

深能级缺陷对半绝缘 InP 材料电学补偿的影响

杨 俊¹⁾ 赵有文^{2)†} 董志远²⁾ 邓爱红¹⁾ 苗杉杉¹⁾ 王 博¹⁾

1) 四川大学物理学院应用物理系, 成都 610065)

2) 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2006 年 5 月 14 日收到, 2006 年 6 月 11 日收到修改稿)

对铁掺杂和高温退火非掺杂磷化铟制备的两种半绝缘材料的电学补偿和深能级缺陷进行了分析和比较. 根据热激电流谱(TSC)测得的深能级缺陷结果, 分析了这两种半绝缘 InP 材料中深能级缺陷对电学补偿的影响. 在掺铁半绝缘 InP 材料中, 由于存在高浓度的深能级缺陷参与电学补偿, 降低了材料的补偿度和电学性能. 相比之下, 利用磷化铁气氛下高温退火非掺 InP 获得的半绝缘材料的深能级缺陷浓度很低, 通过扩散掺入晶格的铁成为唯一的深受主补偿中心钉扎费米能级, 材料表现出优异的电学性质. 在此基础上给出了一个更为广泛的半绝缘 InP 材料的电学补偿模型.

关键词: InP, 半绝缘, 深能级, 电学补偿

PACC: 7960G, 8160C, 6710W

1. 引 言

InP 作为一种 III-V 族化合物半导体材料, 具有许多优异的性质, 如电子饱和漂移速度高, 热导率高、可得到半绝缘材料等, 适合制造高频、高速、低功耗微波器件和电路. 其中半绝缘型(SI)InP 在制作光电集成电路(OEIC)和 高频器件方面有着广泛的应用. 目前商用的 SI InP 都是通过 在生长过程中掺入高浓度的 Fe ($> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 来制备的, Fe 在 InP 中作为深受主补偿浅施主. 在 SI-InP 作为衬底进行外延生长时, 高浓度的 Fe 会扩散到外延层中, 对材料的均匀性和器件的性能造成影响^[1]. 已有研究结果发现, 在掺铁 SI-InP 中通常存在大量的深能级缺陷^[2-5]. 这些缺陷降低了材料的电学性能和热稳定性. 近年来的研究发现, 通过对高纯度的非掺杂 InP 进行高温退火可以获得电学性能优异的半绝缘材料^[6-9], 而退火过程中引入的铁浓度远低于常规掺铁 SI-InP 材料. 研究还发现在不同的退火气氛条件下获得的 SI-InP 材料的深能级缺陷数量和浓度不同^[10-13]. 通常认为深能级缺陷对半导体材料的电学补偿产生不利影响^[14, 15]. 因此, 有必要研究深能级缺陷对半绝缘 InP 材料电学补偿的影响, 以便提高材

料的质量和电学性能.

本文对铁掺杂和高温退火非掺 InP 获得的半绝缘材料的电学补偿和深能级缺陷进行了研究, 分析了这些缺陷对材料电学补偿的影响, 解释了这两种半绝缘 InP 材料表现出不同电学性能的内在原因和机理并给出了半绝缘 InP 材料电学补偿情形更加全面的描述.

2. 实 验

实验用的样品是原生掺 Fe 和非掺退火 SI-InP, 其中原生掺 Fe SI-InP 是由 LEC 法生长, 掺 Fe 的浓度在 $(2-8) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 范围; 非掺退火 SI-InP 是对高纯低阻 N 型 InP 材料在磷气氛或磷化铁(IP)气氛下 930°C 退火 80h 获得, 详细的退火条件和过程见文献[9]. TSC 测量用样品的尺寸为 $5 \times 8 \text{ mm}^2$, 厚度为 500 μm , 单面抛光, 抛光去层厚度约 60 μm . 然后在样品抛光面短边的两端镀一层 1 mm 宽, 200 nm 厚的铟, 经 400°C 退火 10 min 后制成成电极. 进行测量时, 把样品的两个电极分别与 TSC 谱仪的正负极相接. 然后将样品用液氮冷却到 80 K, 用发光二极管对其进行初始光照, 时间为 10 min, 同时加上 +1 V 的偏压. 在测量电流时, 给样品加上 +20 V 的偏压,

