材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023101002

高品质磷化铟多晶的HGF法合成研究

刘京明[1,2*]，赵有文[1,3]，张成龙[1]，卢　伟[1]，杨　俊[1]，沈桂英[1]

（1. 中国科学院半导体研究所 中国科学院半导体材料科学重点实验室 低维半导体材料与器件北京市重点实验室，北京 100083；2. 中国科学院大学，北京 100049；3. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院，北京 100049）

摘　要： 用高压水平温度梯度定向结晶技术合成了磷化铟(InP)多晶。分析了不同温度梯度对多晶配比度的影响，结果表明当温度梯度低于4 ℃/cm时，多晶呈明显富铟状态，配比度在97%以下；当温度梯度在5 ℃/cm以上时多晶致密、无铟夹杂，达到近化学配比状态，配比度达到99%以上。对多晶样品进行了霍尔测试和辉光放电质谱(GDMS)测试，合成的高配比度磷化铟多晶载流子浓度在8×10^{15} cm^{-3}以下，迁移率在3 900 cm$^2\cdot$V$^{-1}\cdot$s^{-1}以上，纯度达到99.999 99%以上。多晶中的杂质主要有Si，S，Fe，Cu，Zn，As等，分析了杂质的来源及其对材料性能的影响。

关键词： 磷化铟；多晶；水平温度梯度凝固；杂质；纯度

中图分类号： TN304.2　**文章编号：** 1001－5868(2024)01－0101－04

Synthesis of High-quality Indium Phosphide Polycrystal using Horizontal Gradient-freeze Method

LIU Jingming[1,2], ZHAO Youwen[1,3], ZHANG Chenglong[1], LU Wei[1], YANG Jun[1], SHEN Guiying[1]

(1. Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Beijing Key Laboratory of Low Dimensional Semiconductor Materials and Devices, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, CHN; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, CHN; 3. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, CHN)

Abstract: Indium phosphide (InP) polycrystals were synthesized using the horizontal gradient-freeze method. The influence of different temperature gradients on the ratio of polycrystals was analyzed, The results show that the crystals are indium-rich with a ratio of less than 97% when the temperature gradient is lower than 4 ℃/cm, and the crystals are stoichiometric with a ratio of more than 99% when the temperature gradient is above 5 ℃/cm. The impurities and electrical properties of the polycrystalline samples were analyzed using glow discharge mass spectrometry (GDMS) and Hall tests. The purity of stoichiometric InP polycrystals was greater than 99.999 99%; the carrier concentration was less than 8×10^{15} cm^{-3}; the mobility was greater than 3 900 cm$^2\cdot$V$^{-1}\cdot$s^{-1}. The impurities in the polycrystals primarily included Si, S, Fe, Cu, Zn, and As. The sources of the impurities and their effects on the properties of the materials were analyzed.

Key words: Indium phosphide (InP); polycrystal; horizontal gradient freeze (HGF); impurities; purity

0　引言

磷化铟(InP)是重要的Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体材料，在光通信、毫米波高频、低噪声、宽带微电子集成等领域具有重要的应用[1-2]。InP基的长波长(1.3～1.55 μm)发光二极管、激光器和探测器已广泛用于

收稿日期：2023－10－10.
基金项目：国家自然科学基金项目(62374161).
*通信作者：刘京明

光纤通信系统，InP 基的异质结双极晶体管（HBT）、高电子迁移率晶体管（HEMT）也已用于新一代高速通信系统，InP 还是太赫兹领域的首选材料之一[3-6]。近年来随着 InP 基器件的发展应用，对 InP 单晶的需求逐年递增，同时对材料质量要求也越来越高[7]。高质量 InP 多晶的合成是生长 InP 单晶的前提和基础。生长高质量 InP 单晶要求 InP 多晶原料具有高的纯度和高的化学配比度，特别半绝缘磷化铟单晶对多晶纯度要求更高[8-10]。半绝缘 InP 单晶通过掺 Fe 补偿自由电子实现，这就要求多晶原料具有较低的自由载流子浓度。多晶中施主和受主杂质含量越低，自由载流子浓度越低，生长半绝缘单晶需要的掺 Fe 量越少。降低掺杂浓度可以有效避免 Fe 杂质的聚集析出，提高掺杂均匀性，提升单晶的成晶率。一般 InP 多晶载流子浓度低于 10^{16} cm^{-3}、迁移率大于 3 500 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 才能满足半绝缘单晶制备要求。

