

文章编号: 1001-3806(2003)04-0321-04

GaN 基材料半导体激光器综述*

郎佳红^{1,2} 顾彪^{1,2} 徐茵^{1,2} 秦福文^{1,2}

(¹大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连, 116024)

(²大连理工大学电气工程与应用电子技术系, 大连, 116024)

摘要: 叙述了激光器材料的发展, 回顾了 GaN 薄膜制备的几个技术进展, 总结了 GaN 基材料激光器(LDs)的发展历程。

关键词: GaN; 半导体激光器; MOCVD; 外延生长

中图分类号: TN248.4 文献标识码: A

The GaN-based semiconductor materials LDs

Lang Jiahong^{1,2}, Gu Biao^{1,2}, Xu Yin^{1,2}, Qin Fuwen^{1,2}

(¹ National Key Laboratory of Material Modification by 3 Beams, Dalian University of Technology, Dalian, 116024)

(² Department of Electrical Engineering and Applied Electronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian, 116024)

Abstract The development of semiconductor LDs materials and a few technical progresses for GaN-based semiconductor materials are reviewed. The development course of GaN-based LDs is also described in the paper.

Key words: GaN; semiconductor LDs; MOCVD; epitaxy growth

引 言

在半导体产业发展中, 经过了第 1 代半导体材料(Si, Ge 等), 第 2 代半导体材料(GaAs, GaP 等), 第 3 代半导体材料(SiC, ZnSe, GaN 等)。第 3 代半导体材料与第 1 代、2 代相比, 具有禁带宽度大、电子漂移饱和速度高、介电常数小、导热性能好等特点, 更加适合于制作高温、高频及大功率电子器件。蓝光短波长激光器在增大信息的光存储密度、深海通信、材料加工、激光打印、大气污染监测等方面有着巨大的应用市场。II-V 族材料 ZnS 和 ZnSe 等是直接带隙半导体材料, 其波长正好落在蓝光区, 是广大科学工作者寄予实现短波长蓝光激光器的理想材料。尤其采用 ZnTe/ZnSe 缓变异质结突破了欧姆接触的难点之后, 对此的研究加快了步伐。在 1991 年 Nishimae 和 1993 年 Klingenberg 用 ZnSe 材料分别实现了脉冲^[1]和连续波蓝绿光的激光发射^[2]。GaN 及其相关 II 族氮化物材料通过调整合金组分, 可以获得从 1.9eV(InN)到 6.2eV(AlN)连续可调

的带隙能, 因此, II 族氮化物能覆盖从紫外光到可见光这样一个很宽范围的频谱, 这是它们成为制备短波长蓝光激光器倍受关注的材料原因之一。目前, 短波长蓝光半导体激光器集中研究的是 GaN 系和 ZnSe 系。信息时代高密度化的信息处理技术的需要更促进了短波长激光器的发展, 1991 年, 3M 公司 77K II-V 族 ZnSe 基(450nm~530nm)脉冲发振蓝色激光器研制成功, 1993 年, 室温连续波 ZnSe 系激光器研制成功。随之 III-V 族 GaN 系电注入式、室温脉冲、连续工作蓝色激光器也陆续开发成功。近年来, 利用这些材料研制蓝绿光短波长激光器的过程中, ZnSe 和 GaN 系已相继突破关键技术, 形成 ZnSe 首占先机, GaN 异军突起的两极争雄的局面。

1 主要技术进展

上世纪 90 年代初, 日本日亚化学公司研制的 GaN 蓝光 LED 一出现, 其亮度、输出功率、可靠性方面就远远超过了 ZnSe, SiC 系的 LED; 存储是 LD 重要应用之一, 光盘记录密度一般与激光波长平方成反比, 为了适应高密度存储的需要, 短波长光源是关键, 但是考虑光盘所涉及零部件、光学基板材料透光率等的限制, 又不能使光源波长太短。日本的波

