

两性杂质锗在 LPE GaAs 中分凝系数和占位比的计算

杨辉 梁骏吾

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1988年8月9日收到

将三元相图理论推广到 III-V 族化合物及两性 IV 族元素杂质组成的赝四元体系, 推导了 IV 族元素 Ge 在 GaAs 液相外延时的分凝系数的温度关系以及占位比与温度的关系, 理论计算与实验相符合。并用拟合的方法确定了 Ga-Ge-As 固相体系中的相互作用参数是温度的二次函数。

主题词: 液相外延, 分凝系数, 相图, 砷化镓

一、引言

由于相图理论在晶体生长等方面的重要作用而受到了广泛重视, 许多作者研究了二元, 三元甚至四元相图理论, 并成功地用于计算化合物半导体生长及其掺杂情况, 如 III-V 族化合物 GaAs 及掺入各种 II, VI 族杂质的情况已有不少报道, 但由于 IV 族元素在 III-V 族化合物中的复杂性, 例如 IV 族元素在 III-V 族化合物中既可以占 III 族元素的位置又可以占 V 族元素的位置, 起两种杂质的作用, 即可成为施主又可成为受主, 而且两种占位情况的 IV 族元素还可以相互转变, 因此这是一个赝四元系统, 但又比普通的四元系统复杂。因此有关这种情况的报道比较少。Hurle^[1] 曾计算了在液相外延 GaAs 时杂质 Ge 的分凝系数与生长温度的关系。他是根据固相与液相达到平衡, 用质量作用定律和电中性条件导出 IV 族杂质 Ge 在 GaAs 中的分凝系数与外延生长温度的关系, 并根据 Neumann^[2] 报道的占位比与生长温度无关且恒等于 0.18 的实验结果, 确定了待定参数。Hurle 的计算结果与 Neumann 的实验结果相一致。但现在有新的实验证据表明占位比是与生长温度有关的^[3], 而且否定了 Neumann 的分凝系数与生长温度关系的实验。因此有必要重新考虑 Ge 在 GaAs 中的占位情况和分凝系数与生长温度的变化关系。

二、Ge 在 GaAs 液相外延生长时的分凝

在 LPE GaAs 中, 如果主要掺杂剂是 Ge, 则掺杂剂进入外延层的反应可用下式代表





其中 (1a) 式代表 Ge 由液相分凝进入固相并占 As 位的反应, (1b) 式代表 Ge 由液相分凝进入固相并占 Ga 位的反应, 而 (1c) 式是 Ga 和 As 形成 GaAs 的反应. 这里将固相看作是 GaAs-GaGe-GeAs 的三元溶液, GaGe 表示 Ge 占 As 位 Ga 占 Ga 位, GeAs 表示 Ge 占 Ga 位 As 占 As 位. 由质量作用定律可得

$$K_1(T) = \gamma_{\text{GaGe}}^s [\text{GaGe}^s] / \gamma_{\text{Ga}}^l [\text{Ga}^l] \gamma_{\text{Ge}}^l [\text{Ge}^l] \quad (2a)$$

$$K_2(T) = \gamma_{\text{GeAs}}^s [\text{GeAs}^s] / \gamma_{\text{As}}^l [\text{As}^l] \gamma_{\text{Ge}}^l [\text{Ge}^l] \quad (2b)$$

式中 $K_1(T)$ 和 $K_2(T)$ 是平衡常数, γ_i 是 i 组元的活度系数, $[\text{GaGe}]$ 表示 GaGe 在固相三元溶液中的摩尔浓度, 其它符号类似. 如果用 $[\text{Ge}_{\text{Ga}}^s]$ 和 $[\text{Ge}_{\text{As}}^s]$ 表示固相中占 Ga 位和占 As 位 Ge 的摩尔浓度, 按浓度定义有

$$[\text{Ge}_{\text{Ga}}^s] = \text{占 Ga 位 Ge 原子数} / (\text{Ga 原子数} + \text{As 原子数})$$

