

銻化銻的机械损伤*¹⁾

林蘭英 徐鴻达

提 要

本文叙述由于发现区熔法制备的N型 InSb 单晶錠条的迁移率与錠条同处切下的矩形样品的迁移率之间的差别,超出测量误差范围之外,从而得到切割、研磨过程引入机械损伤及电极制备过程引入“热损伤”的看法,它们影响所研究的样品的电学性质。由电学性质的变化,测定了损伤深度约为 0.2mm 至 0.4mm。由 Read 的位错散射理论所作的计算结果与实验结果比较,得到较好的符合,从而认为机械损伤主要是位错(即“位错裂隙”)的作用。同时,由实验结果,我们得到冷压焊金线的电极制备方法比焊锡的好。

引 言

Ge, Si, InSb 等半导体材料经过切割、研磨过程易于引入机械损伤,然而,其中 InSb 材料在室温下由于其既硬而脆的特性,故引入机械损伤尤显严重。有关这方面的报导如: Pugh^[1]对 Ge 用金相法检验了表面损伤; Gatos^[2]等用 X 射线衍射法检验了 InSb、GaAs 的表面损伤及深度,表明切割、研磨过程引入的损伤是不可忽略的,而且对电学性质有影响。通过测量电学性质(如电导率、光磁电压等)的变化,可以测定损伤深度。

现今对损伤的机构,一般认为有两种可能的形式:一为裂隙,另一为高位错密度,也能以所谓“位错裂隙”形式出现。但两者皆影响电学性质。目前尚无直接证据来分辨损伤层中存在的是两者之一,还是两者。并且,两者对电学性质影响的主导作用尚有争辩之处,从我们的实验结果看来,似乎后者是一个主要因素。

我们发现,在 78°K 温度下,测量的N型 InSb 单晶錠条的霍尔系数及迁移率,与测量单晶錠条同处切下的矩形样品的霍尔系数之间的差别在测量误差范围之内,而迁移率之间的差别在误差范围之外,甚至相差达到 30% 以上。造成这种迁移率之间的差别(即矩形样品的电导率比原来它在錠条上时所测的电导率小)有两种可能:一为切割、研磨过程引入的机械损伤,另一为电极制备过程的热应力所引起的范性形变。两者将在后面分别讨论。

J. J. Duga^[3]对N型 InSb 进行范性形变,其引入的位错密度约为 10^5cm^{-2} 。在 77°K 温度下,范性形变前后的电子迁移率之间的差别在 30% 左右,而我们的样品,把机械损伤层去掉后,电子迁移率也增加了 30% 左右;由此可见,因切割、研磨过程引起的机械损伤和电极制备过程的热应力引起的范性形变,对迁移率及电导率的影响是严重的。当样品的截面积减小时,其迁移率及电导率也随着改变(包括两种变化:规则变化和起伏变化)。

* 1963 年 11 月 5 日收到。

1) 本文曾在 1962 年全国半导体会议上及 1963 年第二次全苏化合物半导体会议上宣读。

这种变化是由两种因素引起的: 一为切割、研磨过程引入的机械損伤, 它随着样品截面积减小而逐渐减小(我們用腐蝕的方法来减小样品的截面积, 因若用研磨方法, 必将重新引入不同程度的机械損伤)。另一为电极制备方法的优劣而引入的損伤, 其程度是不同的。热焊电极所产生的热应力引起的范性形变, 对电学性质的影响是不可忽视的, 因此冷压焊电极具有較大的优越性。这样, 一块样品的电学性质, 经过一次研磨, 焊电极的过程后不再重复, 其原因就是这两种外来因素綜合影响的结果所致, 而不是材料本身内在的因素引起的。

根据 Gatos^[2] 等的結果, InSb 的机械損伤的深度只有几十微米, 而从我們实验結果所估計的机械損伤深度大約在 0.2 至 0.4mm 之間, 这与切割、研磨的条件有关。

