

空位和填隙缺陷对半绝缘 InP 单晶性质的影响

赵有文[†] 吕小红 董志远 段满龙 孙文荣

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 利用电学测试、正电子寿命谱和 X 射线衍射技术研究了原生和退火处理后 InP 单晶的空位和填隙缺陷. 在原生掺铁半绝缘 InP 单晶中含有空位缺陷, 这些空位产生深能级电学补偿缺陷, 降低材料的电学性能. 经高温磷化铁气氛下退火处理非掺 InP 制备的半绝缘材料, 空位被充分抑制, 却含有一定浓度填隙缺陷. 根据实验结果分析了填隙和空位缺陷对掺铁半绝缘 InP 单晶材料电学性质和热稳定性的影响.

关键词: 磷化镉; 半绝缘; 空位; 填隙

PACC: 6110C; 8160; 7120

中图分类号: TN304.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0175-04

1 引言

缺陷是影响半导体材料电学性质、光学性质和完整性等的关键因素. 半导体单晶材料在制备过程中很容易形成空位、填隙和反位等点缺陷, 空位和反位缺陷通常具有电学活性, 从而降低材料的电学性能. 研究点缺陷的性质和形成规律对于提高材料质量、控制缺陷产生是一项必不可少的工作.

与其他化合物半导体材料类似, InP 单晶在生长过程中受化学配比偏离、高温热激发等作用而产生点缺陷. 例如, 在掺铁半绝缘 InP 单晶中可以测到与空位缺陷有关的大量深能级^[1~9], 这些缺陷参与电学补偿, 降低了材料的电学性质^[9~11]. 而在非掺 n 型的 InP 单晶中用深能级瞬态谱几乎测不到深能级缺陷^[12], 但正电子寿命谱确定这类材料中存在镉空位^[13~16]. 一般地, 填隙缺陷在许多材料中呈电中性 (如 InP 中的填隙铁原子) 而不能被电学方法检测到. 因此, 需要结合一种对填隙缺陷敏感的测试方法研究其产生和变化规律.

空位、填隙等点缺陷破坏单晶的晶格完整性, 引起晶格常数变化等. 含有点缺陷的晶体通常对 X 射线产生所谓的非相干黄扩散散射 (X-ray Huang diffuse scattering, HDS)^[17,18], 而 Bragg 衍射为相干散射. 由于空位和填隙分别引起晶格收缩和膨胀 (即晶格常数减小和增大), 它们所造成散射作用有显著差别, 因此根据这些现象可以判断晶体材料中缺陷类型. 本文对半绝缘 InP 单晶进行了 X 射线衍射分析, 研究了材料的缺陷随生长和热处理条件的

变化, 并与电学测试和正电子寿命谱的测试结果进行了比较. 对填隙和空位缺陷所引起的材料性质变化进行了分析.

2 实验

实验所用半绝缘 (SI) InP 单晶样品有两种, 一种为高压液封直拉法 (LEC) 生长的掺铁 SI-InP, 另一种为磷化铁气氛下高温退火非掺杂 InP 制备的半绝缘材料, 具体制备过程见参考文献^[19,20]. 测试所用样品均为 10mm×10mm 单面抛光 (100) 晶片.

利用 D/max-rB 型高功率多晶 X 射线衍射仪测量了 InP(100) 晶片的 (004) Bragg 衍射曲线. 用 Bede-D1 型 X 射线衍射仪测量了样品的衍射摇摆曲线. 对掺 S、掺 Zn 和非掺 InP 单晶样品进行了同样的测量以便进行比较. 对这些样品进行了正电子寿命谱分析以确定材料中的空位缺陷. 利用热激电流谱分析半绝缘 InP 样品中的深能级缺陷并与上述结果进行比较.

3 结果与分析

图 1 给出了几个 InP 样品的 Bragg 衍射曲线, 可以看出这些样品的 Bragg 衍射角有明显的不同, 这意味着它们的晶格常数有较大差别. 根据 Bragg 衍射方程: $2d_{hkl} \sin\theta_B = \lambda$, 以及立方结构晶体晶格常数与晶面间距的关系: $a_{\text{InP}} = d_{hkl} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$ 可以求出每个样品的晶格常数, 具体结果见表 1.

