

GalnAsP

合金半导体

[美] T.P.皮尔索尔 编
于荣金 译
刘弘度 审校

344917

GaInAsP 合金半导体

[美]T.P.皮尔索尔 编

于荣金 译 刘弘度 审校

人 民 邮 电 出 版 社

GaInAsP Alloy Semiconductors

T.P. PEARSALL

JOHN WILEY & SONS 1982

内 容 提 要

从八十年代开始, 光纤通信已在世界范围进入大规模应用阶段。由于大容量、长中继的通信要求, 使得长波长系统已成为光纤通信的主要系统。本书所介绍的 GaInAsP 合金半导体就是长波光光源和探测器所用的材料。这是一本系统介绍这种合金材料制备工艺、性能以及器件的专著, 是由美国、日本、英国、法国和西德在这一领域的发展中曾起了重要作用的 34 位科学家共同编写而成。本书对半导体的各种外延生长技术、材料的性能和评价方法、器件等作了全面的介绍。

本书可供从事光纤通信器件、半导体材料和工艺、集成光学以及光电器件的科研、工程技术人员以及相关专业的师生参考。

GaInAsP 合金半导体

[美] T.P. 皮尔索尔 编

于荣宝 译 刘弘度 审校

责任编辑 李树岭

人民邮电出版社出版

北京东长安街 27 号

北京振华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

开本: 850×1168 1/32 1990 年 7 月第一版

印张: 15 12/32 页数: 246 1990 年 7 月北京第 1 次印刷

字数: 409 千字 印数: 1-1700 册

ISBN7-115-04241-1 / TN·361

定价: 7.05 元

编者序言

自从瓦里安联合公司的安泰帕斯和他的同事们提出了生长与 InP 衬底晶格匹配的 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 以来, 已经过去近十年了。在这一论文宣布后的头五年中, 做出器件的一些结果受到了颇为热烈的欢迎, 但对似乎无望的复杂半导体合金究竟能否研制出实际的东西, 人们多半持怀疑态度。1976 年, 发布了光谱输出与光纤传输低衰减区相匹配的高效光源研制成功的消息后, 在世界各地迅速地制定了用这种半导体材料来研制各种器件的研究计划。这里要感谢弗吉尼亚州贝尔沃堡夜视实验室计划办公室的工作人员, 他们在这项工作的发展初期, 就有勇气和远见去给予支持。

仅仅五年后的今天, 在光纤通信系统中, GaInAsP 光源和探测器的性能已使 GaAs 和 Si 做成的相应器件降到只起次要的作用。对这种惊人的发展作出十分重要贡献的科学家中, 许多人是本书各章的作者。我愿意对他们在出版本著作中给予的合作表示感谢。我也愿意对每章的审者表示深切的感谢, 他们及时而又认真的工作对本书的出版作出了重要的贡献。

编者

1981.11.2

译 序

一百多年来，通信技术得到了很大发展。人们利用不同波长的电磁波（长波、短波、微波和光波），作为传输信息的载波，而传输的媒介则有大气层、宇宙空间等无线的媒介和金属导体、金属波导管、光纤等有线媒介，因此产生了电缆通信、长波通信、短波通信、微波通信、散射通信、波导通信、激光大气通信、卫星通信以及光纤通信等各种通信手段。现在看来，光纤通信是地面通信领域中最有前途的一种通信方式。它和空间同步通信卫星以及原有电信技术结合起来，满足人们对通信不断增长的各种需求。