$$\therefore [\text{Ge}_{\text{Ga}}^s] = \frac{1}{2} [\text{GeAs}^s]$$

同样

$$[\text{Ge}_{\text{As}}^s] = \frac{1}{2} [\text{GaGe}^s]$$

以上固相中 Ge 的浓度都是未电离的中性 Ge 的浓度, 计算分凝系数 k 要用固相中 Ge 的总浓度. 杂质能级电子占有率服从费米统计分布, 用 N_A 表示占 As 位的总 Ge 受主摩尔浓度, N_D 表示占 Ga 位的总 Ge 施主摩尔浓度, 则

$$[\text{Ge}_{\text{As}}^s] = N_A / \left(1 + \frac{1}{g_a} \exp[(E_F - E_a)/kT] \right) \quad (3a)$$

$$[\text{Ge}_{\text{Ga}}^s] = N_D / \left(1 + \frac{1}{g_d} \exp[(E_d - E_F)/kT] \right) \quad (3b)$$

其中 E_a 和 E_d 分别为占 As 位 Ge 和占 Ga 位 Ge 的电离能, g_a 和 g_d 分别是受主和施主杂质能级简并度. 根据分凝系数定义 $k = \frac{\text{固相中杂质摩尔数}}{\text{液相中杂质摩尔数}}$ 结合 (2)(3) 式可分别得到占 As 位和占 Ga 位的杂质 Ge 的分凝系数 k_A 和 k_D :

$$k_A = \frac{N_A}{[\text{Ge}^l]} = K_1(T) \gamma_{\text{Ga}}^l [\text{Ga}^l] \gamma_{\text{Ge}}^l \left(1 + \frac{1}{g_a} \exp[(E_F - E_a)/kT] \right) / 2 \gamma_{\text{GaGe}}^s \quad (4a)$$

$$k_D = \frac{N_D}{[\text{Ge}^l]} = K_2(T) \gamma_{\text{As}}^l [\text{As}^l] \gamma_{\text{Ge}}^l \left(1 + \frac{1}{g_d} \exp[(E_d - E_F)/kT] \right) / 2 \gamma_{\text{GeAs}}^s \quad (4b)$$

$$\text{杂质 Ge 的分凝系数 } k(T) = k_A + k_D \quad (5)$$

因此只要求出 (5) 式中各参数即可得 $k(T)$ 的温度关系.

应用多元简单溶液近似^[4],

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{j \neq i}^n a_{ij} X_j^2 + \sum_{\substack{k, l \\ k, l \neq i}}^n \sum_{\substack{m, n \\ m, n \neq i}}^l X_k X_j (a_{ij} + a_{ik} - a_{jk}) \quad (6)$$

式中 a_{ij} 表示组份 i 与 j 的相互作用参数, X_j 表示组份 j 的克分子分数, 将 Ge-Ga-As

三元溶液看作是规则溶液, 可得下列活度系数

$$RT \ln \gamma_{\text{Ge}}^I = \alpha_{\text{GaGe}} [\text{Ga}^I]^2 + \alpha_{\text{GeAs}} [\text{As}^I]^2 + [\text{Ga}^I][\text{As}^I] (\alpha_{\text{GaGe}} + \alpha_{\text{GeAs}} - \alpha_{\text{GaAs}}) \quad (7)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Ga}}^I = \alpha_{\text{GaGe}} [\text{Ge}^I]^2 + \alpha_{\text{GaAs}} [\text{As}^I]^2 + [\text{Ge}^I][\text{As}^I] (\alpha_{\text{GaGe}} + \alpha_{\text{GaAs}} - \alpha_{\text{GeAs}}) \quad (8)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{As}}^I = \alpha_{\text{GaAs}} [\text{Ga}^I]^2 + \alpha_{\text{GeAs}} [\text{Ge}^I]^2 + [\text{Ga}^I][\text{Ge}^I] (\alpha_{\text{GaAs}} + \alpha_{\text{GeAs}} - \alpha_{\text{GaGe}}) \quad (9)$$