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

2006-11-30 收到, 2006-12-15 定稿

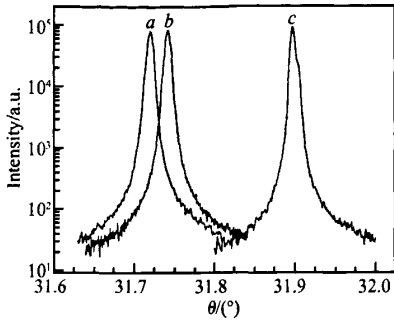


图 1 InP 单晶样品的 Bragg 衍射曲线 a: 原生掺铁; b: 非掺; c: 磷化铁气氛下退火
 Fig. 1 X-ray Bragg diffraction results of InP single crystal samples a: As-grown Fe-doped; b: As-grown undoped; c: Annealed in iron phosphide ambient

表 1 几种 InP 单晶样品的 X 射线衍射分析结果

Table 1 X-ray diffraction results of InP single crystal samples

掺杂 制备条件	原生非掺	磷气氛下 退火	磷化铁 气氛下退火	原生掺 Fe	原生掺 Fe	原生掺 S	原生掺 Zn
Bragg 衍射角 θ_B / (°)	31.7410	32.7110	31.8970	31.6700	31.7190	31.6630	31.6610
晶格常数/nm	0.58569	0.57017	0.58313	0.58687	0.58605	0.58698	0.58702
高衍射强度区域	$\theta < \theta_B$	$\theta < \theta_B$	$\theta > \theta_B$	对称	$\theta < \theta_B$	$\theta < \theta_B$	$\theta < \theta_B$

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^[17,18]。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^[17,18]。几个 InP 单晶样品的 Bragg 衍射强度分布的情况见表 1。其中只有磷化铁气氛下退火的 InP 样品衍射曲线 $\theta > \theta_B$ 部分的衍射强度大, 一个原生掺铁 SI-InP 样品的衍射强度分布基本对称, 其他样品的衍射曲线上 $\theta < \theta_B$ 部分的衍射强度大, 这表明磷化铁气氛下退火后 InP 样品含有一定浓度的填隙, 那个原生掺铁 SI-InP 样品的缺陷浓度较低, 而其他样品的缺陷以空位为主。这些可以用文献中报道的正电子寿命谱测试结果作为佐证^[13~16,22~24], 例如众所周知的残 Zn-InP 中存在 Zn-V_P 复合体缺陷^[22~24]。

图 2 给出了两个 SI-InP 单晶样品的 TSC 测试结果, 其中样品 S1 为一个掺铁 SI-InP, 样品 S2 为磷气氛下退火 SI-InP。显然, 磷气氛下退火 SI-InP 样品含有大量的深能级缺陷, 而掺铁 SI-InP 样品的缺陷浓度很低。磷化铁气氛下退火后 SI-InP 的 TSC 测试结果与 S1 类似。根据对实验条件和缺陷产生现象的分析, 这些缺陷主要与镅空位有关, 它们参与电学补偿, 降低 SI-InP 单晶的电学性能, 具体的缺陷分析结果见参考文献^[11,25], 这里不再给出。可以

可以看出原生掺 Fe、原生掺 S 和原生掺 Zn 样品的晶格常数比较接近, 其中一个掺铁 InP 单晶样品的晶格常数与文献报道的理论值 0.58687nm 相同。说明这个掺铁 SI-InP 单晶的完整性较好, 下面的深能级缺陷分析也证明该样品的缺陷浓度很低。半绝缘 InP 中 Fe 掺杂浓度为 10^{16} cm^{-3} , 由杂质原子尺寸与晶格原子尺寸差异造成的影响很小。而在 InP 单晶中掺 S 和掺 Zn 浓度达到 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 后, 就产生明显的杂质硬化效应^[21], 显著降低位错密度 InP, 而且 S 与 P 的原子半径接近, 这是它们晶格完整性较好的原因。与非掺、掺铁 InP 样品相比, 磷气氛下非掺退火样品的衍射角较大, 晶格常数小, 表明这种材料中的空位浓度较高, 引起了明显的晶格收缩。这一判断得到了下面深能级缺陷和正电子寿命谱结果的证实。

