

# 生长条件及退火处理对磷化铟单晶 结构完整性的影响

赵有文<sup>1</sup> 董宏伟<sup>2</sup>

(1 中国科学院半导体研究所 材料中心, 北京 100083)

(2 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

**摘要:** 利用 X 射线双晶衍射(XRD)技术研究了原生及退火处理后的磷化铟单晶的晶格完整性. 原生磷化铟单晶中由于存在着大量的位错和高的残留热应力, 导致晶格产生很大的畸变, 表现为 XRD 半峰宽的值较高并且分布不均匀, 甚至有些原生的磷化铟单晶片出现 XRD 双峰等. 通过降低晶体生长过程的温度梯度, 降低位错密度并减小晶体中的残留热应力可以提高晶体的完整性. 利用高温退火处理也可有效地降低磷化铟晶体中的残留热应力. 对磷化铟晶体生长过程中熔体的配比、掺杂浓度等条件对结构完整性的影响进行了分析.

**关键词:** 磷化铟; 缺陷; X 射线衍射

**PACC:** 6110C; 8160; 7120

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)S0-0052-05

## 1 引言

磷化铟单晶已被广泛用于生产光纤通信用的波长为  $1.3 \sim 1.55 \mu\text{m}$  的激光器和探测器等. 近几年来, 磷化铟基的 HEMT 和 HBT 器件的制造技术取得了很大的进展, 已开始投入商业化生产. 随着磷化铟器件和电路制造技术的不断发展, 对作为衬底材料的磷化铟单晶质量的要求越来越高. 这主要表现在: 降低磷化铟单晶的位错密度, 降低晶体中的残留热应力, 提高材料的电学均匀性, 降低微缺陷密度以及控制化学配比和掺杂以减小晶格的畸变等缺陷. 为此, 就需要对磷化铟单晶中的缺陷进行研究和分析, 以便改进生长的工艺技术, 提高材料的质量.

X 射线衍射(XRD)技术已被广泛用于研究单晶材料的结构完整性以及微结构外延材料界面处的晶格完整性、晶向的偏离、合金的组分等<sup>[1~6]</sup>. 它能够给出单晶材料中由位错、杂质、化学配比、残留应力等造成的晶格畸变程度的信息. 目前, 商品的 X 射线衍射仪器可以对整个晶片的晶格完整性情况进行扫描, 从而可以了解晶体中缺陷的分布情况, 掌握

缺陷的产生规律, 改进和提高材料的质量.

磷化铟单晶在生长过程中存在着较高的温度梯度, 造成晶锭承受着很大的热应力, 使得晶格产生滑移导致晶体中产生大量的位错. 随着生长温度梯度的降低, 晶体的位错密度得以降低. 然而, 在高压液封直拉法生长磷化铟单晶的过程中, 必须保持一定温度梯度以便晶体生长的正常进行. 在这种情况下, 晶体中必然存在着很高的残留热应力<sup>[7~9]</sup>. 磷化铟晶体中的残留热应力无论对晶片的加工和外延生长都是十分有害的. 此外, 磷化铟单晶生长过程中由于磷的强挥发性而难以保持理想的化学配比, 这种化学配比的偏离将导致晶格中产生点缺陷, 从而产生晶格畸变等缺陷. 本文利用 X 射线衍射方法研究了原生及高温退火处理后磷化铟晶体的晶格完整性, 并对熔体的化学配比等对晶格缺陷形成的影响进行了研究. 结果表明通过晶体的高温退火处理可以有效地降低晶体中的残留热应力, 提高晶格的完整性. 熔体过于富铟或富磷都易使晶体中产生包括晶界缺陷的晶格畸变等. 本文讨论了半绝缘磷化铟中掺铁的浓度、退火条件等对晶体的完整性的影响.