将固相看作 GaAs-GaGe-GeAs 的三元规则溶液有:

$$RT \ln \gamma_{\text{GaGe}}^I = \alpha_{\text{GaAs-GeGe}}^I [\text{GaAs}^I]^2 + \alpha_{\text{GeAs-GeGe}}^I [\text{GeAs}^I]^2 + [\text{GaAs}^I][\text{GeAs}^I] \cdot (\alpha_{\text{GaAs-GeGe}}^I + \alpha_{\text{GeAs-GeGe}}^I - \alpha_{\text{GaAs-GeAs}}^I)$$

由于 Ge 的掺杂量一般很小, $[\text{GeAs}^I]$ 和 $[\text{GaGe}^I] \ll [\text{GaAs}^I]$ 所以 $[\text{GaAs}^I] = 1 - [\text{GeAs}^I] - [\text{GaGe}^I] \approx 1$, 即可忽略 $[\text{GeAs}^I]$ 和 $[\text{GaGe}^I]$ 项, 这样上式可化简为

$$RT \ln \gamma_{\text{GaGe}}^I = \alpha_{\text{GaAs-GeGe}}^I \quad (10)$$

同样可得 GeAs 的活度系数

$$RT \ln \gamma_{\text{GeAs}}^I = \alpha_{\text{GaAs-GeAs}}^I \quad (11)$$

三、分凝反应的平衡常数的表达

平衡时对应分凝反应(1a-1c)式分别有固相和液相的化学势平衡关系

$$\mu_{\text{Ge}}^l + \mu_{\text{Ga}}^l = \mu_{\text{GaGe}}^s \quad (12a)$$

$$\mu_{\text{Ge}}^l + \mu_{\text{As}}^l = \mu_{\text{GeAs}}^s \quad (12b)$$

$$\mu_{\text{Ga}}^l + \mu_{\text{As}}^l = \mu_{\text{GaAs}}^s \quad (12c)$$

其中 μ_i 是表示 i 组元的化学势, 角标 l 和 s 分别表示液相和固相。对任意两个温度 T_1 和 T_2 , 由 (12a) 式可得下列关系

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ge}}^l(T_2) - \mu_{\text{Ge}}^l(T_1) + \mu_{\text{Ga}}^l(T_2) - \mu_{\text{Ga}}^l(T_1) - \mu_{\text{GaGe}}^s(T_2) + \mu_{\text{GaGe}}^s(T_1) &\equiv \Delta\mu^s \\ &= -RT_2 \ln \left[\frac{\gamma_{\text{Ga}}^l(T_2)[\text{Ga}^l](T_2)\gamma_{\text{Ge}}^l(T_2)[\text{Ge}^l](T_2)}{\gamma_{\text{GaGe}}^s(T_2)[\text{GaGe}^s](T_2)} \right] \\ &\quad + RT_1 \ln \left[\frac{\gamma_{\text{Ga}}^l(T_1)[\text{Ga}^l](T_1)\gamma_{\text{Ge}}^l(T_1)[\text{Ge}^l](T_1)}{\gamma_{\text{GaGe}}^s(T_1)[\text{GaGe}^s](T_1)} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

如果 $S_{\text{Ga}}^0(T)$ 表示纯 Ga 的熵, C_{Ga}^0 表恒压下纯镓的热容, 则

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ga}}^l(T_2) - \mu_{\text{Ga}}^l(T_1) &= - \int_{T_1}^{T_2} S_{\text{Ga}}^0(T) dT = - \int_{T_1}^{T_2} \left\{ S_{\text{Ga}}^0(T_2) + \int_{T_1}^T \frac{C_{\text{Ga}}^0}{T'} dT' \right\} dT \\ \therefore \mu_{\text{Ga}}^l(T_2) - \mu_{\text{Ga}}^l(T_1) &= -S_{\text{Ga}}^0(T_2)(T_2 - T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \int_{T_1}^T \frac{C_{\text{Ga}}^0}{T'} dT' dT \end{aligned} \quad (14a)$$

