

InP 中深能级缺陷的产生与抑制现象

赵有文[†] 董志远

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2005 年 11 月 28 日收到, 2006 年 8 月 10 日收到修改稿)

研究了原生和高温退火处理后非掺 n 型和半绝缘 InP 单晶材料中产生的缺陷. 在磷气氛下退火后, n 型和半绝缘 InP 单晶中均明显产生相当数量的深能级缺陷, 而在磷化铁气氛下退火后, InP 的缺陷数量明显减少. 在退火过程中缺陷的产生与磷和铁的内扩散有直接关系. 向内扩散的磷原子和铁原子占据晶格中镅位后, 分别产生反位缺陷和铁深受主. 实验结果表明, 铁通过扩散充分占据了镅位, 抑制了镅空位、磷反位等缺陷的形成, 而磷气氛下退火后产生的缺陷有镅空位、磷反位等. 对 InP 中的缺陷属性进行了分析.

关键词: 磷化镅, 退火, 缺陷

PACC: 6110C, 8160, 7120

1. 引 言

半导体单晶材料通常在生长、退火、辐照、离子注入等过程中产生大量的深能级点缺陷(空位、反位、填隙以及复合体). 化合物半导体在生长过程中难以避免化学配比偏离, 很容易产生点缺陷. 通常这些缺陷成为电子和空穴陷阱, 对材料的性质和结构有重要影响, 包括产生电学补偿、光非辐射复合、降低掺杂效率、破坏晶格的完整性、增加位错攀移等. 因此, 研究材料中缺陷的形成过程、缺陷的性质和结构等对于提高材料质量、控制电学性质等是不可缺少的工作.

大量的实验研究已表明, 与 GaAs 等化合物半导体相比, 原生 n 型 InP 中的缺陷浓度很低^[1-3]. 经过磷气氛下退火后, InP 中会产生一些深能级缺陷, 这些缺陷可显著改变材料的电学性质^[4-8]. 然而有关 InP 材料中退火产生的缺陷的属性尚无定论. 本文研究比较了磷和磷化铁两种气氛下退火后 InP 中产生的深能级缺陷. 结果表明不同退火气氛下 InP 中存在缺陷的产生和抑制现象. 以此结果为基础对缺陷的属性和形成现象进行了分析讨论.

2. 实 验

实验中使用的样品为高压液封直拉法生长的非

有意掺杂 n 型(100)InP 单晶片, 其室温自由电子的浓度在 $(3-20) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 厚度为 0.6 mm. 将单晶片放置在样品架上, 连同一定量的 6N 纯度的红磷(磷气氛下)或摩尔比为 1:2 的 5N 铁粉和 6N 红磷(磷化铁气氛)放在预先清洗烘干的石英管内, 抽真空至 10^{-6} Pa 后用氢氧焰封闭. 然后将石英管放入多温区加热炉内进行退火处理. 退火的温度和时间分别为 930°C , 80 h. 退火过程中石英管内的磷蒸气压估算为 0.1 MPa. 退火结束后, 按 30°C/h 的速度降温.

在磷气氛下退火处理后, 原生载流子浓度在 $(3-5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的 InP 片转变为半绝缘材料. 在磷化铁气氛下退火处理后, 原生浓度在 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下的非掺 InP 片转变为半绝缘材料. 而退火后, 原生载流子浓度为 $(1-2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的 InP 片的自由电子浓度降至 $(7-9) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ^[9, 10].

用热激电流谱(TSC)测量半绝缘 InP 样品中的深能级缺陷. 测量的主要条件是: 样品的尺寸为 $4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, 单面抛光, 长边两端做欧姆接触电极, 测试时样品两端的偏压为 10 V, 升温速率 0.3°C/s . 测试开始前, 在 80 K 温度下用发光波长为 850 nm, 输出功率为 10 mW 的一个 LED 照射样品表面 10 min 以填充深能级缺陷. 用深能级瞬态谱(DLTS)测量低阻 InP 样品中的缺陷. DLTS 测量用样品为 Au/InP 肖特基结, 测量时的反向偏压为 2 V. 样品电学参数的

[†] E-mail: zhaoyw@red.semi.ac.cn

测量采用常规的 Hall 效应范德堡法,样品的尺寸为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$. 利用正电子寿命谱分析材料中缺陷的类型和变化情况.