* 国家自然科学基金资助项目。

作者简介: 郎佳红, 男, 1973 年 10 月出生。助教, 硕士研究生。从事等离子体在微电子领域中的应用研究。

收稿日期: 2002-11-26; 收到修改稿日期: 2003-03-03

多腰、玄一等人综合这两方面的考虑,认为波长范围最好是(400~430) nm,而直接带隙的 GaN 基材料波长正好在这一范围,能做到红外到紫外全可见光范围的光发射。GaN 基材料是性质极为稳定的化合物,其化学稳定性和热稳定性有利于制备高温电子器件;其优良的物理特性,如宽带隙、高击穿等有利于制备高功率电子器件,而且 $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$ 的禁带宽度随组分的改变而可调。GaN 发光器件获得快速发展是在蓝宝石(Al_2O_3)衬底上异质外延成功高质量 GaN 薄膜和高浓度的 p 型掺杂技术获得重大突破后出现的。到 90 年代中期, GaN 蓝色 LED 和 LD 相继问世,其工作寿命长和采用了适合于商品化的大规模生产的 MOCVD 技术,引起了国际光电子学界的普遍关注。III 族氮化物材料受到了广泛的关注,这主要是为了获得高质量的短波长的激光二极管和发光二极管。因此,人们把实用化蓝光激光器的希望集中在 GaN 基材料激光技术的突破上。

1.1 外延生长设备技术

随着外延技术和设备技术的发展,特别是上世纪 80 年代以后, HVPE(卤化物气相外延)、MBE(分子束外延)、MOCVD(有机金属化学气相外延)等方法日趋成熟,给 GaN 膜的生长带来新的生机。目前 GaN 材料的生长,主要采用以下 3 种方法: MOCVD, MBE, HVPE。MBE 和 MOCVD 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。

1.1.1 MOCVD 方法 MOCVD 方法的生长速率适中,可以比较精确地控制膜厚,特别适合于 LED, LD 的大规模工业化生产。Amano 等人最早采用射频感应加热大气压 MOCVD 方法生长出了高质量单晶 GaN 薄膜。Nakamura 等人在 1990 年开发了双束流大气压 MOCVD 生长方法。后用此方法长出了高质量的 p 型 GaN 晶体。近年来,人们又尝试采用在 As, P 系材料中广泛采用的低压 MOCVD 方法进行 GaN 材料的生长,取得了满意的结果。这种方法和 Nakamura 设计的方法相比,可一次在反应室中装入多个衬底进行外延生长,更加适合于大规模生产。

1.1.2 MBE 方法 采用 MBE 方法可以低温生长 GaN 及其异质结构材料,这避免了扩散问题,生长后也无需进行热处理,有利于生长机理的研究,但在低温下作为 N 源的 NH_3 的裂解率低,与 III 族金属的反应速率低,导致生成物分子的可动性差,晶体质

量不高。为了提高晶体质量,人们尝试了以 RF 或 ECR 等离子体辅助增强技术激发 N_2 作为 N 源,取得了满意的结果。这种方法的生长速度较慢,可以精确控制膜厚,适合于量子阱、超晶格等超薄层结构材料的生长,但对于外延层较厚的器件 LED, LD, 需生长时间长,不能满足大规模生产的需求。

1.1.3 HVPE 方法 这种方法就是人们最早采用的制备 GaN 单晶的方法,此技术可以快速生长低位错密度的薄膜,生长速度最快可以达到每小时几百微米,位错密度可以降低到 $10^7/cm^2$ 以下,可以并用工作为采用其它方法进行同质外延生长的衬底。此方法生长的 GaN 和衬底,可以改善后续的外延层的表面形貌,降低串联电阻,便于制作 GaN 基材料激光器的解理腔面。HVPE 的缺点是很难精确控制膜厚,反应气体对设备具有腐蚀性,影响了 GaN 材料纯度的进一步提高。对这几种技术方法进行了比较,见表 1。