实 驗 方 法

上面談过, 机械損伤及热应力引起的范性形变对 InSb 的电学性质影响很大, 因而, 我們就采用迁移率及电导率随样品截面积减小(用腐蝕的方法来减小)时的变化来檢驗損伤层的存在及其深度, 并从实验数据来分析損伤机构。为着要了解电极制备时热应力的影响, 我們采用了两种电极制备的方法, 来进行实验比較, 以便更完善的达到实验目的。

1. 样品的制备

样品是在由区域融化法制备的 N 型单晶錠条上, 用铁片刀刃, 和以 303 号金刚砂的水油液切下, 并切成 $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的矩形体; 然后用 301 号金刚砂水油液研磨成規則形状, 其大小是用測量显微镜測定。

2. 电极的制备

我們采用两种方法制备电极:

(1) 冷压焊金絲 装置如图 1 所示, 金絲直径为 0.1mm, 鈍的石英刀口紧压金絲于样品一定位置上, 在金絲与样品之間加以 15—20 伏交流电压(交直流电均可用), 这电压值視样品电阻率而定。

(2) 热錫焊金絲或銅絲 用 ZnCl_2 水溶液作为焊剂, 用圓錐形的小电烙铁加热錫条焊之。电极直径一般在 0.3 至 0.4mm 之間。焊电极时, 样品受热時間一般为 2 至 4 秒[其对样品的影响如图 2(a) 及图 2(b) 所示]。所制备的电极之間的距离是用測量显微镜測定。样品大小及电极位置均滿足避免几何效应的要求。

3. 霍耳系数及电导率的測量

霍耳系数及电导率的測量是用一般常見的直流补偿法。

在測量每个横截面的霍耳系数和电导率之前, 先用王水腐蝕掉样品上的錫电极或金电极, 然后用 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 为 1:1:8 的腐蝕剂来减小样品的厚度和寬度(通电流的电极是用指甲油保护, 不被腐蝕)。在每个厚度和寬度(即每个横截面积)測定霍耳系数、电导率与温度的依賴关系。整个实验誤差为 $\pm 5\%$ 。

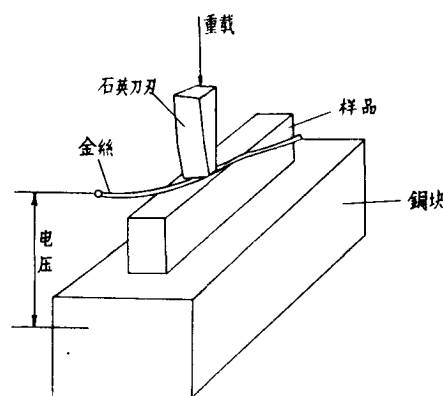


图 1 冷压焊电极装置示意图



(a) 箭头所指阴暗部分为热锡焊电极, A 字处为热应力所致的弯曲条纹 $\times 300$



(b) 箭头所指阴暗部分为热锡焊电极, B 字处为强烈的热应力所致的折断条纹 $\times 300$

图 2

实 验 结 果

1. 电导率、迁移率与样品截面积的关系

当样品的电极为冷压焊金絲时, 电导率及迁移率皆随样品横截面积的减少而增加. 結果如图 3 及图 4 所示, 这表明电导率及迁移率随着损伤层的减小而增加. 在图 3 及图 4 中, 样品 S4-No. 1.3 的迁移率及电导率随着损伤层去掉的增加, 比样品 S4-b 来得快而大, 这是由于样品 S4-b 的损伤层較浅, 引入的位錯缺陷較少.