光纤通信是六十年代提出、七十年代发展起来的一项重要技术，正在使通信领域发生一次革命性变革。它具有容量大、中继距离长、重量轻、体积小、线路铺设和维修的费用较低、节约有色金属和能源等优点；同时它还具有保密性好、可靠性高、抗电磁干扰等特点。因此，经过研究、开发、大量现场试验和并网试用，从八十年代开始，光纤通信已在世界范围进入大规模应用阶段。日、英、美、法、西德、荷兰、意大利等国家已宣布今后不再采用同轴电缆而采用光缆。目前，光纤通信继续围绕增加传输容量、延长中继距离而发展，包括改进光源和探测器的性能，发展波分复用技术和相干通信，采用集成光学（或集成光电）元件，以及研制超长波长光纤材料，等等。已达到的最大传输容量，是美国贝尔实验室报导的在 1.31 微米波长，成功地进行了中继距离为 30 公里、传输速率高达 8 千兆比/秒的大容量光传输试验；最长的中继距离，是日本电报电话公司报导的在 1.53 微米波长，成功地进行了传输速率为 400 兆比/秒、中继距离可达 250.7 公里的远距离光传输试验。

以石英为主要成分的光导纤维，是光通信的一种理想介质。已

经发现光纤传输损耗在 1.3 和 1.55 微米波长处较短波长区要低并且 1.3 微米处色散接近于零, 所以 1.3 微米和 1.55 微米的长波长系统已成为光纤通信的主要系统。相应的光源和探测器也从 0.85 微米的 GaAs-GaAlAs 激光器和 Si 探测器, 转移到长波长光源和探测器。

本书所介绍的 GaInAsP 合金就是长波长光源和探测器所用的材料。这是第一本系统介绍这种合金材料制备工艺、性能以及器件的专著, 是由美国、日本、英国、法国和西德在这一领域的发展中曾起了重要作用的 34 位科学家共同完成的。本书对半导体的各种外延生长技术、材料的性能和评价方法、器件等作了全面的介绍。每章之后, 附有参考文献, 全书共列出了参考文献 1000 多篇。在光纤通信涉及的光纤、光源和光电探测器三大光学元部件之中, 难度最大的就是满足光纤通信要求的半导体激光二极管, 它也是我国目前发展光纤通信最薄弱的环节。因此, 本书的翻译出版, 对于我国正在开发的长波长光纤通信, 是适时的, 有益的。本书对于从事光纤通信器件、半导体材料和工艺、集成光学以及光电器件的大学生、研究生、教师、科研人员和有关生产领域的工程技术人员都有参考价值。

译者 1989 年 6 月

目 录

I 导论

GaInAsP 合金半导体: 导论	(G.A. Antypas)	(1)
-------------------	----------------------	-----

II 晶体的外延生长

第一章 GaInAsP 的汽相外延		
(G.H.Olsen)		(6)
第二章 液相外延		
(K.Nakajima)		(40)
第三章 低压金属有机化合物汽相外延生长的		
$\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As} / \text{InP}$ 和 $\text{GaInAsP} / \text{InP}$ 双异		
质结构		
(J.P.Hirtz, M.Razeghi, M.Bonnet, J.P.Duchemin)		
.....		(59)
第四章 分子束外延生长 III-V 族合金		
(C.E.C.Wood)		(86)
第五章 离子注入		
(F.H.Eisen, L.R.Tomasetta)		(109)
第六章 高纯材料		
(G.E.Stillman, L.W.Cook, T.J.Roth, T.S.Low 和		
B.J.Skromme)		(124)

III GaInAsP 材料性质

第七章	GaInAsP 中缺陷运动和扩展的非辐射缺陷结构的生长 (W.D.Johnston,Jr)	(175)
第八章	低场载流子迁移率 (J.R.Hayes, A.R.Adams 和 P.D.Greene)	(196)
第九章	低场输运计算 (Y.Takeda)	(223)
第十章	与 InP 晶格匹配的 n -型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 合金中的过热电子输运 (M.A.Littlejohn, T.H.Glisson 和 J.R.Hauser) ...	(255)
第十一章	高场输运测量 (R.F.Lehený)	(291)
第十二章	与 InP 晶格匹配的 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 合金的电子结构 (T.P.Pearsall)	(313)
第十三章	GaInAsP 的光致发光和光增益 (E.O.Göbel)	(332)

