

天津大学研究生学位论文

(直径 4 英寸半绝缘 GaAs 单晶的研究)

The research on 4 inch in diameter semi-insulating
gallium arsenide single crystal

(申请硕士学位)

专业: (微电子学与固体电子学)

研究生: 赖占平

指导教师: 郭维廉教授
吴霞宛教授

天津大学(2)(1)电子信息工程学院

二零零零年六月

520

目 录

摘要

英文摘要

第一章 引言

§ 1.1 GaAs 材料的基本结构及性能

§ 1.2 GaAs 材料的主要应用领域

§ 1.3 GaAs 晶体的制备方法、原理及装置

§ 1.4 GaAs 材料的国内外发展现状

§ 1.5 HPLEC 工艺生长 GaAs 晶体的工艺流程

§ 1.6 表征半绝缘 GaAs 材料性能的主要测试方法

第二章 理论基础

§ 2.1 LEC 工艺生长 GaAs 晶体的热场设计

§ 2.2 GaAs 晶体的化学计量比

§ 2.3 GaAs 材料的电学性能

§ 2.4 GaAs 晶体中的杂质

§ 2.5 LECGaAs 晶体中的位错密度

第三章 实验

§ 3.1 4 英寸 GaAs 晶体生长及位错密度控制实验

§ 3.2 晶体化学计量比的控制实验

§ 3.3 控制 GaAs 晶体中碳含量的实验

§ 3.4 GaAs 晶体的均匀性分析

第四章 实验结果分析及讨论

第五章 论文结论及研究意义

参考文献

攻读硕士学位期间发表的论文

致谢

其它电学性能,如电阻率、霍尔系数、迁移率等,均与晶体的均匀性密切相关。开展了晶体生长工艺、掺杂工艺、退火工艺、切片工艺、抛光工艺和 O_2 同位素系统研究,对晶体的均匀性进行了系统的研究,并探讨了晶体在多种掺杂体系下,对影响同位素掺杂工艺,对晶体的均匀性影响,特别是对晶体的各种均匀性影响,特别是对晶体的均匀性影响,特别是对晶体的均匀性影响也影响较大,特别是对晶体的均匀性影响,特别是对晶体的均匀性影响片抛光工艺。

关键词: 砷化镓; 晶体; 均匀性; 掺杂工艺

摘 要

采用 HPLEC 工艺于国内首次研制成功直径 4 英寸 GaAs 单晶，晶体主要参数达到国际先进水平。

开展了晶体化学计量比的控制实验。表明，要保证晶体的半绝缘特性，熔体中的砷原子比例应在 0.470 以上，要同时保证材料的其它电学性能，熔体中的砷原子比例应在 0.502~0.508 之间。

开展了晶体中的 C 含量控制实验。发现 C 是系统中残留的 H_2O 和 O_2 同石墨系统反应以 CO 的形式实现掺杂的。使用原位提纯工艺和使晶体在富砷熔体中生长对控制晶体中的 C 含量有利。

对影响砷化镓材料均匀性的因素也进行了探讨，发现位错对晶体的各种均匀性都有一定影响，AB-EPD 对材料的 PL mapping 均匀性也影响较大，而对 PL mapping 均匀性具有最至关重要影响的是晶片抛光工艺。

关键词：砷化镓 单晶 半绝缘 LEC 工艺

Abstract

The basic structure, properties and main application of gallium arsenide materials and the growth methods, based principle and equipments as well as measurement and test technologies of GaAs single crystal have been systematically summarized.

4 inch in diameter GaAs crystal has been first time grown successfully by HPLEC process in China.

The experiments of stoichiometry control of GaAs have been done. It has been found that proper melt stoichiometry for only ensuring good semi-insulating property of the material is 0.470 in As atom ratio of melt and 0.502~0.508 for all excellent electrical parameters.

The experiments for controlling C impurity content in GaAs crystal have also been done. It has been found that C impurity incorporating to the GaAs melt in the form of CO while carbon oxide comes from the reaction between residual H₂O, O₂ and graphite. There are two useful technologies to decrease C impurity concentration in HPLEC GaAs: purification in situ and crystal growth in As-rich melt.

The factors affecting uniformity of SI-GaAs wafers have been researched. It has been found that the dislocation density has some effect on both macro- and micro-homogeneities of electrical resistivity as well as PL mapping uniformity while AB-EPD and polish process have more influence on the uniformity in PL mapping, the AB-EPD depends on thermo-treatment of the ingots.

The results were explained.

Key words: GaAs single crystal LEC semi-insulating

第一章 引言

§ 1.1 GaAs 材料的基本结构及性能

GaAs 材料是 III-V 族化合物半导体材料，是一种新型的电子信息功能材料，被称为继硅之后的第二代半导体材料。除少量的领域如制作光学镜头等可用 GaAs 多晶外，通常的微电子和光电子领域应用的都是 GaAs 单晶制成的产品。由于 As、Ga 二种原子的电负性差较小，因此 GaAs 为共价键化合物，遵循结晶学原理，共价键化合物的配位数少于相应的离子键化合物，所以 GaAs 晶体采用的是闪锌矿结构，呈立方密堆积 (CCP) 类型，由 As、Ga 二套面心立方格子沿对角线方向平移 1/4 而成^[1]。可近似看成 As 原子密堆积，Ga 原子占据一半的四面体间隙，因此 GaAs 晶体中，As、Ga 原子都是四配位的。但显然 Ga 原子尺寸要比四面体间隙大得多，因此 As 原子是被推开的^[2]。GaAs 晶格结构、相图和能带结构分别如图 1、图 2、图 3 所示^[3]。

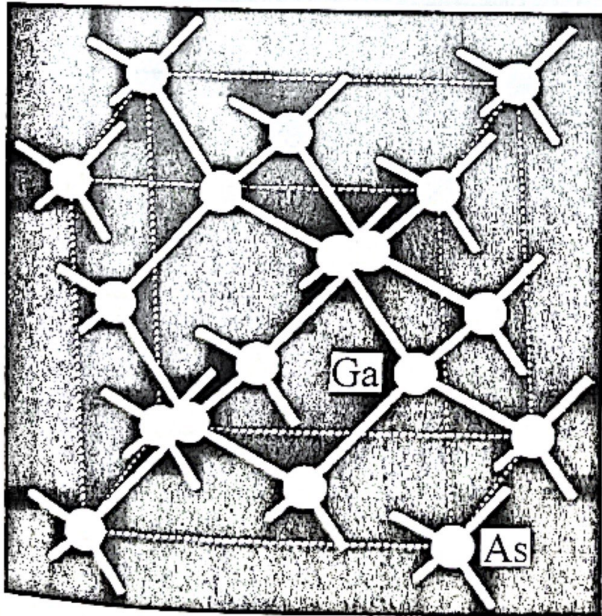


图 1 GaAs 晶格结构

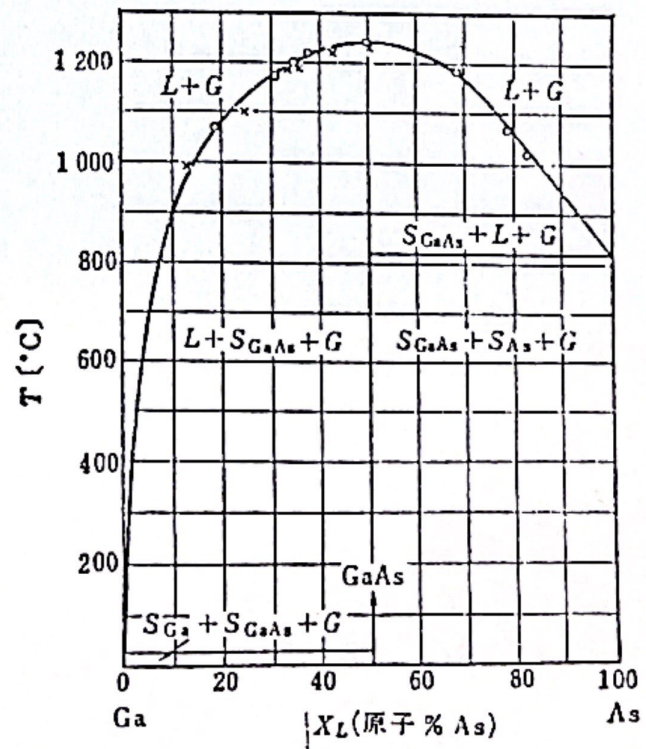


图 2 GaAs 相图 (a)

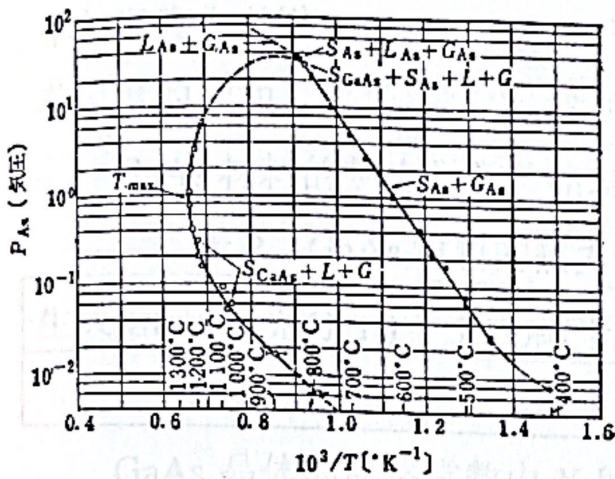


图 2 GaAs 相图 (b)

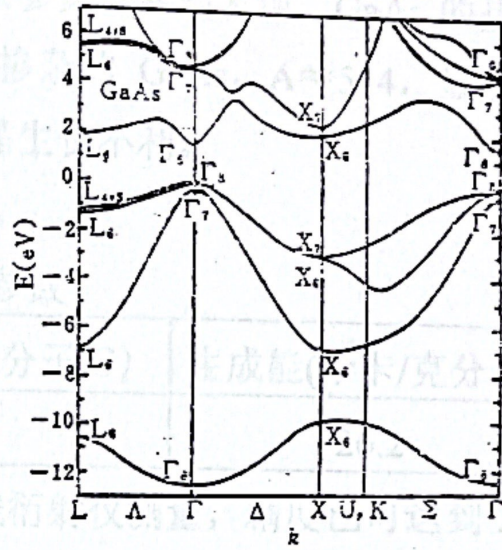


图 3 GaAs 晶体能带图

从图 2 可以看出, GaAs 晶体在 As、Ga 二种元素克分子比正好为 1 时有最高熔点, 为 1238°C, 熔点下离解压约为 0.9atm。由图 3 可以看出, GaAs 能带中, 在波矢 $k=0$ 处, 导带、价带均存在极值, 因此属直接跃迁类型。GaAs 材料的主要性质如表 1 所示^[4]。

表 1 GaAs 材料的主要性质

熔点 (°C)	禁带宽度 (eV)	迁移率(cm^2/vs)		有效质量		热导率 ($\text{w}/\text{cm}^\circ\text{C}$)
		电子	空穴	电子	空穴	
1238	1.44	8500	400	0.07	0.5	0.37
电容率(静电单位)		德拜长度($^\circ\text{k}$)		介电常数		少数寿命(s)
12		410		13.1		10^{-8}

禁带宽度随温度的变化由 $E_g = E_{g0} + \beta T$ 给出, $\beta = -5 \times 10^{-4} \text{ eV}/\text{k}$ 。这种变化理论上可认为与晶格膨胀以及与电子声子之间的相互作用有关。

GaAs 带隙还与压力有关。当施加压力超过 35Kbar 时, GaAs 变

为间接带隙材料^[5]。

热导率对于晶体生长是一项重要参数。实验发现，GaAs 的热导率与温度有关^[4]， $K=A/T^{1.2}$ ，对于不掺杂的 GaAs， $A \approx 544$ ，显然随着温度的增加，热导率减少，对单晶生长不利。

GaAs 材料的热力学常数如表 2。

表 2 GaAs 材料的热力学参数

生成焓(千卡/克分子)	生成熵(卡/克分子 $^{\circ}\text{C}$)	生成能(千卡/克分子)
25.8	19.9	26.2

GaAs 晶体的晶格常数由 X 射线衍射仪测量，精度已可达到 $2 \times 10^{-6}\text{A}$ ^[6]，化学计量比 GaAs 晶体的晶格常数在入射波长为 0.15405934nm 时为 $5.65365\text{A} \sim 5.65368\text{A}$ ^[7,8]，晶体组分变化以及晶体中存在应力，晶格常数都会发生变化，比较而言，后者的影响更大^[9]。GaAs 的密度测得为 $5.35637 \pm 0.00002\text{g/cm}^3$ ^[7]。

由于闪锌矿结构的键能比岩盐结构要小，因此 GaAs 晶体的机械性能相对较差，无缺陷的机械加工比较困难。

GaAs 的绝热体弹性模量约为 $7.55 \times 10^{10}\text{N/m}^2$ ，等温体弹性模量约为 $7.42 \times 10^{10}\text{N/m}^2$ 。GaAs 的绝热刚性常数约为 $C_{11}=11.88$ ， $C_{12}=5.38$ ， $C_{44}=5.94$ (10^{10}Pa)，等温刚性常数为 $C_{11}=12.16$ ， $C_{12}=5.43$ ， $C_{44}=6.18$ (10^{10}Pa)。GaAs 的屈服强度为 $S_{11}=11.71$ ， $S_{12}=-16.71$ ， $S_{44}=3.61$ ($10^{11}\text{m}^2/\text{N}$) (n 型)， $S_{11}=11.80$ ， $S_{12}=-16.98$ ， $S_{44}=3.66$ ($10^{11}\text{m}^2/\text{N}$) (p 型)。

§ 1.2 GaAs 材料的主要应用领域

由于 GaAs 材料具有 § 1.1 中阐述的许多重要性质，因此其在许多军事和民用领域有着重要应用^[10,11]。

由于 GaAs 材料具有高的电子迁移率，大的禁带宽度等特点，因此 GaAs 器件和集成电路在频率、速度和功率特性以及工作环境

等方面具有优势。

- GaAs 非掺杂即可以制成半绝缘（电阻率大于 $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ ）材料，这使得 GaAs 集成电路中器件的电学隔离简单易行，而且对于降低寄生电容，减少漏电都十分有利。

- 该材料具有良好的微波传输特性，适合制作微波单片集成电路（MMIC）。

- GaAsFET 可在 $1 \sim 40 \text{ GHz}$ 工作， N_f 仅为 $0.3 \sim 3.0 \text{ dB}$ ，最高工作频率可达 100 GHz 。

- 微波功率器件已可达到： 4 GHz ， 20 W ； 10 GHz ， 10 W ； 18 GHz ， 2 W ； 40 GHz ， 0.5 W 。通讯卫星的 C 波段和 Ku 波段固态转发器均由 GaAs 器件制作。

- GaAs 二端器件和光电器件可工作至毫米波和光波。

- 以 SI-GaAs 为衬底的谐振隧穿二极管（RTD） f_{max} 达到 1.5 THz ，开关时间达到 1.7 ps 。

- GaAsFET 还具有其他许多功能的微波特性，如开关、振荡、混频、移相等，适于制作高性能的军用控制电路。

- GaAs 超高速数字电路可达毫微妙的开关速度。

- 以 GaAs 工艺为基础的 HEMT IC 可达微微秒的开关速度。

- 超高速的传输速率。目前已研制成功 10 Gb/s 的光纤通讯电路。

- 适合制作微波数字电路。

- 大的禁带宽度使 GaAs 器件可在 $350^\circ \text{C} \sim 400^\circ \text{C}$ 下正常工作。

- 特别适合低温工作， -70°C 下工作比室温更优良。

由于上述高低温性能，GaAs 集成电路适合野外、野战和高可靠环境下工作。

- GaAs 是直接带隙结构，它的少子寿命很短，因而由于辐射等产生的电子—空穴对能够很快复合，所以 GaAs 材料具有优良的抗辐照特性，实验表明，GaAs 集成电路比硅集成电路抗辐射剂量高三个

数量级。

• 在工艺方面, GaAs 集成电路的工艺流程比硅集成电路短得多, 外延、扩散、氧化、隔离等工艺均可用离子注入工艺完成。

• 由于 GaAs 禁带为直接跃迁型, 因此其可以发光, 是与硅相比的另一大优势, 可以实现光电集成 (OEIC)。

• GaAs 基发光管已可覆盖红、橙、黄、绿等波段。

• GaAs 异质结激光器输出功率已可达 1 瓦, 合成后可达千瓦。

由于以上特性, GaAs 器件和集成电路在下列领域发挥重要作用:

• 超高速大型计算机、巨型计算机

• 军用和野外用计算机

• 超高速率微波数字通讯

• 电子对抗和雷达信号处理

• 微波单片集成和相控阵雷达

• 战术导弹制导、近炸引信

• 广播电视卫星接收

• 民用通讯卫星及其家庭收发设备

• 汽车防撞、云图卫星接收

• 遥感设备、微波接力、工业仪表

• 计算机多媒体技术

§ 1.3 GaAs 晶体的制备方法、原理及装置

GaAs 单晶的基本生长方法为熔体生长法。典型的为液封切克劳斯基 (Liquid Encapsulating Czolosiiki 简称 LEC) 和水平布里奇曼工艺 (horizontal briziman 简称 HB)。其中 LEC 工艺又分高压 LEC (HPLEC)^[12] 和常压 LEC (LPLEC)^[13] 二种。近年来, 为弥补 LEC GaAs 晶体位错密度较高和 HB GaAs 晶体为 “D” 形截面的不足, 又先后

发展起了垂直布里奇曼 (VB) 工艺^[14]、垂直梯度冷凝 (VGF) ^[15] 工艺以及 As 气氛控制切克劳斯基 (VCZ) 工艺^[16]等。其中 VGF 工艺已发展得比较成熟, 实现了工业化生产, 但其主要应用领域为光电子器件, 在微电子器件应用领域, 主要衬底仍为 LEC 材料。

§ 1.3.1 LEC 工艺

LEC 工艺是为了抑制 GaAs 在高温下的离解在常规切克劳斯基工艺基础上增加了液封剂和保护压力而成。由于 GaAs 在熔点下离解压只有约 0.9atm, 因此理论上保护压力大于 1 atm 即可, 但通常 LPLEC 工艺, 保护压力采用 3~5 atm, HPLEC 工艺, 保护压力为 8~20 atm。所用气体应为化学不活泼气体。研究发现, 使用氮气为保护气体, 晶体中的 C 和 B 含量最低, 对提高材料的迁移率有利, 但晶体的机械性能不好, 而在生长出晶体的位错密度方面, $Kr < Ar < N_2$, 分析是后者的热传导系数增加, 导致温度梯度增加之故^[17]。因为氮相对较昂贵, 因此目前绝大多数的 GaAs 材料研究者使用氩气为保护气体。采用的液封剂须满足如下条件: a)、合适的熔点, 即液封剂的熔点应大大低于 As 的三相点, b)、较小的比重, 液封剂熔化后应覆盖于 As、Ga 及 GaAs 熔体的上面, c)、无色透明以利于观察, d)、化学稳定, 不与 As、Ga、GaAs 及石墨 (加热器材料) 和石英、氮化硼 (坩埚材料) 发生反应。目前发现对于 GaAs 材料较合适的液封剂是三氧化二硼 (B_2O_3)。 B_2O_3 为玻璃体, 无固定熔点, 软化点约为 450°C。 B_2O_3 亦称硼干, 由高纯硼酸在高温下脱水而成。由于 B_2O_3 极易吸水, 而其水含量对 GaAs 晶体的电学性能有着至关重要的影响, 因此使用时仍需进行特定工艺的脱水。 LEC 工艺中, 通常采用电阻加热的方式, 加热器及其保温热屏蔽装置采用高纯石墨制成。坩埚以石英和热解氮化硼 (PBN) 为主。

