

半导体材料研究的进展(一)

许 振 嘉

一百多年前,人们把一类电阻率介于金属和绝缘体之间的物质称作半导体。那时分类的依据并不严格,对这类物质的应用前景也很模糊。在三十年代,量子力学被应用到固体现象后,对半导体才有较严格的了解。四十年代末,用锗制作的晶体管试验成功,电子学学科开始发生了深刻的变革,半导体科学技术得到了广泛应用。近二十多年来,半导体科学技术有了巨大的发展,同时逐步形成了半导体材料研究这样一个综合的半导体研究领域。它包括物理、化学、冶金、电子学、数学等学科的知识。多年的实践证明,半导体材料研究是发展半导体器件的基础,二者不断相互促进、彼此推动。

经过长期生产斗争和科学实验的实践,目前已发现了很多具有半导体特性的物质,约可分为以下几类:

1. 元素半导体,如 Ge, Si, Se, B 等。

2. 二元化合物半导体:(1) III—V 族化合物,如 InSb, GaAs, GaP 等;(2) II—VI 族化合物,如 CdS, CdTe 等;(3) 其他的二元化合物半导体,如 IV—IV 族化合物(SiC), II—IV 族化合物,各种氧化物(Cu_2O , TiO_2 , PbO 等),磁性半导体等。

3. 固溶体,三元以上的化合物。

4. 无定形半导体和有机半导体。

几十年来,在以上领域中开展了大量研究工作。因此,半导体材料研究所包括的范围很广。本文只对这个领域近年发展的情况,作一重点、简要的综述。

一、元素半导体

天然元素半导体不多,证实有实用价值的更少。锗是五十年代初研究较多、已大量生产的元素半导体。为了适应高能粒子探测器的需要,Ge 的纯度进一步提高,已能得到杂质浓度低达 10^8 — 10^9 厘米⁻³,即 14N 的高纯 Ge。目前,元素半导体的研究主要是硅。硅的工艺在 1964 年后也开始成熟。但是随着器件应用的不断发展,例如提高器件集成度、成品率;提高器件工作频率、功率等,硅材料的科研课题还是大量的。

1. 硅材料的纯度,通过化学提纯,批量多晶硅的磷、硼、铝等杂质含量已降到 $\sim 10^{-11}$ 。再经物理提纯,材料的纯度基本上可以满足各种半导体器件的要求。据估计,有些工业发达的国家半年的多晶硅产量约可达 260 吨。

制备硅单晶的主要方法是提拉法和无坩埚区熔法。提拉法单晶目前已大量生产。有些曾一度研究较多的技术,如无位错单晶制备(收颈法, $\mathcal{Q}$ 等温面法等),已很成熟。当前研究的主要趋势是,发展满足大规模集成电路生产用的单晶硅。其中包括以下几个主要问题:

(1) 为了提高成品率,单晶采用的直径尽可能大。已普遍使用直径 50 毫米或 75 毫米的

提拉硅单晶,装炉料7公斤。开始使用直径100—120毫米的提拉硅单晶,并研究生产10—16公斤硅单晶的设备。同时,单晶的制备过程普遍采用等径技术(ADC),75毫米的直径,误差大约是 ± 0.5 毫米。据估计,目前集成电路硅单晶的使用情况,若按直径分类,大约是50毫米,25%;65毫米,30%;75毫米,30%;其他占15%。

(2) 径向电阻率波动,一般是在15%左右。争取能达到5%左右。

(3) 位错密度希望控制在小于 10^3 厘米 $^{-2}$,但又不是等于零。所以有些国家把位错密度 ~ 500 厘米 $^{-2}$ 的单晶统称为无位错单晶材料。从器件工艺生产实践中,发现有少量位错对于器件工艺反而有利,但不希望大于 10^3 厘米 $^{-2}$ 。

制备合乎要求的大直径硅单晶,在制备工艺方面必须有一些必要措施,用以解决例如热场的分布;固-液交界面的温度梯度;单晶的热应力消除等问题。这些因素不加考虑,单晶直径愈大质量愈差。