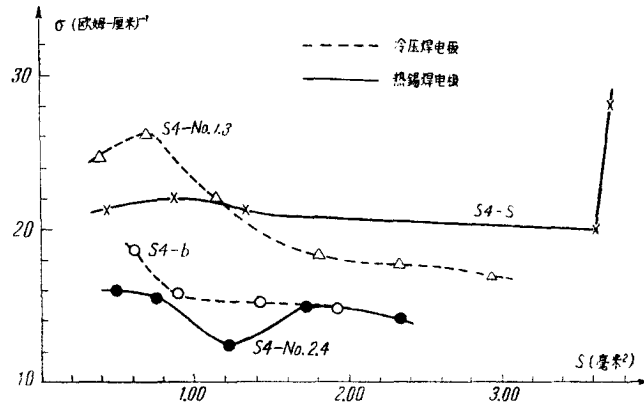


图3 样品横截面与电导率的关系(78°K)

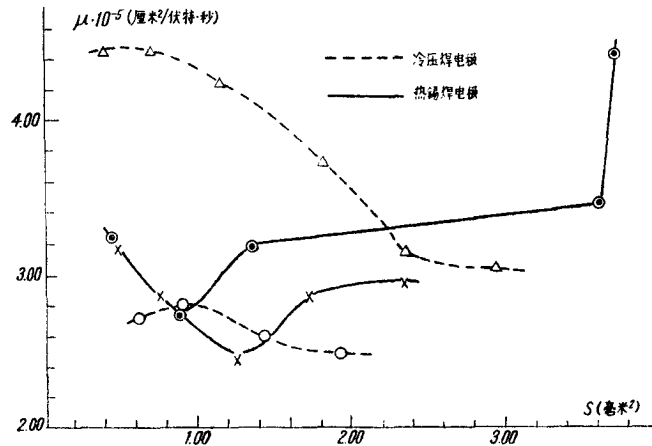


图4 样品横截面与迁移率的关系(78°K)

2. 样品的电导率、迁移率、载流子浓度与样品横截面积的关系及不同横截面积的霍尔系数与温度的依赖关系

样品的电导率、迁移率、载流子浓度与横截面积的关系如表 1 所示。

不同横截面积的霍尔系数与温度的依赖关系如图 5 (图中只画出两条曲线,其他厚度所得的曲线完全相似,皆在两曲线之间,为清楚起见,不把它们一一画出)及图 6 所示。由图可见,冷压焊金丝的样品的霍尔系数与温度的依赖曲线是平滑的,且第一厚度与第五厚度之间霍尔系数的差别是在测量误差范围内。热锡焊的样品,当样品较厚时(即第一、第二个横截面),曲线是平滑的;当样品厚度较小时(即第三到第五个横截面时),低温部分的曲线有所起伏(非表面沾污所致),其原因不很清楚。

3. 样品的均匀性

在 78°K 温度下,对样品 S4-No. 2.4、S4-b 测量了两对霍尔系数(在每块样品上),并求出载流子浓度,其结果如表 2 所示。对样品 S4-No. 2.4 的不同截面,在样品不同位置的载流子浓度差别在 4% 至 16% 之间。对样品 S4-b,其差别在 3% 至 13% 之间。由此可见,样品的均匀性不是太差的,因此,迁移率的变化并非由于样品的不均匀引起的。