## 2 实验

实验中所用的磷化铟单晶是由高压液封直拉法生长的,对其中一些样品进行了晶锭或晶片退火处理.将晶锭和少量的红磷(约 200mg)放在石英管内,抽真空后用氢氧焰封闭,然后放入水平加热炉内退火.退火的条件为:温度 900℃,10h,降温速率为 40℃/h.晶片的退火方式类似,只是温度为 930℃,恒温 80h,这种条件下退火可以将高纯非掺磷化铟转变为半绝缘材料<sup>[10~12]</sup>.XRD 实验中使用的样品是单面机械化学抛光的磷化铟(100)单晶片.

使用 Bede D1 型三轴晶 X 射线衍射仪测量了晶片样品的(004)对称 X 射线回摆曲线衍射谱,并

对几种晶片衍射峰的半峰宽进行了 Mapping 测量.作为比较,对原生磷化铟晶片也进行了测试.采用常规的霍尔方法测量了晶片样品的电学参数.用室温 PL Mapping 定性地表征了晶片中深能级杂质的浓度分布情况以便与 XRD 的结果相比较.

## 3 结果与讨论

表 1 给出了实验中所用样品的电学参数和生长、退火处理的工艺条件,样品包括非掺杂、掺硫、掺铁磷化铟单晶.经高温退火处理后,有些样品的电学参数发生了很大的变化,这与热处理过程中形成的点缺陷有关,具体内容可参考文献<sup>[13~16]</sup>.

表 1 磷化铟样品的制备条件、电学参数、双晶衍射半峰宽值和位错密度

Table 1 Sample preparation condition, electrical parameter, FWHM of XRD and dislocation density of InP single crystal

样品编号	掺杂、生长及退火条件	载流子浓度 /cm <sup>-3</sup>	迁移率 /(cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	电阻率 /(Ω·cm)	XRD 典型半峰宽值 /( <sup>''</sup> )	位错密度 /cm <sup>-2</sup>
1	非掺,磷气氛下退火	7.34×10 <sup>9</sup>	1500	4.23×10 <sup>6</sup>	54	8.40×10 <sup>4</sup>
2	原生掺铁	1.20×10 <sup>8</sup>	2700	9.20×10 <sup>7</sup>	20	5.20×10 <sup>4</sup>
3	原生非掺杂	6.08×10 <sup>15</sup>	4200		16	4.80×10 <sup>4</sup>
4	原生掺硫	2.60×10 <sup>18</sup>	1200		15	3.20×10 <sup>4</sup>
5	整锭退火掺铁	1.20×10 <sup>8</sup>	1500	2.78×10 <sup>8</sup>	18	6.40×10 <sup>4</sup>
6	掺铁整锭退火后变为低阻	1.06×10 <sup>16</sup>	2000		16	7.35×10 <sup>4</sup>
7	75mm 直径非掺退火半绝缘(磷化铁气氛)	2.05×10 <sup>7</sup>	2785	4.21×10 <sup>7</sup>	20	1.20×10 <sup>5</sup>
8	75mm 直径原生掺铁半绝缘	2.73×10 <sup>7</sup>	1650	5.13×10 <sup>7</sup>	65, 双峰	1.50×10 <sup>5</sup>

图 1 给出了 2 个磷化铟样品的 XRD 回摆曲线.可以看出,温度梯度、降温速率、化学配比等生长条件和高温退火处理对晶体的结构完整性和残留应力有明显影响.采用温度梯度大(150℃/cm)、降温速率快(200℃/h)的条件生长的晶体,尽管在切片之前经过整锭退火(否则晶体容易裂,说明晶锭的原生残留应力很大),降低了晶体中的残留热应力,但其 XRD 半峰宽的值均在 25~40<sup>''</sup>之间,其中有一个样品还出现了双峰,表明晶格中的(100)面包含有一定倾斜角度区域.测量后发现这些晶体中的位错密度均在 10<sup>5</sup>cm<sup>-2</sup>量级,退火后晶体中的位错密度没有变化.由此可以肯定,这几个晶体中由于存在大量的位错使晶格产生很大的畸变,晶体的完整性很差.由于退火不能减少位错,只是降低了晶体中的残留热应力,所以我们认为造成晶体完整性差的主要原因是由于生长晶体时的温度梯度大和降温速度快使晶体承受了很大的热应力,导致大量的位错产生.