本文开展了磷化铟多晶合成技术研究，采用高压水平温度梯度定向结晶（Horizontal Gradient Freeze，HGF）技术制备出近化学配比的高纯 InP 多晶。通过合成过程中的工艺控制研究了合成温度和温度梯度对多晶化学配比的影响。通过 HALL 测试表征了磷化铟多晶的载流子浓度和迁移率等关键性能指标，通过辉光放电质谱（GDMS）检测分析了多晶中的关键杂质对多晶性能的影响。

1 实验

磷化铟多晶的合成在自主设计研制的高压水平合成炉中进行，合成过程示意图如图 1 所示。实验所用的原材料为纯度大于 99.999 95%的高纯红磷和高纯铟。高纯红磷和高纯铟分别置于封闭石英管内的两端，高纯红磷置于低温区端，高纯铟置于高温区端。合成过程中炉体内充入压力大于 2.75 MPa 的惰性气体如 N_2 或 Ar_2，平衡石英管内的磷蒸汽压。在合成过程中，低温区随着温度的增加，石英管内磷蒸汽压增加，当高温区铟熔体的温度高于磷化铟熔体的熔点时，磷蒸汽就会被铟熔体吸收化合，直到铟熔体转化为磷化铟熔体。然后通过控制高温区磷化铟熔体的温度梯度实现定向凝固结晶，得到磷化铟多晶。

为表征多晶性能，采用霍尔测试（HALL）仪分析多晶的载流子浓度、迁移率等电学性能，采用 GDMS 分析多晶中的杂质元素和含量，并结合合成工艺进行多晶配比度的影响分析。

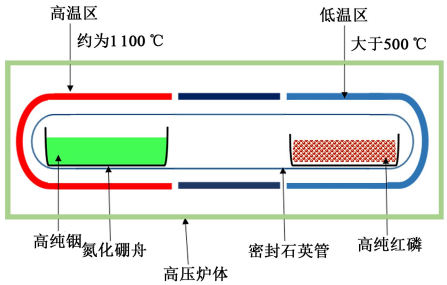


图 1 高压水平合成磷化铟多晶示意图

2 结果与讨论

2.1 温度梯度对多晶配比的影响

InP 多晶实现 1∶1 的理想化学配比几乎是不可能的，通常所说的配比，其实是近化学配比，因此合成 InP 多晶要尽可能提高配比度。多晶配比受到合成后磷化铟熔体的化学配比和结晶过程影响。HGF 合成 InP 多晶过程为磷蒸气从低温端输运到高温端与铟熔体反应过程，磷蒸汽首先在铟熔体表面发生化合反应，然后需要扩散进入铟熔体内反应形成磷化铟熔体，合成过程中很难确保铟熔体与磷完全反应达到理想配比状态，导致合成后 InP 熔体一般处于富铟状态，需要通过控制熔体定向结晶去除过量铟以提升多晶配比度。因此采用 HGF 技术合成磷化铟多晶的结晶过程直接决定磷化铟多晶配比。结晶过程是通过控制磷化铟熔体一端先降温从而形成温度梯度从而实现熔体从低温段向高温端定向结晶，磷化铟熔体结晶过程温度变化曲线如图 2 所示（图中虚线由高到低为定向结晶过程热场随时间变化）。

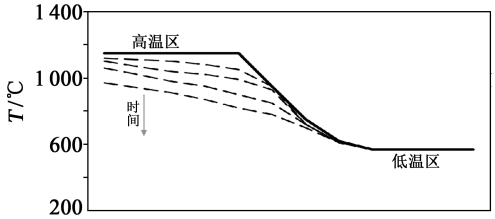


图 2 定向结晶过程温度变化曲线

定向结晶过程中，熔体中的铟向晶体尾部聚集析出，达到提高晶体配比度的目的。根据试验装料的铟量和析出的铟重量可计算出多晶中实际的铟含量，然后通过实际铟量可计算出理论完全配比的磷化铟多晶量，通过实际晶体重量与理论重量比可表征晶体的配比度。配比度 $= M/[(M_1 - M_2)/0.787\,5]$。其中，$M$ 为晶体重量，M_1 为铟投料量，

M_2 为剩余铟重量。通过试验分析了不同结晶过程不同温度梯度对晶体配比度的影响关系，如图 3 所示。可以发现温度梯度为 2 ℃/cm 时得到多晶配比度为 94.8%，多晶内部有明显的铟夹杂现象，结晶质量较差，如图 4(a)所示。随着温度梯度的增加晶体配比度越来越高，当温度梯度达到 5 ℃/cm 时晶体配比度接近 99%，从晶体截面可以看出，晶体的结晶质量也较好，结晶致密，无明显铟夹杂，达到近化学配比状态，如图 4(b)所示。因此，定向结晶过程需要较大的温度梯度。这是因为温度梯度较大时，结晶速度较慢，有利于将熔体中的铟向尾部排出，提高了晶体配比度。

