

从熔体中生长金属和半导体 单晶技术的进展

王渭源 徐元森

(中国科学院冶金研究所)

引 言

天然单晶中有相当多的缺陷,諸如位錯、杂质偏析等,往往不能满足研究及工业上的要求。在人工培养的单晶中,缺陷大为减少;而且,用人工方法还能培养出一定缺陷、各种形状及天然不存在的单晶。

根据母相状态,晶体生长可分为从气相、溶液、熔体及固体中生长四种情况。有关晶体生长机理及技术,已发表了很多論文及专著。前者(生长机理方面)可参看1949年Faraday学会討論会刊,1958年在Cooperstown举行的晶体生长和完整性會議的論文集,苏联1956—1964年四次晶体生长會議的論文集等;后者(生长技术方面)将在下面叙述*。

在上述四种方法中,从熔体中生长金属、半导体、半金属及盐类等晶体在目前应用得最为广泛。虽然已对这一方法的生长机理进行了很多研究,取得了一定的进展,但是为了生长一定大小、形状、一定缺陷的单晶,主要还是依靠技术。

本文的目的是总结从熔体中生长金属和半导体单晶技术的进展,包括生长方法及缺

陷、外形控制两个方面,并以后者为重点。

一 生长方法

对于一般熔点較低的金属,可以用Bridgman法或Czochralski法生长单晶。在Bridgman法中,熔融的金属經由高温区移向低温区时,在液、固平衡温度发生了結晶。加热的热源,一般采用电阻絲炉。实验装置可以是橫的或直的,前者的优点是易于添加籽晶。在Czochralski法中,夹在籽晶杆上的籽晶下降接触处于固、液平衡温度的熔体表面,潤湿后緩慢提升,晶体就在籽晶上生长。为使坩埚内熔体温度及杂质分布均匀,坩埚及籽晶杆設計成相反方向旋轉。加热可以采用高频感应或碳阻发热。

这二种方法都有其悠久的历史,并一再經過改进。应用这二种方法,已生长了一系列金属、半导体及金属間化合物等的单晶。(参阅Willadson、Goering^[1]及Gilman^[2]主編的专集中有关的总结)。两种方法的最高使用温度是相似的,都取决于容器材料。应用

* 为精简篇幅,本文中只列出主要的参考文献。某些虽然是主要的,但已为大家熟知的生长单晶方法,则未列出参考文献。

Bridgman 法, Modrzejewski 和 Bednarski^[3] 生长的 Zn、Al、Cu 单晶的直径达 8.5 厘米, Mg 单晶的直径达 4.5 厘米。应用 Czochralski 法, Runyan^[4] 生长了直径 15 厘米的 Ge、Si 单晶。就控制单晶的完整性、晶体中杂质质量及生长速度来说, 后一方法是比较有利的。但若我们希望生长一定形状例如一定尺寸拉力试样的单晶, 则只能应用 Bridgman 法。下面将要指出, 在生长管状、片状单晶上, 应用 Czochralski 法已经有了成功的例子。

1952 年 Pfann 首先在提纯材料中引进的区域熔化技术, 也可用来生长单晶。籽晶放在一个盛有多晶锭料的舟的一端, 借感应加热(对低熔点金属也可用电阻丝加热)造成一个熔区, 并缓慢移动, 如是数次后可得整锭单晶。

对于难熔及化学性活泼的金属, 不能用上述三种方法生长单晶。Keck 和 Golay^[5], Emeis^[6] 及 Theulrer^[7] 设计的悬浮区域熔化补充了这一不足。熔区是垂直移动的, 在熔区处的熔体, 靠其界面张力而得以维持。用感应加热浮区熔化生长硅单晶, 直径大至 25 毫米, 证明是获得高质量单晶的重要手段。浮区熔化也可以用电子束加热。用此方法, Davis, Calverly 和 Lever^[8], Allen, Maykuth 和 Jaffee^[9] 生长了供研究用的 W、Mo、Nb、Fe、Ti、Ta 及 Be 单晶。

