

高质量 InAs 单晶材料的制备及其性质

赵有文[†] 孙文荣 段满龙 董志远 杨子祥 吕旭如 王应利

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 利用液封直拉法(LEC)生长了直径 50mm 100 和 111 晶向的 InAs 单晶. 分析研究了 n 型杂质 Sn, S 和 p 型杂质 Zn, Mn 的分凝特性、晶格硬化作用、掺杂效率等. 利用 X 射线双晶衍射分析了晶体的完整性. 对 InAs 晶片的抛光、化学腐蚀和清洗进行了分析, 在此基础上实现了抛光晶片的开盒即用(EPI-READY).

关键词: 砷化镓; 掺杂; 抛光

PACC: 6110C; 8160; 7120

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)08-1391-05

1 引言

以 InAs 单晶为衬底可以生长 InAsSb/In-AsPSb, InNAsSb 等异质结材料, 制作波长 2~14 μ m 的红外发光器件^[1~4]. 用 InAs 单晶衬底还可以外延生长 AlGaSb 超晶格结构材料, 制作中红外量子级联激光器^[5,6]. 这些红外器件在气体监测、低损耗光纤通信等领域有良好的应用前景. 此外, InAs 单晶具有很高的电子迁移率, 是一种制作 Hall 器件的理想材料.

作为单晶衬底, InAs 材料需要具备低的位错密度、良好的晶格完整性、合适的电学参数和较高的均匀性. 此外, 目前供 MBE, MOCVD 等外延生长使用的 InAs 单晶衬底的晶片表面均要求达到开盒即用(epi-ready)的标准, 以保证外延材料的质量和器件的性能, 其必须具备的条件为: 镜面光滑的抛光表面、表面无损伤、低浓度的残留杂质、氧化层的厚度薄(几 nm 以内)且均匀、符合化学配比等. 这就要求必须深入研究 InAs 单晶的生长、材料中的缺陷和晶片加工制备技术, 以便控制材料中的缺陷, 提高材料的质量. 迄今为止, 国内只有直径 30~40mm、

111 晶向、掺 S 和掺 Te 的 n 型 InAs 单晶生长结果的报道^[7,8], 而国际上虽然有 50mm 和 75mm InAs 单晶片商品, 但关于 InAs 单晶生长结果和材料性质研究的文献报道较少. 特别是文献中没有诸如 InAs 中 Sn, Mn 等常用杂质的分凝系数、掺杂特性以及材料的晶格完整性等研究结果, 更缺乏晶片的抛光、腐蚀清洗等研究分析方面的报道. 本文研究了液封直拉法生长 50mm 直径 InAs 单晶的技术、p 型和 n 型掺杂特性以及单晶材料的晶格完整性等.

对晶片的抛光技术、表面损伤以及清洗技术进行了分析.

2 实验

我们采用液封直拉法生长了直径 53~64mm 的 InAs 单晶, 晶向为 100 和 111. 用 5N 纯度、经真空 1000 脱水 10h 的 B₂O₃ 作液封剂. InAs 的熔点为 940, 离解压为 0.03MPa, 合成 InAs 多晶可以采用水平布里奇曼法(HB)和高压原位合成两种方法. 高压原位合成具有快速方便、操作容易的优点, 因此我们利用一台现有的高压单晶炉, 将 6N 纯度的 In、7N 纯度的 As 和 B₂O₃ 液封剂放置在石英坩埚内, 在高压炉内合成了 InAs 多晶. 合成过程中炉内的最高压力为 6MPa, 控制过量砷的量为 1%, 可保证 InAs 多晶的配比. 合成完后降温、放气, 取出 InAs 多晶. 将 InAs 多晶片清洗腐蚀烘干后在一台低压炉内生长单晶. 生长单晶时炉内充入高纯 N₂, 保持的压力为 0.08MPa. 我们生长了 n 型和 p 型 InAs 单晶材料, 掺入的 n 型杂质有 S 或 Sn, 所用的掺杂剂分别为 6N 纯度的 In₂S₃ 和 5N 纯度的元素 Sn, 掺入的 p 型杂质有 Zn 或 Mn, 所用的掺杂剂分别为 5N 纯度的元素 Zn 和 5N 纯度的元素 Mn. 这些掺杂剂连同 InAs 多晶、B₂O₃ 一起放入坩埚内进行单晶生长. 每次装料量为 1200g InAs 多晶和 300g B₂O₃.

