

铟化镉的热处理^{*†}

徐鴻达 林兰英

提 要

本文叙述 N 型 InSb 单晶和含有大晶粒的双晶样品 ($n \sim 1.23 \times 10^{14} - 2.40 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $\mu_e \sim 5.15 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} - 2.10 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$), 在 500°C 下、不同气氛中进行热处理产生受主, 引起热转换, 而整块地变为 P 型样品, 当继续热处理使温度达到熔点以上时, 这种 P 型样品中的热受主消失了, 而转变回到原来的 N 型样品; 若把这种 N 型样品再在 500°C 下进行热处理, 则它又整块地变为 P 型样品。我们对这一新发现的过程进行了一些研究, 发现这种现象与材料的不同制备条件和热处理时的环境气氛不同有关, 并对不同气氛下的循环热转换过程和熔化效应作了论述。

在 500°C 下进行热处理所引起的热受主浓度与热处理时间的关系中, 发现在热处理起始的一段时间内, 热受主形成速率较大; 随着热处理时间的增加, 热受主浓度达到一个饱和值; 若再加长热处理时间, 则热受主浓度开始下降。这现象与硅的热处理现象相似。

根据实验得到的新结果进行分析, 认为这种热处理现象不象是外来因素的影响所引起的, 而是一种原来存在于 InSb 中的内在因素所起的作用, 推测可能是与氧和氢有关。最后我们对解释这种热处理现象的可能的机理进行了探讨。

一、引 言

关于 InSb 的热处理研究, 较全面的报导见 Hulme 和 Mullin^[1] 的评述性文章; 他们共做了二类实验: 一类是在真空中, 温度 500°C , 热处理数小时, 整个样品变为 P 型, 得到 P 型载流子的增减是和石英管的纯度有关, 并推论热转换是由石英中释放出来的快扩散杂质 X 造成, 其扩散系数 (500°C 时) $D_x > 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$, 溶解度 $> 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。Putley^[2] 测得这种含 X 杂质的样品的主要能级为价带上 0.018eV 的受主能级; 但是, 按 Putley 的文章报导, 他所测量的样品是在真空中, $200-300^\circ\text{C}$ 热处理数小时所得的, 这样在热处理温度上, Hulme 和 Mullin 文章中所引证的数据与此有所分歧。另一类是特意加入杂质元素, 并考察周期表中是否存在 500°C 下有高溶解度的快扩散电活性的杂质。他们观察了20种元素, 表明 X 可能是铜, 但并未完全肯定。且发现了另外二种快扩散杂质: 一为锂, 它是施主, 其溶解度为 $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 500°C 时的扩散系数 $> 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$, 二为氟, 它是受主, 尚未肯定, 其 500°C 溶解度为 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 扩散系数 $> 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$, 存在能级为 0.007eV 。

Liang^[3] 的讨论指出: 不可能用体内 N 型杂质的外扩散挥发出去的机理来解释热转

* 1965年8月25日收到。

† 本文曾在1964年国际半导体会议(布拉格)及1965年全国半导体会议上宣读。

换,因为在 1 mmHg 的铟蒸汽压中热处理,温度在 475—520°C,仍产生 *P* 型载流子浓度的增加。用已留在样品表面的 *P* 型杂质的内扩散机理来解释热转换似乎也未得到支持:因为由不经过腐蚀和经过化学腐蚀二种样品做实验,结果表明无明显差异;Liang 认为用石英容器析出杂质的机理来解释时,其热处理温度是比较低的,析出杂质的可能性较小。另外,容器在使用前经 900°C 左右的火焰清洁,样品悬于其中,都产生热转换。用铟位错的机理来解释热转换,其可能性更小。总之,至今对于热转换的本质还未研究清楚,还未得到有说服力的实验数据。

我们对区域提纯获得的 *N* 型 InSb 单晶和双晶样品,经过严格、特殊的清洁处理,置于 500°C 下进行热处理,产生热受主,引起热转换,整块地变为 *P* 型;当继之在熔点以上的温度下热处理(*P* 型样品熔化),热受主消失,转回为原来 *N* 型的导电类型,再经 500°C 的热处理,又产生热受主,引起热转换,又变为 *P* 型样品。这样的过程与材料的不同制备条件和热处理的气氛有关;这种明显的可逆过程(在空气或干燥氧的气氛下)只有一个循环,就是说,在热受主产生和消失一次后,第二次的再产生的过程,热受主浓度增加了。在纯氢的气氛中进行这样的循环,发现在熔化过程中,产生大量施主(水蒸汽也有相同的效应),以致在相等的热处理时间内,不能再热转换为 *P* 型材料。同时,我们得到有搅拌的区域提纯所得的 InSb 材料,形成热受主的速率较慢,不易产生热转换。