表 1 几种外延生长技术的比较

技术名称	影响固体组成因素	影响纯度因素	优点	缺点
HVPE	热动力学	气体,泄露,反应室材料	生长速率快,大批量生产	难以制作 Al-GaN, 或其它铝合金、异质结
MOCVD	动力学, 达至表面	有机金属源, 污染, 泄露	广泛应用, 大量生产	碳污染, 镉问题, 镓问题, 生长需要处理
MBE	动力学, 流量, 黏附系数	真空系统, 真空源	低温生长, 最大突变	价高, 生长速率慢, 磷问题, 成本问题

1.2 p 型掺杂技术

由于非故意掺杂的 GaN 样品的 n 型本底载流子浓度较高,一般都大于 $10^{18}/cm^3$,这给制造 p 型 GaN 样品曾带来了不少的难题。1998 年, Amano 等人首先通过低能电子束辐照(LEEBI)实现了掺 Mg 的 GaN 样品表面的 p 型化,后来, Nakamura 等人采用热退火处理技术,更方便地实现了掺 Mg 的 GaN 样品的 p 型化。目前,已经可以制备载流子浓度为 $(10^{11} \sim 10^{20})cm^{-3}$ 的 p 型 GaN 半导体材料。虽然 p 型导电已实现,但是导电性能不稳定,直接影响到器件的性能。1992 年, Nakamura 等人发现了 Mg-H 络化物补偿问题,由于络化物结合能不很大,可通过较低温度 N_2 气下热处理消除,从而可以获得真正的低阻膜。这样,从上世纪 60 年代就困扰的 GaN 的 p 型掺杂问题得到了解决。

在所有的宽带隙器件中合适的欧姆接触的获得

是很重要的,低阻欧姆接触是低阈值电流密度和长寿命器件的前提条件。Forei 和 Moustakes, 采用 Al 和 Au 做触点,在 n 型 GaN 上分别获得了 $10^{-4}\Omega/\text{cm}^2$ 和 $10^{-3}\Omega/\text{cm}^2$ 的接触电阻。近来, Lin 采用多层金属合金法^[3],真空蒸发成电子蒸发两层 Ti/Al, Ti/Ag 和 Ni/Au,然后在 N_2 中退火,接触电阻可达到 $8 \times 10^{-6}\Omega/\text{cm}^2$ 的低接触电阻。

1.3 外延技术

尽管人们对于 GaN 体单晶材料进行了许多积极的探索,但由于 GaN 的在高温生长时氮的离解压很高,很难得到大尺寸的 GaN 体单晶,只能在其它衬底上进行异质外延生长。缺乏与 GaN 晶格匹配和热匹配的衬底材料,这成为影响 GaN 晶体生长和器件制作的主要困难之一。目前使用最广泛的一种衬底是蓝宝石,但蓝宝石衬底本身不导电,不能制作电极,解理也较为困难。碳化硅(SiC)是另一种非常重要的衬底材料,它的物理特性很理想,但是碳化硅材料价格昂贵,只有少数几家公司用之进行研究。研究发现,氧化物(如 ZnO , MgAl_2O_4)与 GaN 材料的晶格失配度小,且为低阻导电材料。其中 ZnO 材料容易被酸刻蚀,在其上生长的 GaN 材料容易实现和衬底的分离,是一种很有前途的衬底材料。对失配率小 2% 的 NdGaO_3 (-1.2%) 以及 LiAlO_2 (1.7%) 和 LiGaO_2 (-0.1%) 等新材料也正在开发之中。早期研究中,人们发现直接在衬底上高温生长 GaN 薄膜,不能得到平整光滑的高质量膜,并且生长出来的膜完整性不好,缺陷密度大,造成了 GaN 膜中背景载流子浓度高,不能得到满意的半导体导电类型。为了获得晶体质量较好的 GaN 外延层,一般采用两步生长工艺。先是在较低的温度下生长一层很薄的 AlN 或 GaN 作为缓冲层,再在较高温度下生长 GaN 外延层。为了进一步减少位错密度,改善 GaN 外延层的晶体质量,在两步工艺基础上又开发了选区外延生长技术(selective area epitaxial growth)。目前,ELO 技术已经成功应用于蓝光 LD 的生产,并获得满意的结果。虽然异质外延取得了很大进展,但毕竟还是在不同质的蓝宝石衬底上,它们之间晶格常数的差异导致的晶格失配仍然存在,热胀系数的差别导致 LD 的散热性能不佳,对可靠性的影响不能很好消除,因此,真正地同质外延还是人们追求的目标。1994 年,Detlerprohm 等人在蓝宝石上生长 ZnO 缓冲层,再生长厚度大于 $100\mu\text{m}$ GaN 膜,然后去掉衬底和缓冲层,用 GaN 膜作衬底实现了同质外延。Nakamura 等人是在选择