Dash 首先提出的台座法生长硅单晶, 也是针对解决坩埚沾污的, 它结合了浮区熔化及 Czochralski 法的特点。

所有靠熔体界面张力而维持熔区的浮区技术(包括台座法), 虽然在理论上多晶棒的直径没有限制, 但表面张力所能支持的熔区高度却有一个极限。具有高蒸汽压力的材料, 不能用电子束来加热。

在难熔及化学性活泼的单晶生长中, 最近又发展了弧象炉^[10,11] 和水冷坩埚^[12] 技术。前一方法可以应用于蒸汽压较高的单晶(补充了电子束加热的不足), 而且很少沾污。用此方法已生长了难熔金属及无氧的硅单晶。后一方法的坩埚是一只由水冷的金属管(银或铜)编成的, 借感应加热而使坩埚内的熔体良好熔化。实验证明, 用此方法可以生长出无氧及无位错的硅单晶, 且未受银的沾污。据报导, 这一方法还用于稀土金属、Mo 及 B 的熔化。

有时, 人们要在高压下生长单晶。例如, 人造金刚石必须在 100,000 大气压、2,000°C 下生长(晶体大小 1mm); 为了阻止 CdS 熔体中组元挥发, 炉内的惰性气体需维持在 100 大气压。但也有一些晶体, 例如 Bepe-шарин 等^[13] 在 10,000 大气压下生长 Al、Zn 单晶, 其目的是专为比较高压和常压下生长的单晶性质。他们设计的石墨发热体又作坩埚之用, 随着加热功率降低, 固、液平衡温度从上往下移动, 速度 0.5—1 毫米/分。生长一颗直径 4 毫米、长 50 毫米的单晶, 常压和高压下的时间分别为 100—150 分钟及 280—480 分钟。生长 Al、Zn 等单晶所需的温度是容易解决的, 但高至上千甚至上万气压的高压技术(例如容器设计, 容器材料性能及测量仪表等)却是很困难的, 在此不拟叙述, 可参考有关专著。

从溶液中生长单晶, 可以比纯材料的熔点低很多的温度下进行。例如从 Sn 溶液中生长 Si 晶体, 可在 900°C 以下进行, Pt 溶液中生长 B 晶体, 可在 1,400°C 下获得。这种方法对蒸汽压或分解压很高的材料更有实际意义。例如可在 5 大气压磷蒸气的钨溶液中生长 InP 单晶, 而纯 InP 在熔点时的磷蒸

气压达 60 大气压。又例如 SiC, 可以从含碳的硅溶液中获得单晶。另外, 有些材料低温时有相变, 所以虽然可以从熔体中生长单晶, 但在冷却过程中转变成了多晶。例如 Sn, 若在 -20°C 的 Hg 溶液中生长, 可以获得 2 厘米大的灰锡单晶。

溶剂移动法 (Travelling solvent method, 以下简称 TSM 法) 是溶液中生长晶体的一个较新的方法, 最近已用此法获得纯度较高、完整性良好的 SiC、GaP、GaAs 等单晶体。该法系在二片材料中夹一薄层溶剂, 其中一片材料为籽晶, 另一片为原料。当溶剂加热熔化后, 在熔区两端维持一个温度梯度, 使得籽晶端温度略低于原料端。如此便可以使原料溶入溶剂, 扩散经过熔区, 在籽晶端析出而长成单晶, 同时熔区便自动向原料端移动, 直至原料用完为止。Tiller^[14] 为了探明 TSM 法中的机理曾从理论上进行了许多推导。该法的关键在于选择合适的溶剂, 它必须: (1) 和籽晶及原料有良好的湿润作用, (2) 体系的液相线随温度的增加而上升, (3) 溶液的液相线温度低于原料的熔点而且有较小的蒸气压, (4) 溶剂在原料中的溶解度很低。最后一点是获得纯半导体和金属单晶的关键问题; 用 Ga 为溶剂生长 GaP 和 GaAs 单晶, 纯 Cr 为溶剂生长 SiC 单晶, 和纯 Al 为溶剂生长大面积 Si 的 $p-n$ 结等均已证明单晶体的纯度是高的。若原料—溶剂—籽晶三层材料依次由上向下排列, 类似于浮区熔化便可以不用器皿, 则更有利于获得纯度较高的单晶。

