

# 高温退火后非掺杂磷化铟材料的电子辐照缺陷

王 博<sup>1)</sup> 赵有文<sup>2)†</sup> 董志远<sup>2)</sup> 邓爱红<sup>1)</sup> 苗杉杉<sup>1)</sup> 杨 俊<sup>1)</sup>

1) 四川大学物理科学与技术学院应用物理系, 成都 610065)

2) 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2006 年 7 月 17 日收到, 2006 年 8 月 16 日收到修改稿)

对不同气氛下高温退火非掺杂磷化铟(InP)材料的电子辐照缺陷进行了研究. 除铁受主外, 磷化铁(FeP<sub>2</sub>)气氛下退火后的 InP 中辐照前没有深能级缺陷, 而辐照后样品的热激电流谱(TSC)中出现了 5 个较为明显的缺陷峰, 对应的激活能分别为 0.23 eV, 0.26 eV, 0.31 eV, 0.37 eV 和 0.46 eV. 磷(P)气氛下退火后 InP 中的热生缺陷较多, 电子辐照后形成的缺陷具有复合体特征. 与辐照前相比, 辐照后样品的载流子浓度和迁移率产生显著变化. 在同样的条件下, 经 FeP<sub>2</sub> 气氛下高温退火后的 InP 样品的辐照缺陷恢复速度较快. 根据这些现象分析了缺陷的属性、快速恢复机理和缺陷对材料电学性质的影响.

关键词: 磷化铟, 电子辐照, 缺陷

PACC: 7155G, 8140

## 1. 引言

半导体材料在生长、加工、热处理等过程中很容易产生深能级点缺陷. 它们对半导体材料的电学、光学等性质有着重要影响. 因而研究这些缺陷的属性、产生规律等成为材料物理研究的一项重要工作. 在众多研究方法中, 电子辐照是一种研究半导体中点缺陷的重要手段, 通过一系列受控辐照可以有意地引入一些内在的点缺陷, 例如晶格空位、间隙原子和反位缺陷等. 由于辐照损伤缺陷作为载流子俘获中心, 对材料和器件的性能产生很大影响<sup>[1-3]</sup>, 因此, 研究材料中辐照缺陷的性质和产生规律成为识别缺陷及了解其对材料性质影响的一个有效方法. 过去人们对原生 InP(n 型、p 型和掺铁半绝缘型)中的辐照缺陷做了大量研究<sup>[4-6]</sup>. 通常原生 InP 材料中本身含有一定浓度的点缺陷(以空位为主), 这些缺陷容易与辐照缺陷形成复合体结构. 最近的研究发现, 高纯低阻非掺 InP 在 P 或者 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火后可以获得非掺半绝缘型(SI-)的材料, 在 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火后得到的半绝缘材料具有缺陷少、浓度低、电学性能好等优点<sup>[7-9]</sup>. 此外, 研究还发现, FeP<sub>2</sub> 气氛下退火后的 n 型 InP 材料中的点缺陷被有效抑制,

特别是空位浓度很低<sup>[10]</sup>, 因此, 研究比较这种退火处理的 SI-InP 材料辐照前后缺陷的变化, 以及 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火后 n 型 InP 材料与原生材料的电子辐照缺陷的退火恢复行为有助于我们进一步认识缺陷的形成机理和属性. 本文主要对 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火得到的 InP 材料经电子辐照前后的电学参数和缺陷变化进行了研究, 分析讨论了这些缺陷的属性、恢复机理和缺陷对材料电学性质的影响.