无坩埚区熔硅单晶较提拉法单晶纯。这两种方法制备的单晶所含的杂质如表1所示。因此,要求材料纯度较高的器件,如大功率整流器,耐高压、大电流可控硅和功率晶体管等,60%的材料是用无坩埚区熔单晶的。过去得到大直径无坩埚区熔单晶是比较困难的。但是,近年这方面工作进展很快。75毫米直径的无坩埚区熔单晶已开始生产,90—100毫米的无坩埚区熔单晶已经试验成功。低阻掺杂,n型可达0.01欧姆-厘米,p型可达0.005欧姆-厘米。因为无坩埚区熔单晶的纯度较高,特别是含氧量较提拉法的可以低几个数量级,因此,在发展超大规模集成电路(每片有 $\times 10^5$ 个元件)方面,这是很有希望的材料。特别是若能发展高真空($\sim 10^{-8}$ 托)的无坩埚区熔工艺,氧含量还可能进一步降低。这是硅单晶研究目前发展的一个重要趋势。但是,在当前的大规模集成电路应用中,80%的材料仍然是提拉法单晶。因为这种方法生长大直径单晶比较成熟,价钱也较便宜。

表1 提拉法和无坩埚区熔法硅单晶的一般杂质含量

类 别	O ₂ 原子 厘米 $^{-3}$	C 原子 厘米 $^{-3}$	B 原子 厘米 $^{-3}$	其他重金属原子 厘米 $^{-3}$
多 晶 硅	$8 \times 10^{16} - 3 \times 10^{17}$	$(2-5) \times 10^{16}$	—	—
提 拉 法 (在氩气氛)	$10^{17} - 2 \times 10^{18}$	$16^{16} - 10^{17}$	$10^{16} - 10^{15}$	$< 5 \times 10^{13}$
无坩埚区熔法	$10^{14} - 5 \times 10^{15}$ 一般情况: 氩气氛下: $(2-5) \times 10^{15}$ 真空下: $(1-3) \times 10^{15}$	$10^{15} - 2 \times 10^{16}$ 一般情况: 氩气氛下: $8 \times 10^{15} - 3.5 \times 10^{16}$ 真空下: $3 \times 10^{15} - 4 \times 10^{16}$	$\sim 10^{12}$	$< 5 \times 10^{13}$

无位错单晶中的微缺陷,杂质氧、碳是目前硅单晶存在的主要研究课题。硅单晶的微缺陷,如迴旋花纹,很多人认为它是由于空位与氧作用聚合而成,可以表式为:



有人证实空位团有两类,同时也初步提出了避免空位团的方法。杂质氧在热处理时被激活起施主作用,这样可使器件与电阻率有关的特性,如击穿电压,偏离设计值。集成电路用的衬底,在外延生长前,经氧化,隐埋扩散等热处理,氧在这过程中形成饱和状态,在表面产生丛聚偏

析,使外延层产生缺陷。此外,器件许多退化现象都是由于氧在晶体缺陷周围形成快扩散金属团所引起的。杂质碳是硅单晶所存在的另一个问题。因为一些快扩散金属,如 Fe, Cu, Ni, Mn, Au 等都可与碳形成析出物,这对器件是有害的。

2. 硅薄膜(单晶、多晶)的生长是当前硅材料研究的中心内容之一。薄膜生长的主要方法如表 2 所示。因为实际的器件制造过程都必须精确掺杂,因此虽然蒸发等技术也可以生长薄膜,但目前广泛应用的是外延技术,其中包括同质外延和异质外延两方面,同时都是在汽相中生长的。

