

半导体材料生长技术

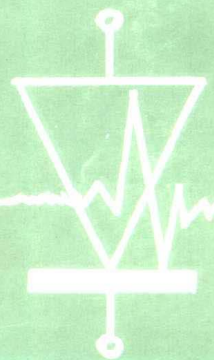
半导体材料生长技术

[美] W·T·TSANG 主编

江剑平等译

杜宝勋校

TN304
760



广东科技出版社

清华大学出版社

粤新登字04号

半导体光电子技术丛书
半导体材料生长技术
[美] W.T.TSANG 主编
江剑平等 译 杜宝勋 校

出版发行: 广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路11号)

经 销: 广东省新华书店

印 刷: 广东新华印刷厂

规 格: 850×1168 1/32 印张 14.25 字数 320 000

版 次: 1993年10月 第1版

1993年10月 第1次印刷

印 数: 1—1000册

ISBN 7—5359—1135—8

TN·48 定价: 28.80 元

内 容 简 介

本书全面、系统地介绍了近二十年半导体光电子技术领域中的主要研究成果。本册共六章，详细说明了各种Ⅲ-V族化合物半导体的外延生长技术和材料缺陷，讨论了液相外延、分子束外延，常压和低压金属有机化学汽相沉积，以及卤化物和氯化物输运汽相沉积等各项技术。该书对我国从事半导体光电子技术的科研、教学及工程技术人员是一本具有借鉴和启迪作用的参考书。

半导体光电技术丛书

编 审 组

王启明 周炳琨 杜宝勋

江剑平 孙宝寅 吴金生

出版前言

由美国AT&T贝尔实验室W.T.TSANG主编的《光通信技术》丛书是一套在世界享有声誉的学术专著。该套丛书共分七册，前五册讨论的是半导体光电子技术，载入《半导体与半金属》第22卷，后两册讨论的是光纤技术及传输系统，载入《光纤通信》论文集。现在我们出版了前五册的中文版，并将原书各册的顺序作了调整，旨在介绍国外光电子技术领域研究的新成果，并定名为《半导体光电子技术丛书》。它包括：

第一册 半导体注入型激光器(I)

第二册 半导体注入型激光器(II)和发光二极管

第三册 半导体光检测器

第四册 半导体集成光电子学

第五册 半导体材料生长技术

原书由美国、日本、法国的38位专家撰稿，全面、系统地总结了近20年来半导体光电子材料、器件与集成技术研究方面的重要成果、既有理论和技术的论述，又提供了大量的数据、资料，对我国从事半导体光电子技术的教学、科研及工程技术人员，将是一套具有借鉴和启迪作用的参考书。

丛书得以出版，要感谢国家高技术光电子专家组的推荐与支持，感谢杜宝勋副研究员、江剑平副教授在组织这套丛书的翻译及审校方面所作的大量工作。欢迎读者对本书存在的缺点和错误给予批评指正。

1993年6月

原 书 序 言

当印第安人利用烟火传递信息时，便蕴育着现代光通信的想法。当时由一个山顶上放出断断续续的青烟就是一种数字信号；这信号是以青烟的出现与消失为编码，确实是二进制的。光是信息载体，空气是传输介质，人眼是光检测器。信号由一个山顶传向另一个山顶，其作用相当于是信号的再放大，正如今天的中继器。1880年，亚历山大·格拉汉·贝尔采用太阳光束作为载体将声音信号传递了200米以上的距离，称之为光话。远在这个历史性实验之前，人类就设计并使用了光通信。然而直到1977年才敷设了第一个商用光通信系统。这项新技术的完善，包括研制坚固耐用的近红外光源—可对信息进行调制，低损耗的传输介质，灵敏的光检测器—可无误地恢复并再现光源发出的信息。

1958年，激光器的问世及演示性实验在光通信方面立即引起了新的兴趣和广泛的研究，然而光通信实用化的美好前景，只有当三个主要技术问题日趋成熟后才展现出来。第一个技术问题是1962年研制成功电流注入型半导体激光器，1977年可做到其连续工作寿命达一百万小时以上；第二项技术是在1970年获得了光损耗为20dB/km的掺杂石英光纤，证实了高纯石英与同类介质相比具有最低的光损耗。1973年发现，经过适当热处理的掺硼石英的折射率低于高纯石英的折射率。最近又研制成功了超低损耗(0.12dB/km)的掺锗石英光纤；第三项技术是在七十年代研制成功了低噪声光检测器，它使超高灵敏度光接收机变为现实。可以说，高可靠的注入型半导体激光器、低损耗光纤及低噪声光检测器的研究进展，促进了光波通信技术的实用化，并显示出了比普通的电传输系统的优越性。

