

一九七七年
砷化镓及其它 III-V 族化合物
半导体会议文集

上海科学技术文献出版社

前 言

在英明领袖华主席抓纲治国战略决策指引下，稀有金属科技情报网半导体及高纯元素专业小组组织的一九七七年砷化镓及其它 III-V 族化合物半导体技术交流会于一九七七年四月五日至十二日在广西壮族自治区柳州市举行。出席大会的有冶金部、中国科学院、二机部、四机部、五机部、邮电部、十个省、市、自治区及高等院校等四十四四个单位共一百多名正式代表和特邀代表。

大会交流了我国化合物半导体在科研、生产和使用等方面自一九七二年砷化镓学术交流会以来所取得的成果和经验；对科研、生产和使用中的一些重大问题进行了座谈讨论；提出了发展化合物半导体的材料、器件、测试和应用等方面的初步设想和建议。

出席大会的全体同志一致表示：要最紧密地团结在以英明领袖华主席为首的党中央周围，高举马列主义、毛泽东思想伟大红旗，深入揭批“四人帮”，大力开展化合物半导体的研究工作，为加速农业、工业、国防和科学技术的现代化而努力奋斗。

大会决定出版《文集》。由冶金部有色金属研究院、峨嵋半导体材料研究所、沈阳冶炼厂、北京有色金属研究所、上海第二冶炼厂、上海有色金属研究所、上海冶炼厂、上海科学技术情报研究所八个单位组成《文集》编委会，负责编辑和出版工作。

一九七七年

砷化镓及其它 III-V 族化合物半导体
技术交流会领导小组

一九七七年四月十二日

目 录

综 合 报 告

1. 砷化镓材料的研究与应用的现状.....冶金部有色金属研究院 万 群 秦 福等 (1)
2. 杂质和缺陷在砷化镓中的行为.....中国科学院半导体研究所 林兰英 王占国 (23)
3. 砷化镓和有关化合物的深能级结构缺陷及其实际含义.....中国科学院上海冶金研究所 邹元熾 (48)
4. 砷化镓激光二极管发展状况及与材料的关系.....中国科学院半导体研究所 庄蔚华 (59)
5. 砷化镓体效应器件微波性能与材料之间的联系.....中国科学院半导体研究所 徐寿定 林兰英 (83)
6. 氧离子注入砷化镓的研究.....四机部一四一三研究所 邓先灿(执笔) (102)
7. III-V 族化合物半导体发光材料的进展.....北京有色金属研究所 李作林 葛惟锐 胡雅南等 (109)
8. GD76-1 型高压单晶炉试制技术总结.....四机部一四一三研究所 胥崇禧 祝明廉 李华棣 高书增 (121)
9. 耿氏管对砷化镓纯度外延材料的要求.....中国科学院上海冶金研究所 吴鼎芬 陈芬扣 卢建国 周永泉 石华君 倪金民 刘月琴 唐秀花 (134)
10. 高纯度镓、砷分析近况.....峨嵋半导体材料研究所 郑德贵 杨南生 (143)
11. 超纯元素分析进展概况.....沈阳冶炼厂 吴锦瑛 (147)

砷化镓的晶体生长

12. 水平法生长砷化镓晶体中位错的产生及其排除机构.....中国科学院半导体研究所 褚一鸣 何宏家 (153)
13. 水平法生长无位错掺硅砷化镓单晶.....中国科学院半导体研究所砷化镓单晶组 营口火柴厂新产品车间 (165)

14. 高纯砷化镓水平单晶的制备和热处理.....
沈阳冶炼厂 东北工学院 中国科学院 邹元熾 陆乃琨(执笔) (173)
上海冶金研究所 三结合研究小组
15. 水平区熔法生长掺硅砷化镓单晶.....
中科院上海冶金所 莫培根 廖丽英 谭丽芳 陆启东 顾霞敏 (184)
16. 水平法生长掺碲<112>砷化镓单晶.....
长春半导体厂 张士剑 (189)
17. 激光窗口材料高阻砷化镓的初步研究.....
上海金陵无线电厂 李谋忠 (192)
中国科学院上海冶金研究所 水海龙 徐涌泉 杨金华
18. 液封法生长低位错大直径<100>砷化镓单晶.....
复旦大学 余志海 余夕同(执笔) (196)
19. 液封直拉法生长掺硅砷化镓单晶.....
中国科学院上海冶金研究所 杨金华 徐涌泉 王德宁 水海龙 (202)
20. 高纯砷制备过程中某些杂质进一步去除的研究.....
中国科学院上海冶金研究所 沈阳冶炼厂 东北工学院 (208)
三结合研究小组 陆天岳 侯廷显(执笔)
21. 石英材料的高温氯化氢处理.....
中国科学院上海冶金研究所 东北工学院 沈阳冶炼厂 (216)
三结合研究小组 钱家骏 邹元熾(执笔)
22. 从砷化镓废料中回收金属镓.....冶金部有色金属研究院 黄文君 尹庆民 (225)

砷化镓的气相外延与液相外延

23. 砷化镓材料热学稳定性的初步研究—— n^+ 外延工艺热循环引起的退化.....
中国科学院半导体研究所 王占国 林兰英 (228)
24. 砷化镓气相掺杂外延的研究——掺杂外延层的均匀性.....
上海无线电十七厂 黄仲勋 (243)
中国科学院上海冶金研究所 彭瑞伍 徐晨梅
25. 砷化镓气相掺杂外延的研究——掺杂外延层质量的几个重要参数.....
中国科学院上海冶金研究所 彭瑞伍 孙蒙珠 沈松华 (254)
26. 砷化镓气相双层掺杂外延.....
峨嵋半导体材料研究所 马兴援 周明安 严新国 (266)
27. 厚层纯度砷化镓气相外延.....
四机部一四四六研究所 王 凤 窦文莉 王光中 (270)
28. 用于耿氏器件的纯度砷化镓气相外延.....
中国科学院上海冶金研究所 陆凤贞 莫金玟 江文达 (277)
29. 双管道纯度外延砷化镓.....
峨嵋半导体材料研究所 杜少甫 (287)
30. 用于1.25公分及8毫米耿氏管的砷化镓外延片的制备.....
上海第二冶炼厂 刘安民(执笔) (289)

