

高温退火处理提高半绝缘 VGF-GaAs 单晶的电学性能

占 荣[†] 赵有文 于会永 高永亮 惠 峰

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 垂直梯度凝固法(VGF)生长的低位错半绝缘(SI)GaAs 单晶存在电阻率和迁移率低、电学补偿度小、均匀性差等问题. 在 3 种不同温度条件下, 对 VGF-SI-GaAs 晶片进行了加 As 压的闭管退火处理. 结果表明, 经过 1160℃/12h 的高温退火处理后, VGF-SI-GaAs 单晶的电阻率、迁移率和均匀性均得到了显著提高. 利用 Hall、热激电流谱(TSC)、红外吸收法分别测试分析了原生和退火 VGF-SI-GaAs 单晶样品的电学性质、深能级缺陷、EL2 浓度和 C 浓度, 并与常规液封直拉法(LEC)SI-GaAs 单晶样品进行了比较. 原生 VGF-SI-GaAs 单晶中的 EL2 浓度明显低于 LEC-SI-GaAs 单晶, 经过退火处理后其 EL2 浓度显著增加, 电学补偿增强, 而且能级较浅的一些缺陷的浓度降低, 因而有效提高了其电学性能.

关键词: 垂直梯度凝固法; 半绝缘砷化镓; 电学补偿; 缺陷

PACC: 7360L

中图分类号: TN304. 2⁺ 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)09-1770-05

1 引言

砷化镓(GaAs)单晶已成为一种非常重要的微电子和光电子基础材料, 用于制造激光器、探测器、红光 LED 等光电子器件以及网络光通信用的超高速数字集成电路和高频微波、毫米波器件. 制作光电子器件需要使用低阻(SC)GaAs 单晶片, 而制造超高速数字电路和微波功率器件则需要使用高质量的半绝缘(SI)GaAs 晶片做衬底^[1~5]. 一方面, GaAs 材料的纯度远不能达到元素半导体 Si 和 Ge 的水平, 另一方面 GaAs 在高温生长过程中存在化学配比偏离, 这会导致空位、填隙、反位等本征点缺陷及其络合物产生. 这些空位与反位缺陷具有电活性, 参与材料的电学补偿并在后续热处理过程中发生变化, 从而影响材料的质量. 尽管理想的本征 GaAs 是半绝缘的, 但其生产工艺复杂难以实现. 因此, 几乎所有的 SI-GaAs 都是通过电学补偿得到的. 目前微电子用的所谓非掺 SI-GaAs 主要是通过控制一个能级位于禁带中央的本征深缺陷 EL2 与受主杂质 C 的相互补偿来实现的. 因而控制缺陷与电学补偿对于获得高质量 SI-GaAs 单晶是至关重要的.

与高压液封直拉法(LEC)相比, 虽然垂直梯度凝固法(VGF)生长的 SI-GaAs 单晶的位错密度显著降低^[6], 可减少由衬底向外延层延伸的位错对微波器件的性能和寿命的影响^[7], 但作为半绝缘单晶衬底, VGF-SI-GaAs 单晶的电学性能也必须满足器件的要求. 然而, 这两种方法在生长 GaAs 单晶过程中的化学配比偏离度、C 掺杂和含量控制等存在很大差异. 因而, VGF-GaAs 单晶的深能级缺陷的数量和浓度将不同于 LEC-GaAs 单晶, 材料的电学补偿和性能也相应发生变化. 如何控制 VGF-GaAs 单晶的深能级缺陷和电学补偿, 获

得电学性能优异的 SI-GaAs 单晶, 成为一项重要的研究工作. 有关原生及退火处理后 VGF-GaAs 单晶的缺陷和电学补偿的研究较少, 作者对原生以及退火处理后的 VGF-SI-GaAs 单晶的电学性质、深能级缺陷和电学补偿进行了研究, 目的在于了解和掌握 VGF-SI-GaAs 单晶的缺陷及材料的电学补偿情况, 通过缺陷控制获得电学性能优异的低位错 SI-GaAs 单晶材料.

