

(2) 164-168

MOCVD 化合物半导体材料及其应用*

彭瑞伍 胡金波

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

TN304.2

摘要: 总结了我国在 MOCVD 化合物半导体材料方面的最新进展, 重点为 MOCVD 化学、III-V 族和 II-VI 族半导体材料及其在光电和微波器件中的应用。为进一步发展我国的 MOCVD 材料提出了若干建议。

关键词: 金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) MOCVD 半导体材料 MOCVD 半导体器件

化合物半导体

国内的 MOCVD 工作是从 1972 年开始的, 但其迅速发展则是在最近的 10 年内, 也就是在 1986 年中国科学院上海冶金研究所 (以下简称中科院冶金所) 组装成功第一台微机控制全自动 MOCVD 设备之后^[1]。在 MOCVD 研究中, 人们最感兴趣的领域是 III-V 族和 II-VI 族半导体材料, 包括与之相关的 MOCVD 化学、III-V 族和 II-VI 族半导体材料的生长及应用。本文将简单总结最近 3 年来国内在这方面的进展, 并提出促进发展的一些看法。

MOCVD 过程的热力学和动力学在化合物半导体材料的制备中具有重要的理论意义和实用价值。下面是我们工作中有关这方面的几个例子。

用改进的热力学平衡模型计算 MOCVD 法生长 GaInAsSb 和 AlGaAsSb 时气相和固相间镉、锑、铝、砷等组分的分配。图 1(a)、(b) 为 MOCVD GaInAsSb 时镉和锑的分配系数^[2]。图中虚线为文献[3]中的计算值, 黑点为我们的计算结果。可见, 在最佳生长条件下, 镉的分配系数和实验结果甚为符合, 而锑的分配系数则有较大偏差。这可能是计算时取 V/III = 10, 而试验时取 V/III = 1.0 之故。

1 MOCVD 化学

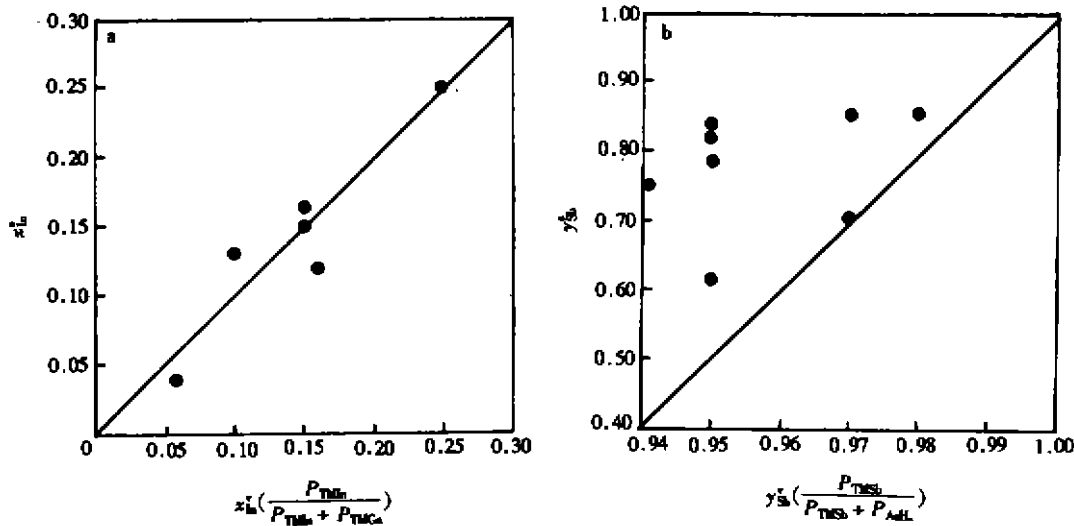


图 1 GaInAsSb 外延层中组分镉 (a) 和锑 (b) 分别与气相组分 $P_{TMSb}/(P_{TMSb} + P_{DMSa})$ 和 $P_{TMSb}/(P_{TMSb} + P_{ADL})$ 的关系
—: 文献[3]计算值; ●: 作者计算结果