IV GaInAsP 器件工艺和特性

第十四章	双异质结构激光器 (Y.Suematsu, K.Iga, 和 K.Kishino)	(359)
第十五章	激光器阈值电流与温度的关系 (Yoshiji, Horikoshi)	(399)
第十六章	光电探测器 (Y.Matsushima 和 K.Sakai)	(434)
第十七章	场效应晶体管 (Hideo, Ohno 和 J.Barnard)	(461)

I. 导论

GaInAsP 合金半导体

(G.A. Antypas)

1. 历史背景

几乎在发现Ⅲ-V族二元化合物形成一类半导体的同时, 已经认识到这些化合物的固溶体能为某些特殊的半导体器件工程技术提供基础。Ⅲ-V族半导体具有 $0.18 \sim 2.42\text{eV}$ 范围的能带隙。为了研究这类合金半导体的性质, 在五十年代末和六十年代初, 作了相当大的努力来开发这些新材料的生长工艺。所用的一些主要方法有汽相外延、液相外延、布里兹曼生长、区熔匀化法、梯度凝固和改进的切克劳斯基法。这些努力相当成功, 为测定这些新合金半导体基本性质(例如能带结构和晶格参数与组分的关系)而制备了足够好的样品。七十年代初, 当 GaAs 器件开始走出实验室的时候, 三元化合物(除可见发光二极管的 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 之外)仍停留在实验室的水平。低损耗光纤的发展引起了通信革命, 推动着从合金半导体发展实际的光电子学器件, 并使器件特性相对于光纤传输特性而最佳化。

虽然当时对异质结器件的基本概念已有很好的理解, 但因缺乏适当的半导体材料体系, 器件的实际发展受到阻碍。理论上, Ⅲ-V族合金半导体能提供这种可能性; 然而, 在表示三元Ⅲ-V族半导体整个系列晶格常数随带隙变化的图1中, 可以看出器件有效发展的主要障碍。带隙和晶格常数之间一对一的关系, 是生长具有器件质量晶体的主要障碍, 因为只有几种合金组分能够在可得到的衬

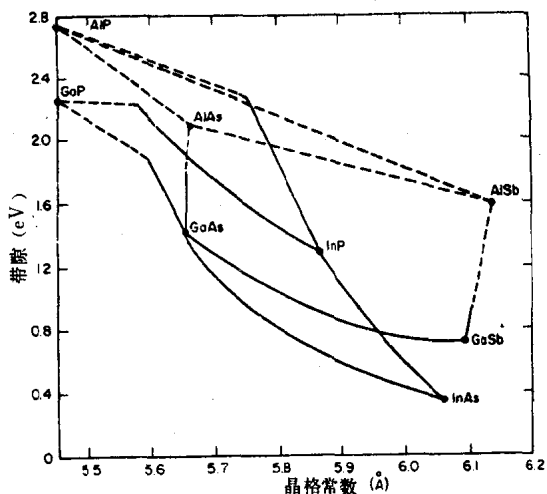


图1 III-V族二元和合金半导体的带隙随晶格常数的变化。

底上进行接近晶格匹配的生长。多年来，这个困难是发展效率高的异质结激光器和发光二极管的主要障碍。为了发展高效率的异质结器件，下列两个因素是必要的：(a)能商业供应单晶衬底，(b)存在晶格参数一定而能带隙有一变化范围的半导体材料体系。从图1可以看出，III族(Ga,Al)-V族(P,As,Sb)系统能得到晶格参数几乎固定但带隙可变的合金半导体。因为GaAs工艺发展得比其它III-V族半导体工艺要好，所以作为发展一类新的高效率半导体异质结器件的材料，GaAs-AlAs首先脱颖而出。这些器件中最突出的是GaAlAs异质结激光器，它是迅速形成的光纤通信工业的一个关键元件。