表 2 硅 薄 膜 的 生 长 方 法

类别	方 法	反 应 过 程	备 注
直接	蒸 发 溅 射 升 华	在一定条件,把元素硅转变为薄膜硅	这类方法一般在高真空中进行,可以获得纯薄膜,但精确掺杂有困难
间接	氢 还 原	例: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{1150^\circ} \text{Si} + 4\text{HCl}$ 可进行类似反应的有: SiHCl_3 , SiCl_3 , SiCl_2 (多晶), SiBr_2 , SiI_4 , SiF_4 (多晶)等	
	热 分 解	例: $\text{SiH}_4 + \text{热} = \text{Si} + 2\text{H}_2$ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{热} = \text{Si} + 2\text{HCl}$ 可进行类似反应的有: SiHCl_3 (多晶), CH_3SiCl_3 (多晶), $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (多晶), $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (多晶)等	
	歧化反应	$2\text{SiI}_2 = \text{Si} + \text{SiI}_4$ (低温) $2\text{SiCl}_2 = \text{Si} + \text{SiCl}_4$ (高温) 可进行类似反应的有: SiBr_2 (多晶), SiF_2 (多晶)等	

同质外延普遍应用的方法是 SiCl_4 氢还原。这是因为纯 H_2 较易得到,而 SiCl_4 也较便宜。不掺杂的 SiCl_4 , 目前纯度可达 ~ 200 欧姆·厘米。 SiH_4 热分解法, 温度较低, 可减轻自掺杂, 能得到很陡的杂质分布, 在 1 微米的薄外延层也可获得电阻率均匀的薄膜。但 SiH_4 的活性很大, 在汽相中易分解, 因此外延过程是一团一团地生长起来, 容易产生缺陷, 不如 SiCl_4/H_2 法完整。不掺杂的 SiH_4 , 可达 30 欧姆·厘米, 主要是在装瓶过程中玷污的。此外, 目前正在大力研究 SiH_2Cl_2 。这种硅化物是气体, 易于调节; 外延温度低 ($\sim 1,100^\circ\text{C}$); 硅转换率高 ($\sim 30-50\%$); 表面反应速度快, 易于获得高速生长优质薄膜。但是 SiH_2Cl_2 的纯度问题还有待解决。

技术发展要求器件有更高的工作频率, 因此同质外延有向更薄外延层的发展趋势。十年前典型晶体管所用的外延层厚度 ~ 10 微米, 目前则只有 2—4 微米。同时为了满足狭基极的雪崩器件在毫米波波段运用, 要求生长亚微米的外延层, 载流子浓度纵向分布很平坦, 而在衬底与外延层界面处, 载流子浓度则陡升。这些要求推动新外延工艺的发展。这方面研究主要集中在如何降低外延温度, 以便减少在生长过程中扩散杂质的玷污, 从而获得很陡的杂质分布。如 SiH_4/He 热分解温度可降到 $\sim 900^\circ\text{C}$, 在 (111) 衬底上生长速率达 0.5—3 微米/分。另一方面, 由于分立或集成功率元件的需要, 目前也发展 ~ 200 微米的高阻厚外延。这也对外延工艺提出一些新要求。

集成度的不断提高, p-n 结和 SiO_2 隔离已不能完全满足要求;同时互补 MOS 器件的出现,使近年来硅异质外延技术受到很大重视。硅异质外延开始是在蓝宝石上进行。但硅是立方晶系, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是三方晶系的斜方六面体,两者晶格失配很严重,同时热膨胀系数相差也大,所以外延层的完整性较差。此外, Si 与 Al_2O_3 作用,产生低价氧化物 Al_2O ,这种活泼的化合物引起硅的严重 Al 自掺(自掺水平 $\sim (3 \times 10^{15} - 2 \times 10^{16}) \text{厘米}^{-3}$)。玷污不仅破坏了电阻率的控制,而且在热氧化过程中产生一些沉积物,如 Al-O, Al-SiO 等,大大降低了载流子迁移率。所得的异质外延硅,其主要物理参数如表 3 所示。

