

高等学校教学用书

半导体材料

BANDAOTI CAILIAO

下 册

莫 党 編著

人民教育出版社

73.172

463

12

高等学校教学用书



半 导 体 材 料

BANDAOTI CAILIAO

下 册

莫 党 编 著

3604/23

人 民 电 子 出 版 社

本书内容主要是讲述半导体材料的制备及其性能的控制等方面所依据的原理及近年来的进展。包括提纯、单晶生长、位错、杂质、化合物的合成、极性、化学比、晶粒间界、杂质和缺陷的相互作用等问题。也介绍了一些实际工艺和测量方法。

主要对象是半导体物理专业学生，也可供高等工业院校学生和专门工作者参考。

本书暂分上、下二册出版。

半 导 体 材 料

下 册

莫 党 编 著

北京市书刊出版业营业许可整出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 经 售

统一书号K13010·1093·开本 850×1168¹/₃₂ 印张 4¹²/₁₆

字数 110,000 印数 0,001—2,800 定价(7) 0.55

1983年6月第1版 1983年6月北京第1次印刷

下册目录

第六章	Ⅲ-V 族化合物的相平衡和制备	209
§ 23	固液平衡相图	209
§ 24	蒸气压	213
§ 25	压力和温度的控制	220
§ 26	原料提纯	225
§ 27	化合物的合成和单晶生长	228
§ 28	化合物的区域提纯	237
	参考文献	241
第七章	Ⅲ-V 族化合物的特性和杂质	243
§ 29	化合物的化学键与晶体结构	244
§ 30	极性对禁带宽度和载流子迁移率的影响	252
§ 31	极性对腐蚀和晶体生长的影响	262
§ 32	Ⅲ-V 族化合物中的杂质	267
§ 33	Ⅲ-V 族化合物之间的固溶体	273
	参考文献	277
第八章	化合物半导体的化学比问题。硫化物和氧化物	280
§ 34	化合物半导体的缺陷	281
§ 35	化学比的偏离。硫化物和氧化物的气氛处理	293
§ 36	从气相中生长单晶	305
§ 37	晶粒间界和非单晶样品	316
	参考文献	321
第九章	缺陷、杂质互作用的几个问题	323
§ 38	杂质溶解度的相互影响	323
§ 39	硅中氧的反应	331
§ 40	锗中铜的扩散	340
	参考文献	346
附录		348

第六章 III-V 族化合物的相平衡和制备

半导体化合物中, III-V 族化合物占有重要的位置, 这和它们与锗、硅比较相近有关。自从 1952 年威耳克 (Welker)^[1]发表他对 III-V 族化合物半导体性质的研究以来, 对 III-V 族化合物的研究有了很大的发展, 而且在技术应用方面已经获得不少成功, 例如, 用 GaAs 制造的隧道二极管及高频点接触二极管、用 InSb 和 InAs 制造的霍耳器件、用 InSb 等制造的红外探测器件等等。III-V 族化合物是很有发展前途的半导体材料。

我们首先在这章讲述 III-V 族化合物的制备及其理论基础, 特别是它们的相平衡与转变问题。III-V 族化合物具有与锗、硅等元素半导体不同的特点, 首先它们是由两种元素组成的二元化合物, 因此就出现合成问题; 其次, 对于其中的磷化物与砷化物, 除固液相平衡与转变之外, 还必须考虑气相的存在和作用, 即出现蒸气压的控制问题。阐述这些新的特点, 正是本章内容的核心部分。

本章中先介绍 III-V 族化合物的固液平衡相图; 然后着重讲解元素和化合物的蒸气压与温度、组分的关系, 以及不同情况下的固液气三相平衡过程, 分析应如何控制压力和温度; 最后三节中分别介绍各种原料的提纯方法, 化合物的合成和单晶生长方法, 以及化合物的区域提纯。为具体起见, 我们在以下讲解中将较多以 GaAs^[2]和 InP 作为实例。

§ 23 固液平衡相图

制备 III-V 族化合物以及研究它们的特性需要了解相图的知

識。III-V 族化合物是由元素周期表中第 IIIB 族中的一种元素与第 VB 族中另一种元素(參見表 6.1)組成的化合物。因此,与以前讲过的鍺、硅不同,我們必須考虑二种元素在不同外界条件(如温度、压力)下,具有不同組分时的問題,即二元系的平衡問題。因此,有必要去了解用来描述这些平衡状态的相图;本节首先討論固相与液相平衡的相图,下节再討論直接描述与气相平衡有关的相图,即專門来分析蒸气压这問題。