31. 掺锡的砷化镓气相外延.....四机部一四四六研究所 (294)
32. 立式炉生长掺杂 n 型砷化镓外延薄膜.....四机部一四二五研究所 程琪祥(执笔) (300)
33. 液相外延砷化镓的纯度和迁移率量子手的初步探讨.....7.4
.....中国科学院上海冶金研究所 施惠英 余海生 李连生 (340)
.....马振国 任尧成 邹元熾
34. 用于耿氏器件的液相外延砷化镓.....冶金部有色金属研究院 丁墨元 (310)
35. 砷化镓液相外延.....中国科学院上海冶金研究所 李爱珍 杨倩志 王振英 (316)
.....邱健华 李存才 孙秋霞
36. 砷化镓液相外延.....四机部一四二五研究所 夏德谦(执笔) (327)
37. 稳态垂直温度梯度液相外延.....中国科学院半导体研究所 (333)
.....涂相征 仇兰华 田树林 李秀兰 梁凯璇
38. 砷化镓衬底的化学-机械抛光.....中国科学院上海冶金研究所 周慧英 (343)

其他 III-V 族化合物半导体

39. 溶质扩散法制备大直径的磷化镓晶体.....冶金部有色金属研究院 刘锡田(执笔) (349)
40. 合成溶质扩散工艺制备磷化镓晶体.....上海有色金属研究所 孙献元 施杏娣 黄世金 陶和永 (359)
41. 磷化镓低温合成及高压液封垂直梯度冷凝法生长晶锭.....复旦大学 唐厚舜 赵培高 刘岳田 夏冠群 (365)
42. 竖式外延炉一次液相外延磷化镓.....上海科学技术大学 化合物半导体组 (372)
43. 掺氮磷化镓的液相外延工艺.....上海有色金属研究所 沈勇将 王伟茵 陈永流 侯月英 齐甸农 (375)
44. 用于绿色发光管的磷化镓液相外延.....冶金部有色金属研究院 李桂英 胡致梅 (380)
45. 磷化镓绿色发光二极管 $p-n$ 结的液相外延生长.....中国科学院上海冶金研究所 郭祥生 潘慧珍 黄磊 唐嫣妹 (387)
46. 液相外延掺氮磷化镓绿色发光材料.....复旦大学 唐厚舜 刘岳田 赵培高 夏冠群 (392)
47. 液相外延制备磷化镓红光发射结.....中国科学院上海冶金研究所 潘慧珍 郭祥生 唐嫣妹 (401)

48. 磷化镓绿色发光的初步探索.....
.....北京有色金属研究所 陈其晖 姜学昭等 (409)
49. 用直拉法在高压单晶炉内制备磷化铟材料.....
.....四机部一四一三研究所 孙同年(执笔) (413)
50. 掺铬半绝缘磷化铟单晶的制备.....
.....上海有色金属研究所 陆建村 舒渝生 秦芳 陈钟铭 江魁元 (419)
51. 水平区熔法拉制磷化铟单晶.....
.....峨嵋半导体材料研究所 第三研究室 (423)
52. 半绝缘衬底上磷化铟的气相外延.....
.....上海有色金属研究所 陆文龙 陈从芳 廖正白 岑泳霞 纪洪先 (427)
53. 磷压法生长 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 的最佳条件和特性.....
.....复旦大学 方志烈(执笔) (431)
54. 磷砷化镓的元素法立式外延炉生长.....
.....复旦大学 方志烈(执笔) (439)
55. 磷砷化镓中掺氮研究.....
.....北京有色金属研究所 三室磷砷化镓组 (445)
56. 磷砷化镓发光材料的制备.....
.....上海无线电十七厂 伍烈城 (448)
57. 液封直拉法制备砷化铟单晶.....
.....峨嵋半导体研究所 汪鼎国 (452)
58. 水平法制备砷化铟单晶.....
.....上海第二冶炼厂 谢克敏(执笔) (456)
59. 掺镍砷化铟的研制.....
.....葫芦岛锌厂 赵忠义 李玉珍 徐忠福 赵鸿鸣 (459)

测试与器件

- ✓ 60. 砷化镓材料物理测试方法的几个问题.....
.....中国科学院半导体所 江德生 (466)
61. 磷化镓、磷砷化镓绿-黄-红发光二极管的三种效率测定与计算.....
.....中国科学院吉林物理研究所 胡恺生 付德惠 王永珍 (474)
62. 半导体发光二极管外量子效率的测量.....
.....上海科学技术大学 斯崇奎 徐国忠 (484)
63. 测定半导体中深能级杂质的弛豫电容图示仪.....
.....中国科学院上海冶金研究所 邵永富 汪乐 周炳林 (489)
64. 红外反射法测定 1 微米左右 $n\text{-n}^+\text{GaAs}$ 外延层厚度.....
.....冶金部有色金属研究院 倪维真 (498)
65. n 型砷化镓总电离杂质浓度计算图.....
.....东北工学院 钱家骏 (506)