外延基础上,生长了大于 $100\mu\text{m}$ 厚的 GaN 层,把原来的蓝宝石衬底及缓冲层和掩摸层等去掉,剩下约 $80\mu\text{m}$ 厚的纯 GaN 膜,用此作为衬底进行同质外延,并直接利用解理面制作了 LD,得到很好的结果。这种 LD 特性的衰退趋势不明显,估计寿命达 10^4h 以上。近几年,在材料生长方面的进步很快,日本住友电气公司(SEI)已经首次生长了尺寸达到 50.8mm 的 GaN 单晶衬底。同 Al_2O_3 相比,GaN 既能导电又便于顶层和底层同时制作电极,这节省了面积。衬底和外延层为同质材料,这便于解理,而且减少了衬底和外延层的位错,延长了 LD 的寿命。该公司在 2001 年开始出售 GaN 单晶材料。这种单晶的商品化不仅加快了 LD 的开发,而且有利于 GaN 其它电子器件的研制开发。

2 GaN 基材料激光器研制进展

从 1962 年发明了第 1 个半导体激光器(GaAs)到现在已有 40 余年的历史,随着时间的推移,半导体激光器越来越明显地显示着它不可替代的优越的性质,它的应用越来越广泛,售量越来越大,作为第 3 代半导体材料激光器的发展只是近十几年的事情,它的发展更是迅速。1991 年,日本的日亚化学公司成功研制了 GaN 蓝光 LED,寿命高达 $10^4\text{h} \sim 10^5\text{h}$,亮度和可靠性远远超过 ZnSe 及 SiC 系的 LED,它一问世就引起了广泛的关注。同年,世界上第 1 只 ZnSe 基蓝绿色半导体激光器的诞生,极大地激发了对这一领域的研究热情。1996 年初,日本 Nichia 公司首先实现了室温条件下的电注入 GaN 基蓝光 LD 的脉冲工作^[4],1996 年底,采用脊波导结构实现了 GaN 基蓝光 LD 在室温条件下的连续工作^[5]。1997 年,日本东芝研究中心研究了 GaN 材料中位错运动对寿命的影响,采用横向外延生长技术降低了 GaN 材料中的位错密度,在室温条件下,其位错移动速度仅为 GaAs 的 10^{-10} 倍,使蓝光 LD 的室温连续工作寿命超过 10^4h 。同年,Nakamura 小组在 ELOG (epitaxially laterally overgrown GaN) 衬底上,调整结构位置,避开了 SiO_2 掩模上方外延形成的微裂纹缺陷,使得 LD 性能再度改善,寿命可达 10^4h (见图 1)。

1998 年,Nakamura 小组在 ELOG 衬底上制备了 InGaN 多量子阱激光器^[6],在室温连续工作输出功率达到 420mW ,在 50°C 稳定输出 30mW 连续工作,寿命达到 250h ,在 2mW 稳定输出功率下连续工作寿命达到 4800h 。为了在高输出功率高温条件下