本文曾于 1997 年 6 月在台湾召开的“两岸半导体学术研究与产生发展研讨会”上宣读; 国家高新材料委员会资助; 1997 年 10 月 8 日收稿; 彭瑞伍, 男, 岁, 大学, 研究员。

为器件需要,研究了若干 MOCVD 材料的 n 型和 p 型掺杂。图 2 示出了 GaAs 和 GaAlAs 的掺锌行为^[4]。由图可见,随铝量的增加,锌浓度和掺杂效率降低,两者的最大掺锌浓度可分别高达 10^{20} 和 10^{19} cm^{-3} ,比文献[5,6]的结果高。由此得出锌的分配系数方程式为

$$[\text{Zn}] = 2.24 \times 10^{22} k P_{\text{Zn}}$$

从上式可算出 GaAs 中锌的分配系数 $k = 10 \sim 100$,而 GaAlAs 中 $k = 1 \sim 10$ 。前者与 CLVPE GaAs 中的结果^[7]相近。关于锌的掺杂机理,曾用热力学模型进行解释。

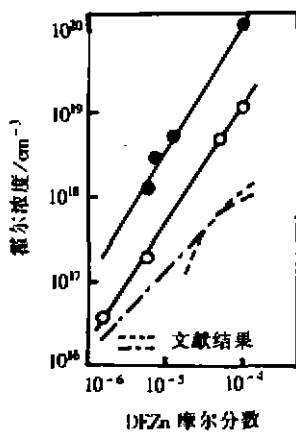
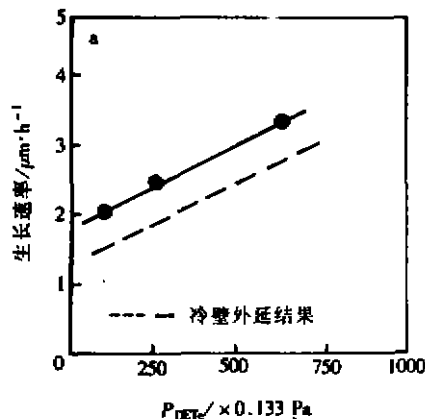


图 2 GaAlAs 和 GaAs 外延层中的空穴浓度与气相中 DEZn 摩尔分数的关系
● — GaAlAs_i ○ — GaAs

通过生长速率与生长温度和 MO 源分压的关系研究,讨论了 MOCVD 法 GaSb^[8]、GaN^[9]、



GaInAsSb^[10]、AlGaAsSb^[10]、CdTe^[11] 和 HgCdTe (CMT)^[12] 的生长动力学。我们曾为改善 MOCVD HgCdTe 材料的质量提出了改进的 MOCVD 新工艺,也研究了它的生长动力学^[12]。图 3(a)、(b)表示 CMT 的生长速率与 P_{DETe} 和 T_{Hg} 的关系。图中 P_{DETe} 和气体总流量分别为 5.6 Pa 和 3 L/m。从图可见,一方面 CMT 的生长速率随 P_{DETe} 的增加而线性增加,另一方面,它们在实验误差范围内都与 T_{Hg} 无关。前者指出, P_{DETe} 对 CMT 生长速率的影响与 CdTe 的生长相似,也可以用 Langmuir-Hisbelwood 表面反应控制模型来解释^[11];后者则是由于在热壁反应器中汞是过量的。考虑到 Bhat 曾报道 HgTe 的生长由化学反应控制^[13],同时我们也报道了 CdTe 的化学反应控制生长, CMT 的生长速率随总量的增加而明显降低,并受衬底取向的影响等,可以认为热壁 MOCVD 生长 HgCdTe 也应该由化学反应控制。

应用人工神经网络可预报 MOCVD 法生长 GaInAsSb 的组分^[14]。我们曾用人工神经网络预报了液相外延 GaInAsSb 的组分,预报值与实验值甚为符合,它们的相关系数为 0.975^[15]。而 MOCVD GaInAsSb 的生长是一个多因子过程,它决定于 MO 源、载气流、气相组成、生长温度等因素。用我们的实验数据^[2]作为样本,把文献[16]的数据归类,发现两个数据是对的,而另外两个数据不对。这是因为前者的生长条件与我们的训练样本相似,而后者则完全不同。