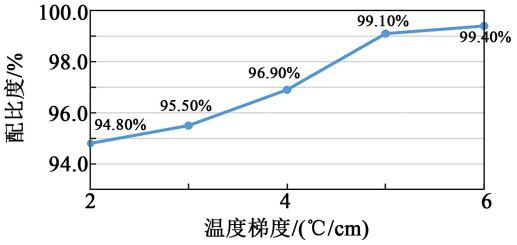
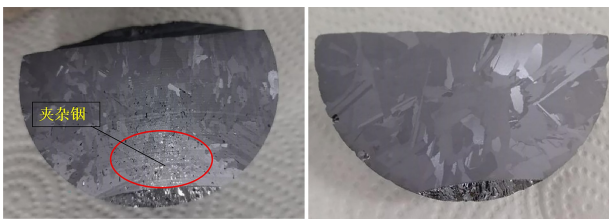


图 3　晶体配比度与温度梯度的关系



(a) 富铟状态的多晶　　(b) 近化学配比的多晶

图 4　富铟状态和近化学配比的多晶

2.2　多晶电学性能和纯度分析

为表征采用 HGF 法合成的 InP 多晶性能，采用 HALL 仪分析多炉次多晶的载流子浓度、迁移率等电学参数。多晶的合成采用国内同一厂家的纯度大于 99.999 95%的高纯红磷和高纯铟材料。表 1 中列出了 5 个批次磷化铟多晶的头部(H)和尾部(T)载流子浓度和迁移率的测试数据，多晶头部载流子浓度 C 在(2～5)×10^{15} cm^{-3}，尾部载流子浓度在(3～7)×10^{15} cm^{-3}，迁移率 μ 在 3 900 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 以上。

表 1　多晶电学参数

样品	C/cm^{-3}		μ/($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	
	H	T	H	T
1#	4.39×10^{15}	5.13×10^{15}	4 302	3 919
2#	4.50×10^{15}	5.84×10^{15}	4 600	4 050
3#	2.74×10^{1}	3.36×10^{15}	4 340	3 920
4#	5.73×10^{15}	7.04×10^{15}	3 970	3 940
5#	3.32×10^{15}	3.90×10^{15}	4 210	4 080

为进一步分析材料纯度，对多晶进行了 GDMS 测试，表 2 列出了对应 5 个批次的多晶头部(H)和尾部(T)的主要杂质及含量。结果表明 5 个批次的多晶杂质总含量均在 100 ppb 以下，表多晶纯度达到 99.999 99%以上。晶体尾部杂质含量较头部高，这是因为多晶合成定向结晶过程杂质分凝使得杂质向尾部有一定的聚集导致，这与多晶头部载流子浓度较低的结果一致。

表 2　磷化铟多晶中主要杂质及其含量(单位:ppb wt)

样品		Si	S	Fe	Cu	Zn	As	总量
1#	H	1.1	6.5	<1	<5	7.8	<5	15.4
	T	4.6	30	<1	<5	7.9	<5	42.5
2#	H	1.8	<5	<1	<5	7	<5	8.8
	T	12	6.6	<1	<5	<5	<5	18.6
3#	H	3.4	10	2.4	12	7.6	<5	35.4
	T	11	15	1.7	14	7.9	<5	49.6
4#	H	2.7	12	2.3	5.9	6.5	<5	29.4
	T	4.4	24	2.8	4.4	5.3	<5	40.9
5#	H	1.9	8	2.7	2.7	<5	7.1	22.4
	T	4.3	12	3	3.1	<5	8.5	30.9

多晶中存在的痕量杂质主要有 Si，S，Fe，Cu，Zn，As 等，其中 Si 和 S 在磷化铟中为浅施主杂质，Mn，Cu，Zn 为浅受主杂质，Fe 为深能级受主杂质，As 为等电子杂质。这些杂质在磷化铟中的能级位置见表 3 所示。Si，S，Mn，Fe，Cu，Zn 为施主或受主杂质，能够影响材料的电学性能，为有害杂质。而 As 在磷化铟中占据 P 位，属于等电子杂质，不影响材料的电学性质。InP 中多晶的杂质来源一方面来自原材料中的杂质，另一方面是合成过程中的杂质沾污。本文采用 HGF 法合成磷化铟多晶在密闭的真空石英管中进行，坩埚采用 pBN 材质，可有效避免石英中 Si 杂质的污染。经过 GDMS 检测采用的高纯铟中的杂质均在检测限以下，红磷中含有的杂质元素与与合成多晶中的杂质基本一致，因此多晶中的杂质主要来自于红磷中的杂质残留。

