

480630

一九八一年
砷化镓及有关
化合物会议论文集

中国金属学会半导体学术委员会

上海 一九八一年十一月

前 言

中国金属学会半导体材料专业委员会和上海市金属学会于1981年11月24日至28日在上海召开了1981年全国砷化镓及有关化合物学术交流会。参加会议的代表共139人,收到论文报告及快报共117篇。其中四篇在大会宣读,其余在小组交流。这些论文报告反映了自1979年全国微波、光电器件及化合物材料学术会议后,两年来各单位所取得的科研成果和达到的水平。

根据与会代表的要求,我们将在会上宣读的论文报告作为学术交流文献汇编出版。按论文报告的性质分为九章:(1)1981年有关国际学术会议的简介;(2)熔体生长;(3)液相外延;(4)汽相外延;(5)材料特性及测试;(6)工艺;(7)微波器件;(8)光电器件;(9)快报。

由于经费来源有限,不得不对一部分论文报告仅刊登其摘要。对此我们深表歉意。按会议决定本论文集由中国科学院上海冶金研究所负责出版。

1981年全国砷化镓及有关化合物学术交流会会议论文集出版委员会

一九八二年六月

目 录

I. 1981年有关的国际学术会议的简介

III-V族化合物中的深能级杂质和表面研究	谢希德	(1)
1981年国际砷化镓和有关化合物学术会议介绍	邹元熾 王渭源	(5)
第五届国际气相生长与外延会议美国第五届晶体生长会议简况	林耀望 彭瑞伍	(9)
第三届国际集成光学与光纤通信会议综述	潘慧珍	(15)

II. 熔体生长

零位错($EPD \leq 100 \text{ cm}^{-2}$) GaAs 单晶的研制	尹庆民 蒋永芬 李玉录	(20)
水平梯度凝固法生长无位错掺 Si 的 GaAs 单晶 莫培根 杨金华 李寿春 蒋大卫 赵惠芳 张国民		(25)
一种新的水平法生长 GaAs 单晶的籽晶方向	张国利 李光华	(31)
加籽晶水平法生长 GaAs 单晶时籽晶取向问题讨论	吴桂兰 梁连科	(34)
掺铬半绝缘 GaAs 单晶制备中的几个问题.....	马碧春 王永鸿 张子皇 王惠林	(37)
处理石英舟生长半绝缘 GaAs 晶体及其稳定性 谭丽芳 廖丽英 谈惠祖 陆启东 邹元熾		(42)
富镓状态下制备半绝缘砷化镓单晶	李春亭 覃显扬 潘武军 刘永芳 熊清安 胡德芳	(47)
√LEC法制备半绝缘 GaAs 单晶及其特性	徐玉忠 杨连生	(51)
掺 Sn-GaAs 单晶的制备	尹庆民 蒋永芬 李玉录	(56)
水平法长锭条 GaAs 单晶的试制	陈英明 谢克敏 杨新泉	(60)
水平生长砷化镓单晶掺杂技术(摘要)	贾咸阳 钱昆荷	(64)
水平法生长 GaAs 单晶降温时“炸管”事故的分析 and 讨论	吴桂兰 梁连科	(65)
高压合成磷化铟	谭礼同 胡雨生 方敦辅	(67)
优质多晶 InP 的制备(摘要)	舒瑜生	(72)
掺硫磷化铟单晶生长和性质	方敦辅 王祥熙 徐涌泉 黎涵英 牟盘健	(73)
液封合成与切氏法生长 InP 单晶(摘要)	彭正夫 徐稼迟 吴尚珍	(78)
LEC法温度分布场对 InP 晶体生长的影响(摘要)	陈钟铭	(79)
研制 L4316 II/ZF 型高压单晶炉的工艺设计及其总体方案(摘要)	刘锡田	(80)
一步法提纯砷化铟与单晶的制备.....	汪鼎国 王全生 熊因玉 刘永芳 赵序元 孙艳华 周明富	(86)
用 B_2O_3 熔体复盖直拉法生长 PbTe 单晶.....	李达茂 王伯森 高龙清 杜跃廷 刘永芳 关雪琴	(89)

III. 液相外延

用于霍尔器件的液相外延砷化镓.....	丁墨元 施益和 付 涛 王 岩 李双喜	(94)
液相外延半绝缘 GaAs 的生长和 Cr 对室温迁移率的影响 施惠英 余海生 任尧成 邹元熾 江玲娣 孙秋霞 胡 建		(99)

高纯 LPE GaAs 的生长和空间电荷起因的进一步研究

.....施惠英 余海生 任尧成 邹元熾 蒋玉兰 孙秋霞 胡建	(103)
沟道衬底 GaAs/(GaAl)As 集成型激光器低温液相外延.....徐国华 潘慧珍 王惠民 富小妹	(107)
InP 衬底上 Ga _{0.47} In _{0.53} As/InP 液相外延生长(摘要).....唐炳荣 毛裕国	(111)
InGaAsP/InP 双异质结液相外延.....苗忠礼 王兢	(112)
GaInAsP/InP 异质结液相外延层晶格匹配的研究	
.....杨易 鄂祥生 朱润身 郭儒环 李允平	(119)
掺 Sn 液相外延 InP 薄层的制备和性质.....汪云升 庄恩友	(123)
液相电外延国外发展动态.....黄磊	(128)