† 通讯联系人. E-mail: zhaoyw@red.semi.ac.cn

并使样品在黑暗中以 0.3 K/s 的速度升高到 280 K 完成 TSC 谱测量。

为了进行比较,对退火处理后的掺 Fe SI-InP 也进行了 TSC 测量.退火条件为 900℃退火 5 h,在退火中保持一定的磷气氛压力以防止 InP 分解.用常规范德堡法测量了这些样品的霍尔效应,得到了样品的电阻率、迁移率和载流子浓度.掺铁 SI-InP 的电阻率大于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,非掺退火 SI-InP 的电阻率都大于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$.它们的载流子浓度在 $10^7 \sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 量级.掺铁 SI-InP 的迁移率为 $1000 \sim 2800 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,磷化铁气氛下(IP)非掺退火 SI-InP 的迁移率为 $3000 \sim 4200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,磷气氛下非掺退火 SI-InP 的迁移率为 $1900 \sim 2200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

3. 半绝缘 InP 的电学补偿分析

热平衡条件下,均匀半导体材料中的电荷分布满足电中性条件.费米能级 E_F 的解析表达式可由电中性方程求出.电中性方程由下式给出^[14-16]:

$$n + \sum N_A^- + \sum N_{AA}^- = p + \sum N_D^+ + \sum N_{DD}^+, \quad (1)$$

其中 n, p 分别为导带电子和价带空穴浓度, $N_A^-, N_{AA}^-, N_D^+, N_{DD}^+$ 分别为电离的浅受主、深受主、浅施主及深施主的浓度

$$N_A^- = N_A / \{1 + 1/2 \exp[(E_A - E_F)/kT]\}, \quad (2)$$

$$N_{AA}^- = N_{AA} / \{1 + 1/2 \exp[(E_{AA} - E_F)/kT]\}, \quad (3)$$

$$N_D^+ = N_D / \{1 + 1/2 \exp[(E_F - E_D)/kT]\}, \quad (4)$$

$$N_{DD}^+ = N_{DD} / \{1 + 1/2 \exp[(E_F - E_{DD})/kT]\}, \quad (5)$$

N_A, N_{AA} 及 N_D, N_{DD} 分别为浅受主、深受主及浅施主、深施主的浓度, k 为玻耳兹曼常数, T 为温度.其中的简并因子一律取为 1/2.对半绝缘材料,其导带电子和价带空穴浓度基本相等,且在常温下,浅能级全部电离,有 $n = p, N_A^- = N_A, N_D^+ = N_D$,所以电中性方程可以简化为

$$\sum N_{AA}^- = \sum N_{DD}^+ + (N_D - N_A), \quad (6)$$

$(N_D - N_A)$ 为净浅施主浓度.在掺铁的 SI-InP 中,一般 Fe 受主的浓度远高于其他深能级缺陷的浓度.如果这些深能级缺陷为施主,且施主的能级位置与 Fe 受主能级位置差别较大,则可以简化为 $N_{DD} = N_{DD}^+$, 得到

$$Fe = N_{DD} + N_D - N_A, \quad (7)$$

由这些方程可以求出费米能级距导带底的位置为

$$E_C - E_F = E_{Fe} + kT \ln \left(\frac{N_{Fe}}{N_{DD} + N_D - N_A} - 1 \right). \quad (8)$$

在 SI-InP 中,根据铁受主能级的测试分析结果^[17],一般选取铁受主能级 $E_{Fe} = 0.60 \text{ eV}$.