同理

$$\mu_{\text{Ge}}^l(T_2) - \mu_{\text{Ge}}^l(T_1) = -S_{\text{Ge}}^0(T_2)(T_2 - T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \int_{T_1}^T \frac{C_{\text{Ge}}^0}{T'} dT' dT \quad (14b)$$

$$\mu_{\text{GaGe}}^s(T_2) - \mu_{\text{GaGe}}^s(T_1) = -S_{\text{GaGe}}^0(T_2)(T_2 - T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \int_{T_1}^T \frac{C_{\text{GaGe}}^0}{T'} dT' dT \quad (14c)$$

$$\therefore \Delta\mu^s = -\Delta S^0(T_2)(T_2 - T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p^0}{T'} dT' dT \quad (15)$$

其中 $\Delta S^0 = S_{\text{Ga}}^0 + S_{\text{Ge}}^0 - S_{\text{GaGe}}^0$, 表示固体 GaGe 的熵与液态纯 Ga 和纯 Ge 的熵之差。

$\Delta C_p^0 = C_{p,Ga}^0 + C_{p,Ge}^0 - C_{p,GaGe}^0$ 与其它项相比很小, 所以 (15) 式中积分项可忽略^[3]. 令 $T_1 = T^F$ 为 GaGe 的熔点温度, $T_2 = T$ 为任意温度, 在该 T^F 温度下 $[Ga^I] = [Ge^I] = 0.5$, $\mu_{GaGe}^I = \mu_{GaGe}^0$, 即 $[GaGe^I] = 1$, 则由(13)和(15)式可得

$$-\Delta S^0(T^F)(T^F - T) = -RT^F \ln \frac{\gamma_{Ga}^I \gamma_{Ge}^I}{4} + RT \ln \frac{\gamma_{Ga}^I [Ga^I] \gamma_{Ge}^I [Ge^I]}{\gamma_{GaGe}^I [GaGe^I]} \quad (16)$$

式中 $\gamma_{Ga}^I, \gamma_{Ge}^I$ 表示等化学配比时的活度系数值, 即 $[Ga^I] = [Ge^I] = 0.5$ 时的值, 由(7)(8)两式可知

$$RT \ln \gamma_{Ga}^I \gamma_{Ge}^I = \alpha_{GaGe}^I / 2$$

α_{GaGe}^I 表示液相中 Ga 和 Ge 间的相互作用参数. 对 III-V 族二元系液相诸组元实验找到 $\alpha(T)$ 有线性温度关系, $\alpha = a + bT$, 将其推广到 IV-V 族及 III-IV 族二元液相系统, 有

$$\alpha_{GaGe}^I = a_{GaGe} + b_{GaGe} T$$

$$RT \ln \gamma_{Ga}^I(T) \gamma_{Ge}^I(T) = (a_{GaGe} + b_{GaGe} T) / 2$$

$$RT^F \ln \gamma_{Ga}^I(T^F) \gamma_{Ge}^I(T^F) = RT \ln \gamma_{Ga}^I(T) \gamma_{Ge}^I(T) + \frac{1}{2} b_{GaGe} (T^F - T)$$

将此式代入(16)式得到

$$\begin{aligned} (\Delta S^0(T^F) + R \ln 4 - b_{GaGe}/2)(T - T^F) &= RT \ln \frac{\gamma_{Ga}^I [Ga^I] \gamma_{Ge}^I [Ge^I]}{\gamma_{GaGe}^I [GaGe^I]} \\ &\quad - RT \ln \frac{\gamma_{Ga}^I \gamma_{Ge}^I}{4} \end{aligned} \quad (17)$$