由于光纤通信涉及到许多技术问题，包括电通信系统、玻璃及半导体光电子技术等，在过去的20年内人们进行了大量的研究工作，我们试图在这套丛书中总结所积累的知识，并定名为《光波通信技

术》。这套丛书由七册组成，前五册讨论半导体光电子技术，据其内容载入《半导体与半金属》；而后两册，一册是讨论光纤技术，另一册是讨论传输系统，他们被载入厉鼎毅和W.T.TSANG编著的《光纤通信》。

本卷第一册讨论半导体生长技术，详细说明了各种Ⅲ—V族化合物半导体的外延生长技术和材料缺陷，包括液相外延、分子束外延、常压和低压金属有机化学汽相沉积、以及卤化物和氯化物输运汽相沉积。每种技术单独成章，而半导体材料缺陷则另有一章专门讨论。

本卷第二册和第三册讨论光谱范围为 $0.7\text{--}1.6\text{ }\mu\text{m}$ 和 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上的注入型激光器和发光二极管的制作、特性和应用。具体地说，第二册各章包括半导体激光器的动态特性与亚皮秒脉冲锁模、高速电流调制和光谱特性、动态单频分布反馈激光器和解理耦合腔半导体激光器。第三册各章介绍的有关内容是，半导体激光器方面的是评述激光器结构及其性能比较、横模稳定方案、半导体激光器发射机的功能可靠性以及波长超过 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的半导体激光器。发光二极管方面的讨论分为三章，即发光二极管器件设计、发光二极管的可靠性及它在传输系统中的应用。第二册和第三册应被视为一个整体，而不是分别独立的两册。

本卷第四册专门讨论光检测技术，详细地介绍了雪崩光二极管的原理，采用Si、Ge和Ⅲ—V族化合物制作的雪崩光二极管及光晶体管。还有一章讨论用于高速率长波长光通信系统的雪崩光二极管接收机的灵敏度。

本卷第五册讨论集成光电子学和半导体光电子器件的其它应用，详细说明可以集成的有源和无源光器件的原理和性能以及集成光电子器件的性能。还有一章讨论半导体激光器在光传输系统中作为光放大器的应用，这是其最新应用的一个示例。

由于题材不同，本丛书的后两册载入不同的论文集为宜。讨论光纤技术的一册，包括光纤的设计和制作、光学特性及非线性光学

等。最后一册讨论光传输系统，包括光波系统基础，光发射机和光接收机设计理论，半导体激光器在相干光传输系统中的频率调制和相位调制。

所以，这套包括七册的丛书全面地讨论了整个光波通信技术。丛书的每位作者均来自从事该领域研究和发展的单位。

作为一名客座编辑，我衷心感谢R.K.Willardson 和A.C. Beer, 他们给了我一个宝贵的机会，把这样一个重要的、具有爆炸性的技术在《半导体与半金属》上介绍给读者。我也衷心感谢诸位作者及其所在的单位，正是在他们的努力和支持下本丛书才得以问世。最后，我要向AT &T Bell实验室为完成此项工作所提供的一切方便和必要的条件表示敬意，也向C.K.N.Patel为本丛书撰写前言表示敬意。

W. T. Tsang

目 录

第一章 InGaAsP液相外延生长	1
I . 引言	3
II . In-Ga-As-P相图和In-Ga-As相图	5
III . 晶格匹配的InGaAsP层和InGaAs层的生长	21
IV . 无失配位错外延层的生长	29
V . 生长速率	40
VI . 高纯外延层的生长	68
VII . 生长的其它特点	81
VIII . 在(111)A取向的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 上直接生长InP	90
IX . 结语	95
参考文献	96
第二章 III-V族化合物半导体的分子束外延	104
I . 分子束外延的历史回顾	106
II . 分子束外延的基本过程	108
III . 生长设备	115
IV . 在位表面检测技术	116
V . 衬底处理	127
VI . III-V族化合物的生长条件	133
VII . 单层的输运和光学性质	155
VIII . 量子阱结构的输运和光学性质	163
IX . MBE生长的III-V族半导体激光器	171