IV. 气相外延

GaAs 化学气相淀积的热力学分析: Ga/AsCl ₃ /H ₂ /IG 系统.....陆大成	(129)
GaAs 氮气氛相外延的研究.....陆凤贞 王加宽 徐晨梅 丁永庆	(134)
不掺杂 GaAs 外延层的特性及其实用意义.....孙棠珠 沈松华 彭瑞伍	(139)
MO-CVD 法制备器件质量 GaAs 薄膜(摘要).....沈令康 蒋晋义 肖启新 张敬信	(144)
气相生长 Ga _{1-x} Al _x As 的初步结果(摘要).....沈令康 蒋晋义	(465)
立式炉中多层 GaAs 气相外延(摘要).....程祺祥	(146)
采用 GaAs 固体源制备 GaAsFET 多层外延材料(摘要).....张文俊 艾广勤 宋淑琴	(147)
GaAs 气相多层外延中若干问题的研究.....莫金玟 郑燕兰 江文达	(149)
用于双栅场效应晶体管的 N ⁺ -N-N ⁻ 多层结构 GaAs 外延生长(摘要).....付小妃 章业权	(153)
具有掺 Fe、Cr 高阻缓冲层的 FET 材料研究(摘要).....张德宏 周碧如	(154)
关于低温小梯度 GaAs 外延小结.....王天程	(155)
GaAs 气相外延中的 N 型掺杂.....杨英芳 刘成林 徐菊香	(160)
SnCl ₄ 和 S ₂ Cl ₂ 掺杂砷化镓的气相外延.....王凤 张瑞华	(166)
用于 GaAs IMPATT 二极管的 P ⁺ -n ₁ -n ₂ -n ⁺ 多层气相外延生长(摘要).....陈桂章	(171)
InP 多层生长技术的研究(摘要).....黄善祥	(172)
石英舟中液钨的硅沾污和去除.....汪光裕 邹元熾 彭瑞伍	(173)
掺氮砷压法气相外延生长 GaAs _{1-x} P _x :N/GaP.....方志烈 汪曼生 倪林福	(177)
GaN:Zn 的制备及 Zn 浓度对阴极射线发光的影响(摘要).....富叔青 谢江峰 刘汉芝	(182)
GaN 生长与 M-I-S-T 结构的电致发光(摘要).....范广涵 胡光 付淑清 谢江峰 刘汉芝	(183)

V. 材料特性及测试

GaAs 中某些电子陷阱本性的推测.....邹元熾	(184)
气相外延 GaAs 中的电子陷阱	
.....汪乐 陆凤贞 胡冰华 孙棠珠 张洪方 王加宽 沈松华 徐晨梅	(188)
半绝缘砷化镓和磷化铟单晶的基本电学参数的测定(摘要).....朱经济 朱顺才	(193)
SI-GaAs 光电导和光霍尔特性研究.....钟金权 谭丽芳 廖丽英 汪乐 陈正秀	(194)
半绝缘 GaAs 热转变层貌象和电学性质.....吴征 钟金权	(198)
利用水银双探针技术直接描绘砷化镓场效应管外延材料的掺杂分布(摘要).....杨玉昌	(202)

III-V 族半导体材料的电化学研究及其应用

-彭瑞伍 丁永庆 陈自姚 邵永富 陆凤贞 闵惠芳 周景龙 沈宝良 (203)
- InP 异质结构材料的电化学研究.....陈自姚 邵永富 朱福英 励翠云 彭瑞伍 (208)
- 用电化学势垒测量 InP 外延层载流子浓度分布(摘要)杨德嘉 (211)
- 用 MIS 结构测定 InP 材料的某些电学性质.....丁永庆 汪光裕 彭瑞伍 (212)
- 用低温光致发光研究 III-V 族化合物半导体材料的杂质和缺陷
.....王绍渤 吴瑞娣 薛忠发 (216)
- 一种适用于磷化铟外延材料纵向杂质浓度分布的测试方法(摘要) ...张 绵 王云生 (221)
- n 型磷化铟体单晶的霍尔测量及分析(摘要).....张建宇 林敏敏 刘进福 施海青 (222)
- n 型掺杂 InP 单晶的补偿比和载流子浓度分布杨林宝 江玲娣 方敦辅 (223)
- 用表面光伏法测定 III-V 族化合物少子扩散长度陈 朝 沈颜华 (227)
- n-GaAlAs 载流子浓度的温度特性和多能谷修正黄美纯 黄景昭 胡志萍 (234)
- 应用剥层技术分析 III-V 族化合物半导体材料特性
.....邵永富 汪光裕 陈自姚 梁 琦 励翠云 朱福英 谭文玲 付新定 彭瑞伍 (239)
- GaAs 等化合物半导体微区光电特性电子显微镜综合分析的进展(摘要)刘耀忠 (243)
- AlGaAs/GaAs 液相外延层的表面短线缺陷(摘要).....陈高庭 方祖捷 丘荣生 (244)
- 异质外延结构的失配位错和 X 射线形貌观察(摘要).....罗江财 (245)
- 掺杂 GaAs 单晶中位错的腐蚀观察与探讨李玉增 王海涛 章新望 (246)
- 水平法生长掺 Si-GaAs 晶体微夹杂的研究孙贵如 刘安生 (251)
- 在掺 Si-GaAs 单晶中 Ga 小晶面生长区的界面结构状态的研究蒋四南 (255)
- GaAs 等离子体自体氧化物的 AES 和 XPS 分析张冠生 黄杜森 唐厚舜 余夕同 (259)
- 高频熔融——气相色谱法测定砷化镓中氧(摘要)刘頌禹 (263)
- 离子注入制备二次离子质谱标准参考物质方法及应用(摘要)陆东元 (264)

VI. 工 艺

用连续 CO₂ 激光合金化制备 Au-Ge-Ni-nGaAs 欧姆接触

-邹世昌 王渭源 林成鲁 夏冠群 (265)
- 磷化铟和砷化镓离子束刻蚀.....傅新定 陈国明 任琮欣 方红丽 杨浩 邵永富 汪光裕 (268)
- 氧等离子体条件下 GaAs 的阳极自体氧化.....张冠生 唐厚舜 黄杜森 苏九令 余夕同 (272)
- p-InP/Ti-Pd-Au 体系的冶金行为和电学特性张桂成 永海龙 (276)
- Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs DH 外延晶体中 Zn 的扩散(摘要).....袁祐荣 孟淑华 李跃华 (280)
- InP 的磨片, 抛光和位错显示闵惠芳 沈宝良 (281)
- 中子嬗变掺杂在化合物半导体中的应用章海昌 (285)

VII. 微波器件

与砷化镓材料相依发展的微波半导体器件(摘要)韩继涛 (290)