66. 室温连续工作的砷化镓平面条形双异质结激光器.....吉林大学 段树坤(执笔) (510)
67. 光电压光谱法测定 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 外延层组成.....复旦大学 汪乃兴 邱德仁(执笔) (515)
68. 二次谐波法半导体杂质浓度分布图示仪.....复旦大学 王昌平 (522)
69. 二次谐波法测量杂质纵向分布.....长春半导体厂 盛国祥 (533)
70. 掺硅砷化镓液相外延生长红外发光二极管 $p-n$ 结.....中国科学院上海冶金研究所 李爱珍 潘慧珍 杨倩志
上海电器电子元件厂 唐墙妹 邱建华 曹自立 陈国建 (541)
71. 重掺砷化镓材料的阴极萤光.....中国科学院半导体研究所 李成基 葛玉茹 郑国宪 (553)
72. $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 和 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 材料的电子探针测量.....中国科学院半导体研究所 李成基 葛玉茹 郑国宪 (558)
73. 砷化镓材料的光致发光测试.....中国科学院上海冶金研究所 苏千武 朱文玉 王绍勃 钟金权 (564)
74. 阶跃恢复法测定砷化镓结型($p-n$ 结和 $m-s$ 结)二极管的载流子寿命.....中国科学院上海冶金研究所 王渭源
上海无线电二十一厂 张镇瑶 伍炳权 (571)
75. 锌扩散砷化镓红外发光二极管.....中国科学院上海冶金研究所 黄磊 郭祥生 孙秋霞
上海电器电子元件厂 曾自立 毕志莫 李慧珍 (579)
76. $\text{Ni}\cdot\text{Cr}-n\text{GaAs}$ 肖特基势垒变容管的研究.....中国科学院上海冶金研究所 管丽民 余文杰 肖忠跃 杨新民
沈彭年 胡素英 邱月英 郭慧娟 (586)
詹千宝 李光云 张俊岳
77. 砷化镓磁阻元件试制.....复旦大学 董树忠 钱佑华 曹厚钧
连红 王兴达 (595)
78. 液相外延用数模式恒速降温仪.....上海有色金属研究所 陶阿虎 周泽汉 吴明清 (597)

砷化镓材料的研究与应用的现状

冶金部有色金属研究院 万 群 秦 福等

一、引 言

砷化镓是重要的半导体材料,最近几年发展很快。为了加速我国电子工业的发展,早日实现四个现代化,对砷化镓的现状进行综合讨论是有益处的。鉴于过去国内外已有不少评述性的文章^[1~10],本文将着重讨论最近几年进展的情况。

二、简单的历史回顾

半导体材料的发展是与器件的发展结合在一起的。当1948年制成了锗的晶体管,次年又制成了硅晶体管之后,晶体管与其所用材料的发展自然而然地提出一个问题:“有没有比锗、硅更好的做晶体的材料?”当时用来衡量晶体管材料的最主要的指标是禁带宽度和电子迁移率,希望有禁带宽度比硅大,电子迁移率比锗高的材料,这样可以做出功率大、频率高的晶体管。而砷化镓却正好满足了这两点要求。于是对砷化镓产生了很大的兴趣,开展了大量的研究工作。但是二十多年的研究进程表明,砷化镓的发展比锗、硅的发展经历着更为复杂曲折的道路。

砷化镓首先是由 Goldschmidt^[11]证明是属于闪锌矿结构的,1952年, Welker^[12]描写了包括砷化镓在内的一些 III-V 族化合物半导体的性质。为了使 GaAs 获得应用,首先要解决单晶的制备问题。于是参照锗、硅现成方法,考虑了砷化镓的分解压力,从1954年以来,先后用磁拉法^[13]、镓封直拉法^[14]、浮区法^[15]、和水平法^[11]制出砷化镓单晶。

采用这种单晶制作双极性晶体管、二极管以及同质结的太阳能电池都未获得预期效果,而江崎于1958年却发明了隧道二极管^[20]。用砷化镓做隧道二极管的初步结果表明,它比锗、硅有一些显著的优点,因此当时把隧道二极管当作 GaAs 的主要用途。然而不久却发现了 GaAs 隧道二极管的老化现象,但在一段时期里,许多研究人员还不知道这种情况,而在那里孜孜不倦地进行砷化镓材料的研究^[6]。到1963年前后,单晶的质量有了显著提高,研究了水平生长的污染机理^[17,18]改进了单晶的工艺^[19],而在1962~1963年前后,利用质量较好的 GaAs 单晶先后制出了激光二极管^[21]和耿氏二极管^[22],促进了材料的进一步发展。Knight 等于1965年用开管气相外延法得到了高纯的砷化镓^[23],1967年, Kang 等人^[24]利用 Nilson 所开创的液相外延法^[25]用纯镓做溶剂得到了高纯的砷化镓外延层。外延法的发展使砷化镓的净载流子浓度已提高到 10^{13}cm^{-3} 的水平,晶体完整性、均匀性都大大提高。1968年,以 GaAs 为衬底的红色发光管投入市场^[26],使砷化镓材料的产量大增,质量不断提高。1966年 Mead^[44]提出利用 GaAs 材料制备场效应晶体管。最近几年这种晶体管获得很大的发展。另外,近几年来, GaAs 的 Impatt 雪崩二极管的优异性能也引起普遍的兴趣。到

现在为止,对砷化镓的材料及器件仍在进行着大量的研究工作,从砷化镓所走过的曲折道路我们可以看出:

1. 材料和器件的发展是密切结合着的,往往是先用已有的材料做成器件,根据器件的要求来进一步提高材料的质量和改进制备工艺,而随着材料质量的提高,工艺的完善,有可能出现新的器件。

2. GaAs 材料的制备远比锗、硅困难,这一方面在于提高纯度方面存在困难,另一方面晶体的结构缺陷(而且这些缺陷与杂质又发生相互作用)给研究工作带来很大的困难。

3. 材料的固有性质决定着材料的用途。GaAs 禁带宽度大和迁移率高的性能虽然没有在双极性晶体管上发挥作用,但是这两个特点再加上后来发现的双能谷及直接禁带等性质是砷化镓所以有今天地位的根本原因。

