

国 外

砷化镓晶体生长技术的发展

上海科学技术情报研究所

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，解放思想。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

目 录

引 言	1	3. 坩埚浸渍法	26
GaAs 单晶锭条的生长	5	4. 滑动法	27
一、液体密封拉制技术	5	5. 毛细管液膜法	27
二、直拉法	8	6. 杂质行为	28
三、舟生长法	9	五、气相外延	30
1. 三温区舟生长法	9	1. 歧化反应法	31
(1) 一般方法	9	(1) Ga/AsCl ₃ /H ₂ 系统的进步	31
(2) Ga ₂ O ₃ 石墨舟除 Si 和热处理成低阻	12	① 环境和装置设计的研究	31
(3) 加 Si 除 Si 法	13	② 工艺条件的研究	33
2. 放籽晶的舟生长法	14	(a) AsCl ₃ 浓度的影响	33
四、无位错拉晶法	16	(b) 衬底取向的影响	37
五、压力平衡技术	17	(c) AsCl ₃ 纯度的影响	39
GaAs 单晶薄膜的生长	18	(d) 掺杂和 Ga/As 比的影响	39
一、真空蒸发法	18	③ Si 沾污的研究	42
二、超高真空升华	19	④ 外延层与衬底之间界面处高阻层的起因	46
三、阴极溅射	20	(2) Ga/AsCl ₃ /H ₂ 系统的变体	46
四、液相外延	21	(3) 多层外延气相生长	47
1. 舟倾斜法的进步	22	(4) 选择外延生长	49
2. 旋转反应管法	22	(5) 在绝缘衬底上的外延	51
		2. 热分解法	52
		3. 分子束外延	55
		参考资料	58

引 言

III-V 族化合物半导体是继锗、硅之后较有发展前途的半导体材料, 它们具有锗、硅元素半导体材料所没有的或不及的优良性质: (1) 迁移率大, 因此可用作高速、高频器件; (2) 禁带宽度大, 因此可用作高温、大功率器件; (3) 能带结构是直接跃迁型, 因此转换成光的效率高, 可作半导体激光器和发光二极管等; (4) 显示负性电导率, 因此可在高频领域内用作振荡放大等。由于 III-V 族化合物半导体材料具有上述优良性质, 因此国外较重视这方面的研究发展工作, 特别是砷化镓(GaAs)发展较快, 并已应用于制作许多极为重要的半导体器件, 取得一定的进展:

(1) **GaAs 场效应晶体管** 1970 年 IBM 公司制成截止频率 $f_{最大} = 30$ 千兆赫的 GaAs 肖特基势垒栅结型场效应晶体管, 沟道长度为 1 微米。这种晶体管在 8 千兆赫下, 功率增益为 8 分贝, 噪声系数为 4 分贝; 在 10 千兆赫下, 最大有效功率增益约 6 分贝, 噪声系数为 9.5 分贝; 而 1972 年制成 1 微米栅的 GaAs 肖特基势垒场效应晶体管能用于 X 波段和 K_u 波段, 其噪声系数在 10 千兆赫仅为 5 分贝, 在 X 波段单向的功率增益大于 9 分贝^[1]。据说, GaAs 场效应晶体管在实验室内已达到 $f_{最大} = 40$ 千兆赫, 在 10 千兆赫的噪声系数为 3.5 分贝的新成就^[2]。

(2) **GaAs 耿氏二极管** 系微波振荡体效应器件, 是 GaAs 材料极其重要的应用领域, 国外已能工业生产和市售, 器件的寿命可达到 20,000 小时, 现状见表 1^[3]。

表 1 GaAs 耿氏二极管研制水平

工作模式	波 形	主 要 参 数			
		频 率	输出功率(瓦)	效 率 (%)	工作电压(伏)
跨 振 荡	连 续 波	C 波段 X 波段 K_u 波段 40 千兆赫 65 千兆赫	1 1 0.5 0.075 0.020	一般达到 4~5, 最高达到 10	15 10 8
	脉 冲	L 波段 C 波段 X 波段	250 35 10		
限 累	连 续 波	9 千兆赫 16 千兆赫 36.2 千兆赫 84 千兆赫 88 千兆赫	20 0.350 0.220 0.050 0.020	10 11 7 4 7	150~1,000
	脉 冲	L 波段 C 波段 X 波段 K_u 波段 84 千兆赫	6,000 2,000 600 200 0.050	25 10 } >10 4	

(3) **GaAs 耿效应放大器** 西德德律风根公司研制了一种在 400~4 千兆赫范围内,增益为 32 分贝(脉冲工作)的耿氏效应放大器.在 4 千兆赫下,功率输出为 0.1 毫瓦,在 700 兆赫以下为 100 毫瓦^[43].最近,美国报道已经制成在 X 波段产生 2 瓦以上连续波的耿氏放大器^[2].

(4) **GaAs 变容二极管** 英国马可尼公司已制成扩散台面型、频率高达 60 千兆赫的 GaAs 变容二极管^[5].并在公务电子学研究实验室制得在 1~5 千兆赫下可以低温工作的 GaAs 变容二极管,其正反向特性是: V_P (对于 1 微安电流的正向偏压) = 0.87 伏, V_B (击穿电压) = -12 伏, γ (电容变化系数) = 0.21, 串联电阻在 5.6 千兆赫下为 1.5~3 欧姆,在 5.6 千兆赫下零偏压的截止频率 f_{co} 与结电容 C_j 的关系是 $C_j = 0.2$ 则 $\gamma f_{co} \approx 50$, 当 $C_j = 0.3$ 则 $\gamma f_{co} \approx 60$. 采用这种 GaAs 变容二极的参量放大器的噪声取决于二极管特性,例如二极管的 f_c 大于 300 千兆赫,则在 4 千兆赫下的噪声 = $0.3 \times$ 周围温度^[44]. 日本也有极低温冷却用 GaAs 变容二极管^[7]. 为了得到高的截止频率,平面型二极管是有利的,作为毫米波倍频器,日本山崎肇等^[6]研制的 GaAs 平面型扩散二极管 ECL-1350 的特性是: 在 47 千兆赫下,用结直径 20 微米的二极管得到最大的 4 倍频输出功率 17 毫瓦分贝;用结直径 10 微米的二极管,4 倍频输出功率为 12.3 毫瓦分贝,变频损耗为 3.7 分贝,得到了最大的 4 倍频效率 43%. 在 10 千兆赫和 24 千兆赫下测定二极管的截止频率 $f_{co} = 240$ 千兆赫, $f_{c-10} = 600$ 千兆赫. 据日本报道,东芝 S 3041 系列砷化镓 *pn* 变容二极管是扩散结外延平面设计的,特征是截止频率高(大于 500 千兆赫, @ 6 伏)和封装寄生效应低(典型是 0.16 微微法、0.15 毫微亨). 结电容是 0.2 到 0.4 微微法,击穿电压是 25 伏(分). 这些二极管可用在卫星通讯、毫米波通讯和雷达中的低温低噪声参量放大器、频率放大器和上变频器. 并且,在毫米波四倍频器中,在 46 千兆赫下功率输出约为 100 毫瓦,效率 25%^[9]. 此外,最近发展了一种具有低寄生效应的毫米波变容管,特性是: C_{j0} (零偏压结电容) = 0.15 微微法、 L_s (串联电感) = 0.08 毫微亨、 f_{c0} (零偏压截止频率) = 700 千兆赫、 C_p (寄生电容) = 0.025 微微法,使用这种变容管从 15°K 到 400°K 特性不退化^[10].