全离子注入的 GaAs 双栅 MESFET

-王渭源 卢建国 乔 楠 周永泉 夏冠群 邵永富 杨新民

.....	陈自姚 罗潮渭 詹千宝 王文骥	(291)
UHF 应用的低噪声 GaAs 双栅场效应晶体管		
.....	王渭源 夏冠群 卢建国 詹千宝 杨新民 邱月英	
.....	倪企民 张美圣 金伟 郭慧娟 王文骥	(296)
C~X 波段低噪声 GaAs 双栅 MESFET 的特性与制作(摘要)303 研制小组	(300)
Nb·Mo/GaAs 低噪声混频二极管的设计及研制(摘要)混频管研制组	(301)
掺杂分布对 GaAs MESFET 性能影响的计算机分析程兆年 王渭源	(302)
V 波段 InP 耿二极管(摘要)邓衍茂 张洪治 盛永喜 方静芝	(309)

VIII. 光 电 器 件

波导耦合双台面可控单模 GaAs-(GaAl)As 激光器肖宗耀 沈彭年 潘慧珍	(310)
几种光通信用 GaAs-GaAlAs 发光管的研究逢永秀 张桂成 陈启均 肖宗耀 潘慧珍	(315)
用电子计算机分析 p-Al _x Ga _{1-x} As/p-GaAs/n-GaAs 太阳能电池的性能(摘要)		
.....	张志林 吴乐琦 黄玉奎 韩生 李玉琴 王庆荣	(319)
磷砷化镓黄色发光二极管方志烈* 倪林福** 汪曼生***	(320)

IX. 快 报

一千克重的大型砷化镓单晶研制成功(摘要)尹庆民	(324)
n-InP 半导体电极平带电位的研究(摘要)钱士元 钱道芬 孙璧姝	(325)
液相外延 n 型砷化镓中空穴陷阱的初步研究(摘要)		
.....	邹元熾 周继程 李连生 管丽民 邱建华 顾霞敏 孙恒慧 盛 篪 陈巧珍	(326)
砷化镓气相非掺杂外延及空间电荷中心研究(摘要)邵久安 邹元熾 彭瑞伍	(328)
纯度 InAs 晶体生长及剩余施主的分析(摘要)吴际森 邹元熾 莫培根	(329)
GaAs 和 InP 气相外延 FET 结构的界面性质(摘要)汪光裕 邹元熾 彭瑞伍 邵永富	(330)

III-V 族化合物中的深能级 杂质和表面研究

谢 希 德
(复旦大学)

一、引 言

主要向大会汇报今年五月底和十月在美国参加“半导体中深能级第三届 Lund 国际会议和由美中学者交流委员会与中国科协联合主办的中美表面物理座谈会中, 所了解到的有关 III-V 族化合物杂质和表面研究的概况。

总的说来, 印象比较深刻的是研究工作中的应用背景。例如对于砷化镓(GaAs), 由于半绝缘的 GaAs 材料有比较广泛的应用(微波器件的衬底), 而掺氧和掺铬又是制备半绝缘的 GaAs 材料的一个重要手段; 因此, 这次 Lund 会议中专门有一个分组讨论氧在 GaAs 和其他材料中的有关状态。又如, 近年来在微波器件的发展中, 也认为 GaAs 做肖特基势垒的场效应管比较适合, 而 InP 却适于作 MISFET。这些都正从清洁表面的研究得到了较好的理论依据。又如, 由于分子束外延调制掺杂技术的发展, 获得了高迁移率的 GaAs 材料, 为这些材料开辟了更广阔的应用前景。因此, 可以看出对于半导体的基础研究, 并不是可有可无的, 而是具有相当明确的应用目的性; 而且在较短时间内就可以获得较好的经济效益, 应该引起国内同行的重视。

二、深能级杂质会议的概况

会议以大组的形式进行, 文章围绕下述的几个专题:

1. 研究深能级的实验技术 I, II,
2. 化学趋势: 主要介绍化学键理论与能级位置之间的关系。
3. 晶格效应 I, II,
4. 发射和俘获过程,
5. 深中心的确认,
6. III-V 族合金中的深中心,
7. III-V 族化合物中的氧和有关缺陷,
8. 理论方法,
9. 硅中的过渡族金属,
10. 化合物中的过渡族金属,
11. 砷化镓中的铬,
12. III-V 族化合物中的深中心,

13. 硅中的深中心,

14. 硅中的氧和碳,

在实验方法中除去原用较多的深能级瞬态谱(DLTS)和电子自旋共振(ESR)以外,还介绍了光探测磁共振(O. D. M. R)法在研究半导体中复合过程, GaAs 中的 Cr, GaP 中的氧以及等电子中心的束缚激子等的应用。通过观察在磁共振时的发光强度的变化,来研究复合中心的性质。

多年来 GaP 中的氧是一个受重视的问题。目前对于在 GaP 中引入的深施主 O^- 已有比较一致的看法。通过光学测量,对于这个态的对称性,电子和空穴的俘获截面,光学截面以及在磁场和单轴应力下的性质等都有很好的了解。但是目前对 O^- 态的性质还在进一步研究中。此外,用电子顺磁共振研究了 GaAs 中 Cr 的能级结构。目前认为 Cr 可以四种不同的荷电状态 $Cr^{4+}(3d^2)$, $Cr^{3+}(3d^3)$, $Cr^{2+}(3d^4)$ 和 $Cr^{1+}(3d^5)$ 存在于 GaAs 中,因此 Cr 既是施主,又可做为受主。每一种中心具有不同的局部对称性。用能量小于能隙的光照射,可以改变 Cr 的荷电状态,再用超声吸收研究,证明了这些荷电中心都具有 John Tellerv 畸变。会议中还报导了在高达 10 仟巴的流体静压力下,在 300 K 和 77 K,对 n 型 GaAs 作光吸收和霍耳效应的测量。当压力增加时, Cr^{2+} 中心内的特征吸收(${}^5T_2-{}^5E$)消失。与此同时,观测到自由电子的俘获现象以及迁移率的非线性变化。这些都可以用 Cr^{1+} 受主能级的激活来说明。在正常情况下,这个受主能级和导带是简并的,在 77 K 和 300 K 时分别位于导带底上 55 meV 及 115 meV 处。由于 Cr 离子荷电状态的改变引起了载流子迁移率的剧减。在 n 型和半绝缘材料的低温光电导也观测到一个尖锐的峰,相当于 Cr^{2+} 的 ${}^5T_2-{}^5E$ 的跃迁(能量是 0.82 eV)。讨论了光电导特征与温度,外加电场和磁场的关系。结果指出 5E 激发态的最低能级接近于导带边,能量略高于导带底。由于光激发的载流子难于被俘获在 5E 态,因此光吸收虽然强,在低温的光荧光谱中却观察不到这个跃迁。