从溶液中生长晶体的主要缺点是溶剂的沾污和生长速度较慢。前者如上所述可以选择合适的溶剂而得到解决。后一缺点主要由于溶质向结晶界面迁移的缓慢所引起, 通常

线生长速度为每小时 10^{-2} 厘米数量级, 而从纯熔体中生长时则达每小时几厘米的数量级。

二 单晶中缺陷和晶体外形的控制

(一) 低位错及无位错单晶的生长

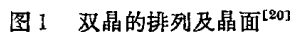
晶体中位错的存在是晶体范性形变的原因, 从而影响材料强度。此外, 位错还对晶体生长, 杂质原子扩散, 半导体中载流子寿命等极有影响。

在半导体 Si 及 Ge 方面, 进行了相当多的减低位错及无位错单晶的工作。从熔体中用 Czochralski 法已能生长无位错的硅^[15] 及锗单晶^[16]。一系列生长条件对锗单晶位错密度的影响已经研究^[17]。虽然从熔体中生长单晶时, 位错产生的主要原因尚有争论, 但已有了肯定的将位错密度降低的措施。选用位错密度较低的籽晶, 并注意籽晶的准备工作; 拉晶时, 先拉一段直径 1—2 毫米、长 20 毫米的细颈单晶; 注意熔体温度的波动, 特别在细颈拉毕开始放粗过程中应尽量减小; 整个拉晶过程应使液固界面平坦, 熔体表面干净及平静。

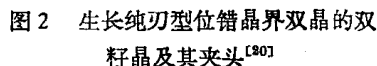
在金属方面, 铝单晶研究得较多。Aust 和 Chalmers 使液固界面和生长方向倾斜及用足够慢的生长速度 (0.5 毫米/分), 在水平舟中生长出无系属结构的铝单晶^[18]。Howe 和 Elbaum^[19] 用 Czochralski 法研究了无位错铝单晶的生长。原料为 99.995% Al, 经 12 次区熔提纯。晶体生长方向 $\langle 111 \rangle$, 直径 0.5 毫米, 长 25 毫米。用 X 射线衍射方法测定位错的结果指出, 随着直径变粗及拉速增加, 位错密度升高。在直径 0.15 毫米及晶体尾部尖端处未发现位错。

注意到无位错锗、硅单晶生长时减小直

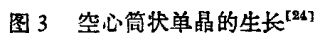
图 1 表示双晶的排列。 $\angle i$ 是倾斜角度， $\angle r$ 是转动角度， $\angle t$ 是扭转角度。当 $\angle t$ 及 $\angle r = 0$ ，则为纯刃型位错晶界的双晶，当 $\angle i$ 及 $\angle r = 0$ ，则成纯螺型位错晶界的双晶。



了鍺^[20], InSb^[21], 硅^[22] 及鎳^[23] 的双晶。关于純螺型位錯晶界的双晶, 文献中还未見报导过。



用作研究气体扩散样品的空心筒状单晶，可以按照 Frank 和 Thomas^[24] 报告的方法生长。在一块大单晶上，用空心钻石钻孔器打出不同的二个孔径(参见图 3)，然后



們的報告，新單晶不僅如通常那樣往下生長，而且極迅速地往內生長，幾乎在籽晶一開始生長時就把中心長滿。

534

在从孔洞里冒出来的熔体中生长。虽然我们沒有見到这一工作的实验結果，但据他們拉制片状晶体的实验結果(下述)，我們认为有可能生长空心筒状晶体。

用作紅外透鏡的圆盘状鍺、硅单晶已由 O'Connor^[26] 从熔体中用变通的 Czochralski 法生长(參见图 4)。夹在籽晶夹头上的圆盘状籽晶除以 1—10 轉/分轉速旋轉外，并以 1.2 厘米/小时速度上升。用图 4 的装置已生长了厚 10 毫米、直径 85 毫米的圆盘状鍺、硅单晶。