表 6.1 周期表的一部分

族 周期	IIIB	IVB	VB	
3	Al	Si	P	
4	Ga	Ge	As	
5	In	Sn	Sb	

一些 III-V 族化合物(InSb, GaSb, AlSb, InAs, GaAs, AlAs)的相图見图 6.1。下面我們对这些相图作一些說明。

(1)固相部分。所有这些相图都有相似的特点,都只存在三种固相状态,即是 III 族純元素, V 族純元素和 III-V 族化合物(其中 III 族元素与 V 族元素的原子百分比为 1:1)^①;三者之間互溶度是很小的(图 6.1 中所示相图上表示不出来)。III-V 族化合物都有閃鋅矿型晶体結構,具有半导体性质。化合物的熔点比較高,除了 InSb 外,化合物熔点均高于組元純元素的熔点。比較不同二元素,当組元的原子量增加时,熔点降低,例如 InSb 的熔点小于 AlSb 的熔点。

① 严格地說, III-V 族化合物的 III 族元素与 V 族元素的原子百分比并不一定剛好是 1:1,而是可以采取在 1:1 附近的微小范围内的数值,这叫做化学比的偏离。因而,在精确的相图上,应该用一个固相区代替一根固相线,来表示 III-V 族化合物。关于化学比問題,可參閱第八章。

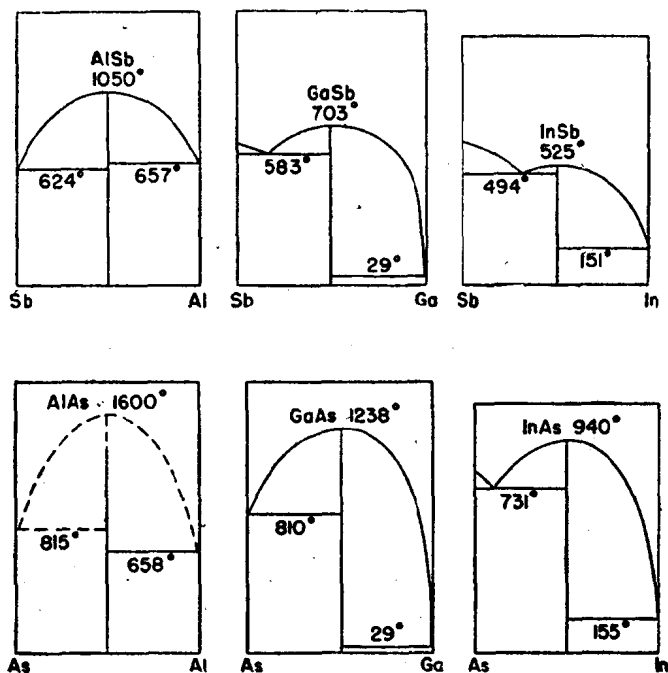


图 6.1 III-V 族化合物的相图。

(2)液相部分。从图 6.1 可见，存在互溶体，Ⅲ族元素与Ⅴ族元素能在任何组分下互相溶解成均匀的液相。

(3)固液相之间转变。

(i)对化合物加热升高温度，到熔化前不发生其他的相变，熔化后的液相组分与化合物组分相同。反之，由Ⅴ族元素为 50% 原子百分数的液相凝固时，产生同组分的化合物固相；因此，为得到化合物晶体，便可先制备组分为 1:1 的液相，然后结晶。

(ii)组分不是刚好 1:1 的液相从高温冷却时，情况又怎样呢？用 In-Sb 相图为例，参看图 6.2。当熔液中含 60% Sb，温度下降到 M 点，便达到液相线，这时便开始凝固出固相，但固相组分 N 点与液相不同，不是含 60% Sb，而是含 50% Sb 的化合物，温度继续

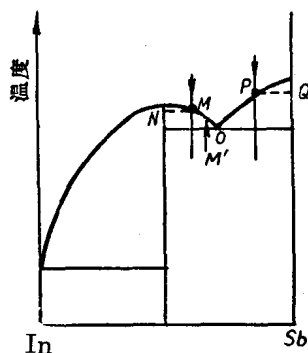


图 6.2 不同組分的液相向固相轉變。InSb(固)和Sb(固))。若原熔液中含 80% Sb 时, 温度下降到 P 点, 便开始凝固出 Sb 固相(相应于 Q 点), 温度继续下降, 最后液相組成也同样变为 O 点处的值, 这时便发生共晶转变, 产生由 InSb(固)和 Sb(固)組成的共晶体。