(5) **GaAs 肖特基势垒混频二极管** Yasuo Sato 等制作的超高频范围内(毫米波)工作的 GaAs 肖特基势垒混频二极管,显示接近理想的伏-安特性,和很小的结存储电容,直流增量变频损耗,在 18 千兆赫下约 3 分贝,在 47 千兆赫下约 4 分贝,在较高频率范围内得到 4~5 分贝的变频损耗^[11]. 日本可以获得从 10 到 170 千兆赫的 GaAs 肖特基势垒混频二极管^[12]. 也已制得烧毁性能良好的、在 X 波段最大噪声系数为 5.5 分贝的 GaAs 肖特基势垒混频二极管^[13]. 最近, Aerojet-通用公司制作了 60 千兆赫下 5 分贝噪声系数的 GaAs 肖特基势垒二极管,为毫米波接收器实现了噪声较大的减小^[14]. 而 Sperry 电子管分会报告的 GaAs 混频二极管(系列 SSV44030)的特征也是低噪声,具有 4.5 分贝双边带的噪声系数^[15]. 此外,最近还研制了 GaAs 平面型肖特基势垒二极管,其主要参数是 $\eta = 1.08$ 、 $C_{j0} = 40 \sim 60$ 毫微微法、 $V_B = 12$ 伏、 $R_s \approx 7$ 欧姆,在 16~26 千兆赫,直流增量变频损耗为 5~6 分贝^[16].

(6) **GaAs 碰撞雪崩渡越时间(IMPATT)二极管** 雷锡昂公司制得的 GaAs-IMPATT 二极管的特性如下,在 4~5 千兆赫下可给出 5 瓦连续波输出功率、效率约 15%;在 8 千兆赫下给出 3 瓦连续波输出功率、效率大于 10%;在 11.1 千兆赫下可给出 1.6 瓦连续波输出功率、效率为 15%^[17]. 贝尔电话实验室制得的 GaAs-IMPATT,在 C 波段连续波功率为 6.7 瓦、效率为 18.5%;在 6.1 千兆赫下,可给出 2.94 瓦的最大连续波输出功率、效率为 13.8%^[18]. 法国电子和应用物理实验室制得的 GaAs-IMPATT 二极管,在 8.2 千兆赫下输出

功率为 600 毫瓦, 效率为 15.5%; 在 9 千兆赫下输出功率为 300 毫瓦, 效率为 15.1%; 在 12 千兆赫下最大的输出功率为 1.2 瓦, 效率为 19%^[19]。此外, 现在 GaAs-IMPATT 二极管向低噪声水平发展, P. A. Levine 介绍的一种改进的 GaAs-IMPATT 二极管显示良好的噪声性能, 并在高功率应用中可以与转移电子二极管相竞争^[20]。预计在最近 3~5 年内 GaAs-IMPATT 二极管在 X 波段将产生 10 瓦连续波, 效率超过 20%^[21]。

(7) **GaAs 发光二极管** 近年来国外发展较快, 已处于实用化阶段。GaAs 红外发光二极管, 其能峰是 13.5 电子伏, 峰波长为 9400 埃, 外部量子效率, 在平面型时为 3×10^{-2} , 在圆顶型时为 0.2^[21]。GaAs 双发光二极管和负阻发光二极管是新的复合功能器件(红外和可见光), 已有市售。

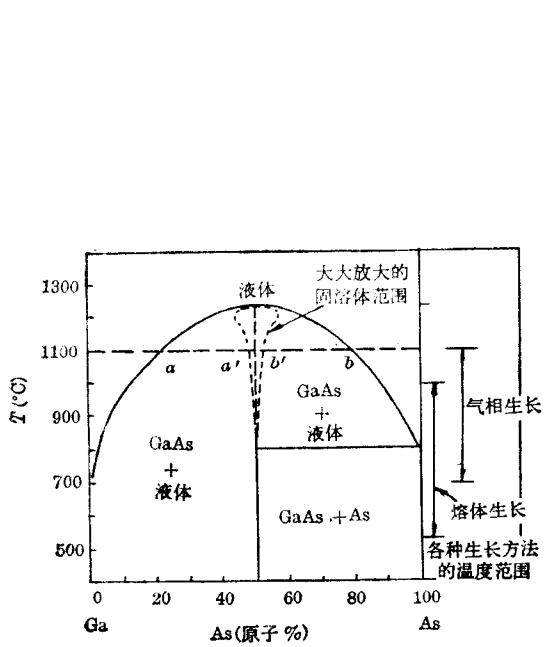
(8) **GaAs 激光器** 系 GaAs 材料的重要应用领域之一。在 1970 年, 实现了室温连续振荡^[22], 增益高、损失低, 输出功率可容易地得到 1 毫瓦, 最高达 20 毫瓦。预计将来可达几百毫瓦。米津宏雄^[23]制成室温连续振荡的半导体激光器, 晶片尺寸为宽 100 微米、长 350 微米、厚 80 微米, 室温脉冲工作阈值为 400 毫安, 室温直流工作阈值为 500 毫安(~ 2 伏), 活性区域宽 0.5 微米, 温度上升约 $15 \sim 20^\circ\text{C}$ 。电-光能的转换效率为 1~2%, 预计将来可到百分之几十。

(9) **GaAs 体效应的新应用** 例如 GaAs 放大器件(包括二端器件放大、行波放大器和脉冲放大器), 函数发生器和模-数转换器, 逻辑器件, 转换器等。这些器件与微波耿氏振荡器不同, 还没有达到实用化阶段, 但随着 GaAs 晶体生长技术的进步, 它们将由于具有优良特性而得到广泛应用^[24]。

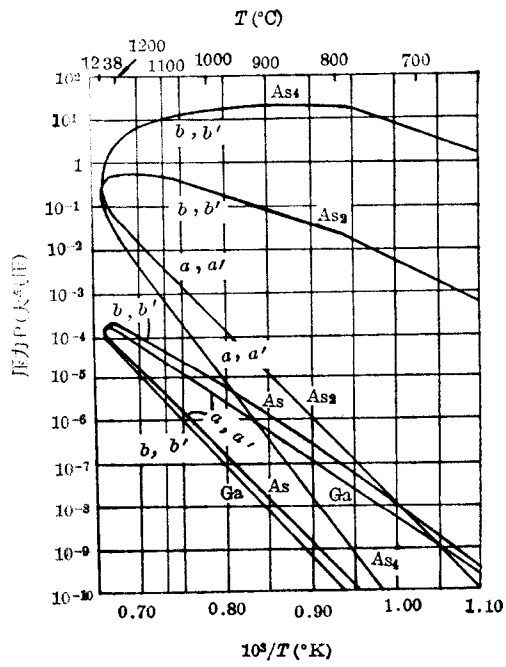
(10) **GaAs 微波集成电路** 如上所述, GaAs 固体电子器件的发展很快, 并由于 GaAs 可获得高阻绝缘晶体, 所以把它作为衬底, 在其上外延生长半导体层, 可得到上述多种在高频段范围内工作的器件, 然后集成化, 就做成整体的 GaAs 微波集成电路。但国外至今还处于研究阶段^[25]。

以上概述了大部分 GaAs 半导体器件的现状。可以看出, 近年来国外的进展较大, 毫无疑问, 这是与 GaAs 晶体生长技术的发展分不开。国外许多人都认为, GaAs 半导体器件的发展是与其晶体生长技术的发展有极密切的关系。器件特性的提高或新器件的出现, 需要发展更良好的晶体生长技术; 而晶体生长技术的发展, 正促使新器件的发明或器件特性的提高^[26, 27]。虽然我们曾对国外 1970 年之前 GaAs 晶体生长技术作过系统的介绍^[28], 然而, 在生产斗争和科学实验范围内, 人类总是不断发展的, 自然界也总是不断发展的, 永远不会停止在一个水平上。在 1970 年以后, 国外 GaAs 晶体生长技术确实有较大发展, 现介绍如下。