HPLEC 和 LPLEC 二种工艺的主要差别在于 HPLEC 工艺采用的高压单晶炉一般可耐压 100atm 以上, 这样可以实现原位合成的晶体生

长^[12]。所谓原位合成，即是在要进行晶体生长的坩埚中直接装入化学计量比的元素 As、Ga 和 B_2O_3 ，升温至 As 的三相点后，As 液化和 Ga 发生反应，生成 GaAs，将 GaAs 多晶熔化后，直接进行晶体生长。由于 As 在其三相点时的蒸气压为 36.5 atm 左右，因此合成时高压单晶炉中的保护压力必须大于此压力，为了更好地抑制 As 挥发，通常合成时采用的保护压力在 65~70 atm。所以高压单晶炉的耐压指标应在 100 atm 以上。而 LPLEC 工艺，需要在特定的高压炉中或使水平合成炉进行 GaAs 多晶合成，然后在常压单晶炉中进行晶体生长，显然采用原位合成的 HPLEC 工艺具有工序简单、化学配比更易控制、晶体纯度高等优点。LEC 工艺示意图如下。

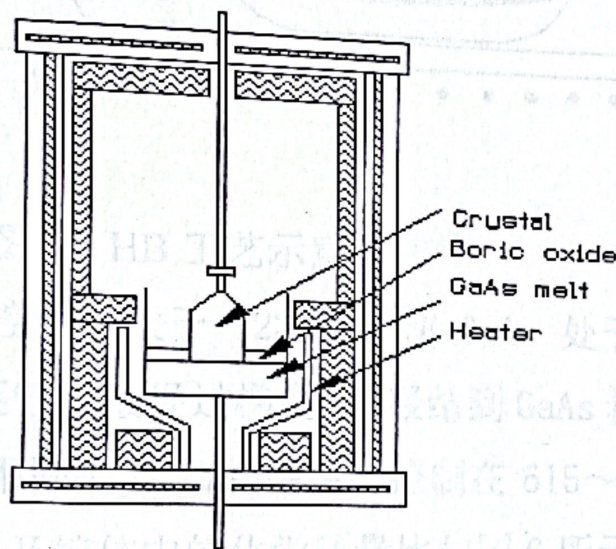


图 4 LEC 工艺示意图

1.3.2 水平布里奇曼 (HB) 工艺

HB 工艺是人们最早用来生长 GaAs 单晶的一种工艺方法，至今仍是生长 GaAs 单晶的主流工艺之一。由于其晶体位错密度较低，大部分用于发光管、激光器等光电子器件研制。HB 工艺的缺点主要是：a)、较佳的生长方向是 $\langle 111 \rangle$ ， $\langle 211 \rangle$ 等高指数晶向，而 $\langle 100 \rangle$

晶向晶体生长相对困难，生长出的晶体必须扭转一定的角度切割成器件应用中通常需要的<100>晶向，这样同一个晶片上不同点的凝固时间不同，由于分凝等因素的影响，造成整个晶片的电学性能均匀性相对较差。b)、由于是水平舟生长，因此晶体的横断面为“D”形，需割圆才能获得圆形晶片，造成材料的大量浪费。c)、舟及反应管均为石英制品，因此晶体中的硅沾污较严重，较难进行半绝缘GaAs单晶的生长。HB工艺示意图如下。

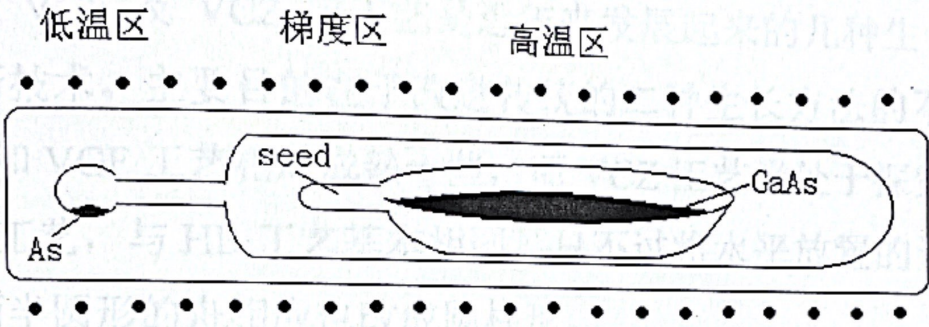


图5 HB工艺示意图

高温区温度控制在大于 1238℃，使 GaAs 处于熔融状态，在机械力作用下，石英管缓缓经过梯度区，凝结到 GaAs 籽晶上，实现 GaAs 单晶生长。根据不同需要，As 端温度控制在 615~650℃之间，其与系统中的 As 分压及熔体中的化学计量比如图 6 所示^[18]。

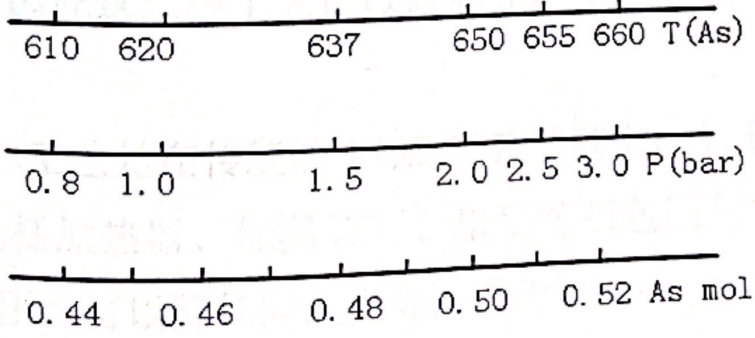


图6 HB工艺中As端温度、As分压及熔体配比的关系

图中可以看出, 在 1238°C 下, As 源温度为 650°C 时, 生长室 As 分压为 2.0atm , 相应的熔体计量比为 0.50 , 为正化学计量比, 但此时生长出的晶体是富 As 的, 而 As 源温度为 630°C 时, 反应室中 As 分压为 1.3atm , 此时熔体计量比为 0.47 , 由 GaAs 相图可知, 生长出的晶体是化学计量比的。

HB 工艺生长 GaAs 晶体, 可调节固液交界面处温度梯度在 $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 左右, 容易实现低位错密度晶体的生长。

§ 1.3.3 VB、VGF 及 VCZ 工艺简介

VB、VGF 及 VCZ 等工艺是近年来发展起来的几种生长 GaAs 单晶的新技术。主要目的在于改进传统的二种生长方法的不足。目前, VB 和 VGF 工艺相对成熟一些, 而 VCZ 工艺尚处于探索之中。

VB 工艺, 与 HB 工艺基本相同。只不过将水平放置的设备竖立起来, 而半圆形的舟相应也改成圆柱形。

VGF 工艺, 与 VB 工艺类似。二者的最主要差别在于 VB 工艺和 HB 工艺一样, 依靠机械传动使熔体逐渐通过梯度区, 实现晶体生长, 而 VGF 工艺, 依靠计算机程序控制, 通过调节各个温区加热功率, 实现 GaAs 熔体自籽晶开始以一合适的温度梯度逐渐降温, 实现晶体生长。后者的优势在于杜绝了机械传动可能给晶体生长带来的影响, 但计算机控制难度很大。VB 和 VGF 工艺, 已逐渐采用 PBN 舟, 但反应室仍不得不采用石英制品, 因此材料的硅沾污尚难以避免, 因此这二种工艺仍以研制光电子器件使用的 GaAs 材料为主。

VCZ 工艺是在传统的 LEC 工艺基础上, 加上一热壁装置而成。热壁将包括加热器、保温装置、坩埚等都包围起来, 壁内维持一定的 As 气压, 可以降低固液交界面处的温度梯度, 同时抑制 GaAs 晶体生长后的表面离解, 以实现 GaAs 晶体的低位错化。由于热壁将整个热场系统封闭起来, 无法直接从观察窗观察晶体生长情况, 因

此另加设了一套 x 射线装置，包括射线源、接收仪、图象处理器等以对生长状态进行观察。如图 7 所示。

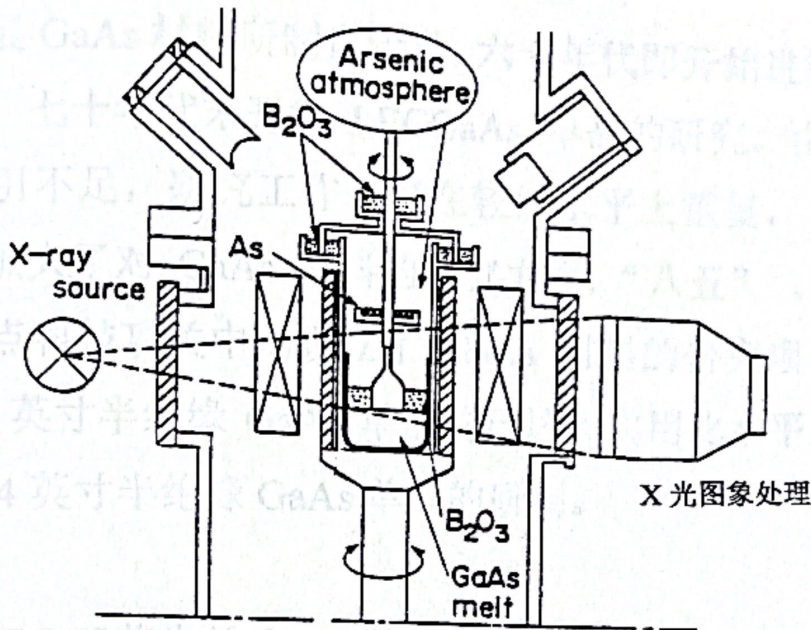


图 7 VCZ 工艺示意图

§ 1.4 GaAs 材料的国内外发展现状

GaAs 材料目前主要分二大类别。一类是微电子器件应用的半绝缘 GaAs 衬底，另一类是光电子器件应用的低阻 GaAs 衬底。前者的典型参数要求是：晶向 $\langle 100 \rangle \pm 0.5^\circ$ ，电阻率 $> 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ；迁移率 $> 5000 \text{cm}^2/\text{v.s}$ ；电阻率不均匀性： $< 30\%$ ；碳浓度 $< 5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ ；位错密度 $< 1 \times 10^5/\text{cm}^2$ 。低阻衬底要求主要是：掺 Te 或掺 Si，载流子浓度大于 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ，以利于形成欧姆接触，位错密度指标，高档次的要求作到无位错 ($< 500/\text{cm}^2$)，中低档次的要求小于 $5000/\text{cm}^2$ 。

国外以美、日为代表，GaAs 材料研制水平较高，LECGaAs 晶体直径已达到 6 英寸，晶体重量达 24Kg。目前国外在材料基本参数

可满足器件使用要求的情况下，主要致力于增大晶体尺寸，减小成本，实现由雷达等军事应用领域向通讯等民用领域的转化为目标，特别是近年来移动通讯的迅猛发展，带动 GaAs 材料的研制进入了一个新的高潮。

我国开展 GaAs 材料研制也较早，六十年代即开始进行 HB GaAs 单晶的研制，七十年代末开始 LECGaAs 单晶的研究。由于投资少，器件需求牵引不足，研究工作一直在较低水平上重复，自“八五”开始，国家加大了对 GaAs 材料的研究力度，“八五”、“九五”期间，国家重点科技攻关中均设立了 GaAs 材料的研究项目。目前，直径 2 和 3 英寸半绝缘 GaAs 单晶均已达到实用化水平，本论文工作从事的是 4 英寸半绝缘 GaAs 单晶的研制。

§ 1.5 HPLEC 工艺生长 GaAs 晶体的工艺流程

HPLEC 工艺是生长 GaAs 晶体的主流工艺，也是本实验采用的工艺，该工艺与其它生长方法比较，工序简单，化学配比易于控制，沾污少，容易拉制大块晶体，且晶体外形为圆柱形，与器件工艺配套，适合商品化规模生产。生长结束后，晶体进行热处理以消除应力及改善电学性能，然后，进行头尾切割、滚圆、定向切割、倒角、研磨、化学机械抛光等精细加工，最终研制成具有优良的几何参数和表面状态的双面抛光片。

HPLEC 工艺的基本原理和过程是：

在高压单晶炉中设计合理的热场内，热解氮化硼(PBN)坩埚里装入化学计量比的 As、Ga 和一定量的氧化硼，首先升温至氧化硼熔化，炉中充入大于 3.6MPa 的惰性气体，继续升温至 816℃，As 液化和 Ga 迅速化合生成 GaAs 并凝固。再继续升温至 1238℃ 以上使 GaAs 熔化，调整压力及温度进行晶体生长。HPLEC 工艺生长 GaAs 单晶流程图如下。

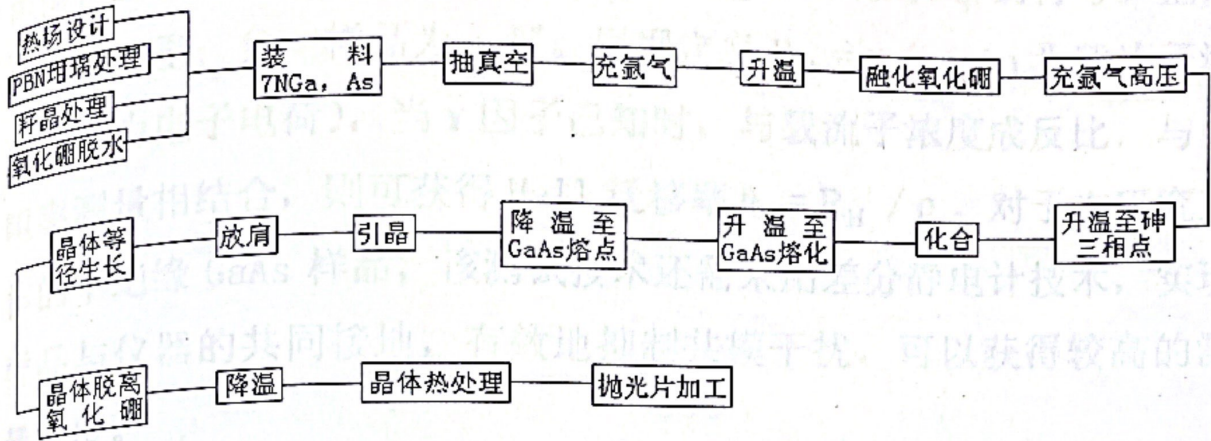


图 8 HPLEC 工艺生长 GaAs 单晶流程图

§ 1.6 表征半绝缘 GaAs 材料性能的主要测试方法

GaAs 作为一种先进的电子信息功能材料，其性能表征以及材料性能与器件特征参数之间关系的研究十分重要。同时，GaAs 作为一种二元系化合物材料，其内部结构包括各种缺陷的种类、组成以及缺陷之间的相互作用十分复杂，给性能的分析也带来了相当的难度。可以说，GaAs 材料表征技术的发展是同材料自身研制技术的发展同步的，材料研制技术的进步促进了分析测试技术的提高，反过来，更先进的分析测试技术又为探索更深层次的材料问题提供了保证。目前，用于半绝缘 GaAs 材料分析测试的常规方法技术主要有：

§ 1.6.1 Hall-Van der pauw 技术

Hall 效应是半导体材料的一种重要物理效应，在半导体材料的测量中有着重要的应用。通过 Hall 测量，可以直接获得导电类型、载流子浓度，与 Van der pauw 法^[19]测得的电阻率相结合，可以得到迁移率等宏观参数。经数据处理，可以获得杂质激活能、补偿度、混合导电特性等综合信息。

当半导体样品两相对的电极通以电流，在垂直样品表面施加磁场时，则在另一对相对的电极之间产生 Hall 电压 V_H ，此时 Hall 系数 R_H 存在下列关系： $R_H = V_H d / I B$ (d 为样品厚度， I 为通过样品的

电流, B 为垂直样品的磁场)。根据的 V_H 方向确定 R_H 的符号。正, 样品为 p 型; 负, 样品为 n 型。根据定义 $R_H = \gamma / ne$ (n 为载流子浓度, e 为电子电荷), 当 γ 因子已知时, 与载流子浓度成反比, 与电阻率测量相结合, 则可获得 Hall 迁移率 $\mu_H = R_H / \rho$ 。对于本研究工作的半绝缘 GaAs 样品, 该测试技术还需采用差分静电计技术, 实现样品与仪器的共同接地, 有效地抑制共模干扰, 可以获得较高的测量精度。

§ 1.6.2 付里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析技术

红外光谱主要反映分子的振动和转动等特征, 而分子的振动、转动参量依赖于构成分子的原子的质量、化学键类型及分子的几何形状。因此不同的分子具有表征其结构特性的震动频率, 即对应特有的红外吸收光谱, 这是红外光谱测量的物理基础。

红外吸收峰的强度与分子几何学及产生吸收的物质浓度有关, 通常以兰伯特—比尔吸收定律为定量分析的依据。即:

$$T = 10^{-a \cdot N \cdot d}$$

$$\text{或 } N = [\log_{10}(1/T)] / ad = A / ad$$

$$\text{其中 } A = \log_{10}(1/T), \quad \alpha = (1/d) \ln(1/T) = 2.303A/d$$

其中 T : 样品透过率, d : 样品厚度, N : 样品中待测杂质浓度, a : 单位吸收系数, A : 吸光度, α : 吸收系数。

红外光谱仪主要有色散型和傅立叶型二种, 后者相比较有如下优点: a)、分辨率高, 最高分辨率可达 0.06 cm^{-1} 。b)、波数精度高, 可准确到 0.01 cm^{-1} 。c)、扫描速度快, 通常 1 s 之内即可完成全谱扫描。d)、光谱范围宽, 达 $10000 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ 。e)、检测限低, 可检测 10^{-9} 克数量级的微量成分。

在半绝缘 GaAs 单晶研制中, FT-IR 技术用来测试材料中对于补偿至关重要的二项指标: 碳含量^[20]和 EL_2 浓度^[21]。

GaAs 中的碳的局域振动是红外活性的, 它的红外吸收峰在

300K、78K、10K 时分别在 579.8 cm^{-1} 、 582.5 cm^{-1} 、 582.7 cm^{-1} 处。78K 时半宽度约为 1 cm^{-1} ，定量测试时需采用高分辨率 (0.5 cm^{-1})，定量测量公式如下：

$$N = 1.1 \times 10^{16} \alpha_1 \Delta_1 \quad (\text{原子数/cm}^3) \quad (78\text{K})$$

$$N = 1.6 \times 10^{16} \alpha_2 \Delta_2 \quad (\text{原子数/cm}^3) \quad (300\text{K})$$