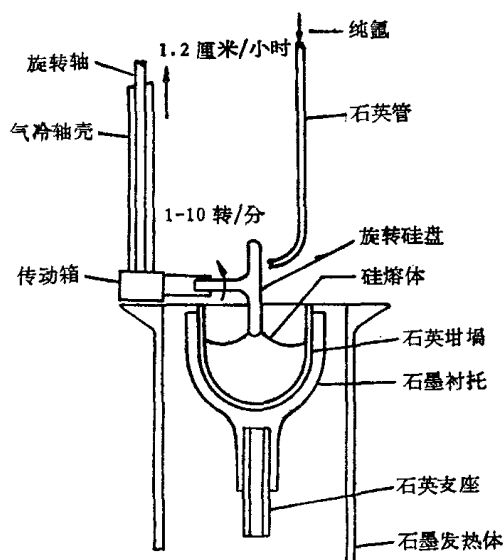


图4 圆盘状单晶的生长装置^[26]

(四)片状单晶的生长

这里所述的片状晶体和带式树状晶片虽然在外形上有所相同，但生长机构是完全不同的。为便于叙述，将它们分开，后者在下一小节中介绍。

远在二十多年前，Степанов 等^[25]企图直接从熔体中拉制片状金属来代替金属片的一般生产工艺(鑄錠、軋片)。他們把悬浮坩埚的孔洞設計成狭长的带形(參见图 5)，拉得了片状多晶体，材料为鋁、鋁合金及鋅，有

时可拉得片状鋅单晶。

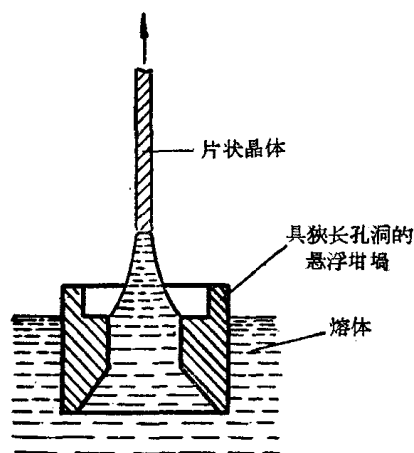


图5 从狭长孔洞的悬浮坩埚中生长片状晶体^[25]

近来，在半导体領域內，为了提高鍺、硅单晶的利用率，对生长不經加工(切割、研磨)而直接用于制造器件的片状单晶引起了极大的兴趣。Gaulé 和 Pastore^[27b]，Brissot 和 Raynaud^[28]，日本专利^[29]都用相似于 Степанов 等的方法生长了片状鍺单晶。生长晶片所用的拉速和一般 Czochralski 相同。所得晶片，以文献^[28]为例，厚为 1.5 毫米，寬为 30—40 毫米，和一般 Czochralski 单晶錠有相同的质量。

文献中报导的“液压成片”的方法是很有兴趣的。Bösenberg^[30] 用氫气将鍺熔体压入片状的石墨模具中，下端放籽晶，經定向結晶后生长得了片状单晶。晶片长 12 厘米，寬 2 厘米，厚 0.02—0.06 厘米。Vávra^[31] 利用毛细現象，靠一个吸力将熔体吸入二片平板玻璃的狭縫(0.2 毫米)中，当温度条件合适时，冷至室温、分开玻璃板，得到了表面光洁的大晶粒(几个平方厘米)的 AgCl、AgBr 晶片。Berry 等^[2b] 靠二块平板玻璃将其中的 AgBr 熔体压成薄片，片的厚度靠玻璃板間填充的东西(例如鉑絲)来控制，为 5—50 微米。在合适的垂直于晶片方向的温度梯度

下，可以生长出較大的无气泡的单晶。

(五) 带式树状晶片的生长

带式树状晶片最早是 Billig^[32] 在过冷的鍺熔体中发现并加以研究的。以后，每年都有相当数量的論文发表，并就此举行了专门的学术會議^[27a]。除鍺外，已生长了硅，InSb 等^[1b] 晶片。根据 Wagner 和 Brown^[33] 的研究，生长出鉍和銻的带式树状晶片也是可能的。