对于热转换产生的受主浓度与热处理时间的关系,我们发现在热处理起始的一段时间内,热受主形成速率较快,随后,热受主浓度随热处理时间的增加而增加,并达到一个饱和值,然后开始下降;这个现象与硅的热处理现象^[4]十分相似。

从循环热处理过程的熔化阶段及直接熔化效应得到水汽和氢引入熔融的 InSb 中,使 *N* 型载流子浓度骤增,它们似乎是施主型的化学杂质,而氧的行为现在还不十分清楚。

本文对热转换所涉及的各个过程作了较详细的描述,至于热转换机理的更详细的了解,还有待于更多方面的实验配合进行探索,但从现有的多次重复的实验结果,也可以作出一些结论。由于这些结果与 Hulme、Mullin 的结果不同,因而,根据这些结果提出一些不同的看法。

二、实 验

1. 测量方法

热处理前后,样品电学性质的测量是用通常的直流补偿法,在 80°K 温度下测定霍尔系数、电导率,推算出载流子浓度及迁移率。测量误差小于 5%。

2. 样品制备

(1) 样品的选择

样品皆从区域熔化法生长的单晶锭上切下(有两块双晶),由样品不同部位的霍尔系数检验得到样品的均匀性较好,载流子浓度的起伏在 1—2% 之间,即在测量误差范围之内。样品大小一般为 $2 \times 2 \times 8 \text{ mm}^3$ 。

(2) 样品电极

使用直径为 0.04mm 的金丝,冷压焊于样品上^[5],作为霍尔、电导电极。电极大小约 0.06mm,大大减小测量误差。这样制作的电极具有良好的低温性能及数据的重复性。样

品通电流的电极是以电镀镍, 钎焊铜丝达到大面积的欧姆接触。

(3) 清洁处理

1) 样品的清洁处理

热处理前, 把经过电学测量的样品用纯酸配制的王水腐蚀去掉电极, 然后, 用 305 号细金刚砂把样品六面均匀的磨去约 0.1—0.2 毫米。对于欲处理的样品分为两类: 一类为用化学腐蚀来清洁样品的, 腐蚀剂为高纯的 $\text{HF}:\text{HNO}_3 \sim 1:5$ 的混合液体; 腐蚀后的样品经去离子水冲洗, 二级去离子水的冲洗, 最后, 经过二级蒸馏及二级去离子的特纯水冲洗; 冲洗过程中所使用的塑料、石英器皿是专用的, 清洁程度是以冲洗后水的电导率基本不变来定。另一类为用清洁的 305 号金刚砂水浊液(用一级去离子水搅和配制)磨的, 磨后的样品用一级去离子水冲洗掉磨料, 然后, 在定量滤纸上擦净, 经纯苯、丙酮、无水乙醇的浸泡; 此后的冲洗程序与前一类相同。清洁过的样品烘干后, 放入严格清洁处理过的纯石英管中, 以备试验。

2) 石英管的清洁处理

使用的石英管为纯的透明石英管, 使用前, 整根管子首先经过氢氧焰的熏烧, 后经纯酸配制的王水浸泡, 再经一级去离子水, 二级去离子水的煮洗, 最后, 经二级蒸馏及二级去离子的特纯水煮洗, 清洁程度也是用水的电导率基本不变来定。

3. 热处理条件

热处理所用的环境气氛有氩、纯干氧、纯干氢和含微量水汽的氢、普通空气等。

热处理温度为 500°C ; 热处理时间从 0.5 小时到 100 小时; 所有样品皆骤然置于 500°C , 热处理经过所定时间后, 又骤然淬火到室温。

三、实验结果

1. 酸的影响

由表 1 中迁移率的数据看来, 两者相差竟达一个数量级, 说明酸的因素在热处理中起着不良的作用。若用酸来清洁样品, 至少在热处理研究过程中多引入一个可疑的因素, 所以, 我们为了避免这一点, 改用磨及有机溶剂浸泡、特纯水冲洗的清洁处理方法, 由实验证实是比较有效的。