根据上述工作,我们选择了诸多 MOCVD 化合物半导体材料的最佳生长条件并讨论了它们与 MOCVD 材料质量的关系。

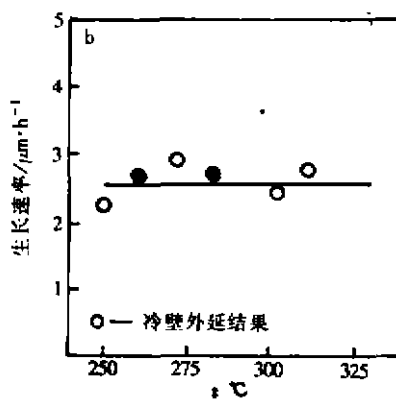


图 3 热壁 MOCVD 外延 HgCdTe 的生长速率与 DETe 分压 (a) 和 Hg 舟温度 (b) 的关系

2 MOCVD 化合物半导体材料

生长 III-V 族和 II-VI 族化合物半导体材料所用

的设备最先是在 1986 年由中科院冶金所组装成功的,其后曾有中科院长春物理所、中国科技大学和

中科院半导体所等单位相继进行组装。1987年以后,中科院半导体所、山东大学、机电部13所、吉林大学和武汉器件电信公司陆续从瑞典 Epiquip 公司 (VP-50)、法国 ASM 公司 (OMR-12LP)、德国 Axtron 公司 (MOCVD 200 系统) 和美国 Erncore 公司等进口全套 MOCVD 设备。关于 MO 源,则除了少量从 Alfa 公司 (80 年代) 和 Morton 公司进口外,大部分 MO 源均由南京大学化学系和化工部大连光明化工

研究所提供。

MOCVD 材料的特性研究一般用显微镜和扫描电镜观察表面形貌、电子探针分析固相组成、双晶 X 射线衍射和光致发光鉴定结晶性能、傅立叶红外光谱测定透过率、转靶 X 光衍射研究量子阱的卫星峰和范德堡法测量电学性质等。国内 MOCVD 化合物半导体材料的研制情况见表 1。从表 1 可见, MOCVD 化合物半导体材料的制备具有一定的规模。

表 1 MOCVD 化合物半导体材料

| 材料 | 化合物 | 结构和特征 | 研制单位 | 应用范围 | 参考文献 |
|---------------|-----------|----------------------|----------|------------------|------|
| Ⅲ-V 族 化合物 | 1. 砷化物 | GaAs/GaAlAs 双异质结构 | 中科院冶金所 | 光阴极、激光器、 微波器件 | [17] |
| | | | 中科院西安光机所 | | [18] |
| | | GaAs/GaAlAs 量子阱和量子线 | 中科院半导体所 | [19] | |
| | | GaAs/CaInAs 量子阱材料 | 吉林大学 | [20] | |
| | 2. 磷化物 | GaInAsP/InP 应变量子阱材料 | 中科院半导体所 | 激光器、发光管 | [21] |
| | | | 中科院半导体所 | | [22] |
| | | | 中科院冶金所 | | [23] |
| | 3. 锑化物 | GeSb/GaInAsSb 多层结构材料 | 中科院冶金所 | 激光器、探测器 | [25] |
| | | | 中科院长春物理所 | | [26] |
| | | GeSb/AlAsSb 多层结构材料 | 中科院冶金所 | [27] | |
| | 4. 氮化物 | GaN/GaAs 异质材料 | 中科院冶金所 | 发光器、激光器 | [28] |
| | | | 北京大学物理系 | | [29] |
| | | | 南京大学物理系 | | [30] |
| | | | 中科院半导体所 | | [31] |
| InGaN | | | 北京大学物理系 | | [32] |
| | | | | | |
| Ⅱ-VI 族 化合物 | 5. 碲化物 | CdTe 和 HgCdTe 异质结构材料 | 中科院冶金所 | 红外探测器 | [33] |
| | | | 中科院技术物理所 | | |
| | 华北光电技术研究所 | [34] | | | |
| 6. 硒化物 | ZnSe | 中科院长春物理所 | 发光管、激光器 | [35] | |
| | | 南京大学材料研究所 | | [36] | |