InAs 单晶的浓度、迁移率等电学参数由室温 Hall 测量给出. 用化学腐蚀液腐蚀单面抛光的 InAs 单晶片样品, 然后在一台 Olympus MX40 型干涉显微镜下观察计算位错腐蚀坑的密度. InAs 单晶样品的 X 射线衍射谱由一台 Bede D3A 型双晶衍射仪给

[†] 通信作者. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn

出.采用机械化学抛光技术对晶面方向为(100)和(111)的 InAs 单晶片在同样的条件下分别进行抛光,用 Olympus MX40 型干涉显微镜检查晶片的表面质量和损伤,用强光灯检查清洗腐蚀后晶片表面的洁净度.

3 结果与分析

3.1 掺杂

我们生长的 100 和 111 晶向的 InAs 单晶如图 1 所示,生长的单晶直径为 53 ~ 64mm. 通过调整加热和保温系统,建立稳定的温度场,可重复生长出无孪晶的 InAs 整锭单晶,单晶率(整锭单晶数占生长的单晶总数的比例)在 90% 以上.

几种 n 型和 p 型 InAs 单晶的掺杂量、电学参数、位错密度的测量结果如表 1 所示. 非掺 InAs 单晶为 n 型,室温下的自由电子浓度在 $10^{15} \sim 10^{16}$

cm^{-3} 之间,迁移率为 $20000 \sim 30000 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$,补偿度小于 0.5. 由于 InAs 中施主杂质 S 和 Sn 的电离能在几个 meV 左右,受主杂质 Zn 等的电离能在 $10 \sim 20 \text{meV}^{[9]}$,室温下这些杂质绝大部分已电离,因而其中的残留受主杂质的浓度也应在 10^{15}cm^{-3} 的量级. 根据 InAs 中原生缺陷的研究结果^[10~13],在 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下的掺杂浓度的情况下空位和复合体等补偿缺陷的浓度很低. 因此,可以认为由 Hall 测量得到的载流子浓度值与掺入杂质的浓度相当. 对于高掺杂浓度的情况 (10^{18}cm^{-3}),补偿的影响可以忽略不计. 根据晶锭不同部位取样测得的浓度结果,由杂质的正常分凝关系 $[C] = K_{\text{eff}} C_0 (1 - g)^{(K_{\text{eff}} - 1)}$ 就可以求出杂质的有效分凝系数,结果见表 1. 用这些求得的杂质有效分凝系数计算掺杂浓度所需的掺杂量,与生长出的晶体的载流子浓度的测试结果相符. 此外,我们测得的有效分凝系数与文献[8]报道的杂质 S, Zn 的分凝系数结果一致.

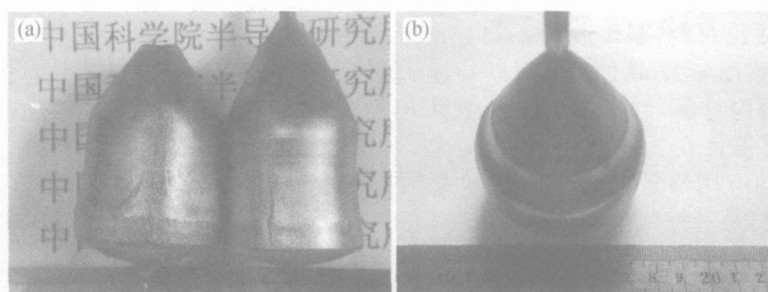


图 1 LEC 法生长的大直径 InAs 单晶 (a) 100 晶向;(b) 111 晶向

Fig. 1 Large diameter InAs single crystals grown by LEC method along 100 direction (a) and 111 direction (b)

