

含有硫和锡的磷化铟晶体、单晶片及其制备方法和器件

5 相关申请的交叉引用

本申请要求享有于 2024 年 2 月 8 日提交的名称为“含有硫和锡的磷化铟晶体、单晶片及其制备方法和器件”的中国专利申请 202410178125.7 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

10 技术领域

本申请涉及半导体加工和制造领域，尤其涉及磷化铟晶体及其制备方法；还涉及由所述磷化铟晶体制成的磷化铟单晶片及其制备方法，以及包括所述磷化铟晶体的器件。

15 背景技术

磷化铟（InP）作为一种 III-V 族化合物半导体材料，其电子迁移率高于硅或砷化镓等材料，还具有较高的光电转换效率、较强的抗辐射性和高热导率等特性。这些优良性能使其广泛应用于集成电路、高速高频器件、光电子器件以及光纤通信等多个领域。

20 InP 单晶片的制造通常包括生长单晶、从单晶棒切割出粗晶片、对粗晶片磨边、研磨、粗抛光、精抛光、清洗、干燥等步骤。为拓宽磷化铟单晶片的适用范围，提升其使用性能，通常采用掺杂的办法来获得应用需要的电学性能，如载流子浓度、电阻率等。掺杂元素有硫、锡、锌、铁等。其中硫或锡的掺杂获得了高载流子浓度的 N 型 InP 单晶片，锌的掺杂获得了高载流子浓度的 P 型 InP 单晶片，而铁的掺杂获得了半绝缘型 InP 单晶片。然而，在以上两种半导体型磷化铟单晶（即 P 型 InP 单晶和 N 型 InP 单晶）的生长过程中仍旧不可避免的面临着磷化铟晶体层错能较低的问题，由于其层错能较低，在生长过程中就容易出现孪晶，且位错密度较高，通常达到几百、上千甚至上万级别（ cm^{-2} ），这会严重影响磷化铟晶体的成品率。

30

发明内容

因此，现有技术需要一种具有较低的位错密度、无孪晶缺陷、同时具有较好的导电性能的 InP 晶体及其制备方法。

为解决上述问题提出本申请，其通过采用在磷化铟晶体生长熔体中同时掺入两种或更多种掺杂元素来降低位错密度、减少孪晶等缺陷的形成，从而提高磷化铟单晶的成品率。

具体地，本申请第一方面提供一种磷化铟晶体，其为 N-型磷化铟单晶，所述磷化铟晶体中含有 0.5ppm~500ppm 的硫（S），还含有 0.5ppm~1000ppm 的锡（Sn）。

10 本申请另一方面提供了一种制备磷化铟晶体的方法，所述方法包括将磷、磷化铟多晶、包含硫元素的掺杂剂、包含锡元素的掺杂剂，连同密封剂，一并装入设置有晶种的生长容器，例如坩埚中的步骤；以及将所述容器放入晶体生长熔炉中并加热到磷化铟熔点以上温度的步骤；优选地，所得磷化铟晶体中硫元素的含量为 0.5ppm~500ppm，锡元素的含量为
15 0.5ppm~1000ppm。

本申请又一方面提供了一种磷化铟单晶片，其由根据上述的 N-型磷化铟晶体制成或由根据上述方法获得的 N-型磷化铟晶体制成。

本申请又一方面提供了一种电子器件或光电子器件，其由上述磷化铟单晶片制成或含有由上述磷化铟单晶片制成的部件。

20 本申请又一方面提供了含硫元素的掺杂剂和含锡元素的掺杂剂的组合或者含有硫和锡元素的掺杂剂在磷化铟晶体制备过程中用于在提高载流子浓度的同时降低位错密度、减少孪晶缺陷、和/或提高磷化铟晶体成品率的用途。

本申请获得的同时掺杂有硫和锡的 N-型磷化铟晶体，具有较低的位错
25 密度并减少了孪晶的生成，因此磷化铟晶体成品率高并可获得性能均匀和稳定的单晶片，同时所得 N-型磷化铟晶体具有较好的导电性能，因而可以应用于激光器、光电探测器等光电子器件、晶体管等电子器件及高频元件等中。

30 附图说明

图1是包含用于掺杂硫和锡的磷化铟单晶生长的密封容器的晶体生长设备的一个实施例的截面图。

图2为本申请单晶片制备中使用的单晶棒固定装置的示意图。

5 具体实施方式

为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰，以下结合具体实施例对本申请进行详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限定本申请。

10 为了简便，本文仅明确地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确
15 记载的范围。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方案以及优选实施方案可以相互组合形成新的技术方案，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

20 如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征或优选技术特征可以相互组合形成新的技术方案，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

如前所述，本申请提供了一种磷化铟晶体，其为 N-型磷化铟单晶，所述磷化铟晶体中含有 0.5ppm~500ppm 的硫，还含有 0.5ppm~1000ppm 的锡。