表 1 样品的截面积与电导率、迁移率、载流子浓度(78°K)的关系

样品编号	截面积 (cm ²)	电导率(Ω-cm) ⁻¹	迁移率 (cm ² /V·sec)	载流子浓度 (cm ⁻³)
S4-No. 1.3 (冷压焊金絲)	2.95×10 ⁻³	17.0	3.07×10 ⁵	4.08×10 ¹⁴
	2.34×10 ⁻³	17.9	3.16×10 ⁵	4.20×10 ¹⁴
	1.81×10 ⁻³	18.5	3.72×10 ⁵	3.68×10 ¹⁴
	1.15×10 ⁻³	22.1	4.25×10 ⁵	3.86×10 ¹⁴
	0.70×10 ⁻³	26.2	4.46×10 ⁵	4.25×10 ¹⁴
S4-b (冷压焊金絲)	1.94×10 ⁻³	14.9	2.50×10 ⁵	4.38×10 ¹⁴
	1.44×10 ⁻³	15.3	2.60×10 ⁵	4.35×10 ¹⁴
	0.90×10 ⁻³	15.9	2.80×10 ⁵	4.20×10 ¹⁴
	0.61×10 ⁻³	18.7	2.72×10 ⁵	5.10×10 ¹⁴
S4-No. 2.4 (热锡焊)	2.34×10 ⁻³	14.2	2.95×10 ⁵	3.69×10 ¹⁴
	1.73×10 ⁻³	15.0	2.88×10 ⁵	3.85×10 ¹⁴
	1.25×10 ⁻³	12.5	2.47×10 ⁵	3.75×10 ¹⁴
	0.77×10 ⁻³	15.6	2.87×10 ⁵	4.03×10 ¹⁴
	0.48×10 ⁻³	16.0	3.17×10 ⁵	3.74×10 ¹⁴
S4-S (热锡焊)	3.72×10 ⁻³	28.1	4.44×10 ⁵	4.68×10 ¹⁴
	3.61×10 ⁻³	20.0	3.46×10 ⁵	4.28×10 ¹⁴
	1.35×10 ⁻³	21.1	3.18×10 ⁵	4.93×10 ¹⁴
	0.88×10 ⁻³	22.1	2.76×10 ⁵	4.92×10 ¹⁴
	0.44×10 ⁻³	21.4	3.23×10 ⁵	4.90×10 ¹⁴

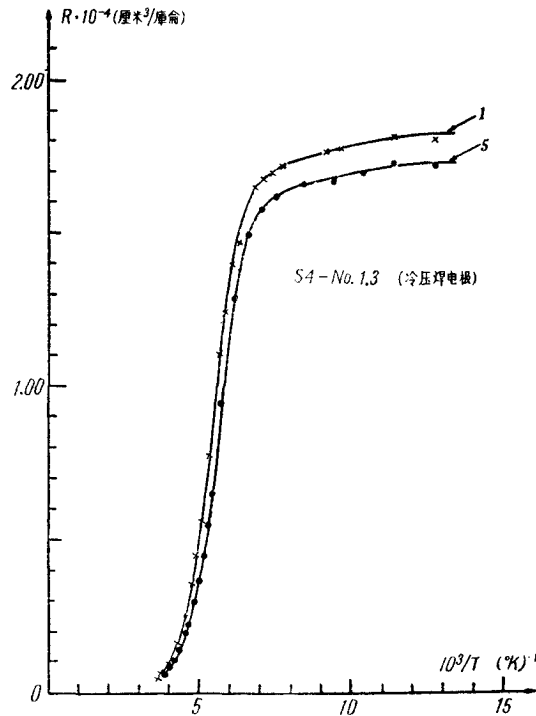


图 5 不同横截面的霍尔系数与温度倒数的关系

1: 横截面 $S = 2.95$ 毫米² 5: 横截面 $S = 0.70$ 毫米²

(以上所用的样品是从区熔法制备的錠条的中部, 純而均匀的部分切下.)

4. 损伤引入的位错密度的分布

图 11 所示的平均位错密度与样品截面积的关系¹⁾(即损伤层深度与位错密度的关系),

1) 图 11 的导出见下节关于损伤机构的分析.