表 1 几种不同掺杂 InAs 单晶材料的性质

Table 1 Properties of InAs single crystals with different doping

掺杂	掺杂剂重量比/ $10^{-3} \text{wt} \%$	导电类型	载流子浓度/ cm^{-3}	迁移率/ $(\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s}))$	有效分凝系数 K_{eff}	位错密度/ cm^{-2}
非掺	-	n	3.7×10^{15}	23749	-	$(1 \sim 5) \times 10^4$
非掺	-	n	2.36×10^{15}	21479	-	$(1 \sim 5) \times 10^4$
S	8.4	n	$(3.52 \sim 3.86) \times 10^{18}$	9840	~ 1.00	$(3 \sim 10) \times 10^3$
Sn	27.6	n	$(1.14 \sim 1.29) \times 10^{18}$	12199 ~ 10526	0.68	$(6 \sim 30) \times 10^3$
Zn	0.94	p	2.17×10^{17}	190	0.80	$(4 \sim 30) \times 10^3$
Mn	75.38	p	$(1.8 \sim 4.3) \times 10^{18}$	170 ~ 105	0.039	$(6 \sim 30) \times 10^3$

3.2 晶体的完整性

图 2 给出了两个 InAs 单晶样品的 X 射线双晶衍射摇摆曲线. 样品 A 的衍射谱半峰宽为 18°, 而样品 B 的衍射谱半峰宽高达 52°. 样品 A 的衍射谱为单一的对称的强度分布, 样品 B 衍射谱的强度分布不对称. 这种情况意味着样品 B 的晶格中存在镶嵌结构或测量区域内的晶面有一部分存在一定的倾斜偏离(估计偏离的角度为 20°). 此类晶格畸变通常

是生长过程中由于热场条件欠佳而产生大量位错造成的(详见下面的分析). 对两种样品的位错测试结果证明了这样的对应关系. 由图 2(c) 和 (d) 可以确定位错腐蚀坑的密度, 样品 A 的平均位错密度约为 $8 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$, 明显低于样品 B 的平均位错密度 $6 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$. 此外, 样品 A 的位错分布均匀, 没有团状或线状的位错分布, 而样品 B 的位错分布不均匀, 存在分别由位错聚集和排列造成的团状和线状分布, 这样的位错分布导致了样品 B 中产生小角晶界和严重的晶格畸变.