在发展以GaAs-AlAs为基础的半导体器件的同一时期，在夜视领域的一些应用中，需要对较长波长光(1.0~1.2微米范围内)灵敏的高效率异质结探测器，由于GaAs的带隙较大而不能应用于这一波长范围。因为 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 合金系统不能满足这些异质结器件

的需要, 所以做出很大努力以使光敏波长超过 1.0 微米的其它三元 III-V 族合金的晶格失配效应减至最小值。这些合金是 GaAs-InAs、GaAs-GaSb 和 InAs-InP。为了克服晶格失配限制, 令衬底和器件材料之间的组分缓变, 以便使得对器件性能有不利影响的高密度线缺陷减至最少。以 GaAs-AlAs 系统为基础的异质结器件获得迅速进展, 而失配的 III-V 族合金系统器件发展面临着困难, 两者作一比较即可证明: 异质结界面的晶格匹配对发展可靠而又高效率的器件是至关重要的。

2. GaInAsP-InP 晶格匹配四元合金

通过加进第四个组分, 从而增加一个自由度, 使得带隙和晶格常数都可独立调节, 就可以放松施加在 III-V 族合金晶格常数和带隙之间一对一关系的限制。在图 1 中, 二元化合物用点来表示, 三元化合物用线来表示, 四元化合物用三元合金线包围的面积表示。图 1 中所示的 GaInAsP 四元系是以 InAsP、GaInAs 和 GaAsP 三元化合物为界的。这一四元系的关键优点是: 外延生长晶格匹配四元层, 可采用两种市场上买得到的衬底(GaAs 和 InP)。GaAs 用作衬底时, 晶格匹配的 GaInAsP 合金复盖 1.42~1.91eV 能量范围。这个系统几乎没有受到注意, 主要是因为它差不多重现 AlGaAs 系统所复盖的能量范围。InP 用作衬底时, 能制备带隙为 0.75 至 1.35eV 能量范围的晶格匹配 InGaAsP 合金。

1972 年, 我们在瓦里安联合公司首先报导了晶格匹配 GaInAsP/InP 异质结的制备¹。我们的研究工作的推动力是想要发展 1.06~1.1 微米波长的负电子亲合势光电阴极探测器。这种首次引进 GaInAsP 光电阴极的商品器件于 1973 年由瓦里安推出。这种高速光电倍增管对扩展到 1.1 微米波长的光是灵敏的, 其量子效率比最好的 S-1 光电倍增管还要高得多。就在瓦里安小组继续对 GaInAsP 光电发射从事研究时, Bogatov 及其同事们在 1975 年²、

Hsieh 在 1976 年³报导了能在室温下有效工作的异质结激光器件。这些工作进展，再加上从衰减和波长色散的角度来看在较长波长下纤维传输性质最佳，就大大促进了对 GaInAsP 系统的研究。在 A.R.Clawson⁴ 所做的文献目录汇编(见图 2)中最能看出这种效果，它表明自 1975 年以来，GaInAsP 方面每年发表的文章数目指数增加。

如随后各章所介绍的那样，制备 GaInAsP / InP 异质结的各种主要的晶体生长技术有：液相外延、汽相外延、金属有机化合物

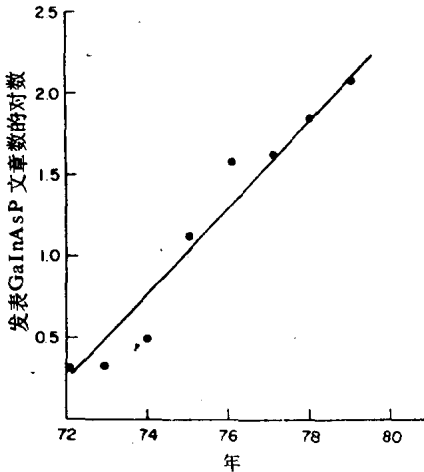


图 2 关于 GaInAsP 合金半导体文章的发表速率。

在看来适合于发展商用光纤通信网络。GaInAsP / InP 异质结器件除应用于纤维光学技术之外，能带结构和输运特性的研究还表明，这些合金能用于改进高频微波分立器件和集成电路的性能。