相比之下,在较低的温度梯度条件下(100℃/cm)以及较慢的降温速率下(60℃/h)生长的磷化铟单晶的 XRD 半峰宽为 12<sup>''</sup>~16<sup>''</sup>,这些材料的位错密度在 10<sup>4</sup>cm<sup>-2</sup>以下.文献报道的采用增加热屏的技术和磷气氛下的 LEC 法可把温度梯度降低至 30℃/cm,生长出的磷化铟单晶的位错密度低于 10<sup>3</sup>cm<sup>-2</sup>,其 XRD 半峰宽为 12<sup>''</sup>左右<sup>[17~19]</sup>,而文献报道的无位错的磷化铟的 XRD 半峰宽为 12<sup>''</sup><sup>[20]</sup>.因此,可以认为我们现在使用的热场条件生长的磷化铟单晶材料的完整性较好,晶体的质量高.

为了了解整个晶片的晶格完整性,我们对两个标准(100)圆片的部分区域进行了 XRD 半峰宽 Mapping 的测量(因测量时间太长,只选择部分区域),结果见图 1.由于(100)片上的位错分布和残留热应力的分布具有对称性<sup>[7~9]</sup>,所以这样的测量结果也可以反映整个片子的情况.由图 1 可以看出,原生磷化铟单晶片上的 XRD 半峰宽的分布很不均

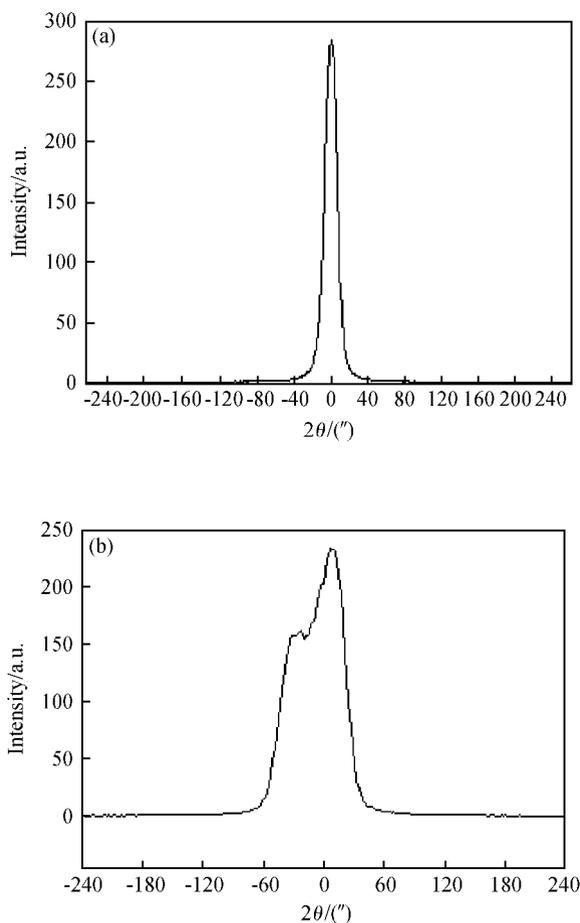


图 1 不同条件下生长的磷化铟单晶的 XRD 曲线 (a) 温度梯度小, 降温速率慢, 材料中的位错密度低; (b) 温度梯度大, 降温速率快, 材料中的位错密度高

Fig. 1 XRD of InP single crystal grown at different conditions (a) Low temperature gradient, low cooling rate, low dislocation density in the sample; (b) High temperature gradient, high cooling rate, high dislocation density in the sample

匀, 两边和中心高, 中间较低, 这与通常观察到的位错的 W 状分布规律相同. 因此, 可以认为这种晶片 XRD 半峰宽的不均匀分布是由位错的不均匀分布造成的. 相比之下, 经过退火处理后晶片的 XRD 半峰宽的分布较为均匀, 见图 1. 当然, 由于位错不均匀分布的存在, XRD 半峰宽的分布仍呈现一定程度的 W 状. 据此, 我们可以确定这种退火只是降低了晶体中的残留热应力, 没有改变位错的分布.