三、砷化镓材料的国内外生产与应用情况

表 1. 国外生产 GaAs 单晶的主要厂家^[30-32]

国 别	厂 家 名 称
美 国	MRC(Material Research Corp.)
	EMC(Electronic Materials Corp.)
	TMC(Texas Materials Corp.)
	LDL(Laser Diode Lab.)
	CSC(Crystal Speciality Corp.)
	Litoronix
	HP(Hewlett Packard.)
	TI(Texas Instrument)
	Monsanto
英 国 比 利 时 西 德	Bell and Howell Co.
	MCP(Mining and Chemical Product)
	Hoboken
日 本	Wacker
	日轻化工*
	三菱金属矿业
	三菱 Monsanto
	住友电工

* 据最近报道^[121],日轻化工现已停止生产砷化镓

根据 Welker 的估计^[27],现在全世界 III-V 族化合物的器件产值约为 2 亿美元。其中产值最高的是砷化镓。据报道美国至少在 1964 年就开始生产砷化镓^[28],而日本则开始于 1966 年^[29]。目前许多资本主义国家都生产砷化镓材料,厂家较多,产品规格不断增加,质量也在提高。我国的砷化镓从 1959 年开始研究,在文化大革命期间开始生产。

1. 国外生产砷化镓的主要厂家

表 1 列出了国外生产砷化镓单晶的主要厂家。

2. 产量

砷化镓的国外产量除日本外,公布的数字很少,日本的砷化镓晶体的产量见表 2 及

图1^[33-37]。

据报道^[38],1964年前后砷化镓需要量仅为几十公斤,而1973年全世界单晶的产量已超过10吨。为了粗略地估计一下美国砷化镓晶体的产量,我们引用一些可供参考的资料:

(1) 砷化镓当前用量最大的(约占产量的90%)是制作发光二极管。据报道,1973年前后,美国GaAsP外延片的需要量为100万平方英寸^[39],以当时水平4克/平方英寸计算,需要量为4吨,而1976年前后美国年产500万平方英寸^[40],以3.5克/平方英寸计算,应为17.5吨。

(2) 据报道^[41],美国消费的镓及库存情况见表3。镓的应用情况见表4。根据情况分析,电子工业用镓的大部分是用作砷化镓的。

(3) 根据日本1976年报道^[42],美国高纯砷的需要量为每年5~6吨,是日本需要量的五倍。

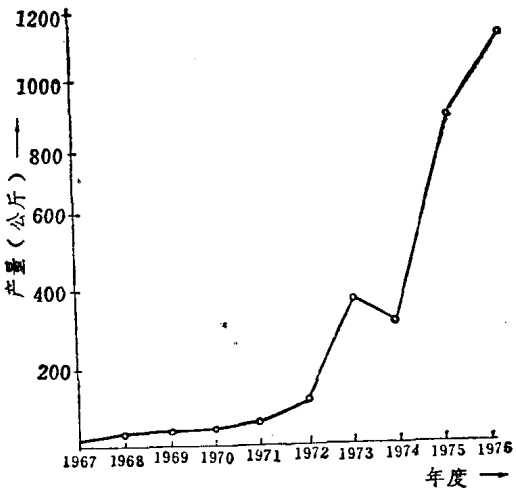


图1 日本砷化镓产量的增长情况

表2 1964~1976年日本GaAs需用量和生产情况

年 限 用量和产量	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976
需 用 量 (kg)	2.19	2.463	2.432	1.4	4.5	13	29	50	180	564	340	1170	1370
	(由美国进口)												
生 产 量 (kg)	—	—	—	1.4	4.5	6	16	30	96	385	310	880	1120

注:需用量中包括进口量

表3 美国镓的库存、收入、消费情况

单位: 克

	原来库存	收 入	消 费	最终库存
1971 97.0~99.9%	15,405	13,550	11,959	16,996
99.99%	2,444	1,674	1,608	2,510
99.999%	3,175	28,100	30,335	940
99.9999~99.99999%	73,207	2,339,005	2,244,890	167,232
共计	94,231	2,382,329	2,288,882	187,678
1972 97.0~99.9%	16,955	10,591	12,692	14,854
99.99%	4,321	51,000	51,513	3,808
99.999%	615	10,000	1,664	9,200
99.9999~99.99999%	130,938	5,992,586	5,010,336	1,113,188
共计	152,829	6,064,426	5,076,205	1,141,050
1973 97.0~99.9%	14,854	9,400	10,342	13,912
99.99%	3,808	8,670	10,759	1,719
99.999%	9,200	42,275	46,422	5,053
99.9999~99.99999%	1,113,188	8,386,280	8,428,949	1,070,519
~	1,141,050	8,466,625	8,496,472	1,091,203

表4 最终应用消费的镓

单位: 克

	1971	1972	1973
总 计	2,288,882	5,076,205	8,496,472
合 金	10,124	31,116	30,597
电 子*	2,037,696	4,965,717	8,349,916
研究和开发	136,070	78,670	115,865
其 它	104,992	702	100
电子占整个消耗的比较%	87.0	97.8	98.0