2 实验

我们利用一台自行研制的 VGF 单晶炉生长 SI-GaAs 单晶. VGF 生长 GaAs 单晶的主要条件为: 预先合成 7N 纯度的多晶料, 采用带籽晶槽的 PBN 坩埚, 加 B₂O₃ 覆盖, 晶体生长方向〈100〉, 直径 75mm, 投料 2815g, 温控采用欧陆 3508 控制, 控制精度为 0.1℃, 生长周期约为 130h. 晶锭去掉头尾后长约 13cm, 再将晶锭切成厚度 0.8mm 的薄片, 清洗腐蚀后进行加 As 压闭管退火处理. 退火工艺为: 第一次 1060℃ 恒温 6h; 第二次 1100℃ 恒温 6h; 第三次 1160℃ 恒温 12h.

对 VGF-GaAs 晶片抛光后进行熔融 KOH 腐蚀, 用显微镜测得的位错密度为 300~1000cm⁻². 将原生和一次、二次、三次退火的单晶片解理为四分之一大小的晶片样品作红外吸收测试. 解理成 5mm×5mm 的小块晶片样品作 Hall 电学性能测试和热激电流谱(TSC)测试. Hall 测试采用的是常规范德堡方法.

3 结果与讨论

3.1 VGF-GaAs 单晶补偿与电阻率

原生及退火处理后 SI-GaAs 单晶的电学参数以及

[†] 通信作者. Email: zhanrong@yahoo.cn

2008-02-29 收到, 2008-05-13 定稿

表1 SI-GaAs 单晶的电学性能测量结果

Table 1 Electrical performances of SI-GaAs single crystal

样品 编号	制备条件	ρ /($10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)	μ /($\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)	n / 10^{17}cm^{-3}	EL2 浓度 / 10^{16}cm^{-3}	C 浓度 / 10^{15}cm^{-3}
1	VGF 原生	0.715	3829	22.81	1.23	<1.0
2	第一次退火	1.42	7904	5.571	1.66	<1.0
3	第二次退火	1.154	6016	6.400	1.54	<1.0
4	第三次退火	1.108	6794	8.307	1.42	<1.0
5	LEC 原生	3.46	5175	3.332	1.60	~1.0

EL2 浓度和 C 浓度的测量结果如表 1 所示. 可以看出, 与原生 LEC-GaAs 单晶相比, 原生 VGF-GaAs 单晶的 EL2 浓度、电阻率和迁移率较低, 其电学性能较差. 经过第二次和第三次退火处理后 VGF-GaAs 单晶的电阻率和迁移率显著提高. 由表 1 的结果可以看出, VGF-GaAs 单晶的电学性质的变化与 EL2 浓度的变化及其与 C 受主的补偿情况密切相关.

已有的研究表明, 所谓非掺 SI-GaAs 晶体的半绝缘特性是由于晶体中的深能级陷阱 EL2 能级和浅受主杂质 C 的补偿造成的^[8,9]. 对于 GaAs 单晶, 由于其电子迁移率远比空穴迁移率大, 可以忽略掉空穴的导电贡献, 因而其电阻率可以表示为:

$$\rho = \frac{1}{ne\mu_n} \quad (1)$$

其中 ρ 为电阻率; n 为载流子浓度; e 为单位电荷; μ_n 是电子迁移率; μ_n 一般在 10^3 量级. 载流子浓度 n 为 Γ 导带底附近的电子浓度, 与费米能级的关系为:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) \quad (2)$$

其中 N_c 为导带底有效态密度, 室温下为常量; E_c 为导带边; E_F 为费米能级. 由(1)与(2)式可得:

$$\rho \propto \exp\left(\frac{E_c - E_F}{k_0 T}\right) \quad (3)$$

由(3)式可以看出, 为了使 GaAs 单晶成为半绝缘材料(电阻率 $\rho \geq 10^7 \Omega \cdot \text{m}$), 就必须保证其费米能级 E_F 在禁带中央附近(通常在 EL2 能级偏上一点). 否则, 费米能级 E_F 离导带边 E_c 越近, 电阻率越低.