值得注意的是, 6 号掺铁磷化铟单晶样品经退火后变为低阻材料, 其 XRD 半峰宽的值在  $16''$  左右, 属于磷化铟材料的正常值. 而在磷气氛下退火后的 1 号样品 XRD 的半峰宽达到  $54''$ , 比退火前的值显著增大, 我们分析造成这一现象的原因与磷气氛

下退火过程中产生高浓度的缺陷有关, 根据 Vegard 定理, 由于掺杂或缺陷造成的晶格常数的变化为:

$$\delta a/a = (4/\sqrt{3})(\Delta r/a)(N_d/N)$$

其中  $a$  和  $\delta a$  分别为晶格常数及其由掺杂或缺陷造成的变化;  $\Delta r$  为替位杂质原子或缺陷的半径与晶格原子的半径的差值;  $N_d$  为替位杂质或缺陷的浓度;  $N$  为晶格原子的浓度. 由此可以看出, 缺陷或杂质原子的尺寸与所占晶格基体原子半径的差异以及缺陷或杂质的浓度决定着晶格畸变的程度, 一个很好的例子是磷化铟中高浓度的硫掺杂具有很强的杂质效应, 可显著降低材料中的位错密度, 获得无位错的材料. 由于硫原子的半径与所替位的磷原子的半径很近, 所以高浓度的硫掺杂不会造成显著的晶格畸变, 掺硫低位错磷化铟材料的 XRD 半峰宽的值与理论值很接近. 根据这些分析, 我们认为 1 号样品中很有可能在退火过程中产生了高浓度的磷反位缺陷, 造成很大的晶格畸变, 其原因在后面作进一步分析.

我们用 PL Mapping 表征了铁杂质的浓度分布以便了解它对晶格完整性的影响, 结果见图 2. 由于 PL 的强度与铁杂质的浓度存在反比的关系, 由图 2 可以明显地看出两个晶片上铁杂质的分布不均匀, 其中非掺退火片的铁杂质相对好些, 原生掺铁磷化铟样品中具有常见圆环状杂质分布, 由于杂质的不均匀分布产生不同程度的晶格畸变, 必然产生应力, 从而引起 X 射线衍射峰的半峰宽增大.

根据以上分析, 为了提高磷化铟晶体的结构完整性, 除了要设计热场结构尽量减小纵向温度梯度外, 还要保证小的径向温度梯度, 即在生长过程中保持平坦的固液界面. 这样既能减小晶体所受的热应力, 降低位错密度, 又可以使杂质分布均匀, 减小由于杂质浓度的分布不均造成的晶格畸变. 此外, 用高压 LEC 法生长 InP 单晶过程中, 坩埚内的熔体中存在着很大的温度起伏, 由此造成杂质分凝浓度的起伏变化<sup>[21]</sup>, 因此减小晶体生长过程中的温度起伏也是生长高质量磷化铟单晶的一个必不可少的条件.

Shimizu 等人研究了富磷、富铟和配比条件下生长的磷化铟单晶的晶格完整性<sup>[22]</sup>. 他们发现与在配比条件下生长的磷化铟单晶相比, 富磷和富铟条件下生长的磷化铟单晶的位错密度高, XRD 半峰宽值大, 晶体中产生大量的微小角度倾斜的晶界. 这表明同样的热场条件下, 只有在接近配比的条件下生长的磷化铟单晶的晶格完整性最好. 在我们测量的