将 GaGe 也看作是规则溶液, 则上式左端的 $R \ln 4 + \Delta S^0(T^F)$ 正好是理想熔化熵, $-b_{GaGe}/2$ 正好是在 T^F 下的过剩溶化熵^[3], 所以

$$\Delta S_{GaGe}^F = \Delta S^0(T^F) + R \ln 4 - b_{GaGe}/2 \quad (18)$$

ΔS_{GaGe}^F 是 GaGe 的熔化熵. 用(18)式将(17)式化简可得在 Ga-Ge-As 体系中有

$$\frac{\gamma_{GaGe}^I [GaGe^I]}{\gamma_{Ga}^I [Ga^I] \gamma_{Ge}^I [Ge^I]} = \frac{4}{\gamma_{Ga}^I \gamma_{Ge}^I} e^{\Delta S_{GaGe}^F (T_{GaGe}^F - T)/RT} \quad (19)$$

其中 T_{GaGe}^F 即为(18)式中的 T^F , 是 GaGe 的熔点. 将(19)式与 (2a) 比较可以看出, 上式左端即为平衡常数, 所以

$$K_1(T) = \frac{4}{\gamma_{Ga}^I \gamma_{Ge}^I} e^{\Delta S_{GaGe}^F (T_{GaGe}^F - T)/RT} \quad (20a)$$

同理可得

$$K_2(T) = \frac{4}{\gamma_{Ge}^I \gamma_{As}^I} e^{\Delta S_{GeAs}^F (T_{GeAs}^F - T)/RT} \quad (20b)$$

四、表面能带弯曲、相互作用参数以及熔化熵

在 LPE 生长过程中, 如果在外延层中杂质扩散快, 而且生长速度较慢, 则有可能在固体体内和液相建立热力学平衡, 按[6], 其条件是 $D/L, \nu > 10$, 其中 D 是杂质扩散系数, L 是 Debye 长度, ν 是生长速度, 如果 $D/L, \nu < 0.1$ 则是固相表面和液相建立平衡.

GaAs 掺 Ge 外延的典型条件是 $\nu \sim 10^{-4} \text{cm/s}$, $L_s = (RTs/q^2n)^{1/2} = 10^{-5} \sim 10^{-6} \text{cm}$, $D \leq 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[7], 则 $D/L_s \nu < 0.1$, 所以在 GaAs 掺 Ge 的生长条件下固相表面与液相建立平衡, 而不是整个固相体内与液相建立平衡。外延层与液体的界面处能带的弯曲使体内和界面处的化学势不同, 所以必须考虑 GaAs 表面能带的弯曲的影响^[6]。

半导体固相和与之接触的液体的界面可以看作是金属-半导体接触, 有一肖特基势垒, 如图所示, 在界面处, E_F 被钉扎在禁带中与价带顶距离保持常数^[8]即

$$\phi_{sp}(T) = \text{常数}$$

对 p 型 GaAs, 我们取

$$\phi_{sp}(T) = 0.60 \text{eV}^{[9]}$$

因为施主和受主电离能都非常小, 可忽略

$$E_F - E_A \approx E_F - E_V = \phi_{sp} = 0.60 \text{eV}$$

$$E_D - E_F \approx E_C - E_F = \phi_{sn} = E_g - \phi_{sp}$$

ϕ_{sp} 与温度无关, 而 E_g 是温度的函数^[8]

$$E_g(T) = 1.519 - 5.405 \times 10^{-4} T^2 / (T + 204)$$

所以 ϕ_{sn} 也是温度的函数, 所以

$$E_D - E_F = 0.919 - 5.405 \times 10^{-4} T^2 / (T + 204)$$

至于受主和施主的简并度 g_A 和 g_D , 导带考虑电子两个自旋取向, 简并因子 $g_D = 2$, 而 GaAs 价带顶是轻重空穴的简并态, 故简并因子 $g_A = 4$ ^[10]。