表 1 用腐蚀和不腐蚀的清洁处理方法, 对热处理的影响

样品 编号	清洁 处理	晶体制 备条件	导电 类型	热处理前		热处理条件	导电 类型	热处理后		引起的附加载流 子浓度(cm^{-3})
				载流子浓度 (cm^{-3})	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)			载流子浓度 (cm^{-3})	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	
S4-1	磨	的纯氩中提纯	N	3.72×10^{14}	3.24×10^5	纯氩中, 500°C , 30 小时	P	9.40×10^{15}	5.10×10^3	$\Delta p \sim 9.77 \times 10^{15}$
S3-2	腐蚀的	同上	N	1.94×10^{14}	4.30×10^5	同上	P	9.10×10^{15}	5.40×10^2	$\Delta p \sim 9.30 \times 10^{15}$

2. 循环热处理

把已知电学参数的清洁处理过的 N 型样品, 置于给定的气氛中, 在 500°C 下保持 2 小时, 然后, 淬火到室温, 并进行电学测量, 这称为阶段(I); 把这种热转换样品(P 型样品)经过清洁处理后, 再置于同样气氛中整个熔化一下(小于 0.5 分钟), 再淬火到室温, 磨成规

则样品进行测量,这称为阶段(II);再把这种转变回来的 N 型样品,经过清洁处理后,又重复阶段(I)的过程,又热转换成 P 型样品,这称为阶段(III),这些结果如表2所示。

表2 相同制备条件的样品,在纯的干氧、空气、含微量水汽的氢中循环热处理

样品编号	清洁处理	晶体制备条件	导电类型	热处理前		热处理条件	导电类型	热处理后	
				载流子浓度(cm^{-3})	迁移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)			载流子浓度(cm^{-3})	迁移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)
S-HV-3	磨	纯的干氢中提纯	N	4.57×10^{14}	5.15×10^5	纯干氧中, 500°C , 2小时	P	1.27×10^{15}	6.25×10^3
			P	1.27×10^{15}	6.25×10^3	纯干氧中, 熔化一下(<0.5 分钟)	N	4.35×10^{14}	1.34×10^4
			N	4.35×10^{14}	1.34×10^4	纯干氧中, 500°C , 2小时	P	1.79×10^{15}	34.6
S-HV-12	磨	纯的干氢中提纯	N	4.56×10^{14}	3.81×10^5	普通空气中, 500°C , 2小时	P	5.84×10^{14}	6.90×10^3
			P	5.84×10^{14}	6.90×10^3	普通空气中, 熔化一下(<0.5 分钟)	N	5.48×10^{14}	1.91×10^5
			N	5.48×10^{14}	1.91×10^5	普通空气中, 500°C , 2小时	P	2.50×10^{15}	4.04×10^3
S-HV-8	磨	纯的干氢中提纯	N	4.46×10^{14}	4.20×10^5	含微量水汽的氢中, 500°C , 2小时	P	3.77×10^{14}	7.67×10^3
			P	3.77×10^{14}	7.67×10^3	含微量水汽的氢中, 熔化一下(<0.5 分钟)	N	1.11×10^{16}	6.70×10^4
			N	1.11×10^{16}	6.70×10^4	含微量水汽的氢中, 500°C , 2小时	N	7.90×10^{15}	1.57×10^3

关于样品的载流子浓度因热处理而引起的变化,如表3所示。

表3 相同制备条件的样品,在不同气氛中循环热处理引起的热受主浓度的变化

样品编号	晶体制备条件	热处理气氛	原始载流子浓度(cm^{-3})	阶段(I)(500°C , 2小时)	阶段(II)(熔化一下, 小于0.5分钟)	阶段(III)(又 500°C , 2小时)
				引起的总浓度(cm^{-3})	熔化后的总浓度(cm^{-3})	引起的总浓度(cm^{-3})
S-HV-3	纯干氢中提纯	纯干氧	4.57×10^{14}	$1.72 \times 10^{15}(p)$	$5.35 \times 10^{14}(n)$	$2.22 \times 10^{15}(p)$
S-HV-12	同上	普通空气	4.56×10^{14}	$1.04 \times 10^{15}(p)$	$5.48 \times 10^{14}(n)$	$3.05 \times 10^{15}(p)$
S-HV-8	同上	流动的含微量水汽的氢	4.46×10^{14}	$8.23 \times 10^{14}(p)$	$1.11 \times 10^{16}(n)$	$7.90 \times 10^{15}(n)$ 相当引入 $3.20 \times 10^{15}(p)$