3. 结果及讨论

图 1 给出了两个原生非掺 n 型 InP 单晶样品的 DLTS 测试结果. 可以看出, 1 号样品中只有一个能级位于 0.13 eV 的缺陷, 其浓度在 10^{13} cm^{-3} 以下. 2 号样品中测到了能级分别位于 0.49 eV 和 0.64 eV 的两个缺陷. 能级位于 0.64 eV 的缺陷是熟知的 Fe 受主能级, 来源于劣质原材料中的残留杂质. 而能级位于 0.49 eV 的缺陷应该属于本征结构缺陷, 这点通过磷化铁气氛退火后产生的抑制现象得到了证明.

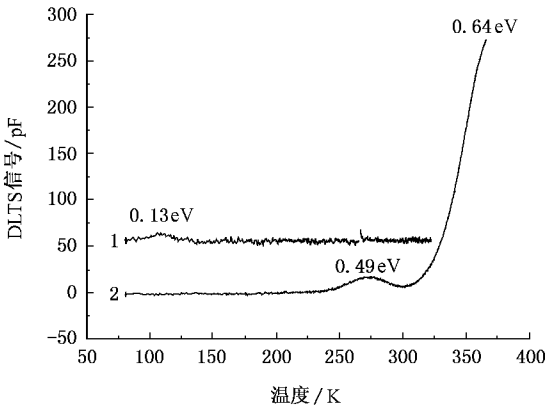


图 1 两个原生非有意掺杂的 n 型 InP 样品的 DLTS 结果

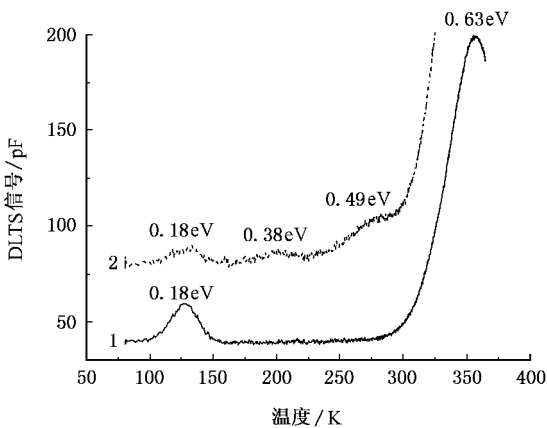


图 2 非掺 InP 在磷化铁气氛(1)和磷气氛(2)下退火后的 DLTS 测试结果

图 2 给出了一个原生非掺 n 型 InP 单晶样品 (图 1 中的 2 号样品) 分别在磷和磷化铁气氛下退火

后的 DLTS 结果. 可以看出, 在磷气氛下退火后, 产生了能级位于 0.18 eV , 0.38 eV 两个缺陷, 而位于 0.49 eV 的缺陷的浓度也明显升高. 因此, 可以认为在磷气氛下退火产生了这三个缺陷. 相比之下, 在磷化铁气氛下退火后, 只剩下位于 0.18 eV 的缺陷, 能级位于 0.38 eV 和 0.49 eV 的两个缺陷消失了, 因而产生了缺陷的抑制作用. 据此, 我们认为能级位于 0.38 eV 和 0.49 eV 的两个缺陷是结构缺陷. 由于铁在退火过程中通过扩散占据了镅位, 根据缺陷的抑制现象, 我们确定能级位于 0.38 eV 和 0.49 eV 的两个缺陷是与镅位有关的, 如镅空位 V_{In} , 磷反位 P_{In} 等. 文献中曾有 InP 在磷气氛下退火后产生类似缺陷的报道^[11-18], 并且发现随着磷蒸气压的升高, 位于 0.38 eV 和 0.49 eV 的两个缺陷的浓度升高. 因此, 我们认为能级位于 0.38 eV 的缺陷为 P_{In} , 而能级位于 0.49 eV 的缺陷为 V_{In} .