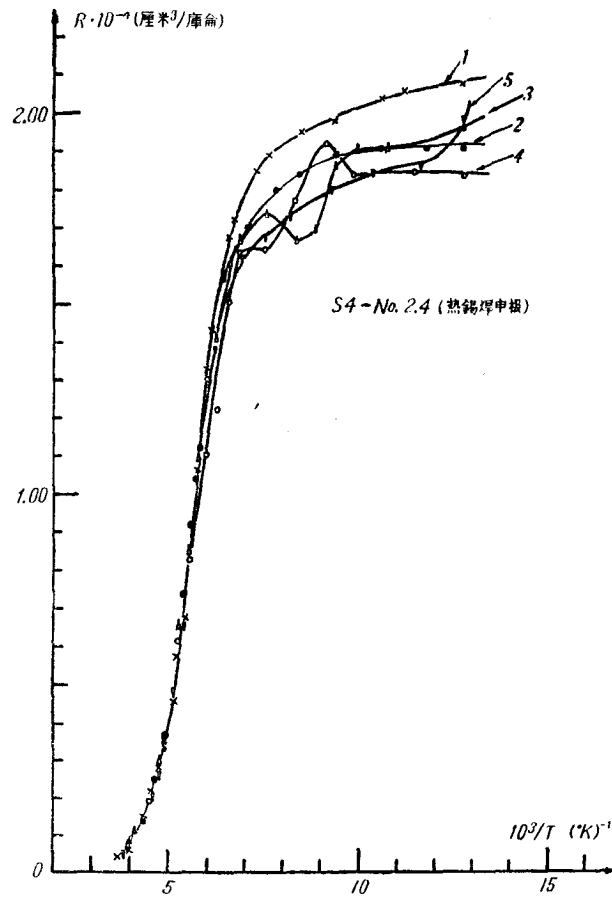


图6 不同横截面的霍尔系数与温度倒数的关系

1: 横截面 $S = 2.34$ 毫米² 2: 横截面 $S = 1.73$ 毫米² 3: 横截面 $S = 1.25$ 毫米²
 4: 横截面 $S = 0.77$ 毫米² 5: 横截面 $S = 0.48$ 毫米²

表2 样品的截面积与载流子浓度(78°K)的关系

样品编号	电极制备法	截面积(mm ²)	R_1^2 (cm ³ /coul)	R_2^2 (cm ³ /coul)	n_1^2 (cm ⁻³)	n_2^2 (cm ⁻³)
S4-No. 2.4	热锡焊	1.84	2.18×10^4	1.87×10^4	3.40×10^{14}	3.96×10^{14}
		1.62	1.92×10^4	1.83×10^4	3.86×10^{14}	4.04×10^{14}
		1.44	1.97×10^4	1.74×10^4	3.76×10^{14}	4.25×10^{14}
		1.21	1.84×10^4	1.68×10^4	4.02×10^{14}	4.40×10^{14}
		1.02	1.98×10^4	1.80×10^4	3.74×10^{14}	4.11×10^{14}
S4-b	冷压焊	1.25	1.74×10^4	1.69×10^4	4.25×10^{14}	4.38×10^{14}
		1.06	1.64×10^4	1.70×10^4	4.51×10^{14}	4.35×10^{14}
		0.80	1.53×10^4	1.76×10^4	4.81×10^{14}	4.20×10^{14}

1) 为同一块样品的两对霍尔电极所测的霍尔系数。

2) 为同一块样品的两对霍尔电极所测的霍尔系数所对应的载流子浓度。

表明在 1.80—3.00 mm² 这一层内的位错密度较高,平均位错密度差别较小,影响迁移率是严重的(迁移率值小),其程度是相近的(由迁移率数值的差别不大得知)。在 1.80mm² 以

下至损伤层除去的层内,位错密度差别较大,影响迁移率的差别也较大,即影响迁移率的程度减轻(迁移率值迅速增加),这可从图4中看出。由此可见,机械损伤引入的位错密度在损伤层内是不够均匀的,随着损伤深度的增加而减小,正如图11所示的结果。可是,从图7至图10的结果看来,实验数据与理论计算值符合得较好,因而可以认为这种位错密度的不太均匀的分布,是在Read理论假设的允许范围内。

机械损伤机构

我们假设机械损伤是引入了较高的位错密度(即“位错裂隙”),分布也较为均匀,由于位错的散射而使迁移率减小。基于这个假设,我们应用Read^[4]的位错散射理论,计算了迁移率的温度依赖关系,并与实验结果比较。

