

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。

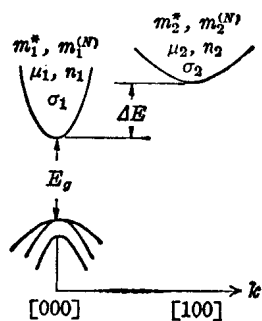
(编译)

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

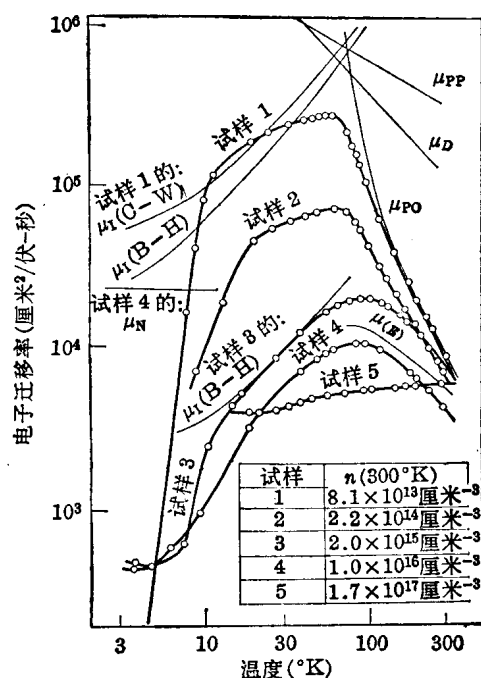
载流子由于晶体中的离化杂质而受到卢瑟福型散射。这种离化杂质散射的迁移率 μ_I 由 Conwell 和 Weisskopf 等^[9]给出, 之后, Brooks 和 Herring^[10]用量子力学进行了更严密的推导, 并将 μ_I 写成:

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

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:

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

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

电子如果为波耳兹曼分布, 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:

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

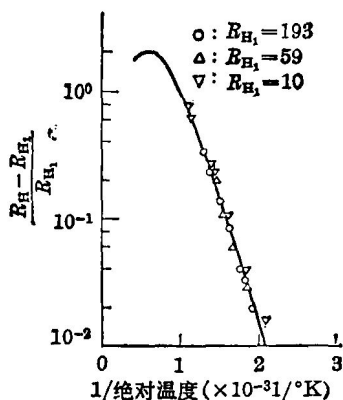
式中, 因为右边分母第二项比 1 大, 所以近似地得到下式^[21]:

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

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

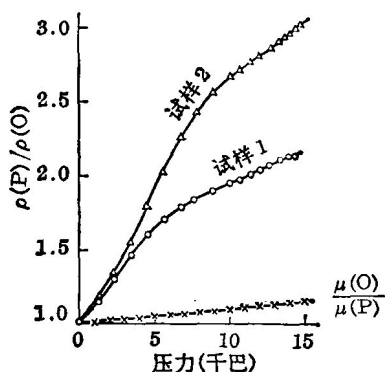
在 GaAs 中, $[000]$ 带下端及 $\langle 100 \rangle$ 带下



○, △, ▽: 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]。

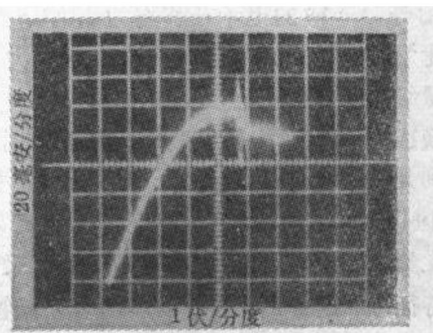


图5 N型GaAs的电流-电压特性(山下氏)

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($\sim 10^2$ 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

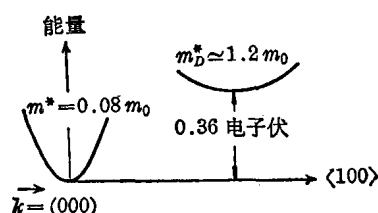


图1 GaAs的导带

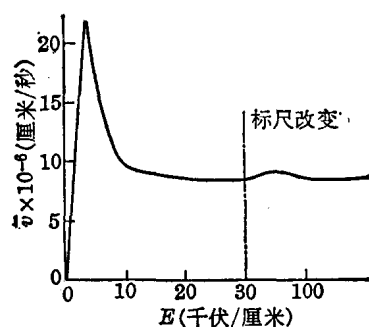


图2 GaAs的电子平均漂移速度 $\bar{v}$ 与电场强度 E 的关系

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。

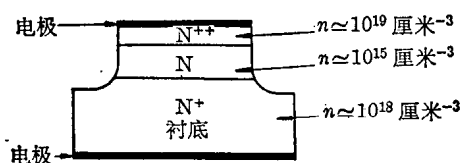


图3 耿效应二极管结构的一例

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。

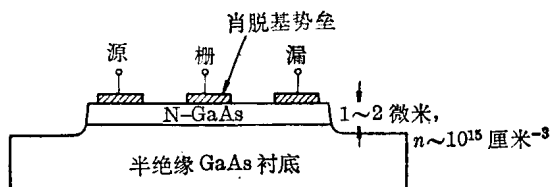


图 4 肖脱基势垒栅 GaAs 场效应晶体管的结构

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。

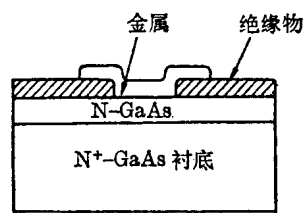


图 5 GaAs 肖脱基势垒二极管的结构

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。

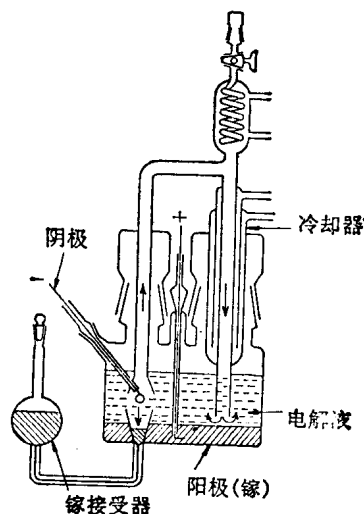


图 1 $\text{Ga}(\text{AlX}_4)$ 的电解装置

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	盐			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，还应应对衣服、头发、口、手等注意清洁。

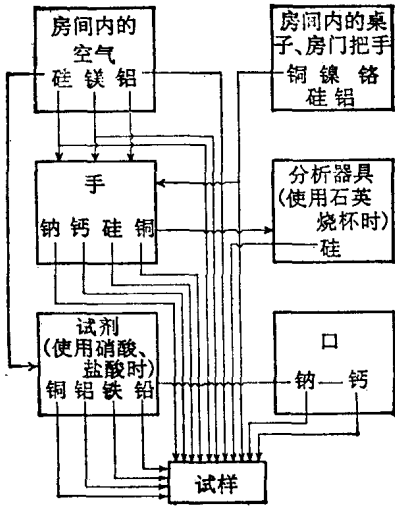


图 2 沾污系统图