剩下的未知参数只有相互作用参数和熔化焓以及熔点了, 求出这些参数就可以得到分凝系数和温度的关系。实验发现, 对许多二元系统 α 与温度是线性关系, 即 $\alpha(T) = a + bT$, Thurmond^[11]曾研究了許多二元系统包括 GaGe 和 GeAs, 得到了

$$\alpha_{\text{GaGe}} = -150 \text{cal/mole}$$

$$\alpha_{\text{GeAs}} = (-5600 + 4.16T) \text{cal/mole}$$

Casey 等^[6]也得到了

$$\alpha_{\text{GaAs}} = (5160 - 9.16T) \text{cal/mole}$$

在平衡常数的表达式中 ΔS^f 和 T^f 分别是熔化焓和熔点, 从 Thurmond 给出的二元系统的实验数据可推出 GaGe 和 GeAs 的 T^f , 即液相线上等化学配比浓度的温度:

$$T_{\text{GaGe}}^f = 1000 \text{K}, T_{\text{GeAs}}^f = 950 \text{K}$$

在缺乏实验数据的情况下, 我们对 ΔS^f 的取值进行估计。Panish^[12]曾用下列两式

$$\Delta S_{\text{III-V}}^f = \Delta S_{\text{IV}}^f + \Delta S_{\text{IV}}^f + 6.95$$

或

$$\Delta S_{\text{III-V}}^f = \Delta S_{\text{III}}^f + \Delta S_{\text{V}}^f + R \ln 4$$

来估算 III-V 族化合物的熔化焓。在我们这里, 我们取 III-V 族化合物的熔化焓来近似 III-IV 和 IV-V 族化合物熔化焓, 即取

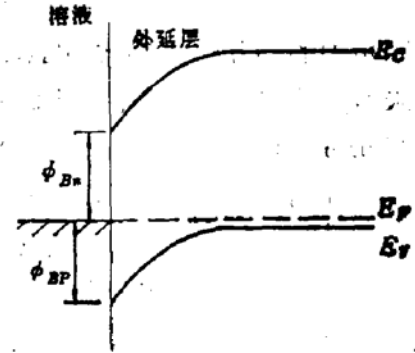


图 1 固液界面能带的弯曲

$$\Delta S_{GaGe}^f = \Delta S_{GeAs}^f = \Delta S_{GaAs}^f$$

[8]中给出 $\Delta S_{GaAs}^f = 16.64 \text{ cal/mole} \cdot \text{K}$, 因此

$$\Delta S_{GaGe}^f = \Delta S_{GeAs}^f = 16.64 \text{ cal/mole} \cdot \text{K}.$$

固相中的相互作用参数 $\alpha_{GaAs-GaGe}^s$ 和 $\alpha_{GaAs-GeAs}^s$ 也是温度的函数, 许多作者在计算中都未考虑该参数的影响。我们通过对[3]的实验数据拟合来考虑固相中的相互作用参数。Thurmond^[11]由实验得出在许多二元溶液中, α 是温度的线性函数, 我们发现将该结果推广到固相中 GaAs 和 GaGe 以及 GaAs 和 GeAs 间的相互作用参数是不适当的。如果假设 $\alpha_{GaAs-GaGe}^s$ 和 $\alpha_{GaAs-GeAs}^s$ 都是温度的线性函数, 则无法得到与实验一致的结果, $\ln k - 1/T$ 关系在[3]的实验温度范围内 550°C 至 950°C 近似为一条直线, 无法与实验点拟合。若保留相互作用参数中温度的二次项, 即设 α^s 是温度的二次函数, 则可以非常好地拟合实验数据了。由此可见, 不能将液相中相互作用参数的线性关系简单地推广到固相中的相互作用参数, 固相中相互作用参数是温度的更为复杂的函数。