## 2. 实验条件

本次实验所用的样品是由 LEC 法生长的 n 型高纯非掺 InP 单晶, 切割成厚度为 0.6 mm 的(100)晶片. 经研磨、有机溶剂清洗后用王水腐蚀 2 min, 去离子水清洗后用氮气吹干, 准备用于退火. 将用于退火的石英管腐蚀、去离子水清洗后烘干, 按摩尔比 2:1 放入一定量的高纯红磷和铁粉, 估计退火温度下石英管内的磷蒸气压为  $1 \times 10^{-3}$  Pa. 然后再将晶片放入其中, 抽真空后用氢氧焰烧结密封, 放入退火炉中进行退火. 退火温度为 950 °C, 升温 3 h, 恒温 80 h, 然后以 30 °C/h 的速率降至室温. 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, 而原生载流子浓度

† 通信作者. E-mail: zhaoyw@red.semi.ac.cn

为  $(1-2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  InP 晶片退火后的自由电子浓度降至  $(8-15) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . 退火后的晶片用机械化学法进行单面抛光. 电子辐照的能量为 1.7 MeV, 剂量  $1 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2$  样品的电学参数由 Vander Pauw 法霍尔 (Hall) 测量获得.

用热激电流谱 (TSC) 测量 SI-InP 样品中的深能级缺陷. 测试用的样品为  $3 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$  长方形片, 用稀盐酸腐蚀 2 min, 去离子水冲洗, 烘干之后在晶片的两端涂形状为  $3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  In 电极, 用电烙铁进行局部加热合金化. TSC 谱测量条件为热扫描温度范围 80 K—320 K, 偏压 10 V, 热扫描前用波长为 850 nm, 功率为 100 mW 的发光二极管 (LED) 照射 5 min, 热扫描升温速率  $\beta = 0.3 \text{ K/s}$ .

用深能级瞬态谱 (DLTS) 测量低阻 InP 样品中的缺陷. 样品做成 Au/InP 肖特基结, 测量时的反向偏压为 2 V.

### 3. 结果与分析

样品的霍尔测量结果如表 1 所示. 我们以前的实验结果表明, 原生 InP 材料中深能级缺陷浓度很低 (DLTS 检测极限以下)<sup>[11]</sup>, 因此它们对材料电学性质的影响可以忽略不计. 从表 1 可以看出, 经过辐照后, 几个样品的载流子浓度和迁移率有明显的变化. SI-InP 样品 ( $A_2$  和  $C_2$ ) 的载流子浓度升高, 迁移率下降, 而 n 型样品的载流子浓度和迁移率均降低. 一般地, 辐照缺陷具有电学活性, 通过俘获载流子参与电学补偿. 因此, 这些材料电学性质的变化与辐照产生的缺陷有直接关系. 另外, 热平衡条件下辐照产生的缺陷与材料的费米能级有关, 这也是 n 型和 SI-InP 样品电学性质变化不同的原因.

表 1 实验中所用 InP 样品的室温 Hall 测量结果

样品	制备条件	载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	迁移率 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$
$A_1$	FeP <sub>2</sub> 气氛下高温退火	$2.05 \times 10^7$	4230	$7.21 \times 10^7$
$A_2$	退火后辐照	$5.42 \times 10^7$	2903	$3.98 \times 10^7$
$B_1$	原生样品	$2.27 \times 10^{16}$	2619	0.1
$B_2$	FeP <sub>2</sub> 气氛下高温退火	$1.56 \times 10^{16}$	3284	0.12
$B_3$	退火后辐照	$1.47 \times 10^{16}$	2162	0.20
$C_1$	P 气氛下高温退火	$8.30 \times 10^8$	1800	$1.2 \times 10^6$
$C_2$	退火后辐照	$1.62 \times 10^9$	1200	$1.2 \times 10^6$

图 1 给出了电子辐照前后样品 A 的 TSC 谱. 除铁受主外, 从图中可以很容易看出, 辐照前的样品  $A_1$  没有明显的深能级缺陷峰, 而经电子辐照后,  $A_2$  在  $T = 80-290 \text{ K}$  的范围内出现了 5 个比较明显的谱峰, 分别记为  $P_1, P_2, P_3, P_4, P_5$ . 根据热激电流谱的近似激活能公式<sup>[12]</sup>:  $\Delta E_T = kT_m \ln(T_m/\beta)$ , 其中  $\Delta E_T$  为禁带中深能级与能带顶之间的能量差,  $k$  为波耳兹曼常数,  $T_m$  为谱峰极值处的温度,  $\beta$  为升温速率. 各个缺陷能级位置计算结果如表 2 所示.