生长 GaAs 晶体, 首先要知道反应系统的状态图(P-T-X 图), 即 GaAs 系统的蒸汽压分压、温度与组成的关系图, 对这方面, 国外虽然研究较早, 但直到最近才较完整和更精确, 如图 1 所示^[29]。由图 1 可知, GaAs 由极不易挥发的 Ga(在 $1,000^\circ\text{K}$ 时蒸汽压约 8×10^{-13} 大气压)和挥发性强的 As(在 $1,000^\circ\text{K}$ 时蒸汽压约 6 大气压)所组成, 在 GaAs 熔点($1,238^\circ\text{C}$)时, As 的蒸汽压约 1 大气压, 而 Ga 的蒸汽压约 10^{-4} 大气压, 因此, GaAs 晶体生长技术的关键问题是: (1) 为了保持 GaAs 熔体接近化学计量学, 应如何控制这样高的砷蒸汽压; (2) 在工业上如何能大量生产重现性良好、便宜而又优良的晶体(即高纯或掺杂剂可控制的晶体、结晶完整性好、晶格缺陷和杂质分布均匀、晶体面积大而形状一致)。现就上述两个关键问题出发, 介绍国外 GaAs 晶体生长技术的最近发展。



(a)



(b)

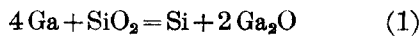
图1 GaAs 反应系统状态图

(点 a、a' 表示在富 Ga 侧平衡，而点 b、b' 表示在富 As 侧平衡)

GaAs 单晶锭条的生长

一、液体密封控制技术

其特点是不需要石英封管, 而是利用适当的液体(如 B_2O_3)覆盖熔体, 使挥发性的砷陷落在 B_2O_3 熔体之下, 并在炉内采用加压到 2~3 大气压的惰性气体, 以防砷的挥发损失, 避免了砷蒸汽压控制等问题。同时也正因为用蒸汽压大于砷的惰性气体充满系统的剩余容积, 使 GaAs 熔体周围不存在发生 Ga_2O 蒸汽的自由空间, 而使硅的沾污反应

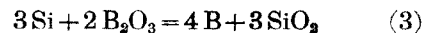


难以发生。并且, 掺杂 Ga_2O_3 可进一步降低 Si 的浓度, 这是由于下列反应:



过量氧化物又能熔入 B_2O_3 , 不影响拉晶操作, 这样能得到 Si 浓度小于 1 ppm, B 浓度为 0.01 ppm 的 GaAs 晶体。此外, 使用了惰性气体, 也可使拉晶设备的壁处于室温, 解决了气密密封问题。现在国外已能用液体密封控制技术, 利用工业上控制硅单晶的设备成功地生长 GaAs 晶体, 经常能重现地生长出直径约 1 吋、重量 80 克的晶体。也曾经生长过最大直径 $2\frac{1}{4}$ 吋, 重量 370 克的 GaAs 晶体。液体密封控制技术也能用来生长不掺杂的晶体(即“纯度”GaAs, 以下同), 其电学性质可以与其它体生长法所生长的 GaAs 晶体相媲美。因此可以这样说, 液体密封控制技术是一种极其重要的 GaAs 单晶的工业生产技术, 适合于生长大面积(直径 50 毫米以上)、一定形状的单晶。并由于放籽晶容易, 单晶成品率非常高, 所以也是提供 GaAs 外延所需的衬底晶片的良好技术。然而这一新技术的出现历史尚短, 因此还存在一些困难, 主

要有: (1) 需要多晶 GaAs 作原料, 现在由 Ga 和 As 直接合成 GaAs 熔体, 然后拉晶尚感到困难; (2) 密封液体 B_2O_3 具有吸湿性, 用现在的真空焙烧技术还容易留下剩余的水份, 水可导致氧的并入, 显然会影响 GaAs 单晶的电学性质; (3) 不容易生长掺 Si 的 GaAs 单晶, 因为 Si 按照下列反应还原 B_2O_3 , 即



Si 扩散进入 B_2O_3 中, 容易变成高阻, 因此不能很好地生长掺 Si 的晶体, 而且游离出来的 B 会妨害 GaAs 晶体的生长, 增加 GaAs 晶体中 B 沾污的水平; (4) 用石英坩埚就多少有些 Si 的沾污; (5) 从籽晶蒸发的砷易使观察窗变暗, 使 B_2O_3 熔体不透明, 造成拉晶困难; (6) 还不能以低的成本获得位错密度小 ($100 \sim 10,000$ 厘米⁻²) 的晶体, 位错密度一般比舟生长法约高一个数量级。虽然有上述这些困难, 但全面地看, 这技术还是优良的, 是有前途的。更何况近年来正在集中研究, 使这一新技术日益完善。例如惠纳 (Weiner) 在这方面作了一定的研究^[30]。

惠纳对液体密封控制技术生长 GaAs 单晶作了较详细的研究, 特别有价值的是关于密封液体 B_2O_3 的研究。惠纳认为, 密封液体应具有下列性质: (1) 比熔体的密度小; (2) 不与熔体起反应; (3) 湿润, 但既不与坩埚起反应又不与生长晶体起反应; (4) 不可与熔体相熔混; (5) 透明; (6) 在 GaAs 熔点以下应很好地熔解, 并在 GaAs 熔点时具有低的蒸汽压; (7) 高纯度。在 GaAs 的液体密封生长中最常用的密封剂是氧化硼 (B_2O_3), 对于上述性质 (1), B_2O_3 能极好地满足 ($\rho_{B_2O_3} = 1.8$ 克/厘米³, $\rho_{GaAs} = 5.3$ 克/厘米³); 对于不掺杂的熔体, B_2O_3 能满足上述性质 (2), 在不掺杂的熔

体中, 没有足以妨害单晶生长的严重反应, 但在生长之后 B_2O_3 中存在明显数量的 Ga (见表 2), 它是来自水对熔体氧化的结果。因为 B_2O_3 是极易吸湿的, 并也发现在生长之后 GaAs 中有极低浓度的 B (见表 3)。所以可以认为 B_2O_3 中存在的 Ga 是与结晶水的存在有关。但可以预料 B_2O_3 与用强还原剂(象 Si) 掺杂的熔体起反应。

表 2 生长之后, B_2O_3 中 Ga 和 Si 的定量分析(重量 %)

试样 元素	在石英坩埚中生长的不掺杂晶体			在 Al_2O_3 坩埚中生长的不掺杂晶体
	C_8	C_9	C_{10}	
Si	0.09	0.07	0.20	<0.01
Ga	0.18	0.12	0.22	0.13

表 3 在石英坩埚中液体密封生长的 GaAs 的火花光源质谱分析(原子 ppm)

试样 杂质	C_8	C_9	C_{10}
B	0.01	0.01	0.01
C	3.2	4	2.4
N	0.4	0.6	0.4
O	2.5	5.2	0.7
Si	≤10	≤6	≤6
Cu	<0.01	<0.01	<0.2
P	0.5	0.2	≤0.2