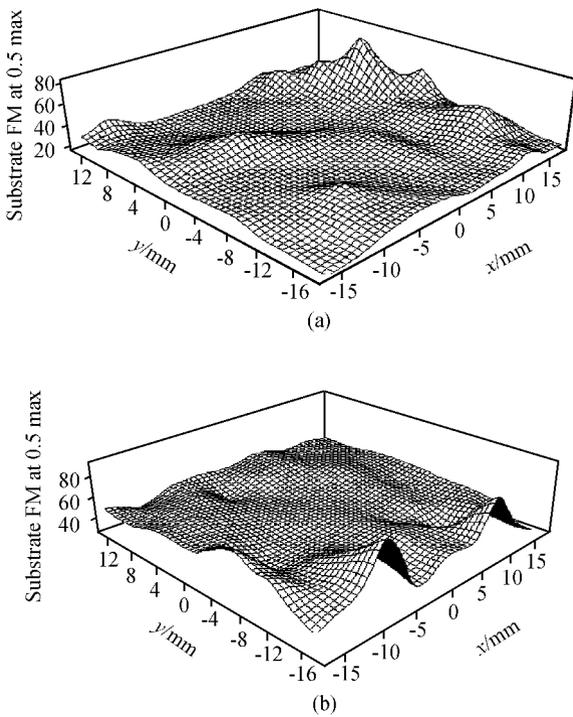


图2 原生(a)和退火后(b)磷化铟(100)晶片的 XRD 半峰宽分布图

Fig.2 XRD FWHM distribution of as-grown (a) and annealed (b) InP (100) wafers

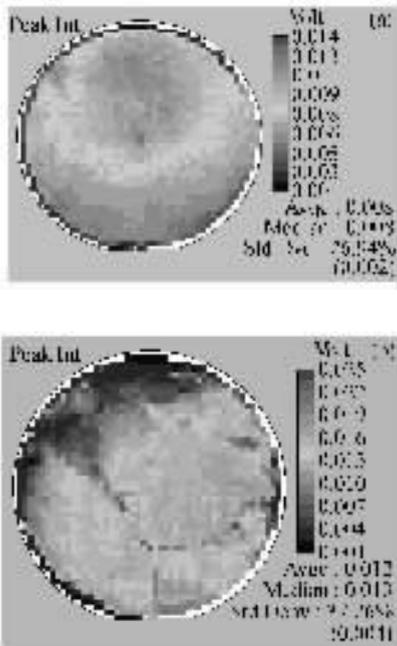


图3 原生掺铁(a)和磷化铁气氛下退火(b)的半绝缘磷化铟晶片的室温 PL Mapping 结果

Fig.3 PL Mapping results of as-grown Fe-doped (a) and iron phosphide ambient annealed SI-InP (b)

样品当中,晶片的配比受退火气氛的影响,磷气氛下退火的晶片的化学配比偏向于富磷,而磷化铁气氛下退火相当于化学配比的条件.这样可以解释磷气氛下晶片退火的1号样品的XRD半峰宽值异常大的原因和磷化铁气氛下晶片退火的7号样品的XRD半峰宽值正常的原因.由此可以看出,控制好磷化铟晶体生长和晶片退火过程的化学配比对于制备高质量的单晶材料是非常重要的.相比之下,晶锭退火过程中由于晶体的直径比退火时间内杂质扩散的长度大很多,由气氛中杂质原子扩散造成的对化学配比的影响很小.

## 4 结论

经上述对实验结果的分析表明:磷化铟单晶的生长条件,高温退火条件和化学比对晶体的结构完整性有重要影响,保持磷化铟单晶生长过程中的化学配比以及低的温度梯度和降温速率是生长高质量磷化铟单晶的主要条件.