一般用三能级模型能够很好地描述 SI-GaAs 单晶的电学补偿关系. 该模型假设在禁带中间只存在 3 个能级: 浅施主 SD 能级、深施主 EL2 能级、浅受主 C_{As} , 晶体的费米能级由以上 3 个能级的相互补偿决定^[10~13].

电中性方程, 有:

$$n_0 - p_0 = [\text{EL2}^*] - ([\text{C}] - [\text{SD}]) \quad (4)$$

n_0, p_0 为电子和空穴浓度, $[\text{EL2}^*]$ 为电离了的 EL2 浓度, $[\text{C}], [\text{SD}]$ 为 C 和浅施主浓度. 室温下, $n_0 - p_0$ 大约在 10^7cm^{-3} 量级, 而 $[\text{C}] - [\text{SD}], [\text{EL2}^*]$ 在 $10^{14} \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 量级, 因此, (4) 式可以简化为:

$$[\text{EL2}^*] = [\text{C}] - [\text{SD}] \quad (5)$$

$[\text{EL2}^*]$ 可表示为

$$[\text{EL2}^*] = [\text{EL2}] \left\{ 1 - \left[1 + \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{(E_c - E_F) - (E_c - E_T)}{k_0 T}\right) \right]^{-1} \right\} \quad (6)$$

其中 g_0, g_1 分别是 EL2 能级被电子占据和不被电子占据时的简并因子, E_T 是 EL2 能级能量位置. 根据文献[9],

$$E_c - E_T - kT \ln(g_0/g_1) = E_D = 0.759 - 2.37 \times 10^{-4} k^{-1} T (\text{eV}) \quad (7)$$

E_D 为 EL2 的有效电离能, 一定温度下是常量. 综合(5)~(7)式可得:

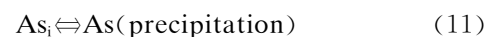
$$\frac{[\text{EL2}]}{[\text{C}] - [\text{SD}]} = \frac{1}{1 - [1 + \exp(E_c - E_F - E_D/k_0 T)]^{-1}} = 1 + \exp\left[\frac{-(E_c - E_F) + E_D}{k_0 T}\right] \quad (8)$$

由(3)和(8)式可求出:

$$\frac{1}{\rho} \propto \frac{[\text{EL2}]}{[\text{C}] - [\text{SD}]} - 1 \quad (9)$$

由(9)式可以看出, GaAs 单晶的电阻率主要取决于材料的补偿度: $[\text{EL2}]/([\text{C}] - [\text{SD}])$, 电阻率应随着 $[\text{EL2}]$ 的升高而增加. 表 1 中的结果证明了这样的变化趋势. 另外还可以看出, LEC 法生长的 GaAs 单晶的 EL2 浓度及 C 浓度均比 VGF-GaAs 单晶高, 其电学补偿度较高, 因而原生 LEC-SI-GaAs 单晶的电阻率明显高.

EL2 能级的本质还没有定论, 一般都认为与 As_{Ga} 反位缺陷有关, 是一种与过量 As 相关的缺陷. 由于 VGF 法生长 GaAs 单晶过程中熔体的富 As 程度不如 LEC 法 GaAs 单晶生长过程的富 As 度高(VGF 法用多晶料生长, LEC 法采用富 As 高压原位合成后生长), 原生 VGF-GaAs 中的 EL2 浓度自然相对地低. 而且 GaAs 单晶生长时导致 As 析出形成沉积的特性^[14~18]. 因此, 要想提高 VGF-SI-GaAs 单晶的电阻率, 在保证 C 浓度的情况下, 必须通过高温退火处理使原生材料中的过量 As 转化为 EL2 缺陷. 过量 As 在 GaAs 中主要以 3 种形态存在: $\text{As}_i, \text{EL2}, \text{As}$ 沉淀. 在一定温度下, 它们存在相互转化的关系:



当温度高于 1160°C 时, 反应向右进行, 即 EL2 和 As 沉淀分解; 而在 $900 \sim 950^\circ\text{C}$ 反应向左进行, 即 EL2 和 As 沉淀分解的形成^[19].