图 3 给出了退火后成为半绝缘材料的三个 InP 单晶样品的 TSC 测试结果. 1 号样品的退火气氛为磷, 2 号和 3 号样品的退火气氛为磷化铁. 可以明显地看出, 在磷气氛下退火后产生了 T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 共 5 个缺陷, 能级分别位于 $0.18\text{ eV}, 0.26\text{ eV}, 0.37\text{ eV}, 0.45\text{ eV}$ 和 0.48 eV , 而在磷化铁气氛下退火后只发现一个能级位于 0.18 eV 的缺陷 T_1 (2 号样品) 或几乎没有深能级缺陷 (3 号样品). 因此, 这个结果再次证明在磷化铁气氛下退火后具有明显的缺陷抑制作用. 由于 DLTS 和 TSC 两种测试方法不同, 能级位置的测量值存在一定的偏差, 可以认为 SI-InP 中能级位于 0.37 eV 和 0.48 eV 的两个缺陷对应于低阻 InP 中位于 0.38 eV 和 0.49 eV 的两个缺陷. TSC 测到的 SI-InP 中位于 0.18 eV 的缺陷, 对应于低阻 InP 中的 0.18 eV 的缺陷, 由于其浓度随磷压的降低而升高, 同时易伴随 Fe 的掺入而产生, 可以认为是它与 $V_{\text{P}}\text{-Fe}$ 复合体缺陷有关. 随着磷压增大, 且铁浓度低时几乎测不到这个缺陷^[15].

正电子寿命谱是一种对半导体中空位型缺陷敏感的测试方法. 正电子进入半导体后被带负电荷或中性的空位俘获后湮没. 空位俘获正电子后湮没给出的寿命具有特征值, 据此可以识别空位缺陷. 理论分析和实验研究已表明, InP 中镅空位俘获的正电子寿命值为 290 ps ^[19]. 我们利用正电子寿命谱对原生、磷气氛和磷化铁气氛下退火处理的 InP 单晶样品进行了测量, 在原生和磷气氛退火的两种样品中都可以测到 290 ps 的寿命值, 而在磷化铁气氛下退

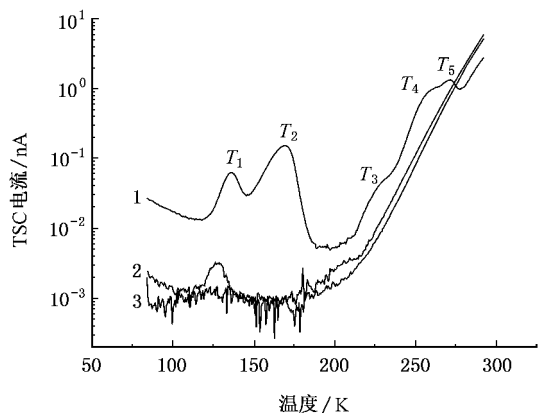
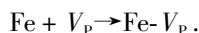
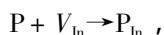
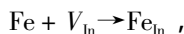


图3 在不同气氛下退火非掺 InP 获得的半绝缘材料的 TSC 测试结果(1 和 2 为磷化铁气氛下退火的结果,3 为磷气氛下退火的结果)