其中 α_1 、 α_2 分别为 78K、300K 时碳在 582.5 cm^{-1} 和 579.8 cm^{-1} 处吸收带的吸收系数值， Δ_1 、 Δ_2 分别为 78K、300K 时碳峰的半宽度。

由 $N = 1.25 \times 10^{16} \alpha$ ， $\alpha = 2.3 \times (A_1 - A_2) / d$ 可以定量测量半绝缘 GaAs 中 EL₂ 浓度。其中 A_1 为 $1.0972 \mu\text{m}$ 处的吸光度， A_2 为 $2.0 \mu\text{m}$ 处的吸光度。

使用 FT-IR 技术还可分析 GaAs 中的 Si、O、B、S 等杂质。

§1.6.3 二次离子质谱 (SIMS) 技术

二次离子质谱学的基础是荷能粒子与表面的相互作用。当一次粒子束 (如光子、离子、快原子等) 轰击样品表面时，从试样表面溅射出二次粒子 (如光子、电子、离子、原子、分子或原子团)。SIMS 只对较重的二次离子进行质谱分析，这些二次离子的溅射率除与入射粒子的种类、能量、入射角有关外，还与靶样品的物理性质及表面结构有关。SIMS 分析技术对大多数元素有很宽的动态检测范围，能做从氢开始的所有元素分析，同位素分析，高分辨的深度剖面及表面的元素图象分析。在半绝缘 GaAs 单晶研究中，SIMS 主要用于痕量杂质的全元素分析。

§1.6.4 透射电子显微镜 (TEM) 技术

透射电子显微镜是将测试材料制成超薄样品，在高能电子束照射下，经对透射电子在不同组合的物镜光阑处理后的衍射谱进行分析，以了解材料的微观组织、晶体结构和化学成分的一种分析技术。在 GaAs 晶体研究中，使用 TEM 可以直观地分析晶体的内在结

构以及缺陷，包括位错、层错、沉淀相等。但常规的位错密度测试，由熔融的 0.5molNaOH: 0.5mol KOH 的混合腐蚀液 350℃ 腐蚀 45 分钟后，直接由金相显微镜观测^[22]。

§ 1.6.4 光荧光谱分析技术

光荧光谱亦称光致发光谱，是半导体材料分析测试中比较经典的手段之一。该方法是将一束光直接照射在半导体晶片上，光源选择使光子能量大于材料的禁带宽度，电子受激后在带间及禁带中各缺陷能级间跃迁，产生荧光，用高灵敏度的光电管接受荧光，转换成电信号，以此来分析材料中的各种缺陷。由于是点注入，所以该技术可以进行整个晶片的分布测量，测量的均匀性与入射光源的束斑直径有关，直径越小，越能反映出材料性能的微区分布。

§ 1.6.5 其它分析测试技术

在 GaAs 材料研究中，还要用到其它一些先进的分析技术。如使用感应耦合等离子体光谱 (ICP) 和原子吸收光谱分析原辅材料中的杂质，使用 x 光双晶衍射测量 GaAs 抛光片表面的损伤，使用 x 光电子谱分析抛光片表面的沾污等。而随着 GaAs 器件电路的发展，微波功率器件的栅宽不断增加，集成电路的规模不断加大，对 GaAs 衬底材料的均匀性提出了更高的要求，相应地要求测试分析技术也朝着这个方向发展，电阻率微区测试技术，PL mapping 技术等便是这方面的代表，并已得到了很好的应用。

第二章 理论基础

§ 2.1 LEC 工艺生长 GaAs 晶体的热场设计

温度分布合适的热场是 LECGaAs 晶体生长的基本条件,也是改善其内在质量的最主要手段。较理想的热场分布是维持固液交界面如图 9 所示。

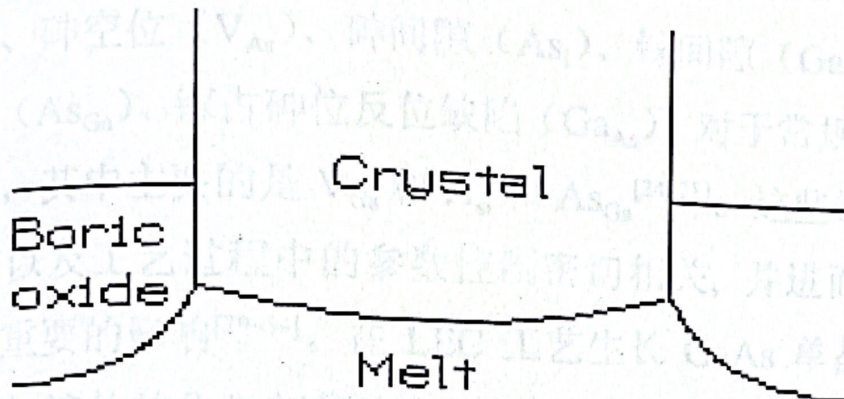


图 9 GaAs 晶体生长理想的界面形状
在固液交界面处, 流体的热输入为^[23]

$$Q_{in} = Q_L + Q_M \quad (1)$$

Q_L 是来自结晶潜热的热流, Q_M 是从熔体来的热流。

$$Q_L = \delta d_s L v \quad (2)$$

$$Q_M = \delta K_L dT/dx_L \quad (3)$$

其中, δ 是晶体的外表面积, d_s 是固态的密度, L 是结晶热, v 是生长速度, 而 K_L 是液体的热导率, dT/dx_L 是液体中的热梯度。

而由固体中传导出的热量 Q_{out} 为

$$Q_{out} = \delta K_s dT/dx_s \quad (4)$$

K_s 是固体的热导率, dT/dx_s 是固体中的热梯度。

显然, 要控制固液交界面形状, 关键要建立合适的固体中和液体中的温度梯度。当然, 沿径向的热传输也是一个重要的条件。在 HPLEC 工艺中, 影响热场的条件很多, 加热器和保温系

统的材质、性能与结构，加热器的使用时间，装料量，运转参数，覆盖剂的厚度、水含量，坩埚的材质及构造以及炉内气氛、压力等都对热场有着较多影响。需要在实验中摸索。

§2.2 GaAs 晶体的化学计量比

做为二元化合物，GaAs 晶体中的基本点结构缺陷有 6 种，镓空位 (V_{Ga})、砷空位 (V_{As})、砷间隙 (As_i)、镓间隙 (Ga_i)、砷占镓位反位缺陷 (As_{Ga})、镓占砷位反位缺陷 (Ga_{As})，对于常规的 LECGaAs 晶体而言，其中主要的是 V_{Ga} 和 As_i 和 As_{Ga} [24-28]。这些缺陷的密度和生长工艺以及工艺过程中的参数控制密切相关，并进而对晶体性能产生至关重要的影响 [29-34]。在 LEC 工艺生长 GaAs 单晶中，这些缺陷的密度与熔体的化学剂量比密切相关。做为非掺杂直拉 GaAs 晶体中的最主要深施主， EL_2 能级不论对材料的电学性能还是热稳定性都有着至关重要的影响。对于其实质，目前仍是众说纷纭，比较倾向性的观点有三种，一种认为与反位缺陷 As_{Ga} 的荷电状态有关 [35]，另一种认为是 As_{Ga} 和 As_i 的复合体 [36]，还有学者认为是 As_{Ga} 同 V_{Ga} 或 V_{As} 的复合体 [37,38]。显然不论那种观点成立， EL_2 能级都直接受化学剂量比的控制 [39]。曾有一种观点认为，GaAs 晶体中的 EL_2 能级在长期退火后，有一个稳定的值，约为 $1.6 \times 10^{16}/cm^3$ ，与晶体的化学剂量比无关 [40]，这一说法还缺乏足够的证据。所以通常的直拉 GaAs 晶体生长时，装料时加入相当的富 As 量，使晶体尽量从富 As 熔体中生长，以保证晶体中有足够的 EL_2 浓度，保证材料的半绝缘特性。但是富 As 熔体生长的晶体， EL_2 浓度往往达到 $2.0 \times 10^{16}/cm^3$ 以上，同时伴有大量的 As 沉淀及与之相关的缺陷 [41]，这些缺陷对材料性能及器件应用有一定的害处 [42-46]。另一方面，从 GaAs 相图我们知道，低缺陷密度、近完美晶体应是从富 Ga 熔体中生长出来的。因此，如何综合二方面因素，制备出既具有热稳定的半绝缘特性，又具有低的其它缺陷密度，是实验中需解决的问题。

的其它缺陷密度，是实验中需解决的问题。

§ 2.3 GaAs 材料的电学性能

GaAs 材料用于微电子器件的优势之一是其可以具有较高的电阻率，通常把电阻率在 $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间称为半绝缘 (SI)，GaAs 晶体的半绝缘特性根本原因在于其较大的禁带宽度 (1.44eV)，而这种特性的取得来自于各种缺陷的补偿。在 LECGaAs 晶体研究的早期，使用石英坩埚，晶体中的 Si 沾污较严重，为了补偿 Si，人们采用 Cr 掺杂^[47]，Cr 在 GaAs 中为深施主，补偿 Si 后实现半绝缘，但掺 Cr 单晶热处理后，Cr 的再分布会引起电阻率的变化，材料热稳定性不好，甚至会引起表面反型^[48]，器件效果较差。随着 PBN 坩埚的使用，杜绝了 Si 沾污^[49-51]，C 成为晶体中的主要剩余杂质，实验发现非掺杂即可获得半绝缘特性，其机理在于 GaAs 中存在的一种本征缺陷 EL_2 ，其浓度可控制在大于 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ ，完全补偿 C 杂质^[52-54]。PL 发现 EL_2 在 0.65 和 0.82eV 处有二个宽带峰^[55]，为深施主能级，其将费米能级钉扎在禁带中央，实现了材料的半绝缘特性。

半绝缘 GaAs 材料电学性能的控制适用混合导电模型^[56]。

在近本征半导体中，有下式^[57]：

$$np = N_c N_v e^{-E_g/kT} = C \quad (5)$$

对于室温下的 GaAs 材料，可以计算得

$$C = 4.28 \times 10^{12} \quad (6)$$

对于混合导电半导体，其电阻率

$$\rho = 1 / (e \mu_n n + e \mu_p p) \quad (7)$$

将(5)式代入(7)即为

$$\rho = (e \mu_n n + e \mu_p C/n)^{-1} \quad (8)$$

将(8)式的电阻率对电子浓度微分，即可得到最大电阻率时的 n

型载流子浓度。计算可知， $n_0 = 4.48 \times 10^5 / \text{cm}^3$ ，此时， $\rho_{\max} = 8.22 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ ，而空穴浓度达 $p_0 = 9.55 \times 10^6 / \text{cm}^3$ 。电阻率取得最大值的物理意义是空穴导电与电子导电正好相等。因此此时材料是极不稳定的。将(8)式用图表示，可见图 10。

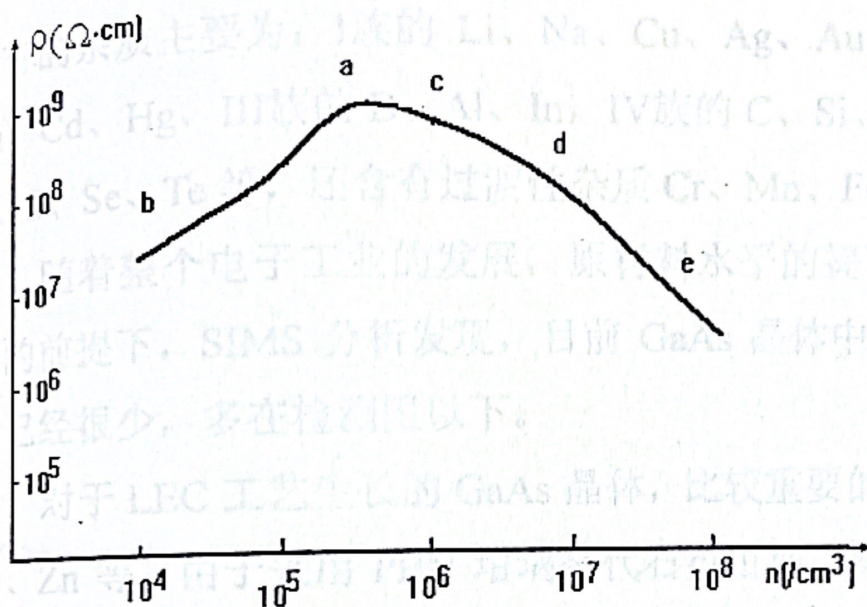


图 10 本征砷化镓中电阻率作为电子浓度的函数

在图 10 中，a 点为电阻率具有最大值处，从 a 至 b，为 p 型由高阻逐渐变为中阻再至低阻。从 a 到 c，n 型导电占优势，但 n 型载流子仍少于空穴。c 到 d 段，材料仍为半绝缘，但电子的绝对值已超过空穴。d 到 e 段，转为 n 型中阻至低阻。我们认为，理想的 n 型半绝缘应控制在 c 到 d 段。计算可知，c 点的电阻率约为 ρ_{\max} 的 1/4。

对于实际的半绝缘 GaAs 晶体，其高电阻率是缺陷补偿的结果，和本征半导体情况有所差别，从实验数据统计情况看，整体电阻率比本征半导体的理想情况约低半个数量级。不同的工艺条件包括原材料、热处理情况以及不同的测试条件等，电阻率的情况也不完全相同，但电阻率随载流子浓度的变化规律是一致的。所以把如上分

析的物理概念推广进来是可行的。从这个意义上讲,较好的半绝缘 GaAs 材料,电阻率应该控制在既保证半绝缘特性,又不接近电阻率最大值的区域内,按如上分析,以 $(1\sim 5)\times 10^7 \Omega \text{ cm}$ 为宜。

§ 2.4 GaAs 晶体中的杂质

GaAs 晶体中含有的杂质比较广泛。早期研究发现^[58], GaAs 中含有的杂质主要为: I 族的 Li、Na、Cu、Ag、Au, II 族的 Be、Mg、Zn、Cd、Hg, III 族的 B、Al、In, IV 族的 C、Si、Ge、Sn 和 VI 族的 O、S、Se、Te 等,还含有过渡性杂质 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、V 等。

随着整个电子工业的发展,原材料水平的提高,在避免工艺沾污的前提下, SIMS 分析发现,目前 GaAs 晶体中,大多数杂质的含量已经很少,多在检测限以下。

对于 LEC 工艺生长的 GaAs 晶体,比较重要的杂质为 C、Si、B、Fe、Zn 等。由于采用 PBN 坩埚替代石英坩埚,避免了 Si 沾污,晶体中的 Si 含量大大减少^[49~51],使得晶体非掺杂即可获得半绝缘性能。Fe 在 GaAs 中是深受主杂质,实验发现在 LECGaAs 晶体中可达到 $6\times 10^{15}/\text{cm}^3$ ^[59],对材料的补偿有一定的影响。LEC 工艺的液封剂是 B_2O_3 ,而坩埚材料为 BN,所以 B 是 GaAs 晶体中的一个重要杂质,尽管其是等电子杂质,但对材料性能也有一定影响^[60],实验发现,LECGaAs 单晶中的 B 主要是 GaAs 及 GaAs 中的杂质同氧化硼反应产生的,而 BN 坩埚的影响不大,加大 B_2O_3 中的水含量对抑制 Si、B 和其它杂质进入 GaAs 晶体有利^[61~64]。作为原材料 As 中的背景杂质, Zn 含量往往较多,其在 GaAs 中是浅受主,对材料的电学补偿影响较大,须引起注意。但是由于在 LEC 工艺中,加热器和保温系统都是石墨制品,同时原材料 As 中的碳很难通过物理提纯和化学提纯去除掉,所以 LECGaAs 晶体中最主要的杂质是 C^[52, 65], C 不仅是 GaAs 晶体半绝缘性能补偿的重要组成部分,对材料性能有

着重要影响^[52-54]，而且对 GaAs 衬底上制作的器件性能也有着重要的影响，特别是对于离子注入的激活率和 FET 的阈值电压^[66]。实验发现，C 与生长条件的许多因素有关，如 B₂O₃ 中的水含量^[67-69]，保护气氛^[17]，熔体组分^[70]，炉内压力^[71]以及熔体保持时间^[72]等。须综合考虑，进行控制。

§ 2.5 LECGaAs 晶体中的位错密度

位错是晶体材料中最常见也是最重要的缺陷之一。在 GaAs 材料也是这样，特别是 LEC 工艺生长 GaAs 晶体，由于晶体是三维自由生长，为了控制晶体等径生长，必须有较大的径向温度梯度，相应地轴向温度梯度也较大，这样就造成晶体的位错密度较高，一般在 10⁵/cm² 左右。位错密度对 GaAs 晶体性能有着重要影响，首先位错易造成孪晶^[73, 74]，其次位错线周围是强应力区，具有吸附其它缺陷主要是点缺陷如 EL₂ 和 As 沉淀的能力，是造成 LECGaAs 晶体性能不均匀的主要根源之一^[75-77]。还有位错对器件性能特别是 FET 的夹断电压等也有较大影响^[78-80]。在 LEC 工艺生长的 GaAs 晶体中，位错起源主要是热场梯度^[81]、晶体形状^[73]、晶体尺寸^[82]、熔体组分和表面离解^[83]等。随着晶体尺寸的加大，晶体中的位错密度往往呈几何级数增加，因此大直径 GaAs 晶体的位错密度控制难度很大。

晶体直径 (mm)	晶体长度 (cm)	生长温度 (°C)	生长速率 (cm/h)	位错密度 (1/cm ²)
142	10	1000	~1	~10 ⁵
100	10	1000	~1	~10 ⁵
100	10	1000	~1	~10 ⁵
100	10	1000	~1	~10 ⁵
100	10	1000	~1	~10 ⁵
100	10	1000	~1	~10 ⁵
100	10	1000	~1	~10 ⁵
100	10	1000	~1	~10 ⁵
100	10	1000	~1	~10 ⁵
100	10	1000	~1	~10 ⁵

第三章 实验

§ 3.1 4 英寸 GaAs 晶体生长及位错密度控制实验

§ 3.1.1 实验目的

采用 HPLEC 工艺生长直径 4 英寸 GaAs 晶体。

§ 3.1.2 实验过程

采用 Melbourn 高压单晶炉进行原位合成的晶体生长。使用杯状石墨加热器，高纯氩气为保护气体。投料量 GaAs 多晶或元素 As+Ga 3~5Kg，氧化硼 500~800g，6 英寸 PBN 坩埚。晶体提拉速度 6~10mm/h，坩埚随动速度 0~3mm/h，晶体转动速度 6r.p.m，坩埚转动速度 15r.p.m，晶体、坩埚反转。

分别实验了不同的投料量、不同的液封剂数量、不同的运转参数对热场分布及晶体生长的影响。

§ 3.1.3 实验结果

试制出我国第一颗直径 4 英寸 GaAs 单晶。晶体重 5Kg，等径长度 80mm。典型参数为电阻率： $(1\sim3) \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ，迁移率 $>6500 \text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$ ，位错密度 $<8 \times 10^4/\text{cm}^2$ ，C 含量： $(1\sim2) \times 10^{15}/\text{cm}^3$ ，EL2 浓度： $(1\sim2) \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 。