* 包括发光二极管、半导体及其它电子器件

表5 砷化镓的主要应用情况

编号	器 件 名 称	器件发展阶段		与同类用途的其它器件比较比较			国外器件应用情况
		国内	国 外	比较对象	优 点	缺 点	
1	变容二极管	生产	生 产	硅变容二极管	频率高、增益高、低噪声		毫米波参量放大
2	耿氏二极管	生产	生 产	电子管 晶体管	寿命长、可靠性高、低电压频率高、结构简单	功率效率低, 温度稳定性差	雷达、测速器、微波通讯
3	雪崩二极管 (Impatt)	试验	试 验	硅雪崩二极管	功率高、效率高、工作温度高、噪声低、工作电压低	工艺复杂、不如硅成熟, 热导率低	微波接收机、本振源、泵源
4	肖特基混频二极管	生产 (3cm)	生 产 (mm)	点接触器件	稳定性好, 可靠性好, 低噪声	材料和器件不如硅成熟, 示频性能差	简并参量放大
5	肖特基场效应管 (FET)	试验	试 验	硅双极晶体管	工作频率高、功率高、低噪声、增益高、工艺简单、成品率高	对材料要求严格	低噪声微波放大, 参放泵源, 雷达接收机
6	激 光 管			固体激光器, 气体激光器	体积小、电源设备简单	功率小、有待提高寿命	
	(1) 单异质结 (2) 双异质结	试生产 研 究	生 产 试生产		易于调制		测距, 通讯
7	红外发光管	试生产	生 产		电源简单重量轻	输出功率低	
8	红色发光管 (1) GaAsP (2) GaAlAs	生产 试验	生 产 准备生产	GaP GaAsP	成本低、流明效率高 发光效率高	效率低, 只能发红光 成本高	电子计算器, 手表
9	太阳能电池	试验	研 究	硅太阳能电池	效率高, 工作温度高, 产生电压高	工艺复杂, 价格昂贵, 比重大	
10	开关二极管	生产	生 产				
11	霍尔元件	未开展	研 究	InSbInAsSi Ge	使用温度高 (200~230°C) 热稳定性好、温度变化率约为SiGe的1/10、输出阻抗小, 易与外回路匹配	价格高	磁场控制

根据以上的资料分析, 美国的砷化镓的产量目前约为 10 吨左右。

3. 应用

据估计, 目前从用量看, 有 90% 的砷化镓是用做发光二极管^[43], 10% 左右是做微波器件。但是从发展来看, 目前研究的重点是激光二极管、雪崩二极管及场效应晶体管, 如果光通讯和以砷化镓为基础的集成光路及微波集成电路得到应用, 那么上述的砷化镓应用的比例将要发生显著的变化。现在将各种砷化镓器件的发展水平及实际应用的对象列入表 5。

四、器件对砷化镓材料的要求及国内外材料的水平

表6列出了一些主要器件对砷化镓材料的要求。虽然各种器件因其设计参数不同而各有差异,但综合起来有下列方面:

1. 几乎所有器件都采用外延层做工作层,单晶是用来做衬底。

2. 对衬底单晶的要求有:

(1) 衬底基本分成两类,即高阻衬底($\rho > 10^8$ 欧姆/厘米)和低阻衬底($n = 10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$);还有个别用 p 型低阻衬底;

(2) 根据应用不同,掺杂剂有所不同,但低阻主要是掺 Si 及 Te,高阻多掺 Cr,但现在要求低掺 Cr 的高阻单晶;

(3) 低位错或无位错,基本上也可分作两类,一类是低于 10^4 厘米 $^{-2}$,另一类则要求无位错;

(4) 深能级杂质在衬底单晶中是有害的,特别对高场器件而言,对器件的寿命有严重影响;

(5) 沉积物或析出物的影响因未获得定量的数据,故未列入表内,但对外延层的晶体性能,对器件,是有坏影响的。

3. 对外延层的要求有:

(1) 外延层的浓度在 $10^{14} \sim 10^{19}$ 厘米 $^{-3}$ 之间;

(2) 外延层的厚度基本上可分为三类:厚的 > 100 微米;薄的 $100 \sim 1$ 微米;超薄 < 1 微米;

(3) 许多器件要求过渡层小;

(4) 纵向分布均匀无异形层;

(5) 晶体完整性好,有害杂质少;

(6) 采用多层结构愈来愈多。

根据以上要求砷化镓材料研制工作的任务是:

单晶首先要做好衬底,因此必须研究:

(1) 低位错,无位错单晶工艺;

(2) 析出物,沉积物的成因及如何排除的条件;

(3) 各种掺杂剂的掺杂工艺;

(4) 除掺杂剂外,尽量减少其它杂质的含量,特别是深能级杂质;

(5) 为了降低成本,扩大应用,研究增大单晶的截面。

做好外延的工作层必须研究:

(1) 提高外延的背景纯度,减少结构缺陷;

(2) 排除异形层的产生;

(3) 可控的掺杂技术;

(4) 降低位错、层错及表面缺陷;

(5) 多层结构的工艺;