SI-InP 的电阻率为

$$\rho = (ne\mu_n + pe\mu_p)^{-1} \approx \frac{1}{ne\mu_n} \quad (\mu_n \gg \mu_p), \quad (9)$$

材料中的自由电子的浓度为

$$n = N_c \exp \left(- \frac{E_C - E_F}{kT} \right). \quad (10)$$

由方程(8)(9)和(10)可以求得电阻率为

$$\rho = \frac{1}{N_c e \mu_n} \left(\frac{N_{Fe}}{N_{DD} + N_D - N_A} - 1 \right) \exp \left(\frac{E_{Fe}}{kT} \right). \quad (11)$$

如果 SI-InP 中的深能级缺陷浓度很低,其影响可以忽略不计,则 SI-InP 的电阻率可以表示为

$$\rho = \frac{1}{N_c e \mu_n} \left(\frac{N_{Fe}}{N_D - N_A} - 1 \right) \exp \left(\frac{E_{Fe}}{kT} \right). \quad (12)$$

4. 实验结果及讨论

一般地,原生掺 Fe SI-InP 中经常可以测到高浓度的深能级缺陷.根据上述的电学补偿分析,这些缺陷势必对材料的电学补偿产生影响.为此我们对含有高浓度缺陷和缺陷浓度很低的 SI-InP 材料进行分析比较.图 1 给出了两个典型 SI-InP 样品的 TSC 结果,其中 S1 是原生掺 Fe SI-InP, S2 是在 IP 气氛下退火后获得的 SI-InP.从图中可以看出,温度在 80—280 K 范围内,在样品 S1 的 TSC 谱中观察到四个峰 T1, T2, T3 和 T4,在样品 S2 中只有一个很弱的 T1 峰.位于禁带中央的 Fe 受主能级可由 TSC 的暗电流曲线斜率求出.各个缺陷的能级位置由下式计算^[18]:

$$E_T = kT_m \ln(T_m^4/\beta), \quad (13)$$

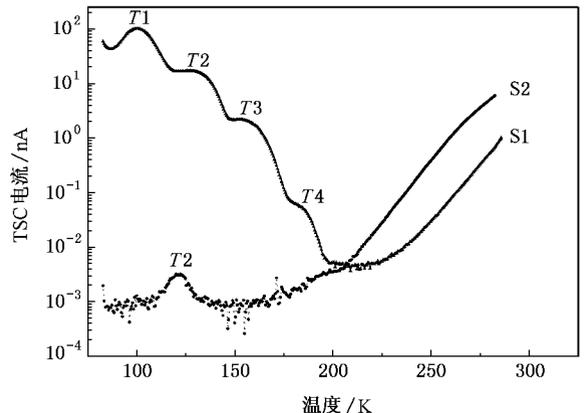


图 1 原生掺铁 SI-InP 样品(S1)和非掺退火 SI-InP 样品(S2)的 TSC 测量结果

其中 k 为玻耳兹曼常量, T_m 为 TSC 峰值处的温度, β 为升温速率. 由上式计算出的四个能级位置分别为: $T1(0.16 \text{ eV}), T2(0.24 \text{ eV}), T3(0.32 \text{ eV})$ 和 $T4(0.37 \text{ eV})$. 每个深能级缺陷的浓度 N_T , 可由下式从样品的 TSC 谱中解出^[18]:

$$N_T = \frac{Q_T}{2 \times \tau_n(T_i) \times \mu_n(T_i) \times K_G}, \quad (14)$$

其中 $\tau_n(T_i)$ 为自由载流子寿命, $\mu_n(T_i)$ 为载流子迁移率, $K_G = eAE$ 为几何因子(e 为电子电荷, A 为电极面积, E 为电场强度), Q_T 为电流积分值, 由下式计算:

$$Q_T = \int Idt = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T I^i dT, \quad (15)$$

其中 β 为升温速率. 以样品 S1 为例, 其中的缺陷 $T1, T2, T3, T4$ 的浓度分别为 $[T1] = 2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[T2] = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $[T3] = 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[T4] = 6.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. 根据缺陷的浓度, 对补偿产生影响的缺陷可以只考虑 $T1, T2$, 而 $T3, T4$ 的浓度较低, 其影响可以忽略不计.