§ 3.1.3 国内外水平对比（见下表）

参数	本论文	M/A-COM	日本矿冶	Wafer tech
直径(mm)	4 英寸	4 英寸	4 英寸	4 英寸
电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$(1\sim3) \times 10^7$	$>1 \times 10^7$	$>1 \times 10^7$	$>1 \times 10^7$
迁移率 (cm^2/vs)	>6000	>6000	>6000	>5000
EL2 浓度 (cm^{-3})	$(1\sim2) \times 10^{16}$	--	--	--
碳含量 (cm^{-3})	$(1\sim2) \times 10^{15}$	$<1 \times 10^{16}$	--	--
EPD(cm^{-2})	$<8 \times 10^4$	$<1 \times 10^5$	$<8 \times 10^4$	$<1 \times 10^5$

从中可以看出，本论文实验研制的 4 英寸 GaAs 单晶在晶体性能方面与国外同类商品的先进水平相当。

§ 3.2 晶体化学计量比的控制实验

§ 3.2.1 实验过程

分别进行了不同熔体化学计量比的晶体生长实验。典型 As 投料量 1700g，Ga 投料量因过量 As 数量而不同，其中一炉进行富 Ga 熔体生长实验，其它炉次进行近化学计量比和富 As 熔体晶体生长实验。氧化硼装料量 500g，含水量 500~800ppm。使用直径 6 英寸 PBN 坩埚。晶体生长结束后，称取总产出量，计算生长过程中 As 的损失，进而计算生长晶体各部分时熔体的化学剂量比。

对于富 Ga 熔体生长的晶体，

分别从晶体头部 A 处（固化系数——即晶体重量与初始熔体重量之比 0.06）、中后部 B 处（固化系数 0.58）和尾部 C 处（固化系数 0.71）切横断片进行分析，在 B 和 C 之间沿直径，再分别切 0.5mm 和 3mm 厚的剖面片，0.5mm 的剖面片沿轴向分割成 $5 \times 5\text{mm}^2$ 的小片进行电参数测量，3mm 厚片抛光后进行红外分布测量（如图 11 所示）。

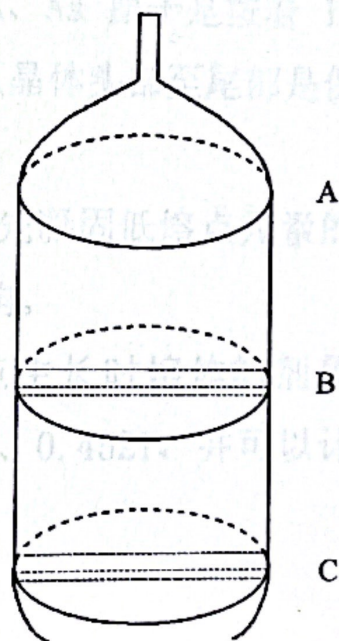


图 11 富 Ga 熔体生长晶体测试示意图

对于富 As 和近化学计量比熔体生长的晶体，从晶体头、尾部切取测试片进行电学参数分析。

使用标准霍尔-范德宝法测量材料的电参数，使用薄片红外吸收技术测量 A、B、C 处的 EL_2 浓度和碳浓度，使用标准红外吸收方

法测量剖片上的 EL_2 和碳的分布。

§ 3.2.2 实验结果

①、化学剂量比的计算

晶体生长结束后，称取总产出量，减去总装入量，得到整个生长过程中 As 的损失量。对于 As 损失量大于过 As 量的富 Ga 熔体生长的熔体，在以下几点基本考虑的基础上计算晶体各部分生长时的熔体剂量比：

a)、由于晶体是从富 Ga 熔体中生长出来的，根据以前的实验结果，这种情况下的 As 损失基本是氧化硼软化前挥发掉的，因此首先假设晶体凝固后的离解可以忽略不计。

b)、认为生长过程中，覆盖剂 B_2O_3 中溶解或反应掉的 Ga 和 As 可以忽略。

c)、尽管熔体是非化学剂量比的，但 Ga、As 原子是按着 1:1 的比例凝固的，因此熔体中多余的 Ga 数量从晶体头部至尾部是保持一致的。

d)、在二元系熔体法生长晶体时，有优先凝固低熔点元素的趋势，但这一趋势不会对宏观的剂量比产生影响。

根据以上考虑，计算得 A、B、C 各点生长时熔体的剂量比 ($As_{mol}/Ga_{mol}+As_{mol}$) 分别是 0.4849、0.4665、0.4521，并可以计算出 B、C 之间剖片上各点的剂量比。

②、 EL_2 浓度和熔体化学剂量比的关系

如图 12 所示。

③、晶体中碳浓度对熔体剂量比的依赖关系

如图 13 所示。

④、熔体剂量比对 LEC-GaAs 单晶电性能的影响

见图 14。

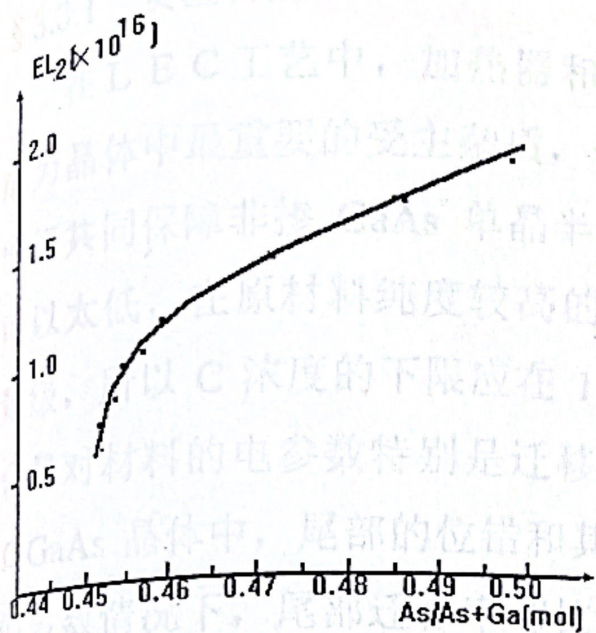


图 12 化学计量比对 GaAs 晶体 EL₂ 浓度的影响

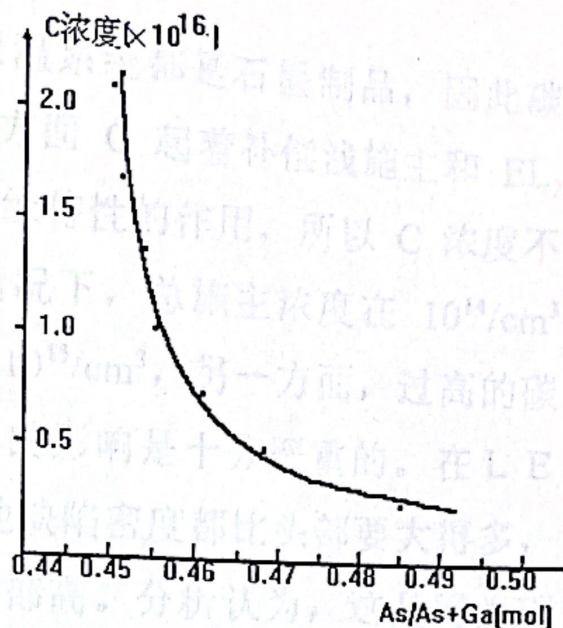


图 13 化学计量比对 GaAs 晶体 C 含量的影响

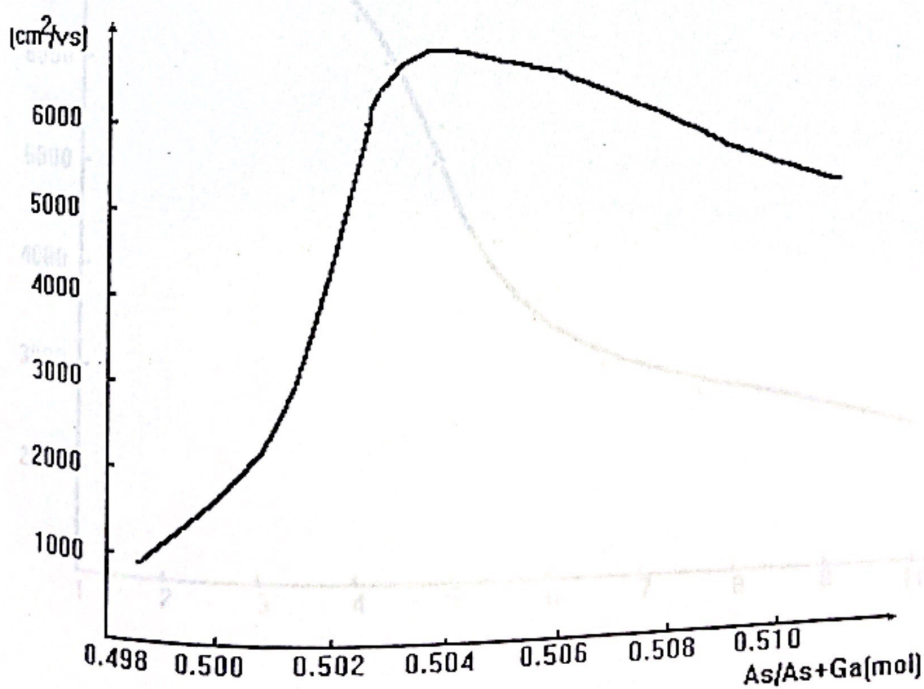


图 14 熔体剂量比对 LEC-GaAs 单晶电性能的影响

§3.3 控制 GaAs 晶体中碳含量的实验

§3.3.1 实验目的

在 L E C 工艺中，加热器和保温系统都是石墨制品，因此碳成为晶体中最重要的受主杂质，一方面 C 起着补偿浅施主和 EL_2 能级共同保障非掺 GaAs 单晶半绝缘特性的作用，所以 C 浓度不可以太低，在原材料纯度较高的情况下，总施主浓度在 $10^{14}/\text{cm}^3$ 量级，所以 C 浓度的下限应在 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ ，另一方面，过高的碳含量对材料的电参数特别是迁移率的影响是十分严重的。在 L E C GaAs 晶体中，尾部的位错和其他缺陷密度都比头部要大得多，但多数情况下，尾部迁移率却比头部高。分析认为，这是因为碳在 GaAs 中的分凝系数大于 1，尾部碳含量比头部低的原因。所以可以看出，碳对电子迁移率的影响要比晶体结构的影响大的多。这种影响主要在于碳浓度的增加，使得晶体中的空穴浓度增加，导致混合导电程度加剧所致。

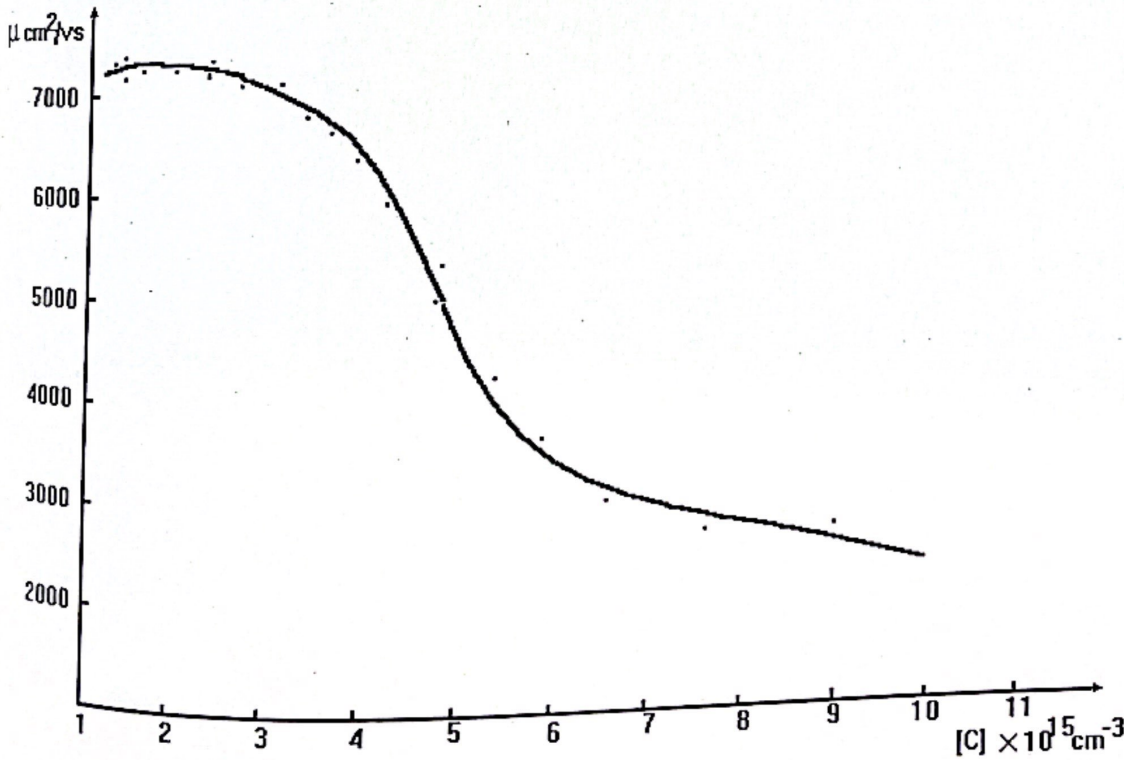


图 15 迁移率与碳含量的关系

从图 15 可以看出, 当碳含量大于 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 时, 晶体的霍尔迁移率急剧下降。

图 16、图 17 分别为碳含量对 GaAs 晶体电阻率和以其为衬底制作的 MESFET 阈值电压的影响。

§3.3.2 实验过程

开展了不同熔体化学计量比对晶体中 C 含量影响的实验

开展了不同压力流程对晶体中 C 含量影响的实验。图 18 为常规 HPLEC 工艺压力流程图, 图 19 为新设置的压力流程图。

§3.3.3 实验结果

使用新的压力流程图, 结合其它工艺措施的改进, 可以将 c 浓度稳定地控制在 $(1 \sim 3) \times 10^{15} / \text{cm}^3$, 该浓度的 c 含量与 EL_2 缺陷补偿, 既可以保证材料的半绝缘特性, 又可以使材料具有高的迁移率。

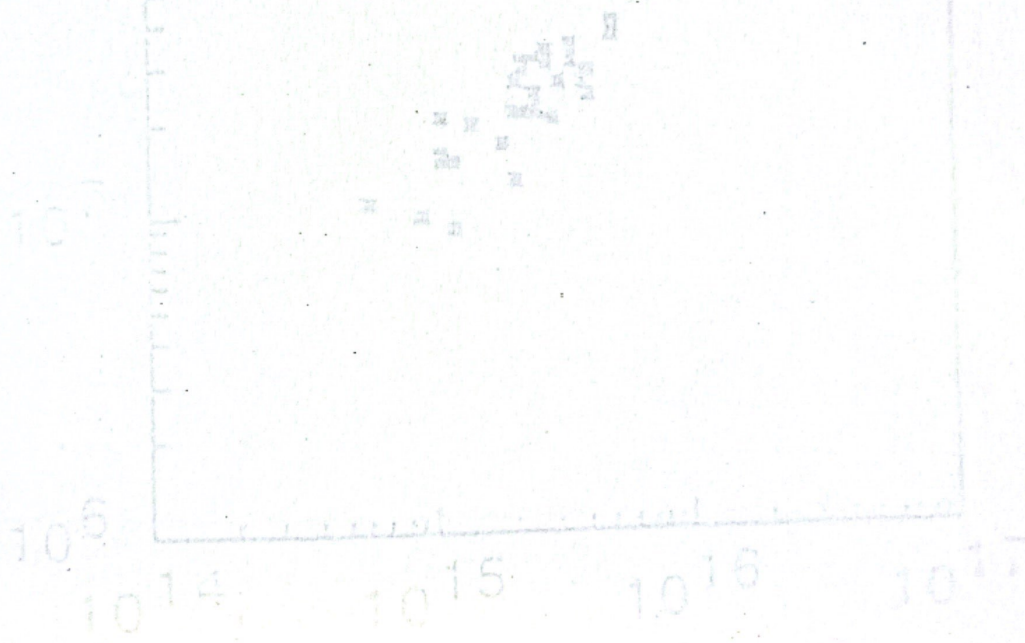


图 16 C 含量对 GaAs

SCHOOL DRAFT
 DATE: 10/20/81
 ACTIVE LAYER: 100-1000
 FET ARRAY: 1000-10000 PITCH

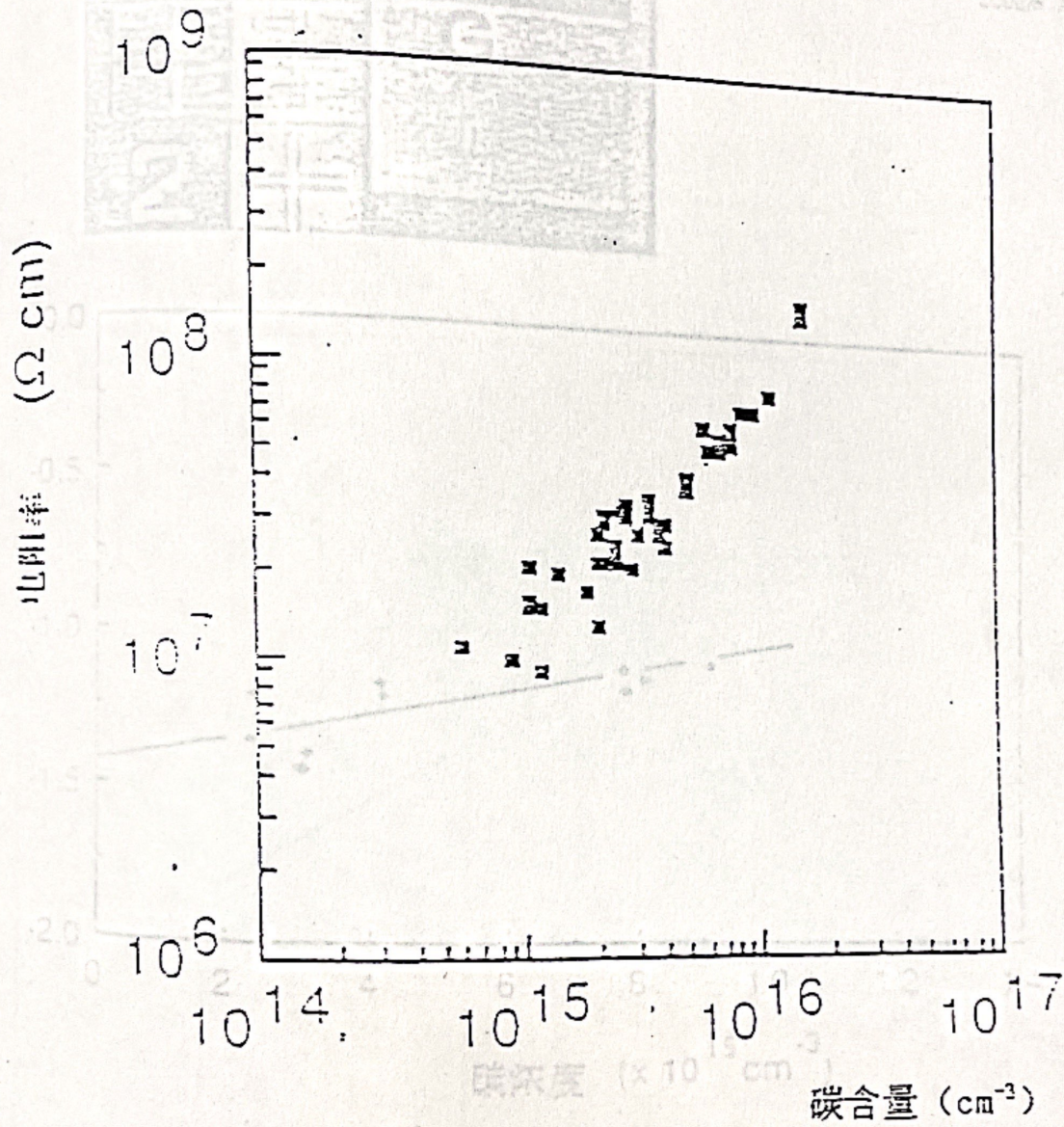
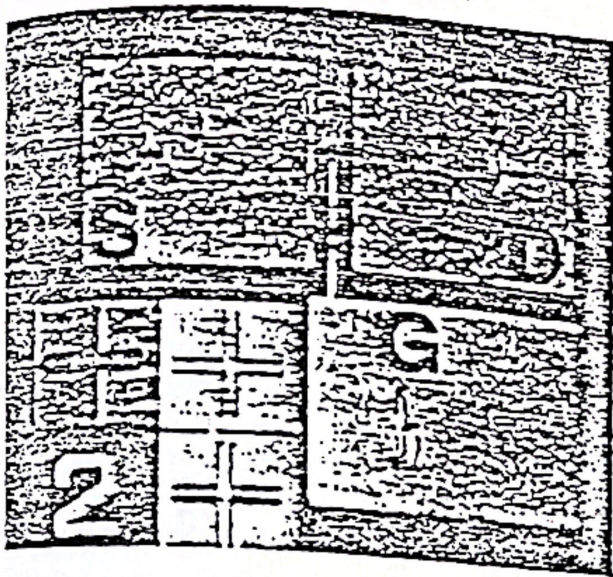