至于性质(3), B_2O_3 只能部分地满足。在石英或 Al_2O_3 坩埚中生长之后, 在 B_2O_3 中可以检验到明显数量的 Si 或 Al(见表 4), 虽然这对生长操作没有什么大的影响, 但明显地影响所生长晶体的电学性质。石英坩埚能被液体 B_2O_3 很好地润湿, 所以 B_2O_3 中的 Si 是来自 B_2O_3 对石英坩埚的缓慢溶解。而 Al_2O_3

表 4 生长之后, B_2O_3 中总金属杂质的光谱分析(重量 %)

试样 杂质	用石英坩埚			用 Al_2O_3 坩埚
	C_8	C_9	C_{10}	C_{10}
Si*	低于 0.×	0.0×	0.×	低于 0.0×
Ga	低于 0.×	高于 0.0×	0.×	高于 0.0×
Al	0.000×	没有	没有	低于 0.×
Ca*	低于 0.000×	低于 0.000×	0.000×	0.000×
Mg	没有	没有	0.000×	0.000×

* 生长之前 B_2O_3 的发射光谱分析, 表明这些元素存在于 0.000× 浓度以下。用发射光谱分析没有发现其它杂质。

坩埚只略微被 B_2O_3 所润湿, B_2O_3 与生长晶体之间不起反应。对于性质(4), B_2O_3 能很好地满足, B_2O_3 与 GaAs 熔体之间的界面分得清楚。对于不掺杂的熔体, B_2O_3 能较好地满足性质(5), 除非当 B_2O_3 的最高处表面变得过冷, 才可能出现某些极细的颗粒。然而, 表面温度一升高就消失。对于性质(6)来说, B_2O_3 也能良好地满足, 因为 B_2O_3 在约 450°C 就熔化, 在 GaAs 熔点时约有 0.1 毫米的蒸汽压。至于性质(7), B_2O_3 是令人满意的, 在试验中采用 99.995% 纯度的 B_2O_3 , 其中主要的有害成份是水, 当加热时, 大量的水会导致严重的鼓泡, 引起损失达 50%。每次试验使用约 50 克 B_2O_3 。为了从 B_2O_3 中除去大部分水, 而在 1,000°C 和初始压力约 200 千下焙烧装有 B_2O_3 的铂坩埚, 见图 2。这整个焙烧操作时间约 24 小时, 其中包括在约 10 微米汞柱真空下 1~2 小时。焙烧之后, 把装有 B_2O_3 的铂坩埚颠倒放置在拉晶设备中, 由加热拉晶炉来熔化 B_2O_3 , 见图 3。一旦熔化, 它就倒在 GaAs 料上。熔化和倒注时, GaAs

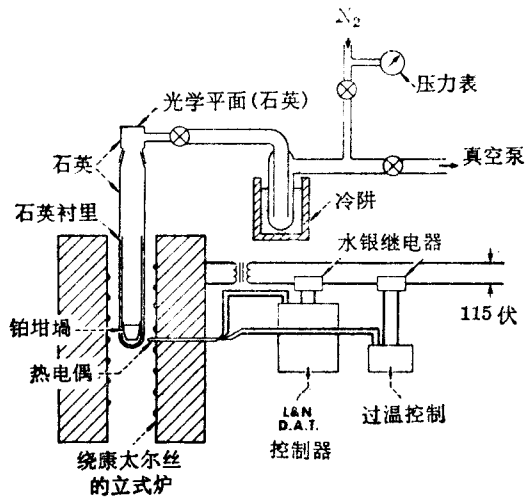


图2 B₂O₃的真空干燥系统

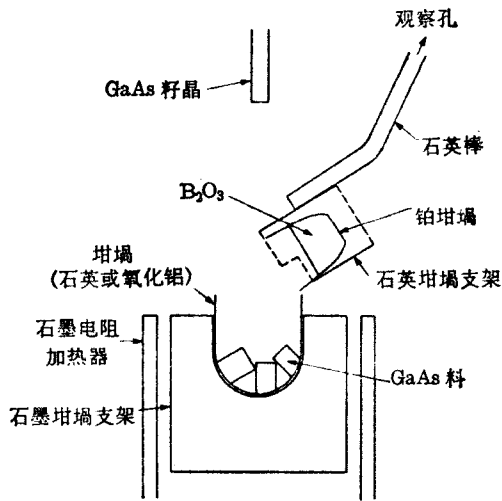


图3 把 B₂O₃ 转移到拉晶炉中

约在 700°C，拉晶炉中压力为 3~5 磅/吋²。

生长之后，B₂O₃ 呈灰色且不透明（当使用石英坩埚时），或者呈褐色半透明（当使用 Al₂O₃ 坩埚时），惠纳认为灰色是由于有 SiO₂。不论用哪种坩埚，B₂O₃ 都充满了冷却时所产生的气泡，这气泡是由于在冷却时从熔液中放出的 Ga₂O 蒸汽造成的。因为 B₂O₃ 中存在 Ga₂O，可以预料氧将合并到所生长的 GaAs 中，而氧会造成深能级补偿，所以生长的 GaAs 呈高阻。

惠纳所做试验中，拉制设备是采用硅单

晶的控制设备，型号为 NRC 型 2805，用来生长 GaAs 单晶需要作的修改是：制作一个装有 B₂O₃ 的铂坩埚支架，和采用专门设计的籽晶夹盘。这铂坩埚支架的设计，是要能在倒注过程中支撑倒置着的铂坩埚，而本身不与 B₂O₃ 接触。由耦合器使附于该支架上的 9 毫米石英棒移动，使得在倒注 B₂O₃ 时可以把铂坩埚放在适当位置上，而在生长时不妨碍拉晶。籽晶夹盘由钼棒制成，在它的较下端钻有 1/8 吋的孔，在底部上面约 1/2 吋处，棒边有不锈钢固定螺丝。籽晶由在其周围和上面所绕上的钼丝来支承，钼丝嵌在局部劈开的钼棒中，并由固定螺丝保持在适当位置上。据称，用这方法支持籽晶有两个优点：第一，因可以充分利用 B₂O₃ 极粘层的阻尼作用，所以从籽晶夹盘移转籽晶时振动较少，第二，万一熔体突然从坩埚中凝固出来时，可保护籽晶以免损坏。

惠纳在实验中，使用约 100 克多晶 GaAs。籽晶是 <111> 方向，并使 <111>Ga 面向熔体，这样，形成孪晶的可能性较少。也有人介绍^[31]：把籽晶吊在高熔点金属丝下，在生长之前，在氩气氛下浸渍在加热到约 1,000°C 的无水 B₂O₃ 熔体内 5 分钟，之后籽晶以约 10 厘米/小时的速度从 B₂O₃ 熔体拉晶，这时籽晶被透明清澄的 B₂O₃ 层所包覆，层厚度为 250 微米，为了使 B₂O₃ 层更好粘附籽晶（包覆籽晶），而在浸渍之后，立刻在 400~800°C 温度范围内回火约 5 小时。经过这样制作的籽晶，在以后生长时可以完全阻止砷从籽晶蒸发，解决由于从籽晶蒸发的砷所造成的观察窗变暗和 B₂O₃ 熔体不透明的拉晶困难，并能在多次的拉晶工序中用作籽晶。在惠纳的实验中，生长时，籽晶以 23 转/分的速度旋转，而坩埚在同一方向上以 7 转/分的速度旋转，以 0.007 吋/分的速度拉晶。用改变坩埚温度或温度变化速率来控制晶体形状，坩埚直径约 2 吋，高度约 2 吋，一般生长出的晶体直径为 3/4~1 吋，重量约 80 克。曾