首先, 由 HALL 测量给出一个掺铁 SI-InP 样品 S1 的室温电阻率为 $\rho = 8.02 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 根据(11)式, 考虑到深能级缺陷的存在, 可以求出其补偿度 $[N_{Fe}]/(N_{Dd} + N_D - N_A)$ 为 1.3, 而实际掺入的铁浓度约为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 这意味着 $N_{Dd} + N_D - N_A$ 大约为 $3.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 按照 TSC 测量结果, 掺铁 SI-InP 样品 S1 中的深能级缺陷浓度达 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 而样品 S1 的净浅施主浓度 $N_D - N_A$ 约为 $(1-2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右 (在原生掺 Fe 的 SI InP 中, 浅施主主要为氢-镉空位复合体 $V_{In}H_4$, 其浓度达到 $10^{15}-10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ^[19-21], 另外还有一些残留的浅施主杂质如 S, Si 等, 其浓度相对较低约 10^{15} cm^{-3} , 浅受主主要为 Zn 杂质, 浓度小于 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). 因此, 只有将深能级缺陷的浓度计入 N_{Dd} 可以解释样品 S1 的低补偿度, 这表明深能级缺陷确实参与了掺铁 SI-InP 的电学补偿.

相比之下, 对于不存在深能级缺陷的掺铁 SI-InP 材料, 电阻率一般都在 $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 其补偿度 $[N_{Fe}]/(N_D - N_A)$ 可以达到 5 以上. 对于非掺退火的 SI-InP 材料, 在退火过程中通过铁的内扩散达到的掺杂浓度为 $(8-10) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ^[8,9]. 根据样品 S2 的测量结果, 其中的深能级缺陷浓度为 10^{12} cm^{-3} , 影响可以

忽略不计. 这类材料中的残留净浅施主杂质的浓度一般低于 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 因此, 这种 SI-InP 的补偿度 $[N_{Fe}]/(N_D - N_A)$ 可达 2 以上. 根据(12)式计算其电阻率可以达到 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 与 Hall^[22]测量的结果一致.

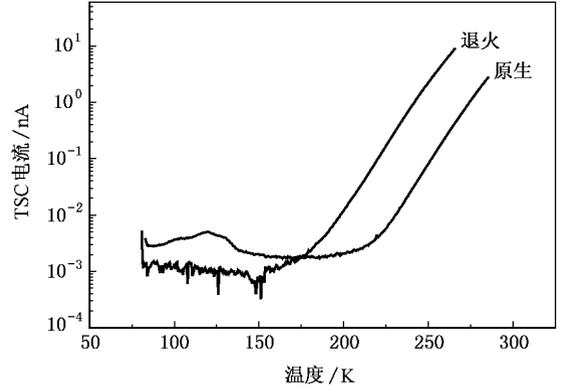


图 2 一个掺铁 SI-InP 样品退火前后的 TSC 测试结果

为了进一步分析深能级缺陷对 InP 材料电学补偿的影响, 我们对 SI-InP 样品退火前后的缺陷和电学性质进行了比较. 图 2 是一个掺铁 SI-InP 样品在退火前后的 TSC 谱(退火条件为 900°C , 5 h). 从图中可以看出, 经过退火, 原生样品中的深能级补偿缺陷被消除. 这个样品退火前的电阻率为 $4.98 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 迁移率 $2128 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 退火后的电阻率为 $5.07 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 迁移率 $2482 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. 随着深能级缺陷被消除, SI-InP 的补偿度增大, 电阻率和迁移率增加. 由此可以看出在适当的条件下对掺铁 SI-InP 材料进行退火处理可以消除残留的深能级缺陷, 改善其电学性质.