火处理后的 InP 中不存在这样的寿命值. 这表明原生和磷气氛退火的 InP 材料中存在一定浓度的钼空位缺陷,而磷化铁气氛下退火处理后 InP 中不存在钼空位缺陷. 另外,正电子在原生、磷气氛和磷化铁气氛下退火处理的三种 InP 样品中的平均寿命值分别为 246 ps, 251 ps 和 243 ps^[20]. 磷气氛下退火后 InP 样品的正电子平均寿命增大,说明材料中的空位缺陷增加,而磷化铁气氛下退火处理后 InP 样品的正电子平均寿命减小,接近理想值 240 ps,证明材料中的空位浓度显著降低,这与深能级缺陷的测试结果一致. 除此之外,退火前 InP 中用红外吸收谱很容易测到相当高浓度的钼空位-氢的复合体缺陷^[21-23],这个复合体缺陷在退火后完全分解,产生钼空位缺陷^[24,25]. 根据以上分析,以钼空位的存在为前提,退火过程中磷和铁通过长时间扩散进入晶格占据钼位产生的缺陷以下面的反应方程来表示:



由于 InP 中铁的扩散系数远大于磷^[26], 同样时间内铁原子的扩散速度远比磷原子快. 在磷化铁气氛下退火,铁原子通过扩散抢先占据钼位,阻止了钼位上

其他缺陷的产生. 因此,磷化铁气氛下退火后产生了显著的缺陷抑制作用. 此外,在预先掺铁的低阻 InP 中,经过磷气氛下退火后没有产生缺陷抑制作用^[15,16]. 这是因为预先掺入的铁原子在单晶体的凝固生长过程中直接占据了钼位,在热平衡条件下 InP 中仍有多余的钼空位缺陷. 这表明只有通过扩散进入 InP 晶体的铁原子占据多余的钼空位后才能产生缺陷抑制作用. 与此不同的是,在掺铁半绝缘 InP 中(铁浓度大于 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$),经过磷气氛下退火后,也可以观察到缺陷的抑制作用,如图 4 所示. 这可能是由于掺铁 SI-InP 中铁浓度很高,有一部分铁原子处于填隙位,通过退火后产生反应: $\text{Fe}_i + V_{\text{In}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{In}}$ 占据了钼空位,从而产生了缺陷的抑制作用. 不同气氛下对半导体材料进行退火,产生的缺陷的变化在其他材料中也有报道^[27,28],其机理相似但有所不同.

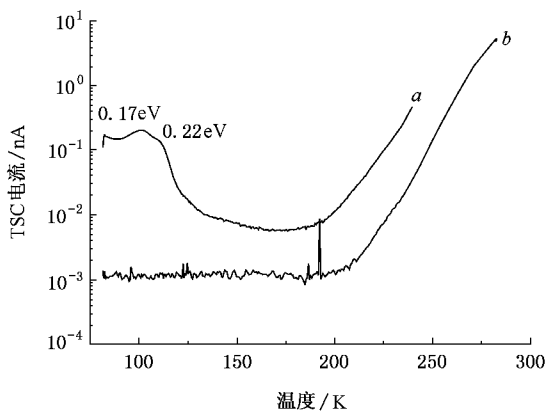


图4 掺铁 SI-InP 样品在退火前(a)和退火后(b)的 TSC 测试结果

4. 结 论

在磷气氛下退火后 InP 中产生大量深能级缺陷,而在磷化铁气氛下退火后 InP 的深能级缺陷显著减少,产生缺陷抑制作用. 根据这些现象和实验结果,我们断定这些缺陷主要与钼位有关,缺陷的抑制作用是铁原子内扩散后占据钼位的结果.