在理论方法上 IBM 的 Panlelides 和太阳能研究所的 Alex Zungev 都介绍了用格林函数研究半导体深能级的方法。海军实验室的林佩娟介绍了用“递归法”在半导体缺陷态研究中的应用。

三 III-V 族化合物半导体的表面研究

根据 Bardeen 的模型,由于能隙中表面态的存在,费米能级被钉扎。金属——半导体接触肖特基势垒的高度为:

$$\phi_B = E_C - (E_F)_S$$

式中 $(E_F)_S$ 是表面的费米能级。根据这个模型, ϕ_B 与金属的功函数无关。

近年来在超高真空中对清洁的 III-V 族化合物半导体的(110)面低能电子衍射(LEED)谱的研究发射,对于大多数半导体,表面原子有不同的弛豫。V 族元素的原子向外移动,而 III 族的向表面内。例如,对于 GaAs,弛豫的结果,和 Ga 悬挂键有关的空态被推到导带底之上,而和 As 原子悬挂键有关的占有态却被推到价带顶之下。这种负离子向外移,正离子向内移的弛豫现象在其他的 III-V 族化合物中也存在。由于弛豫, GaAs 键与原来的水平键成一角度 ω 。对于 GaAs,目前认为 $\omega = 27^\circ$ 。除去 GaP 之外,目前也认为所有的 III-V 族化合物半导体的清洁的(110)解理面,在能隙中不存在本征的(由悬挂键引起的)表面态。

在这种情况下,根据 Bardeen 模型,当金属复盖在这些半导体表面上时,应没有费米能级钉扎的现象。

Spicer 等^[8]研究了 O、Al、In 和 Ga 复盖在 GaAs(110)、InP(110) 和 GaSb(110) 表面后,费米能级位置的变化。结果发现,对 n 型和 P 型 GaAs 半导体费米能级被锁定在近禁带的中央;对 n 型和 P 型 InP E_F 都近于导带底,而对于 n 型和 P 型 GaSb E_F 却被钉扎在近价带顶附近。(见图 1-3)。这个事实虽然难以用 Bardeen 模型来解释,然而却可以说明 GaAs 的肖特基势垒高度对于金属-半导体之间氧的存在并不敏感。对于 InP,由于费米能级被钉扎在近导带处,肖特基势垒过低,因此很难作成性能合格的肖特基势垒场效应晶体管。然而 n 型材料中界面缺陷的低激活能,都使之成为做 MOS 或 MIS 的好材料。

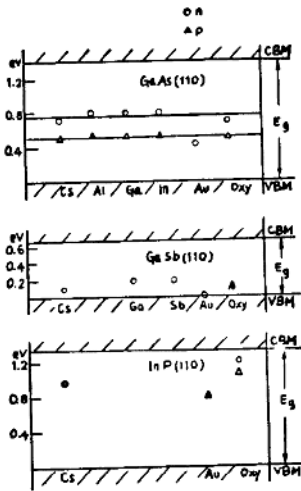


图 1-3

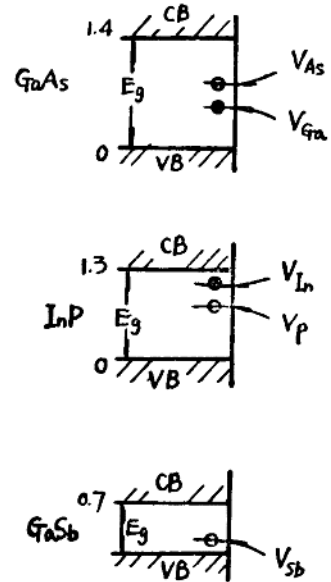


图 4

为了说明上述实验结果, Spicer 提出了一个缺陷模型(见图 4)。他认为由于淀积金属过程的热应力,半导体原子可能向金属扩散,因而在界面处产生缺陷。他认为由于 As 空位可在近价带顶 0.75 eV 处引入受主能级, Ga 空位则在距价带顶 0.5 eV 处引入施主能级,从而解释费米能级的钉扎现象。同理,在 InP 中 In 空位可在价带上 1.2 eV (距导带底 0.1 eV) 处引入施主,而缺 P 引入的受主能级却比施主能级低 0.3 eV。对于 GaSb, 缺 Sb 引入的受主能级距价带顶 0.1 eV。目前,在理论上对这个模型还在进一步探索之中。例如也有人认为可用逆位缺陷来说明费米能级的钉扎。图 5 给出 Ga 在 As 位和 As 在 Ga 位所引入的能级位置。

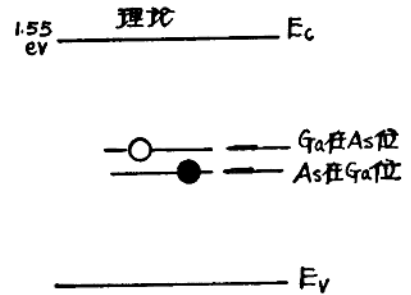


图 5

除去费米能级的钉扎外,目前 III-V 族化物的氧化机理也是大家所关注的问题。利用

软 X 射线光电子谱, Bauer 等研究 GaAs 的氧化。他们认为, 当 $\theta \leq 1$ ML 时, As 的芯态能级有 2.9 eV 的位移, 可以用 As 与氧的成键来解释。当 $\theta \gg 1$, Ga 的 3d 峰也有位移。在复盖度较高时, 可能有下列反应: $As_2O_3 + 2GaAs \rightarrow 4As + Ga_2O_3$ 说明 GaAs 在氧化过程中, 当有 As_2O_3 存在时会引起衬底的不稳定性。对于 InP 的情况刚好相反, 在氧化过程中 In_2O_3 与 P_2O_5 的成份比相当稳定, 因此比较容易做成 InP 的稳定 MOS 结构。以上事实都说明在选择做器件的材料时, 不仅应注意缺陷能级的位置及其密度, 也应了解界面氧化层的长期稳定性。所有上述研究对于了解 GaAs FET, LED 和激光器的稳定性都是很重要的。