表 2 经电子辐照后的样品  $A_2$  产生缺陷的能级位置

	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$
$T_m/\text{K}$	128	142	165	191	227
$\Delta E_T/\text{eV}$	0.23	0.26	0.31	0.37	0.46

图 2 给出了样品 C 电子辐照前后的 TSC 谱. 辐照前的样品  $C_1$  中有 5 个能级分别位于 0.18 eV, 0.26 eV, 0.37 eV, 0.45 eV, 0.48 eV 的缺陷, 而辐照

后的样品  $C_2$  的缺陷谱峰变得很宽, 难以明显区别, 这意味着缺陷能级很接近, 通过相互作用形成了一些复合体缺陷. 图 3 给出了样品 B 电子辐照缺陷的 DLTS 结果, 其中图 3(a) 是原生样品  $B_1$  电子辐照后的结果, 图 3(b) 是样品  $B_3$  的结果. 可以看出, 原生样品中的电子辐照缺陷数量明显比退火后样品中的电子辐照缺陷数多. 从图 3(b) 还可以看出, 在几次测试 (4 次测试条件相同, 间隔时间为 15 min) 过程中, 退火样品的电子辐照缺陷发生明显变化, 趋向于恢复到辐照前的情形. 一般地, 电子辐照后材料中产生的缺陷在热、光、电注入复合等条件下开始恢复. 这一现象说明原生 InP 样品中的电子辐照缺陷相对较为稳定, 而经 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火后的 InP 中的电子辐照缺陷恢复速度快.

