

磷化铟中铁原子替位与填隙的热致转变 及其对材料性质的影响

赵有文¹⁾ 苗杉杉²⁾ 董志远¹⁾ 吕小红¹⁾ 邓爱红²⁾ 杨俊²⁾ 王博²⁾

1) 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

2) 四川大学物理学院应用物理系, 成都 610065)

(2006 年 12 月 21 日收到, 2007 年 2 月 3 日收到修改稿)

高温退火后掺铁半绝缘(SI)InP单晶转变为n型低阻材料. 利用霍尔效应(Hall), 热激电流谱(TSC), 深能级瞬态谱(DLTS), X射线衍射等方法分别研究了退火前后InP材料的性质和缺陷. 结果表明受高温热激发作用部分铁原子由替位转变为填隙, 导致InP材料缺少深能级补偿中心而发生导电类型转变. 通过比较掺杂、扩散和离子注入过程Fe原子的占位和激活情况分析了这一现象的机理和产生原因.

关键词: 磷化铟, 铁激活, 退火, 半绝缘

PACC: 7960G, 8160C, 6710W

1. 引 言

铁(Fe)原子在InP单晶中占据铟位, 产生一个能级位于禁带中央的深受主, 通过俘获电子补偿材料中的施主杂质, 赋予InP半绝缘性质^[1]. 因而Fe掺杂已成为一种生长半绝缘(SI)InP材料的重要方法^[2]. 一般认为Fe在InP中位于填隙位时呈电中性, 不参与电学补偿. 因此, 为了获得电学性质稳定的SI-InP材料, 就需要在材料生长和热处理后使Fe原子仍占据铟位, 保持电学活性. 此外, 由于在生长SI-InP材料过程中掺入的Fe浓度通常在 10^{16} cm^{-3} 以上, 易产生超过溶解度极限所造成的杂质沉淀析出, 降低材料的成品率. 而且SI-InP衬底中高浓度的铁在外延生长过程中容易向外延层扩散, 破坏外延材料的电学性能. 因此, 人们普遍希望降低SI-InP中的掺铁浓度. 为了降低铁的掺杂浓度, 一个重要的途径是提高铁占据铟位, 成为稳定深受主的激活效率. 半绝缘InP中Fe的激活和电学补偿对材料电学性质的影响, 一直是人们所关注的问题^[3-6].

文献中已报道的研究结果表明, 退火处理后一些掺铁SI-InP材料容易产生电阻率下降、均匀性变差, 甚至转变为n型材料等现象^[7]. 而有的结果表明经过900—1000℃的高温退火后, 掺铁SI-InP的电阻率和迁移率升高^[8], 电学性质和均匀性得到改善. 产

生这两种不同现象的原因, 特别是退火后造成材料电导类型转变的机理目前仍不清楚.

本文研究了高温退火后掺铁SI-InP单晶的缺陷和性质, 重点研究了高温退火后掺铁SI-InP单晶转变为n型低阻材料的现象. 通过比较退火前后SI-InP单晶材料中的缺陷和性质变化, 揭示了InP中铁原子在热激发作用下由晶格替位向填隙位转变, 由此解释了高温退火后SI-InP单晶材料性质变化的原因.

2. 实 验

实验中使用的样品为液封直拉法(LEC)生长的(100)晶向掺铁SI-InP单晶. 在封闭的石英管内对原生的掺铁SI-InP晶锭进行930℃, 恒温10h的退火. 退火前石英管经过了化学腐蚀、去离子水清洗, 充分去除管内残留杂质后烘干. 分别将晶体和少量高纯红磷放入石英管内(退火温度下产生磷蒸气压力约为60 kPa, 防止表面离解), 然后抽真空后用氢氧焰封闭, 放入退火炉内进行退火. 为了进行比较, 对非掺InP进行了高温退火处理, 退火的条件为磷化铁气氛下930℃恒温80h, 详细的退火过程和条件请参考已发表的有关文献[9—11]. 经过这样的退火处理后, 利用铁的气相扩散作用可获得半绝缘材料或N型材料. 制备半绝缘材料所用非掺n型InP的电学

参数为室温自由电子浓度小于 $6.53 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率大于 $4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 而浓度在 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的非掺 n 型 InP 经这样的退火后自由电子浓度降低, 仍为 n 型材料。

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 $0.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$. 测试前, 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 n 型 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 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 所用的欧姆接触由 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 下铟合金制做。