四、为器件设计开拓美好的前景

既然肖特基势垒高度取决于界面的缺陷, 因此有可能通过特殊的工艺来改善高度。例如对于 InP, 如果用分子束外延, 使晶格终止于 P 面。由于缺 P 而引起的缺陷可减少或者用 In 来做 InP 的肖特基势垒, 并通过适当退火, 可降低 In 的缺陷浓度。总之, 利用分子束外延工艺有可能变革界面以及界面下数层原子内的情况。因此控制肖特基势垒高度的设想不是不可能的。

最后应指出, 由于调制掺杂技术的发展可以制备高迁移率的 GaAs, 为发展 GaAs 微波器件提供了很好的条件。这个工艺的要点是在交替生长 GaAs 和 $Ga_xAl_{1-x}As$ 的超晶格结构中只在 $Ga_xAl_{1-x}As$ 层中掺入 Si 作为杂质, 因而可使载流子运动的 GaAs 区与电离杂质所在的 $Ga_xAl_{1-x}As$ 区分开来, 从而提高迁移率。目前这方面的发展似在方兴未艾中。

参 考 文 献

- [1] The Third "Lund" International Conference on Deep-Level Impurities in Semiconductors, May 26~29 (1981)摘要。
- [2] B. C. Cavenett, *Advances in Physics* **30**(1981)475.
- [3] Development and Confirmation of the Unified Model for Schottky Barrier Formation and MOS Interface State on III-V Compounds, W. E. Spicer, S. Eglash, I. Lindau, C. Y. Su and P. Sheath, 私人交流论文。

1981年国际砷化镓和有关 化合物学术会议介绍

邹元熾 王渭源

(中国科学院上海冶金研究所)

会议概况

这次我们去日本参加的1981年国际砷化镓和有关化合物学术会议(以下简称1981年会议)是自1966年以来的第九届国际会议。会议正式代表近400人,论文报告90多篇,最新进展(仅有摘要)14篇,反映了1980年会议以来一年中这一领域的重要研究成果。

自从1966年召开第一届会议到1980年会议,按惯例每隔两年轮流在美国和欧洲召开一次。近年来,由于砷化镓等化合物的研究进展迅速和应用方面的重要性,以及日本在这一领域的贡献,1980年决定,以四年为一期,头三年每年轮流在美国、日本和欧洲召开一次会议,第四年即1983年轮空,以后四年依此循环。如我国要争取召开这个会议,看来1983年还不行,要1987年才有可能。

参加会议代表中,东道国日本约为300人,论文报告40多篇,美国代表40多人,论文30篇,合计占会议代表85%和论文数80%。因此无论从数量方面或质量方面(下述),可以说在这一领域中,美国和日本是处于领先地位的。

中国代表1980年第一次以特邀代表资格参加会议(在维也纳举行),这次是第二次,代表共11人,其中中国科学院上海冶金所2人,四机部13、25和46所各1人,国内派往西德、日本进修学者3人,台湾留美学生3人(其中1人已毕业回台湾任教),比法国代表12人只少1人,占第四位。在会上,中国代表共提出论文报告4篇(另有25所1篇,因涉及保密,临时撤回),但其中3篇是留学生在国外的科研工作(我院半导体所留日本和北京电子管厂留西德的各1篇,台湾留美的1篇),真正国内的论文只有我院1篇。法国代表提出7篇报告,相比之下,很不相称。

三天会议的论文报告情况

1981年会议共四天,第一天是注册,所以正式会议只有三天(9月21日至23日)。会议最受重视的是砷化镓集成电路(以下简称GaAs IC)。第二天上午全体会议,共8篇报告,其中6篇是GaAs IC,另2篇虽然不直接是IC,但也是与此有关的。从GaAs IC的报告看,无论在速度或集成度方面,都已经有了实际的、比较成功的结果。例如E-FET的分频器,栅长 $0.6\mu\text{m}$,延迟时间低至66ps,为Si N-MOS(栅长 $0.3\mu\text{m}$)速度的1.5-3倍,而功耗低50%;最复杂的64位Parallel multiplier已达到1000门,其中包含3000个FET和3000个SB二极管,可算是大规模集成(LSI)了,器件的倍增时间5.2ns,比类似的Si器件稍快一

些。因此,今天感兴趣的电路和系统例如高速信息处理器等都可以制造出来。当前的问题是器件成品率非常低,为此必须深入研究半绝缘 GaAs 衬底,改进其均匀性和热稳定性,进一步开展离子注入和退火工艺、细线条光刻等干法工艺,以及分子束外延(MBE)和金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)等气相生长晶体的研究。在这半天全体会议上,美国 Rockwell 和 Hughes, 日本 NTT、三菱和电子综合技术所,法国 Thomson-CSF 等单位竞相报告 GaAs IC, 给人们留下了深刻的印象。此外,有 1 篇介绍利用 Pt-GaAs 的反应制备稳定阈值电压 GaAs IC, 以及 1 篇宽禁带发射极 PNP GaAs 双极型晶体管及衬底反馈逻辑元件。

9 月 21 日下午起,分两个组进行论文报告,两天半内共 10 个专题,下面分别介绍具体题目及有关内容。

深能级有 10 篇论文,计 GaAs 7 篇, GaAlAs 和 InP 分别为 2 篇和 1 篇。论文作者多数用深能级谱仪(DLTS),少数用光致发光谱(PL)测定 GaAs LPE 材料、半绝缘单晶以及离子注入、退火后材料中深能级。有兴趣的是,曾经有过争论而现已意见一致的 $E_C-0.82\text{eV}$ 是与 V_{Ga} 有关的能级,日本科学家又提出是与氧有关的缺陷,故会上曾有不同意见。一般说来,各家对所测到的深能级,作系统深入分析的不多。在这方面,中科院的论文分析得较为细致,基本上能解释各家的实验结果(该文将在这次国内 GaAs 会议上报告)。此外,日本科学家在测定 GaAs/GaAlAs DH LED 的 A、B 空穴陷阱时,发现其浓度与器件退化有关,与本介绍作者之一的预料相符。