25 虽然硫元素和锡元素是现有技术中为了形成N型磷化铟晶体而经常使用的掺杂元素，但是两者通常都是单独使用，还未见有硫/锡双掺杂的磷化铟晶体的报道。现有技术中偶有涉及同时含有硫元素和锡元素的磷化铟晶体，也是以其中一种元素为主，而另一种元素以微量杂质元素存在，两者的含量比例悬殊。

30 不囿于任何理论，发明人已发现：

(1) 在实际晶体生长中，硫元素在 InP 中具有明显的杂质硬化作用，掺入一定量的硫元素，可以有效地加强 InP 晶体的晶格强度，从而大大降低 InP 晶体的点缺陷密度。但是掺杂硫元素的 InP 在晶体生长中很容易出现孪晶，造成单晶率低的问题，这也是造成 InP 单晶成本高的一个原因。尤其是近年来市场对 N 型 InP 晶体的载流子浓度要求是越来越高，这就要求在 InP 晶体生长过程中加入更多的含有硫元素的掺杂剂，这也使得在 InP 晶体生长过程中孪晶的出现几率大大增加，大大降低了晶体的单晶率。

(2) 在实际生产过程中发现锡元素作为 N 型掺杂剂的加入，在一定程度上可以抑制孪晶的生成，这可能是由于锡元素的引入，在 InP 晶体生长过程中提高了熔体的粘稠度，从而有利于磷化铟热熔体的稳定性。但是锡元素对加强晶格强度作用不大，以至于掺锡的 InP 晶体的点缺陷密度相对较高可以达到几百甚至上千 (cm^{-2})，且受锡元素在 InP 晶体生长过程中的分凝系数小的影响，很难实现高载流子浓度的 InP 晶体的生长，尤其是晶棒的头部（根据 JB Mullin 等人发表的文章“Crystal growth and properties of group IV doped indium phosphide”，Journal of Crystal Growth, 13/14(t972) 640~646, North-Holland Publishing Co. 中记载，Sn 在 InP 晶体中的分凝系数为 $2.1\text{E}-2$ ）。为了满足市场对高载流子浓度的需求就必须大量的加入含有锡元素的掺杂剂，即使是这样，也很难在晶体的头部就长出符合市场需求的晶体，且高的锡含量基本残存在尾部，会对 InP 晶体的单晶形成起到一定程度的破坏。

(3) 本申请将硫和锡按照一定比例作为 N 型掺杂剂，共同掺入磷化铟晶体，既可以降低晶体的位错密度，又可以在一定程度上抑制孪晶的生成，即存在一定程度的协同作用，从而可有效提高单晶的成晶率（成晶率）；并且通过调节掺杂比例，可完全满足低位错密度、高载流子浓度的应用需求。

本文中，“分凝系数 (segregation coefficient)”，也称为有效分配系数，是指在固相-液相的界面，杂质在不同相中的溶解度不一样，所以杂质在界面两边材料中分布的浓度不同。分凝系数用 K 表示， $K = (\text{杂质在固相中的溶解度}) / (\text{杂质在液相中的溶解度})$ ($K = C_s / C_l$)。各元素的分凝系数可由本领域技术人员通过的本领域中已知的方法测定，例如可根据方敦辅等人发表的文章“掺硫低位错磷化铟单晶生长和性质”（《应用科学学

报》，第1卷，第3期，1983年7月）中所记载的方法进行元素的分凝系数测定。

在本申请的一些实施方案中，硫元素在所述磷化铟晶体中的含量可以为0.5ppm到500ppm；例如所述硫元素的掺杂量可以为0.5ppm、0.8ppm、
5 1ppm、2ppm、3ppm、4ppm、5ppm、10ppm、20ppm、40ppm、50ppm、80ppm、100ppm、200ppm、300ppm、400ppm、500ppm等，或者是在以上述任意含量或本申请实施例中公开的任意含量为端值所构成的任意含量范围内。

在本申请的一些实施方案中，锡元素在所述磷化铟晶体中的含量可以为0.5ppm到1000ppm；例如所述锡元素的掺杂量可以为0.5ppm、1ppm、
10 2ppm、3ppm、4ppm、5ppm、6ppm、7ppm、8ppm、9ppm、10ppm、20ppm、40ppm、50ppm、80ppm、100ppm、200ppm、300ppm、400ppm、500ppm、800ppm、1000ppm等，或者是在以上述任意含量或本申请实施例中公开的任意含量为端值所构成的任意含量范围内。

在本申请的一些实施方案中，磷化铟晶体中除了硫元素和锡元素外，
15 还可以含有为了其它目的添加或掺杂的其它元素，例如铁（Fe）等。

应注意，本申请所提供的磷化铟晶体通常呈单晶棒形式。而对于单晶棒形式的磷化铟晶体，已经发现沿单晶棒的生长方向，不同截面处的掺杂元素含量（与载流子浓度CC呈正比例关系）是不同的，其主要是与掺杂元素（杂质元素）在磷化铟中的分凝系数K有关。