辐照与物质的相互作用有两种基本形式, 一是入射高能粒子将大部分能量转移给晶格原子的外围电子, 使其激发和电离. 二是入射粒子将剩余能量

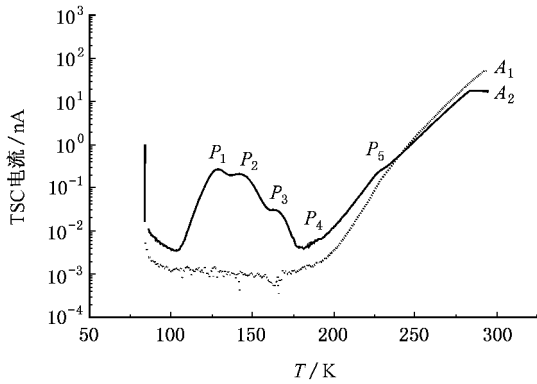


图1  $\text{FeP}_2$  气氛下退火后的样品 A 电子辐照前 ( $A_1$ ) 和辐照后 ( $A_2$ ) 的 TSC 谱

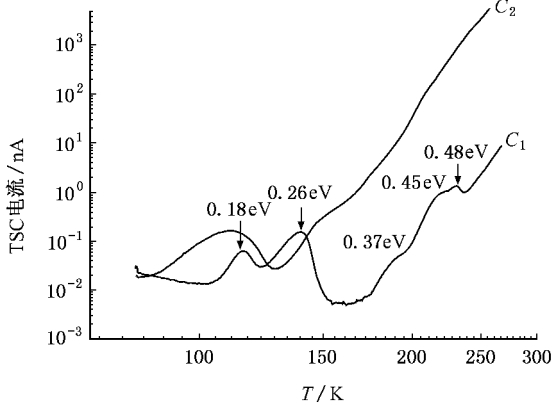


图2 P 气氛下退火后的样品 C 电子辐照前 ( $C_1$ ) 和辐照后 ( $C_2$ ) 的 TSC 谱

交付给晶格原子,使之在晶格内产生位移.对于高能电子辐照来说,当电子能量达到几个 MeV 时,其在半导体材料中的初级损伤主要是产生空穴-填隙对.入射电子转移给晶格原子的最大能量关系为  $T_M = 2 \frac{m}{M_A} \frac{E + 2mc^2}{mc^2} E$  其中  $E$  为电子能量,  $M_A$  为晶格原子质量,  $c$  为光速.因此,1.7 MeV 的电子可以转移 42.3 eV 的能量给一个铟原子或者 150 eV 的能量给一个 P 原子.这些能量远大于 InP 中产生空穴-填隙对的位移能量(其中铟原子位移能为 12.2 eV, P 原子的位移能为 16.5 eV<sup>[13]</sup>).因此,经能量为 1.7 MeV 的电子辐照后,InP 中会产生大量的填隙-空位对.在适当的条件下,它们将进一步与杂质原子或其他空位作用而形成更加复杂的缺陷复合体,从而在禁带中引入深能级.这些深能级参与电学补偿使费米能级位置发生变化,造成载流子浓度的变化,产生的辐照缺陷也会对载流子散射产生影响,从而引

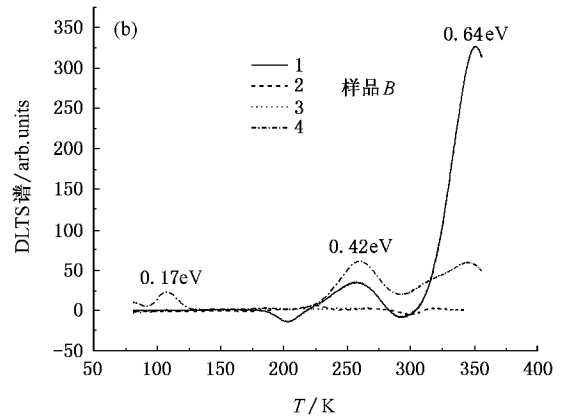
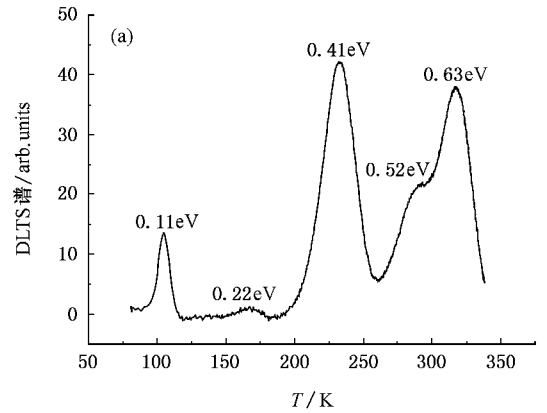


图3 (a)原生样品  $B_1$  电子辐照后的 DLTS 谱;(b)同样条件下四次测量样品  $B_3$  的 DLTS 谱

起迁移率的变化.由表 1 给出的 Hall 测量结果可以看出,经电子辐照后 SI-InP 材料的载流子浓度明显升高,迁移率显著降低,而 n 型样品的载流子浓度和迁移率均降低.这两种样品中电子辐照产生的缺陷对电学参数的影响有所不同.对于 SI-InP 材料,辐照前费米能级被钉扎在禁带中央位置,由缺陷的测试结果可以看出,相对于铁受主而言,辐照产生缺陷的能级大多靠近导带底或价带顶,这些缺陷参与电学补偿的结果将使费米能级的位置移向导带底或价带顶,因而载流子浓度升高. n 型样品辐照前费米能级靠近导带底,电子辐照后产生深能级缺陷,这些缺陷参与电学补偿使费米能级位置远离导带底,因而载流子浓度降低.

一般地,在同样的条件下,电子辐照产生的初级缺陷填隙-空位对容易复合恢复,而更高级的复合体缺陷相对稳定. Zhao 等<sup>[14]</sup>的实验结果表明,与 P 气氛下退火的 InP 样品相比,  $\text{FeP}_2$  气氛下退火后的 InP 样品中深能级缺陷的浓度很低,特别是不再存在铟空位缺陷.因此,由于材料中存在大量的空位缺陷,

P 气氛下退火的 InP 样品经电子辐照后更容易形成复合体缺陷,而 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火后 InP 样品的点缺陷浓度很低,经电子辐照后产生的缺陷以填隙-空位对初级缺陷为主. 图 1 至图 3 的结果表明,这几种 InP 材料中的辐照缺陷的能级位置等确实不同,这说明电子辐照在这些材料中产生缺陷的结构和属性不同. 而且,FeP<sub>2</sub> 气氛下退火 InP 样品的电子辐照缺陷数量也明显地少. 这意味着 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火 InP 样品的电子辐照缺陷恢复速度快,其原因在于 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火 InP 样品的电子辐照缺陷以初级缺陷为主. 下面对 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火后的 SI-InP 中电子辐照产生的各个缺陷的属性进行分析讨论.

