

# 非掺半绝缘磷化铟晶片的制备及其均匀性\*

董宏伟 赵有文 焦景华 赵建群 林兰英

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学开放实验室, 北京 100083)

**摘要:** 对高温退火非掺磷化铟(InP)制备的半绝缘晶片的电学性质和均匀性进行了研究。非掺低阻 N 型磷化铟晶片分别在纯磷气和磷化铁气下进行 930℃、80h 退火均可获得半绝缘材料。但在这两种条件下制备的两种 50mm 半绝缘晶片却呈现出不同的电学性质和均匀性。纯磷气下制备的磷化铟片的电阻率和迁移率分别达到  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  和  $1800 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ; 而在磷化铁气下退火获得的半绝缘片的电阻率和迁移率分别高达  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  和  $3000 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  以上。对这两种半绝缘片和原生掺铁磷化铟半绝缘片的 PL-Mapping 结果进一步比较表明: 在磷化铁气下退火获得的半绝缘材料的均匀性最好, 而在纯磷气下制备的半绝缘磷化铟的均匀性较差。

**关键词:** 磷化铟(InP); 非掺; 半绝缘; 均匀性; 霍耳(Hall); PL-Mapping

**PACC:** 6110C; 7280; 8160

中图分类号: TN304.2 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2002)01-0053-04

## 1 引言

磷化铟(InP)晶体材料具有高的饱和电场飘移速度、良好的导热特性和较强的抗辐射能力等优点, 适合于制造高频、高速和低功耗微波器件和电路。在光纤通迅领域, 磷化铟也是首选的衬底材料<sup>[1,2]</sup>。其中半绝缘磷化铟衬底主要应用于光电集成电路(OEIC)、高电子迁移率晶体管(HEMT)以及异质结器件(HBT)等。目前, 被广泛使用的这类半绝缘衬底都是通过掺铁(Fe)来制备的。在掺 Fe 的半绝缘 InP 衬底中, 所需的 Fe(作为深受主引入)掺杂浓度很高( $> 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ), 这样高浓度的 Fe 会扩散到外延层中, 从而影响整个器件的性能, 比如 HEMT 的高速和高频特性等。此外, 在拉制掺 Fe 的 InP 单晶过程中, 由于 Fe 的分凝系数较小, 造成单晶锭顶、底部 Fe 的浓度相差很大, 一般在一个数量级以上<sup>[3]</sup>, 显然这样切割成的单晶片均匀性也就较差。而通过高温退火处理低阻非掺磷化铟晶片所获得半绝缘

InP 衬底就克服了这些弱点, 它既有较高的迁移率, 同时 Fe 的浓度大大降低, 晶片的电学性质及均匀性也有显著提高。

关于高纯低阻非掺 InP 经过退火处理后载流子浓度明显降低, 可以形成半绝缘材料这种现象, 只是在近几年来才有实验报道<sup>[4~6]</sup>。由于直接拉制的高纯低阻非掺 InP 单晶电阻率一般仅为几  $\Omega \cdot \text{cm}$ , 需要经高温退火处理才能形成半绝缘晶片。本文的主要目的就是探讨这种非掺半绝缘 InP 晶片的制备、电学性质及均匀性。目前, 国外的一些研究机构对这方面研究开发非常重视, 而且自今年以来 InP 基电路及器件发展迅速, 显然加强这方面研究尤为重要。

## 2 实验

非掺半绝缘 InP 晶片的制备主要通过适当控制退火工艺来完成, 主要包括几个方面: 退火时间、温度、蒸气压以及实验气氛等。在实验室条件下, 我们已经取得了具有很好重复性的结果。