3. 实验结果分析与讨论

表 1 给出了几个典型 InP 样品退火前后的电学参数. 其中掺铁 InP 样品 A 和 B 退火前后的变化明显不同, 样品 A 经退火后电阻率和迁移率略有增加, 说明退火后材料具有更好的电学性质和半绝缘性质. 样品 B 退火后电学性质发生了显著的变化, 载流子浓度大大增加, 电阻率由 $1.65 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 降低为 $0.07 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, 即材料由半绝缘变为 n 型低阻. 样品 C 为含浅施主杂质比较少的高纯原生非掺 InP, 退火后材料由低阻变为半绝缘. 样品 D 为含浅施主杂质比较多的原生非掺 InP, 退火后电学性质变化不大, 材料仍为低阻. 根据对半绝缘 InP 材料的电学补偿分析^[12], 样品 B 的施主杂质含量高, 补偿度比样品 A 小. 下面的结果分析表明, A, B 两个样品退火后性质变化与它们所含杂质对占据铟位的 Fe 原子的影响有关。

图 1(a) 和 (b) 分别给出了退火后的低阻 InP 样

品 B 和 D 的 DLTS 测试结果. 在这两个样品中均可测到一个主要的深能级缺陷, 分别位于导带下 0.67 eV 和 0.63 eV , 这是 InP 中熟知的铁受主能级^[1-3]. 与样品 E 不同的是, 在样品 B 中靠近铁受主能级的一侧还测到一个能级位于 0.60 eV 的缺陷, 对与样品 B 同类的其他样品进行测量得到了类似的结果. 这说明这个缺陷是伴随着掺铁 SI-InP 转变为低阻材料过程产生的, 文献[13]曾报道掺铁 SI-InP 材料中有类似的缺陷, 认为是包含 Fe^{2+} 的一个复合体缺陷. 此外, 在高温退火处理预先轻掺铁 InP 材料得到的低阻材料或半绝缘材料中也有类似的缺陷产生^[14, 15]. 而样品 D 中的铁是通过退火过程内扩散掺入的, 没有产生类似的伴随缺陷. 这一现象说明通过掺杂占据晶格位置的铁原子容易与其他缺陷作用产生复合体缺陷, 而且这个复合体缺陷的热稳定性很好. 两个样品中还存在能级分别位于 0.24 eV 和 0.18 eV 的缺陷, 根据公式: $\frac{\Delta \alpha(t)}{C_\infty} \approx \frac{N_i}{2N_d}$ (N_i 为

缺陷浓度, N_d 为施主杂质浓度), 可以计算出它们的浓度为 $10^{13} \text{—} 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 而铁受主缺陷的浓度为 $10^{15} \text{—} 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 退火过程中样品 B 和样品 D 中铁原子所经历的过程不同, 样品 D 中的铁原子是通过踢出-替位方式向内扩散进入晶格占据铟位, 而样品 B 中的铁原子在生长过程中已占据了铟位, 在退火过程中受热激发的作用, 铁原子有可能被挤出铟位. 因此, 产生不同缺陷的现象意味着与铁原子在退火过程中经历的不同变化有关. 在退火过程掺铁 SI-InP 样品中铁的外扩散和杂质沾污可以忽略不计, 因为退火所用晶锭的尺寸(直径 $50 \text{—} 60 \text{ mm}$) 远大于退火时间内铁原子的扩散行程, 并且退火是在洁净的石英管内进行的. 如果这种电导转换现象是由铁的外扩散和杂质沾污造成的, 样品 A 也应该转变为低阻材料. 图 1 给出的结果说明高温下 InP 材料铁内扩散后产生的缺陷与退火处理原生掺铁 SI-InP 材料产

表 1 退火前后 InP 样品的电学参数

样品编号 制备条件	退火前			退火后		
	载流子浓度 $/\text{cm}^{-3}$	电阻率 $/\Omega \cdot \text{cm}$	迁移率 (cm^2/Vs)	载流子浓度 $/\text{cm}^{-3}$	电阻率 $/\Omega \cdot \text{cm}$	迁移率 (cm^2/Vs)
A/掺铁	5.90×10^7	4.98×10^7	2128	4.97×10^7	5.07×10^7	2482
B/掺铁	1.80×10^8	1.65×10^7	1450	2.2×10^{16}	0.07	2300
C/非掺	4.68×10^{15}	0.29	4476	7.34×10^7	2.36×10^7	3061
D/非掺	2.27×10^{16}	2619	0.1	1.56×10^{16}	0.12	3284

生的缺陷差别不大,这些深能级缺陷不能成为影响

材料性质的因素.