由此表中的数据可归纳为以下二点:

(1) 同一种条件制备的材料,在不同气氛中进行阶段(I)的热处理,引起的 P 型载流子浓度以纯干氧中的为显著,其次为空气中的,最小为含微量水汽的氢中的。

(2) 同一种条件制备的材料,在不同气氛中进行阶段(II)的熔化处理,引起的 N 型载流子浓度的增加恰巧与上述的相反:以含微量水汽的氢中熔化的样品为显著,其次为空气

表4 不同制备条件的样品,在空气中循环热处理,引起的热受主浓度的变化

样品编号	晶体制备条件	热处理气氛	原始载流子浓度(cm^{-3})	阶段(I)(500°C , 2小时)	阶段(II)(熔化, 小于0.5分钟)	阶段(III)(又 500°C , 2小时)
				引起的总浓度(cm^{-3})	熔化后的总浓度(cm^{-3})	引起的总浓度(cm^{-3})
S-HV-12	纯干氢中提纯	普通空气	4.56×10^{14}	$1.04 \times 10^{15}(p)$	$5.48 \times 10^{14}(n)$	$3.05 \times 10^{15}(p)$
HV-80-1	痕量水汽的氢中提纯	同上	1.23×10^{14}	$6.15 \times 10^{14}(p)$	$5.34 \times 10^{14}(n)$	$2.20 \times 10^{15}(p)$
H-80-1	干氢中、加搅拌提纯	同上	3.29×10^{14}	$6.50 \times 10^{13}(p)$	$8.33 \times 10^{14}(n)$	$2.82 \times 10^{15}(p)$

* 空气湿度大。

气中熔化的样品,最小为纯干氧中熔化的样品。阶段(III)的热处理,所引起 P 型载流子浓度大小的次序又是与阶段(I)的次序不相一致,而是相反的。

同样的气氛中,不同条件制备的材料,其循环热处理结果的比较如表 4 所示。

3. 熔化效应

把测量过的原始样品,经清洁处理后,置于所定气氛中整个地直接熔化一下,看其电学性质的变化。

(1) 不同条件制备的材料在氢气氛中的熔化效应如表 5 所示。

表 5 不同制备条件的样品,在流动的含微量水汽的氢、纯干氢中熔化处理引起的施主浓度的变化

样品编号	晶体制备条件	热处理气氛	熔 化 前		熔化时间	熔 化 后		引起的附加载流子浓度 (cm^{-3})
			载流子浓度 (cm^{-3})	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)		载流子浓度 (cm^{-3})	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	
HV-80-3	含痕量水汽的氢中提纯	流动的含微量水汽的氢	1.28×10^{14}	4.35×10^5	小于 0.5 分钟	1.04×10^{16}	3.81×10^4	$\Delta n \sim 1.03 \times 10^{16}$
S-HV-4	纯的干氢中提纯	同 上	3.24×10^{14}	4.63×10^5	同 上	4.96×10^{15}	4.90×10^4	$\Delta n \sim 4.64 \times 10^{15}$
S-HV-14	同 上	流动的纯干氢	2.02×10^{14}	5.00×10^5	同 上	4.55×10^{15}	1.05×10^4	$\Delta n \sim 4.35 \times 10^{15}$
H-80-4	纯干氢中、加搅拌提纯	流动的含微量水汽的氢	2.40×10^{14}	2.09×10^5	同 上	2.92×10^{15}	1.18×10^5	$\Delta n \sim 5.20 \times 10^{14}$

(2) 同样条件制备的材料在氢、氧、空气等气氛中的熔化效应如表 6 所示。

表 6 相同制备条件的样品,在不同气氛中熔化处理引起的施主浓度的变化

样品编号	晶体制备条件	热处理气氛	熔 化 前		熔化时间	熔 化 后		引起的附加载流子浓度 (cm^{-3})
			载流子浓度 (cm^{-3})	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)		载流子浓度 (cm^{-3})	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	
H-80-4*	纯干氢中、加搅拌提纯	流动的含微量水汽的氢	2.40×10^{15}	2.09×10^5	小于 0.5 分钟	2.92×10^{15}	1.18×10^5	$\Delta n \sim 5.20 \times 10^{14}$
H-80-3*	同 上	普通空气	3.93×10^{14}	2.27×10^5	同 上	3.77×10^{14}	2.19×10^5	$\Delta p \sim 1.60 \times 10^{13}$
H-80-2	同 上	纯的干氧	7.35×10^{14}	2.20×10^5	同 上	4.56×10^{14}	1.15×10^5	$\Delta p \sim 2.79 \times 10^{14}$