表 1 给出了几种 SI-InP 材料的掺杂浓度、缺陷浓度、电学性质和补偿度. 可以看出, 深能级缺陷对 InP 的电学补偿和性质有明显影响. 深能级缺陷浓度低于 10^{14} cm^{-3} 的掺铁 SI-InP 的电学补偿度高, 获得的电阻率很高. 尽管磷化铁气氛下退火非掺 InP 获得的半绝缘材料中的铁浓度比常规掺铁的低一个数量级, 但由于其中的深能级缺陷的浓度很低, 仍可达到很高的电学补偿度, 材料具有良好的电学性能. 而磷气氛下退火非掺 InP 中的残留铁浓度较低, 同时存在较高浓度的深能级缺陷, 相互补偿后也得到了半绝缘材料, 但其电学性质较差.

表 1 几种半绝缘 InP 单晶材料的电学性质、深能级缺陷浓度与补偿情况

| 材料分类 | 制备方法 | 迁移率 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ | 电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$ | 掺铁浓度/ 10^{16}cm^{-3} | 补偿度 | 深能级缺陷浓度/ cm^{-3} |
|------|------------|---|-----------------------------|-------------------------------|------|---------------------------|
| A | 原生掺铁 | < 1500 | $(0.5-1)\times 10^7$ | 6—10 | < 3 | $\sim 10^{16}$ |
| B | 原生掺铁 | 2000—3000 | $(1-12)\times 10^7$ | 2—6 | 5—10 | $< 10^{14}$ |
| C | 非掺退火 IP 气氛 | 3000—4500 | $(3-10)\times 10^7$ | 0.5—1 | 2—8 | $< 10^{12}$ |
| D | 非掺退火 P 气氛 | ~ 2000 | $(0.1-2)\times 10^7$ | < 0.5 (残留浓度) | 3—5 | $\sim 10^{15}$ |

根据以上分析,为获得高的电学补偿度,保证 SI-InP 材料的电学性质,需要在材料的生长制备过程避免深能级缺陷的产生。已有的实验结果表明,通过控制掺铁 InP 材料的生长工艺,可以有效抑制深能级缺陷的产生,获得的 SI-InP 材料具有良好电学性能^[21-23],这与我们的电学补偿分析结果一致。此外,通过对晶体进行适当的退火处理,也可以去除深能级缺陷,改善材料的电学性质。在其他文献中也有退火对缺陷和材料电学补偿影响的报道^[24-25],因而这是一种普遍的现象。

利用上述分析结果,可以给出更为广泛的电学补偿模型并解释不同 SI-InP 单晶材料电学性能差异的原因。在含有高浓度深能级缺陷的 SI-InP 材料中,铁受主补偿浅施主杂质和深能级缺陷,补偿度较低,材料的电学性质较差。在深能级缺陷浓度很低的 SI-InP 材料中,铁受主主要补偿浅施主杂质,补偿度高,材料的电学性质好。因此,通过抑制深能级缺陷的产生,可以提高半绝缘 InP 材料的电学性能。通过

退火,Fe 原子受到热激活产生扩散,通过替位占据 InP 晶格中的镅位,使 Fe 原子成为稳定的深能级受主,同时抑制了与镅空位有关缺陷的形成(如磷反位等)^[26,27],因而显著提高了材料的电学补偿度。

5. 结 论

在原生掺铁的半绝缘 InP 中,通常存在高浓度的深能级缺陷,这些缺陷参与电学补偿,降低了材料的补偿度。在磷化铁气氛下退火非掺 InP 获得的半绝缘材料中,由于 Fe 原子通过扩散占据了镅位,深能级缺陷被有效地抑制,材料的电学补偿度得到保证。通过适当的高温退火处理或对生长条件进行控制,降低掺铁 SI-InP 中深能级缺陷浓度,可以提高材料的电学补偿度和性能。