\* 中国科学院半导体研究所材料中心科研发展基金资助项目

董宏伟 男, 1967 年出生, 博士研究生, 主要从事磷化铟晶体材料性能及相关器件研究。

赵有文 男, 1965 年出生, 博士后, 主要从事磷化铟单晶的生长和缺陷研究。

焦景华 男, 1943 年出生, 研究员, 主要从事磷化铟多晶和单晶的生产和科研。

2001-05-24 收到, 2001-07-09 定稿

© 2002 中国电子学会

实验所使用的设备是美国 Thermcraft 公司生产的 HB 水平生长单晶炉, 经改造后用作退火炉, 这个单晶炉各个温区的温度测控系统非常准确, 可以由计算机直接完成操作。实验用的非掺 InP 晶片是由液封直拉法(LEC)拉制的 N 型非掺低阻磷化铟单晶经切割、喷圆后制成 50mm 的圆晶片。经过多次实验和对比后, 整个制备过程可总结如下: 首先将 50mm N 型非掺低阻磷化铟晶片腐蚀、清洗和吹干后按一定间隔并排放置在一石英玻璃座架上, 接着将座架和一定量高纯(6N)红磷或红磷加铁的粉末放入石英玻璃管中, 然后将另一个略小一点、作封口用的石英坩埚套进去, 固定好之后开始抽真空, 达到一定真空中度后用氢氧焰将其密封, 待完全冷却后放入退火炉中进行退火处理。退火样品所处的气氛(也就是石英管内的气氛)为磷(P)气氛或磷化铁(FeP<sub>2</sub>)气氛, 所处的压力(由放入石英管中红磷的量调节)大约为一个大气压。退火开始时先以每小时 300℃ 把温度升至 930℃ 左右, 然后保温 60~80h, 再以大约每小时 30℃ 的速度将样品降至室温, 取出样品后就完成了整个制备过程。

将两种气氛下制备出的半绝缘晶片研磨、腐蚀和清洗后进行常规 Hall 测量(Van der Pauw 法), 另外还分别测试了 50mm 及 75mm 晶片的横向电阻率变化, 以了解退火处理工艺对晶片电学性能的影响。优质高性能的 InP 基器件和电路要求半绝缘衬底具有高均匀性, 因此我们使用 PL-Mapping 技术分析了单面抛光的非掺半绝缘晶片, 并与掺 Fe 的半绝缘 InP 晶片进行了比较。

### 3 结果与讨论

退火处理前后及掺 Fe 磷化铟(InP)的 Hall 测量结果见表 1。从表中可以看出: 经退火处理后非掺低阻磷化铟的电阻率在  $10^6\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  之间, 样品的迁移率在磷化铁(FeP<sub>2</sub>)气氛下退火后并没有明显变化, 而纯磷(P)气氛下退火样品的迁移率明显降低。与直接掺 Fe 的半绝缘磷化铟相比, 磷化铁气氛下退火处理的非掺 InP 晶片具有较高的迁移率, 而纯磷气氛下退火处理的非掺 InP 晶片的电阻率和迁移率均较低。这些测量数据表明: 磷化铁气氛下退火获得的半绝缘 InP 晶片具有更好的电学性能。我们先前的研究表明<sup>[7, 8]</sup>: 半绝缘的形成与晶片内部一个氢和铟空位复合体施主缺陷 V<sub>In</sub>H<sub>4</sub>(浓度约为  $10^{15}\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) 的热分解有关。纯磷气氛下退火后非掺 InP 晶片表现出的低迁移率可能与这一施主湮灭后所导致的浅杂质补偿不均匀有关<sup>[5]</sup>。

表 1 Hall 测量数据

Table 1 Data of Hall measurement

样品类型	电阻率/ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	迁移率 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )
退火前非掺低阻 InP	1.98	3271	$6.56 \times 10^{15}$
退火后非掺半绝缘 InP (纯磷气氛)	$3.42 \times 10^6$	1800	$9.97 \times 10^8$
退火后非掺半绝缘 InP (磷化铁气氛)	$3.65 \times 10^7$	3069	$5.60 \times 10^7$
掺铁半绝缘 InP	$1.50 \times 10^7$	1500	$2.78 \times 10^8$

磷化铁气氛下退火处理的非掺半绝缘 InP 晶片横向电阻率的变化特征见图 1, 可以看出样品的横向电阻率分布变化是比较均匀的(图中曲线 a 为 50mm, b 为 75mm 晶片的测试曲线)。电阻率的变化范围在  $10^7\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  之间。75mm InP 晶片(共有 17 个测量点)的电阻率平均值为  $5.97 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , 标准偏差为  $1.52 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。50mm 晶片(共有 13 个测量点)的平均值为  $5.74 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , 标准偏差为  $8.98 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。显然, 50mm 晶片的电阻率均匀性更高。计算全部 30 个测量点, 可得电阻率总体平均数的置信界限为<sup>[9]</sup>:  $(5.87 \pm 0.63) \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , 置信度为 99%。另外, 退火温度的选择对横向电

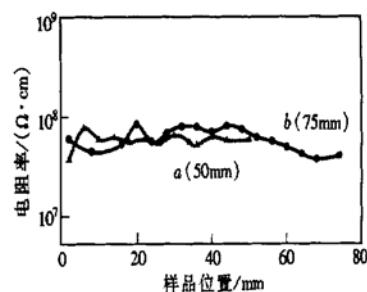


图 1 非掺半绝缘 InP 晶片的横向电阻率变化(磷化铁气氛)