五、实验曲线的拟合

如前所述, 固相中相互作用参数 $\alpha_{GaAs-GaGe}^s$ 和 $\alpha_{GaAs-GeAs}^s$ 不能近似为温度的线性函数, 要保留温度的二次项。这里我们具体拟合是设

$$\alpha_{GaAs-GaGe}^s = a_1 + a_2 T + a_3 T^2$$

$$\alpha_{GaAs-GeAs}^s = b_1 + b_2 T + b_3 T^2$$

将他们分别代入 (4a) 和 (4b) 中, 用[3]的实验数据分别拟合 k_A 和 k_D 得到

$$\begin{cases} a_1 = 21860 \\ a_2 = -80.7 \\ a_3 = 0.0378 \end{cases} \quad \begin{cases} b_1 = 8942 \\ b_2 = -41.3 \\ b_3 = 0.0211 \end{cases}$$

实际拟合结果如图 2 所示, 图中虚线是将 α^s 作为温度的线性函数的拟合结果。由图可见, 将固相中的相互作用参数作为温度的二次函数是非常好的近似, 可以很好地与实验结果一致。图 3 是拟合结果求出的占位比与温度的关系以及实验结果, 可见符合的也是很

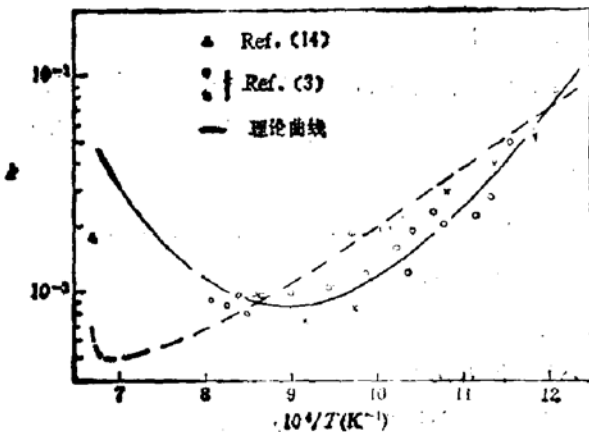


图 2 分离系数 k 与温度倒数的关系

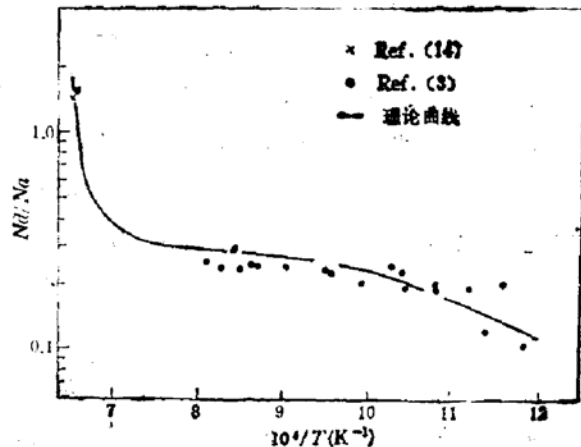


图 3 占位比与温度倒数的关系

好。

从我们的理论可以推测出在[3]的实验温度以外的液相外延以及熔体生长的 Ge 的掺杂特性。将熔点温度 $T = 1513 \text{ K}$ 代入 k_A 和 k_D 的表达式中可求出熔体生长时杂质 Ge 的分凝系数 k 和占位比 N_D/N_A :

$$k = 0.0048 \quad N_D/N_A = 1.59$$

这说明熔体生长时 Ge 在 GaAs 中主要占 Ga 位成为施主,而不是象液相外延时主要占 As 位,即熔体生长掺 Ge 的 GaAs 材料是 n 型而不象液相外延时得到 P 型材料。熔体生长时占 Ga 位的 Ge 和占 As 位的 Ge 原子浓度之比为 1.59。这与已有的文献报道的实验结果符合的很好。表示出了我们的理论推测结果与文献报道的实验结果是一致的。