表 3　磷化铟中的杂质能级[11]

元素名称	能级位置/eV	类型
S	0.005 7	浅施主
Si	0.006	浅施主
Zn	0.035	浅受主
Cu	0.06	浅受主
Fe	0.65	深受主
As	——	等电子杂质

3　结论

高品质的磷化铟多晶合成是生长制备高质量磷化铟单晶材料的前提，本文分析了高压水平温度梯度技术合成 InP 多晶过程中温度梯度对晶体配比度的影响，在 5 ℃/cm 以上的条件下合成了配比度高于 99%的多晶。多晶载流子浓度在 8×10^{15} cm^{-3}

以下，迁移率在 3 900 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 以上，纯度达到 99.999 99%。多晶中的痕量杂质主要有 Si，S，Fe，Cu，Zn，As 等，经分析这些杂质主要来自于红磷中的杂质残留。

参考文献：

[1] Zhang H, Hu N, Zeng Z P, et al. High-efficiency green InP quantum dot-based electroluminescent device comprising thick-shell quantum dots[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(7): 1801602.

[2] Grebenshchikova E A, Sidorov V G, Shutaev V A, et al. Effect of the hydrogen concentration on the Pd/n-InP Schottky diode photocurrent[J]. Semiconductors, 2019, 53(2): 234-236.

[3] Wang Z T, Huang J, Zhu L Q, et al. High-performance InP-based bias-tunable near-infrared/extended-short wave infrared dual-band photodetectors[J]. J. Lightwave Technol., 2022, 40(15): 5157-5162.

[4] Wang H, Zhang J C, Cheng F M, et al. Broad gain, continuous-wave operation of InP-based quantum cascade laser at $\lambda \sim 11.8\ \mu m$ [J]. Chinese Physics B, 2021, 30(12): 124202.

[5] Cheron J, Williams D F, Chamberlin R A, et al. A 110 GHz comb generator in a 250 nm InP HBT technology[J]. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2022, 32(6): 736-739.

[6] Lu P, Haddad T, Sievert B, et al. InP-based THz beam steering Leaky-wave antenna[J]. IEEE Trans. on Terahertz Science and Technol., 2021, 11(2): 218-230.

[7] 赵正平. 固态微波毫米波、太赫兹器件与电路的新进展[J]. 半导体技术，2011，36(12)：897-904.
Zhao Zhengping. New developments of solid state microwave, millimeter-wave, THz devices and circuits[J]. Semiconductor Technol., 2021, 36(12): 897-904.

[8] 赵有文，段满龙，卢 伟，等. 4 inch 低位错密度 InP 单晶的 VGF 生长及性质研究[J]. 人工晶体学报，2017，46(5)：792-796.
Zhao Youwen, Duan Manlong, Lu Wei, et al. VGF growth and property of 4 inch diameter InP single crystals with low dislocation density[J]. J. of Synthetic Crystals, 2017, 46(5): 792-796.

[9] 杨 帆，杨瑞霞，陈爱华，等. 富磷熔体生长 InP 单晶的均匀性研究[J]. 人工晶体学报，2014，43(3)：497-501.
Yang Fan, Yang Ruixia, Chen Aihua, et al. Study on the uniformity of InP single crystals grown from P-rich melt[J]. J. of Synthetic Crystals, 2014, 43(3): 497-501.

[10] 王昊宇，杨瑞霞，孙聂枫，等. 富铟磷化铟晶体中铟夹杂物基体特征分析[J]. 半导体技术，2019，44(5)：386-389.
Wang Haoyu, Yang Ruixia, Sun Niefeng, et al. Matrix characteristics analysis of indium inclusions in In-rich indium phosphide crystal[J]. Semiconductor Technol., 2019, 44(5): 386-389.

[11] Gildenblat G S, Goldberg Y A. Handbook Series on Semiconductor Parameters Vol. 1 [M]. World Scientific Publishing Company, 1996.

作者简介：

刘京明(1986—)，男，河北省保定市人，博士研究生，主要从事化合物半导体材料研究。