使用直径 3 吋的坩埚和投入 460 克多晶 GaAs, 生长出的晶体最大直径 2 $\frac{1}{4}$ 吋、重量 370 克, 除了接近尾部之外都是单晶, 据说, 生长的关键在于温度控制。生长的主要问题是“放肩”。控制晶体直径的问题, 可以通过积累温度控制和坩埚结构方面的经验加以解决。晶体截面上的裂缝, 可能是生长时冷却太快所引起的应力造成的, 这可以用后加热器来克服。“片状”的表面起因于 B₂O₃ 粘住晶体, 可由改变加热条件来降低 B₂O₃ 粘度而得到解决。

生长出来的不掺杂晶体的生长电阻率大于 10⁵ 欧姆-厘米。把这种不掺杂晶体放在用 10% KCN 溶液漂洗过的熔融石英安瓿中, 安瓿密封前抽真空到 10⁻⁶ 托, 在 800°C 下热处理 24 小时, 结果在石英坩埚中所生长的晶体转化成 *n* 型, 具有 10¹⁵~10¹⁶ 厘米⁻³ 的载流子浓度, 室温迁移率达 5,400~6,300 厘米²/伏·秒。而在 Al₂O₃ 坩埚中所生长的晶体却不因热处理而显现出明显的变化。看来热处理行为是与硅的某种形式有关, 如前述 B₂O₃ 中存在 SiO, 所以必然引起有些 SiO 被合并到所生长的 GaAs 晶体中。因为 SiO 分子在气相中不够稳定, 随着温度降低变成 SiO₂ 分子, 又依靠氧原子的短程扩散, 在热处理时 SiO 将裂解成 SiO₂ 分子和硅原子, 所以产生了浅施主, 当浅施主数目超过受主总数时, 高阻 GaAs 就转变成 *n* 型。而在 Al₂O₃ 坩埚中所生长的晶体经热处理后没有浅施主产生, 所以电学性质无任何转变。

应该指出, 液体密封控制技术近年来在日本也有相当大的发展, 技术水平与美国不相上下, 采用的生长条件与上述情况有所不同。例如: 拉晶装置是采用国际电气 K. K. 制造的耐压 10 大气压的高频加热炉, 抽真空到 10⁻⁶ 托之后, 用 N₂、Ar 之类的惰性气体加压到 2~3 公斤/厘米², 防止 As 的离解。又, 为了改进液体密封控制技术的缺点——B₂O₃ 的发泡作用, 仓田一宏^[32]提出, 在加热

前或预热期, 把加在 B₂O₃ 上的惰性气体压力、一次减压到 76 托以下, 而在拉晶操作中加压到 1,100 托以上, 会收到良好的效果。一般来说, Ga 熔体的温度为 1,250~1,290°C, 籽晶的粗细为 5~7 毫米, 转速为 7~10 转/分, 而坩埚以 3 转/分反向旋转, 拉晶速度为 10~25 毫米/时, 可以容易地使单晶生长。晶的完整性与籽晶的取向有密切关系, 沿着 <111> B 面 (即 As 面与熔体接触) 的方向拉晶时, 结晶完整性最佳, <100>、<110> 方向, 双晶发生几率高。采用 80~100 毫米直径的石英坩埚, 装料 600~1,200 克, 可以得到直径 30~50 毫米, 长度 100~200 毫米的单晶, 腐蚀坑密度为 10,000 厘米⁻²^[33, 34]。

二、直拉法

Willardson^[35] 改进了直拉技术, 可以制备晶格缺陷浓度低而电子迁移率高的 III-V 族化合物单晶。用一般的直拉法所生长的 GaAs 单晶, 晶格缺陷浓度大于 10¹⁶/厘米³, 而用这种改进的直拉法可容易地获得晶格缺陷浓度小于 10¹⁶/厘米³ 的 III-V 族化合物。又因为使用该方法能够增加掺杂的 III-V 族化合物半导体的导电率和导热率, 所以电子迁移率提高, 可以与理论值大体上一致, 比一般直拉法的电子迁移率增加 40%, 例如生长掺碲 GaAs, 载流子浓度为 2×10¹⁸/厘米³ 时迁移率可达 3,300 厘米²/伏·秒, 这是以前所未达到过的。该方法的特点是: 有意添加某种杂质, 特别有效的是 Al、Bi、Sb、In、Pb 等, 它们能显著地降低 III-V 族化合物的凝固点, 使晶体生长在较低的凝固点下进行。一般每厘米³ 化合物至少要添加 1×10¹⁸ 原子杂质, 凝固点可降低约 100°C。GaAs 晶体从其熔体中生长时, 因杂质的固/液分布系数小于 1, 杂质被浓缩在液相中。在选择杂质时不但要从分布系数小于 1 这点出发, 而且要考虑它的扩散系数, 不能采用快扩散的杂质。

例如，在石英或石墨坩埚中放有 100 克 Ga，在 Ga 下放有杂质 1.0 克 Sb 和掺杂剂 0.24 克 Te，坩埚放在石英室中，该室中还放着盛有 117 克 As 的贮槽。在石英室抽好真空密封之前，通入约 200 微克氧。加热坩埚熔化 Ga、Te 和 Sb，保持石英室中 As 处于 605°C，而其余部分在 605°C 以上。当坩埚中形成 GaAs 熔体，于是把晶向 <111>B 面的 GaAs 籽晶下降到坩埚中，与熔体接触之后，在旋转速率约 12 转/分下，以每小时约 1/4 ~ 3/4 吋的速度升高籽晶，就能拉制得 GaAs 单晶。GaAs 单晶头部的载流子浓度为 1.71×10^{18} /厘米³，电子迁移率为 3,280 厘米²/伏·秒。所得的掺杂 GaAs 可用作激光器，不掺杂 GaAs 可用作微波振荡器件如耿氏二极管等。

三、舟生长法

舟生长法(这里指水平布里吉曼法)是根据 Ga 和 As 的蒸汽压相差悬殊，以及 GaAs 难以以分子形式蒸发的理由，而使用了两个温区，在高温区(1,250~1,270°C)的石英舟中放 Ga，在低温区(605~620°C)中放 As，使 As 以蒸汽式进入 Ga 中，生成 GaAs 熔体，然后以一定速度拉制成单晶。舟生长法的优点是能把 Ga 和 As 作原料直接单晶化，以及容易控制 As 蒸汽压，所生长的重掺杂晶体要比拉晶法更均匀等。舟生长法的主要问题是 Si 沾污，这是由于 GaAs 熔体“湿润”石英舟(俗称“粘舟”)，结果影响了成晶率和所得 GaAs 晶体的电学性质，特别是降低电子迁移率以及增加晶格缺陷。也正因为“湿润”，所以比拉晶法难放籽晶，使生长晶体的晶向不一致，截面不一致，并且也难以得到大尺寸的晶体。此外，舟生长法需要石英封管，因而成本高。但若解决石英反复使用问题，上述不足也可克服。

近年来针对舟生长法的主要问题，国外，

发展了三温区舟生长法，解决了 Si 沾污，“湿润”的问题，从而使舟生长法成为制取大尺寸优质晶体的重要方法。另外，这一问题的解决，也就能够放籽晶，如放 <111>As 面的籽晶，生长出晶体完整性良好的单晶(位错密度在 100~10,000 厘米⁻²之间)，以及最近在一般的舟生长法中放 <013>方向的籽晶，可以生长出无位错晶体。目前国外，舟生长法晶体的最大截面积是 12 厘米²(直径 40 毫米)，将来可达 25 厘米²。现介绍这些新发展如下。

1. 三温区舟生长法^[27,33,36~38]