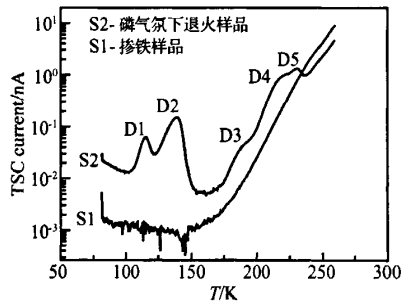


图 2 SI-InP 样品的热激电流谱 S1 为掺铁 SI-InP; S2 为磷气氛下退火 SI-InP。
 Fig. 2 Thermally stimulated current spectroscopy of SI-InP samples S1 is a Fe-doped SI-InP; S2 is a SI-InP obtained by annealing in P ambient.

看出, 深能级缺陷的测试结果与由表 1 的 X 射线衍射分析结果一致, 反映了 InP 单晶样品的空位和填隙缺陷的情况。

由表 2 给出的 InP 单晶正电子寿命谱三成分分析结果可以看出, 非掺原生 InP 单晶正电子寿命有 290ps 的成分, 这一寿命值与镅空位相关^[13,14]。镅空位有关正电子寿命成分强度较高, 说明材料中的镅空位浓度较高。经磷气氛下退火后非掺 InP 中与镅空位相关的 290ps 成分仍存在, 且强度也很高, 说明材料中的镅空位仍存在且浓度很高。而磷化铁

气氛下退火后,非掺 InP 中不再含有与钢空位相关的 290ps 成分,说明材料中的钢空位缺陷被抑制.非掺 InP 经磷化铁气氛下和磷气氛下退火后均含有 340ps 的正电子寿命成分,为双空位缺陷 $V_P V_{In}$ ^[13,14],但其强度很低,表明材料中形成了低浓度的双空位缺陷.

表 2 InP 单晶样品的正电子寿命谱测试结果

Table 2 Positron lifetime results of InP single crystal samples

寿命及强度	非掺原生 InP	磷气氛下退火非掺 InP	磷化铁气氛下退火非掺 InP	缺陷属性
平均值 τ_{av}/ps	246	251	243	
τ_1/ps	218	212	237	
τ_2/ps	290	292		钢空位
τ_3/ps		345	340	双空位
$I_2/\%$	38.5	37.0		
$I_3/\%$		7.0	6.0	

综合上述实验结果可以看出,原生 n 型和 SI-InP 中普遍存在钢空位缺陷,而 p 型 InP 中存在磷空位缺陷.在高质量的 SI-InP 材料中,钢空位和填隙缺陷的浓度均很低,材料的晶格完整性好,电学性质优异.这类材料的 X 射线双晶衍射半峰宽为 $10 \sim 16''$,迁移率大于 $2000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,电阻率大于 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$.

除空位缺陷对材料电学性质的直接影响外,填隙缺陷的存在将对 InP 材料的热稳定性产生影响.以 SI-InP 单晶为例,材料中的填隙原子有可能是铟、施主杂质 Si 等.这些填隙缺陷在热激发作用下有可能将占据钢位的铁原子踢出,使材料失去深能级补偿中心而发生电阻率下降现象.有些掺铁 SI-InP 单晶确实存在热稳定性差,发生电导转化现象^[26],而这些材料的缺陷和施主杂质含量多,电学补偿度低.有关 n 型 InP 中 Fe 离子注入的研究表明^[27~30],高温 ($T > 473 \text{ K}$) 注入的 Fe 原子在钢替位位置的占有率与费米能级位置有关,在掺 Sn 或掺 S 的 n 型 InP 中(浓度 $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)引入的 Fe 激活浓度可以达到 10^{17} cm^{-3} 以上并获得半绝缘材料.然而,在这种材料中占据钢位的 Fe 原子仍不能保证是稳定的,材料中存在填隙位钢原子或其他杂质,在更高的退火温度下将 Fe 原子踢出,使材料的半绝缘特性消失并恢复原有的 n 型导电特性.这些现象说明了填隙缺陷对 SI-InP 材料性质的重要影响.