微波器件共 9 篇,全部是 GaAs 器件。重点是微波集成电路(MIC),毫米波和大功率器件。现在单管 MESFET 的工作频率可高至 30-70 GHz(栅长 $0.5\mu\text{m}$); 功率 MESFET 在 18 GHz 下有 1 w 输出功率,增益 4 db(总栅宽 2.4 mm); 单片 7-12 GHz 功率放大器的小讯号增益 5.5 db, 饱和功率 28 dbm; 用于 TV/VTR 调谐器的单片低噪声宽带放大器,在 $f=50-2000\text{MHz}$ 间的 NF 1.7-2.2 db, Ga 8-12 db。对于美国和日本这些国家来说,在通讯和电视广播中实现单片 GaAs MIC 已是现实的事了。

表面和 MIS 界面性质共 10 篇,对象比较分散, GaAs 4 篇, InP 2 篇,还有 GaInAs、InGaP 等。其中有 3 篇研究金属-GaAs 等 Schottky 势垒形成、稳定性和载流子输运,有 5 篇研究 GaAs、InP、GaInAs 与 SiO_2 等的 MIS 特性, 1 篇利用跨导-频率特性研究 MESFET 表面特性, 1 篇 GaInAsP 反型 MISFET。目前,对这类材料表面和界面性质的研究还处于初步的阶段。

光电器件共 7 篇,对象绝大多数是多元系, GaAlAs 2 篇, GaInAs 2 篇, GaInAsP 2 篇,以及其他 III-V 族材料。这次光电器件论文较少,原因可能是这类专业会议很多,论文分散了。其中贝尔实验室用 LPE 已能生长出背景杂质 $N_D-N_A \leq 5 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$, $\mu_{300} > 10^4$, $\mu_{77} > 5 \times 10^4\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ 的 In GaAs/InP 材料,用此材料制备了一系列长波长光电探测器,例如 PIN 结构和双波长光电探测器,长波长光电晶体管,光“与”门逻辑器件。其他有高增益-带宽乘积的 n-GaInAs 多子光探测器(110 PS),缓变带隙 GaAlAs APD)增益高至 3900) 兰色 GaN MIS 两极管(峰值波长 4900\AA , 最高内量子效率 0.1%), 以及激光器带间 Auger 复合、GaAlAs DH LED 和 InGaAsP/InP DH LED 中载流子泄漏问题研究等。

输运性质共 10 篇。其中化合物半导体中电子弹射运动的极限速度(美国, GaAs 中电子速度平均值 $4 \times 10^7\text{cm/sec}$, 在短距离内可达 $8-9 \times 10^7\text{cm/sec}$), 超细 GaAs 丝状结构中高

电子迁移率的物理因素和应用(日本, 计算表明低温下迁移率可达 $10^6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$), 调制掺杂 GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 界面中二维电子的输运性质(日本)三篇论文引起与会者很大兴趣, 不仅是因为器件物理中一些新概念, 而且有可能出现更高速的新型器件。还有几篇 GaAs、InP 或多元系的碰撞电离、电离系数、能带结构和合金无序度、以及散射迁移率等基本参数研究的论文。

液相外延生长共 6 篇。除了有 1 篇是谈到 InP 或 P-P P-N LPE 生长外, 其余都是多元系材料 LPE, 例如 InGaAsP/InP, InGaP/GaAlAs/GaAs, InGaAs/InP, AlGaSb/GaSb 等 LPE, 重点是研究外延层与衬底的晶格匹配、外延层组份控制、生长动力学、掺杂控制等, 也包括生长过程中一些异常现象的讨论。

体单晶共 9 篇, 其中液封拉晶制备(LEC)半绝缘 GaAs 晶体研究 4 篇。从研究的内容看, 如 Fe 和 Cr 的分布和退火中再分布, 晶体中 Cr 含量与迁移率关系, 衬底与 FET 阈值电压均匀性关系, 晶体中剩余氧含量与其中 B 和 Si 量关系, 以及晶体中 Si 与 Cr 含量关系, 都是围绕解决 GaAs IC 所用高质量衬底单晶的。另外 3 篇是介绍计算机控制 LEC 半绝缘、无位错 InP 或大直径($\phi 2$ 吋) GaP 晶体生长的论文, 以及 1 篇掺 Fe 半绝缘 InP 单晶热稳定性的论文。1 篇各种生长条件下 GaAs 晶体中含氧量的测定, 用 ^3He 活化分析法, 结果为晶体中氧由 $4 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ (掺 Cr LEC 单晶) 至 $2 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ (砷压下 HB 单晶)。

材料性质研究共 7 篇。其中美国 Illinois 大学对各家 $\text{AsCl}_3\text{-Ga-H}_2$, $\text{AsCl}_3\text{-Ga-N}_2$ 和 $\text{AsH}_3\text{-Ga-HCl-H}_2$ 的 VPE 和 MO-CVD, MBE 以及 LPE 高纯外延层的剩余施主杂质, 用各种方法, 包括光热电离法进行了测定; 日本 Osaka 大学在光激发 GaAs 中通过用远红外磁吸收测定 Ga- $\text{AsCl}_3\text{-H}_2$ 和 MO-CVD 材料中多子和少子的密度、材料迁移率和陷阱寿命, 都是比较深入的工作。另外还研究了 InGaAsP 中 Zn、Cd 受主行为; 用调制 X 射线衍射法检测 GaAs 中结构变化, 发现 Ga 离子带正电荷; LPE DH InGaAsP/InP 中失配位错; 用 EBIC 测定 GaAs 和 GaAsP 中少子寿命和扩散长度的二维分布图; 以及 GaAs JFET 中长期瞬变的原因分析等。

MO-CVD、MBE 和 VPE 共 10 篇, 其中 MO-CVD 生长 GaInAsP、AlGaAs、GaAs、InAsSbP 和 GaP 占 6 篇, 可见这一生长技术的重要性。研究的内容不仅有工艺控制(InAs-InAsSb 多层结构达 100 层, 每一层薄至 300 \AA , 异质界面层仅 60 \AA), 杂质行为和控制(GaP:N), 同时有良好的激光器性能(GaInAsP/InP DH 激光器, 波长 $1.15 \sim 1.29 \mu\text{m}$, 阈值电流密度低至 1050 A/cm^2 , T_0 温度高至 78 k), 良好的电学参数(MO-CVD 生长的 GaAs, C 沾污减到 10^{24} cm^{-3} , μ_{300} 达 $7 \sim 9 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$)。MBE 2 篇, 但在最新进展 14 篇中有 3 篇 MBE, 其情况将在下面介绍。另有 2 篇用氢化物 VPE 生长 GaInAs 和 GaInAsP 研究的论文。