根据上述分析, 为了改善 VGF-GaAs 单晶的电学性能, 我们对晶片进行了高温退火处理. 从表 1 可以看出, 第一次退火后 EL2 浓度较原生晶片有很大提高, 但通过腐蚀显微观察发现 As 沉淀也比较高. 为了消除 As 沉淀, 进一步提高了退火温度, 由于 GaAs 单晶离解的 As 蒸汽压随着温度升高而加大, 从晶片挥发 As 随温度升高而增加, 降低了 As/Ga, 相当于减少了 As_i , 使反应向右进行, 导致 EL2 浓度降低, 但腐蚀观察发现 As 沉淀还有很高的浓度, 当我们把退火温度提高到 1160°C 时, As 沉淀降到比较低, 尽管 EL2 浓度也降低. 下面的 TSC 测试分析表明随着退火条件的变化, 除 EL2 外, VGF-GaAs 单晶中的其他深能级缺陷的浓度也相应变化, 这些缺陷对材料的电学补偿和均匀性产生了影响. 因此, 退火处理后 VGF-GaAs 单晶的电学性能

表 2 热激电流谱峰对应的温度、能量以及可能的缺陷

Table 2 Corresponding temperature, energy and likelihood defect of TSC peak

陷阱名称	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₅ '	T ₆	T ₇
温度/K	234	215	195	152	138	120	95	70
能级深度/eV	0.46	0.42	0.37	0.28	0.24	0.23	0.16	0.11
缺陷指派	As _{Ga} V _{Ga}		V _{As} Ga _{As}	V _{Ga}			Ga _{As}	

的变化需要综合考虑这些因素.

3.2 VGF-GaAs 单晶深能级缺陷分析

我们利用热激电流谱(TSC)研究了 VGF-SI-GaAs 单晶的深能级缺陷. TSC 是研究高阻半导体中缺陷深能级的一个简单而有效的方法,它的基本理论依据在于大部分深能级都具有明显的陷阱效应,在低温光照时能够捕获光生载流子,光照停止后通过热激发释放捕获的载流子.因此,较浅的能级在较低的温度下被激发,深能级在较高的温度下被激发.根据缺陷释放载流子后产生的电流变化峰值对应的温度就可以求出其能级,能级的位置与温度的关系近似为: $E_T = kT_m \ln(T_m^4 / \beta)$. 图 1 和图 2 给出原生和退火处理后 VGF-SI-GaAs 单晶的深能级缺陷的 TSC 结果,并与一个原生 LEC-SI-GaAs 单晶的结果进行了比较.表 2 给出了 TSC 谱中测到的深能级缺陷及其能级位置.

图 1 是原生 VGF 和 LEC-SI-GaAs 单晶样品的热激电流谱.可以看出,原生态 VGF 和 LEC-SI-GaAs 单晶中的缺陷数量基本相同,但各个缺陷峰对应的电流强度不同.一般地, TSC 电流越强,缺陷的浓度越高. VGF-GaAs 单晶中的 T₅ 缺陷浓度较高,而 LEC-GaAs 单晶