Fig. 1 Radial resistivity distribution of undoped semi-insulating InP wafers in the atmosphere of FeP<sub>2</sub>

阻率变化影响很大。据 Kainosh 等人的研究<sup>[10]</sup>: 当退火温度  $\leq 925^\circ\text{C}$  时, 样品横向电阻率变化起伏很大 ( $10^5\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ), 均匀性比较差。Uchida 等人则研

究了在不同磷蒸气压条件下退火对电阻率变化的作用<sup>[11]</sup>, 认为磷压范围在 $(3\sim 5)\times 10^6\text{Pa}$ 时, 所获得的晶片电阻率、迁移率变化最小, 均匀性较好, 但这样的条件因对设备的要求较严格而受到限制。从上述的结果可以看出: 我们通过控制退火条件制备的半绝缘 InP 晶片完全达到了实际应用的要求。

图 2、3、4 分别给出了三种半绝缘 InP 晶片的 PL-Mapping 测试结果: 依次为非掺半绝缘 InP 晶片(纯磷气氛条件下退火)、非掺半绝缘 InP 晶片(磷化铁气氛条件下退火)和掺 Fe 的半绝缘 InP 晶片。三个样品均为 50mm 的圆晶片。图中 x 和 y 轴代表扫描区域的范围(扫描半径约为 22mm), z 轴表示 PL 强度。测试条件为室温, 工作电压为 800V, 功率为 12mW, 波长为 933.4nm。直接使用计算机采集数据, 扫描点数分别为: 1373, 1257, 1517。PL-Mapping 技术常被用于测量半导体晶片的均匀性或某种深能级缺陷的分布<sup>[12]</sup>, 具有直观、高分辨率和无破坏性等特征。通过对两种气氛下退火处理的半绝缘 InP 晶片和原生掺铁 InP 晶片的 Mapping 结果(按图的顺序三种半绝缘 InP 晶片各自标准偏差与平均值之比分别为: 34.88%, 9.09%, 11.10%), 可以看出: 在磷化铁气氛下经高温退火处理获得的半绝缘磷化铟晶片具有更好的光致发光均匀性, 这说明晶片的深能级分布更均匀; 而在纯磷气氛下退火获得的非掺半绝缘 InP 晶片的均匀性最差, 这与前面提及的低迁移率所预示的结果是一致的。

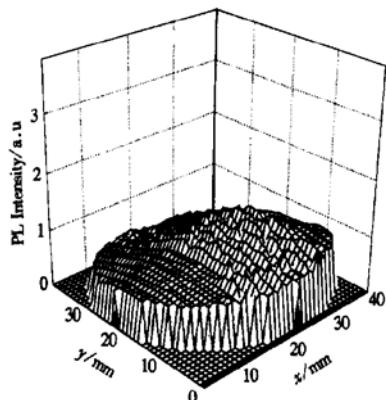


图 2 非掺半绝缘 InP 晶片(纯磷气氛)的 PL-Mapping  
Fig. 2 PL-Mapping of undoped semi-insulating InP wafer in the atmosphere of pure phosphorus

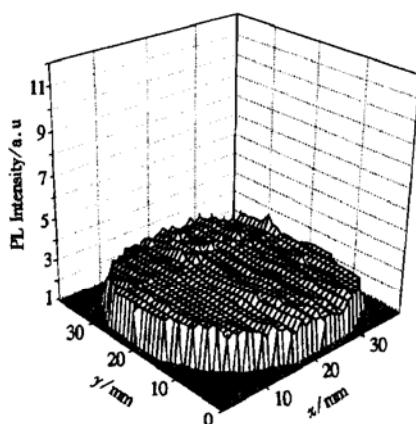


图 3 非掺半绝缘 InP 晶片(磷化铁气氛)的 PL-Mapping  
Fig. 3 PL-Mapping of undoped semi-insulating InP wafer in the atmosphere of FeP<sub>2</sub>