工艺技术共 9 篇。除 1 篇是 InP 中 Be 和四族离子注入外(在所注入的 Si, Ge, Sn 和 C 中, 只有 Si 有较高的激活率), 其余 8 篇都是 GaAs, 而且其中 5 篇与 GaAs IC 有关, 例如半绝缘 GaAs 中 Cr 有关缺陷的直接观察, 用 AlN 作为离子注入后包裹层研究, 离子注 Si^+ 的半绝缘 GaAs 的电学均匀性, 以及半绝缘 GaAs 退火热稳定性的控制($\text{Ar-H}_2\text{-As}_4$ 气氛中)。还有 3 篇与 GaAs 有关的论文为脉冲电子束退火, 扩散中 Cr 和 Sn 的迁移, 以及 GaAs 的择优溅射。

最新进展和自由讨论

在上述三天报告会期间还插入了最新进展 14 篇。另外, 22 日晚上组织了两个自由讨论会, 中心问题是材料和新器件的讨论。以下分别作简单介绍。

最新进展中有 3 篇用 MBE 生长 AlGaAs 和 InGaAsP 的论文, 正好补充了正式报告中的不足。5 篇为有较大突破的器件, 即 Plessey 公司的光电集成电路(二个 LED, 一个单栅 FET, 一个双栅 FET, 一个探测器, 以及电阻元件), Thomson-CSF 公司的低噪声二维电子气 MESFET(即高电子迁移率晶体管), $1.55\ \mu\text{m}$ 波长低阈值沟道衬底隐埋 InGaAsP 激光器, 利用超晶格中电子碰撞电离增强效应的 APD, 以及 MBE AlGaAs/GaAs 异质结双极型晶体管。另有 3 篇有关 LEC 半绝缘 GaAs 晶体生长(B_2O_3 中水含量对晶体纯度和化学计量比影响)和性质(PITS 谱测定)以及 InP 上 VPE 生长 InGaAs 研究(晶向对生长速率、表面形貌、PL 杂质谱影响); 2 篇 MO-CVD 中掺杂研究(H_2S 和 H_2Se , Be); 以及 1 篇超晶格 AlAs/GaAs 300 K 下光吸收谱研究。

在 22 日晚上材料问题自由讨论会上, 最热烈的场面是讨论半绝缘 GaAs 单晶衬底, 从这个侧面反映出衬底的质量(特别是作为 GaAs IC 应用)还存在不少问题。新器件自由讨论会上的中心题目是电子弹射效应晶体管和高电子迁移率晶体管这类器件的物理及其前景。两个讨论会都引起了很多代表的兴趣。

第五届国际气相生长与外延会议 美国第五届晶体生长会议简况

林耀望

中国科学院北京半导体研究所

彭瑞伍

中国科学院上海冶金研究所

1981年7月19日—24日在美国加利福尼亚州圣迭哥召开了第五届国际气相生长和外延会议/第五届美国晶体生长会议。会议交流了体单晶和薄膜生长的实验和理论研究,其中着重交流了各国在半导体材料,如硅, III-V族, II-VI族化合物的晶体生长理论、工艺和特性等。

参加会议的代表来自十六个国家,共400多人。我国继第四届会议之后再次派人参加。会议上宣读的论文有200多篇。我国被接受宣读的论文有5篇,如中国GaAs气相外延的若干研究,采用 $\text{AsCl}_3\text{-Ga-N}_2$ 系统的高纯GaAs气相外延生长,高纯LPE-GaAs的生长和性质等。

一、熔体生长

从会议上发表论文的主要倾向来看,以直拉法制备不掺杂的,大直径半绝缘GaAs单晶为主,而且多采用LEC技术(液封技术)。论文水平高的有Westinghouse的H. M. Hobgood等人的工作。

直拉GaAs单晶直径: $\phi 2\text{-}3$ 吋

重量: 6 kg

晶向: (100), 沿(100)面观察无孪晶

电阻率: $10^7\text{-}10^8 \Omega\text{-cm}$ 。

对高温裂解氮化硼坩埚(PBN)和石英坩埚作了对比,实验结果如表1。

表 I. PBN 坩埚与石英坩埚的比较

坩埚材料	Si 含量	Cr 含量	沟道迁移率 $\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{S}}$
PBN	$\leq 10^{18} \text{cm}^{-3}$	$\leq 5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$	4800—5700
石英	$\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$	—	3700—4500

从PBN坩埚中拉制成的大直径GaAs单晶,采用离子注入工艺已制成了单片微波集成电路。

其次是H. P公司R. C. Puttach等人的工作。在低压下($P \approx 2 \text{atm}$)液封合成并直拉GaAs单晶,参数如下:

直径: $\phi 60\text{-}70 \text{mm}$

重量: 2-3 kg

电阻率: $10^8 \Omega\text{-cm}$

位错密度: $<3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (个别 10^3 cm^{-2})

对材料质谱分析的结果如表 II 所示。离子注入后, 掺杂至 10^{17} cm^{-3} , $\mu_{\text{Rm}} \approx 5000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

V·S

表 II. H. P 公司 GaAs 单晶质谱分析结果

O ₂	B	Cr	Si
$<10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$<7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$<4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$<10^{15} \times 10^{-3}$

试验了各种坩埚材料: 氮化硼, 裂解石墨石英。实验结果表明氮化硼坩埚效果较好。

此外, Rockwell 公司 R. T. Chen 等对 $\phi 3 \text{ in}$ 的 LEC-GaAs 的缺陷作了研究。采用缩颈技术, 即将直径缩小至 $\phi 1.2 \text{ mm}$ 长 10 mm 可以得到无位错的 GaAs 单晶。

