

几种 III—V 族化合物半导体材料的研究热点

毕 叔 和

(信息产业部电子第四十六研究所 300192)

本文分别介绍了 III-V 族化合物砷化镓(GaAs)、氮化镓(GaN)、锑化镓(GaSb)的特性、生长方法,国内外研究水平及应用。

关键词: III-V 族化合物 生长方法 应用

由 III 族元素镓与 V 族元素化合而形成的 III-V 族化合物种类繁多,当前对该化合物国内外研究的热点是 GaAs、GaN 和 GaSb。它们分别是制作超高速数字集成电路,蓝色发光二极管和探测器、激光器、微波器件的重要材料。

1 砷化镓(GaAs)

砷化镓属 III-V 族半导体,具有高速、高频、耐高温、低噪声和发光等特点。是继锗、硅之后最主要的半导体材料之一。它具有迁移率高($0.8\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)。禁带宽度大(1.43eV),抗辐射等特点。在军事领域(如雷达、电子战系统、导弹、星载系统等),在商用领域(移动电话、无线通讯、直播卫星接收、汽车防撞雷达、微波识别系统等)都有极重要的应用。GaAs 单晶可分两种类型:半绝缘型(SI)和半导型(SC)。非掺 SI-GaAs 单晶是微波器件和 GaAs 集成电路的主要材料,是 GaAs 材料发展的主流。非掺 SI-GaAs 单晶主要采用液封直拉法(LEC)制备。目前国内重点发展和需求量大的晶体材料有 LEC 非掺杂半绝缘 GaAs 和 HB 掺 Si GaAs, LEC 非掺杂 SI-GaAs 单晶主要用于制造超高速数字集成电路、微波毫米波器件等电子元件,直接为微电子和高技术研究服务。提高质量、减少杂质的方法为采用高纯镓砷和 PBV 坩埚,优化合成工艺,控制 B_2O_3

水含量。近几年,LEC GaAs 生长技术取得显著进步。国外 3", 4" SI-GaAs 已商品化,6" 刚开始大批量生产。其单晶迁移率可达 $0.7\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上。此外,国际上还发展了垂直布里奇曼(VB),垂直梯度冷凝(VGF)和多片退火技术(MWA),使 SI-GaAs 单晶的纯度,均匀性和完整性都有明显的提高。直径 3" VGF 非掺 SI-GaAs 单晶平均位错密度小于 0.3m^2 ,最低可达几百。国内水平 50mm 实用化,批量生产。直径 2-3" 半导型(n 型或 p 型)GaAs 单晶主要用于光电器件的衬底,常用 HB、VB、VGF 法制备。其掺杂浓度、均匀性和晶体完整性都可满足光电子器件的需求。掺 Si 单晶可作到最低无位错。HB 掺 Si GaAs 单晶主要用于制造红色和红外发光管、太阳能电池和激光器等。HB GaAs 单晶的生长方法:水平布里奇曼法(HB)的特点是设备简单、技术成熟、温度低、易于控制化学配比,所以位错密度低(10^3cm^{-2} 数量级),但晶片 D 型。HB 法一般用于生长低阻 GaAs 单晶,用于制造发光二极管(LED)激光器、光控制点(PD)太阳能电池、微波二极管等。采用 HB 法一般难于生长非掺杂半绝缘 GaAs 单晶,但通过掺铬或掺 Cr 掺氧,可制得半绝缘单晶,掺 Cr 半绝缘单晶的电阻率一般为 $10^5\Omega\cdot\text{m}$ 。还有 VGF GaAs 单晶,温度梯度凝固法(GF)是用程序冷却而产生

的温度梯度使熔体沿籽晶方向生长 GaAs 单晶的方法,此法分水平(HGF)与垂直(VGF)之分。HGF和HB都可获得低位错(位错密度 $<3 \times 10^7 \text{m}^{-2}$)和无位错 GaAs 单晶,但获得的单晶截面均为D形。为制备大直径圆形 GaAs 单晶,近几年来发展了垂直温度梯度凝固法(VGF),当温度梯度为 $2^\circ\text{C}/\text{cm}$ 时, $\varnothing 75\text{mm}$ VGF单晶基本无位错,典型的电子迁移率近 $0.7\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,电阻率为 $2 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$, EL_2 浓度为 $7 \times 10^{21} \sim 1.2 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ 。国外已将VGF技术用于工业化生产。

GaAs的发展趋势是向大尺寸、高性能、低缺陷发展,并降低成本。目前国外GaAs IC生产线已基本完成了由3"线到4"线的过渡,6"线已开始投产,预计到下个世纪初,6-8"SI-GaAs将大规模生产。90年代是砷化镓材料发展最快的时期,但与国外相比还存在不少差距,如工艺落后、晶片表面加工质量问题、工艺配套保障条件差等等。这些问题需要进一步解决,以满足军用商用的广阔市场需求。

2 氮化镓(GaN)