[1] Willardson R K, Beer A C 1990 *Indium Phosphide: Crystal Growth and Characterization, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 31 (New York: Academic Press, INC.) p120

[2] Lambert P B, von Bardeleben H J 1991 *Properties of Indium Phosphide*, INSPEC, EMIS Datareviews Series No. 6 (The Gresham Press Surrey, England) p233

- [3] Nishizawa J , Oyama Y , Suto K , Kim K 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 1488
- [4] Hofmann D , Müller G , Streckfuss N 1989 *Appl. Phys. A* **48** 315
- [5] Tsubaki K , Sugiyama K 1980 *Jan. J. Appl. Phys.* **19** 1185
- [6] Yamazoe Y , Sasai Y , Nishino T , Kamakawa Y 1981 *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** 347
- [7] Kalboussi A , Marrakchi G , Guillot G , Kainisho K , Oda O 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2583
- [8] Kuriyama K , Tomizawa K , Kashiwakura Mari , Yokoyama K 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3552
- [9] Zhao Y W , Dong H W , Chen Y H , Zhang Y H , Jiao J H , Zhao J Q , Lin L Y , Fung S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2878
- [10] Zhao Y W , Dong H W , Jiao J H , Zhao J Q , Lin L , Sun N F , Sun T N 2002 *Chinese J. Semicon.* **23** 285
- [11] von Bardeleben H J , Stievenard D , Kainosho K , Oda O 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 7392
- [12] Fung S , Zhao Y W , Xu X L *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 951
- [13] Hirt G , Mono T , Müller G 1994 *Mater. Sci. Eng. B* **28** 101
- [14] Fang Z Q , Look D C , Uchida M , Kainosho K , Oda O 1998 *J. Electron. Mater.* **27** L68
- [15] Kainosho K , Oda O , Hirt G , Müller G 1994 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **325** 101
- [16] Hirt G , Wolf D , Müller G 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 5583
- [17] Marrakchi G , Cherkaoui K , Karoui A , Hirt G , Müller G 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 6947
- [18] Fornari R , Zappettini A , Gombia E , Mosca R , Cherkaoui K , Marrakchi G 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 7604
- [19] Bretagnon T , Dannefaer S , Kerr D 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 3446
- [20] Deng A H , Maschera P , Zhao Y W , Lin L Y 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 930
- [21] Darwich R , Pajot B , Rose B , Robein D , Theys B , Rahbi R , Porte C , Gendron F 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17776
- [22] Clerjaud B , Côte D , Naud C , Gauneau M , Chaplain R 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 2980
- [23] Zach F X , Haller E E , Gabbe D , Iseler G W , Bryant G G , Bliss D F 1996 *J. Electron. Mater.* **25** 331
- [24] Ewels C P , Öberg S , Pajot B , Briddon P R 1996 *Semicond. Sci. Technol.* **11** 502
- [25] Zhao Y W , Xu X L , Gong M *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2126
- [26] Kipfer P , Lindolf J , Hofmann D , Müller G 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 3860
- [27] Li Y J , Zhang X N , Jie W Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2327 (in chinese) [李宇杰、张晓娜、介万奇 2001 物理学报 **50** 2327]
- [28] Li W W , Sun K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1921 (in Chinese) [李万万、孙康 2006 物理学报 **55** 1921]

Generation and suppression of deep level defects in InP

Zhao You-Wen[†] Dong Zhi-Yuan

(Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China)

(Received 28 November 2005 ; revised manuscript received 10 August 2006)

Abstract

Deep level defects in as-grown and annealed n-type and semi-insulating InP have been studied. After annealing in phosphorus ambient , a large quantity of deep level defects were generated in both n-type and semi-insulating InP materials. In contrast , few deep level defects exist in InP after annealing in iron phosphide ambient. The generation of deep level defects has direct relation with in-diffusion of iron and phosphorus in the annealing process. The in-diffused phosphorus and iron atoms occupy indium sites in the lattice , resulting in the formation of P anti-site defects and iron deep acceptors , respectively. The results indicate that iron atoms fully occupy indium sites and suppress the formation of indium vacancy and P anti-site , etc. , whereas indium vacancies and P anti-site defects are formed after annealing in phosphorus ambient. The nature of the deep level defects in InP has been studied based on the results.

Keywords : Indium phosphide , annealing , defect

PACC : 6110C , 8160 , 7120

[†] E-mail : zhaoyw@red.semi.ac.cn