定性描述带电荷位错的散射效应,可用下面的近似关系式:

$$\frac{1}{\mu_l} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_d} \quad (1)$$

这里 μ_i 为未损伤样品的载流子迁移率; μ_l 为损伤样品的载流子迁移率; μ_d 为损伤引入的位错散射的迁移率。由Read理论得到

$$\mu_d = \frac{\pi e l_d}{2} (2\pi m^* kT)^{-1/2}, \quad (2)$$

其中

$$l_d = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{N_d \epsilon} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

这里的 ϵ 可由下式求得:

$$\frac{\sigma(\epsilon)}{\sigma_0} = (1 - \epsilon)g(\epsilon). \quad (4)$$

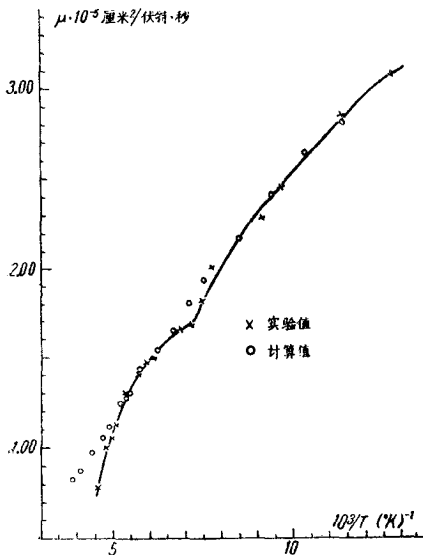


图7 电子迁移率随温度变化的实验值与计算值的比较
2: 横截面 $S = 2.34$ 毫米²

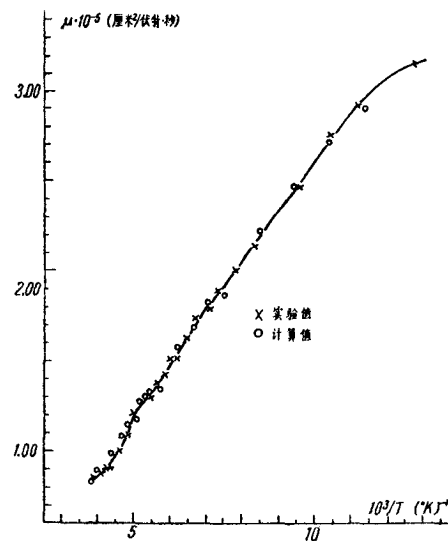


图8 电子迁移率随温度变化的实验值与计算值的比较
3: 横截面 $S = 1.81$ 毫米²

l_d 是位錯散射的平均自由程； N_d 为位錯密度； $\sigma(\epsilon)$ 为损伤样品的电导率； σ_0 为未损伤样品的电导率； $g(\epsilon)$ 为 Read^[4] 的经验函数。应用 Read 的 $(1-\epsilon)g(\epsilon)$ 与 ϵ 的关系曲线可求得 ϵ 。可用由实验所得的 μ_f, μ_i 求得 μ_d ，再由(2),(3)式可计算 N_d ；同时，由实验数据求得的 l_d ，按(2)式可计算不同温度下的 μ_d ，从而得到 μ_f 随温度的变化关系(不同横截