* 样品为双晶(含大晶粒)。

4. 热受主浓度与热处理时间的关系

我们从区域提纯得到的单晶锭上,切下二块相邻的样品,它们的电学参数基本相同,

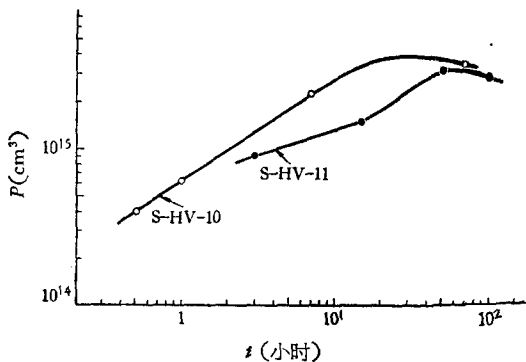


图 1 热处理时间与所引起的热受主浓度的关系

经严格清洁处理后,把它们密封于充有干燥的纯氢的石英管中,并置于 500°C 下进行热处理。不同的热处理时间所引起的不同热受主浓度及空穴迁移率的结果如表 7 所示,以双对数作曲线如图 1 所示。由曲线看到,二块相同的样品,它们形成热受主的起始速率是不同的;样品 S-HV-10 比样品 S-HV-11 快,并且,在前面部分都有一段较好的线性关系,但它们的斜率不同,转折点也不相同,可是,两者都达到几乎同

表 7 纯的干氢中, 500℃ 下热处理, 热受主浓度与热处理时间的关系

样品编号	晶体制备条件	热处理前		热处理时间 (小时)	导电类型	热处理后	
		载流子浓度 (cm^{-3})	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)			载流子浓度 (cm^{-3})	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)
S-HV-10*	纯干氢中提纯	5.12×10^{14}	3.66×10^5		N		
				0.5	P	3.98×10^{14}	7.80×10^3
				1	P	6.05×10^{14}	5.98×10^3
				7	P	2.49×10^{15}	6.08×10^3
				70	P	3.49×10^{15}	5.67×10^3
S-HV-11*	纯干氢中提纯	5.04×10^{14}	3.64×10^5		N		
				3	P	9.12×10^{14}	6.79×10^3
				15	P	1.51×10^{15}	8.17×10^3
				50	P	3.23×10^{15}	5.50×10^3
				100	P	2.95×10^{15}	9.45×10^3

* 这两块样品是铋条上相邻部位切下的。

一的饱和值¹⁾。

四、结果讨论

1. 循环热处理

从表 3、表 4 的结果看来,在阶段(I)的处理所引起的受主,其浓度是不一的;引起受主浓度的倍数最大的是样品 HV-80-1²⁾,它是在痕量水汽的氢中提纯得到的,是否是长期区域提纯过程(一个月左右)中水汽的不断反应,而生成数量较多的某种 X 化合物,这种化合物在热处理时发生聚合反应,反应后的聚合体的数量是视原来 X 化合物的数量、热处理时间和温度而定,这种聚合体是呈现空穴导电特性。另外,从表 1 中的样品 S4-1、S3-2 看到,它们所引起的受主浓度的倍数比 S-HV-10、S-HV-11 (见表 7)都大,竟达到 26.2 倍、47.9 倍,而热处理的时间后者比前者长得多。主要原因也是由于氩比氢的纯度差,含有的水汽、氧等较多之故。热处理引起的受主浓度的倍数最小的是样品 H-80-1,只有 0.20 倍,它是在干氢中、加搅拌提纯的,可能由于搅拌的作用,使得生成 X 化合物的几率大为减少,以致热处理时聚合反应产生的聚合体也大为减少。从表 3 看到,即使是相同的晶体制备条件和相近的起始载流子浓度,但在阶段(I)所引起的受主浓度的倍数也是不同的,看来似乎这种在提纯过程中所生成的 X 化合物,它在锭中的分布也是不尽均匀的,以致出现反应后受主浓度的差别;至于热处理的气氛的影响,在阶段(I)估计是较小的,这是由于气体在固体中的扩散系数较小的缘故。

