

III-V族半导体研究概观*

任天令 朱嘉麟 熊家炯 张春波 陈曦

(清华大学现代应用物理系,北京 100084)

摘要 回顾了 III-V 族半导体材料的研究状况. 结合国际上的最新研究动态, 总结出 III-V 族半导体材料研究的主要方向: (1) p 型掺杂研究; (2) p 型 III-V 族半导体的欧姆接触; (3) III-V 族外延结构中的电子、激子与增益; (4) 量子线、量子点及稀磁半导体.

关键词 III-V 族半导体, p 型掺杂, 欧姆接触, 稀磁半导体

Abstract Studies of III-V semiconductors are reviewed. On the basis of the latest progress, major directions of the domain are described: (1) p-type doping; (2) ohmic contact of III-V semiconductors; (3) electron, exciton and gain in III-V epitaxial structure; (4) quantum wire, quantum dot and diluted semiconductors.

Key words III-V semiconductors, p-type doping, ohmic contact, diluted semiconductor

几十年前对宽带隙 III-V 族半导体的研究就引起了人们的重视. 这是因为 III-V 族化合物, 如 CdS, ZnSe, ZnTe, ZnS 等, 具有优良的发光性能. 它们有从整个可见光波段到紫外光波段的禁带宽度, 在紫外光或电子束激发下能产生高效的发光. 这些材料也可组合成混晶(合金)形式, 如 (Cd, Zn)Te, (Cd, Zn)S, Zn(Te, Se), Zn(S, Se) 等, 改变其混合的比例便可得到可见光谱区的连续发光光谱. 而且这些都是直接带隙材料, 不存在波矢动量的守恒问题, 因此能以直接复合的方式, 即带的跃迁方式, 获得高效的辐射复合.

60 至 70 年代人们主要进行了光电导方面的研究. 在 70 年代末 80 年代初, 人们的研究主要涉及激子、极化子, 或者更普遍地说是材料中集体元激发的光学性质. 稍后人们的研究兴趣又转移到对 III-V 族化合物激光发射的观测和理解. 最初, 电子束和红宝石的一次及二次谐振激光被用作泵浦光源. 那时人们希望可以很快得到从红外光、可见光到紫外光, 覆盖整个光谱区的 III-V 族激光二极管, 同时希望能够解释这些激光过程的物理机制. 但是人们很快发现,

对宽带 III-V 族半导体而言, 双极性掺杂是一个严重的问题. 于是在 70 年代末及 80 年代初人们的兴趣又由应用转向对基本机理的研究, 如对“多粒子和重整化过程”的研究. 当时有很多研究机构加入了这一行列, 并取得了一些成果.

80 年代以来, 诸如分子束外延 (MBE), 原子层外延 (ALE) 和金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 等半导体外延生长技术以及非平衡掺杂技术的迅速发展, 使人们在 1991 年首次得到了基于 ZnSe 的电泵浦激光二极管. 自从 Haase 等人^[1]报道了世界上第一个蓝绿激光器之后, 这一成功在国际半导体激光研究领域引起轰动. 围绕得到能在室温下以连续波方式工作的、长寿命高效率的蓝绿激光器这一中心课题, 世界上众多的科学家展开了一系列的探索, 对 III-V 族半导体材料的研究也进入了新的高潮. 目前人们为解决 III-V 族半导体与金属材料

* 国家“863”计划资助项目.

1995 年 11 月 10 日收到初稿, 1995 年 12 月 28 日收到修改稿.

料的欧姆接触, II-VI族半导体的 p 型掺杂以及阈值工作电流的减小等问题在实验和理论上进行了大量的探索,并取得了很大的进展。

II-VI族半导体不仅在全光显示、高效的光信息通讯与存贮等方面具有重大价值,而且以 II-VI族材料为基的半磁半导体(SMSC)或称稀磁半导体(DMS)目前也引起了人们的重视^[2-4]。这类材料具有许多特殊的性质,如巨大法拉第旋转、大的负磁阻效应等。其量子阱和超晶格结合了量子阱和超晶格的电学和光学性质以及 SMSC 或 DMS 的磁性质,在可见光和近红外光区的磁光器件方面具有广阔的应用前景。