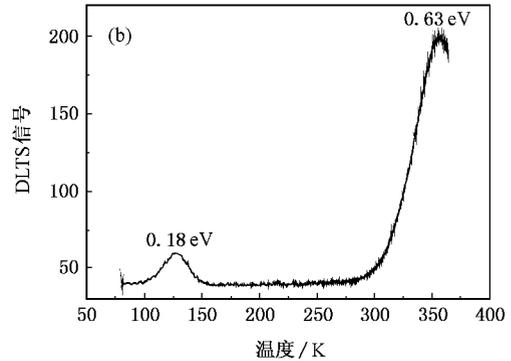
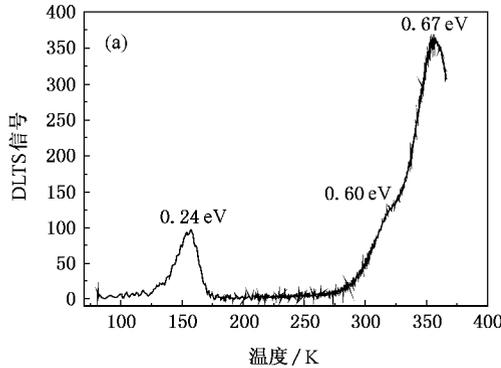


图1 n型低阻 InP 样品的 DLTS 测试结果 (a) Si-InP 退火后转变为 n 型低阻材料 (b) 经磷化铁气氛下高温退火后 n 型非掺 InP 样品

除杂质铁外,样品 B 中还有相当高浓度的杂质 $\text{Si}^{[11,12]}$. 由于 Si 在 InP 中只占据钼位成为浅施主,高浓度的 Si 势必与 Fe 一起竞争占位. 生长结束后热平衡状态下最终必然有一部分 Si 原子和钼原子等处于填隙位. 在这种情况下,对晶体进行高温退火所产生的热激发作用使包括铁原子在内的杂质原子重新被激发至填隙位,然后在降温过程中再进行占位竞争. 这样原来占据钼位的部分铁原子极有可能被 Si 原子等挤出来,导致材料中深能级补偿中心缺失,导电类型转变. 这个过程可以用缺陷反应表示为 $\text{Fe}_{\text{In}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{I}} + \text{V}_{\text{In}}$ 和 $\text{Si} + \text{V}_{\text{In}} \leftrightarrow \text{Si}_{\text{In}}$. 此外,如果有其他填隙原子(如钼原子、锌原子等),也可能发生类似的占位变化.

在 FeP_2 气氛下对非掺 InP 进行退火过程中,Fe 主要通过“踢出-替位”机理向内扩散占据 In 位充当深受主. 一般情况下会形成 In 填隙原子,但如果材料中存在大量的钼空位,可以使 Fe 原子通过缺陷反应 $\text{Fe}_{\text{I}} + \text{V}_{\text{In}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{In}}$ 充分占据 In 位,形成稳定深受主 Fe_{In} ,同时大大减少 Fe 填隙原子和 V_{In} 有关缺陷的存在,减少了材料中的缺陷. 这点为我们的正电子寿命谱和深能级缺陷测试结果所证明^[12,16].

图2给出了样品 A 退火前后和样品 B 退火前的 TSC 测量结果. 可以看出退火前样品的 TSC 曲线有几个强度很小的缺陷峰,表明样品中深能级缺陷的浓度很低(10^{14} cm^{-3} 以下),而退火后样品 A 的 TSC 曲线不再有缺陷有关的电流激发谱峰,说明这些缺陷被抑制了. 这些样品暗电流曲线的斜率均在 0.63 eV 左右,表明退火前后材料中的补偿中心均为铁受主. 这个结果说明退火后样品 A 中的大部分铁原子仍保持稳定的钼位占据状态,而且缺陷的抑制