从拟合结果还可以预言, Ge 在 GaAs 中从主要占 Ga 位至主要占 As 位的转变,即生长出的材料从 n 型到 P 型的转变大约发生在生长温度为 1235°C 左右,即液相外延的生长温度比熔点低不到 10°C 就出现了转变。Hurle^[1] 预言转变温度在熔点以下不到 100°C ,而 Teramoto^[13] 估计转变温度比熔点低 120°C ,但 Hurle 和 Teramoto 均未考虑固相的活度系数。但他们的结果与我们的计算结果还是比较接近的。得到的转变温度都比较高,因此,从液相外延生长的掺 Ge 的 GaAs 外延层总是 P 型的。

六、结 论

我们将三元相图理论推广到 III-V 族化合物及两性 IV 族杂质组成的四元体系,考虑 IV 族杂质 Ge 的两性占位情况, GaAs 表面能带弯曲,以及杂质能级占有情况的统计分布,推导了 Ge 在 GaAs 液相外延时的分凝系数的温度关系以及占位比与温度的关系,理论计算与实验相符合,并可推出高温一直到熔点时的分凝系数和占位比。

用拟合的方法确定了 Ga-Ge-As 固相体系中的相互作用参数的温度函数 $\alpha_{\text{GaAs-Ge}}^{\text{I}}(T)$ 和 $\alpha_{\text{GaAs-Ge}}^{\text{II}}(T)$,与二元 III-V 族液相体系中的相互作用参数的温度函数不同,不能用线性关系表达,固相中的相互作用参数是温度的二次函数。并拟合确定了该参数。

参 考 文 献

- [1] D. T. J. Hurle, *J. Phys. Chem. Solids*, **40**, 547(1979).
- [2] H. Neumann, K. Jacobs, Nguyen Van Nam, W. Koj and C. Krause, *Phys. Status Solidi(a)* **44**, 675(1977).
- [3] 杨辉, 梁骏吾, 半导体学报, **9**(4), 429 (1988).
- [4] A. S. Jordan, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 123(1972).
- [5] O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, (1967).
- [6] K. H. Zschauer and A. Vogel, Gallium Arsenide: 1970 Symp. Proc. p. 100 (Inst. of Phys. London, 1971).
- [7] T. T. Lavrishchev, L. P. Vasileva, R. K. Zayatov, and S. S. Khludkov, *Arsenid Galliya* **2**, 129(1969).
- [8] H. C. Casey, Jr., M. B. Panish, *Heterostructure Lasers*, Part B, p. 71(1978).
- [9] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" 2nd ed. New York, John Wiley & Sons, 1981.
- [10] K. Seeger, "Semiconductor physics"; an introduction, 2nd corrected and updated ed. Berlin, Springer-Verlag, 1982.
- [11] C. D. Thurmond and M. Kowalchik, *Bell Syst. Tech. J.*, **39**, 169(1960).
- [12] M. B. Panish and M. Hegems, *Progress in Solid State Chemistry*, **7**, p. 39(1972).
- [13] I. Teramoto, *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 2089(1972).

- [14] L. R. Weisberg, F. D. Rosi and P. G. Heckart, Properties of Elemental and Compound Semiconductors, (edited by H. C. Gatos, Interscience, New York, 1960) p. 25.

Calculation of the Segregation Coefficient and the occupation Ratio GaGe/GeAs of the Amphoteric Impurity Ge in LPE-GaAs

Yang Hui and Liang Junwu

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

A theoretical temperature dependence of Ge segregation coefficient by is proposed extending ternary alloy theory to pseudo-quaternary alloy system consisting of III-V compound and the amphoteric impurity of group IV element. The temperature dependence of the occupation ratio of Ge on Ga site to Ge on As site is also obtained. The calculated results are in agreement with the experimental data. Using iterative method, the quadric temperature dependence of the interaction parameters in the Ga-Ge-As solid phase system is determined.

KEY WORDS: LPE, Segregation, Phase diagram, GaAs