研究带式树状晶片生长的重要性，在半导体材料应用方面已如上小节中所述。此外，还可能是研究晶体生长机理的一种方法，例如孪晶对熔体中生长晶体的影响等。

以鍺为例，带式树状晶片的生长方法大致为：用 $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 的籽晶伸入熔体及潤湿后，突然使熔体过冷 5—45°C，然后用极快的拉速 3—15 厘米/分拉晶（比較詳細地介紹生长方法，可参考 Lindberg 和 Faust^[1b] 的評論）。晶片厚度一般小于 0.3 毫米，寬度 ~4 毫米，并具有可弯曲的性能（对于鍺，可弯曲的圓的直径 $D = h/1.5 \times 10^{-3}$ ， h 是晶片厚度， 1.5×10^{-3} 是其表面形变^[34]）。

晶片生长的特点在于，二个側面 (111) 上的生长速度 $\rightarrow 0$ ，而 $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向达厘米/分数量級。关于晶片結構和生长机理，限于篇幅，在此不拟叙述，有兴趣的讀者可参看有关的論文^[1b, 27a]。关于生长技术，近年来往連續性方向有了进展。例如英国专利^[35]报导，晶片靠一組滚輪牵引，拉出后繞在轉輪上（在文献^[1b]中，也有这种裝置的示意图，见图 6）。这样，要拉多长的晶片就可以拉多长。連續系統中还包括合金的掺杂和扩散。一个典型的情况是，熔体掺砷，过冷 8°C，拉速 17.5 厘米/分，晶片为 N 型。一股含鉛蒸气的气流，对着晶片吹，涂上了一层鉛，經過 400°C 退火，就形成了 P—N

結。

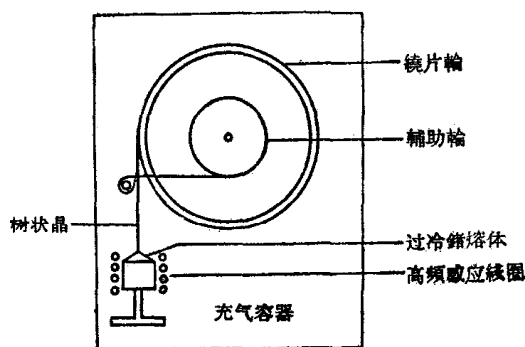


图 6 连续生长晶片的示意裝置^[1b]

虽然已对带式树状晶片进行了大量的研究，但这种晶片，由于其中至少有二个孪晶面，垂直和平行于孪晶面的材料性質不同，加上杂质偏析、位錯分布不均等問題，距离工业应用还有一定的困难。但是，最近 Dermatis, Faust^[36] 关于硅片和 O'Hara^[37] 关于鍺片的研究表明，利用二片相距一定距离（通常小于 10 毫米）的带式树状晶片伸入熔体（见图 7），当熔体过冷后两旁的晶片以一

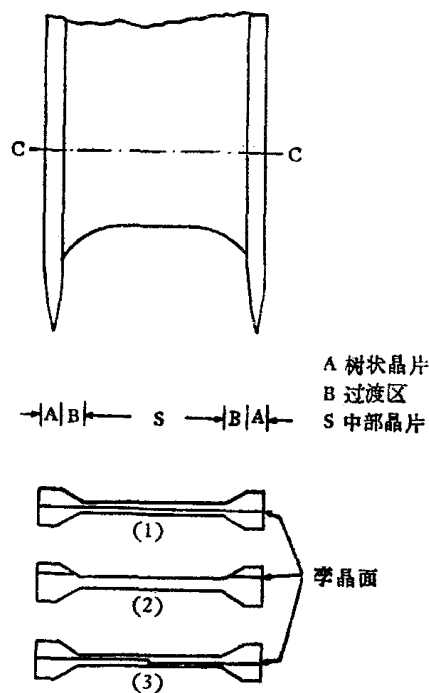


图 7 晶片及其剖面^[36]