图 16 C 含量对 GaAs 晶体电阻率的影响

图 17 C 含量对 GaAs MESFET 阈值电压的影响



SOURCE, DRAIN, GATE AuGe_{0.1}NiVAu
 Ti/PVAu
 L_g-2 μm
 ACTIVE LAYER W_g- π
 100 keV, Si
 2 × 10¹⁷ cm⁻³
 FET ARRAY 300 μm PITCH

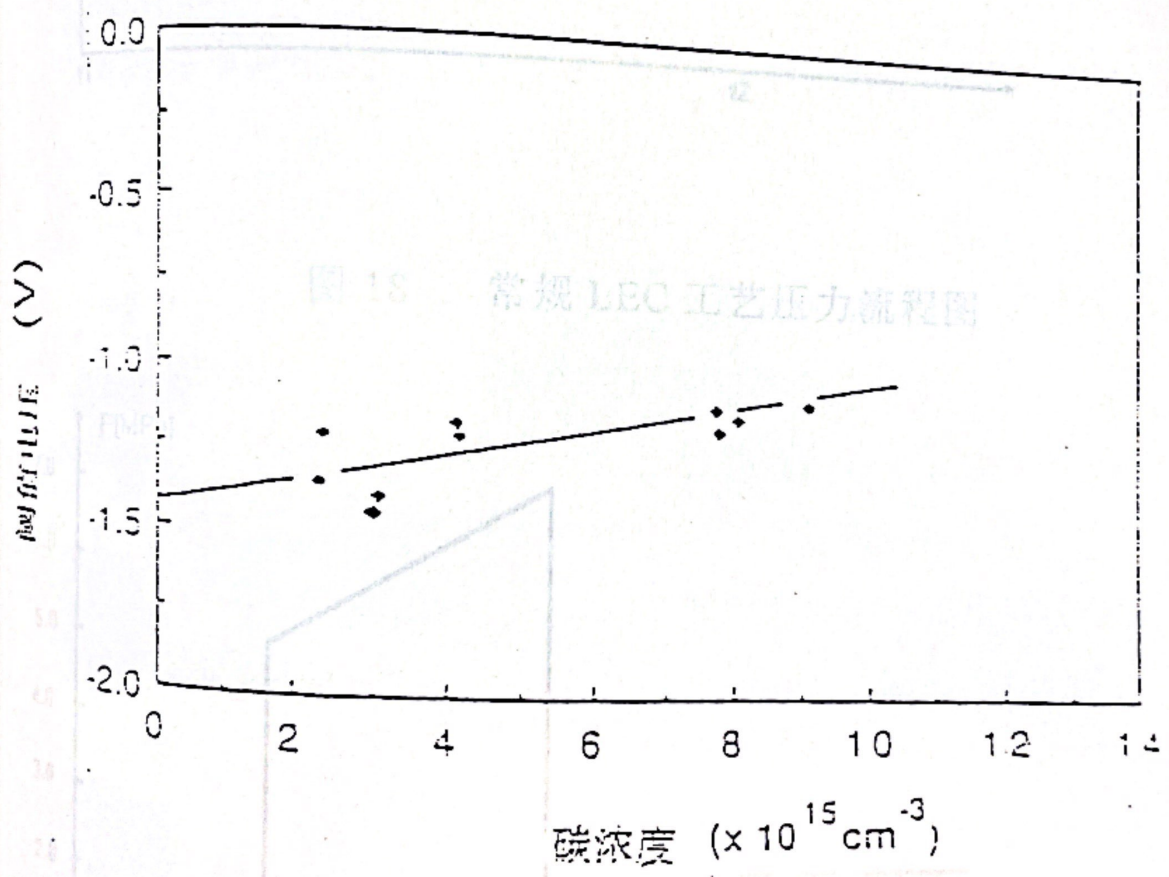


图 17 C 含量对 GaAs MESFET 阈值电压的影响

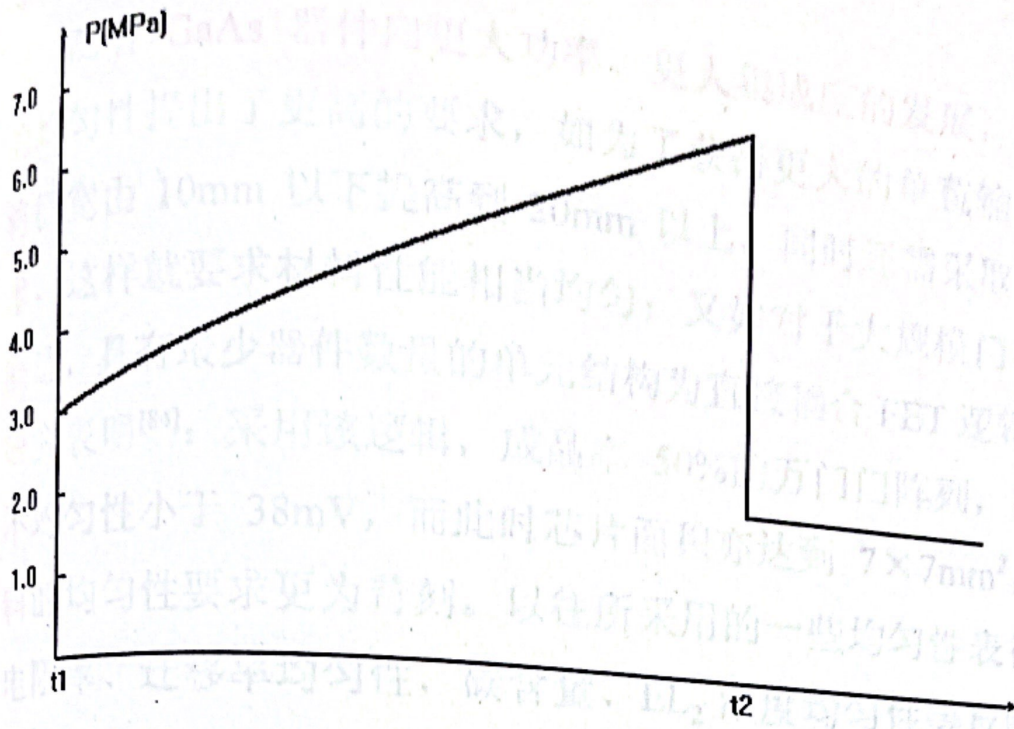


图 18 常规 LEC 工艺压力流程图

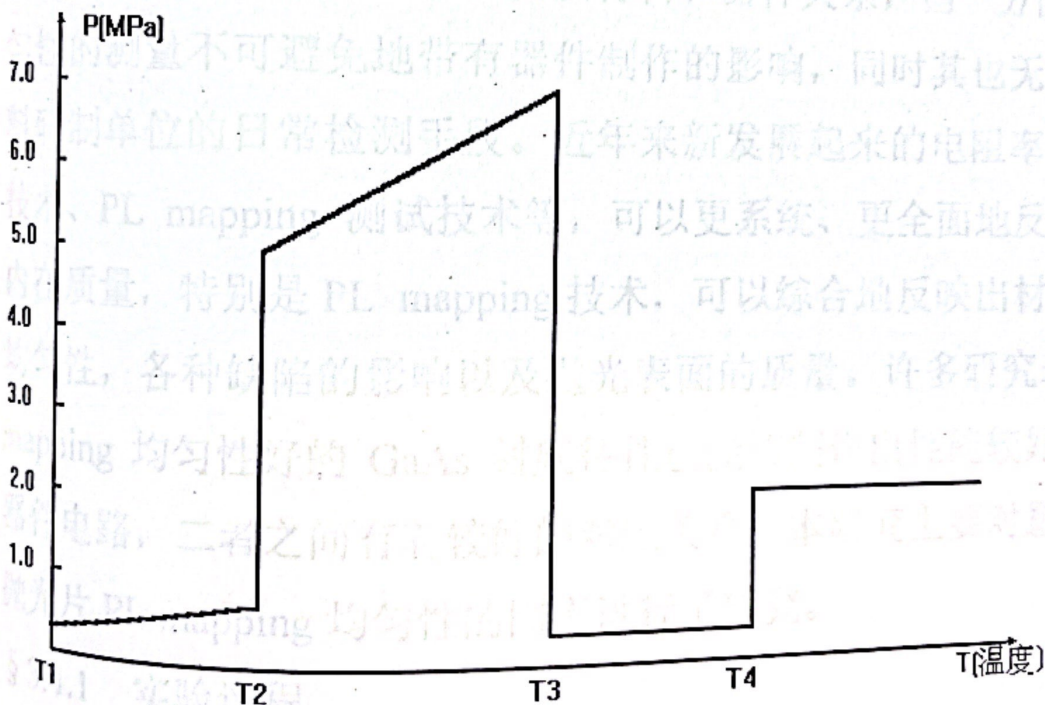


图 19 改进的 LEC 工艺压力流程图

§ 3.4 GaAs 晶体的均匀性研究

§ 3.4.1 实验目的

随着 GaAs 器件向更大功率、更大集成度的发展,对材料衬底的均匀性提出了更高的要求,如为了获得更大的单苞输出功率,需将栅宽由 10mm 以下提高到 20mm 以上,同时还需采取多苞合成技术,这样就要求材料性能相当均匀;又如对于大规模门阵列电路的制造,具有最少器件数量的单元结构为直接耦合 FET 逻辑 (DCFL),研究表明^[84]:采用该逻辑,成品率 50% 的万门门阵列,需阈值电压不均匀性小于 38mV,而此时芯片面积亦达到 $7 \times 7 \text{mm}^2$,显然对材料的均匀性要求更为苛刻。以往所采用的一些均匀性表征方法,如电阻率、迁移率均匀性,碳含量、 EL_2 浓度均匀性等反映的材料性能比较宏观,且反映的信息也比较单一,材料的这些均匀性数据和器件电路的制作结果间缺乏较好的对应关系。80 年代中期起,美、日的许多学者对 GaAs 电路阈值电压 (V_{th}) 均匀性开展了广泛研究^[85, 86],发现 V_{th} 均匀性能综合反映材料和器件关系,但一方面 V_{th} 均匀性的测量不可避免地带有器件制作的影响,同时其也无法成为材料研制单位的日常检测手段。近年来新发展起来的电阻率微区测试技术、PL mapping 测试技术等,可以更系统、更全面地反映材料的内在质量,特别是 PL mapping 技术,可以综合地反映出材料的电学均匀性,各种缺陷的影响以及抛光表面的质量。许多研究表明,PL mapping 均匀性好的 GaAs 衬底往往也能够制作出性能较好的 GaAs 器件电路,二者之间有着较好的对应关系。本研究主要对影响 GaAs 抛光片 PL mapping 均匀性的因素进行了研究。

§ 3.4.1 实验过程

通过调整热场和其它工艺参数,控制晶体的位错密度 (EPD) 在 $(3 \sim 8) \times 10^4 / \text{cm}^2$ 之间。晶体分别进行常规的 N_2 保护、开管 950 $^{\circ}\text{C}$ 一步热处理和 As 气氛保护 1100 $^{\circ}\text{C}$ —900 $^{\circ}\text{C}$ 的二步热处理,AB 微

缺陷密度 (AB-EPD) 在 $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 之间。晶体经滚圆、定向切割、双面研磨、化学腐蚀后, 分别进行单面和双面的化学机械抛光。使用常规的 KOH 和 AB 腐蚀液^[87] 腐蚀后测量材料的位错密度和 AB-EPD; 将晶片沿径向解理成 $5 \times 5 \text{mm}^2$ 的小片, 用 Hall-Van de poul 法测量材料的电阻率宏观不均匀性 ($\Delta \rho / \rho$); 三探针法测量材料的微区电阻率不均匀性 ($\delta \rho / \rho$), 该测试技术分辨率 $280 \mu \text{m}$, 整个 3 英寸圆片上采集数据点近 6 万个; 使用英国伯乐公司最新开发的快速 PL mapping 均匀性测试系统测量抛光片的 PL mapping 不均匀性, 分辨率达到 $100 \mu \text{m}$, 整个 3 英寸圆片上采集数据点约 45 万个, 与以前所用的 PL mapping 设备相比, 可以更好地反映出材料的微观信息^[88]。

§ 3.4.3 实验结果

如表 3 所示。

表 3 晶体性能和工艺条件对 PL mapping 均匀性的影响

No	EPD (cm^{-2})	AB-EPD (cm^{-2})	$\Delta \rho / \rho$	$\delta \rho / \rho$	Heat Treatment	Polish Cotion	Plmapping Non- homogeneities
S ₁	2.8×10^4	7.4×10^4	13.6%	17.5%	Two step	Double side	11.7%
S ₂	7.9×10^4	5.6×10^4	16.8%	20.2%	Two step	Double side	17.8%
S ₃	3.5×10^4	1.8×10^5	16.1%	18.9%	One step	Double side	23.8%
S ₄	3.2×10^4	5.3×10^4	8.5%	16.4%	Two step	Single side	64.5%

图 20、21 分别为网络状和线状位错腐蚀图谱。图 22、23 为电阻率微区均匀性、PL 谱均匀性谱图。

§ 3.5 GaAs 材料的 SIMS 和光激电流谱分析

使用 SIMS 测量了晶体中的杂质分布, 使用光激电流谱测试了晶体中的深能级分布, 如图 24, 25 所示。从测试谱图可以发现, 各种杂质含量均较低, 过渡性杂质均在测试线以下, 深能级缺陷浓度也很低。