GaInAsP 器件技术的基础，是 InP 衬底的质量。虽然为改进 InP 衬底质量所花的力量只相当于在器件技术上花费的时间和资金的一小部分，但是目前对 InP 单晶锭的评价，表明 InP 的质量至

少处于足以保证商用器件发展的状态。许多实验室都能重复 Seki 及其同事们⁵的工作, 生长出低缺陷密度、重掺杂 n-型和 p-型 InP。目前, 位错密度几乎为零的 InP 可在市场上买到。在估计今后的发展时, 由于已清楚地认识到 GaInAsP/InP 技术在光纤通信中的应用以及可能对微波和集成电路技术的改进, 可以确信它的前景是光明的。

参 考 文 献

1. G. A. Antypas, R. L. Moon, L. W. James, J. Edgecumbe, and R. L. Bell, 'III-V quaternary alloys', *Gallium Arsenide and Related Compounds*, 1972, Conf. Ser. no. 17, Institute of Physics, London, 1973, p. 48.
2. A. P. Bogatov, L. M. Dolginov, L. V. Druzhinina, P. G. Eliseev, B. N. Sverdlov, and E. G. Shevchenko, 'Heterojunction lasers made of GaInAsP and AlGaSbAs solid solutions', *Sov. J. Quantum Electron.*, 4, 1281, 1975.
3. J. J. Hsieh, 'Room-temperature operation of GaInAsP/InP double-heterostructure diode lasers emitting at 1.1 μm ', *Appl. Phys. Lett.*, 28, 283, 1976.
4. A. R. Clawson, 'Bibliography on the quaternary III-V semiconductor InGaAsP', *Technical Note 830*, Naval Ocean Systems Center, San Diego, CA, 1980.
5. Y. Seki, J. Matsui, and H. Watanabe, 'Impurity effect on the growth of dislocation-free InP single crystals', *J. Appl. Phys.*, 47, 3374, 1975.

II. 晶体的外延生长

第一章 GaInAsP 的汽相外延

(G.H.Olsen)

1.1 引言

GaInAsP 合金可由液相外延(LPE)、金属有机化合物化学汽相淀积(MOCVD)、分子束外延(MBE)以及常规的汽相外延(VPE)进行生长——以上每一种外延生长工艺在本书中各用一章进行讨论。LPE 工艺的优点是：它可以是一种“接近平衡”的热力学过程，比较简单和廉价，Al 和 Sb 合金的生长不成问题，并且到目前为止得到的最好器件是用 LPE 材料做出来的。LPE 工艺的缺点是：对 $\lambda > 1.4$ 微米的 GaInAsP 合金的生长还有问题，可能出现非均匀的生长，以及熔融夹带和形成台阶等。MOCVD 不但具有下面讨论的常规 VPE 的全部优点，还可生长 Al 和 Sb 的合金。它的缺点是跟含有 InP 的合金形成加成化合物，以及可能发生有机物沾污(碳)。MBE 的优点是生长环境清洁，以及能生长单原子层和极好的均匀性。然而，这种工艺既昂贵又复杂，并且 p-型掺杂以及生长含磷的合金有困难(磷阻塞真空泵)。

常规(即非金属有机化合物)VPE 工艺^{1~3}是本章要讨论的题目。这个工艺可得到厚度和组成很均匀的外延片，合金组份灵活可控(例如，可生长组份缓变的材料)，并且能扩大到成批生产。它的缺点是生长 Al 和 Sb 的化合物有困难，可能形成小丘和浊雾，