图 6.2 的左半边与右半边有些不同, 共晶点非常靠近純 In 的組成(即左边軸上), 在图上已看不出来, 这叫共晶点的退化; 在此情况下所凝結出来的固相, 本应为共晶体, 其实可看作就是 In 固相。从图 6.1 可見, 当 III-V 族化合物的熔点与純元素的熔点之差愈大时, 退化的趋势便增加; 其中有些相图, 如 Sb—Al, As—Al, As—Ga, 在化合物的左右两边均发生共晶点的退化。

由上述分析可見, 从 50% Sb(原子百分数)的熔液冷却可得 InSb 晶体; 从 50%—70% Sb 的熔液冷却可得 InSb + 共晶体; 从約 0%—50% Sb 的熔液冷却可得 InSb + In。因此若用腐蝕等方法除去生成物的共晶体或 In, 可以得到化合物 InSb, 这是一种制备化合物的办法, 后面还要再談到。

III-V 族化合物中的 V 族元素 As 和 P 有較大的蒸气压, 尤以 P 为最大。正是由于 P 蒸气压特別大, 使得測定固液相平衡相图的实验很难作, 所以还没有得到确切的磷化物固液相平衡相图的数据, 因而在图 6.1 中只有砷化物和銻化物的相图。

§ 24 蒸气压

我們討論元素 P、As 和 Sb 的蒸气压与溫度的关系。图 6.3,

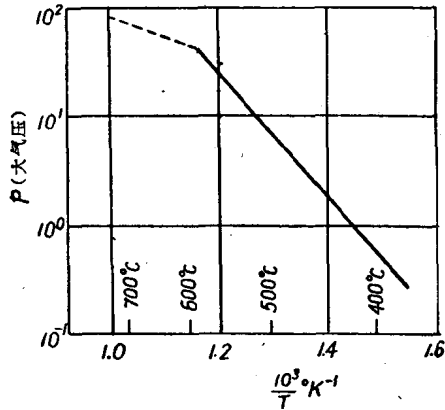


图 6.3 P 的 p - T 图线。

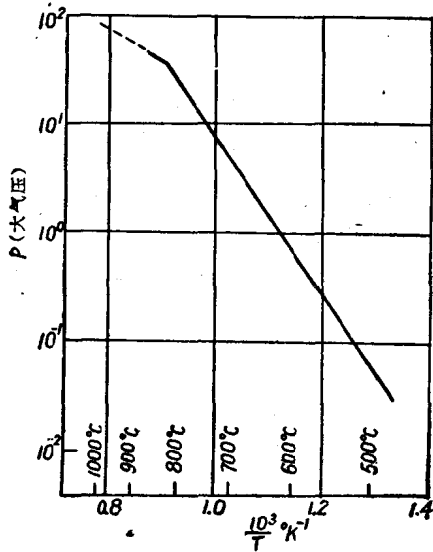


图 6.4 As 的 p - T 图线。

图 6.4 和图 6.5 分别是 P, As 和 Sb 的 p - T 图线^[8]。 p 表示在某温度 T 下的平衡蒸气压, 即饱和蒸气压。

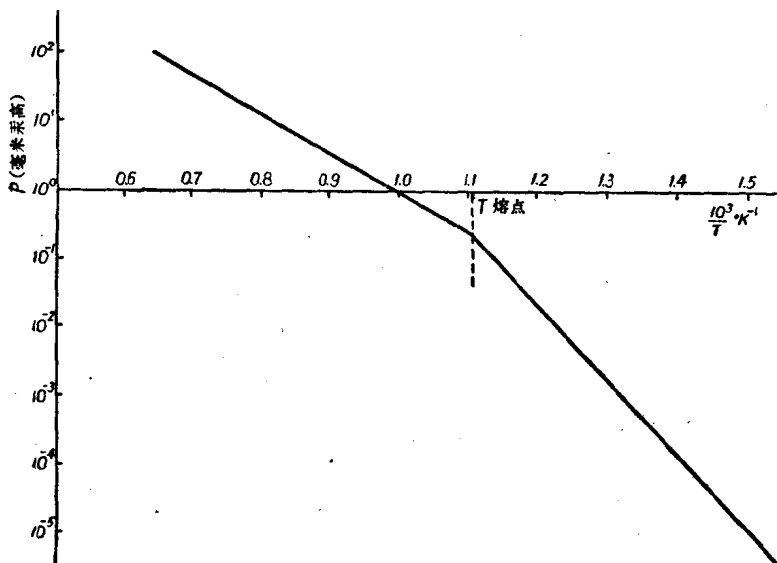


图 6.5 Sb 的 p - T 图线。

在这些图线中, 温度 T 低于元素熔点的曲线部分又叫升华曲线, 因为它描述固相与气相之间平衡; 高于元素熔点的曲线部分又叫蒸发曲线, 因为它描述液相与气相之间的平衡。

下式是热力学中克劳修斯-克拉珀龙方程式:^[4]

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{H}{RT^2}, \quad (6.1)$$

其中 R 是气体常数, H 是克分子潜热, 蒸发过程与升华过程的潜热是不同的, 因此分别用 H_e 和 H_s 来标记蒸发潜热与升华潜热。一般而言, H_e 和 H_s 也是 T 的函数, 但可近似当作常数, 于是积分 (6.1) 式就得到