实验结果表明, 位错的减少与繁殖与以下因素有关: (1) 缩颈的大小, (2) 圆锥的角度, 即放肩的角度, (3) 直径均匀度的控制。

二、气相外延

2.1. MO-CVD 系统

法国 J. P. Duchemin 等采用低压 MO-CVD 技术生长 GaAlAs/GaAs 材料, 供波长 $1.28 \mu\text{m}$ 和 $1.55 \mu\text{m}$ 的激光器使用。此外, 他们生长了 GaInAsP/InP 异质结材料。GaInAsP 与 InP 晶格失配 $\frac{\Delta A}{A} \leq 10^{-3}$ 。在波长 $1.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$, 阈值电流密度为 1.5 kA/cm^2 , 最好结果是 1.2 kA/cm^2 。

J. P. Duchemin 等人采用 MO-CVD 技术制备了 FET 功率器件 (栅长 1μ , 栅幅 3200μ), 在 $4-7 \text{ GHz}$ 时功率增益为 8 db 。只采用两片 (每片 10 cm^2) 获得了电学特性大致相同的 FET 晶体管管芯 $1500-2500$ 个的好结果。由此 MO-CVD 技术可能比常用 VPE 与 LPE 法的均匀性要好多了。

MO-CVD 法既有可能制备如调节掺杂等半导体材料, 又可以适用量大面广的工业生产, 因此我们认为应大力发展。但是 MO-CVD 法主要缺点是反应剂 AsH_3 是剧毒药品, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 易燃, 易爆炸, 因此安全防护措施十分重要。我们在美国各实验室参观考察中, 每个 MO-CVD 实验室都装有“高灵敏度 H_2 气检控器”(灵敏度 1 ppm), 而 AsH_3 只占 H_2 气的百分之一。据了解他们已从事此项研究工作十五年, 尚未发生过事故。



图 1 氢化物系统生长(In, Ga)(As, P)合金简图

2.2. 氢化物系统

美国 ROA 实验室对氢化物系统制备 III-V 族化合物半导体材料研究工作已有廿年历史。G. H. Olsen 等近年在这方面研究取得了出色的成绩, 发表了数十篇论文。在

这次会上美国晶体生长学会向 Olsen 颁发了奖金。在这次会上, 他介绍了用氢化物法外延生长(In, Ga)(As, P)合金, 外延设备见图 1

用此反应室生长了 50 层 InP 和 InAs_{0.05}P_{0.95} 交替层, 每层厚 200 Å, 过渡区宽度低于 50 Å。

此外, 美国伊利诺斯大学的 T. J. Roth 等采 PH₃-H₂-HCl-In 系统制备高纯 InP 外延层。此法主要优点是 In/P 化学计量比易于调节和可以重复制备 $\mu_{77k} = (4.5-5.5) \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的外延层。最好结果是: $N_D - N_A = 5.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_{77k} = 5.75 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。外延过程主要问题是磷的离解要控制适当。

法国 Thomson 公司的 G. Beuchet 等人设计了多喷口的反应器, 采用氢化物系统制备了 InP/GaInAsP/InP 异质结, 开关阀门转换过渡时间只有 2 秒, 过渡区厚度可以降到 50 Å 以下, 晶格失配 $\leq 5 \times 10^{-4}$ 。在微波应用方面, 先生长高纯 InP, 电子浓度 $n \leq 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 后生长 GaInAs 厚度 $d = 0.2 \mu$, 电子浓度 $n = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率 $\mu_{300k} = 8600 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$,

2.3. 分子束外延(MBE)

康奈尔大学的 L. F. Eastman 教授对 MBE 法作了综述性报告, 描述 MBE 法发展的前景。他总结了 MBE 法在制备下列半导体材料: GaAs、AlGaAs、Ge、InGaAs、InAlAs 和 GaInAsP 等都获得了迅速的进展。他预计今后若干年内 MBE 在微波与高速电子器件方面的应用将会有重大的发展, 尤其是将高速光探测器与高速晶体放大器(FET)制作在同一片外延材料上, In_{0.53}Ga_{0.47}As 将是一种很有希望的半导体材料。我们参观的康奈尔大学, 共有三台 MBE 设备, 正日以继夜地紧张工作。

Bell 实验室的 W. T. Tsang 用 MBE 技术生长 Al_{0.08}Ga_{0.92}As 双异质结激光器, 在许多方面比 LPE 法优越。(1) 连续工作的阈电流(I_{th})与温度关系的特征温度($I_{th} \propto e^{T/T_0}$), MBE 为 220°C, 而 LPE 仅为 150°C; (2) MBE 法生长的外延片面积大得多, 而且均匀性也好得多。用 MBE 技术制作的双异质结激光器, 输出功率为 3mW/mirror。在 70°C 下老化 7000 小时仍能正常工作。中值寿命在 70°C 下, 预计为 8500 小时。

MBE 技术显著的特点是制作超薄层外延层, 应用于量子阱激光器与高电子迁移率晶体管。Bell 实验室卓以和等制备了调制掺杂异质结外延材料 Al_zGa_{1-z}As/GaAs, 获得了很高的迁移率, 在净载流子浓度为 10^{16} cm^{-3} 时 $\mu_{300k} = 7450 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $\mu_{10k} = 11.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。

日本富士通实验室, 用 MBE 法生长了 GaAs/n-AlGaAs 异质结构。在半绝缘衬底上生长一层未掺杂的 GaAs 外延层, 厚度为 1μ ; 接着生长一层掺 Si 的 Al_zGa_{1-z}As 外延层, 厚度为 0.1μ 。因此在异质结界面高纯 GaAs 一边便出现了准二维电子气。在 77°k 下迁移率为 $69,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$; 在 4.2k 下迁移率为 $100,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, 掺杂层载流子密度为 $5.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 。用这种外延材料, 他们已成功地制成了耗尽型模式与增强型模式的高电子迁移率晶体管(HEMT)。这种器件不但速度快, 而且功耗低。

2.4. 原子层外延(ALE)

原子层外延(Atomic Layer Epitaxy)是一种生长薄膜工艺技术的新方法。这个方法是芬兰 Tuomo Suntola 等研究多年, 一直对外保密。但 1980 年 9 月曾在波兰召开的会议上公开介绍 ALE 的工艺, 1980 年 12 月有商品出售。他们研究的成果在日本研究半导体的学者中引起巨大震动。在这次会议上第一次向世界宣布他们的研究成果。目前常规外延