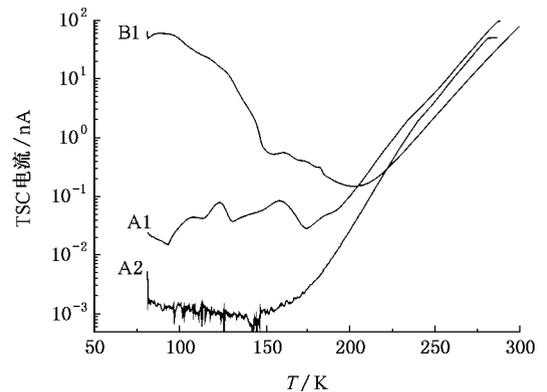


图2 掺铁 Si-InP 样品 TSC 测试结果(A₁ 和 A₂ 分别为样品 A 退火前后的结果,B₁ 为样品 B 退火前的结果)

现象表明通过铁的局部扩散抑制了邻近的钼空位缺陷. 相比之下,样品 B 中的深能级缺陷的浓度很高(10^{16} cm^{-3}),这些缺陷的能级位置相互靠近,难以明显区分. 这一现象意味着这种材料中杂质占位、晶格原子排列的有序程度相对较混乱,产生了大量的缺陷,晶体的完整性差. 按照规律,其中的缺陷应包括空位、填隙或者它们的复合体结构.

图3给出了几个 InP 样品 X 射线衍射分析结果,其中图 3(a)为退火后样品 A 和 B 的 X 射线衍射摇摆曲线,图 3(b)为样品 C 和退火后样品 B 的 Bragg 衍射曲线. 根据 X 射线散射的理论和实验研究结果^[17-21],一般填隙位缺陷原子呈电中性,不能被常规的电学和光学方法探测到. 但填隙位缺陷破坏晶体的完整性,改变晶格常数和周期性,对 X 射线产生非相干黄昆扩散散射(Huang diffuse scattering, HDS). 如果晶体中存在缺陷(空位、填隙等),其 X 射线衍射摇摆曲线的下部就会存在由缺陷产生的非相

干散射造成的 HDS. 图 3(a) 给出的 X 射线衍射摇摆曲线中的样品 B 的曲线下部的展宽比样品 A 的曲线明显大得多, 这意味着样品 B 中的缺陷浓度远比样品 A 的缺陷浓度高, 产生了很强的扩散散射. 理论分析和实验研究表明由 Bragg 衍射曲线的强度分布可以判断缺陷的类型^[18-21]. 以 Bragg 衍射角 θ_B 为中心, 曲线上两边的衍射强度是不对称的. 如果 $\theta < \theta_B$ 部分的衍射强度大, 晶体中的缺陷为空位; 反之, 如果 $\theta > \theta_B$ 部分的衍射强度大, 晶体中的缺陷为填隙^[18, 19]. 检查图 3(b) 中的 Bragg 衍射强度就可以发现, 样品 B 的衍射曲线上 $\theta > \theta_B$ 部分的衍射强度明

显地大, 表明其中的缺陷以填隙为主. 样品 C 的衍射曲线上 $\theta > \theta_B$ 部分的衍射强度也略大, 表明其中的有一定浓度的填隙缺陷. 而大多数原生(掺铁、掺 Zn、掺硫)InP 样品的衍射曲线上 $\theta < \theta_B$ 部分的衍射强度大, 说明原生 InP 材料中的缺陷以空位为主, 这一点与正电子寿命谱的分析结果一致^[16, 22]. 由图 3(b) 还可以看出, 样品 B 的 Bragg 衍射角小于样品 C, 其晶格常数较大. 而样品 B 所含铁的浓度高, 铁原子的半径小于铟原子半径, 按常规应引起晶格收缩, 晶格常数变小. 因此, 唯一的解释是样品 B 中存在填隙缺陷, 造成晶格膨胀.