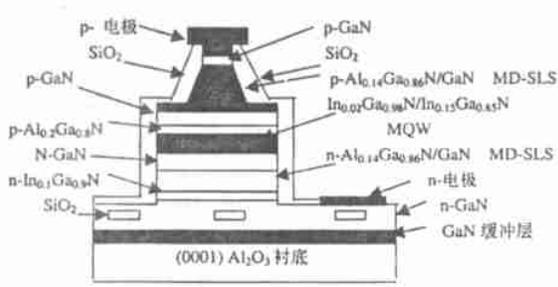


图1 生长在ELOG衬底上的MD-SLS包层的InGaN多量子阱激光器结构

下提高激光器的寿命,必须通过优化激光器的结构来降低它的阈值电流。采用ELOG衬底和在n型

表2 GaN基材料激光器研究进展

时间	阈值电流 /mA	阈值电压 /V	电流密度 /(kA·cm ⁻²)	工作 方式	工作 温度	寿命	输出波长 /nm	输出功率 /mW	结构	文献
1996-09	180	~24	3	脉冲	室温		411.3	3~5	MQW	[9]
1996-11	210	11	8.7	连续	233K	30min	410	9.5	MQW	[5]
1996-12	130	8	9	连续	室温	1s	408.3	5	MQW	[10]
1997-03	80	5.5	3.6	连续	室温	27h~35h	405.8	1.5~3	MQW	[11]
1997-08	75	4.3	4.2	连续	室温	300h	416	50	MQW	[12]
1997-09	48	5	4	连续	室温	1150h	396.6	2	MD-SLS-MQW	[13]
1997-10	90	4.6	4	连续	室温	10 ⁴ h	401.4	2	MD-SLS-MQW	[14]
1997-10	53	4.9	3	连续	50℃	>10 ³ h	401.4	2	MD-SLS-MQW	[14]
1998-12	40	3	1.2~2.8	连续	室温	4800h	408.8	2	MD-SLS-MQW	[6]

对半导体激光器的研制,日本走在世界的前列,我国对于第3代半导体材料激光器的研制主要还是集中在理论、工艺及应用研究方面。第3代半导体材料激光器越来越明显的优势,越来越广泛的应用促进半导体激光器世界市场发展,并以很高的年增长率迅速增加,1999年底,据Elsevier Advanced Technology报道,以GaN宽禁带半导体为基础的材料和器件的世界市场总值1996年为2.27亿美元,而据日本住友公司2001年底报道,2001年突破近10亿美元。半导体激光器的主要市场主要与通信有关,信息科技的发展迫切需要中等功率但波长更短的便宜而紧凑的激光器。

3 结语

GaN基材料激光器的开发,在短短的十几年时间里取得了巨大进展,其速度大大超过了ZnSe的研究进度,这主要归因于在缓冲层生长、p型掺杂技术及减少和控制缺陷,以及器件结构方面相继取得巨大进展而获得的。虽然GaN基半导体蓝光激光器以异乎寻常的速度实现了商品化,但人们对它的了

AlGaIn侧采用应变层超晶格结构,大大提高了器件的输出功率和寿命。制成的器件已经商品化。

1999年,Nakamura小组在ELOG的蓝宝石衬底上制备了只有两层InGaIn量子阱结构的激光器^[7],其最低阈值电流达到1.2kA/cm²和2.8kA/cm²,在2mW稳定输出功率下室温连续工作寿命超过5000h以上。目前,Nichia公司在GaN基材料LD领域居于世界领先水平,最新进展^[8]是在30mW输出功率下室温连续工作寿命达到1.5×10⁴h。表2列出Nichia化学公司Nakamura小组的一组数据,以说明GaN基材料激光器的进展情况。

解还是不充分的。解决其缺陷密度高、p型掺杂难、解理难、刻蚀难等难点,一直是研制GaN基半导体激光器的技术关键,近后期与研制GaN基半导体激光器相关的研究热点也是主要集中在这几个方面,另外,宽禁带II族氮化物的光学性质与人们熟悉的III-V族半导体材料GaAs或InP不同,这种激射机制的独特性,也有待更深入探讨,尽管GaN基半导体材料器件的应用研究也得到很多的重视和发展,但仍需进一步加强研究,以进一步从理论上和实践上丰富人们对于GaN基材料的认识,但从第1代、第2代半导体器件应用研究的成功经验和现代高科技发展的支撑下,第3代半导体材料及其应用的崛起,为时将不会很远。

如果制备工艺稳定、LD性能试验稳定,那么,商业化生产的GaN基半导体材料激光器大规模投入市场是不会很久的。

参考文献

- [1] Klingenberg H H, Gebat F. Appl Phys, 1992, B54: 205~207.
- [2] Nishimae J, Yoshizawa K. SPIE, 1990, 1225: 340~348.
- [3] Lin M E, Ma Z, Huang F Y et al. A P L, 1994, 64: 1003.