在(2)时，中部晶片无孪晶

般树状晶片方法生长，而中间部分则靠表面张力引上后凝固。靠过冷度和拉速控制两旁晶片的厚度，以此控制中间晶片的厚度。据称在一定条件下（文中未述），中间晶片是没有孪晶和几乎没有位错的单晶。用此方法曾生长了长 100 厘米、宽 1.2 厘米、厚 $< 8 \times 10^{-3}$ 厘米的硅片。由于晶片表面光洁，便不经任何加工（研磨、抛光）而直接用于制造二极管、三极管及太阳能电池（均见 [36]）。测试表明，它和用一般 Czochralski 法生长的单晶做的器件参数相同。O'Hara 生长的锃片的尺寸（中间部分）为宽 1 厘米、厚 10^{-2} — 10^{-3} 厘米、长达几米，用此材料所作的器件参数良好。

（六）溶质元素均匀分布，合金及严格组分中间化合物单晶的生长

从熔体中生长合金单晶，其中的组分可能是变化的。图 8 表示含微量元素 B 的 AB

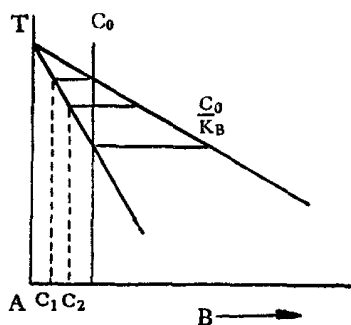


图 8 含微量 B 的 AB 系相图

系相图。设熔体组成为 C_0 ，先结晶的组成为 C_1 ，随着结晶进行，熔体中不断富集 B，晶体中组成沿着固相线不断变化，不能得到严格组分的单晶。对于严格组分的中间化合物 AB 不落在最高熔点组分的相图（图 9），也有这一情况。定义元素 B 的分配系数 $K_B = C_B^s / C_B^l$ ， C_B^s 及 C_B^l 分别表示晶体及熔体中 B 的浓度。用 Bridgman 或 Czochralski 法

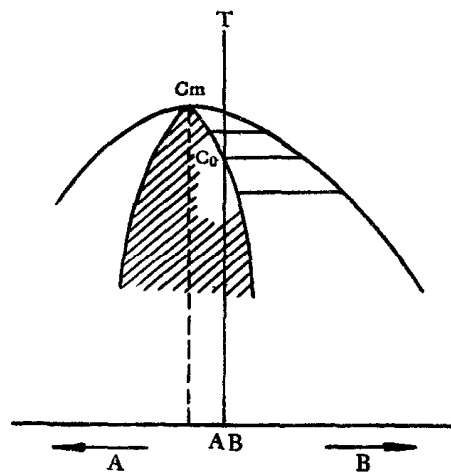


图 9 严格组分化合物 AB 不落在最高熔点组成的相图

生长晶体，当结晶的分数为 x （= 已生长的晶体量/原始熔体总量）时，晶体中 B 的浓度符合正常凝固：

$$C_B = K_B C_0 (1 - x)^{K_B - 1}.$$

此式表示， $K_B = 1$ ， $C_B \equiv C_0$ ，当 K_B 越偏离 1，晶体中组分变化 B 的梯度越大。

为了克服上述缺点，提出了不少方法：大量熔体中生长一定量的晶体，例如 1,200 克熔体中生长 300 克晶体^[38]；更进一步的改进是采用二只并联坩埚，一只拉晶，另一只熔入纯晶体以冲淡前一坩埚中 B，使浓度恒定^[39]；还有双层坩埚法^[40]及悬浮坩埚法^[38, 41, 42]。在此不拟详加介绍及比较，仅对 Goorissen 的悬浮坩埚法作一说明。参见图 10。依靠熔体的浮力及表面张力和坩埚重及悬重平衡，使坩埚得以悬浮。晶体生长后，大坩埚内的料借小孔流入小坩埚而使小坩埚内的熔体量不变。设小坩埚内 B 的最初浓度为 C_i ，大坩埚内 B 的最初浓度（一直到最后还是）为 C_0 ， m 及 m_i 各表示已生长的晶体重量及小坩埚内熔体重量，我们求得对应于 m 时晶体内 B 的浓度