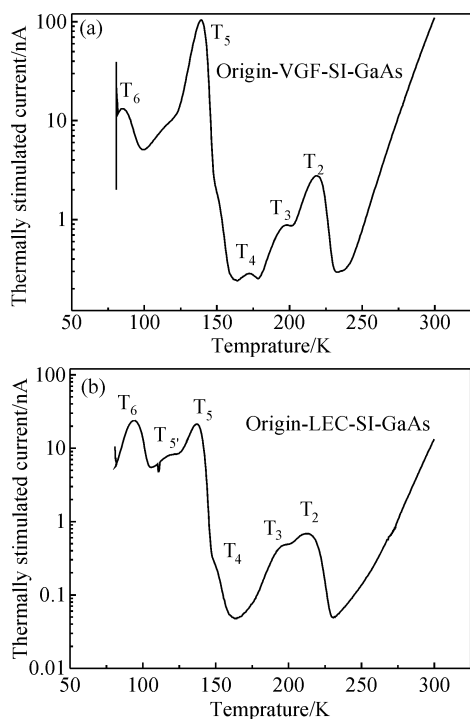


图 1 原生 VGF(a) 和 LEC(b) SI-GaAs 单晶的热激电流谱
Fig.1 Thermally stimulate current spectra of as-grown VGF (a) and LEC (b) SI-GaAs single crystals

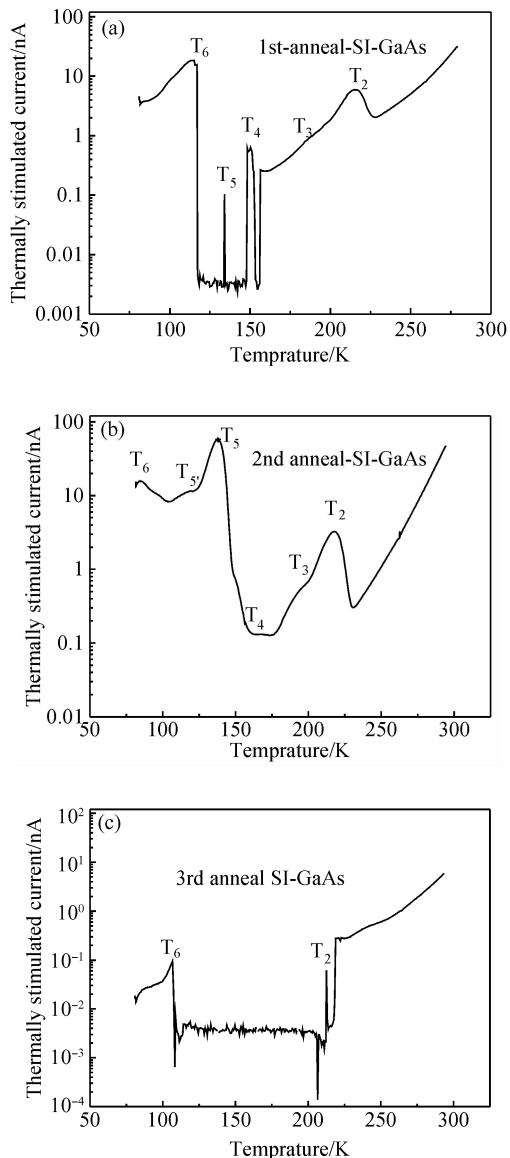


图 2 3 种不同温度退火后 VGF SI-GaAs 单晶的热激电流谱
Fig.2 Thermally stimulate current spectra of VGF SI-GaAs wafer annealed at three different temperatures

中的 T₆ 和 T₅ 缺陷浓度较高,估计这与其生长条件的不同有关,如化学配比、生长速度、温度梯度(降温冷却速度)等^[20].对 SI-GaAs 单晶的研究表明^[21~23],实际上这些缺陷也参与材料的电学补偿,当 EL2 浓度不是很高的情况下,会使 GaAs 单晶的费米能级不能被有效地钉扎在 EL2 能级附近,从而降低材料的电阻率和均匀性,表现为迁移率较低.从测试结果来看,原生 VGF-GaAs 单晶就属于这样的情况.而在原生 LEC-SI-GaAs 单晶中,由于 EL2 的浓度较高,虽然这些缺陷的浓度也很高,但其表现出的影响相对较小.