II-VI族半导体的研究已成为各国学者研究的热点。基于最新进展,本文对当前世界上 II-VI族半导体研究的主要方向作了系统的总结。

1 II-VI族半导体的 p 型掺杂研究

II-VI族半导体的 p 型掺杂关系到能否实现高载流子浓度,关系到能否得到可以在低阈值电流下产生粒子数反转的低阻 II-VI族材料。以前它曾经是长期阻碍 II-VI族半导体激光器发展的关键因素。近期,各国学者对宽带隙 II-VI族半导体的 p 型掺杂问题做了大量的试验及理论研究^[5-10]。

经过对各种可能的掺杂剂的研究,证明氮(N)是最有效的掺杂剂。在 ZnSe 中目前的最高掺杂浓度(净受主浓度:(Na - Nd))可达到 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。其掺杂方法目前有两种:一是射频(RF)等离子体法;二是电子回旋共振(ECR)法。实验中发现,对外延生长的 ZnSe 进行 N 掺杂时,随 N 浓度的增加,(Na - Nd)值成比例地增加到约 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$,此后增速逐渐下降,直到饱和。是什么原因导致了高的补偿效应、决定了载流子饱和浓度的存在呢?这是各国学者正在认真研究的问题。

一般认为这种现象可能的微观起源有:(1)材料自身点缺陷的补偿;(2)填隙 N 原子的补偿;(3)将浅受主转变到深能级的强的晶格弛

豫。目前,各国学者提出了各种可能的有关 II-VI

族半导体材料 p 型掺杂的补偿机理。以 ZnSe 为例,一般认为在重掺杂的 ZnSe 中对载流子的补偿并非主要是由 N_{int} (N 填隙原子)或是 $N_{\text{Se}} - \text{Zn}_{\text{int}}$ (N 的 Se 替位原子与 Zn 填隙原子的复合体),而是由施主类型的复合体如 $N_{\text{Se}} - \text{Zn} - \text{V}_{\text{Se}}$ 或 $N_{\text{Zn}} - N_{\text{Se}}$ 引起的。 N_{Se} 的团簇,如 $(N_{\text{Se}})_n - \text{Zn}$,可能扮演深受主的角色。在各种生长条件下,简单地讲,可以认为原子类空位的平衡由 Zn, Se 等粒子的压力决定,而带电类空位的平衡由原子空位的浓度及空穴的数目决定。此时点缺陷的浓度可由热力学计算得出。

文献[7,10]将 Walukiewicz^[11]的费米面钉扎模型应用于 II-VI族半导体材料的掺杂计算,得到了与实验符合较好的计算结果。文献[8,9]等根据类似的方法分析计算了 II-VI族半导体中的载流子浓度,只是其选取的补偿中心的类别稍有差异。文献[10]提出受主溶解度是决定受主浓度的决定性因素的新观点,其计算值与实验值符合也较好。

2 p 型 II-VI族半导体的欧姆接触

p - ZnSe 的低阻欧姆接触难以实现,这是由于其价带很低,从而使任何金属与其接触时,对空穴而言都至少存在 1eV 的 Schottky 势垒。在以 ZnSe 为基的发光器件中,须用较高电压以克服这一势垒,这会使整个器件很快老化。解决这一问题的基本思路是将 ZnSe 与其他材料组成渐变合金,使其其与另一种能实现低阻欧姆接触的半导体的价带相配合。目前较成功的方法有两类^[12-15]。

一类是用半金属 HgSe 及连接层 $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 的方法^[12]。用突变、渐变或多层异质结构的方式实现这种接触均可,其接触电阻可达 $5 \times 10^{-4} \text{cm}^{-2}$ 。但这种结构会使 ZnSe/N 中的载流子浓度减小,这可能是由于 Zn(Se, Te)层中 N 的浓度较高,而向 ZnSe 层扩散,从而产生了 N 的补偿,减小了自由载流子的浓度。

另一类是由 Fan 提出的用重掺杂的 ZnTe

及 ZnSe, ZnTe 多层结构的方法^[13]. 最近, Yang 等人^[15]又改进了 Fan 的方法: 用由 ZnSe/Te 组成的抛物状渐变层代替了线性渐变结构. 他们从泊松方程出发, 对这种结构进行了理论上的分析, 发现达到同样的低阻势垒所需的抛物型渐变层层厚只是线性渐变层层厚的 1/5 左右, 这在实际器件的构建中是很有价值的.