X. 新型激光器	181
XI. 新型光探测器	209
XII. 结语	219
参考文献	221
第三章 III-V族半导体的有机金属汽相外延生长	227
I. 引言	228
II. 生长过程	233
III. 典型材料和器件	266
IV. 总结和展望	277
参考文献	279
第四章 InGaAsP和GaAs的卤化物和氯化物运输的汽相沉积	285
I. 引言	286
II. 卤化物运输	287
III. 热力学模型	295
IV. 生长机理的讨论	317
V. 结语	321
附录	321
参考文献	324
第五章 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 合金的低压金属有机化学汽相沉积	326
I. 引言	328
II. 生长技术	331
III. InP的生长与特性	335
IV. GaInAs的生长与特性	348
V. GaInAsP的生长与特性	379
VI. 结语	408
参考文献	410
第六章 III-V族化合物半导体中的缺陷	415
I. 引言	416
II. 光电子材料中的固有缺陷和工艺过程中产生的缺陷	422

III. 位错的光学性质.....	429
IV. 与退化有关的缺陷反应.....	433
V. 结语	439
参考文献	440

第一章 InGaAsP液相外延生长

Kazuo Nakajima

日本 半导体材料研究所

厚木研究所

富士通研究所株式会社

孙成城 译

I. 引言	3
II. In-Ga-As-P相图和In-Ga-As相图	5
1. 液相等温线	6
2. 固相等温线	12
3. 相图计算	17
III. 晶格匹配的InGaAsP层和InGaAs层的生长	21
4. 晶格匹配生长条件	21
5. 带隙与组分的关系	25
IV. 无失配位错外延层的生长	29
6. 采用X射线形貌技术研究InGaAsP/InP的无失配位错范围	30
7. 失配位错腐蚀坑的观察	30
8. 采用腐蚀坑观察技术确定InGaAs/InP的无失配位错范围	31
9. 采用腐蚀坑观察技术确定InGaAsP/InP的无失配位错范围	33
10. 失配位错的特性	36
11. InP/InGaAsP/InP中的失配位错	38
V. 生长速率	40
12. III-III-V-V四元层厚度的计算	40
13. 生长速率与衬底取向的关系	54
VI. 高纯外延层的生长	68
14. In-Ga-As系的烘烤实验	69
15. In-P系的烘烤实验	75
16. 生长温度对纯度的影响	78

Ⅵ. 生长的其它特点	81
17. InP表面分解	81
18. 各种生长方法	82
19. 组分锁定现象	83
20. 不互溶区	84
21. 异质结构的生长	86
22. 生长的其它问题	88
Ⅶ. 在(111)A取向的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 上直接生长InP	90
23. 实验程序	90
24. LPE生长条件	91
Ⅸ. 结语	95
参考文献	96

I. 引 言

1973年, Antypas *et al.* 报道了制作以四元Ⅲ-V族固溶体为基础的晶格完全匹配的各种异质结构器件的可能性, 四元固溶体的晶格常数和带隙均可以独自变化。此后, 对四元Ⅲ-V族合金进行了大量的研究, 主要是扩展光电子器件应用的波长范围。由于InGaAsP/InP合金在生长和材料性质方面具有许多优点, 它作为四元Ⅲ-V族合金中最有希望的材料, 受到了极大的注意并得到了广泛的研究。这种合金的最大优点是, 在室温下从 $1.34\text{eV}(0.92\ \mu\text{m})$ (Cardona *et al.*, 1967) 到 $0.74\text{eV}(1.68\ \mu\text{m})$ (Sankaran *et al.* 1976a; Nakajima *et al.*, 1980a)这样宽的带隙范围内与InP衬底晶格匹配。因此, 这种合金对 $0.9\sim 1.6\ \mu\text{m}$ 波长范围内光通信系统的光源和探测器具有重要意义。

InGaAsP/InP合金在材料生长方面还有许多其它优点。由于InGaAsP与InP衬底晶格匹配, 不需要缓解晶格失配应变的组分渐变层。可以得到高质量的低位错密度的InP作为生长InGaAsP的衬底, 而且InP的熔点很高(1070°C)(Foster and Scardefield, 1970)足以承受适当的外延生长。通过化学腐蚀能够重复地获得InP的光滑表面。因为这种合金的表面氧化问题比含Al的晶体(例如AlGaAs)小得多, 所以采用多次外延生长和(或)选择性腐蚀技术很容易获得复杂的结构。这些与生长有关的优点促使对InGaAsP/InP合金进行了大量的研究。

InGaAsP合金主要是用液相外延(LPE)生长的, 因为只要使用包括卧式炉和普通滑动石墨舟的简单的实验装置, 就很容易生长出高质量的InGaAsP层。而且也很容易生长出像掩埋条形激光器(Hsieh and Shen, 1977; Kano *et al.*, 1978; Mizuishi *et al.*, 1980; Nelson *et al.*, 1980)那样复杂的结构。Antypas *et al.*,