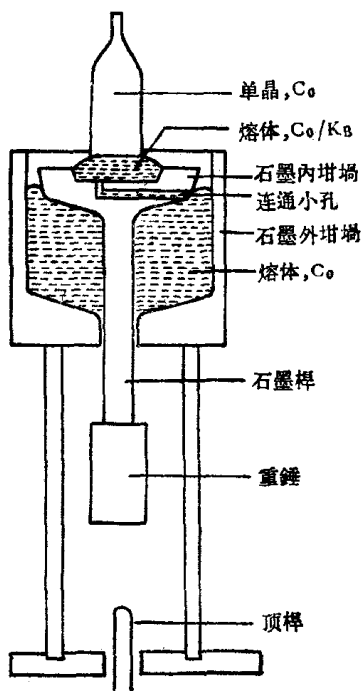


图 10 用悬浮坩埚生长均质锑单晶^[42]

$$C_B = C_0 - (C_0 - K_B C_i) \exp(-K_B m / m_i)。$$

当 $C_i = C_0 / K_B$, $C_B = C_0$ 。这一结果在图 8、图 9 上也可定性地看出。

悬浮坩埚在生长半导体单晶中，获得了显著的效果。例如掺锑的锑单晶 ($K_B = 0.003$)，整个锭长内 C_B 只有 $\pm 15\%$ ^[42] 的起伏(一般方法也有)，而一般方法锭首至锭尾的浓度要差 1000% 以上。用悬浮坩埚拉得的 Bi_2Te_3 单晶，90% 锭长的热电势值为 150 ± 3 毫伏/°C^[41]。

对于 AB 固溶体系，若 C_0 及 C_i 的液相线温度差过大，用悬浮坩埚恐有困难，有待以后改进。应用上述 Петров^[39] 的方法，Белокурова 等^[43] 生长了硅分布均匀的 $\text{N}_{\text{Si}} = 0.02$ 的 Ge-Si 合金单晶。

三 结 语

从熔体中生长金属、半导体单晶具有许多优点：(1)生长速度快，(2)晶体大，(3)

缺陷少，(4)形状容易控制等。所以其生长技术进展得甚为迅速。

但是，对于某一种材料，采用上述四种方法中那一种方法生长单晶体，这要看材料的性质(熔点、蒸气压、化学活泼性等)及对单晶的要求(缺陷和外形)而定。如何获得高纯度和高完整性的单晶一直是单晶生长工作者努力的方向，因为这个问题是否得到良好的解决，直接影响材料的实际应用和研究价值。在锑和硅方面，原料的高度提纯，高温熔体沾污的减少，单晶生长技术的不断革新等已使锑和硅的单晶生长得以工业化，可以预计它将对其他材料的单晶生长提供一定的经验。

应该指出，单晶生长是技术性很强的工作，它要求精密的温度控制，严格的化学成分，完善的机械装置和熟练的操作技术。随着新技术的不断出现，自动化及程序控制的采用，单晶生长的技术也将不断进步，而工作中繁重的劳动将逐步得到改善，劳动生产率将不断得以提高。

- [1] (a) Willadson R. K., Goering H. L. (Editor), *Compound Semiconductors*, 1, Preparation of III-V Compounds, Reinhold, 1962.
(b) Lindberg O., Faust J. W. Jr., 同 (a), p. 294.
- [2] (a) Gilman J. J. (Editor), *The Art & Science of Growing Crystals*, Wiley, 276—397, 1963.
(b) Berry C., et al., 同 (a), p. 214.
- [3] Modrzejewski A., Bednarski S., Polish Acad. Science Inst. Nuclear Research, Report No. 244/I—13, 1961.
- [4] Runyan W. R., *Rev. Scient. Instrum.*, **30**, 535 (1959).
- [5] Keck P. H., Golay M. J. E., *Phys. Rev.*, **89**, 1297 (1953).
- [6] Emeis R., *Z. Naturforsch.*, **9a**, 67 (1954).
- [7] Theulrer H. C., *Trans. AIME*, **206**, 1316 (1956).
- [8] Davis M., Calverly A., Lever R. F., *J. Appl. Phys.*, **27**, 195 (1956).