## 参考文献

- [1] Bowen D K, Tanner B K. High resolution X-ray diffractometry and topography. Taylor & Francis, Philadelphia, 1998
- [2] Moore C D, Tanner B K. X-ray characterization of indium phosphide substrates. Mater Sci Eng, 1999, B66:11
- [3] Ferrari C, Franzosi P. Dapant-induced lattice dilation in n-type InP homoepitaxial layers. J Appl Phys, 1996, 79:6890
- [4] Bassigana I C, Macquistan D A, Hillier G C, et al. Variation in the lattice parameter and crystal quality of commercially available Si-doped GaAs substrates. J Cryst Growth, 1997, 178:445
- [5] Haji L, Caulet J, Auvray P, et al. Double-crystal X-ray investigations of semi-insulating (Ga, Fe) double doped InP substrates. J Appl Phys, 1988, 63:1904
- [6] Korytár D, Ferrari C. X-ray topography in the study of semiconductors. Acta Physica Slovaca, 2001, 51:9
- [7] Yamada M, Ito K, Fukuzawa M. Residual strain as a measure of wafer quality in indium phosphide crystals. Proc 8th Intr Conf on InP and Related Materials, 1996:209
- [8] Yamada M, Fukuzawa M, Yabuhara Y, et al. Quantitative photoelastic characterization of residual strains in LEC-grown indium phosphide (100) wafers. Proc 5th Intr Conf on InP and Related Materials, Paris, 1993:648
- [9] Fukuzawa M, Kawase T, Yamada M. Strain measurement in large diameter InP and GaAs wafers. Proc 12th Intr Conf on InP and Related Materials, Stockelm, 2002:525

- [10] Zhao Youwen, Sun Niefeng, Dong Hongwei, et al. Characterization of defects and whole wafer uniformity of annealed undoped semi-insulating InP wafers. *Materials Science and Engineering B*, 2002, 91/92:521
- [11] Dong Hongwei, Zhao Youwen, Jiao Jinghua, et al. Undoped semi-insulating indium phosphide (InP) and its applications. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48:313
- [12] 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
- [13] Zhao Youwen, Dong Hongwei, Jiao Jinghua, et al. Fe-diffusion-induced defects in InP annealed in iron phosphide ambient. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41:1929
- [14] Dong Zhiyuan, Zhao Youwen, Zeng Yiping, et al. Microdefects and electrical uniformity of InP annealed in phosphorus and iron phosphide ambiances. *J Cryst Growth*, 2003, 259:1
- [15] 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
- [16] Dong H W, Zhao Y W, Zhang Y H, et al. Deep levels in semi-insulating InP obtained by annealing under iron phosphide ambience. *J Appl Phys*, 2002, 92:1968
- [17] Hirano R, Noda A. Growth of low etch pit density (EPD) InP crystals. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41:987
- [18] Hirano R. Growth of low etch pit density homogeneous 2" InP crystals using a newly developed thermal baffle. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38:969
- [19] Bliss D F, Bryant G, Antypas G, et al. X-ray characterization of bulk InP:S crystals by LEC in a low thermal gradient. *Proc of 12th International Conference on InP and Related Materials*, 2000:530
- [20] Matsui J, Watanabe H, Seki Y. X-ray study of LEC-grown InP crystals. *J Cryst Growth*, 1979, 46:563
- [21] 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
- [22] Shimizu A, Nishizawa J, Oyama Y, et al. Lattice parameter deviation of InP single crystals grown by the horizontal Bridgman method under controlled phosphorus vapor pressure. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40:2219

## Influence of Growth and Annealing Conditions on Perfection of InP Single Crystals

Zhao Youwen<sup>1</sup> and Dong Hongwei<sup>2</sup>

(1 *Material Science Centre, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

(2 *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

**Abstract:** X-ray double crystal diffraction (XRD) is used to study the lattice perfection of as-grown and annealed InP single crystals. The full width at half maximum (FWHM) of XRD of as-grown InP single crystal is wider and double peaks can be observed in some samples. The FWHM of XRD on a whole wafer is not uniform. This is caused by a very large lattice distortion which is originated from a high density of dislocation and residual thermal stress in the as-grown InP. The lattice perfection of InP single crystal can be improved through the reduction of growth temperature gradient, decrease of dislocation density and minimize of residual thermal stress. The residual thermal stress in InP single crystal can also be reduced effectively via high temperature annealing. The influence of stoichiometry and doping concentration on the crystal perfection is also discussed.

**Key words:** indium phosphide; defect; X-ray diffraction

**PACC:** 6110C; 8160; 7120

**Article ID:** 0253-4177(2005)S0-0052-05