3 MOCVD 材料的应用

目前 MOCVD 材料仍用于微波和光电器件,特别是激光器和探测器。最近几年来,国内 MOCVD GaN/ α -Al₂O₃、GaAs (0.47 μ m LED 和 LD)、GaInP/AlGaInP (0.6~0.7 μ m 可见光 LED 和 LD)、GaAlAs/GaAs (0.9 μ m 光阴极和激光器)、InGaAsP/InP (1.2~1.5 μ m 激光器)、GaInAsSb/AlGaAsSb (2~2.4 μ m 探测器和激光器) 以及 HgCdTe/CdTe (3~12 μ m 探测器) 等器件的制备十分活跃,且有成效。表 2 为用上述材料制得的器件和它们的特性。从表 2 可

见,用 MOCVD 材料制备的器件大部分是光电器件。

4 结 论

综上所述,虽然在 MOCVD 化合物半导体材料方面已开展了一定的工作并取得较好的结果,但在器件中的应用较少,并且尚未实用化。为了进一步发展我国 MOCVD 材料,应注意以下几个方面:(1) 建立固定和有效的 MOCVD 设备和 MO 源的供应基地;(2) 进行 MOCVD 过程的物理化学研究;(3) 生产廉价和实用的 MOCVD 化合物半导体

表 2 用 MOCVD 材料研制的器件和阵列

| 器件 | 结构和特征 | 研制单位 | 参考文献 |
|----------|--|-------------|------|
| 1. LED | InGaAsP/InP 高功率 QWLED, 1.3 μm | 中科院半导体所 | [21] |
| | AlGaInP/GaAs 异质结 LED, 670 μm | 山东大学 | |
| | GaN 蓝光 LED | 北京大学 | [29] |
| 2. 激光器 | InGaAsP/InP QWLD, 1.3 μm , $I_{th} < 21$ mA, 光行功率 = 1 ~ 10 mW | 武汉电信器件公司 | [37] |
| | GaInP/AlGaInP QW 可见 LD, 660 ~ 670 μm , $I_{th} = 20 \sim 60$ mA, 连续输出功率 > 5 mW, 估计寿命 > 1400 h | 中科院半导体所 | [37] |
| | GaAs 大功率 SQW LD, 输出功率 4 W, 估计寿命 20000 h | 中科院半导体所 | [39] |
| | 二维量子线激光阵列 (2D-QWW) | 中科院半导体所 | [40] |
| | InGaAsP/GaAs MQW-DFB, $I_{th} = 22 \sim 35$ mA (室温连续) | 中科院半导体所 | [41] |
| 3. 光阴极 | 反射式 GaAlAs/GaAs 光阴极, 1000 $\mu\text{A}/\text{Lm}$ | 中科院西安光机所 | [42] |
| 4. 太阳能电池 | GaAlAs/GaAs, 2.0 cm \times 2.0 cm, 电池效率 19.4% | 电子部第 18 研究所 | [43] |
| 5. 探测器 | GaInAsSb/CaSb 光电探测器, 1.8 ~ 2.4 μm , $D^* > 10^9$ | 中科院冶金所 | [44] |
| | HgCdTe 红外探测器, 8 ~ 14 μm , 32 \times 32 位阵列 | 中科院上海技物所 | |
| 6. 微波器件 | GaAlAs/GaAs HBT 高功率变频器, 频率 17 GC | 中科院冶金所 | |
| | GaInP/GaAs HBT | 电子部第 13 研究所 | [45] |