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

- [1] Holmes D E, Wilson R G, Yu P W 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 3396
- [2] Fang Z Q, Look D C, Zhao J H 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 589
- [3] Fornari R, Santic B, Desnica U V 1990 *Proceedings of the second International Conference on InP and Related Materials* (New York: IEEE) p511
- [4] Kalboussi A, Marrakchi G, Guillot G, Kainisho K, Oda O 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2583
- [5] Kaminski P, Kozłowski R, Strzelecka S, Piersa M 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S225
- [6] Hofmann D, Müller G, Streckfuss N 1989 *Appl. Phys. A* **48** 315
- [7] Kainoshio K, Oda O, Hirt G, Müller G 1994 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **325** 101
- [8] Wolf D, Hirt G, Müller G 1995 *J. Electron Mater.* **24** 93
- [9] Zhao Y W, Dong H W, Jiao J H, Zhao J Q, Lin L Y, Sun N F, Sun T N 2002 *Chin. 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] Zhao Y W, Dong H W, Jiao J H, Zhao J Q, Lin L Y 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 1929
- [12] Dong H W, Zhao Y W, Zhang Y H, Jiao J H, Zhao J Q, Lin L Y 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1968
- [13] Zhao Y W, Dong H W, Duan M L, Sun W R, Zeng Y P, Sun N F, Sun T N 2004 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **27** 167
- [14] Martin G M, Farges J P, Jacob G, Hallais J P, Poiblaud G 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2840
- [15] Zucca R 1977 *J. Appl. Phys.* **47** 1987
- [16] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2003 *Semiconductor Physics* (sixth edition) (Beijing: Electronics Industry Publisher) chapter 3 [刘恩科、朱秉升、罗晋生、半导体物理学(第六版)第三章北京:电子工业出版社]
- [17] Lambert B, Von Bardeleben H J 1991 *Properties of Indium Phosphide*, INSPEC, EMIS Data reviews Series No. 6 (England, Surrey: Gresham Press) p233
- [18] Pavlović M, Desnica U V 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 2018
- [19] Zhao Y W, Luo Y L, Fung S, Beling C D 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 86
- [20] Zach F X 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 7894

- [21] Zhao Y W , Sun N F , Fung S , Beling C D , Sun T N , Lin L Y 2002 *Chin . J . Semicon .* **23** 455
- [22] Zhao Y W , Dong Z Y , Li C J 2006 *J . Cryst . Growth* **275** e381
- [23] Fornari R , Jimenez J 2000 *InP and Related compounds Materials : Applications and Devices* , Edited by M. O. Manasreh , (Amsterdam :Gordon and Breach Science Publishers) , p67
- [24] 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]
- [25] 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]
- [26] Deng A H , Mascher P , Zhao Y W , Lin L Y 2003 *J . Appl . Phys .* **93** 930
- [27] Zhao Y W , Dong Z Y 2007 *Acta Phys . Sin .* **56** (to be published) (in chinese) 赵有文、董志远 2007 *物理学报* **56** 待发表]

Influence of deep level defects on electrical compensation in semi-insulating InP materials

Yang Jun¹⁾ Zhao You-Wen^{2)†} Dong Zhi-Yuan²⁾ Deng Ai-Hong¹⁾ Miao Shan-Shan¹⁾ Wang Bo¹⁾

¹⁾ Department of Applied Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

²⁾ Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China)

(Received 14 May 2006 ; revised manuscript received 11 June 2006)

Abstract

In this paper , we analyze and compare electrical compensation and deep level defects in semi-insulating (SI) materials prepared by Fe-doping and high temperature annealing of undoped InP. Influence of deep level defects in the SI-InP materials on the electrical compensation has been studied thermally stimulated current spectroscopy (TSC). Electrical property of the Fe-doped SI-InP is deteriorated due to involvement of a high concentration of deep level defects in the compensation. In contrast , the concentration of deep defects is very low in high temperature annealed undoped SI-InP in which Fe acceptors formed by diffusion act as the only compensation centre to pin the Fermi level , resulting in excellent electrical performance. A more comprehensive electrical compensation model of SI-InP has been given based on the research results.

Keywords : InP , semi-insulating , deep level , electric compensation

PACC : 7960G , 8160C , 6710W

† Corresponding author. zhaoyw@red.semi.ac.cn