$$\begin{cases} \ln p = -\frac{H_e}{RT} + \text{常数}, \\ \ln p = -\frac{H_s}{RT} + \text{常数}; \end{cases} \quad (6.2)$$

或写成

$$\begin{cases} p = p_{0e} e^{-\frac{H_e}{RT}}, \\ p = p_{0s} e^{-\frac{H_s}{RT}}. \end{cases} \quad (6.3)$$

这就是蒸发过程与升华过程的 p - T 关系的近似式。这式与图 6.3—图 6.5 的实验曲线大体相符。由 p - T 图线可以看到，随温度的升高，饱和蒸气压急速上升。

由 p - T 图线也可看到，在熔点，升华曲线比蒸发曲线有更大的斜率，即随温度上升得较陡。参见 (6.3) 式，知道这是由于 $H_s > H_e$ 。这点是易于理解的，因为升华潜热 H_s 等于熔化潜热 H_m 加上蒸发潜热 H_e 。应注意，在熔点处，虽然 p - T 曲线的斜率不同，但有相同的蒸气压 p ，这是热力学平衡条件所要求的，不然固相、液相、气相便不会三相共存了。

由 p - T 图线可见，磷很易升华，在 420°C 时其蒸气压就超过 1 大气压，在 585°C 达到 40 个大气压，而磷化物半导体的熔点在颇高的温度，例如 InP 的熔点为 1062°C ，此时磷元素的饱和蒸气压将是十分大。因而，倘若在密封容器中直接加热 P 和 In 到 1062°C 使它们化合，在未化合完毕前， P 的蒸气压可以达到很大值，这样便会发生爆炸。若容器不密封而有开口处，由于容器中磷蒸气压比大气压高，磷便以气体的状态跑出容器之外而消失掉。砷也有类似的情况，虽然它的升华度不及磷。锑虽然蒸发度也颇大，但在锑化物半导体熔点下（例如， InSb 为 523°C ， GaSb 为 702°C ， AlSb 为 1080°C ），其蒸气压还不及 1 个大气压，因此，锑化物可在通保护气氛（其压力 ≥ 1 大气压）下直接加热合成（以及区域提纯或生长

单晶等)。对于制备磷化物和砷化物,就需要用另外的工艺方法,使得能控制蒸气压,具体办法将在后面介绍。

现在让我们来看化合物的蒸气压。对制备 III-V 族化合物半导体来说,重要的是了解由 III 族元素和 V 族元素组成的二元系在固相与液相平衡时的蒸气压。一般讲,二元系的蒸气由元素的原子(或分子)和化合物分子组成。总蒸气压是各分压力之和;其元素原子的分压力总是小于同温度下的纯元素的蒸气压。对于由 III 族元素与 V 族元素组成的二元系,III 族元素(In, Ga, Al)的蒸气压很低。实验表明,化合物分子的分压力也不大。所以,二元系的蒸气实际上主要由 V 族元素(P, As 等)的原子组成。