(1) 一般方法

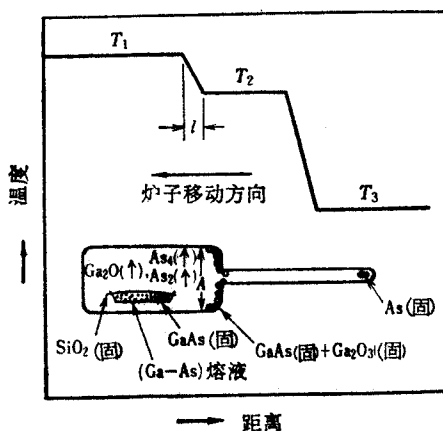
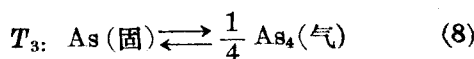
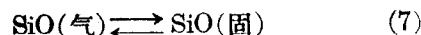
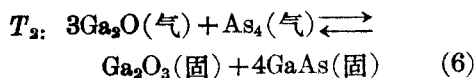
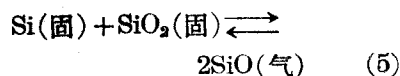
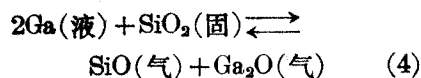
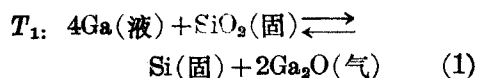


图4 一般三温区舟生长法原理图

在一般舟生长法中(图4)，由于熔融 Ga 与石英反应，所以 Si 进入 GaAs 熔体中，发生如下反应：



(1)式是 GaAs 熔体中的 Ga 与石英舟的反应. 解离 Si, 由于(5)式的反应, 一部分变成 SiO(气). 从 GaAs 熔体析出. (1)式的反应与(5)式的反应之差数, 留在 GaAs 晶体中, 成为 Si 沾污. (1)、(5)式反应, 温度越高越容易发生. (6)、(7)式反应, 温度越低越容易发生. 随着反应进行, Ga₂O(气)的分压减小, 促进(1)式的反应, 增加 Si 的解离量. (8)式是决定 As 蒸汽压的反应. 在一般舟生长法中没有 T₂带, 在 T₁带发生的 Ga₂O 蒸汽渐渐向低温区扩散, 与 As 蒸汽反应而被冷凝(见(6)式), 使得 Ga₂O 气体量减少, 因而(1)式的反应再向右进行, 发生 Ga₂O 气体, 如此反复进行, Si 从石英舟接连不断地进入 GaAs 中, “湿润”严重. 以上就是所谓 Si 沾污, “湿润”的原因. 如果掺氧或 Ga₂O₃, 则由于 Ga₂O 分压提高, (1)式的反应就被抑制. 但在 1,100°C 以下, (6)式的反应依然进行, 所以 Ga₂O 气体的量随时间一起减少, 因而 GaAs 晶锭的头部 Si 沾污少, 但尾部依然 Si 沾污, 不能得到均匀的晶体. 可是, 在三温区舟生长法中, 首先, 由添加的 Ga₂O₃ 所产生的 Ga₂O 气体防止(1)式反应向右进行, 其次, T₂带起重要作用, 使之防止 Ga₂O 气体按照(6)式的反应冷凝, 因为(6)式的反应在低温时向右进行, 但在高温时不进行. 一般控制 T₃=605~620°C, T₂=1,050~1,220°C, T₁=1,250~1,270°C, 这样可控制 Ga₂O 的分压在约 0.01~0.1 大气压的范围内. 并以 4~15 毫米/时的生长速度生长单晶. 图 5 是所生长的 GaAs 单晶中载流子浓度的分布状况.

一般三温区舟生长法由于防止了来自石英舟的硅沾污, 能把 Si 浓度抑制在 10¹⁵ 厘米⁻³ 以下. 同时, 反应管和舟均使用高纯度石英 SSG 级, 并加以进一步脱气处理; Ga 和 As 用 99.9999% 以上的高纯度品, 故可获得高纯度 GaAs. 表 5 为国外采用三温区舟生长法和液体密封法(在附注中专门写明

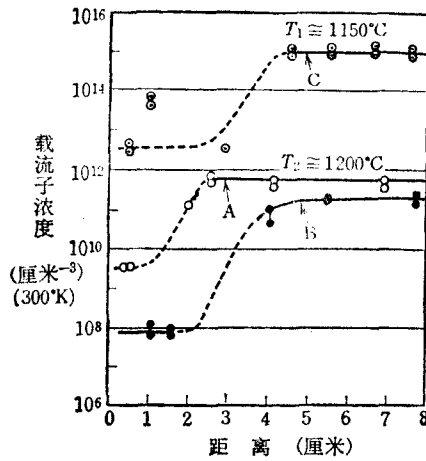


图 5 三温区舟生长法生长的 GaAs 单晶中载流子浓度分布

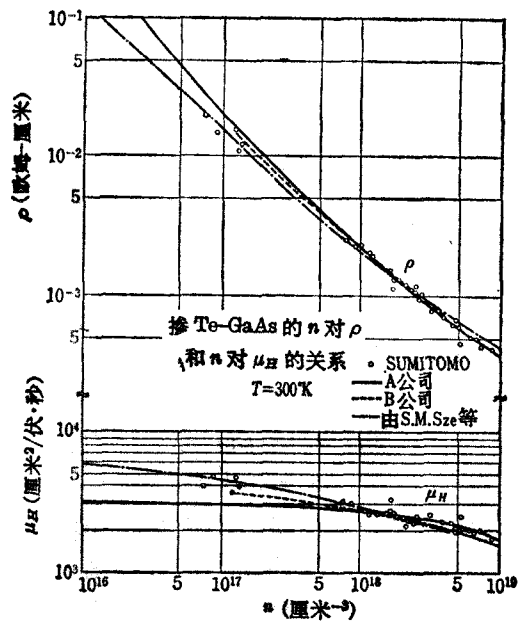


图 6 掺 Te-GaAs 的特性

的) 所得 GaAs 单晶的纯度水平. 由表 5 可见, 日本“住友电工”所得到的高纯度 GaAs 中, Si 已达到不能检出的程度了. 有了这样的高纯度 GaAs, 就能进行可控制的掺杂. 图 6~图 8 分别表示掺 Te、掺 Sn 和掺 Si 的 n 型 GaAs 的特性, 掺杂范围是 $n \approx 10^{16} \sim 5 \times 10^{18}$ 厘米⁻³.

表5 GaAs 单晶中杂质浓度的比较(质谱分析值,单位: ppm)

杂质	住友电工		从其它资料上来的数据														三菱金属			
	a	b	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14				
Mg	0.055	0.025	2.0	1.3		<0.1	<0.1							0.01						
Al	0.15	0.35	1.0	未检出到	65.0	<0.1	<0.1		0.04				0.04	0.05	0.16	0.05				
Si	未检出到	未检出到	4.0	25.0	200.0			2.0	0.03	≤1	≤6	1.0	0.05	0.5	0.2	6 (掺杂的)				
S	0.45	0.45	1.0	20.0	3.0				0.05											
K	2.0	2.5	60.0	0.36	0.3				0.01				0.1	0.05	0.15	0.15				
Ca	0.25	0.25	2.0	1.6	0.3				0.01				0.05	0.01		0.05				
Cr	0.25	0.4	<1	0.62		0.3	<0.1													
Fe	0.25	0.4	<1	6.0	0.2								0.02	0.02	0.02	0.05				
C				17.0	1000.0				0.6	5	3.2									
Cu	0.4	0.4		10.0		0.3	0.2	0.1			~0.01	~0.02								
Sn	2.5 (掺杂的)	15.0 (掺杂的)																		
Te	未检出到	未检出到		100.0 (掺杂的)										44 (掺杂)	72 (掺杂)					
O				600.0	450.0				0.3 (5×10 ¹⁶)	5 (1×10 ¹⁶)	2.5									
N				20.0	450.0						0.4									
B											0.01	0.01			0.02	13				
P											0.5	0.15			0.06	0.02				