(6) 在外延工艺中特别重要的是重复性问题。

表 6 GaAs 主要器件对材料的要求

参 数 要 求 器 件 名 称	衬 底					外 延 层							
	掺杂质	浓 度 (cm^{-3})	晶 向	位 错 (cm^{-2})	有害杂质	迁 移 率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$)	结 构	浓 度 (cm^{-3})	浓度分布	掺 杂 元 素	厚度及其 制 控 (μ)	过渡层 (μ)	迁 移 率 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$
耿氏管	Te, Si, Sn, Se	$7 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$	(100)	$< 10^4$	Cu, Na	1800~2000	单层与多层	$8 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{15}$ $\delta N/N < 1\%$	无高阻夹 层, 纵向 分布平直	不 掺	3~16	< 1	$> 5 \times 10^4$ (77°k)
变容二极管	Se, Te	$(3 \times 5) \times 10^{18}$	(100)				单 层	$(5 \sim 8) \times 10^{16}$	从表面向 里变低	Te	1~2	0.5	≥ 4000
雪崩二极管	Te, Si, Sn, Se	$(1 \sim 2) 10^{18}$	(100)	$< 5 \times 10^3$	Cu, O, Au		多 层	$n^+ = (6 \sim 9) \times 10^{17}$ $n_2 = (6 \sim 9) \times 10^{16}$ $n_1 = (5 \sim 9) \times 10^{14}$	平坦	S, Se, Te	3~5 5~7 3~4 0.3~0.5	n_1, n_2 同 < 0.1	
肖特基 FET	Cr, Cr+O	$\sim 10^7$	(100)	$< 5 \times 10^3$	Cu, Na		单层与多层	$(0.5 \sim 1) \times 10^{17}$		S, Sn	(0.15~0.3)		> 5000
肖特基二极管	Te	10^{18}	(111) (100)	$< 1 \times 10^3$	Cu, Ni, Co	1500	单 层	$(1 \sim 5) \times 10^{17}$	陡直	Te, Sn	0.5		> 3000
激光管(同质结)	Zn	$(3 \sim 5) \times 10^{19}$	(100)	$< 10^4$	Cu, Fe	> 60	单 层	2×10^{18}		Te	100		
激光管(双异质结)	Te, Si, Sn	$(8 \sim 30) \times 10^{17}$	(100)	$< 5 \times 10^2$	Cu, Fe	< 3000	多 层	10^{18} 2×10^{19} 10^{18} 10^{19}		Sn+Al($x=0.3 \sim 0.5$) Si+Al Ge Ge	2~5 0.3~0.5 1~1.5 1~2		
红外发光管	不掺或掺 Si	$10^{15} \sim 10^{16}$	(100)	$< 10^4$			生长 pn 结	$10^{17} \sim 10^{18}$		Si Te, Zn			
红色发光管	Te, Si, Sn	$10^{17} \sim 10^{18}$	(100)	$< 2 \times 10^4$	Cu	> 3500	单 层	$8 \times 10^{16} \sim 20 \times 10^{17}$	无夹层	Te	> 50		
开关管	Te	$10^{18} \sim 10^{19}$	(100)		Cu	1500	单 层	$(1 \sim 8) \times 10^{16}$		Te	1.5~2.5		
霍尔元件	Cr, Cr+ O, Fe	$\sim 10^7$		不严格			单 层	$(1 \sim 3) \times 10^{16}$		Te	2~4		

我们和国外的差距是:

1. 单晶方面生产上尚不能够提供大截面低位错的单晶,对用作衬底材料的掺杂剂还研究得不多,品种较少。

2. 在汽相外延方面,虽然在最好的数据方面和国外相差不大,但在重复性及完整性方面尚不能满足需要,在多层结构方面,一方面我们刚开始研究,另一方面由于单层结构在厚度及浓度上重复性较差,所以还存在着艰巨的任务。

3. 液相外延方面,我们获得的外延层的数据与国外还存在着差距,在掺杂方面研究较少,据了解,超薄外延尚未开展工作。

4. 在新工艺方面,我国关于惰性气氛外延、分子束外延等还处于准备阶段。

五、砷化镓单晶的制备

砷化镓单晶的制备方法已有许多文献进行了综合评述^[1-10],目前在工业上采用的方法是氧化硼复盖直拉法和水平舟皿生长法。另外,正研究用高压单晶炉进行合成拉晶^[63]。

如前所述,当前砷化镓单晶研究的最主要任务是做好衬底。不但砷化镓外延是在砷化镓衬底上生长,而且还有一些化合物半导体也是在 GaAs 衬底上生长的,如: $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ 等。

从做好衬底单晶的角度,我们想讨论以下几个问题:

1. 低位错及无位错单晶的生长

位错密度高对发光器件、微波器件的性能都有恶劣的影响,特别是激光二极管^[52,114]和雪崩管^[53]要求位错密度愈低愈好。一些专门的研究表明,衬底的位错密度与外延层的位错密度有一定的依从关系^[49,50]。因此,用低位错或无位错单晶做衬底,是提高外延工作层晶体完整性的必要条件。因此,制备无位错单晶是目前研究的重点之一。

Steinemann 和 Zimmerli 等^[54]用磁拉法制出无位错砷化镓,其条件是:

特别严格地控制砷压以保证化学配比;

在固液交界面要保持低的温度梯度;

交界面要保持平坦;

缩颈 1~2 毫米,并保持长度 10~20 毫米。

西门子研究室的 Grafmaier 等^[55]研究了氧化硼复盖法制备无位错砷化镓单晶,他们获得的条件是:

籽晶的质量要好;

选择合适的提拉速度;

避免或减少炉子的机械震动;

放肩的角度要小于 25° ;

固液交界面的低的温度梯度由于氧化硼的存在而容易保持;

化学配比问题,在拉速低的情况下并不严重。

他们用此方法拉制了直径 15 毫米左右、长 50 毫米的无位错单晶,晶向为 $\langle 111 \rangle$ 及 $\langle 100 \rangle$ 。

上海冶金所^[56]用类似的方法拉制成功 $\phi 30$ 的无位错单晶。

但是,目前认为能大量提供砷化镓无位错单晶的还是水平法^[45],日本已于1974年开始生产无位错的单晶^[58]。用水平三温区法生长无位错单晶的工艺条件在国外无详细报道。现就一些有关因素讨论如下(在讨论中也将涉及一些直拉无位错单晶的问题):

(1) 籽晶的位错与生长的单晶位错密度的关系

制备 GaAs 的无位错单晶采用 Dash 制备 Si、Ge 无位错单晶的途径。首先注意了籽晶的位错及缩颈等问题。但是 GaAs 单晶却有着它独特的特点。下面将位错从籽晶到单晶部分的位错分布情况示于图 2、图 3^{[10][59]}。在籽晶的熔接部位位错突然增高几个数量级。而籽晶直径愈小此现象愈突出。褚一鸣等^[60]的工作中也发现类似情况。此位错估计是温度

场变化而引起的热应力所致,在水平法中还由于在接籽晶处有时发生的少许粘结现象。至于这些位错为什么在生长中会消失,而籽晶中固有的位错却对晶体的位错有影响,这一点尚无完满的解释。