一般是用 p - T - x 相图来描述固相化合物-液相-气相的平衡关系。由 § 23 可见,固液相平衡时的温度 T 是组分(原子百分数) x 的函数,这种 T - x 关系,已表示在图 6.1 的相图中(液相线和固

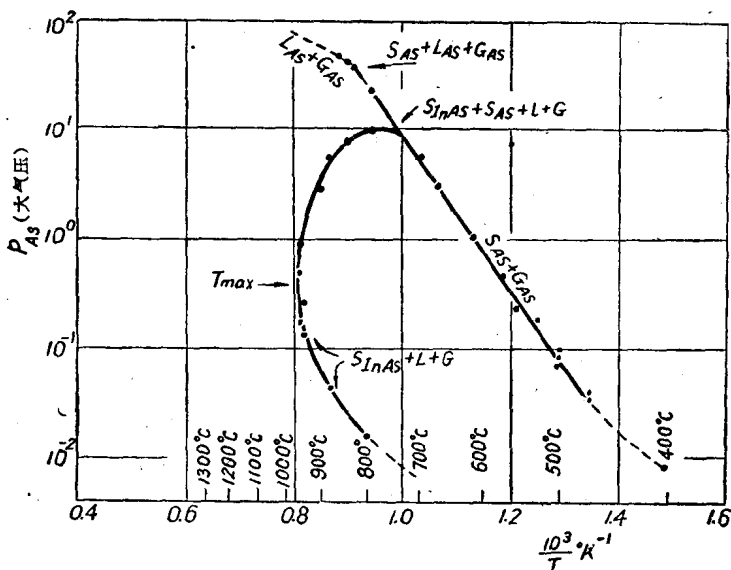
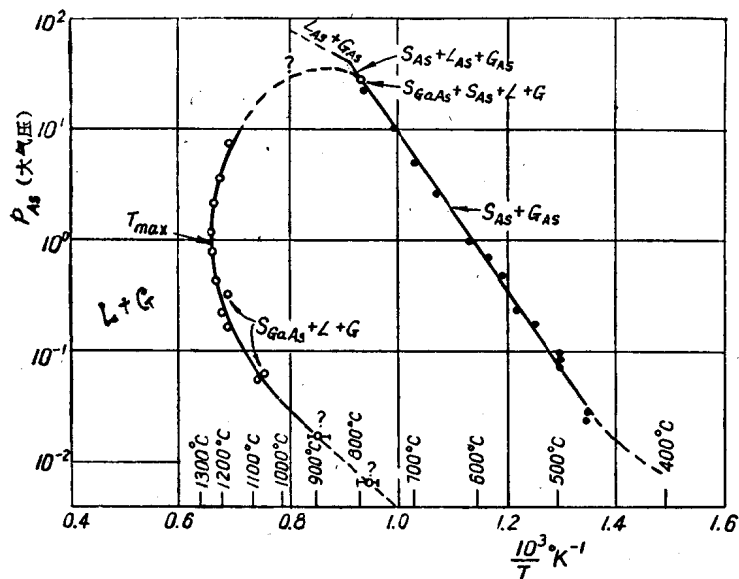
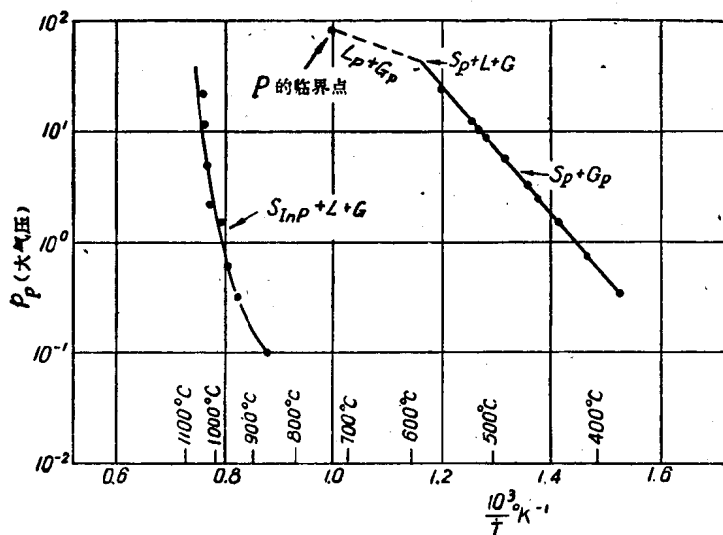