附注: a, b—得自日本“住友电气”, 1971年(电子部材料特集号)。

- 1, 2, 3, 4, 5—得自“半导体研究”4(1969年)。其中3是使用石墨舟; 4是掺O₂的; 5是不掺杂的。
- 6, 10—得自“GaAs: 1966 Symposium Proceedings(1967)”;
- 7—得自“Spring Meeting of ECS Boston(1968)”;
- 8—得自“JPCS V. 25 p. 225, (1964年)”;
- 9—得自“J. Electrochem. Soc. (1971年), V. 118, No. 2, p. 301”。
- 11, 12, 13, 14—得自“电子展望”1971年, V. 8, No. 12, p. 111。其中: 11, 12是舟生长法, 11没有掺杂, 12是液体密封法; 13, 14是液体密封法, 13是掺Te的, 14是掺Si的。都是日本“三菱金属矿业公司”的GaAs单晶数据。

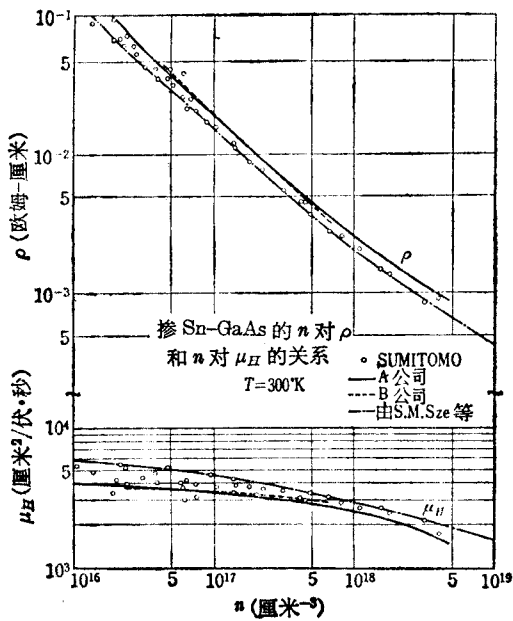


图7 掺 Sn-GaAs 的特性

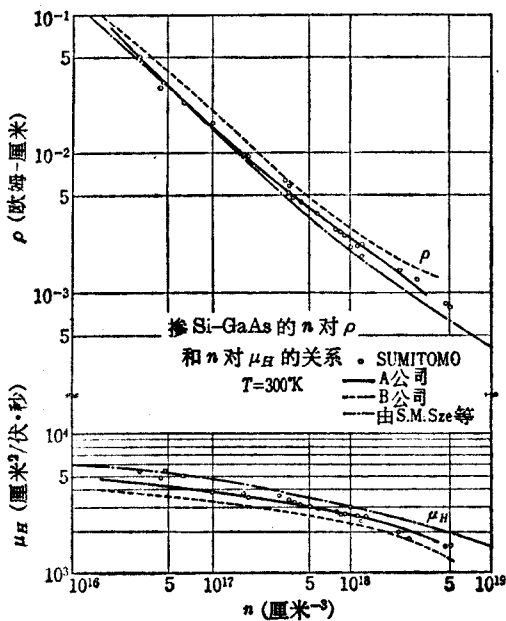


图8 掺 Si-GaAs 的特性

如果对掺 Te、掺 Sn 和掺 Si 的 GaAs 单晶进行比较,则在 $n \geq 10^{18}$ 厘米⁻³ 以上,掺 Si 晶体的 μ_H 特别小,这是由于所谓 Si 的二性补偿效应所致。掺 Te 晶体,在 $n \geq 2 \times 10^{18}$ 厘米⁻³ 时,可以在 $\langle 111 \rangle$ Ga 面上看到微小的

坑,一般认为这是由于析出物 (Ga_2Te_3) 所造成的。 $n \geq 10^{18}$ 厘米⁻³ 的掺 Sn 晶体,完整性非常好,但成晶率差,这是由于 Sn 的特异作用所致,但最近铃木隆等制得成晶率相当高的重掺杂 Sn (大于 10^{18} 厘米⁻³) 的单晶,在掺 Sn $10^{16} \sim 10^{17}$ 厘米⁻³ 的 GaAs 中未检出到 Si (见表 5)。

p 型 (掺 Cd、Zn) 的掺杂范围是 $p \approx 10^{16} \sim 10^{19}$ 厘米⁻³。高阻 (掺 O_2 、Cr) $\rho > 10^6 \sim 10^7$ 欧姆-厘米。铃木隆等成功地生长了掺 O_2 的半绝缘 GaAs 单晶,整个锭条的载流子浓度 $n \leq 10^8$ 厘米⁻³,特别有趣的是这种掺 O_2 型半绝缘体,即使在 $800^\circ C$ 下于氢气中热处理几小时,特性也几乎未看到变化,而一般掺 O_2 的半绝缘 GaAs 对热是不稳定性的。

综上所述,可以认为三温区舟生长法是生长优质 GaAs 单晶锭的有前途方法,近年来作了较多的研究,虽然基本原理都相同,但各家技巧不同,结果促使了 GaAs 单晶质量不断提高。

(2) Ga_2O_3 石墨舟除 Si 和热处理成低阻

其装置如图 9 所示^[39],也就是说,在三温区舟生长法的中间温度区,放着盛有过量 Ga_2O_3 的石墨舟,利用下列反应:



所产生的 Ga_2O 能抑制舟生长法中的 Si 沾污:



无疑,所得晶体中 Si 沾污的数量与存在的 Ga_2O 分压成比例,而 Ga_2O 的分压是与反应 (9) 的温度成比例的,因此只要改变温度就能改变所得晶体中的 Si 浓度。据说,反应 (9) 的温度可以在 $900 \sim 1,250^\circ C$ 的范围内变化,产生不同 Si 浓度的 GaAs 晶体,而在 $1,000^\circ C$ 时得到纯度最高的晶体。反应产生的 CO 也不沾污产品,因此用 Ga_2O_3 石墨舟除 Si 法可生产高纯度 GaAs 单晶,其 Si 浓度可比一般的二温区舟生长法低五个数量级。方法如下:在反应管的高温区放着含有 30 克 Ga 的