- [9] Allen B. C., Maykuth D. J., Jaffee R. I., *J. Inst. Metals*, **90**, 120 (1961).
- [10] Delarue R. E., Holden F. A., *Rev. Sci. Instrum.*, **31**, 35 (1960).
- [11] Poplawsky R. P., Thomas J. J. F., *Rev. Sci. Instrum.*, **31**, 1303 (1960).
- [12] Sterling H. F., Warren R. W., *Nature*, **192**, 745L (1961).
- [13] Верещагин Л. Ф., Рябинин Ю. Н., Преображенский А. Я., Степанов В. А., *Док. АН СССР*, **135**, 45 (1960).
- [14] Tiller W. A., *J. Appl. Phys.*, **34**, 2757 (1963).
- [15] Dash W. C., Growth & Perfection of Crystals, Edited by Doremus R. H., Robert B. W., Turnbull D., Wiley, 361, 1958.
- [16] Okkerse B., Philips Tech. Review, **21**, 340 (1959/1960).
- [17] Rosi F. D., *RCA Review*, **19**, 349 (1958).
- [18] Aust K. T., Chalmers B., *Canad. J. Phys.*, **86**, 977 (1958).
- [19] Howe S., Elbaum C., *Phil. Magz.*, **6**, 1227 (1961); *J. Appl. Phys.*, **32**, 742 (1961).
- [20] Mataré H. F., WeGener H. A. R., *Zeits. Phys.*, **148**, 631 (1957).
- [21] Weinreich O., Mataré H. F., Reed B., Solid State Phys., **1**, Semiconductors, Part 1, Edited by Desirant M., Michiels J. E., 97, 1960.
- [22] Gereth R., *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1068 (1962).
- [23] Bishop G. H., et al., *Trans. AIME*, **224**, 1299 (1962).
- [24] Frank R. C., Thomas J. J. E., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1689 (1960).
- [25] Степанов А. В. и т. д., *Ж. тех. физ.*, **29**, 381; 394 (1959).
- [26] O'Connor J. R., McLaglin W. A., *J. Appl. Phys.*, **29**, 222 (1958).
- [27] (a) Grubel R. D. (Editor), *Metallurgy of Elemental & Compound Semiconductors*, Intersciences Publ. Inc., New York, **12**, 79—199 (1960).
(b) Gaulé G. K., Pastore J. R., 同 (a), p. 201.
- [28] Brissot J. J., Raynaud H., *Electrochem. Technol.*, **1**, 304 (1963).
- [29] 日本专利, 昭 38—5323 (1963).
- [30] Bösenberg W., *Zeits. angew. Physik*, **9**, 347 (1957).
- [31] Vávra F., *Czech. J. Phys.*, **13**, 846 (1963).
- [32] Billig E., *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **229**, 346 (1955).
- [33] Wagner R. S., Brown H., *Trans. AIME*, **224**, 1185 (1962).
- [34] Bennett A. I., Longini R. L., *Phys. Rev.*, **116**, 53 (1959).
- [35] Brit. Patent, 913, 674—913, 678 (摘要见 *Chem. Abstr.*, **58**, 6275b).
- [36] Dermatis S. N., Faust J. W. Jr., *IEEE Trans. Communication and Electronics*, [65], 94 (1963).
- [37] O'Hara S., *J. Appl. Phys.*, **35**, 409; 686 (1964).
- [38] Leverton W. F., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1241 (1958).
- [39] Петров Д. А. и т. д., Вопросы металлургии и физики полупроводников, Изд. АН СССР, Москва, 50 (1957).
- [40] Воронов Б. К., и т. д., Вопросы металлургии и физики полупроводников, Изд. АН СССР, Москва, 51 (1961).
- [41] Айрапетянц С. В., Шмелев Г. И., *Физ. твердого тела*, **2**, 747 (1960).
- [42] Goorissen J., *Philips Tech. Rev.*, **21**, 185 (1959/1960).
- [43] Белокурова И. Н., и т. д., *Изв. АН СССР, ОТН*, [1], 9 (1959).