由图 1 可以看出,FeP<sub>2</sub> 气氛下退火的样品 A<sub>1</sub> 中缺陷浓度很低,以致于仪器无法探测到. 根据缺陷产生的规律,经电子辐照后样品中产生了大量的填隙-空位对. Zhao 等人<sup>[15]</sup>用光激电流瞬态谱 (PICTS)探测到了在 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火的 SI-InP 样品中有一激活能为 0.22 eV 的缺陷,他们认为是高温退火过程中铁原子经一替位过程占据镉位,形成镉间隙原子. 在长时间的高温退火过程中,它与磷空位复合,或者占据相邻的磷位而形成 In<sub>p</sub>. 此外, Kuriyama 等人<sup>[16]</sup>用 TSC 谱观测 P 气氛下退火的 SI-InP 样品经电子辐照产生的缺陷时发现一新产生的 0.22 eV 的缺陷,并且认为此缺陷是 In<sub>p</sub> 相关的缺陷. 因此,我们认为缺陷 P<sub>1</sub> 应为 In<sub>p</sub> 缺陷.

由图 2 可以看出,缺陷 P<sub>2</sub> 在纯磷气氛下退火时明显存在,但是在原生掺铁和 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火成为半绝缘的样品中浓度相对较低<sup>[14]</sup>,表明铁原子的扩散抑制了该缺陷,它很有可能是与镉空位相关的复合体缺陷.

有文献报道 P<sub>3</sub> (0.32 eV) 是 P<sub>in</sub> 缺陷<sup>[17]</sup>, Marrakchi 等人<sup>[18]</sup>认为它是一与铁相关的缺陷,而 Zhao 等人<sup>[14]</sup>认为此缺陷可能与 V<sub>in</sub> 有关,在此我们

也不能判断此缺陷的类型,它有待于进一步的实验验证.

缺陷 P<sub>4</sub> 可能与 V<sub>in</sub> 有关,原因有以下几方面: 此缺陷的浓度随着退火过程中的 P 压力增大而增加<sup>[18]</sup>,此外,根据对空位类型缺陷能级的计算,它与 V<sub>in</sub> 缺陷的能级非常接近<sup>[16]</sup>. 因此,我们认为此缺陷可能是 V<sub>in</sub>.

Marrakchi 等人<sup>[18]</sup>发现在非掺半绝缘 InP 中存在一个 0.44 eV 的深能级缺陷,它的浓度与退火时的 P 气压有关,他们认为此缺陷是 P<sub>in</sub> 缺陷, Fang 等人<sup>[19]</sup>用 TSC 测量发现在 P 气氛下退火的非掺样品中也存在一个 0.44 eV 的缺陷,其浓度随退火的磷气压增加而增加,而在掺铁样品中没有此缺陷,据此,他们认为此缺陷为 P<sub>in</sub> 缺陷,此结论得到了 Kuriyama 等人的证实<sup>[16]</sup>.

根据上述结果可以看出退火后的 InP 材料经电子辐照后产生了大量的深能级缺陷,这些缺陷中有些与磷气氛下退火生成的缺陷相似,包括空位、复合体、反位等.

## 4. 结 论

电子辐照后,高温退火非掺 InP 样品的载流子浓度和迁移率显著变化,这与辐照产生缺陷的电学补偿作用有关. P 气氛下退火的 InP 样品经电子辐照后更容易形成复合体缺陷,而 FeP<sub>2</sub> 气氛下退火后 InP 样品的点缺陷浓度很低,经电子辐照后产生的缺陷以填隙-空位对初级缺陷为主. 与原生样品相比,FeP<sub>2</sub> 气氛下退火后的 InP 样品经电子辐照产生的缺陷的恢复速度较快.