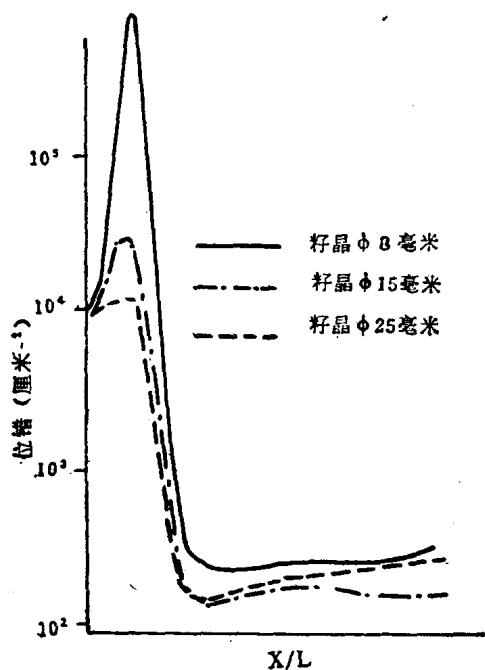


图2 三温区法接籽晶生长的 GaAs 单晶位错密度分布情况($\phi 30$ 毫米)

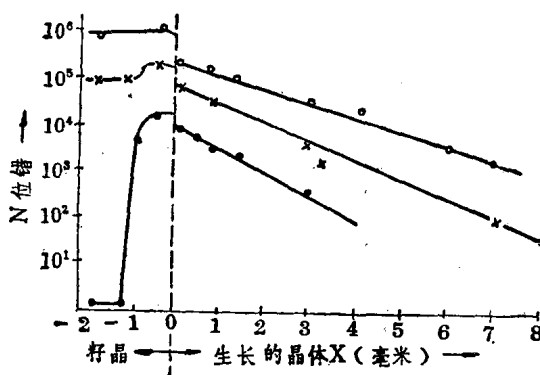


图3 直拉法结晶中的位错与距离的关系

(2) 粘结现象

晶体与舟的粘结是产生位错的重要原因。粘结的原因现在认为是镓与石英的反应,即所谓“沾润”反应,此问题已由 Cochran 等进行了研究。而水平三温区法可以减少或排除“沾润”反应^[77]。

(3) 砷压的影响

虽然文献[55]认为化学配比偏离与生长位错的关系不大,但文献[111]却认为从偏离化学配比的条件下拉晶可以影响 GaAs 单晶的位错,既通过结晶产生位错,也可以在已结晶的材料中产生新的位错源。这两种说法实际上不矛盾,主要看动力学的因素,如果成晶速率足以保证剩余相的扩散,实际晶体的化学配比偏离就不大。从控制砷压的角度看,对位错的产生还是有影响的。西泽润一^[76]谈及无位错晶体时,强调两个条件,一个是要用无位错的籽晶,另一个要准确地控制砷压,而铃木隆等则认为,熔体中砷的过量引起过冷对熔体温度及温度分布均有影响^[116]。另外由于砷压高引起熔体的不稳定^[61]。因此准确严格地控制砷压是制备无位错单晶的重要因素。

(4) 固液交界面平坦

众所周知,这是控制无位错单晶的普遍条件,在水平单晶炉中保持固液交界面平坦,重要的是要保持拉速与温度梯度的比值相适应。铃木隆等^[116]认为,对 GaAs 而言,由杂质和砷压的波动而引起局部过冷,对生长晶体的非均匀性起着重要的作用,在这种情况下,对拉速与梯度之比要控制是很必要的。如果组分产生过冷,则杂质进行不均匀的偏析。这时晶格常数将发生变化,到一定程度就要产生位错及小角晶界等晶体缺陷。作者并做了计算。

水平单晶的形状是椭圆的,因此要使断面增大,轴向的热对称性就难于保持。估计这可能是大截面单晶难以生成无位错单晶的原因。因此据[63]报道,在 $\langle 111 \rangle$ 生长方向截面为 3.5 厘米²以下,也就是(100)断面为 6 厘米²以下,能获得位错小于 100 厘米⁻²的单晶。而在 $\langle 111 \rangle$ 生长方向截面达 5 厘米²即(100)面为 9 厘米²,则难于获得低位错单晶。我们认为这个结论是相对的,随着工艺条件及设备的改进,这个限制是有可能打破的。

(5) 掺杂剂及浓度对位错的影响

文献[64]提出,一些杂质的重掺杂可使位错降低,如表 10 所示。而文献[63]还提出掺 Sn 的大单晶位错可达 ≈ 300 厘米⁻²,而在制备绝缘砷化镓单晶时,采用掺氧及铬以减少铬的掺入量时,在断面(111)为 5 厘米²以上时,能获得小于 2×10^3 厘米⁻²的单晶。

GaAs 单晶位错与掺杂

重掺杂可使位错密度降低,见下表:

表 7 杂质浓度与单晶位错关系

杂质浓度	三温区水平布里兹曼法	液体复盖
	位错密度 EPD (cm ⁻²)	位错密度 EPD (cm ⁻²)
$n \leq 1 \times 10^{18}$	$10^3 \sim 7 \times 10^3$	
$n > 1 \times 10^{18}$	$0 \sim 2 \times 10^3$	
$\rho = 10^6 \sim 10^8$ (掺 Cr)	$< 2 \times 10^3$	
$n > 3 \sim 1.10^{18}$ (掺 Si)		0~1000
不掺杂	2000~1000	7000~1500

2. 单晶中的沉积物问题

沉积物在衬底单晶中的存在,对外延层的性质及器件的特性都是有影响的,因此有人认为,单晶中最主要缺陷就是位错与沉积物^[61]。有人则认为,制备无析出物晶体比制备无位错晶体更重要^[65]。