材料并大力发展应用研究,使之逐步走向产业化。

参考文献

- Peng R. Acta Physica Hungarica, 1991, 70: 217.
- Peng R, Wei G and Ding Y. Presented at 7th Biennial Workshop on OMVPE, USA, 1995.
- Giana A and Bougnot J et al. Mater. Sci. Eng. (B), 1991, 9: 121.
- Hu J and Peng R. Mater. Sci. Eng. (B), 1995, 30: 392.
- Sun S Z et al. J. Cryst. Growth, 1991, 113: 103.
- More Y et al. J. Cryst. Growth, 1989, 98: 174.
- Peng R. Proc. 6th Int. Symp. on High Purity Materials Science and Technology, Dresden, May, 1985: 125.
- Wei G and Peng R. J. Electro. Mater., 1994, 23: 217.
- Hu J, Peng R and Ding Y. Proco. 7th China-Japan Symp. on Science and Technology of Crystal Growth and Materials, 1996, 161.
- Peng R, Wei G and Wu W. 7th European Workshop on MOCVD and Related Growth Techniques, Berlin, 1997 (to be published)
- Peng R, Xu F and Ding Y. J. Cryst. Growth, 1991, 115: 618.
- Ding Y, Wei G and Peng R. J. Electro. Mater., 1994, 23: 221.
- Bhat L B and Ghandhi S K. J. Electrochem. Soc., 1983, 131: 1923.
- Wu W, Yan L and Peng R. J. Appl. Phys., 1995, 78: 897.
- 严六明, 吴伟, 陈念贻, 彭瑞伍. 半导体学报, 1995, 16: 607.
- Cherng M J, Jen H R, Lerson C A and Stingfellow G B. J. Cryst. Growth, 1986, 77: 408.
- Hu J and Peng R. J. Cryst. Growth, 1995, 151: 26.
- 高鸿楷等. 第四届全国 MOCVD 学术会议论文集, 中国有色金属学会, 1995, 26.
- 钱毅. 半导体学报, 1994, 15: 289.
- 祝进田等. 半导体学报, 1994, 15: 393.
- 马晓宇等. 半导体学报, 1996, 17: 397.
- 张权生等. 半导体学报, 1996, 17: 812.
- 余庆选, 彭瑞伍, 励翠云. 半导体学报, 1995, 16: 32.
- Xu X et al. Rare Metals, 1993, 12: 57.
- Wei G and Peng R. Rare Metals, 1993, 12: 103.
- Zhang B et al., Rare Metals, 1995, 14: 296.
- Wu W, Peng R and Wei G. Rare Metals, 1993, 12: 33.
- 胡金波. 硕士学位论文, 中国科学院上海冶金研究所. 1997.
- 张国义等. 第四届全国 MOCVD 学术会议论文集, 中国有色金属学会, 1995, 9.
- 张荣等. 半导体学报, 1996, 18: 91.
- 陆大成等. 半导体学报, 1995, 16: 831.

- 32 童国珍等. 第四届全国 MOCVD 学术会议论文集, 中国有色金属学会, 1995, 50.
- 33 丁永庆, 彭瑞伍, 韦光宇. 半导体学报, 1994, 15: 264.
- 34 刘克岳, 陈纪安等. 第四届全国 MOCVD 学术会议论文集, 中国有色金属学会, 1995, 60.
- 35 吕有明等. 发光学报, 1994, 13: 179.
- 36 江风益等. 第四届全国 MOCVD 学术会议论文集, 中国有色金属学会, 1995, 61.
- 37 李同年等. 第四届全国 MOCVD 学术会议论文集, 中国有色金属学会, 1995, 77.
- 38 熊彪克等. 第四届全国 MOCVD 学术会议论文集, 中国有色金属学会, 1995, 90.
- 39 郑联彭等. 半导体学报, 1996, 17: 392.
- 40 钱毅等. 半导体学报, 1996, 17: 155.
- 41 张济志等. 半导体学报, 1996, 17: 213.
- 42 高鸿楷等. 稀有金属, 1993, 17: 382.
- 43 杜福生等. 第四届全国 MOCVD 学术会议论文集, 中国有色金属学会, 1995, 79.
- 44 彭瑞伍, 韦光宇等. 先进材料进展, 科学出版社, 北京, 1995, 231.
- 45 袁风坡, 章其麟. 第四届全国 MOCVD 学术会议论文集, 中国有色金属学会, 1995, 36.

MOCVD Compound Semiconductor Materials and their Applications in China

Peng Ruiwu and Hu Jinbo

(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The recent progress of MOCVD compound semiconductor materials in China was reviewed with emphasis on MOCVD chemistry, III-V and II-VI compound semiconductor materials and their applications in optoelectronic and microelectronic devices. Several suggestions for further development of MOCVD materials in China were proposed.

Key Words: Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD or MOVPE), MOCVD semiconductor materials, MOCVD semiconductor devices