以及在“预热”阶段出现界面的分解。

VPE 工艺可通过下述二种方法进行: (1)“三氯化物”方法—— AsCl_3 或 PCl_3 从元素 In 或元素 Ga 上经过(以形成金属氯化物), 或者从二元的源片子(如 GaAs 和 InP) 上经过; (2)“氢化物”方法——HCl 气体(由 HCl 罐或由裂化 $\text{PCl}_3 / \text{AsCl}_3$ 得到经过热的 In 或 Ga 金属, 形成金属氯化物, 该金属氯化物再和裂化的砷氢化物(AsH_3)和(或)裂化的磷氢化物(PH_3)结合。尽管最纯的(本底掺杂浓度最低) InP 和 GaAs 是通过三氯化物方法制造的(因此此法最常用于微波器件), 但由 VPE 制造的大部分电光器件是用氢化物方法做的。在 GaInAsP 方面的大多数 VPE 工作也是通过氢化物方法做的, 本章将主要讨论这种技术。三氯化物技术的一些结果将在适当的地方加以讨论。

1.2 VPE 反应器设计

现在的 VPE 工艺基本上是 Tietjen 和 Amick¹ 最初用砷化三氢(AsH_3)和磷化氢(PH_3)生长 $\text{Ga}(\text{As}, \text{P})$ 合金方法的一种发展。因此, 将比较详细地介绍目前美国无线电公司生长 $(\text{Ga}, \text{In})(\text{As}, \text{P})$ 合金的氢化物 VPE 系统^{2,3}, 而对其它系统则指出其差别。在写本章的时候, 发表关于氢化物/氯化物 VPE 生长 $(\text{Ga}, \text{In})(\text{As}, \text{P})$ 合金的报告至少包括汤姆森—CSF (法国) 的 Beuchet 和他的合作者⁴、日本电报电话公司(NTT)的 Enda 和他的合作者⁵、美国无线电公司(RCA)的 Enstrom 和他的合作者⁶、瓦里安联合公司(美国)的 Hyder 和他的合作者⁷、贝耳实验室(美国)的 Johnston 和他的合作者⁸、NTT 的 Kanbe 和他的合作者⁹、日本电气公司的 Mizutani 和他的合作者¹⁰、NTT 的 Nagai 和他的合作者¹¹、RCA 的 Olsen 和他的合作者¹²、瓦里安联合公司的 Saxena 和他的合作者¹³、东京农业和技术大学(日本)的 Seki 和他的合作者¹⁴、NTT 的 Sugiyama 和他的合作者¹⁵、NTT 的 Susa 和他的合作者¹⁶、林肯实验室(美国)

表 1.1 生长技术概要

	Ends ⁵	Sugiyama ¹⁵	Johnston ⁸	Susa ¹⁶	Kanbe ⁶	Seki ¹⁴	Zinkiewicz ¹⁸	Hyder ⁷	Olsen ¹²	Mizunami ¹⁰	Vohl ¹⁷	Beuchet ⁴
λ (μ m)	1.38	0.6-1.0	1.5	1.6-1.7	1.6-1.7		1.3-1.7	1.0-1.7	1.3-1.7	1.3	1.3	1.3-1.67
HCl source	HCl/AsH ₃	AsCl ₃ /AsH ₃	HCl/AsH ₃	AsCl ₃ /AsH ₃		HCl/AsH ₃	HCl/AsH ₃	HCl/AsH ₃		HCl/AsH ₃	PCl ₃ /AsCl ₃	HCl/AsH ₃
% AsH ₃ PH ₃	5	5	2.4	5	5		10	850	10	800	750-820	pure
T _{source} (°C)	830	830	840	800	800		750-800	850	850	850	830	750
T _{max} (°C)	900	900	700	825	825		750	690	850	850	830	800
T _{grow} (°C)	660	650-725	700	730	730		650	690	700	650-700	700	700
ΔT (°C cm ⁻¹)	14	10	none	1	1		1	5	0.1	± 0.5	preheat zone	19
Preheat	As/F ₂ ¹ chamber	none	none	sliding quartz boat	AsH ₃ atmos.	near baffle	preheat zone	sliding quartz	AsH ₃ /PH ₃ preheat			none (etching chamber)
H ₂ (total) (cm ³ min ⁻¹)		665	5000		500	400	500-900	1100	5000	1800		1-2.5
Growth rate (cm ³ h ⁻¹)		5-15	~15		6-12	5	3-120		~25		1-3	
In area (cm ²)							14	16	100			20
Comments		40 mm, quartz, stoichiometric Ga	diethyl-zinc, computer, diethyl-telluride, 5% HCl, 2% HCl	40 mm diam.	45 mm diam.	single flat temperature	magnetic rotator, vertical, indium buckets	40 mm diam. slider boat, 3:1 metal rich,			(110) growth, PCl ₃ , AsCl ₃ , GaAs, InP, InAs	Four chamber, 30 mm diam. pure HCl for In, 10% HCl for Ga