对中国科学院半导体研究所磷化镉组全体成员提供的实验条件和帮助表示衷心的感谢!

- [1] Van Vechten J A 1985 *Cryst Growth* (Netherlands). **71** 326  
 [2] Suleimanov Y M, Grekhov V M, Demakov K D, Plyuto I V 1985 *Sov. Phys. -Solid State* (USA) **27** 1910  
 [3] Vodakov Y A, Lomakina G A, Odina V G, Ramm M G, Sokolove V I 1986 *Sov. Phys. -semicond* (USA) **20** 900  
 [4] Suski J, Bourgoin J C, Lim H 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 2852  
 [5] Sibille A, Bourgoin J C 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 956  
 [6] Kamta M, Schwab C, Domngang S, Engel J P 1998 *J. Appl.*

*Phys.* **84** 4273

- [7] Uchida M, Asahi T, Kainosho K, Matsuda Y, Oda O 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 986  
 [8] Dong H W, Zhao Y W, Jiao J H, Zhao J Q, Lin L Y 2002 *Chinese J. Semicon.* **23** 53  
 [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] Dong Z Y, Zhao Y W, Zeng Y P, Duan M L, Lin L Y 2004 *Science*

- in China*( E ) **34** 510
- [ 11 ] Zhao Y W , Dong Z Y , 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 224( in Chinese )  
[ 赵有文、董志远 2007 物理学报 **56** 224 ]
- [ 12 ] Look D C 1983 *Semiconductors and Semimetals* **19** 75
- [ 13 ] Wager J F , Van Vechten J A 1985 *Phys. Rev. B* **32** 5251
- [ 14 ] Zhao Y W , Dong Z Y , Duan M L , Sun W R , Zeng Y P , Sun N F , Sun T N 2004 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **27** 167
- [ 15 ] Zhao Y W , Dong H W , Chen Y H , Jiao J H , Zhao J Q , Lin L Y , Fung S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2878
- [ 16 ] Kuriyama K , Takahashi J , Okada M , Uchida M 2003 *Solid. State. Commun.* **126** 309
- [ 17 ] Liang B W , Lee P Z , Shih D W , Tu C W 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2104
- [ 18 ] Marrakchi G , Cherkaoui K , Karoui A , Hirt G , Müller G 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 6947
- [ 19 ] Fang Z Q , Look D C , Uchida M , Kainosho K , Oda O 1998 *J. Electron. Mater.* **27** 168

## Electron irradiation induced defects in high temperature annealed InP single crystal

Wang Bo<sup>1)</sup> Zhao You-Wen<sup>2)†</sup> Dong Zhi-Yuan<sup>2)</sup> Deng Ai-Hong<sup>1)</sup> Miao Shan-Shan<sup>1)</sup> Yang Jun<sup>1)</sup>

<sup>1</sup> *Department of Applied Physics , College of Physical Science and Technology , Sichuan University , Chengdu 610065 , China*

<sup>2</sup> *Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China*

( Received 17 July 2006 ; revised manuscript received 16 August 2006 )

### Abstract

Electron irradiation induced defects in InP material which has been formed by high temperature annealing undoped InP in different atmosphere have been studied in this paper. In addition to Fe acceptor , there is no obvious defect peak in the sample before irradiation , whereas five defect peaks with activation energies of 0.23 eV , 0.26 eV , 0.31 eV , 0.37 eV and 0.46 eV have been detected after irradiation. InP annealed in P ambient has more thermally induced defects , and the defects induced by electron irradiation have characteristics of complex defect. After irradiation , carrier concentration and mobility of the samples have suffered obvious changes. Under the same condition , electron irradiation induced defects have fast recovery behavior in the FeP<sub>2</sub> ambient annealed InP. The nature of defects , as well as their recovery mechanism and influence on material property have been discussed from the results.

**Keywords** : InP , electron irradiation , defect

**PACC** : 7155G , 8140

† Corresponding author. E-mail : zhaoyw@red.semi.ac.cn