为了克服上述缺点,目前研究用 MgO 与 Al_2O 的固溶体——尖晶石代替蓝宝石。尖晶石是立方晶系,调整成份可使晶格与硅相互匹配。如 $\text{MgO} \cdot 3.3 \text{Al}_2\text{O}_3$, 失配 1.9%; $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 失配 $< 1\%$ 。这两种材料的热膨胀系数也较接近,而实验证明, Al 自掺可降低一个数量级。但在尖晶石上外延硅只能用 SiH_4 。 SiCl_4 对衬底有腐蚀作用。为了解决 SiH_4 热分解生长薄膜的完整性较差的缺点,采取先用 SiH_4 热分解一层很薄的 Si,再用 SiCl_4 继续外延所需厚度;也有采用双速外延法,先用 2 微米/分使 SiH_4 热分解一层 1 微米的外延层,再用 0.3 微米/分继续外延所需厚度。这样曾得到 1—5 微米厚的外延层,空穴迁移率 $\sim 400 (\text{厘米})^2 \cdot (\text{伏} \cdot \text{秒})^{-1}$,在 $1,100 - 1,200^\circ\text{C}$ 下干氧热处理后,载流子浓度和迁移率变化都很少。

3. 随着硅外延工作的开展,一些深入研究也正在发展。例如研究生长速率与温度的关系,由此可求出单晶与多晶两个不同区域的特征能量;研究反应管形状对外延片均匀性的影响,在最佳流速情况下, $20 \times 4 \text{厘米}^2$ 衬托器上,可以做到均匀性旁向变化 $\pm 0.5\%$,纵向变化 $\pm 3.5\%$ 。各种设想的模型也相继提出。较广泛采用的是滞层模型。利用这模型可计算衬托器大小和气流速度对沉积均匀性的影响等。但各种模型都是理论近似,待修正的地方还很多。

因为介质隔离和 MOS 器件的硅栅等都需多晶硅,所以多晶硅的生长工艺研究正在日益受到重视。目前已得到实际所需的优质多晶硅,但对整个系统的研究还很不够。最近在掺硼(B_2H_6)过程发现可降低生长多晶硅的温度(如降低到 350°C),同时还改善了多晶硅层的均匀性和厚度的重复性。初步认为这是一种触媒作用所引起的。

4. 其他的元素半导体应提及的是硼。单体硼有两种变体,半导体硼是 β 菱形硼。单晶制备首先要得到硼蕊。目前已用提拉法得到大单晶,也进行了一些基本物理参数(禁带宽,电导率,热导率,杂质能级)的测试。但由于材料制备还存在不少困难,离实际应用阶段还是很远的。

二、二元化合物半导体

五十年代初,化合物半导体研究已很活跃。目前,这方面研究主要集中在 III-V 族化合物和 II-VI 族化合物。

1. 根据结晶化学的规律,五十年代初,证实 III-V 族化合物有许多突出的半导体特性。因此引起大家对这类化合物的很大注意。InSb 的禁带宽很狭($\sim 0.16 \text{eV}$),电子迁移率很大($\sim 8 \times 10^4 \text{厘米}^2 \cdot \text{伏} \cdot \text{秒}^{-1}$),制备工艺也较易,因此是首先研究较多的化合物。经过一段时间工作后,得到了高纯的 InSb 单晶,材料的物理现象也基本上搞清楚。目前这方面的资料不多,InSb 材料已被广泛应用在红外探测器、磁阻元件、霍尔元件等领域中。

另一个至今仍在进行大量工作的 III-V 族化合物是 GaAs。它的禁带宽($\sim 1.4 \text{eV}$)比硅大,电子迁移率($\sim 8 \times 10^3 \text{厘米}^2 \cdot \text{伏} \cdot \text{秒}^{-1}$)比锗高。曾一度使人希望它能替代锗、硅,成为更优越的半导体材料。但实践证明,要解决 GaAs 的材料质量问题是相当复杂的。达到硅材料这种质