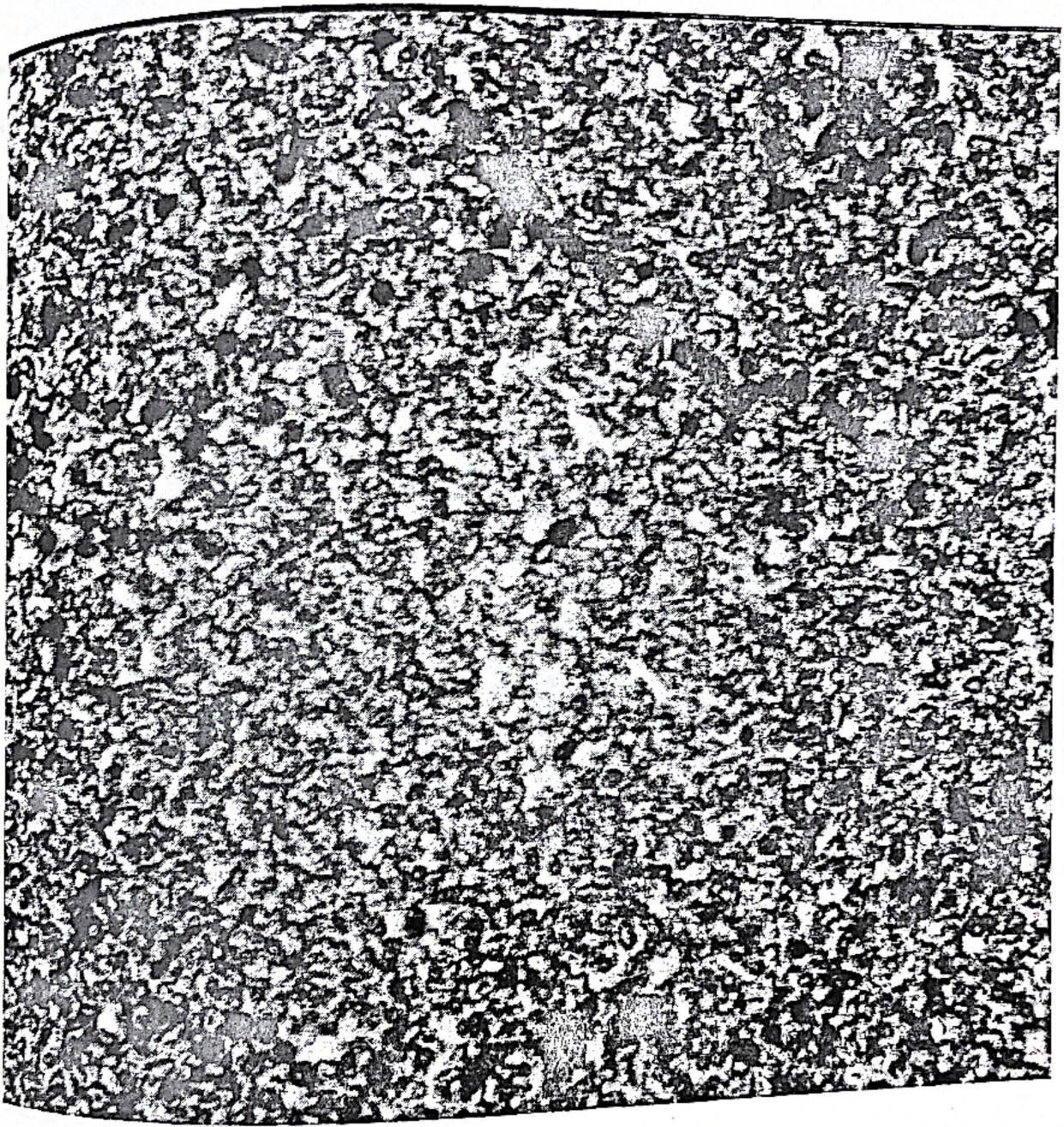


图 20 GaAs 晶体网络状位错腐蚀图谱



图 21 GaAs 晶体线状位错腐蚀图谱

Plot of Si-GaAs Resistivity 2D Distribution Measurement

19724
Operator SHI YA SHEN
Aver. Temp=300 K
OSY=290 um
Rmax=9.93e-07 OHM.cm
CHM um
CHM um
CHM um
OV=18.2 %

(Re-1 1e-07) 1.1e-07 %

-25 -15 -5 5 15 25 35

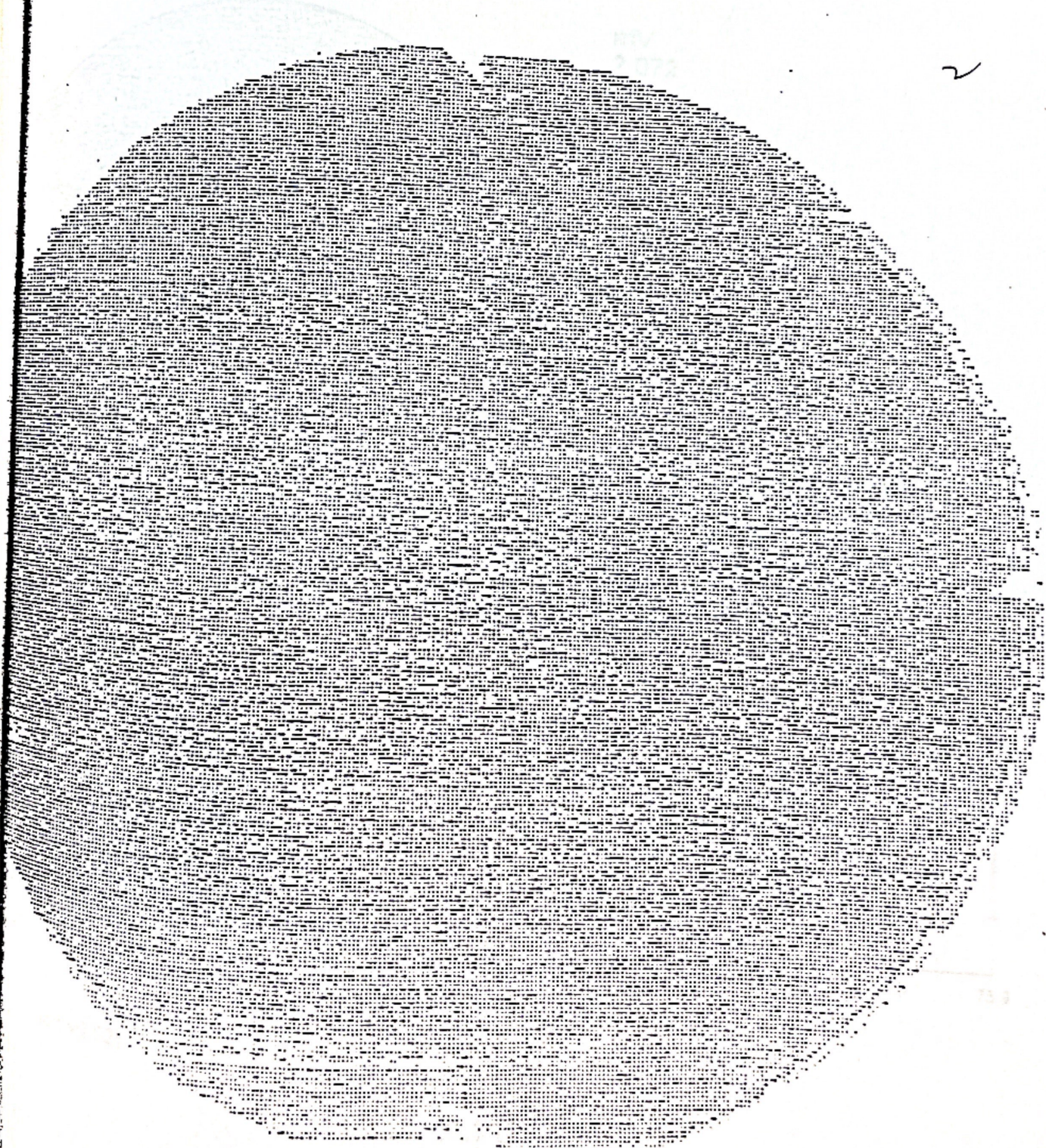


图 22 SI-GaAs 电阻率微区均匀性

Bio-Rad RPM2000 PL Wafer Mapping System

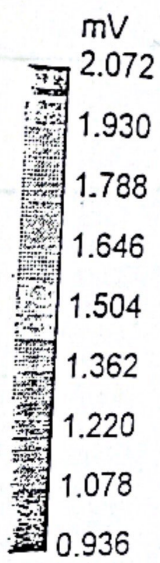
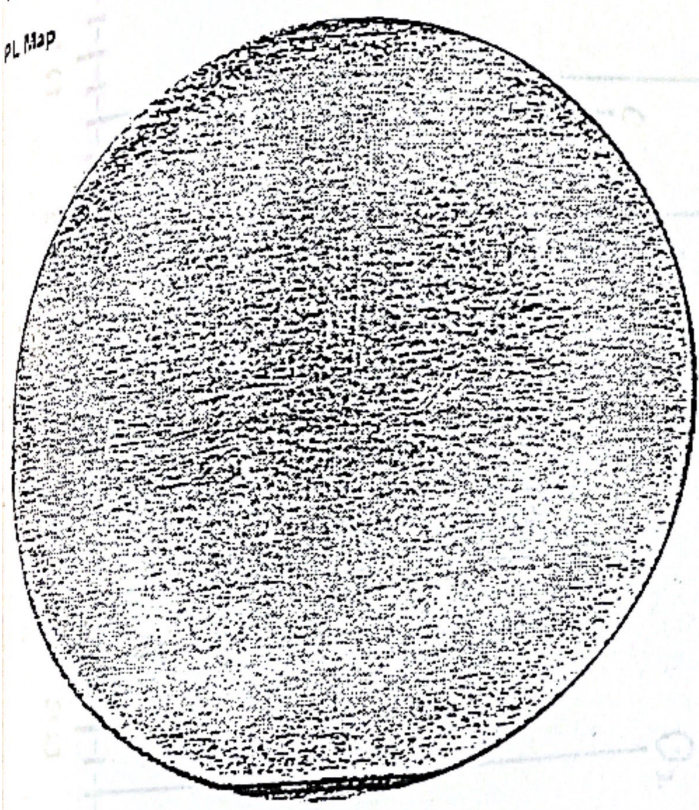
Date : June 10, 1998 12:59:52
 Wafer ID :
 Material : GaAs
 Filename : c:\bio-rad\rom200v1.00\data\9725.csm
 Description : 9725, 50mW laser

Operator :
 Batch ID :
 Thickness : 500.000 μ m

Scan parameters
 Wafer size : 76.2 mm
 Scan diameter : 76.0 mm
 Scan diameter : 0.1 mm
 Resolution : 1000 pts/s
 Scan rate : 0.0 C
 Temperature : 0.0 C

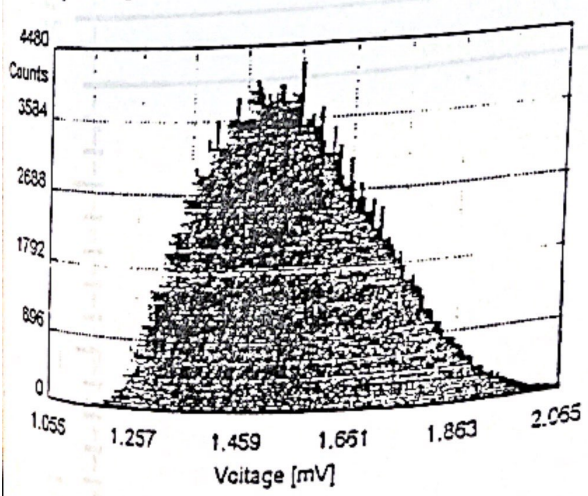
Laser parameters
 Wavelength : 532.0 nm
 Power : 5.2 mW

PL Map

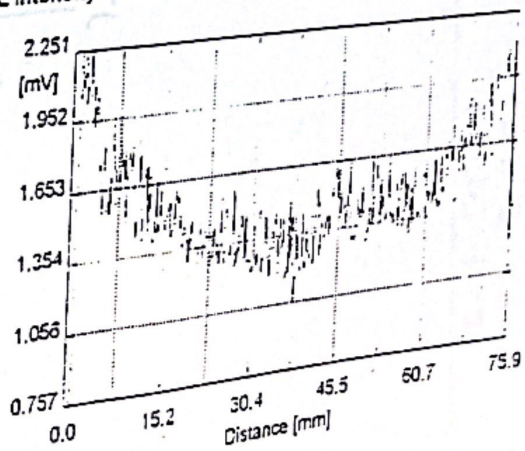


Average : 1.548 mV
 Std dev : 0.174 mV (11.2 %)
 Min : 1.055 mV
 Max : 9.619 mV
 Exclusion zone : 5.0 mm

Intensity histogram



PL Intensity Profile



PL Acquisition v0.92)

图 23 GaAs 晶体 PL 谱均匀性

QYM-9724(1)