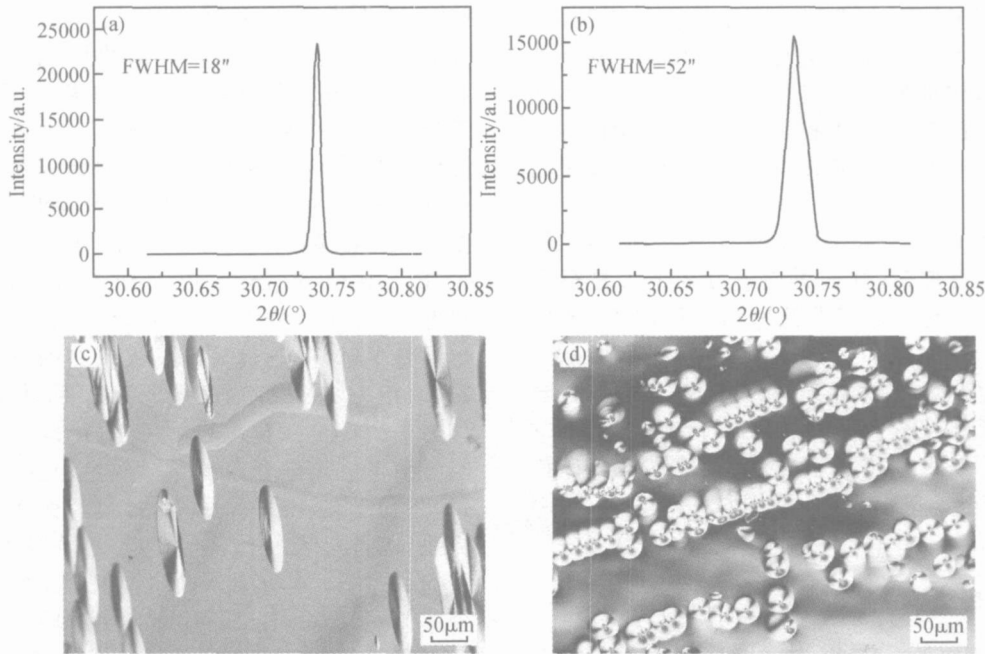


图 2 (a),(b)为两个 InAs(100)单晶样品的 X-射线双晶衍射谱;(c),(d)分别为这两个样品的位错腐蚀照片
 Fig.2 (a),(b) X-ray diffraction rocking curves of two (100) InAs samples;(c),(d) Dislocation etching photography of the two InAs samples

晶体的晶格完整性受到位错、掺杂、点缺陷、化学配比、应力等的影响. 通常条件下,LEC 法生长的 InAs 单晶位错密度一般在 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以上,是影响晶格完整性的一个主要因素. 因此,降低 LEC 法生长的 InAs 晶体的位错密度是提高晶格完整性的一个主要途径. 已有研究表明 LEC 法生长的晶体在生长过程中存在很大的纵向和径向温度梯度,由此产生的热应力超过晶格滑移的临界剪切应力时导致晶格滑移,产生位错. 实验研究和理论分析都已证明^[14,15],由熔体生长的单晶位错密度和分布主要决定于高温条件下塑性形变的弛豫过程(thermoplastic relaxation),由组份不均匀与杂质造成的应力作用只占很小的比例. 在一级近似的情况下,可以认为热应力的产生是由温度的非线性分布造成的,即等温线的曲率与理想的线性状态的偏离程度. 理论分析给出了一个非常有用的公式^[13]:

$$= \tau E L^2 (\partial^2 T / \partial z^2) \quad \tau E T_{\max}$$

其中 τ 是热应力; τ 是 InAs 的热膨胀系数($4.52 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$); E 为其杨氏模量($5.14 \times 10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$); L 为特征长度(约为晶体的直径); T 为温度; z 为给定的坐标(提拉生长的轴向); T_{\max} 为等温线与线性形状(光滑平坦)的容许最大偏离值. 当温度等温线与线性形状的偏离值仅为 4K 时,产生的热应力达 0.93 N/mm^2 ,超过了 InAs 的临界剪切应力(0.8 N/mm^2). 因此,除了减小晶体生长过程中的温度梯度外,尽可能保持晶体生长过程中固-液

界面平坦也是降低晶体位错密度的一个重要条件. 对 GaAs,InP 单晶生长技术的研究已证明^[16-20],保持生长过程中平坦的固-液界面(即小的径向温度梯度)可以显著降低晶体中的位错密度. 然而,随着温度梯度的降低,单晶离解严重,生长速率受温度起伏引起的变化加大,晶体的直径控制变得困难. 因此,在实际中需要兼顾这些因素选择最合适的晶体生长的热场条件.