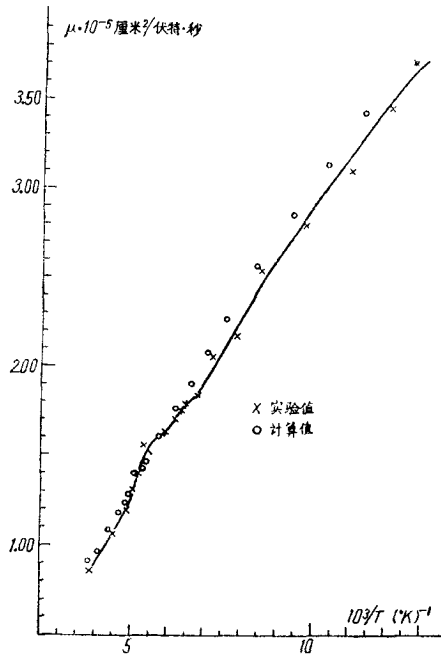


图9 电子迁移率随温度变化的实验值与计算值的比较
4: 横截面积 $S = 1.15$ 毫米²

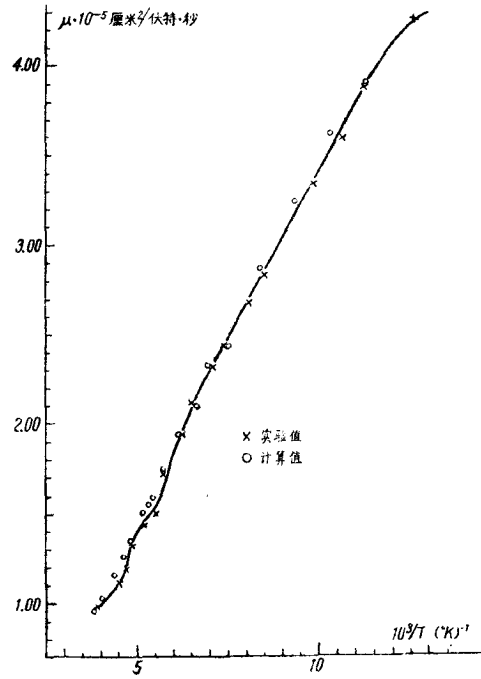


图10 电子迁移率随温度变化的实验值与计算值的比较
5: 横截面积 $S = 0.70$ 毫米²

面积的迁移率与温度的依赖曲线)。

在样品 S4-No. 1.3 的每个横截面积下，迁移率与温度的依赖曲线和计算值的比较，如图7—10所示(样品 S4-b 的计算值与实验值的比较情况，与此相似，不再列出)。计算的位错密度随横截面积的变化，如图11所示。

当位错密度不太大，分布均匀时，用(4)式求得的 ϵ 较精确。机械损伤引入的位错可能比范性形变的较为均匀，同时，我们估计损伤样品的位错密度不太大，故用(4)式来求得的 ϵ 的误差不会太大。

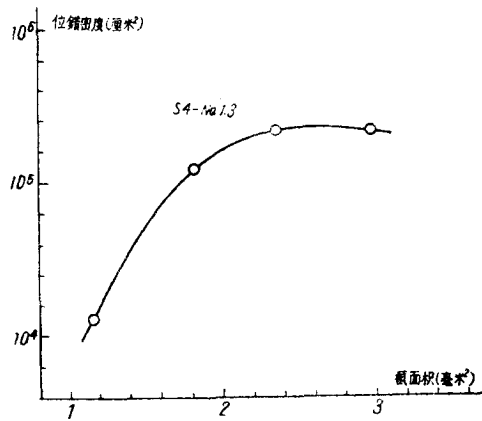


图11 位错密度与样品截面积的关系

由于理论的计算值与实验值符合得较好，我们认为机械损伤对电学性质的影响主要是位错的作用。

討 論

实验的结果表明,用铁片刀刃和以 303 号金刚砂的水浊液切割及以 301 号金刚砂的水浊液研磨样品引入的损伤深度为 0.2mm (S4-b) 至 0.4mm (S4-No. 1.3),视切割速度及冷却情况而定。这些损伤主要是位错(即“位错裂隙”),它对载流子浓度影响不大(如图 5 所示,霍尔系数之间的差别在测量误差范围内),因为位错密度大约为 10^5 cm^{-2} ,它引起的受主密度大约为 10^{13} cm^{-3} (假定为稜位错),而我们的样品的载流子浓度为 $3-4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,其影响是不明显的,但对迁移率的影响较大。同时,用位错散射效应的机构来解释机械损伤对电学性质的影响,理论值与实验值符合得较好。