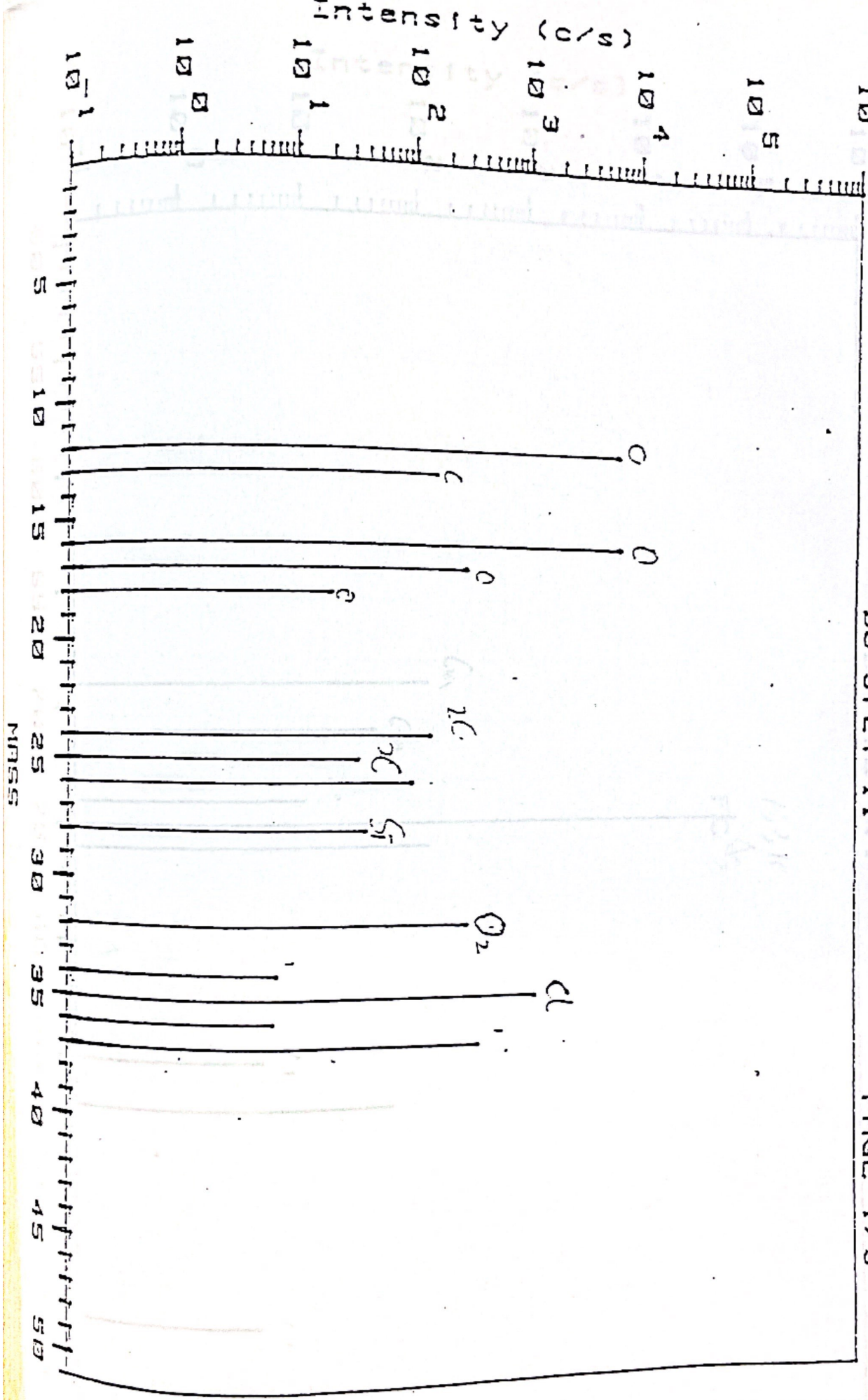


图 24-1 GaAs 晶体的 SIMS 分析图谱

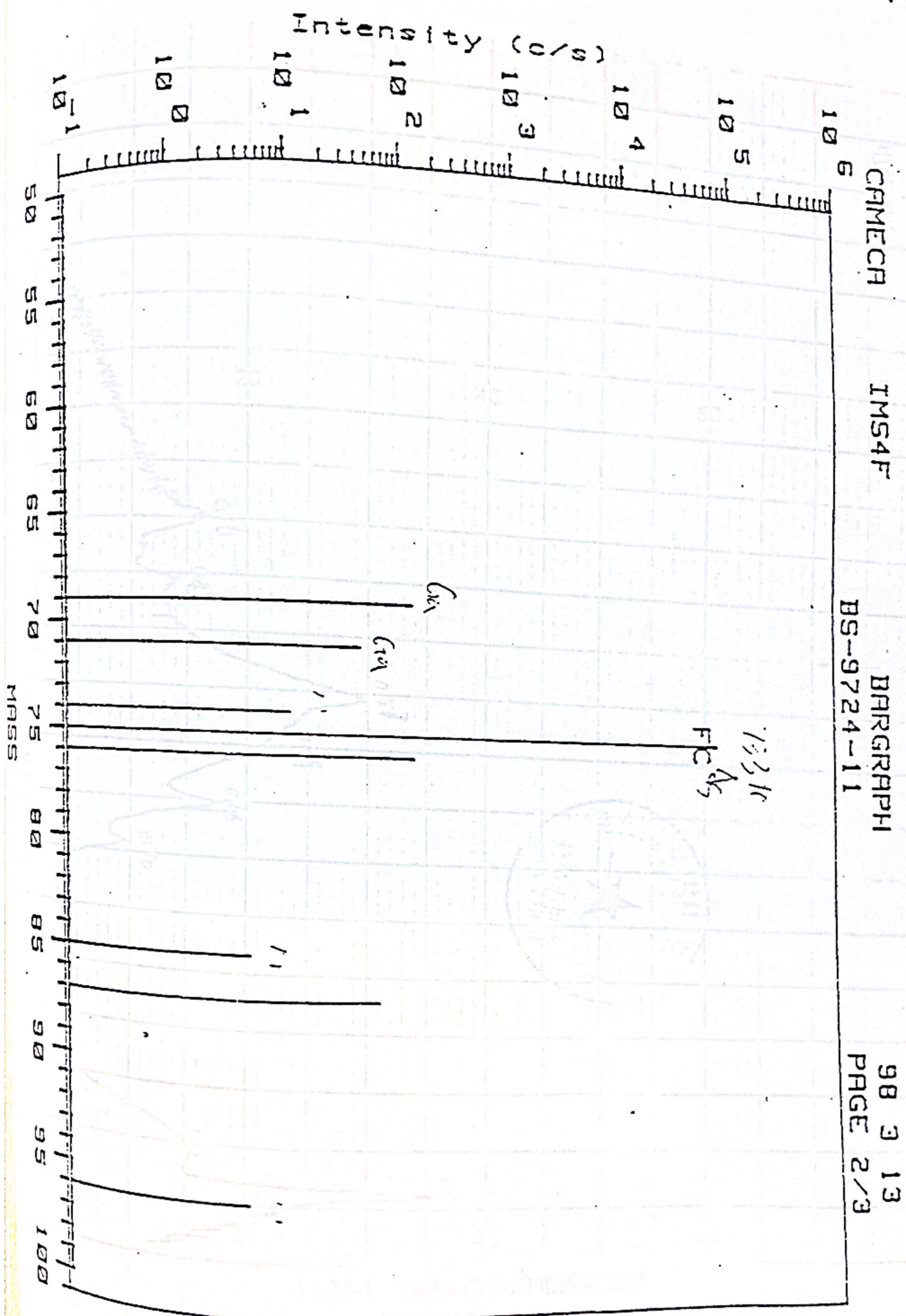


图 24-2 GaAs 晶体的 SIMS 分析图谱

电流强度

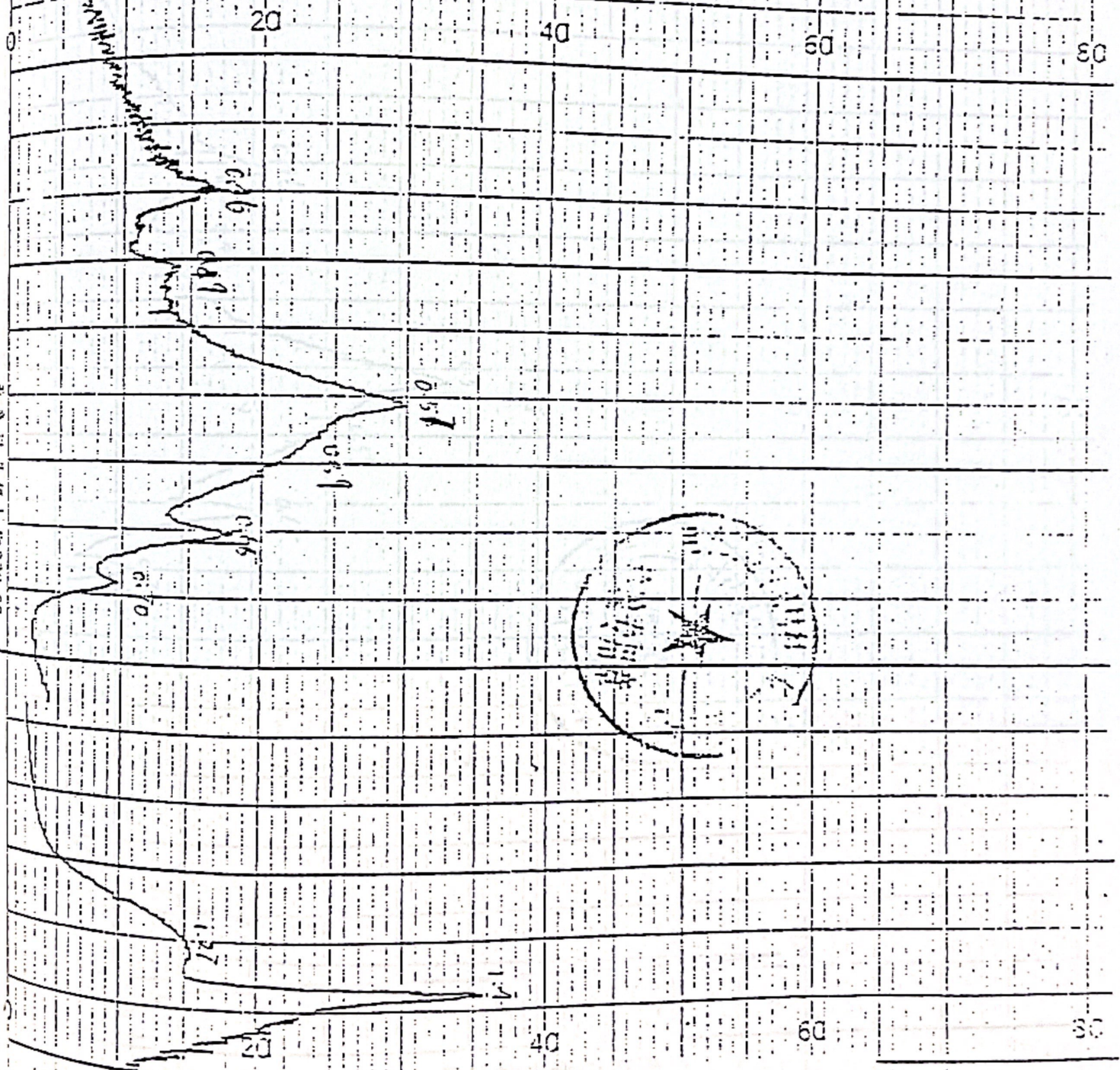


图 25-1 GaAs 晶体的光激电流谱

电流强度

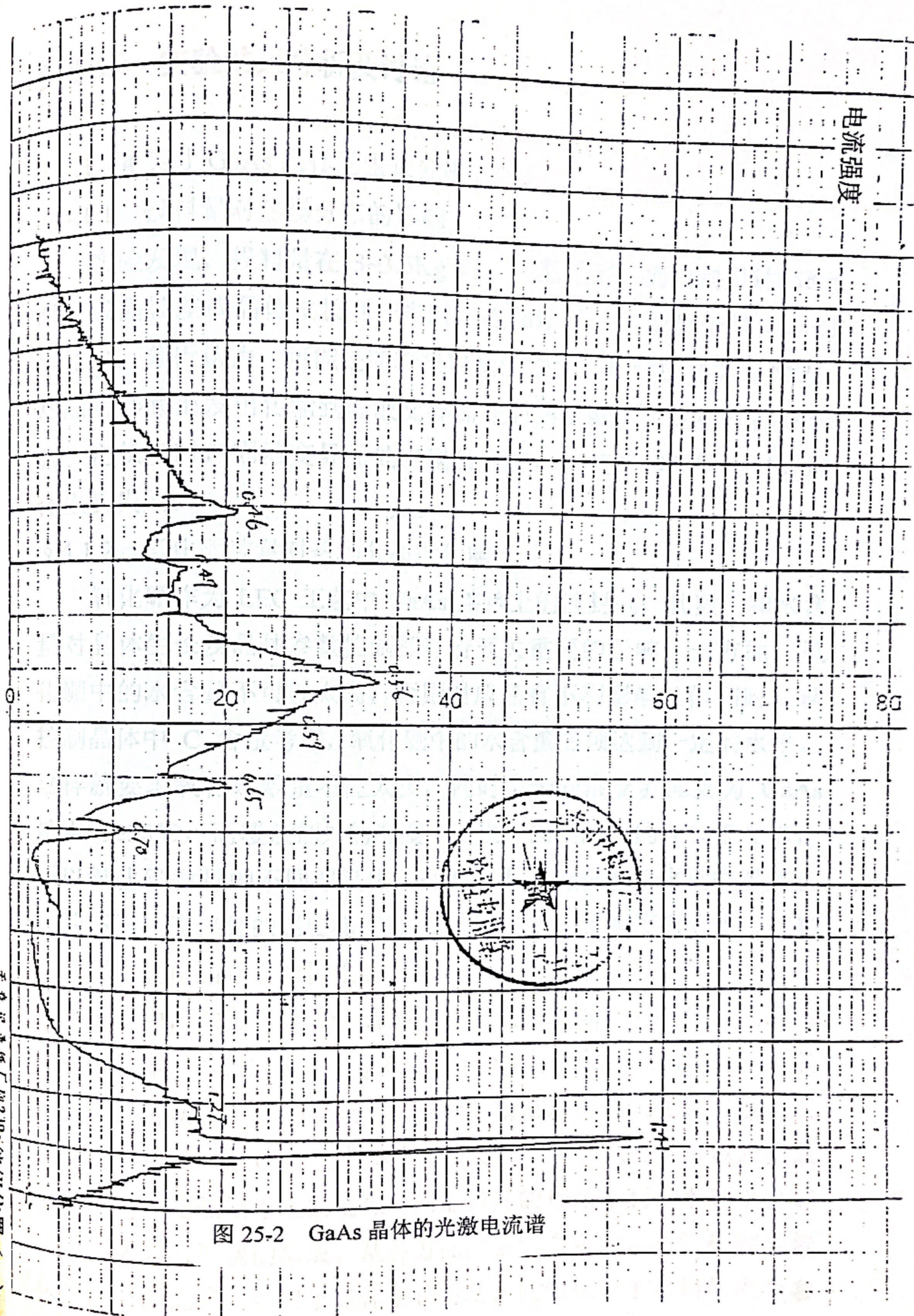


图 25-2 GaAs 晶体的光激电流谱

第四章 实验结果分析及讨论

§ 4.1 4 英寸 GaAs 晶体的生长分析

§ 4.1.1 投料量对热场分布的影响

实验发现, 投料量在 3~3.5Kg 时, 成晶较好, 而投料量达 5Kg 时, 成晶较差或晶体生长到一半时, 底部结晶, 致使整个晶体掉到熔体中。分析认为, 可能是随着投料量的增加, 熔体的热容量增大, 从加热器底部发出传输到固液交界面处的热量减少, 这样在晶体长到一定长度时, 固液交界面处出现负梯度, 致使熔体凝固而导致晶体生长失败。

§ 4.1.2 氧化硼数量对热场分布的影响

氧化硼作为 LEC 工艺中 GaAs 熔体上的液封剂, 其数量和水含量对晶体生长及晶体参数控制都有着至关重要的影响。一方面, 氧化硼中的水含量不可以太高, 否则对成晶有不利影响, 但同时, 从控制晶体中 C 含量考虑, 氧化硼中的水含量必须达到一定的水平, 这样就要求氧化硼数量不能太少, 同时由于固液交界面处为 GaAs 熔点 1238°C , 而覆盖剂外的温度一般也是固定的, 约 600°C 左右, 所以氧化硼数量的不同即氧化硼高度的不同相应于氧化硼中温度梯度的不同, 而该处的温度梯度对 GaAs 晶体的位错密度有着重要的影响, 所以氧化硼数量的优化很重要。

实验中, 在投料量 3Kg 左右时, 氧化硼在 500~800g 之间均可生长出晶体, 而投料量在 5Kg 时, 使用 800g 氧化硼则出现底部结晶现象。分析认为, 由于氧化硼的热导率很低, 因此氧化硼的液封层相当于绝热层, 在 GaAs 晶体未长到一定长度露出氧化硼可以直接散热之前, 该绝热层厚度的增加对结晶潜热的释放不利, 不利于良好的固液交界面形状的形成。从各方面因素综合考虑, 对氧化硼数量及水含量优化后, 获得了晶体生长成功, 同时保障了材料的电学参

数。

§4.2 最佳熔体化学计量比分析

从图 12 可以看出, 随着熔体中 As 原子所占比例的下降, 材料中的 EL_2 浓度开始缓慢并近乎线性地下降, 而当 As 分数小于 0.465 时, 这一下降趋势加速, 在 As 分数等于 0.45 时, 用红外吸收方法已经测量不出 EL_2 能级的存在。从曲线上看, 单纯从半绝缘特性补偿要求出发, 若要满足 EL_2 浓度大于 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以上, 应保持晶体即使在尾部, 熔体中的 As 分数仍要大于 0.465。问题的另一方面是, 随着熔体中剂量比的变化, 晶体里的碳含量也明显地发生变化。如图 13 所示。在富 As 熔体中生长 GaAs 单晶时, 系统稳定的情况下, 由于碳在 GaAs 中的分凝系数大于 1, 因此晶体碳含量沿轴向的分布呈头高尾低趋势, 当然采取一定的工艺措施控制的话, 可以使这一变化控制在较窄的范围内。而在富 Ga 熔体中生长晶体, 情形完全不同。从图 13 可以看出, 随着熔体中 As 分数的降低, 晶体中的碳含量呈明显增加趋势。从测试数据看, 在 As 分数为 0.45 的的碳含量比 As 分数为 0.485 时高出近一个数量级。

这种晶体中深施主 EL_2 能级减少和浅受主碳增加的同时发生, 使得材料迅速由 N 型变为 P 型, 因此兼顾二方面因素, 要保证晶体的半绝缘特性, 熔体剂量比控制在 As 分数 0.47~0.475 以上是可行的。

考虑到化学剂量比对 GaAs 材料迁移率的影响, 配比则更应偏向富 As 端一些 (见图 14)。

从图 14 我们可以看出, 装料摩尔比在 0.502~0.508 之间时, 晶体的霍尔迁移率最高, 装料摩尔比小于 0.502 时, 霍尔迁移率下降较快, 而在装料摩尔比大于 0.508 时, 霍尔迁移率也有所减少。所以从既保证材料的半绝缘特性有保证材料的电学性能出发, 装料摩尔比应在 0.502~0.508 之间。

§ 4.3 GaAs 晶体中 C 含量的分析

LECGaAs 晶体中的碳杂质主要有三个来源：原材料中的碳，特别是 As 中的碳；生长过程中碳的掺入；二次沾污的影响。

§ 4.3.1 原材料中的碳

目前拉制半绝缘 GaAs 单晶均使用 7 个“9”纯度的原材料，但不论国产还是进口的 7 个“9”的 As，均未将碳杂质计算在总杂质含量内。国产 As 中碳含量参考值为 3~5ppm，比国外 7 个“9”As 的碳含量高一个数量级。3~5ppm 相当于 10^{17} cm^{-3} 的碳杂质，而使用进口 As，原材料带来的碳杂质亦将达到 10^{16} cm^{-3} ，因此要降低晶体中的碳，首先要将原材料特别是 As 带来的碳降到最低。使用水含量较高的 B_2O_3 做覆盖剂，对于去除原材料中的碳较为有效。通常采用此工艺方法，可以将原材料中的碳绝大部分反应成一氧化碳溢出。但计算可知，在高压单晶炉有限的空间中一氧化碳将达到很高的浓度，以 MELBOURN 单晶炉为例，有效容积约为 50L，典型 As 投料量 1700 克，则系统中的一氧化碳浓度将达到 $(5\sim 8)\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。该浓度的一氧化碳在晶体生长过程中将扩散至固液交界面处，与 Ga 反应，重新回到熔体中，使得生长出的 GaAs 晶体碳含量偏高。

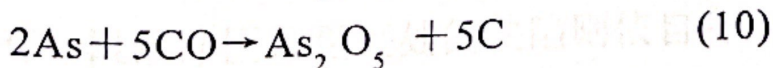
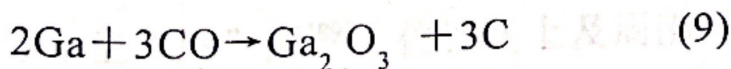
为此，实验中采用了新的压力流程图，即在常规压力流程图的基础上加进了原位提纯工艺。

从图 19 与图 18 比较可以看出，新的压力流程图与常规相比，有二个重大改进，一个是氧化硼熔化前，采用了二步充气 (T1-T2)，第二个重大改进即是原位提纯 (T3-T4)。在常规的 LEC 工艺中，GaAs 料熔化后，炉内压力由约 7.0MPa 直接降到拉晶压力约 2.0MPa。而在新的工艺中，压力由约 7.0MPa 先降到约 0.3MPa，稳定一段时间后，再升到 2.0MPa。这样做的优点主要

有二点，首先，上面说过，原材料中的碳与氧化硼中的水反应后生成大量的一氧化碳，这部分一氧化碳在常规工艺中的化料后放气过程中稀释为原来的约 2/7，浓度仍较高，而在新的工艺中可以将这部分一氧化碳降到原来的 1/20，对降低 GaAs 晶体中的碳含量十分有利。其次，在系统内迅速降压的过程中，GaAs 熔体中一些蒸汽压较高的杂质能够析出，从而减少晶体中的总杂质含量，对提高材料的电学性能有利。

§ 4.3.2 生长过程中碳的掺入

生长过程的碳沾污主要来源于石墨加热器及其保温系统。这部分碳是首先和系统中的氧及水蒸气反应生成碳的氧化物完成沾污的。因此，估算一下系统中的氧和水的数量可以大概知道所形成的碳的氧化物的数量。系统中的氧和水主要来源于抽真空后残余空气中的氧和所充保护气体氩气中的氧和水杂质。由于残余空气中的氧在氧化硼熔化前已大部分和 As 发生反应，因此和碳反应的主要是氩气中的氧及水。在 HPLEC 工艺中，合成前需充气 30 个大气压左右，而一般的高纯氩气(5N)中的氧气含量为 2ppm，水杂质为 4ppm，则氩气带来的氧原子为 8 个 ppm，合 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。在 GaAs 料熔化后，压力将减至三分之一左右，则系统中的氧浓度亦减至 $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 左右，系统中有足够多的碳和氧反应生成碳的氧化物。由于在 GaAs 熔点下，一氧化碳的生成自由能比二氧化碳的小很多，因此生成的主要是一氧化碳。覆盖剂氧化硼对于一氧化碳基本是透明的，所以其很容易扩散到固液交界面处发生如下反应：



又因为在 GaAs 熔点下 As 氧化物的生成能比 Ga 的高，所以第一个反应为主要反应^[71]。从(9)式可以看出，要减少生长过

程碳掺入到熔体中，可以加大装料时的 As 过量度，充分保障熔体的富 As 状况，减少游离 Ga 的存在，使固液交界面处的溶入——析出反应不利于向右侧进行。这是熔体化学计量比对晶体 C 含量影响的主要机理。

§ 4.4 影响 GaAs 材料均匀性的因素分析

§ 4.4.1 位错对 GaAs 材料均匀性的影响

位错是晶体材料中最常见也是最重要的一种缺陷形式。由于生长工艺不同，GaAs 晶体中的位错密度差别较大，VGF 和 HB-GaAs 晶体，较好的已经实现无位错，而常规 3 英寸 LEC-GaAs 晶体，典型位错密度小于 $1 \times 10^5/\text{cm}^2$ 。对于多子器件而言，通常认为这样的位错密度对器件电路的电性能不会产生太大的直接影响，因此是可以接受的，所以 LEC-GaAs 材料仍是电子器件使用的主要衬底。但是从实验结果可以看出，位错密度对于材料的均匀性还是有着一定的影响。如 S_1 、 S_2 样品，AB-EPD 相差不多，热处理、抛光工艺相同，但 S_1 样品的位错密度处于 3 英寸 LECGaAs 晶体位错密度的下限 ($2.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$)，而 S_2 样品的位错密度处于上限 ($7.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$)，相应地，电阻率不均匀性由 13.6% 变化到 16.8%，电阻率微区不均匀性也由 17.5% 变化到 20.2%，而 PL mapping 不均匀性由 11.7% 增加到 17.8%。分析认为，由于位错是强应力区，其具有吸附其它缺陷，主要是点缺陷如间隙、空位甚至是深施主缺陷 EL_2 的能力，这样就造成了各种电活性缺陷在晶体中不是均匀分布，且与 GaAs 晶体中位错呈“W”形分布相对应，其 EL_2 浓度和迁移率分布亦呈“W”形，而电阻率分布呈“M”形^[89]。位错线上及周围一定区域为吸杂区，吸杂区外有一段洁净区，更远处的缺陷则依自身分布规律而存在。显然随位错密度的增加，这种影响增强，造成材料的不均匀亦增强。从 S_1 和 S_2 的比较还可看出，AB-EPD 由 $7.4 \times 10^4/\text{cm}^2$ 降低到 $5.6 \times$

$10^4/\text{cm}^2$, 这也许说明了位错对 AB 缺陷的吸附作用。

§ 4.4.2 AB-EPD 对 GaAs 材料 PL mapping 均匀性的影响

从 S_3 样品和其它样品的对比中, 可以发现, 其位错密度处于较好的范围内 ($3.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$), 但其 AB-EPD 明显高于其它样品, 此时电阻率不均匀性、电阻率微区不均匀性几乎未受影响, 但对 PL mapping 不均匀性却影响较大, 由 11.7% 增大到 23.8% (与 S_1 比较)。分析认为, S_3 样品的 AB-EPD 较高, 主要是由热处理工艺不同引起的。尽管到目前为止, 对于 AB-EPD 的实质尚无明确定论, 但可以肯定的是, 其主要成分是 As 沉淀或与 As 沉淀有关。由于 LEC-GaAs 晶体往往在富 As 状态下生长, 因此晶体中存在较多的 As 沉淀。传统的 950°C 一步热处理对于消除这种沉淀不是十分有效, 而我们发展的二步 (1100°C — 900°C) 热处理看来有效得多。它主要是通过 1100°C 以上的高温使得 As 沉淀溶解并均匀扩散到整个晶体中, 然后快速降温使之“冷冻”下来。在高温过程中, EL_2 缺陷也会分解。为了保证材料的半绝缘性能, 需要对其再进行 900°C 的恢复退火。由于是整锭处理, 不可能象多步片退火 (MWA) 一样在 1100°C 处淬火, 但通过工艺优化, 从 AB-EPD 测试结果看, 效果仍是明显的。如前所述, 通常认为 AB-EPD 是 As 沉淀或是 As 沉淀与其它缺陷的复合体, 尽管单个的间隙 As 原子是非电活性的, 对晶体的电学性能影响不大, 但形成 AB-EPD 的 As 沉淀团体积较大, 往往达到几十纳米, 甚至一百个纳米量级, 这样的聚集势必在 GaAs 晶格的周期势垒中引起大的应变, 其膨胀位能将产生相当大的应力区, 因此对 PL mapping 均匀性有很大的影响。但微沉淀本身亦应是位错源, 传统理论上位错对缺陷的吸附的解释已逐渐为目前较流行的位错伴随缺陷产生所取代, 为什么高 AB-EPD 的 S_3 样品反而有较低的位置密度, 尚待探讨。

§ 4.4.3 抛光工艺对 PL mapping 均匀性的影响

从表 3 中可以看出, S_4 样品, 位错密度、AB-EPD 均较低, 其电阻率均匀性、电阻率微区均匀性也很好, 在所有样品中为最优值, 但其 PL mapping 不均匀性达 64.5%, 为最差者。该样品与其它样品的主要区别在于抛光工艺不同。 S_{1-3} 样品采用粗抛+精抛的化学机械双面抛光工艺, 特别在精抛工艺中, 采用无颗粒抛光技术, 同时将抛光压力降到较低水平, 有效减少了机械应力造成的表面亚损伤的产生, 提高了 PL mapping 均匀性。而 S_4 样品, 采用单面抛光工艺, 不具备上述特点, 因此 PL mapping 均匀性较差。从测试结果还可发现, PL mapping 均匀性差的样品, 其本身 PL 光强亦较弱, 有时甚至检测不到信号, 也可以证明以上分析。