图 6.6 In-As 的 p - T 关系图。

图 6.7 Ga-As 的 p - T 关系图。图 6.8 In-P 的 p - T 关系图。

相綫)。因此,还要再知道 p - T 关系曲綫。范德布姆加德(J. van den Boomgaard) 和斯裘耳(K. Schol) 測得了 In-As、Ga-As 和 In-P 系的 p - T 关系, 实验結果见图 6. 6, 图 6. 7 和图 6. 8^[5]。其中也把在前面讲过的 As 純元素和 P 純元素的饱和蒸气压曲綫画在一起。图中 S 、 L 和 G 分别表示固相、液相和气相。标以 $S_{\text{InAs}} + L + G$ 的曲綫是固相(InAs)、液相和气相共存时的蒸气压与溫度的关系, 其中有一溫度极大值 (943°C), 它与图 6. 1 中 In-As 相图上 InAs 的熔点 (942°C) 相符合。把 p - T 曲綫 (图 6. 6, 6. 7) 与 T - x (图 6. 1) 曲綫結合, 便得 p - x 关系曲綫。图 6. 9 和图 6. 10 就

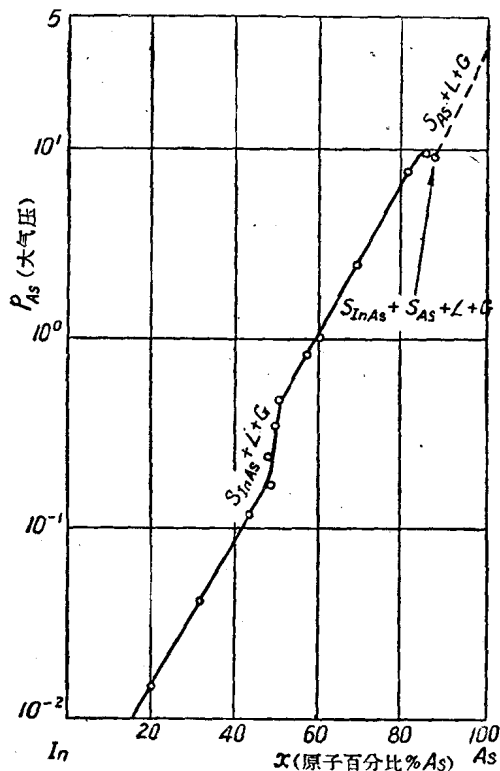
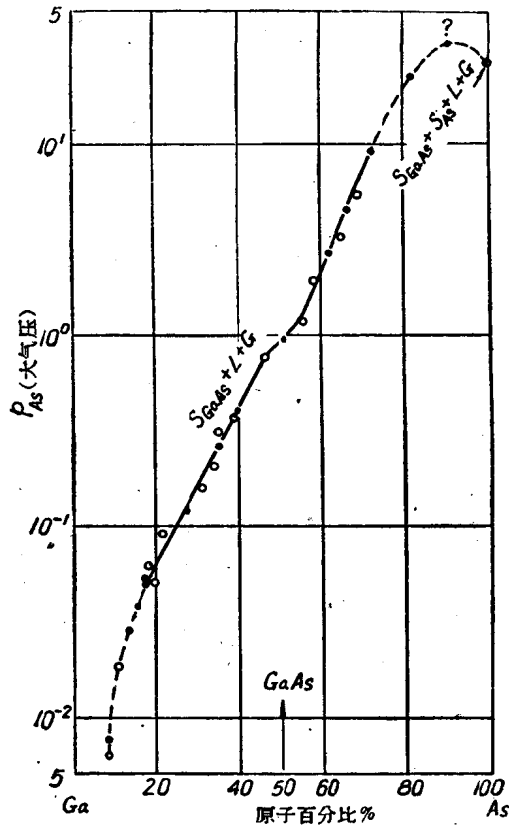


图 6.9 In-As 的 p - x 关系图。

图 6.10 Ga-As 的 p - x 关系图。

是 In-As 和 Ga-As 的 p - x 曲线。

从图 6.6 可见,在低于熔点 $T_{\max}$ 的一段温度范围内, $S_{\text{InAs}} + L + G$ 线上,每一个温度 T 值有两个蒸气压 p_{As} 值;在此 T 值下, T - x 相图的液相线上也相应有两个 x 值。换言之,同一平衡温度下,大的 p_{As} 值对应于大的液相中 As 原子百分数 x , 小的 p_{As} 值对应于小的 x 值。 p - x 图(图 6.9 和图 6.10)中的 x , 当然是指各相平衡时液相的组分原子百分数;这些情况下,若不考虑微小的化学比偏离,则固相中的组分有确定的比例(如 InAs、GaAs 都为