此外,文献报道的实验研究已发现^[22,23],当掺入的杂质 S,Zn 浓度大于 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,在 InP, GaAs 等单晶材料中产生所谓的晶格硬化作用,具有明显的降低位错的效果. 有报道在 InAs 中掺 S, Te 等杂质后也具有类似的作用^[7,8]. 由表 1 可以看出,S,Zn 等掺杂的 InAs 单晶的位错密度要明显低于非掺 InAs 单晶的位错密度,说明它们具有明显的晶格硬化作用,换言之,S,Zn 掺杂后增加了材料的临界剪切应力 τ_{CRSS} . 尽管如此,InAs 单晶的临界剪切应力 τ_{CRSS} 为 0.8 N/mm^2 ,远低于 InP(1.8 N/mm^2),GaAs (1.9 N/mm^2) 和 GaSb (15.8 N/mm^2) 单晶材料的 τ_{CRSS} ^[24]. 除此之外,Yonenaga^[25]研究了 InAs 单晶的位错在外力作用下的运动速度与掺杂的关系,位错的运动速度表示为 $v = v_0 (\sigma / \sigma_0)^m \times \exp(-Q / k_B T)$,其中 σ 为外加应力; Q 为激活能,其中起决定作用的 Q 值随材料的禁带宽度的增大而增加. 因此,在同样的生长条件下,热应力的强度相近,InAs 单晶中位错移动的速度比其他材料

(GaAs, InP 等)速度快,更容易产生位错的增殖.对于掺杂而言, Yonenaga^[25]发现 InAs 中掺 S 可以有效降低位错和螺型位错的运动速度,而掺 Zn 可以有效降低位错、位错和螺型位错的运动速度,因此掺 Zn 相对明显地增强抑制位错的晶格硬化“钉扎”作用.

根据上述分析,只要能保持平坦的固-液界面和缓变的纵向温度梯度,即使纵向温度梯度不是很小(如几十 /cm)也可以获得低位错密度的 InAs 单晶.因此,我们通过在加热器上部增加热屏,降低了纵向温度梯度(大约在 120 /cm),同时通过选择合适的坩埚位置保持较为平坦的固-液界面,再加上一定的掺杂浓度获得了位错密度低、无位错团和位错线的高质量 InAs 单晶材料,如图 2 中样品 A 的测试结果所示.

3.3 晶片的抛光和清洗

生长出的 InAs 单晶锭用滚圆机加工成为标准 50mm(50.8 ± 0.4mm)直径的晶锭,然后利用切片机切割成 0.6mm 厚的圆片,切割片经研磨和倒角处理后即可进行抛光.利用机械化学抛光技术对 InAs 单晶片进行抛光,抛光片的厚度控制在 0.5mm.由于 InAs 的硬度小(莫氏硬度为 3.8, GaAs 为 4~5),在抛光过程中很容易产生划伤和亚表面损伤.我们控制抛光的温度为 20、抛光液的 PH 值为 6.0、抛光压力为 0.1kg/cm²,获得了表面无损伤、光滑平整的 InAs 单晶抛光片.抛光片的干涉显微照片见图 3.

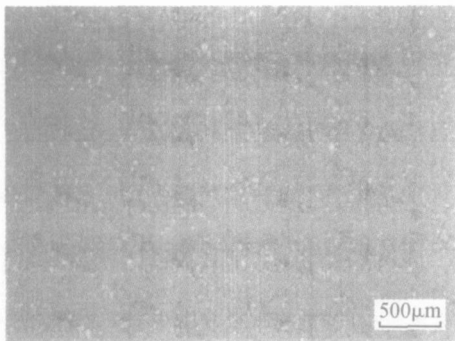


图 3 InAs 单晶抛光片的干涉显微照片

Fig. 3 Optical interference contrast microscopy of InAs polished single crystal wafer

InAs 单晶抛光片需要经过有机溶剂清洗、化学腐蚀等处理过程,消除残留在晶片表面的有机物和金属杂质,同时又不破坏晶片的抛光表面.最后在 10 级超净的环境下将晶片用去离子水冲洗干净后甩干,封装在专用的充氮气的包装袋内.由于 InAs 晶片表面最后残留氧化层的化学构成不同,进行