GaN材料作为第三代电子材料具有宽的直接带隙、高的击穿场强、高的热导率和非常好的物理和化学稳定性,使它极适用于蓝光发光二极管(LEDs)、蓝光激光器(LDs)、紫外光电探测器和高温大功率管的研制。随着GaN基材料与器件制备工艺的发展,以往半导体技术所不能涉及的蓝光及紫外光波段现在也得到了开发与利用。日本已应用GaN蓝光LED与市售的红、绿光LED,开始了对角线130cm(50")全晶体长寿命的全色显示器的研制,它可用于计算机的显示器,还可以使电视机挂上墙壁,给人们以更大的活动空间和更安全的生活环境。因此,蓝光器件的广泛应用前景和巨大的市场需求是不言而喻的。近年来,氮化镓(GaN)作为一种Ⅲ族系氮化物半导体材料,

由于在高效率的蓝光与紫外光电发射器件及紫外光电探测器件领域的巨大应用潜力,受到了广泛的重视,已经成为半导体科学与技术领域新的研究热点和跟踪内容。1997年举行的氮化物半导体会议上,日本日亚化学工业株式会社的中村修二研制的GaN系蓝色激光器,在室温连续发光的工作条件下,其寿命已超过3000h,并根据高温加速实验推测出其寿命可达10000h。制备高质量的GaN体单晶材料和薄膜材料,是研究开发Ⅲ族氮化物发光器件、电子器件的前提条件。GaN的熔点高,很难采用熔融液体GaN制备体单晶材料,即使采用了高温、高压技术,也只能制备出针状或小尺寸的片状GaN晶体。Johanson等人1982年首次合成GaN,GaN在常温下是极其稳定的化合物,Ga和N不能在常温下合成,因为 N_2 分子是十分稳固的,只能采用微波或别的激励方式离解为N原子后,才能与Ga进行合成反应。生长GaN体单晶很困难,生长提供外延衬底的大尺寸晶体更困难。至今未找到一个像生长Si,GaAs那样的生长大尺寸GaN的方法,但由于薄膜技术的突破,可用不同方法实现同质或异质外延生长。80年代以后,MBE(分子束外延),MOCVD(有机金属化学气相外延)已成为制备GaN和其它化合物半导体外延膜和微结构的两大主流技术。除此之外,早先用蓝宝石作衬底,用 GaCl_3 作Ga源,用 NH_3 作N源,在 1000°C 左右生成GaN,此种方法为卤化物气相外延(HVPE)法。还有ELO(外延横向过生长)技术等实现GaN的异质外延生长。

衬底材料的选择对异质外延GaN的晶体质量影响很大,由此对器件的性能和可靠性产生重要的影响。主要采用的衬底是蓝宝石和SiC。用蓝宝石作衬底,制备工艺成熟、价廉、易清洗和处理、有高温稳定性,但蓝宝石与GaN的晶格失配度大(14%),易产生

缺陷。目前,以蓝宝石为衬底的 GaN/GaInN 蓝绿光 LEDs 已商品化,蓝光 LDs 已实现室温条件连续波工作,为寻找既有较好的热稳定性且晶格匹配的衬底,采用 GaN 体单晶作为衬底,但直径受限制。SiC 本身有蓝光发光特性且是低阻材料,可作电极,其晶格常数和材料热胀系数与 GaN 材料更相近且易于解理,但价昂。目前 Cree 公司正采用最新技术(导电缓冲层技术,使注入电流垂直通过发光层),不仅降低 GaN 蓝光 LEDs 成本,而且亮度提高 50%。还外,还有用 AlN、氧化物材料(MgAl₂O₄、LiAlO₂、MgO、ZnO)和其他材料作衬底,正在开发之中。

近几年来,采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)法,在制备以 GaN 为基础的 III-V 族半导体材料和器件方面取得了突破性的进展,尤其是 GaN 基蓝光 LED 进入市场并广泛应用于全色大屏幕显示器;蓝光到紫外波段的激光器(LD)被用来提高光存储密度和激光打印速度并应用于空间和海洋光通信;高温大功率场效应管(FET)等方面,也不断取得重大进展。因此,GaN 的研究已成为国际上高科技领域竞争的热点课题之一。

总之,GaN 在军事及商业上的应用已引起各国的高度重视。其优良的特性、诱人的应用前景和巨大的市场潜力,已引起科技界和商界的极大重视。

3 碲化镓(GaSb)

GaSb 是很有发展前途的光电子材料,在 III-V 族化合物半导体中,GaSb 是非常合适的基片材料。因为其晶格常数与多种三元、四元 III-V 族化合物半导体相匹配,这些材料的光谱范围在 0.8~4.0 μm 之间,正好符合上述要求。另外,利用 GaSb 基材料超晶格的带间吸收也可制造更长波长 8~14 μm 范围的探测器。GaSb 基材料制造的器件除了在光纤通讯中有巨大的潜在应用价值外,在其他领域也有很大的潜在应用价值。从器件观