从表 3、表 4 中阶段(III)的结果看到,凡是经过在氧和空气中熔化一下后再热处理的

1) S-HV-10 曾作了 100 小时的热处理,由于样品过小,不能作精确测量。仅作了光生伏特效应的比较,由其效应大小相差不多,而作此推断。

2) “引起受主浓度的倍数”之意为引起受主的总浓度与原始施主浓度之比。下同。

样品,它所引起的受主浓度的倍数一般比阶段(I)的受主浓度的倍数增加一倍,其中,以样品 H-80-1 提高得最多,竟达 17 倍,这是由于它是在干氢中、加搅拌提纯的,所含 X 化合物少,而在空气中熔一下后,这种 X 化合物聚增之故。氧对热处理 InSb 的影响就由此而更为明显了,似乎氧在 InSb 中是形成空穴型导电的聚合体的根源。

2. 熔化效应

从表 5、表 6 中看到,熔化效应是与晶体制备条件和热处理的气氛有关。

表 5 中,样品 S-HV-4 和 S-HV-14 晶体制备条件相同,热处理的气氛不同,但所引起的附加施主浓度的大小是相应一致的;而样品 HV-80-3 和 H-80-4 晶体制备条件不同,热处理的气氛相同,可是,引起的附加施主浓度的大小是大不相同的:前者比后者高 20 倍。看来,热处理所使用的含微量水汽的氢和纯干氢对引起附加施主的贡献是差不多的,而晶体制备条件(包括气氛,搅拌等)在熔化效应中对引起附加施主的贡献大小是明显的,因此,含微量水汽的氢和干氢是引起附加施主的根源。从多次提纯后施主浓度从锭头向锭尾递增的结果看,估计这种化合物的分凝系数也是小于 1 的。

从表 6 中看到相同的晶体制备条件,而处理的气氛不同,则引起的附加载流子的导电类型和浓度也不同:纯的干氧和普通空气都引起附加受主,其浓度大小以前者为剧;含微量水汽的氢则引起附加施主,这些结果与表 3 中的阶段(II)的结果有相似之处,这也再次说明氧是引起附加受主的主要根源,而氢是引起附加施主的主要根源。

3. 热受主浓度与热处理时间的关系

从表 7 及图 1 所示的结果,我们设想在 500°C 下、氢气氛中,InSb 的热处理可分为二个阶段进行:第一个阶段为第一反应,该反应使热受主浓度随热处理时间的增加而增加,并达到饱和值;继之,开始第二个阶段,即第二反应。这时,该反应使聚合体更进一步聚合为更大的聚合体,因此,热受主浓度随热处理时间的继续增加反而减小,推测是由于离化杂质中心(聚合体)的减少,导致空穴迁移率的骤然增加,其值大于同样 P 型载流子浓度的纯 P 型样品的空穴迁移率。

五、热 处 理 机 理

我们曾经做过三个较有价值的实验:

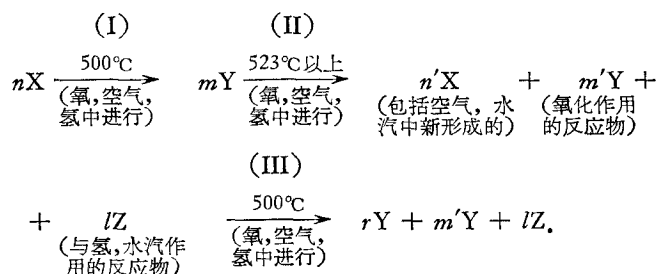
1. 用上述的清洁处理方法清洗了两块同一锭条上均匀部分切下的相邻样品及石英管,把这两块 N 型样品重迭地放入石英管中,使其在空气的条件下,经受 500°C 的热处理,处理时间为 2 小时。结果发现底下那块与石英接触样品没有产生热转换,而其上面的那块 N 型样品却产生了热转换,变成 P 型样品,这是无法用由石英释放出来的杂质的扩散来解释。

2. 氢中提纯得到的 N 型样品,在真空度为 $\sim 10^{-3}$ mmHg 的石英管中处理 1 小时 45 分钟,也产生热转换, N 型样品变成 P 型样品。这说明阶段(I)的热处理的热转换与热处理时所使用的氣氛关系不大;但阶段(III)的热处理的热转换所引起的热受主浓度的增加量与气氛是有关系的。