人们对其他重要的 III-V 族半导体的低阻欧姆接触也进行了研究^[14]. 如对于 ZnTe/P: Mochizuki 的研究表明, 可以用 Au/Pt/Ti/Ni 电极与 ZnTe/P 接触. 将样品作升温处理, 发现接触电阻一直在下降, 到 300 °C 达到最小. 这是由于 Ni 和 ZnTe 反应生成的 Ni₃Te₂ 对低阻的形成起了重要作用. 实验还表明, 这种电极的欧姆接触在 100 °C 以上时依然良好, 这远优越于一般的欧姆接触电极.

3 III-V 族外延结构中的电子态、激子和增益

要对 III-V 族光电微结构进行卓有成效的利用, 必须深入研究其机理. 目前, 各国学者对这些方面的研究日益重视, 对 III-V 族半导体量子阱超晶格等外延微结构中的电子态、激子动力学及其增益机理等进行了有益的理论 and 数值探索^[16-18]. 其中某些成果已初步对 III-V 族半导体光电结构的构建起到了富有意义的指导作用. 下面简要总结一下在 III-V 族半导体外延结构的理论工作中涉及的主要物理问题.

III-V 族半导体量子阱 (QWs) 或超晶格 (SLs) 中, 不同的材料因其带隙 E_g 的不同而具有明显不同的晶格常数, 这就使得通常只能生长薄的 QWs 和 SLs, 以减少层间的晶格失配. 另外, 张力还在层间产生了强的依赖于载流子密度的压力场. III-V 族半导体材料有较强的离子键, 其带的对齐近乎于普通的阳离子和阴离子的情形, 也就是说其带的补偿主要定域在一个带中. 压力场、粒子的有效质量等因素对状态的量子化都有贡献. 对于激子或电子-空穴等离子体 (EHP) 体系将出现这样的情况: 一种载

流子可在准二维结构中量子化, 而其他载流子在三维空间中基本自由并通过库仑力相互作用. 由于上述各种效应, 使得 III-V 族半导体结构中典型的激子线宽为几十 meV, 此量值一般大于 III-V 族材料中的激子线宽值. 同时, 由于 III-V 族半导体材料中小的激子半径, 使得仅在层厚 L_z 小于 10nm 时才能得到二维量子化效应. 这些区别于 III-V 族材料的特点在 III-V 族半导体材料的理论研究中是要特别加以考虑的.

在 III-V 族半导体微结构中, 通常存在的本征激发过程有以下几种: 双激子过程 (biex); 激子-激子过程 (ex-ex); 激子-电子过程 (ex-el); 激子-纵光学声子过程 (ex-nLO). 前三种过程的增益随泵浦光的产率呈二次方关系, 而第四种过程则呈线性关系.

对于低温下的 III-V 族半导体量子阱结构, 可以从定域态得到粒子数反转和增益. 另外, 阱宽的弛豫对其无序项存在附加的贡献, 这一点也是应该注意的.

对于强激发率的电子-空穴等离子体体系 (EHP), 在温度不太高时, 也可能产生增益, 但其很难维持到室温. 在室温下, III-V 族半导体 QWs 和 SLs 中产生的增益很可能是由处在被部分热离子化的气相激子和衰减 EHP 间的跃迁区的电子-空穴对体系中的非弹性散射过程导致的.

在一般采用的双异质外延结构中, 短的发射波长使我们可以将光子限制在 $L_z = 200\text{nm}$ 左右的薄层中. 理论及实验结果表明, 这些结构中存在的问题, 如位错等, 可由各种外延材料的适当选择及调制来解决. 另外, 从理论上讲, 这些结构还具有对输出光进行频率调节的固有可能.