表 3 蓝宝石、尖晶石上外延硅的一些参数

物理特性	硅	蓝宝石 (α - Al_2O_3)	尖晶石 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}$)	半导体特性		体单晶硅	尖晶石上外延硅		蓝宝石上外延硅 (100)		
							0.5 (微米)	1.0 (微米)	0.5 (微米)	2.0 (微米)	6.0 (微米)
晶体结构	立方晶系 (金刚石)	三方晶系	立方晶系	迁移率 $\left(\frac{\text{厘米}^2}{\text{伏} \cdot \text{秒}}\right)$	n 型	1200	(111) ~200 (100) ~140	(111) ~500 (100) ~300	~400	~700	—
							(111) ~50 (100) ~30				
晶格常数($\text{\AA}$)	$a = 5.43$	$a = 4.75$ $c = 12.97$ $\frac{c}{a} = 2.73$	$a = 8.11$	p 型	400	400			70	~200	~330
熔点($^{\circ}\text{C}$)	1430	2040	2130 (分解)								
平均线性热膨胀系数(度) $^{-1}$	4.5×10^{-6} (400—600 $^{\circ}\text{C}$)	9.5×10^{-6} (200—2000 $^{\circ}\text{C}$)	8.8×10^{-6} (20—1200 $^{\circ}\text{C}$)	少数载流子寿命 (毫秒)	$\sim 10^3$		—	—	< 0.1	~1	~(1—10)
晶面关系	$\frac{(100) \text{ 或 } (111) \text{ Si}}{(11\bar{0}2) \text{ 或 } (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3}$										

量水平目前仍有许多困难,更不用说代替硅、锗了。但经二十多年的工作,通过了解 GaAs 的基本特性,已利用它开拓了一些新的应用领域,如激光器,负微分迁移率器件等。

在五十年代,用制备锗、硅的类似方法已获得 GaAs 单晶。这些方法包括改进的提拉法,无坩埚区熔法。六十年代初,提出用 B_2O_3 液封提拉单晶,简化了工艺,但对材料的质量无根本改善。七十年代初,提出了改进的三温区水平区熔法,在原则上这是可以抑制硅玷污,但实践证明,重复性很差。近年,体单晶的提高工作进展很慢。一般说,这类材料的纯度较低, Si, O_2 , C 等杂质含量都在 10^{15} 厘米⁻³ 以上,各种缺陷密度也在 10^{17} 厘米⁻³ 以上。杂质与缺陷相互作用,化学配比的偏离等,使问题更复杂,不容易掌握其中的规律性。目前这方面材料的应用,主要是作发光二极管外延片的衬底,也有部份用作半导体激光器。有些工业发达的国家,一年的产量大约 10 吨左右。

六十年代初开始的 GaAs 外延(汽相、液相)工作,对比体单晶研究来说,在材料纯度方面取得一些进展。这主要是低温载流子迁移率明显地提高了。

汽相外延的方法很多,主要有三类:化学汽相输运(如 $AsCl_3/Ga/H_2$),热分解(如 $Ga(CH_3)_3/AsH_3$)和蒸发。目前比较普遍使用的是 $AsCl_3/Ga/H_2$ 系统。这方面工作存在的问题还是比较多的。例如 H_2 与 SiO_2 反应引入 $\sim 10^{16}$ 厘米⁻³ 的 Si 玷污,其他杂质如 O_2 , C 等也达 $\sim 10^{16}$ 厘米⁻³; $(CH_3)_3Ga$, $(C_2H_5)_3Ga$ 等的纯度问题;生长过程中的化学配比控制问题等。正是因为杂质与缺陷等没有控制好,所以外延层的不均匀性问题,特别是 100 微米以上的厚外延层,是比较突出,同时衬底与外延层间的高阻夹层也有待解决。目前一些深入的工作正在进行,如反应过程的热力学平衡;气流状态分析;反应动力过程研究等。大量工作尚待完成。

液相外延目前主要是降温法和稳态温度梯度法。一般说,前者用于薄外延生长,后者用于厚外延生长。液相外延是在过饱和溶液中缓慢进行的。它的主光致荧光峰比体单晶,汽相外延的都要强。因此一般认为这种材料的晶格完整性较好,特别是稳态温度梯度法。目前,发光器件都倾向用液相外延材料。但这种方法同样有控制 Si, O_2 , C 等杂质玷污、表面形态控制不容易、衬底与外延层间有高阻夹层、批量生产的产量低等这些问题要解决。目前深入的分析工作正在进行,例如液相外延过程的计算机模拟分析已经开始。