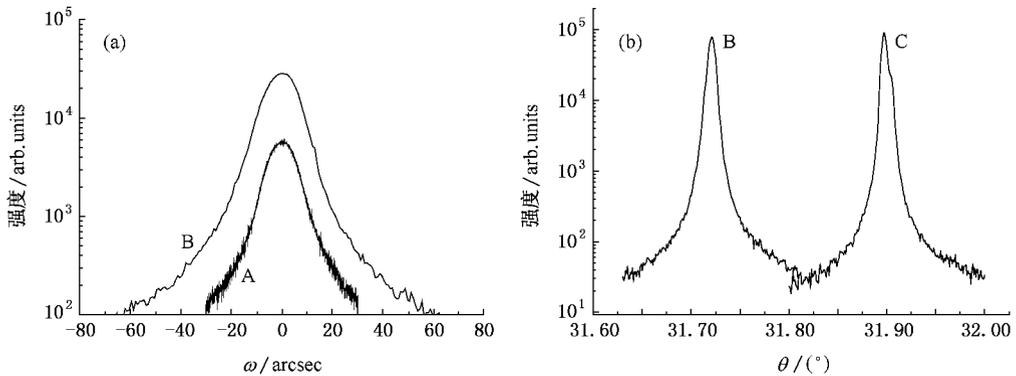


图 3 (100)InP 晶片样品的 X 射线衍射结果 (a) 为退火后样品 A 和 B 的 X 射线衍射摇摆曲线 (b) 为退火后样品 C 和样品 B 的 Bragg 衍射曲线

从晶体生长热力学过程来考虑, InP 单晶生长是一个液相结晶转变为固相并且温度逐渐降低的过程. 生长过程中掺入的铁原子与其他杂质一起通过固液界面按杂质分凝规律进入仍处于高温状态下的晶体中. 在高温状态下 InP 晶体中存在高浓度的缺陷, 包括填隙位的晶格原子、铁原子和其他杂质原子以及空位等. 其中填隙-空位对的浓度 N_{IV} 由其形成能和温度决定, 关系为 $N_{IV} = \sqrt{n_{IS}N} \exp(-E_D^F/kT)$, n_{IS} 为晶体中填隙位置数, N 为晶格格点数, E_D^F 为缺陷的形成能(一般在 2—3 eV). 一般地, 在 1000 K 的高温下, 填隙-空位对的浓度达 10^{18} cm^{-3} ^[23]. 因此, 原生掺铁 InP 晶体中有一定比例的铁原子占据铟位成为深能级受主补偿中心, 同时也存在相当高浓度的其他填隙原子, 并且与降温的速度有关.

Cesca 等的研究表明^[24-27], InP 中高温注入的 Fe 原子在铟替位的占有率与费米能级位置有关, 占据铟位的 Fe 原子仍不能保证是稳定的. 如果材料中存在填隙位的铟原子或其他杂质, 它们在一定的温度

条件下将 Fe 原子挤出, 破坏材料的半绝缘特性. 此外, 高温 Fe 离子注入后所产生的缺陷的测试结果与图 1(a) 的结果相似, 特别是也存在靠近 Fe 受主能级的一个深能级缺陷^[28].

综合上述分析, 我们认为样品 B 在退火过程中发生的变化与 n 型 InP 高温铁离子注入后退火现象的物理机理是相似的. 这些结果说明, 退火处理对 SI-InP 的影响与材料含有施主杂质的多少有关. 含有施主杂质浓度低的原生掺 Fe SI-InP 材料, 在退火过程中材料中的 Fe 原子受到高温热激发离开替位位置, 但降温过程中 Fe 原子还会重新占据铟位, 甚至有部分填隙位的铁原子占据邻近的铟空位, 抑制了材料中的空位缺陷, 增加了材料的电学补偿, 使退火后材料具有更好的半绝缘性质. 而在施主杂质含量高的情况下, 虽然通过掺入高浓度的铁也可以获得 SI-InP 材料, 但这种材料的缺陷含量高, 在退火过程中铁原子容易被挤出替位位置, 导致补偿中心的缺少而发生导电类型的转变.

4. 结 论

在高温退火过程中铁原子替位与填隙的热致转变是造成材料电学性质和导电类型变化的内在原因. 一部分填隙位的非铁原子将铁原子挤出原来的替位位置, 占据了铜位, 从而使材料失去深受主补偿

中心而变为低阻材料. 这种热致转变现象容易发生在含有较多施主杂质(特别是 Si 杂质)的掺铁 Si-InP 材料中.

苗杉杉对中国科学院半导体研究所材料中心磷化铟组全体成员提供的帮助和实验条件表示衷心的感谢.