4 III-V 族量子线、量子点及稀磁半导体

随着蓝绿激光二极管等 III-V 族异质光电器件的发展, 对 III-V 族量子线、量子点进行研

究,以估价这些微结构中可能出现的强振子强度、低的激光阈值电流等潜在的光电性能是很有必要的。同时,迅速发展的高技术的刻蚀、分散等为这些研究提供了强有力的实验基础。目前,各国学者在这方面的研究日渐增多^[19,20]。比如:Gourgon 等人^[20]对 CdTe/CdZnTe QWs 进行了离子束刻蚀,并用阳极氧化的方法控制微结构的尺寸,由此得到的量子线和量子点的某些光电性能接近甚至超过了相应的量子阱结构值。

稀磁半导体,如 (Cd,Mn)Te, (Cd,Mn)Se 等,是一类新型的半导体。由于其中 Mn^{2+} 部分代替了宽带隙 II-VI 族半导体 CdTe, CdSe 中的 II 族离子,从而在材料中产生了局域磁性离子。这就使得稀磁半导体具有很多特殊的性质,如具有大的法拉第旋转,大的负磁阻效应等等。稀磁半导体量子阱和超晶格结合了量子阱和超晶格的电学和光学性质以及稀磁半导体的磁效应,因此具有很多潜在的器件应用价值。随着 MBE 等技术的发展,制备高质量的稀磁半导体量子阱和超晶格成为可能,也使稀磁半导体的研究愈加受到人们的重视。现在,人们已经对 (Cd,Mn)Te, (Cd,Mn)Se 等 II-VI 族材料及其量子阱超晶格等外延结构中的巨大法拉第旋转,激磁极化子等作了一些初步的研究。

目前,各国学者进行了大量的实验工作,他们以各种精妙的方法制备出种种越来越实用化的 II-VI 族半导体微结构器件。尤其是对短波长的蓝绿光 II-VI 族半导体激光器件的研究,因其在光信息通讯、存储以及全光显示等重要领域的诱人前景,而倍受人们的青睐。II-VI 族半导体的光、电、磁等方面的理论研究,由于种种复杂的因素而成为目前研究的薄弱环节。作为建议,我们认为当前进行以下课题的研究是很有意义的:

(1) p 型掺杂机制研究;

(2) II-VI 族量子阱、超晶格中电子态、激子及增益的理论研究;

(3) II-VI 族量子线、量子点及稀磁半导体

的理论研究。

进行上述研究可望对 II-VI 族半导体量子微结构的构建起到卓有成效的指导作用。目前,国际上虽然进行了一些探索,但对这些重要课题的研究还远未令人满意。

II-VI 族半导体材料具有极高的应用价值,其研究可以说是日新月异的。新的材料组合、新的材料结构、新的功能器件等不断涌现,同时也为我们展现了新的研究对象,甚至是新的研究领域。目前,在世界范围内正掀起 II-VI 族半导体材料的研究高潮。在我国,当前对 II-VI

族半导体材料的研究还不多,选择这一领域进行研究,无疑是充满机遇,富于挑战的。

参 考 文 献

- [1] M. A. Haase et al., *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 3619.
- [2] J. P. Goodwin et al., *Advanced Materials for Optics and Electronics*, **3**(1994), 117.
- [3] C. J. Chen et al., *Solid State Commun.*, **93**(1994), 725.
- [4] C. D. Poweleit et al., *Phys. Rev. B*, **50**(1994), 18662.
- [5] Y. Marfaing, *J. Cryst. Growth*, **138**(1994), 305.
- [6] W. Faschinger, *J. Cryst. Growth*, **146**(1995), 80.
- [7] W. Faschinger et al., *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 2516.
- [8] Chiris G. Van de Walle and D. B. Laks, *Solid State Commun.*, **93**(1995), 447.
- [9] A. Garcia and J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 1131.
- [10] D. B. Laks et al., *Phys. Rev. B*, **51**(1995), 2570.
- [11] W. Waluliewicz, *J. Vacuum Sci. Technol. B*, **6**(1988), 1257.
- [12] Y. Lansari et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2554.
- [13] Y. Fan et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 3160.
- [14] K. Mochizuki et al., *Electron. Lett.*, **30**(1994), 1984.
- [15] G. L. Yang et al., *Phys. Stat. Sol. B*, **187**(1995), 435.
- [16] B. Gil et al., *Phys. Rev. B*, **50**(1994), 18231.
- [17] Doyeol Ahn, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 8206.
- [18] B. S. Razbirin et al., *Solid State Commun.*, **93**(1995), 65.
- [19] M. Illing et al., *J. Cryst. Growth*, **138**(1994), 638.
- [20] C. Gourgon et al., *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 1635.