				1				0.6 毫克/厘米 ² -分	镜面抛光	[143]
								Cl ₂ 饱和甲醇, 等量 H ₃ PO ₄	1 小时	镜面抛光	[147]
	5			3		3				A 面坑	[143]
	1			1				少量 Br ₂		A 面坑	[148]
								NaOH	5 分、95°C	结 晶 面	[146]

表 7 向 GaAs 上接电极

方 法	组 成	熔 点 (°C)	合金温度 (°C)	类 型	衬 底 晶 体	参 考 料
合 金 化	Sn	232	450±20	欧姆接触	$n0.025\sim1$ 欧姆-厘米	[149]
	Au	1063	600~700	中 性		[129]
	Pb	327	500~600	N		[129]
	Ni	1455	700~800			[129]
	Cu	1083	>650	P		[129]
	Ag	960	700~725	中 性		[129]
	Au-Sn 共晶体	280	500~600	N		[129]
	Au-Ge 共晶体	356	400~450	N		[129]
	Au-Si 共晶体	370	400~425	N		[129]
	Pb-Sn 共晶体	183	500~600	N		[129]
	Ag-In-Ge 90-5-5		600	欧姆接触	$N\rho<2.6$ 欧姆-厘米	[150]
	Ag-In-Zn 80-10-10		600	欧姆接触	P	[150]
	Bi-Sn-Pt 45-55-5		500	N		[144]
	Bi-Cd 98-2		500	P		[144]
熔体合金化	Sn-SnCl ₂ 在 CH ₃ COCH ₃ 中		300	欧姆接触	$N10^{16}$ 厘米 ⁻³	[151]
				整流性	$P10^{16}$ 厘米 ⁻³	
	Sn-SnBr ₂ 在 CH ₃ COCH ₃ 中		250	欧姆接触	$N10^{16}$ 厘米 ⁻³	[151]
				整流性	$P10^{16}$ 厘米 ⁻³	
	Pb-PbBr ₂ 在热 H ₂ O 中		400	欧姆接触	$N10^{16}$ 厘米 ⁻³	[151]
				整流性	$P10^{16}$ 厘米 ⁻³	
	Sn/Pb (60/40)-SnCl ₂ 在 CH ₃ COCH ₃ 中		300	欧姆接触	$N10^{16}$ 厘米 ⁻³	[151]
				整流性	$P10^{16}$ 厘米 ⁻³	
	Zn-ZnCl ₂ 在 CH ₃ OH 中		450	欧姆接触	$N10^{16}$ 厘米 ⁻³	[151]
				整流性	$P10^{16}$ 厘米 ⁻³	
蒸 发	Ag 500~1000 埃→Sn 5000 埃 →320~450°C 加热			欧姆接触	N 耿效应振荡用	[142]
	Ag 1 微米 (200°C)→550°C→Ni 0.3 微米			欧姆接触	$\frac{P}{N} 10^{17}$ 厘米 ⁻³	[152]
非电解电镀	NiCl ₂ ·6H ₂ O 30 克/升 NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 20 克/升 (NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇ 65 克/升 NH ₄ Cl 50 克/升 在其中加 NH ₄ OH 调节成 pH=8~10					[153]

(本文共有参考资料 166 篇, 从略)

(译自《電気学会雑誌》1970 年第 90 卷第 5 期第 31~37 页)