- [1] Fung S, Nicholas R J, Stradling R A 1979 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **12** 5145
- [2] Look D C 1979 *Phys. Rev. B* **20** 4160
- [3] Zach F X 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 7894
- [4] Fornari R, Zappettini A, Bagnoli G, Taddia M, Battagliarin M 1998 *Semicon. Sci. Technol.* **13** 512
- [5] Fornari R 1999 *Semicon. Sci. Technol.* **14** 246
- [6] Fornari R, Jimenez J 2000 *InP and Related compounds Materials : Applications and Devices* (Edited by M. O. Manasreh, Gordon and Breach Science Publishers) p67
- [7] Fornari R 1991 *J. Electron. Mater.* **20** 1043
- [8] Avella M, Jiménez J, Alvarez A, Fornari R, Gilioli E, Sentiri A 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 3836
- [9] Zhao Y W, Dong H W, Jiao J H, Zhao J Q, Lin L Y, Sun N F, Sun T N 2002 *Chinese J. Semicon.* **23** 285
- [10] 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
- [11] Dong H W, Zhao Y W, Jiao J Q, Zhao J Q, Lin L Y 2002 *Chinese J. Semicon.* **23** 285 (in Chinese) [董宏伟、赵有文、焦景华、赵建群、林兰英 2002 半导体学报 **23** 285]
- [12] Yang J, Zhao Y W, Dong Z Y, Deng A H, Miao S S, Wang B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1167 (in Chinese) [杨俊、赵有文、董志远、邓爱红、苗杉杉、王博 2007 物理学报 **56** 1167]
- [13] Kaminski P, Kozłowski R, Strzelecka, Piersa S M 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** S225
- [14] Zhao Y W, Dong Z Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1260 (in Chinese)
- [赵有文、董志远 2007 物理学报 **56** 1260]
- [15] Franzosi P 1993 *J. Crystal Growth* **126** 85
- [16] Deng A H, Mascher P, Zhao Y W, Lin L Y 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 930
- [17] Dederichs P H 1973 *J. Phys. F* **3** 471
- [18] Morozov A N, Bublik V T 1989 *J. Crystal Growth* **97** 475
- [19] Charnity L A, Morozov N, Scherbachov K D, Bublik V, Stepantsova I V 1992 *J. Crystal Growth* **116** 369
- [20] Renault P O, Declémy A, Lèveque P, Fayoux C, Bessière M, Lefebvre S, Corbel C, Baroux L 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 609
- [21] Choi C Y, Lee J H, Cho S H, Lee D K, Kim C S 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 168
- [22] Bretagnon T, Dannefaer S, Kerr D 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 3446
- [23] van der Eerden J P 1985 *Handbook of crystal growth* (vol. 2b, edited by D. T. J. Hurle, North-Holland : Amsterdam) p307
- [24] Cesca T, Gasparotto A, Mattei G, Rampazzo V, Boscherini F, Fraboni B, Priolo F, Ciatto G, D'Acapito F, Bocchi C 2003 *Phys. Rev. B* **68** 224113
- [25] Cesca T, Gasparotto A, Fraboni B, Priolo F 2004 *Phys. Rev. B* **216** 108
- [26] Gasparotto A, Gamera A, Paccagnella A, Fraboni B, Priolo F, Gombia E, Mosca R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 668
- [27] Fraboni B, Gasparotto A, Cesca T, Verna A, Impellizzeri G, Priolo F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 252113
- [28] Amore Bonapasta A, Filippone F, Gasparotto A, Cesca T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 251912

Thermally induced Fe atom transition from substitutional to interstitial sites in InP and its influence on material property

Zhao You-Wen¹⁾ Miao Shan-Shan²⁾ Dong Zhi-Yuan¹⁾ Lü Xiao-Hong¹⁾ Deng Ai-Hong²⁾ Yang Jun²⁾ Wang Bo²⁾

¹⁾ *Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*

²⁾ *Department of Applied Physics, Faculty of Science, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

(Received 21 December 2006; revised manuscript received 3 February 2007)

Abstract

As-grown Fe-doped semi-insulating InP single crystal has been converted into n-type low-resistance material after high temperature annealing. Defects in the InP materials have been studied by conventional Hall effect measurement, thermally stimulated current spectroscopy, deep level transient spectroscopy and X-ray diffraction respectively. The results indicate that Fe atoms in the InP material change from the substitutional to the interstitial sites under thermal activation. Consequently, the InP material loses its deep compensation centers which results in the change in types of conduction. The mechanism and cause of the phenomena have been analyzed through comparison of the sites of Fe atom occupation and activation in doping, diffusion and ion implantation processes of InP.

Keywords : indium phosphide, Fe activation, annealing, semi-insulating

PACC : 7960G, 8160C, 6710W