1:1)。

由上述实验数据看到, InAs 化合物的熔点(943°C)处的饱和压约为 0.33 大气压,叫做 InAs 的离解压。由图 6.6 可见, InAs 离解压比同温度下的纯 As 的饱和蒸气压(约 60 大气压)小得多,正说明化合物中组元的分压总是小于同温度下纯元素的蒸气压(见前述)。GaAs 化合物的熔点为 1237°C , 相应的离解压约为 0.9 大气压。InP 化合物的熔点为 1062°C , 相应的离解压约为 60 大气压。

§ 25 压力和温度的控制

由上节可知,为了使熔液与化合物固相达到一定的平衡,要保持一定的蒸气压;换句话说,当利用从熔液来获得化合物固体或生长单晶时,应当将设备装置中的 P 或 As 的蒸气压维持在某值,这数据是转变成固体时温度的函数,可从图 6.6, 图 6.7, 图 6.8 中查出。倘若希望从化学比为 1:1 的熔液中凝固成化合物晶体(这是常用的制备 III-V 族化合物的工艺方法),则需要维持装置中 As 或 P 的蒸气压为化合物的离解压值。总之,对制备蒸气压较高的化合物来说,压力的控制是必须的。

压力的控制常常利用纯元素(如 As 和 P)固相和气相的平衡过程来实现。纯元素在一定温度下有一定的饱和蒸气压值,因而对压力的控制又变为对纯元素的温度的控制。

现在我们分析用来合成化合物的装置(如图 6.11 所示)中压力和温度控制问题。

如图 6.11, a), 在密封容器(例如石英管)的两端分别放置 III-V 族化合物 AB 的两种组元 A 和 B(B 是易升华的), 然后放在具有两个不同温度区域的加热炉(又叫两段炉)中, 加热到 T_1 和 T_2 。

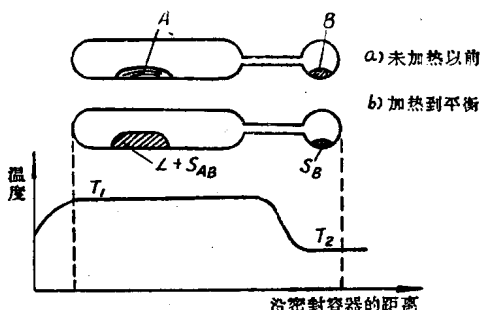


图 6.11 具有两个温度区域的合成化合物的装置和炉温分布图。

1. T_1 保持在化合物 AB 熔点的情况

从图 6.1 可见, AB 的熔点比 A 的熔点高, 因此在 T_1 时, A 已熔化成液态。通过 T_2 可以控制和调节整个密封容器中的蒸气压力, 如果想把压力维持在 AB 的离解压的数值, 由 B 元素的 p - T 曲线可求出相应的 T_2 值。应使密封容器的任何部分的温度均处在不低于 T_2 值, 不然在低温的地方, 发生从气相转变为 B 固相的过程, 从而改变容器中的压力。分别加温到 T_1 和 T_2 后, 容器左端中为 A 液相(这里不去考虑升温过程的变化; 升温过程的变化虽然更复杂些, 但其基本道理的分析与保温过程相似, 事实上可以把每瞬间的变化过程看作是相对于当时的不同 T_1 和 T_2 下的保温过程), 在 T_1 下, A 液相与 B 气相发生反应, 亦即 B 溶入 A 液相中。下面用化学反应式来描述在容器左端(处在 T_1 下)的反应:



其中

$$x' = x + \delta(1-x). \quad (6.5)$$

(6.4) 式表示某时刻的反应, 此时液相中 B 的百分数为 x , δ 量(δ 表示微量)的 B 气体溶入其中, 便成为 B 的百分数为 x' (比 x 大)的液相。若(6.4)式中正向反应速度与反向反应速度相等, 便达到平衡, B 气相的压力便应等于饱和蒸气压 p_s 。但如果 B 气相的压力 p_B 大