J. J. Duga^[3]得到范性形变后的 N 型 InSb 样品,其载流子浓度因位错密度的增加而减小,而按照 Shockly 和 Read 的位错模型来计及它对载流子浓度的影响是不大的,两者存在分歧。而我们的结果较符合后者的结论。

在我们的实验中,样品的不均匀性对迁移率的影响不大,因为样品的载流子浓度的差别最大为 16%。Bate^[5]等曾提出 InSb 的不均匀性对迁移率的影响,当电阻率比为十倍时,影响迁移率 33%。所以,我们估计样品 S4-No. 1.3 及 S4-b 的不均匀性对迁移率的影响约为 2% 左右,即增加迁移率 2% 左右。因此,我们的实验结果——迁移率的增加——是由于损伤的消除。由理论计算看来,对于 78°K 温度下,载流子浓度在 10^{16} cm^{-3} 以上,迁移率在几万 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 的 N 型样品,机械损伤(引入位错密度为 10^5 cm^{-2})的影响是不显著的。

J. J. Duga^[3]的迁移率与温度的依赖关系,实验值与理论值在低温部分符合较差,我们的实验结果与理论符合较好。我们认为, Duga^[3]的样品是因范性形变而引入位错的,它的分布不均匀性是较严重的,而用 Read 理论计算时,就必然引起实验值与理论值的差别。我们的样品是因机械损伤而引入位错,其分布的不均匀性不太严重,符合 Read 的假设,故实验值与理论值符合得较好。

关于电极的影响,用冷压焊金线的电极,其电导率及迁移率随样品横截面积的减小而增加,但当样品过薄时(厚度小于 0.70 mm),也将影响迁移率及电导率,如图 3、图 4 中曲线最后一点所示的数值。用热锡焊的电极,其结果则不规则,这是由于热锡焊过程,样品局部受热,在电极附近产生热应力,使电极处产生范性形变,必然加剧损伤,这个现象如图 2(a), (b) 所示。所以,虽然减小样品横截面积使损伤去掉,但同时又不断增加新的“热损伤”,所以曲线的起伏现象是可以理解的。

参 考 文 献

- [1] Pugh, E. N. and Samuels, L. E., *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1961), 1043.
- [2] Gatos, C. H., et al., *Proceedings International Conference On Semiconductor Physics (Prague)* (1960), p. 519.
- [3] Duga, J. J., *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 169.
- [4] Read, W. T., Jr., *Phil. Mag.*, **45** (1954), 775, 1119; **46** (1955), 111.
- [5] Bate, R. T., et al., *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 806.

THE MECHANICAL DAMAGE OF INDIUM ANTIMONIDE

LIN LAN-YING SHU HUNG-DAR

ABSTRACT

This article describes the difference of mobility between N type indium antimonide ingot and the rectangular sample, which was cut from the ingot on the position where we want to measure the mobility of ingot. This difference exceeds the error of the measurements. Therefore we think this is due to the introduction of the mechanical damage by cutting and grinding. And at the same time it is also due to the introduction of the thermal damage by the preparation of the electrical contacts. They influence the electrical Properties of the sample studied. From the determination of the change of the electrical properties of the sample one can determine the depth of the mechanical damage thae is about 0.2 to 0.4 mm. From Read's theory of scattering due to dislocation, one can calculate the mobility, and then predict the mobility of the sample. Our experimental results agree with the theoretical prediction quite well. Therefore we believe that the mechanical damage will introduce dislocations (i.e. dislocation crack) into the sample, and they thus influence the electrical properties of the sample. From the experimental results we find the method of preparation of electrical contacts by pressing the gold wire better than that by soldering.