图 2 是 3 次不同条件下退火处理后 VGF-GaAs 单晶的热激电流谱.经过第一次退火后, VGF-GaAs 单晶中的缺陷浓度明显降低,迁移率也提高了近 1 倍.第二次,退火温度提高后, VGF-GaAs 单晶中的缺陷浓度比第一次退火样品的缺陷浓度增加,但仍低于原生样品的缺陷浓度.由于缺陷浓度增加,载流子所受的散射增强,

使其迁移率有所下降. 第二次退火后缺陷浓度增加的原因估计是, 由于 As 压没有相应提高, As 挥发量增加. 同时由于单晶中的 As 沉淀没能分解转化, 所以与 GaAs 有关的 T_0 缺陷浓度随着样品向富 Ga 趋势的变化而增加. 第三次退火的温度升至 1160°C, 显著降低了 VGF-GaAs 单晶中的 As 沉淀, 使其更为接近化学配比. 因而退火处理后显著降低了这些缺陷的浓度, 使 VGF-GaAs 单晶的迁移率回升.

在实际的 SI-GaAs 单晶片退火过程中, 由于 As 压、恒温温度、时间、片间距、内部温场不均匀性等不确定因素的影想, 缺陷的浓度将会产生不均匀分布, 也容易造成晶片电学性质的不均匀, 这些现象与 LEC-GaAs 退火的结果相似^[12]. 上述结果表明, GaAs 单晶中由于晶体生长过程中, 化学配比偏离所产生的本征缺陷及其热处理过程中相互转化, 以及热处理时的点缺陷和快扩散杂质的迁移、运动、相互作用络合、重新分布, 必将改变晶体内的杂质缺陷行为, 也改变了电子的散射机制, 从而改变材料的电子迁移率和电阻率. 因此, 通过一定的退火处理可以显著改善 VGF-SI-GaAs 单晶的电学性能, 满足微电子器件对 SI-GaAs 单晶衬底电学性能的要求. 上述结果和分析说明控制退火条件, 保证 EL2 的浓度并抑制其他深能级缺陷成为退火处理的关键.

4 结论

VGF 法生长的低位错 SI-GaAs 单晶的 EL2 浓度较低, 电学补偿不足, 其电阻率和迁移率较低. 通过 1160°C 的高温退火处理, 显著提高了 VGF-SI-GaAs 单晶中的 EL2 浓度, 增强了电学补偿, 提高了电阻率和迁移率. 另外, 退火处理后 VGF-SI-GaAs 中能级较浅缺陷浓度的降低进一步提高了材料的电学均匀性.