MBE 或 MOCVD 外延生长时的脱氧温度也不同.理想的情况是:晶片表面的氧化层能在尽可能低的温度下(一般低于 500 为佳)脱附,得到一个洁净、无杂质沾污的表面,以便生长高质量的外延层^[26].因此,控制好晶片表面氧化层的组分和厚度对于作为开盒即用的 InAs 衬底的使用效果至关重要.残留在 InAs 晶片表面的氧化物可能有 As₂O₅, As₂O₃, In₂O₃ 和 In₂O.由于 In₂O₃ 和 As₂O₅ 的分解温度高,在化学处理过程中避免 In₂O₃ 和 As₂O₅ 的形成是关键.一般认为残留氧化层的化学组成接近 InAsO₄ 为好,如以双氧水为氧化剂,其化学反应为: InAs + 2H₂O₂ → InAsO₄ + 2H₂O.为此在化学腐蚀时需要考虑确定合适的化学腐蚀液和腐蚀条件.通过实验我们获得了一种 InAs 晶片的抛光清洗腐蚀方法,制备了表面洁净、光滑、无损伤的 InAs 单晶抛光片.用这样的 InAs 单晶衬底进行了 MOCVD 外延生长 InAs_{0.04}Sb_{0.96}/InAs 结构材料,外延层的室温迁移率为 60000cm²/(V·s),载流子浓度为 2.3 × 10¹⁶cm⁻³.

4 结论

通过建立合适的热场条件,重复生长了低位错密度、直径为 53~64mm 的 100 和 111 晶向的高质量 InAs 单晶.获得了 InAs 单晶中 S, Sn, Zn 和 Mn 的掺杂特性和规律,并首次给出了 Mn 和 Sn 的有效分凝系数.利用机械化学抛光技术,获得了光滑无损的抛光表面,实现了 InAs 晶片的开盒即用.

参考文献

- [1] Gao Yuzhu, Gong Xiuying, Gui Yongsheng, et al. Electrical properties of melt-epitaxy-grown InAs_{0.04}Sb_{0.96} layers with cutoff wavelength of 12µm. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43:1051
- [2] Gong Xiuying, Kan Hirofumi, Makino Takamitsu, et al. Room temperature mid-infrared light-emitting diodes from liquid-phase epitaxial InAs/InAs_{0.89}Sb_{0.11}/InAs_{0.80}Po_{0.12}Sb_{0.08} heterostructures. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39:5039
- [3] Gao Yuzhu, Yamaguchi Tomuo, Gong Xiuying, et al. InNAsSb single crystals with cutoff wavelength of 11~13.5µm grown by melt epitaxy. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42:4203
- [4] Rowell N L, Yamaguchi T, Gong X Y, et al. Mid-IR light emitting diodes using InAs, InAsSb, and InAsPSb epilayers on InAs (100). *SPIE*, 2003, 3491:288
- [5] Ohtani K, Fujita K, Ohno H. A low threshold current density InAs/AlGaSb superlattice quantum cascade laser operating at 14µm. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43:L879
- [6] Ohtani K, Fujita K, Ohno H. Mid-infrared InAs/AlGaSb superlattice quantum-cascade lasers. *Appl Phys Lett*, 2005, 87:211113
- [7] Wang Dingguo. Preparation of low dislocation InAs single