Eckhardt^[66]用电子显微镜研究不掺杂的直拉及水平单晶,发现沉积物的尺寸为 3~0.05 微米以下,这些颗粒被认为是 α -Ga₂O₃, 尺寸 > 0.05 微米,浓度为 $10^5 \sim 10^7$ 厘米⁻³。从粒度分布来看,随着颗粒粒度的减小而浓度增加,估计粒度 < 0.05 微米时,颗粒将比上述高一个数量级以上。

Meieran^[67]利用透射电子显微镜对直拉法掺 Te 的 GaAs 进行研究,发现在 $N_{Te} > 2 \times 10^{18}$ 厘米⁻³ 的情况下,有分散的沉积物颗粒。而 Tluzka^[68]则在掺 Te 到 6.4×10^{18} 的单晶中发现,在经过机械抛光后用肉眼能看到夹杂物,而夹杂物部分只检出 Ga 与 Te,未检出 As,由此可见,这是 Te—Ga 的化合物,另外在夹杂物周围发现有位错团,作者认为,这是 Te—Ga 化合物和 GaAs 的热膨胀系数不同造成的应力所产生的。

Hutchinson 等利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、电子探针和 X 光貌相图, 研究重掺 Te 的直拉砷化镓单晶中沉积物^[57], 在浓度为 $N \geq 7.4 \times 10^{18}$ 厘米⁻³ 时发现, 露出的夹杂物有的大到长 500 微米, 宽 50 微米, 呈骨状。不是向生长方向延伸, 而是平行于 $\langle 110 \rangle$, 垂直于 $[001]$ 生长轴。夹杂物的成份被认为是 Ga_2Te_2 为基础的固溶体。

Vieland^[67]等提出, 如果 Se 在 GaAs 中的浓度超过 4×10^{17} 厘米⁻³ 时, 发现它不完全起施主作用, 作者认为 Se 呈 $[\text{V}_{\text{Ga}}\text{Se}_3]$ 络合物的形式存在。Afbrahams^[70]利用透射电子显微镜, 在重掺 Se 的锭条和外延片中, 观测到结合在一起的颗粒或者小的沉积物, 这些颗粒的成分是 Ga_2Se_3 , 即修正了 Vieland 的解释。但是 Hutchinson 等的报告^[57]表明, Se 浓度达 4×10^{18} 厘米⁻³, 没有发现任何夹杂物。

Sehulz 等^[71]认为掺锡一直到 $\sim 4 \times 10^{19}$ 厘米⁻³, 用霍尔测量与极谱测量相比较, 在误差 10% 的范围内, 所有的锡都作为施主出现。而 Jungfluth^[72]用 X 光衍射貌相图研究了重掺杂的锡在 10^{18} 厘米⁻³ 时的 GaAs 单晶, 发现有沉积物, 最大达 200 微米, 用电子探针研究, 杂作者认为是纯锡或砷化锡。铃木隆^[10]等认为在浓度超过 1×10^{18} 厘米⁻³, 则有锡夹物出现。

在制备高阻 GaAs 时往往掺 Cr, 但 Cronin^[73] 等发现, 在掺 Cr 时有第二相析出, 而 Гилимфарб^[75]等用金相的方法看出有大达 500 微米的第二相。认为析出物的形态之一为 $\text{CrAs}:\text{GaAs}=94.6:5.4$ 的共晶物。在制备掺 Fe 的砷化镓单晶时有 Fe—As 的沉积物出现^[75]。

但对掺 Si 和 Zn 的砷化镓单晶而言, 尚未发现沉积物^[61]。

对降低及排除析出物的研究不多, 一般是通过两个途径解决的。一个是采用上述的不产生析出物的掺杂元素, 另一个则降低掺杂剂浓度。据文献[61]报道掺 Te 及 Sn 浓度在 $N = 1 \times 10^{18}$ 厘米⁻³ 以下, 则无析出物出现, 而掺 Cr 在 $(3 \sim 4) \times 10^{17}$ 厘米⁻³ 时, 就有析出物出现。

3. 晶格参数的匹配和掺杂元素的选择

大多数器件要求高掺杂浓度的衬底。现在已注意衬底与外延层的晶格匹配问题, 由于晶格的失配而产生的位错等缺陷。根据西泽润一的意见, 衬底与外延层以及外延层与外延层之间的晶格失配 $\frac{\Delta a}{a} < 10^{-6}$ ^[76], 现将砷化镓中主体元素和掺杂元素的共价半径的比较列入表 8, 将各种 GaAs 单晶及外延的晶体常数的测定结果列入表 9^[64], 从这里可以看出, 选择掺杂剂, 首先应考虑到衬底与外延层的晶格匹配。在生长高纯外延层时, 采用掺 Si 的衬底为好。

表 8 GaAs 中的掺杂剂与原子之间的失配
(As 与 Ga 的共价半径分别为 1.18Å 和 1.26Å)

杂 质	载流子浓度 (cm ⁻³)	共 价 半 径 (Å)	可能的位 置	原 子 失 配 (Å)	晶格参数的变化 (ppm)	按 Vegard 法则推 出的变化(ppm)
IV 族						
Si	3×10^{18}	1.17	Si_{Ga}	-0.09	-3	-5
Ge	2×10^{18}	1.22	Ge_{Ga}	-0.04		
			Ge_{As}	+0.04	+16	+1.5
Sn	3×10^{18}	1.40	Sn_{Ga}	+0.14	+53	+8
Pb	2×10^{18}	1.46	Pb_{Ga}	+0.20	+8	+7.5
			Pb_{As}	+0.28		+10
VI 族						
O	10^{17}	0.66			-12	
S	2×10^{18}	1.04	S_{As}	-0.14		-5
Se	2×10^{18}	1.14	Se_{As}	-0.04		-1.5
Te	5×10^{18}	1.32	Te_{As}	+0.14	+28	+13
Cr		1.17			-18	