相比之下,在高温 FeP_2 气氛下退火过程中,Fe 主要通过“踢出-替位”机制向内扩散,原生非掺 InP 中钢空位的存在可以使 Fe 原子通过缺陷反应: $\text{Fe}_i + V_{In} \rightarrow \text{Fe}_{In}$ 充分占据 In 位,形成深受主 Fe_{In} ,同时大大减少 V_{In} 或与 V_{In} 有关的空位缺陷,减少了材料中的深能级.部分填隙缺陷估计是“踢出-替位”过程

中残留的 Fe 原子填隙.这个结果表明这种材料中不再存在原生 SI-InP 中所具有的钢空位缺陷,而铁也成为稳定的深受主缺陷,因而这些材料呈现出良好的电学性质.

4 结论

原生 n 型和 SI-InP 材料中普遍存在钢空位缺陷,降低了材料的晶格完整性和电学性能.不含空位与填隙缺陷的 SI-InP 单晶材料具有良好的晶格完整性和优异电学性质.SI-InP 中的填隙缺陷在热激发作用下会将材料中的铁受主踢出替位位置,发生导电类型的变化.

参考文献

- [1] Rhee J K, Bhattacharya P K. Photoinduced current transient spectroscopy of semi-insulating InP: Fe and InP. *Cr. J Appl Phys*, 1982, 53: 4247
- [2] Fang Z Q, Look D C, Zhao J H. Traps in semi-insulating InP studied by thermally stimulated current spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 589
- [3] Fornari R, Santic B, Desnica U V. Study of the defect evolution with Fe content in semi-insulating InP by photoinduced current transient spectroscopy. *Proceedings of the Second International Conference on InP and Related Materials*, IEEE, New York, 1990, 511
- [4] Kalboussi A, Marrakchi G, Guillot G, et al. Characterization of deep level defects in the thermally annealed Fe-doped semi-insulating InP by photoinduced current transient spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 2583
- [5] Kaminski P, Kozlowski R, Strzelecka S, et al. High resolution photoinduced transient spectroscopy as a new tool for quality assessment of semi-insulating InP. *J Phys: Condens Matter*, 2004, 16: S225
- [6] Kuriyama K, Tomizawa K, Kashiwakura Mari, et al. Characterization of deep level defects in the thermally annealed Fe-doped semi-insulating InP by thermally stimulated current spectroscopy. *J Appl Phys*, 1994, 76: 3552
- [7] Zhao Y W, Luo Y L, Fung S, et al. Native donor and compensation in Fe-doped LEC InP. *J Appl Phys*, 2001, 89: 86
- [8] Fung S, Zhao Y W, Xu X L, et al. Compensation defects in annealed undoped liquid encapsulated Czochralski InP. *J Appl Phys*, 1999, 86: 951
- [9] Hirt G, Mono T, Müller G. Spectroscopic investigation of deep levels related to the compensation mechanism of nominally undoped semi-insulating InP. *Mater Sci Eng B*, 1994, 28: 101
- [10] Fang Z Q, Look D C, Uchida M, et al. Deep centres in undoped semi-insulating InP. *J Electron Mater*, 1998, 27: L68
- [11] Zhao Youwen, Dong Zhiyuan, Li Chengji, et al. Influence of deep level defect on electrical property and defect control in semi-insulating InP. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(3): 524 (in Chinese) [赵有文,董志远,李成基,等.半绝缘 InP 中深能级缺陷对电学性质的影响和缺陷的控制. *半导体学报*, 2006, 27(3): 524]
- [12] Zhao Y W, Dong Z Y. Generation and suppression of deep