(下转第327页)

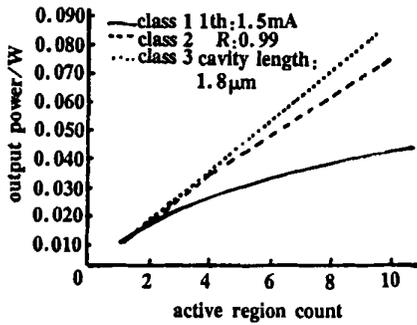


Fig. 2 The relationship between output power and active region counts, the injection current is six times larger than the threshold current

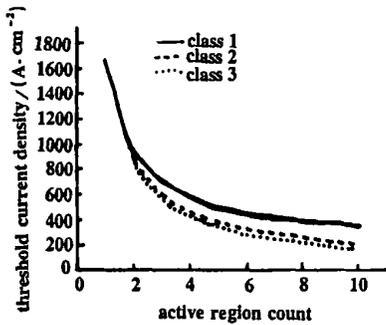


Fig. 3 The relationship of threshold current density and active region counts

3 结 语

提出了1种新型多有源区隧道再生应变量子阱结构的垂直腔面发射激光器结构。这种结构通过改

变半导体激光器的工作机理,使光单程增益产生倍增,可以在很大程度上缓解大电流造成的器件热烧毁等大功率激光器存在的主要问题,并且能在较小电流下达到较大的输出功率,从而也可以避免热效应对器件的影响。通过在同样条件下与普通垂直腔面发射激光器结构的比较,可以明显看出,新型结构随着有源区数目的增加大大提高了输出功率,同时极大降低了阈值电流密度。最终,从理论上证实了新型器件结构的优势。

最后,向给予该项目研究重要支持、指导的国家自然科学基金会、“国家重点基础研究与发展规划”项目委员会、北京市科委以及所有对该项目研究给予支持的人士致以最衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Iga K, Koyama F, Kinoshita S. IEEE J Q E, 1988, 24: 1845~1855.
- [2] Soda H, Iga K, Kitahara C *et al.* Japan J A P, 1979, 18: 2329~2320.
- [3] Boucart J, Starck C, Gaborit F *et al.* IEEE Photon Technol Lett, 1999, 11: 629~631.
- [4] Huffaker D L, Deppe D G. IEEE Photon Technol Lett, 1999, 11: 934~936.
- [5] Schubert E F, Tu L W. A P L, 1992, 60: 466~468.
- [6] Peters M G, Young D B, Peters F H *et al.* IEEE Photon Technol Lett, 1994, 6: 31~33.
- [7] Michael H, MacDougall, Gye M Y *et al.* IEEE Photon Technol Lett, 1996, 8: 310~312.
- [9] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S *et al.* A P L, 1996, 69: 1477.
- [10] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S *et al.* A P L, 1996, 69: 4056.
- [11] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S *et al.* A P L, 1997, 70: 1417.
- [12] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S *et al.* Japan J A P, 1997, 36: 1059.
- [13] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S *et al.* A P L, 1998, 72: 211.
- [14] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S *et al.* Japan J A P, 1997, 36: 1568.

(上接第324页)

- [4] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S *et al.* Japan J A P, 1996, 35: 74.
- [5] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S *et al.* A P L, 1996, 69: 3034.
- [6] Nakamura S. J Crystal Growth, 1998, 195: 242~247.
- [7] Nakamura S. Materials Science and Engineering, 1999, B59: 370~375.
- [8] Mukai T, Nagahama S, Iwasawa N *et al.* In: Proc. China Japan Workshop on Nitride Semiconductor Materials and Devices, Shanghai, 2001: 96.