表 4 列出目前已发表的最高 GaAs 材料的水平。这些数据只能代表一种趋势,而不能代表 GaAs 材料的实质。因为要重复得到表中所列材料的水平是不容易的。

材料的质量问题没有得到很好解决,因此对 GaAs 的研究虽然已有二十多年了,但 GaAs 器件的发展很缓慢。目前 GaAs 的主要应用是发光和激光器件。其他如各种固体微波源,场效应晶体管,光电池,光电调制片,负电子亲和力光电阴极,光集成的光波导定向耦合器、调制器等都仍处在研究阶段。

2. GaP 的工作近年发展很快。原因是可以利用它作固体显示元件。这方面应用见表 5 所示。

GaP 是间接带半导体,发光效率应当是较低的。但通过杂质束缚的激子发光,可得较高效率的发光途径,例如通过等电子杂质 N_2 (或成对 N_2) 或 Zn, O 所束缚的激子复合而发光,可以有较高的发光效率。如表 5 所示,对 GaP 发光器件,近年有不少研究。

GaP 材料制备的困难主要是在熔点下具有很高的离解压(~ 36 个大气压)。因此,需要发展在高压下生长晶体的技术。目前已解决了用 B_2O_3 液封,在高压(~ 100 个大气压)、高温($\sim 1,500^\circ C$)下,从化学配比或非化学配比成份生长单晶的技术,而且可以小批量生产。大的

表4 砷化镓材料的水平

年 份	晶体生长方法	n (厘米) ⁻³	μ (厘米 ²) (伏·秒)		备 注
			300°K	77°K	
1960 年	无坩埚区熔法	$\sim 10^{17}$		9000(90°K)	
1962 年	水平区熔法	3×10^{15}	8650	30020	
1966 年	提拉单晶 (AlN 坩埚)	$(5 \pm 1) \times 10^{15}$	8500	$27 \times 10^3(84^\circ\text{K})$	
1969 年	水平区熔单晶 (掺 Si)	$10^2 - 10^{12}$	$9 \times 10^3 - 10^4$		
1971 年	水平区熔单晶(三温区, 充 O ₂)	5×10^{14}	9000	5×10^4	$\frac{d\rho}{dT} > 0$
1965 年	汽相外延	5×10^{15}		4×10^4	$\frac{d\rho}{dT} > 0$
1970 年	汽相外延	6.9×10^{13}		21×10^4	$\frac{d\rho}{dT} > 0$ 150 微米厚
1967 年	液相外延	7×10^{14}		95×10^3	
1969 年	液相外延	7.6×10^{12} 1.13×10^{13}	8.0×10^3 8.2×10^3	17.5×10^4 15.6×10^4	$\frac{d\rho}{dT} > 0$
1971 年	液相外延	4.0×10^{13} 3.7×10^{12}	9.75×10^3 8.9×10^3	13.4×10^4 24.4×10^4	$\frac{d\rho}{dT} > 0$

体单晶 ~ 800 克,等径控制也达 20 ± 0.5 厘米。但是因为离解压大,生长体单晶的成品率比较低。因此,材料比较贵。这对于发展固体发光二极管(LED)是很不利的。此外,体单晶有大量平底坑缺陷(所谓S缺陷),一般在 $(10^4 - 10^5)$ 厘米⁻²的数量。这些缺陷与一般D缺陷不同,对发光效率有很坏影响,这也是有待解决的。

结合发光二极管的应用,开展了各种各样的GaP单晶生长方法的研究。例如液相外延、汽相外延、垂直温度梯度法、合成溶质扩散法等。液相外延这类在饱和溶液下生长的材料,一般结构完整性较好。但产量低,Ga的消耗量很大。据估计,液相外延的GaP,每平方吋耗7克Ga,而汽相外延只耗0.3克。此外,掺杂均匀性也差。但是,尝试制造液相外延连续生产的设备目前仍在进行。另一方面,汽相外延生长GaP的工作应当引起注意。如用 $\text{PCl}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}/\text{Ga}$ 系统,在GaP衬底生长n型GaP外延膜,然后在Zn蒸气中扩散Zn,得到绿光发光管,发光效率达0.1%。