的 Vohl¹⁷, 以及伊利诺斯大学(美国)的 Zinkiewicz 和他的合作者¹⁸。上述各系统的生长情况摘录在表 1.1 中。

RCA 的 VPE 生长系统如图 1.1 所示。这个系统对 Tietjen 和 Amick¹ 所发展的系统作了广泛的修改。反应管(内径~25 毫米)不需要加热到高温的区域为派热克斯玻璃管, 其余部分为石英管。管子四周围着用来加热的“抓斗式”电阻炉。石英生长管和整个系统的照片示于图 1.2 和 1.3。炉子始终安放就位(除了拆卸或清洁处理), 氢气通过管子不断地流动。令 HCl 气体通过钨和(或)镓金属

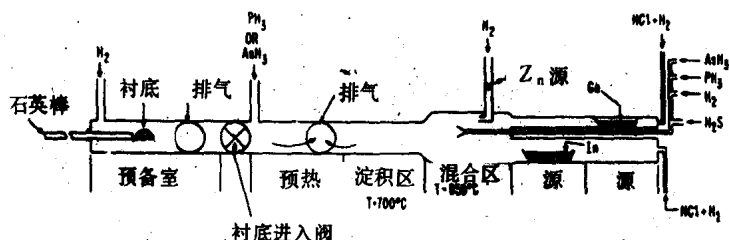


图 1.1 RCA VPE 生长系统的示意图

(金属保持在 $850\sim 900^{\circ}\text{C}$)，则形成金属氯化物并开始淀积。装在石英舟内的金属镅的面积 ($\sim 100\text{ 厘米}^2$) 要比金属镓的面积 ($\sim 25\text{ 厘米}^2$) 大得多。通过单独的管子引进砷化三氢和(或)磷化氢(H_2 中的含量为 10%)，然后在混合区与金属氯化物混合。在氢气氛下加热锌吊桶，从而得到元素锌蒸气并由 H_2 输运，实现 P-型



图 1.2 RCA VPE 系统所用的石英管照片

掺杂。为了实现 n-型掺杂，把大约 $100\text{ppm}(\sim 100\times 10^{-6})\text{H}_2\text{S}$ 气体加到 V 族管道中。所有输入的反应物流量都由质量流量电子控制器控制。当进料气体流量正在平衡的时候，同时把抛光的衬底用石英弹簧固定在一个可转动的样品架上(如图 1.4 所示)(石英弹簧连接到石英杆的顶端)，并插入预备室，然后用氢气彻底吹洗预备室。用一个大的派热克斯活栓(衬底入口阀)把衬底跟生长室隔开。在彻底吹洗预备室(H_2 按照 $2000\text{ 厘米}^3\cdot\text{分}$ 通 ~ 15 分钟)后，打开活栓，推进石英杆(石英杆由密配合的“真鍮孔”气体轴承支撑)，以便把衬底移到预热区。为了使分解效应降到最小，这个区充有与衬底 V 族组分相对应的砷化三氢和(或)磷化氢气氛。这种分