点看,GaSb 结构适于制作高频低阈值激光二极管和高频高量子效率光探测器,适于提高阻挡层光电池和热光电池的效率。GaSb 的电子迁移率比 GaAs 高。因而也可制作微波器件。GaSb 基器件在 2~5 μm 和 8~14 μm 波段将有广泛的军用和民用前景,如用于导弹和监视系统的红外焦平面阵列,民用方面的火焰监测和环境污染监测等。GaSb 是直接带隙半导体,0K 及 300K 下的禁带宽度分别为 0.822eV 及 0.725eV,晶格常数 0.609nm,晶体结构是闪锌矿结构。制备 GaSb 单晶,现使用最多的是切克劳斯基提拉技术(CZ),GaSb 研究的最新成果是加拿大人用 CZ 法(GaSb 的主要生长方法)生长的直径为 85mm 的单晶。他们除能生长 P 型和 N 型 GaSb 外,还首次提供了商用高阻 GaSb。300°K 和 77°K 时的电阻率分别为 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 和 $4.2 \times 10 \Omega \cdot \text{m}$ 。此外,用垂直布里奇曼法制造的 GaSb 单晶比常规 CZ 技术制造的 GaSb 单晶质量好,但受最大直径限制。还有用垂直梯度冷凝(VGF)技术生长高质量低位错密度单晶。已生长出直径 1cm、长度 5cm、位错密度 10^6m^{-2} 以下的高质量单晶。比较以上三种方法,质量好、有商业价值的是后两种技术,而不是 CZ 技术。生长 GaSb 外延层采用的最主要的方法是液相外延(LPE)、气相外延(VPE)、化学气相淀积(VCD)、分子束外延(MBE)和金属有机物化学气相淀积(MOCVD)技术。GaSb 材料在器件制造中的应用方面,有用 GaInAsSb/GaSb 异质结制作的激光器,GaSb 基雪崩光电二极管(APD),GaSb 异质结光敏二极管,GaSb 异质结发光二极管(LED)。虽然这种材料在光电器件的制造方面具有广泛的前景,但目前对它的研究还处于初级阶段。要使这种材料在器件制造方面大量应用,还需要作许多工作。今后对 GaSb 的研究趋势是从基础研究和材料研究,更多地转向器件应

用方面的研究。

上述三种Ⅲ-V族化合物半导体材料，GaAs的制备我们已取得很好的研究成果，

对于GaN当前制备的热点是薄膜，但是对于GaSb来说，体单晶和薄膜均是国内外研究的热门，应予以重视。

RESEARCH HIGHLIGHT OF SEVERAL Ⅲ-V SEMICONDUCTOR MATERIALS

Bi Shuhe

(The 46th Institute, Electronics, Ministry of Information Industry, Tianjin, 300192)

Abstract

The characteristics, grow methods, application and their R&D of Ⅲ-V compounds GaAs, GaN and GaSb were described respectively in this paper.

Keywords: Semiconductor materials, Ⅲ-V compound, Grow method, Application

(上接第104页) 光纤 Tm^{3+} 掺杂浓度、降低光纤本底损耗、以及光纤的剖面结构与诸参数的优化设计方面，还需进一步的工作。考虑 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 共掺，以及探索其它的掺杂工艺也属将来工作的方向。

致谢

我所分析检测中心化学分析组张淑珍老师、王春梅同志做了 Tm^{3+} 掺杂浓度测量方面的工作，宁鼎高级工程师对本文提出了宝贵的意见，在此表示感谢。

参 考 文 献

1 聂秋华. 光纤激光器和放大器技术. 宁波大学, 1997

- 2 D. C. Hanna, P. M. Percival, R. G. Smart, et al. Efficient and tunable operation of a Tm-doped fibre laser. *Opt. Comm.*, 1990; 75 (3, 4): 283-286
- 3 D. C. Hanna, I. P. Perry, J. R. Lincoln. A 1-Watt thulium-doped ew fibre laser operating at $2\mu m$. *Opt. Comm.*, 1990; 80 (1): 52-56
- 4 C. A. Millar et al. Concentration and co-doping dependence of ${}^4F_{3/2}$ to ${}^4I_{11/2}$ lasing behavior of Nd^{3+} silica fibres. Conference on Optical Fibre Communications. Reno, USA. January 1987.
- 5 Ruan Ling, Wang Wentao, et al. Fabrication of thulium-doped silica fiber. *Proceedings of SPIE*, 1998; 3557: 67-70
- 6 刘东峰等. 掺 Tm^{3+} 单模石英光纤 $1.871\mu m$ 激光产生的初步研究. *中国激光*, 1998; 8
- 7 杜戈果等. 掺 Tm^{3+} 石英光纤频率上转换过程的实验研究. *激光与红外*, 1999; 4

FABRICATION OF THULIUM-DOPED SINGLE-MODE SILICA FIBER USING SOLUTION DOPING TECHNIQUE

Wang Wentao, Ruan Ling, Tang Fengzai

(Department of Optical Fiber, 46th Electronics Research Institute, Ministry of Snformation Industry, 300220)

Abstract

In this paper, the fabrication of thulium-doped SM silica fiber using solution doping technique, including the control of Tm^{3+} dopant concentration, the drying process and Tm^{3+} distribution in the cross-section of the fiber core were described. The optimum design of relevant parameters of the fiber were also discussed.

Keywords: Solution doping, Tm^{3+} dopant concentration, Single-mode silica fiber