对GaP的研究虽然已经初步开展起来,而且也取得一些进展,但材料的质量提高工作仍然很多,对GaP本身的了解也很少。

3. 为了探索新固体微波源和发光器件,近年对InP进行了一些工作,在材料制备方面,如 B_2O_3 液封提拉单晶、汽相、液相外延等,都取得一些进展。但器件的应用前景,如三能级固体微波源,是不清楚的。

为了探索发绿、蓝光的发光器件,对GaN开始了探索。较多采用的是汽相外延,如以蓝宝石作衬底,用 $\text{NH}_3/\text{HCl}/\text{Ga}/\text{H}_2$ 反应系统,得到M-i-N结构的发光管。但 N_2 在 600°C 下要解离,

表5 各种发光二极管的特性

材 料	制 备 方 法	发 光 颜 色	发 射 峰 波 长 $\text{\AA}$	量 子 效 率 %		流 明 效 率 %		视 见 度 (流明/瓦)	备 注
				实 验 样 品	商 品	实 验 样 品	商 品		
GaP: Zn, O	液相外延	红	6925	15	1—3	3.0	0.2—0.6	20	直流电流密度 $<20\text{A}/\text{厘米}^2$
GaP: N	液相外延 生长结	绿	5700	0.7	0.05—0.02	4.2	0.1—0.3	610	”
GaP: N	汽相外延 Zn 扩散	绿	5700	0.1	0.03—0.08	0.6	0.18—0.48	610	”
GaP: N	$N>10^{20}\text{cm}^{-3}$ 扩散结	黄	5900	0.1	—	0.45	—	450	”
GaAs _{0.6} P _{0.4}	汽相外延+扩散	红	6490	0.5	0.2	0.38	0.15	75	”
GaAs _{0.33} P _{0.65} : N	汽相外延+扩散	橙	6320	0.4	—	0.76	—	190	”
GaAs _{0.14} P _{0.86} : N	汽相外延+扩散	黄	5890	0.08	0.05—0.08	0.36	0.23—0.36	450	”
Ga _{0.65} Al _{0.35} As	液相外延+扩散	红	6600	0.8~4	—	0.45	—	30	
In _{0.4} Ga _{0.6} P		绿		0.02	—	0.12	—	—	
GaAs	扩 散	红外	9000	3.5	0.5	—	—	—	
GaAs	液相外延	红外	9100	10	2—3	—	—	—	
SiC	扩 散	黄	5900	—	0.003	—	0.013	450	发蓝光 (4400 $\text{\AA}$)
GaN		蓝	4400	—	—	—	—	—	

留下大量 N_2 空位, 且尚未得到 GaN 的 (p-n) 结。

IV—IV 族化合物 SiC 是一种较有希望的高温半导体。但它的熔点高 ($\sim 2,700^\circ\text{C}$), 单晶制备较困难。一些物理现象, 如能带结构等, 还未搞清楚。目前有希望应用的器件, 可能是发黄蓝光 ($5,900 \text{ \AA}$) 的发光管。

4. II—VI 族化合物, 除 CdTe 外, 其他几个化合物, 因为蒸气压大、熔点高, 都不易得到大块单晶。目前虽然也得到大 CdS 体单晶, 但质量较差。

大多数 II—VI 族化合物的能带结构是竖直跃迁, 发光效率高, 这类材料主要用在光电器件方面。ZnS 就是已多年研究的发光材料。CdTe 可用于光电调制 (在 10.6 微米, 它的电光系数是 GaAs 的两倍, 而吸收系数则只有 GaAs 的一半), 核辐射探测器, γ 射线分光仪等。已获得用电子束激励的 CdS 激光, 波长在绿光区域, 对水下应用有特殊意义。对 CdS 和 CdSe 还观察到声电畴现象。利用这种现象有可能设计一种电子功能器件。长期以来, 由于自补偿原因, 除 CdTe 外, 很难用一般方法制备 II—VI 族化合物的 p-n 结。但利用离子注入技术, 已在 CdS, ZnSe 得到 p-n 结。

(待 续)