3. 氢中提纯得到的 N 型样品,在氢中, 500°C 下处理了 30 小时,变成 P 型样品,随后,使它整个的稍熔一下,立即淬火到室温,磨去熔化的外壳,未熔的心子仍为单晶样品,测量

后,发现它已转换为 N 型样品。似乎由 P 型转换为 N 型的可逆过程所需的温度并非必须达到熔点才行;这个现象与区域提纯过程中熔区内的锑料再结晶时,熔区紧邻的固态锑料所处的状态相似。这说明为什么提纯过程所伴随的热处理阶段而引起的热转换效应没有表现出来的缘由。

从上面的三个实验及循环热处理的现象、热受主浓度与处理时间的关系中,热受主浓度趋于一个饱和值,且开始下降等实验事实,似乎用内在的未知的 X 化合物的聚合反应机理来解释比较顺利。这种 X 化合物的数量似乎是与提纯过程中所用的保护气氛的纯度与提纯条件(如加机械搅拌等)有关。设想这种 X 化合物在 InSb 中本为电性呈中性的杂质,当 500°C 热处理时,就聚合成电性呈 P 型的聚合体,而在 InSb 熔点附近又分散为 X 化合物。我们将上述的实验结果,归纳为如下的设想的固态反应式:



式中 n 、 m 、 n' 、 m' 、 l 、 r 皆为正系数,代表数量; X 、 Y 、 Z 代表某种化合物或聚合体。在电性上的表现: X 呈中性、 Y 呈空穴型、 Z 呈电子型。

用上式可易于说明实验结果:

1. 在纯干氧中处理的情形。

阶段(I)的反应, $n \approx m$, 且 $m < n$; 说明 X 未全部聚合(热处理时间不够长)。

阶段(II)的反应, $n \approx n'$, $m > m'$, $l = 0$; 说明干氧中熔化一下,除了使 Y 解体外,且氧与 InSb 作用产生新的 Y 聚合体(仅少量),但不产生 Z 。

阶段(III)的反应, $r + m' > m$, $l = 0$; 说明和阶段(I)中数量差不多的 X 化合物又聚合反应成 Y 聚合体,加上氧直接反应产生的 Y 聚合体,在数量上较阶段(I)略有增加。

以上可说明表 2、表 3、表 6 的结果。

2. 在普通空气中处理的情形。

阶段(I)的反应与干氧中阶段(I)的反应相同。

阶段(II)的反应, $n < n'$, $m \gg m'$, $l < m$; 说明空气中熔化,除了 Y 解体外,与空气作用产生了新的中性的 X 化合物(因空气中含有水汽——氢,氧)以及 Y 聚合体(空气中含有氧),同时并产生 Z 化合物,仅少量(因空气中含有水汽)。

阶段(III)的反应, $r + m' > m$, $l < m$; 说明比原数量更多的 X 化合物聚合反应成 Y 聚合体,且有 l 数量的 Z 化合物在电性上与它中和。

以上可说明表 2、表 3、表 4、表 6 的结果(加搅拌提纯制备得到的样品除外)。

3. 在纯干氢、含微量水汽的氢中处理的情形。

阶段(I)的反应与干氧中阶段(I)的反应相同。但当 $n = m$ 时,说明 X 全部聚合反应成 Y 聚合体,而在数量上达到饱和值。

阶段(II)的反应, $n < n'$, $m' = 0$, $l \gg m$; 说明氢中熔化,除了Y聚合体解体外,并产生X化合物(因水汽),但不产生Y,可是,由于与氢的作用而产生大量Z,而水汽对Z仅有少量贡献.

阶段(III)的反应, $r > m$, $l \gg m$; 说明比原含数量要多的X化合物聚合反应成Y聚合体,数量上有所增加,可是,更大量的Z化合物在电性上掩盖了它.

这里需着重提及一下,X化合物的数量是与提纯中保护气氛的纯度、晶体的提纯及制备条件(如加机械搅拌等)有密切关系,且在晶体中的分布是不均匀的.