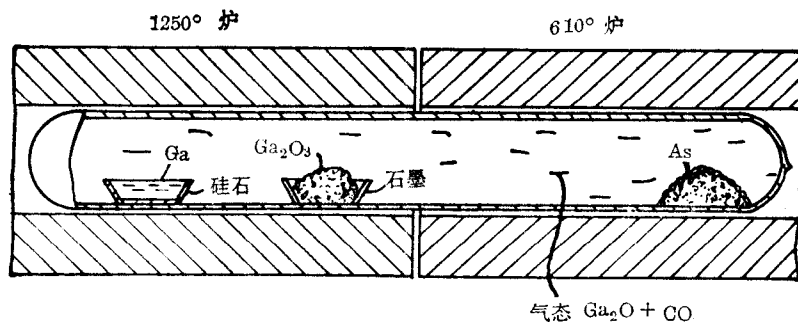


图9 Ga_2O_3 石墨舟除 Si 装置

石英舟，40克As放在反应管的低温区，含有0.2克 Ga_2O_3 的石墨舟放在反应管的某中间温度（例如 $1,000^\circ\text{C}$ ）处，然后，密封反应管，并把它抽真空到小于 10^{-5} 托。接着，把Ga和As分别加热到 $1,250^\circ\text{C}$ 和 605°C ，加热各种组份达16小时，反应结果在舟中形成GaAs，以及在温度 $1,000^\circ\text{C}$ 处生成 Ga_2O 和CO，使所得GaAs的Si沾污压低了，其头部的电阻率为2.7欧姆-厘米，室温迁移率为 $7,300$ 厘米²/伏·秒，在液氮温度的迁移率是 $18,000$ 厘米²/伏·秒。可见，电学性质优良，不但它的迁移率高，而且电阻率也高。电阻率较高的原因可能是因为高纯度GaAs中还留着用通常的分析技术不可能检出的微量杂质。如果只留着微量Si，则所得电阻率较低，因为Si所贡献的载流子在室温时留在导带中，但其它杂质是以深能级或浅受主存在的，因此虽然Si能较容易地贡献载流子给导带，但深能级或浅受主杂质的存在会引起载流子最终被受主杂质所俘获，因而保持较高的电阻率。

把高纯度高阻GaAs经过热处理^[40]，则能克服深能级或浅受主杂质的影响，获得高纯度低阻GaAs单晶。这是因为热处理可引起受主杂质从晶格中除去，结果电阻率显著降低。因为

$$n = N_D - N_A,$$

$$\rho \sim \frac{1}{N_D - N_A}$$

其中： n ——载流子浓度；
 N_D ——施主数目；
 N_A ——受主数目；
 ρ ——电阻率（欧姆-厘米）。

高纯度高阻GaAs的电阻率取决于它的Si浓度，也就是说取决于晶体生长时 Ga_2O 压力，因此在任何给定的高纯度高阻GaAs试样中， N_D 被晶体生长时所保持的GaO压力固定了，所以影响电阻率的机理似乎取决于 N_A 的改变。

把试样经准备间的清洗操作之后，装到合适的硅石制安瓶中，抽真空到 10^{-6} 托，密封之。然后把安瓶放到预热的卧式马弗炉中热处理，改变热处理的温度或时间，都能改变受主从晶格中除去的数量，结果使载流子浓度改变，获得所需电阻率的晶体。一般热处理的温度可以取 $650\sim 950^\circ\text{C}$ 之间的某温度，时间可取 $16\sim 236$ 小时内的某时间，这样可得到电阻率范围在 $0.5\sim 500$ 欧姆-厘米内的GaAs晶体。总之，热处理的时间和温度，要不足以使施主从试样本体中扩散，而足以使受主从晶格中除去，结果改变了试样的载流子浓度，也就是说改变了电阻率，可以变成低阻GaAs。

(3) 加Si除Si法

Merkel的方法^[41]与以上有所不同，特点是：用既长又狭的石英管（长度至少5厘米，内径不超过5毫米），把1大气压的As蒸汽输送到热Ga处。在 $1,238^\circ\text{C}$ 以上的高温下，

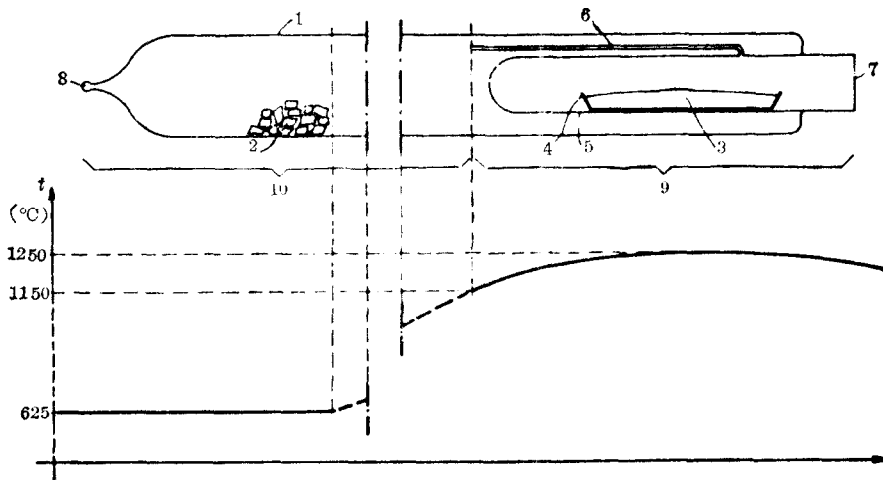


图 10 加 Si 除 Si 法的装置和炉温曲线

1—石英管 2—As 3—Ga 4—石英舟 5—石英管 6—石英毛细管 7—加热的密封点
8—抽真空的密封点 9—炉子高温部分 10—炉子低温部分

使 Ga 与 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ 重量% (最好是 0.003%) 的高纯 Si 起反应, 同时高温部分中保持约 100°C 的温度梯度, 为了除去所添加的 Si 及其他杂质, 获得光谱纯的 GaAs。Ga 中添加 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ 重量% Si, 并不产生富 Si 的 GaAs, 相反, 所生长的 GaAs 实际上是无 Si 的, 这是由于所添加的 Si 必然与石英舟的 SiO_2 反应, 形成气态, 即 SiO 。



直到建立热力学上与该反应相当的 SiO 气体平衡分压为止。同时, 由于在高温部分中保持约 100°C 的温度梯度, 所以不仅添加的 Si 而且其它杂质都被除去, 得到高纯度 GaAs。图 10 所示, 为采用加 Si 除 Si 法的装置, 1 是有过量纯 As 2 的石英管。与高纯 Si 反应的 Ga 3 放在石英舟 4 中, 舟 4 放在起初一端密封的石英管中。在石英管 5 上连着直径 1 毫米的石英毛细管 6。7 和 8 分别是用于以后加热和抽真空的密封点。9 和 10 分别是炉子的高温部分和低温部分。在这样的装置中, 含有 1 毫克纯 Si 的 30 克纯 Ga 与所需数量的 As 蒸汽反应。高温部分在 Ga 处的温度为 $1,250^\circ\text{C}$, 与低温区交界部分的温度是

$1,150^\circ\text{C}$ 。低温部分在 As 处保持 625°C 。反应时间约 1 小时。所得 GaAs 的室温电学性质是: 导电类型: n, 电导率: $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$, 载流子浓度: $10^{10} \sim 10^{12}$ 厘米 $^{-3}$, 霍尔常数: $10^6 \sim 10^7$ 厘米 3 /安培·秒, 迁移率: $9,000 \sim 10,000$ 厘米 2 /伏·秒。可见, 纯度极高, 这样的高纯 GaAs, 特别适合于作激光二极管和耿氏振荡器等。

2. 放籽晶的舟生长法

该方法有两种: (1) 用三温区; (2) 用特殊舟的二温区。如前所述, 在一般舟生长法 (二温区) 中, 由于 GaAs “湿润” 石英舟, “湿润” 处存在应力, 所以能发生几个晶核, 变成多晶 GaAs。即使得到单晶 GaAs, 也往往有较多的晶格缺陷。并且也正因为 “湿润”, 难以进行放籽晶的晶体生长。不放籽晶的结果是, 从 GaAs 熔液中最先凝固的 GaAs 晶核被作为籽晶, 以后按照该晶核的取向生长晶体, 因而从所得晶体上切下具有 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 等面的衬底时, 其截面形状不一定, 工业上很不适合。然而, 用三温区舟生长法, 没有 “湿润” 现象, 所以能放籽晶。又因为在晶体生长时,