本工作讨论的 GaAs 材料的均匀性问题, 主要根源可归结为晶体的晶格缺陷问题。通常认为, 晶格缺陷可分为三类: a)、扩展缺陷, 象位错和堆垛层错等, b)、微缺陷, 象空位环和小包容物或沉淀物, 通常尺寸在 $100\ \mu\text{m}$ 以下, c)、点缺陷, 象空位、间隙原子和反位缺陷以及杂质等。对于第一类缺陷, 通常认为 GaAs 中层错要少得多, 所以我们主要研究了位错对各种均匀性的影响。第二类缺陷中, 本文主要讨论了 AB 微缺陷(通常认为与 As 沉淀有关)的影响, 但显然这不是影响材料均匀性的微缺陷的全部, 空位环和夹杂物问题(X 射线微衍射已发现 GaAs 单晶材料中也存在着相当高密度的 GaAs 小多晶), 由于目前尚无法用一种宏观的检测手段来表征这类缺陷, 因此本文中未予涉及。第三类缺陷, 与 As_{Ga} 有关的 EL_2 比较重要, 但本研究中采用的样品 EL_2 均匀性都较好, 所以未考虑该项因素。本文中讨论的抛光对均匀性的影响, 在于抛光的机械应力引起的亚损伤, 它显然亦应归于晶格缺陷, 但具体的缺陷构成, 尚无定论。在上述讨论的各种情况外, 还有一些其他因素可对 GaAs 晶体的均匀性产生影响, 如我们在使用高分辨率的 X 光双晶衍射对 GaAs 抛光片进行测量时, 有些晶片可发现双峰现象, 预示着晶体中

有亚晶界存在，这自然也是材料不均匀性的根源之一。这些在本文中均未涉及，有待进一步工作。

3.1 论文结论

采用 HPLEC 工艺研制成功我国第一颗直径 4 英寸 GaAs 单晶，晶体主要参数达到国际先进水平。

开展的晶体化学计量比控制实验表明，要保证晶体的半绝缘特性，熔体中的砷原子比例应在 0.470 以上，要同时保证材料的其它化学性能，熔体中的砷原子比例应在 0.502~0.508 之间。

晶体中的 C 含量对晶体性能有着重要影响。C 是系统中残留的 H_2O 和 O_2 同石墨系统反应以 CO 的形式实现掺杂的。使用原位提纯工艺和使晶体在富砷熔体中生长对控制晶体中的 C 含量有利。

砷化镓材料的均匀性对大规模集成电路的制作具有制约作用。本文对影响砷化镓材料均匀性的因素进行了探讨，发现位错对晶体的各种均匀性都有一定影响，AB-FPD 对材料的 PL mapping 均匀性影响较大，而对 PL mapping 均匀性具有最至关重要影响的是晶片抛光工艺。

3.2 研究意义

当今社会已进入信息时代，信息化的核心是微电子和光电子技术。微电子技术和光电子技术已为人们所熟知。砷化镓作为继硅之后的第三代半导体材料，和硅材料一样是电子工业的基础材料，它和硅的差别在于砷化镓是 III-V 族化合物，而硅是 II-IV 族化合物。由于砷化镓材料具有优良的物理性能，在微电子工业和光电子工业中有着广泛的应用。砷化镓材料在高速、高频、大功率、光电效应和量子阱等方面有许多优异的性能。砷化镓器件在许多领域有着广泛的应用，如：微波通信、广播电视、计算机、激光器等。砷化镓器件在国防工业、民用工业、交通运输、工业控制、环境保护、办公自动化等方面有着广泛的应用。

第五章 论文结论及研究意义

§ 5.1 论文结论

采用 HPLEC 工艺研制成功我国第一颗直径 4 英寸 GaAs 单晶，晶体主要参数达到国际先进水平。

开展的晶体化学计量比控制实验表明，要保证晶体的半绝缘特性，熔体中的砷原子比例应在 0.470 以上，要同时保证材料的其它电学性能，熔体中的砷原子比例应在 0.502~0.508 之间。

晶体中的 C 含量对晶体性能有着重要影响。C 是系统中残留的 H_2O 和 O_2 同石墨系统反应以 CO 的形式实现掺杂的。使用原位提纯工艺和使晶体在富砷熔体中生长对控制晶体中的 C 含量有利。

砷化镓材料的均匀性对大规模集成电路的制作具有制约作用。本文对影响砷化镓材料均匀性的因素进行了探讨，发现位错对晶体的各种均匀性都有一定影响，AB-EPD 对材料的 PL mapping 均匀性也影响较大，而对 PL mapping 均匀性具有最至关重要影响的是晶片抛光工艺。

§ 5.2 研究意义

当今社会已进入信息时代。信息化的核心是微电子和光电子技术。硅基微电子技术早已为人们所熟知。砷化镓作为继硅之后的第二代半导体材料，和硅材料一样是电子工业的基础材料，它和硅的关系如同机械工业的有色金属和钢铁相似。由于该材料固有的优良特性，使砷化镓器件及集成电路在工作速度、频率、光电性能和工作环境等许多方面有着硅不可比拟的优势，砷化镓微波器件和超高速电路广泛应用于移动通讯、光纤通讯、卫星通信、广播电视、超高速计算机、自动化控制等领域，砷化镓基光电器件广泛应用于家用电器、工业仪表、大屏幕显示、办公自动化设备乃至交通管理

等领域，砷化镓基激光器用于材料加工、医疗设备、光存储、图象记录、条形码扫描等，是计算机多媒体技术的重要组成部分。当然，武器装备也是砷化镓材料的主要应用领域之一，砷化镓基器件及集成电路在相控阵雷达、精密制导、电子对抗等军事电子领域用途广泛，随着武器装备智能化步伐的加快，武器中的电子设备所占比例越来越大，据预测，下世纪初，高性能武器装备中电子设备所占的价值比例将达到 70% 以上，而砷化镓材料比硅具有更大的优势。同时砷化镓基器件技术发展日新月异，每年都有大批新的器件电路问世，应用领域不断扩展。所以，砷化镓材料及器件电路产业已成为国外电子工业近年来发展最快的领域之一。

由于砷化镓器件的尺寸不断增加，如大功率微波器件栅宽由原来的 10mm 左右将增大到 20mm 以上，因此需要所使用的砷化镓衬底材料尺寸也不断增大，国外砷化镓材料主流产品已经是 4 英寸，并已研制出 6 英寸产品，而我国在这方面差距较大，本论文实验首次研制成功 4 英寸砷化镓单晶，在该领域是一个较大突破。

砷化镓作为一种二元系的化合物电子功能材料，尽管经过几十年的研究，对其机理的认识尚不成熟。例如，砷化镓材料的国家军用标准 GJB1926/94 中规定半绝缘砷化镓材料的电阻率应大于 $3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ，即表现出对砷化镓材料的补偿机理认识得不充分，本论文实验在此方面也有较大的突破，为以后国内砷化镓材料研究的顺利开展奠定了良好的基础。

§ 5.2 本论文的创新点

A)、于国内首次研制成功直径 4 英寸半绝缘砷化镓单晶，晶体性能达国际先进水平。

B)、在晶体碳含量的控制中，采用新的压力流程图，使得碳浓度精确可控，补偿出的材料电阻率在理想范围内，同时材料具有高度

的迁移率。

C)、对于非掺杂砷化镓材料的半绝缘特性进行了研究,使用混合导电模型对在近本征情况下电阻率与电子浓度的关系进行了深入分析,对材料补偿机理的认识有所突破。

- [1] A. R. Adams et al. Properties of Gallium Arsenide. The Institute of Electrical Engineers (1985)
- [2] A. Jayaraman et al. J. App. Phys. (1977) 48: 2187-2191
- [3] M. Ando and Y. Higashi. Rev. Sci. Instr. 60 (1989) 2511
- [4] N. A. Anstasieva, L. V. Zolotareva et al. Fizika i Khimiya Parazitskaya 5 (1985) 62
- [5] F. Sejovec, R. Volf et al. Phys. Stat. Solidi (b) (1988) 99: 517
- [6] K. Usuda, S. Yamurai et al. Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Kanazawa, Japan, (1987) 106
- [7] H. Nakajima, Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Kanazawa, Japan, (1989) 1
- [8] A. Prabhakar and S. A. Reosild. Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Jersey, (1990) 25
- [9] T.R. Auccin, R. L. Ross et al. Solid State Tech. 3 (1979) 99
- [10] B. Iancarelli, U. Lambert et al. J. Phys. Chem. 74 (1970) 37
- [11] T. T. Oeyling and R. M. Merz. J. Chem. Phys. 47 (1967) 176
- [12] W. A. Gault et al. J. Chem. Phys. 47 (1967) 176
- [13] T. Ohawa, H. Niimi et al. Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Kanazawa, Japan, 1987
- [14] T. Ohawa, H. Niimi et al. Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Kanazawa, Japan, 1989
- [15] T. Ohawa, A. Doi et al. 6th Conf. On Semiconducting Materials, (1990)

参考文献:

- [1] H. G. F. 温克勒, 晶体构造和晶体性质
- [2] R. C. 埃文丝, 结晶化学导论
- [3] 《半导体手册——材料》科学出版社 1970
- [4] A. R. Adams et al Properties of Gallium Arsenide, The Institute of Electrical Engineers (1986)
- [5] A. Jayaraman et al J. App. Phys. (USA) 38 (1967) 4454
- [6] M. Audo and Y. Higashi Rev. Sci. Inst. 60 (1989) 2410
- [7] N. A. Auastaseva, I. V. Stepantsova et al Vysokochistye Veschestva 5 (1985) 62
- [8] F. Sajovec, R. Wolf et al Phys. Status Solidi (a) 122 (1990) 139
- [9] K. Usuda, S. Yasuami et al Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Japan, (1989) 106
- [10] H. Nakajima, Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Japan, (1989) 1
- [11] A. Prabhakar and S. A. Roosild Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Jersey, (1990) 25
- [12] T. R. Aucoin, R. L. Ross et al Solid State Tech. 2 (1979) 59
- [13] H. Immenroth, U. Lambert et al J. Crystal Growth 142 (1994) 37
- [14] F. T. Geyling and E. M. Monberg J. Crystal Growth 97 (1989) 173
- [15] W. A. Gault et al J. Crystal Growth 74 (1986) 491
- [16] S. Ozawa, H. Miyairi et al Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Japan, (1985) 25
- [17] H. Emori, K. Terashima et al Pro. 3th Con. On Semi-insulating III-V Materials (1984) 111
- [18] H. Wenzl, A. Dahlen et al 6th Con. On Semi-insulating III-V Materials (1990) 237
- [19] T. Matsumura, H. Emori et al Jpn. J. App. Phys. 22 (1983) 154

- [20] L. Sargent and J. S. Blakemore *App. Phys. Let.* 54 (1989) 1013
- [21] P. Dobrilla and J. S. Blakemore *J. App. Phys.* 58 (1985) 208
- [22] H. Lessoff and R. J. Gorman *J. Electron Mater.* 13 (1984) 733
- [23] R. A. Laudise «*The Growth of Single Crystals*» Prentice-Hall, Inc., 1970
- [24] H. Kuwamoto, D. E. Holmes *J. App. Phys.* 59 (1986) 656
- [25] L. A. Charniy, A. N. Morozov et al *J. Crystal Growth* 118 (1992) 163
- [26] R. L. Roedel et al *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 623
- [27] T. Honda et al *Jpn. J. App. Phys.* 22 (1983) 270
- [28] P. Suchet et al *Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Bristol, (1988)* 375
- [29] R. M. Thomas, H. M. Hobgood et al *Semiconductors and Semimetals Vol. 20,*
1984, 347
- [30] J. R. Oliver, R. D. Fairman et al *Elect. Let. (G.B), Vol. 177, No. 22, (1981)*
839
- [31] D. G. Kirkpatrick, R. T. Chen et al *Semiconductors and Semimetals Vol. 20,*
1984, 159
- [32] D. E. Holmes and K. R. Elliott *Pro. 2th Con. On Semi-insulating III-V*
Materials (1982) 87
- [33] B. Tuch et al *Pro. 3th Con. On Semi-insulating III-V Materials (1984)* 218
- [34] L. B. Ta, Y. Makamura et al *Int. Symp. Of GaAs and Related*
Compounds, (1985) 49
- [35] E. R. Weber, H. Ennen et al *J. App. Phys.* 53 (1982) 6140
- [36] H. J. Von Bardeleben, D. Stievenard et al *Phys. Rev.* B34 (1986) 7192
- [37] J. F. Wager and J. A. Van Vechten *B35 (1987)* 2330
- [38] M. Tajima et al *Jpn. J. App. Phys.* 21 (1982) 227
- [39] F. Orito, Y. Yamada et al *Defect Control in Semiconductors Ed K. Sumito*
North-Holland Amsterdam, (1990) 771
- [40] J. Lagowski et al *App. Phys. Let.* 40 (1982) 342

- [41] B. T. Lee and T. Sands Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Las Vegas (1986) 51
- [42] H. Yamamoto, O. Oda et al J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 3098
- [43] M. Mori, G. Kano et al Pro. 6th Con. On Semi-insulating III-V Materials (1990) 68
- [44] K. Hosogi et al Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Japan, (1989) 659
- [45] G. Kano, M. Takakusaki et al Pro. 6th Con. On Semi-insulating III-V Materials (1990) 74
- [46] S. Martin, P. Suchet et al Pro. 6th Con. On Semi-insulating III-V Materials (1990) 81
- [47] A. M. Huber et al App. Phys. Let. 34 (1979) 858
- [48] J. K. Rhee et al J. App. Phys. 53(4) (1982) 3311
- [49] G. Muller, J. Pfannenmuller et al J. Crystal Growth 64 (1983) 37
- [50] H. M. Hobgood, G. W. Eldrige et al IEEE Trans. Electron Devices ED-28 (1981) 140
- [51] J. S. C. Chang, D. E. McCall et al IEEE Trans. Electron Devices ED-32 (1985) 1124
- [52] D. E. Holmes, R.T.Chen et al App. Phys. Let. 40 (1982) 46
- [53] J. R. Oliver, R. P. Fairman et al Electron Let. 17 (1981) 521
- [54] G. M. Martin et al J. App. Phys. 51 (1980) 2840
- [55] M. Tajima et al Jpn. J. App. Phys. 21 (1982) 227
- [56] 赖占平等 半导体学报 Vol.20 No.11 (1999) 999
- [57] R. A. Smith 《Semiconductors》 Cambridge University Press 1978
- [58] A. G. Milnes Deep Impurities in Semiconductor Wiley (1973) 54
- [59] R. G. Wilson Abstract of Con. On GaAs and Related Compounds, Oiso, Japan, (1981) 29

- [60] J. Osaka, F. Hyuga et al App. Phys. Let. 50 (1987) 191
- [61] J. R. Oliver, R. P. Fairman et al Electron Let. 13 (1981) 839
- [62] R. H. Rumsby and R. M. Ware Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Oiso, Japan, (1981) 77
- [63] H. Emori et al Jpn. J. App. Phys. 24 (1985) 291
- [64] L. Fister, U. Lambert J. Crystal Growth 153 (1995) 90
- [65] L. B. Ta J. App. Phys. 53 (1982) 5771
- [66] R. T. Chen, D. E. Holmes et al App. Phys. Let. 45 (1984) 459
- [67] A. T. Hunter, H. Kimura et al App. Phys. Let. 44 (1983) 74
- [68] T. Kikuta, H. Emori et al J. Crystal Growth 24(5) (1985) 291
- [69] U. Lambert, G. Nagel et al Pro. 6th Con. On Semi-insulating III-V Materials (1990) 183
- [70] T. Kikuta, H. Emori et al J. Crystal Growth 76 (1986) 517
- [71] K. Terashima, J. Nishio et al J. Crystal Growth 84 (1987) 247
- [72] J. Nishio, K. Terashima J. Crystal Growth 96 (1989) 605
- [73] R. T. Chen and D. E. Holmes J. Crystal Growth 61 (1983) 111
- [74] S. Masatomo, S. Takashi J. Crystal Growth 128 (1993) 439
- [75] O. Oda, H. Yamamoto et al Pro. 5th Int Con. On Defect Recognition and Image Processing in Semiconductors and Devices, Santander, Spain 1993 286
- [76] M. R. Brozel and I. Grant J. App. Phys. 56 (1984) 1109
- [77] D. J. Stirland, P.D. Augustus et al Pro. 3th Con. On Semi-insulating III-V Materials (1984) 91
- [78] Y. Nanishi, S. Ishida et al Jpn. J. App. Phys. 21 (1982) 355
- [79] S. Miyazawa, Y. Ishii et al App. Phys. Let. 43 (1983) 853
- [80] S. Miyazawa and F. Hyuga IEEE Trans. Electron Devices ED-33 (1986) 227
- [81] A. S. Jordan and A. R. Von Neida J. Crystal Growth 70 (1984) 555
- [82] G. Jacob, J. P. Farges et al J. Crystal Growth 57 (1982) 245

- [83] J. P. Tower, R. Tobin et al J. Crystal Growth 114 (1991) 665
- [84] 吴剑萍, 夏冠群, 赵建龙等. GaAs IC 阈值电压均匀性的计算机模拟分析. 电子学报, 1999, 27(5): 62
- [85] S. Miyazawa et al. IEEE Transactions on Electron Devices 33(2) (1986) 227
- [86] K. Kaminaka et al. Pro. of the 7th Con. On Semi-Insulating III-V Materials, Ixtapa, Institute of Physics Publishing, (1992) 307
- [87] S. Clark, M. R. Brozel et al Pro. Int. Con. Sci. and Tech. Of Defect Control in Semiconductors, Yokohama (1989)
- [88] 李光平等 现代仪器 4 (1999) 37
- [89] I. Grant, D. Rumsby et al. Pro. of the 2th Con. On Semi-Insulating III-V Materials, Evien, Shiva Publishing, (1982) 98

攻读硕士学位期间发表的论文:

赖占平等 半导体学报 Vol. 20 No. 11 (1999) 999

赖占平等 人工晶体学报 Vol. 29 No. 2 (2000) 176

赖占平等 第十一届化合物半导体及微波光电器件学术会议
(待发表)

致 谢

衷心地感谢我的导师郭维廉教授，他以近古稀之年，不辞辛苦与疲倦，不只给我以知识的灌输，更予我扎实工作态度和严谨科研作风的培育。他以在中国半导体界已辛勤耕耘近五十载之身躯仍躬背向前的精神实令我感动与自激。

同样地感谢我的另一位导师吴霞宛教授，她在给我收益终身教诲的同时，更给我许多关爱和帮助，没有她的指导，亦不会有本论文的完成。

还要感谢信息产业部电子四十六所管丕凯所长和其他所领导们，是他们给了我这次宝贵的学习机会，使我得以开展本工作的研究。

在完成本论文的时刻，同样不会忘记天津大学的吴顺华、吴贻弓、梁惠来、张士林等老师以及四十六所从事 GaAs 材料研究的众多同事们，他们的教诲和有益的讨论对本工作帮助很大，在此一并表示感谢。