关于这种X化合物的本质,从上面讨论看来,是与提纯中所用的保护气氛密切相关;样品 S4-1 是在氩中提纯的,经过在氩中热处理 30 小时,引起热受主的浓度为 $9.77 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,而样品 S-HV-11 是在纯的干氢中提纯的,经在纯干氢中热处理 50 小时,引起的热受主的浓度为 $3.73 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,这是由于氩中水汽、氧含量高于氢中的水汽、氧含量,所以我们推测这种X化合物可能是一种氢氧化物.当InSb进行区域提纯时,所含的水汽、氧是难免不与熔化的InSb起反应,而形成某种化合物存在于InSb中.另一方面,这种X的含量也是与提纯条件有关;提纯加搅拌的样品,它所引起的热受主浓度(如表4中的样品H-80-1)远比氩中、干氢、含痕量水汽的氢中提纯不加搅拌的样品为小,这可能是由于加搅拌时,这种X被搅拌而达锭条表面,因而体内的X的量大为减少的缘故(当加搅拌的区域提纯时,观察到锭条的熔区内部有细小的高熔点物质的急剧游动).

六、结 论

从以上实验结果,可以归纳为以下几点结论:

1. 高纯N型InSb单晶,在纯的干燥氧和一般空气中,500°C下热处理,整个地热转换为P型InSb单晶,继之,在高于熔点的温度下,整个熔化一下(小于0.5分钟),则立即转回成N型InSb;若再在500°C下热处理,则又整个地热转换为P型InSb.这样的过程是可重复的.

2. 由高纯N型InSb单晶热转换成的P型InSb单晶和未热处理的高纯N型InSb单晶,经短时间(小于0.5分钟)的熔化处理,所引起的附加的N型载流子是与熔化处理的气氛有关,氢和水汽是重要因素;熔化处理后再热处理所引起的附加的热受主浓度大小是与熔化处理时的气氛有关,氧和水汽是一个重要因素.

3. 高纯N型InSb单晶,在500°C下热处理所引起的热受主浓度的大小是与区域提纯过程中有无机械搅拌条件有关,加搅拌提纯的条件能减少热处理所引起的热受主浓度.

4. 高纯N型InSb单晶,在500°C下热处理,引起的热受主浓度的大小是与区域提纯过程中所用的气氛的纯度有关,水汽和氧是一个重要因素.

5. 高纯N型InSb单晶在纯的干燥氢中,500°C下热处理,引起的热受主浓度随处理时间增加而增加,并达到一个饱和值,继之趋于下降,且空穴迁移率显著的升高,超过同样浓度下的空穴迁移率值.

参 考 文 献

- [1] Hulme, K. F. and Mullin, J. B., *Solid-State Electronics*, **5**, July-August (1962), 211.
- [2] Putley, E. H., *Proc. Phys. Soc.*, **73** (1959), 128.
- [3] Liang, S. C., Willardson, R. K., et al., *Compound Semiconductors* (New York, 1962), p. 232.
- [4] Fuller, C. S. and Logan, R. A., *J. Appl. Phys.*, **28** (1957), 1427.
- [5] 林兰英、徐鸿达, 物理学报, **20** (1964), 1268.

HEAT TREATMENT OF INDIUM ANTIMONIDE

SHU HUNG-DAR LIN LAN-YING

ABSTRACT

This article describes that *N*-type indium antimonide single crystal and twin crystal involving large grain samples ($n \approx 1.23 \times 10^{14} - 2.40 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_e \approx 5.15 \times 10^5 - 2.10 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$) are converted into *P*-type samples by heat treatment in different kinds of gases at 500°C . During this heat treatment, if the temperature rises to above the melting point, the thermal acceptors in the *P*-type sample disappear, and the sample is converted back to *N*-type. If this converted *N*-type sample is again heated at 500°C , it will be converted to *P*-type once again. We have investigated this new discovered process which is related to the varying preparation conditions of indium antimonide and the varying gas ambients of the heat treatment, and we have also discussed the process of thermal conversion cycle and melting effect.

By the fact that the thermal acceptors have been introduced into *N*-type indium antimonide as a function of annealing time at 500°C , it is found that the rate of thermal acceptors formed is greater at the beginning period of annealing time; when the annealing time is increased, the thermal acceptor concentration rises to maximum and then subsequently diminishes. This phenomenon is similar to that when silicon is subjected to heat treatment.

From the analysis of new results of experiments, it is considered that this effect of heat treatment of indium antimonide is likely carried out by internal factor which is already existed in indium antimonide. We think that it can be related with oxygen and hydrogen. Finally the possible mechanism of the heat treatment of indium antimonide is discussed.