(1973)首次在InP衬底上生长了InGaAsP层。自从报导InGaAsP/InP异质结构可能用于激光器(Bogatov *et al.*, 1975; Hsieh, 1976)、发光二极管(Pearsall *et al.*, 1976)、光阴极(James *et al.*, 1973; Escher and Sankaran, 1976; Escher *et al.*, 1976)和光电二极管(Wieder *et al.*, 1977)以来, 已经详细研究了在InP衬底上获得晶格匹配的InGaAsP层(Dolginov *et al.*, 1976; Sankaran *et al.*, 1976b; Oe and Sugiyama, 1976; Hsieh *et al.*, 1977; Van Oirschot *et al.*, 1977; Nakajima *et al.*, 1978a,b; Nagai and Noguchi, 1978; Feng *et al.*, 1978; Pollack *et al.*, 1978)和InGaAs层(Sankaran *et al.*, 1976a; Sasaki *et al.*, 1977; Pearsall and Hopson, 1977; Hyder *et al.*, 1977; Bachmann and shay, 1978; Pearsall *et al.*, 1978; Pearsall and Papuchon, 1978; Nakajima *et al.*, 1979)的LPE生长条件。为了在热力学基础上确定LPE生长条件, 已经对In-Ga-As-P四元相图(Antypas and Moon, 1973; Nakajima *et al.*, 1978a; Stringfellow, 1974; Perea and Fonstad, 1980)和In-Ga-As三元相图(Pearsall and Hopson, 1977; Nakajima *et al.*, 1979; Wu and Pearson, 1972)进行了详细的理论和实验研究。为了深入了解InGaAsP和InGaAs的生长和特性, 并充分利用它们作为器件的材料, 已经对这些化合物的LPE生长进行了大量的研究。根据这些研究, 发现了InGaAsP和InGaAs材料LPE生长的一些十分重要的问题, 它们是分配系数、生长速率、材料纯度、缺陷密度和形态、表面形貌等, 而且异质结构生长的难易程度与衬底的晶向有密切关系。许多研究InGaAsP生长的人都对这些现象深感兴趣。高纯InP、InGaAs和InGaAsP外延层的生长是许多人长期研究的另一个重要课题, 这主要是为了研制光电二极管和微波器件。为了获得高纯度的外延层, 已经采用了各种方法。高质量异质结构的生长也是InGaAsP/InP材料独有的最有意义的课题之一。上述这些十

分有价值的课题是广泛而深入研究InGaAsP材料LPE生长的推动力。

本章介绍了InGaAsP和InGaAs的LPE生长, 包括In-Ga-As-P相图和In-Ga-As相图, 与InP晶格匹配的InGaAsP层的LPE生长条件, 晶格匹配层的带隙与组分的关系, 无失配位错层的生长, 生长速率的计算, 生长速率与衬底晶向的关系, 以及高纯度外延层的生长。还介绍了LPE生长的其它一些专题和InGaAsP/InP材料的优越性。在(111)A InGaAs上直接生长InP, 也是LPE生长的一个课题。

II. In-Ga-As-P相图和In-Ga-As相图

为了采用LPE法生长InGaAsP和InGaAs外延层, 需要精确的In-Ga-As-P四元相图和In-Ga-As三元相图, 因为精确的LPE生长条件(生长溶液组分, 起始生长温度和过冷度)只能由相图获得。这些相图必须包括在合理条件下实现LPE生长的温度和组分范围, 并为晶格匹配层的生长提供充足的数据。

In-Ga-As-P四元相图首先是由实验确定的(Antypas and Moon, 1973; Antypas and Edgecumbe, 1976)。这些四元相图的早期报告没有为晶格匹配层的生长提供充足的数据。为了便于在600和650℃下生长晶格完全匹配的InGaAsP/InP异质结构, (Nakajima *et al.*, 1978a, b; 1980b)又由实验重新确定了四元相图。在InP上生长InGaAsP的温度通常介于600和650℃之间。这是因为, InP表面的热侵蚀在650℃以上急剧增加(pak *et al.*, 1975), 而在600℃以下生长溶液中P的耗尽使生长的四元外延层的组分发生变化成为一个严重的问题(Nakajima *et al.*, 1978b, 1980b)。

许多研究工作者(Nahory *et al.*, 1975; Wu and Pearson,