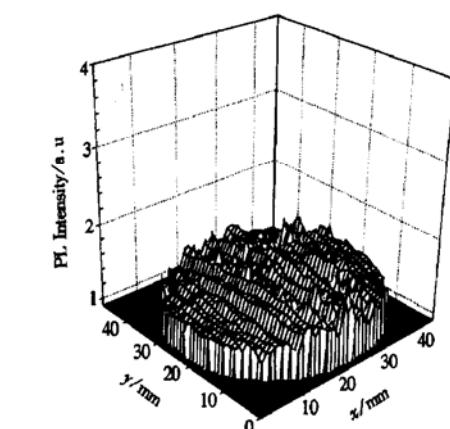


图 4 掺 Fe 半绝缘 InP 晶片的 PL-Mapping  
Fig. 4 PL-Mapping of Fe doped semi-insulating InP wafer

#### 4 结论

我们的实验结果表明: 通过适当地控制退火工艺可以用低阻非掺磷化铟(InP)单晶制备半绝缘晶片, 并且重复性较好; 这种非掺半绝缘晶片具有高的迁移率, 电学性质优于常规掺 Fe 的半绝缘 InP 晶片。横向 Hall 测量及 PL-Mapping 分析的结果也证实: 磷化铁气氛下制备出的非掺半绝缘磷化铟晶片具有较好的电学及光学均匀性, 满足微波器件和电路对衬底均匀性的要求。

**致谢** 对中国科学院半导体研究所磷化铟组全体成员提供的帮助和实验条件, 以及吕和平老师提供的 PL-Mapping 分析表示衷心感谢!

## 参考文献

- [ 1 ] Bliss D. Journal of the Japanese Crystal Growth Society, 2000, 27: 45
- [ 2 ] Wada O, Hasegawa H. InP-based materials and devices: physics and technology. John Wiley & Sons, Inc, 1999: 109
- [ 3 ] Longere J Y, Schohe K, Krawczyk S K, et al. J Appl Phys, 1990, 68: 755
- [ 4 ] Kainosh K, Oda O, Hirt G, et al. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 1994, 325: 101
- [ 5 ] Zhao Y W, Fung S, et al. J Cryst Growth, 2000, 211: 179
- [ 6 ] Cantelli R, Cordero F, Palumbo O, et al. Physical Review B, 2000, 62: 1828
- [ 7 ] Zhao Y W, Xu X L, Gong M, et al. ApplPhysLett, 1998, 72: 2126
- [ 8 ] Fung S, Zhao Y W, Beling C D, et al. ApplPhysLett, 1998, 73: 1275
- [ 9 ] Alder H L, Roessler E B. Introduction to probability and statistics. Freeman W H and Company, San Francisco, 1976, 184(in Chinese)
- [ 10 ] Kainosh K, Ohta M, Uchida M, et al. J Electron Mater, 1996, 25: 353
- [ 11 ] Uchida M, Kainosh K, Ohta M, et al. J Electron Mater, 1998, 27: 8
- [ 12 ] Tajima M. J Cryst Growth, 1990, 103: 1

## Uniformity of Undoped Semi-Insulating Indium Phosphide Wafers\*

Dong Hongwei, Zhao Youwen, Jiao Jinghua, Zhao Jianqun and Lin Lanying

(Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Semi-insulating (SI) InP wafers of 50mm and 75mm diameters are obtained by annealing of undoped liquid encapsulated Czochralski (LEC) N type InP at 930°C for 80h in the ambient of pure phosphorus (P) or iron phosphide (FeP<sub>2</sub>) respectively. Electrical properties and whole wafer uniformity of the SI InP wafers are studied by radial Hall effect measurements and PL mapping. The FeP<sub>2</sub>-SI InP wafers exhibit good uniformity with the resistivity above 10<sup>7</sup>Ω·cm and the mobility of 3000cm<sup>2</sup>/(V·s). However, the P-SI InP wafers have poor uniformity with the resistivity of 10<sup>6</sup>Ω·cm and the mobility of 1800cm<sup>2</sup>/(V·s). Some factors influencing the wafer uniformity are discussed.

**Key words:** indium phosphide (InP); undoped semi-insulating; Hall; PL-Mapping; uniformity

**PACC:** 6610C; 7280; 8160

**Article ID:** 0253-4177(2002)01-0053-04

\* Project supported by the Foundation of Science and Technology Development of Materials Science Center, Institute of Semiconductors, CAS  
Dong Hongwei male, was born in 1967. Now he is working and studying for PhD degree, engaged in the research on bulk InP crystal and InP-based devices.

Zhao Youwen male, was born in 1965. Now he is a post-doctor and engaged in the research on the growth and defects in InP materials.

Jiao Jinghua male, was born in 1943. He is a professor and engaged in the research on the growth of InP crystal.

Received 24 May 2001, revised manuscript received 9 July 2001

© 2002 The Chinese Institute of Electronics