- level defects in InP. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(3):1476 (in Chinese)[赵有文,董志远. InP 中深能级缺陷的产生与抑制现象. *物理学报*, 2007, 56(3):1476]
- [13] Bretagnon T, Dannefaer S, Kerr D. Positron annihilation investigation of vacancies in InP produced by electron irradiation at room temperature. *J Appl Phys*, 1997, 81:3446
- [14] Deng A H, Maschera P, Zhao Y W, et al. Effects of annealing ambient on the formation of compensation defects in InP. *J Appl Phys*, 2003, 93:930
- [15] Beling C D, Deng A H, Zhao Y W, et al. Positron-lifetime study of compensation defects in undoped semi-insulating InP. *Phys Rev B*, 1998, 58:13648
- [16] Chen Z Q, Wang S J. Vacancies and negative ions in as-grown and ion-bombarded p-InP(Zn) observed by positron annihilation. *Semicond Sci Technol*, 1999, 14:271
- [17] Franzosi P. Study of microdefects in GaAs by X-ray diffuse scattering. *J Crystal Growth*, 1993, 126:85
- [18] Dederichs P H. 1973 *J. Phys. F*:3 471
- [19] Zhao Y W, Dong H W, Jiao J H, et al. Preparation of semi-insulating material by annealing undoped InP. *Chinese Journal Semiconductors*, 2002, 23:285
- [20] Zhao Y W, Dong H W, Chen Y H, et al. Creation and suppression of point defects through a kick-out substitution process of Fe in InP. *Appl Phys Lett*, 2002, 80:2878
- [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] Slotte J, Saarinen K, Salmi A, et al. Formation of vacancy-impurity complexes in heavily Zn-doped InP. *Phys Rev B*, 2003, 67:115209
- [23] Castleton C W M, Mirbt S. Structure of the $Zn_{In}-V_P$ defect complex in Zn-doped InP. *Phys Rev B*, 2003, 68:085203
- [24] Slotte J, Saarinen K, Ebert Ph. Formation of V_P -Zn complexes in bulk InP(Zn) by migration of P vacancies from the (110) surface. *Phys Rev B*, 2006, 73:193313
- [25] Yang J, Zhao Y W, Dong Z Y, et al. Influence of deep level defects on electrical compensation in semi-insulating InP. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(2):1167 (in Chinese)[杨俊, 赵有文, 董志远, 等. 深能级缺陷对半绝缘 InP 材料电学补偿的影响. *物理学报*, 2007, 56(2):1167]
- [26] Zhao Y W, Dong Z Y, Zhang Y H. Thermal Donor defect formation and its influence on the property of Semi-insulating InP. *Proceedings of the 13th International Conference on Semiconducting & Insulating Materials, IEEE*, 2004:15
- [27] Cesca T, Gasparotto A, Mattei G, et al. Atomic environment of Fe following high-temperature implantation in InP. *Phys Rev B*, 2003, 68:224113
- [28] Gasparotto A, Garnera A, Paccagnella A, et al. High-resistance buried layers by MeV Fe implantation in n-type InP. *Appl Phys Lett*, 1999, 75:668
- [29] Fraboni B, Gasparotto A, Cesca T, et al. Electrical activation of the $Fe^{2+}/3+$ trap in Fe-implanted InP. *Appl Phys Lett*, 2006, 87:252113
- [30] Bonapasta A A, Filippone F, Gasparotto A, et al. Effects of n-type doping on active Fe sites in ion implanted Fe in InP. *Appl Phys Lett*, 2006, 88:251912

Influence of Vacancy and Interstitial on Material Property of Semi-Insulating InP Single Crystal

Zhao Youwen[†], Lü Xiaohong, Dong Zhiyuan, Duan Manlong, and Sun Wenrong

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

Abstract: Vacancy and interstitial defects in as-grown and annealed semi-insulating (SI) InP single crystal have been studied by using electrical measurement, positron lifetime spectroscopy and X-ray diffraction technique. As-grown Fe-doped SI-InP contains vacancy which gives rise to deep level compensation defects and deteriorates electrical property of the material. Vacancy is fully suppressed in SI material that is obtained by high temperature annealing undoped InP in iron phosphide ambient. A moderate concentration of interstitial exists in the annealed material. The influence of vacancy and interstitial on electrical property and thermal stability of SI-InP have been discussed based on the experimental results.

Key words: indium phosphide; semi-insulating; vacancy; interstitial

PACC: 6110C; 8160; 7120

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0175-04

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

Received 30 November 2006, revised manuscript received 15 December 2006