参考文献

- [1] Rudolph P, Jurisch M. Bulk growth of GaAs: an overview. *J Cryst Growth*, 1999, 198/199: 325
- [2] Jurisch M, Börner F, Bünger T, et al. LEC- and VGF-growth of SI GaAs single crystals: recent developments and current issue. *J Cryst Growth*, 2005, 275: 283
- [3] Kamogawa H, Otoki Y, Saitoh T, et al. Mass production of MOVPE wafers for microwave devices. *Hitachi Cable Review*, 1997, 16: 45
- [4] Kamogawa H, Washima M, Tanaka T, et al. Epitaxial wafers for high-power and high efficiency GaAs FETs. *Hitachi Cable Review*, 1996, 15: 51
- [5] Müller G, Berwian P, Buhrig E, et al. GaAs substrates for high-power diode lasers. *Topics Appl Phys*, 2000, 78: 121
- [6] Agilent proves that defects kill HBTs. *Compound Semiconductor*, 2007, 8: 19
- [7] Gault W A, Monberg E M, Clemans J E. A novel application of the vertical gradient freeze method to the growth of high quality III-V crystals. *J Cryst Growth*, 1986, 74: 491
- [8] Martin G M, Farges J P, Jacob G, et al. Compensation mechanisms in GaAs. *J Appl Phys*, 1980, 51(5): 2840
- [9] Zucca R. Electrical compensation in semi-insulating GaAs. *J Appl Phys*, 1977, 47: 1987
- [10] Look D C. Electrical characterization of GaAs materials and devices. New York: Wiley, 1989
- [11] Hurlle D T J. A comprehensive thermodynamic analysis of native point defect and dopant solubilities in gallium arsenide. *J Appl Phys*, 1999, 85: 6957
- [12] Alaya S, Maaref H, von Bardeleben H J, et al. Evidence of native gallium antisite defects in semi-insulating liquid-encapsulated Czochralski-grown GaAs. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 1877
- [13] Kuisma S, Saarinen K, Hautojärvi P, et al. Microscopic nature of thermally stimulated current and electrical compensation in semi-insulating GaAs. *J Appl Phys*, 1997, 81: 3512
- [14] Oda O, Yamamoto H, Seiwa M, et al. Defects in and device properties of semiinsulating GaAs. *Semicond Sci Technol*, 1992, 7: A215
- [15] Rudolph P. Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals: a review. *Cryst Res Technol*, 2003, 38: 542
- [16] Wenzl H, Mika K, Henkel D. Phase relations and point defect equilibria in GaAs crystal growth. *J Cryst Growth*, 1990, 100: 377
- [17] Nishizawa J. Stoichiometry control for growth of III-V crystals. *J Cryst Growth*, 1999, 99: 1
- [18] Nishizawa J, Oyama Y. Stoichiometry of III-V compounds. *Mater Sci Eng*, 1994, R12: 273
- [19] Suemitsu N, Terada K, Nishijima M, et al. Behavior of excess arsenic in undoped, semi-insulating GaAs during ingot annealing. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: L1654
- [20] Fang Z Q, Look D C. Comparison of deep centers in semi-insulating liquid-encapsulated Czochralski and vertical-gradient freeze GaAs. *J Appl Phys*, 1991, 69(12): 8177
- [21] Pavlović M, Desnica U V. Precise determination of deep trap signatures and their relative and absolute concentrations in semi-insulating GaAs. *J Appl Phys*, 1998, 84: 2018
- [22] Pavlović M, Desnica U V. Improvement in semi-insulating GaAs material quality: a comparative study of defects with deep levels. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37: 4687
- [23] Desnica U V, Pavlović M, Gladić J. Complete set of deep traps in semi-insulating GaAs. *J Appl Phys*, 2000, 88: 4563

Improvement of the Electrical Property of Semi-Insulating VGF-GaAs Through High Temperature Annealing

Zhan Rong[†], Zhao Youwen, Yu Huiyong, Gao Yongliang, and Hui Feng

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

Abstract: Semi-insulating (SI) GaAs single crystals with low dislocation density are grown by the vertical gradient freezing (VGF) method. The as-grown VGF-SI-GaAs exhibits low resistivity, low mobility, weak electrical compensation, and poor uniformity. SI-GaAs wafers sliced from the single crystal ingots are annealed at three different temperatures in a sealed quartz tube with controlled arsenic pressure. The results indicate that resistivity and carrier mobility of the VGF-SI-GaAs are enhanced significantly after annealing at 1160°C for 12h. Using the Hall effect, thermally stimulated current spectroscopy (TSC), and infrared absorption spectroscopy, the electrical property, deep level defects, and concentration of EL2 and C in the as-grown and the annealed VGF-SI-GaAs samples are analyzed, respectively. A conventional LEC SI-GaAs sample is also measured for comparison. The as-grown VGF-SI-GaAs has lower EL2 content than LEC-SI-GaAs. However, the EL2 content in VGF-SI-GaAs increases after the thermal annealing, while defects with shallower levels are suppressed effectively, resulting in better electrical compensation and improved properties.

Key words: VGF; SI-GaAs; electrical compensation; defect

PACC: 7360L

Article ID: 0253-4177(2008)09-1770-05

[†] Corresponding author. Email: zhanrong@yahoo.cn

Received 29 February 2008, revised manuscript received 13 May 2008