- crystal. *Sichuan Rare Metals*, 1993, 2:39 (in Chinese) [汪鼎国. 低位错 InAs 单晶的研制. *四川有色金属*, 1993, 2:39]
- [8] Cui Yucheng. Growth of InAs single crystal by LEC method. *Rare Metals*, 1996, 20:239 (in Chinese) [崔玉成. LEC 法生长砷化铟单晶. *稀有金属*, 1996, 20:239]
- [9] Levinshtein M, Rumyantsev S, Shur M. Handbook series on semiconductor parameters. London: World Scientific Publishing, 1996:152
- [10] Bublik V T, Karataev V T, Mil'vidskii M G, et al. Defect formation in InAs single crystals strongly doped with tin. *Sov Phys Crystallogr*, 1979, 24:302
- [11] Bublik V T, Karataev V T, Mil'vidskii M G, et al. Defect formation in single crystals of indium arsenide strongly doped with group VI donor impurities. *Sov Phys Crystallogr*, 1979, 24:621
- [12] Anastas'eva N A, Bublik V T, Karataev V V, et al. Influence of melt composition on defect formation in heavily Sn-doped single crystals of InAs. *Sov Phys Crystallogr*, 1982, 27:702
- [13] Anastas'eva N A, Bublik V T, Karataev V V, et al. Defect formation in single crystals of indium arsenide doped with sulfur. *Sov Phys Crystallogr*, 1989, 34:912
- [14] Vökl Johannes. Stress in the cooling crystal. Handbook of crystal growth. Edited by Hurler D T J. Elsevier Science B, 1994:821
- [15] Rudolph P, Jurisch M. Crystal growth technology. Edited by Scheel H J, Fukuda T. John Wiley & Sons, Ltd, 1994:300
- [16] Tower J P, Robin R, Pearah P J, et al. Interface shape and crystallinity in LEC GaAs. *J Cryst Growth*, 1991, 114:665
- [17] Meduoye G O, Evans K E, Bacon D J. Modelling of the growth of GaAs by the LEC technique - thermal stress distribution and influence of interface shape. *J Cryst Growth*, 1989, 97:709
- [18] Lambropoulos J C, Delametter C N. The effect of interface shape on thermal stress during Czochralski crystal growth. *J Cryst Growth*, 1988, 92:390
- [19] Schvezov C E, Samarasekera I V, Weinberg F. Temperature and stress field calculation in indium phosphide during LEC growth. *J Cryst Growth*, 1989, 92:479
- [20] Zou Y F, Wang G X, Zhang H, et al. Macro-segregation, dynamics of interface and stresses in high pressure LEC grown crystals. *J Cryst Growth*, 1997, 180:524
- [21] Seki Y, Watanabe H, Matsui J. Impurity effect on grown-in dislocation density of InP and GaAs crystals. *J Appl Phys*, 1979, 49:822
- [22] Jacob G, Duseaux M, Farges J P, et al. Dislocation-free GaAs and InP crystals by isoelectronic doping. *J Cryst Growth*, 1983, 61:417
- [23] Oda O, Katagiri K, Shinohara K, et al. Semiconductors and Semimetals, 1990, 31:93
- [24] Gottschalk H, Patzer G, Alexander H. Stacking fault energy and ionicity of cubic - compounds. *Phys Status Solidi A*, 1978, 45:207
- [25] Yonenaga I. Dynamic behavior of dislocations in InAs: In comparison with - compounds and other semiconductors. *J Appl Phys*, 1998, 84:4209
- [26] Allwood D A, Mason N J, Walker P J. In situ characterisation of MOVPE by surface photoabsorption : substrate oxide desorption. *J Cryst Growth*, 1998, 195:163

Growth and Properties of High Quality InAs Single Crystals

Zhao Youwen[†], Sun Wenrong, Duan Manlong, Dong Zhiyuan, Yang Zixiang, L ÜXuru, and Wang Yingli

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

Abstract: We grow 50mm-diameter InAs single crystals of 100 and 111 orientations with liquid encapsulated Czochralski (LEC) method. The segregation behavior, lattice hardening effect, and doping efficiency of n-type impurities S, Sn and p-type impurities Zn, Mn are studied. The lattice perfection of the InAs single crystal is studied with X-ray diffraction. The polishing, chemical etching and cleaning of an InAs wafer are analyzed. An epi-ready InAs polished single crystal wafer is realized.

Key words: indium arsenide; doping; polishing

PACC: 6110C; 8160; 7120

Article ID: 0253-4177(2006)08-1391-05

[†]Corresponding author. Email: zhaoyw@red.semi.ac.cn