20 下式中给出了掺杂元素含量在晶棒中的位置的分布关系（根据Pfann, W. G., “Zone Melting” .），

$$C_x = K \cdot C_0 (1-X)^{(K-1)}$$

其中 C_x 为不同截面处的掺杂元素在固相中的溶解度； X 为已结晶部分的长度与晶体总长的比值； C_0 是结晶前熔融状态下，掺杂元素在液相中的
25 溶解度。

即掺杂硫和锡元素（ $k < 1$ ）在磷化铟晶体中的分布并不均匀；其含量从晶棒开始生长的头部到晶体的尾部按非线性逐渐增加。因此，在磷化铟晶体呈单晶棒形式的情况下或在掺杂元素在磷化铟晶体中的分布不均匀的其它情况下，本申请针对掺杂元素在磷化铟晶体中的含量而规定的范围应

被理解为单晶棒成品任意位置处（但需排除加工过程中应舍弃的单晶棒最头端和最尾端部分）的掺杂元素的含量都落在规定的范围内。

本申请所提供的磷化铟晶体还可以是单晶片的形式。所述单晶片例如可以通过切割磷化铟单晶棒来获得。当磷化铟晶体为单晶片形式时，磷化
5 铟晶体中掺杂元素的种类和掺杂元素在晶体中的含量亦同样如上所述。

本申请的磷化铟晶体为 N-型磷化铟单晶。在本申请的一些优选实施方案中，所述磷化铟单晶的载流子浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，例如为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，优选 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，或者为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，优选 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

10 本文中，载流子浓度意指单位体积（ cm^3 ）的载流子数目。在室温无补偿存在的条件下等于电离杂质的浓度。载流子浓度的测定可以使用本领域公知的方法进行，例如采用 Hall 仪进行。

本申请的磷化铟单晶中位错低且位错分布都很均匀。本申请的一些优选实施方案中，所述磷化铟晶体的平均位错密度可为 $800/\text{cm}^2$ 以下，或为
15 $500/\text{cm}^2$ 以下，或为 $100/\text{cm}^2$ 以下，甚至 $50/\text{cm}^2$ 以下。

在本申请中，掺杂硫和锡的磷化铟单晶的位错密度采用 GB/T20230-2022《磷化铟单晶》中所述方法测定。

本申请又一方面提供了一种制备磷化铟晶体的方法，所述方法包括将
20 磷、磷化铟多晶、包含硫元素的掺杂剂以及包含锡元素的掺杂剂或者包含硫、锡元素的掺杂剂，连同密封剂，一并装入设置有晶种的生长容器（例如坩埚）中的步骤；以及将所述容器放入晶体生长熔炉中并加热到磷化铟熔点以上温度的步骤。优选地，其中所述硫元素在磷化铟晶体中的含量为 $0.5\text{ppm} \sim 500\text{ppm}$ ，例如为 0.5ppm 、 0.8ppm 、 1ppm 、 2ppm 、 3ppm 、 4ppm 、 5ppm 、
25 10ppm 、 20ppm 、 40ppm 、 50ppm 、 80ppm 、 100ppm 、 200ppm 、 300ppm 、 400ppm 、 500ppm 等；同时优选地，锡元素在磷化铟晶体中的含量为 $0.5\text{ppm} \sim 1000\text{ppm}$ ，例如为 0.5ppm 、 1ppm 、 2ppm 、 3ppm 、 4ppm 、 5ppm 、 6ppm 、 7ppm 、 8ppm 、 9ppm 、 10ppm 、 20ppm 、 40ppm 、 50ppm 、 80ppm 、 100ppm 、 200ppm 、 300ppm 、 400ppm 、 500ppm 、 800ppm 、 1000ppm 等，或者是在以上述任意相对量或本申
30 请实施例中公开的任意相对量为端值所构成的任意含量范围内。

在本申请中，磷化铟晶体中的硫元素和锡元素的含量采用的是辉光放电质谱法（GDMS）进行测量的。在辉光放电离子源中，阴极（被分析的样品）和阳极之间被施加一个电位差，通过被引入惰性气体（通常是氩气）来维持等离子体。等离子体中形成的惰性气体离子和快速中性物质被吸引到样品表面，它们的撞击导致其表面溅射产生中性物质。这些中性粒子扩散到等离子体中，随后在等离子体的等势区被电离，然后可以被提取到质谱中进行定量分析。例如，可参照现行检测标准——《DB35/T 1146-2011 硅材料中杂质元素含量测定 辉光放电质谱法》进行。

本文中，采用术语“掺杂剂”表示在磷化铟晶体的制备过程中用于提供硫或锡等元素的物质；可以采用硫、锡单质，也可以采用含有硫或锡的适合于工业生产环境的含硫化合物和/或含锡化合物。例如，本申请的一些优选实施方案中，包含硫元素的掺杂剂硫、铟的硫化物（ In_2S_3 和/或 In_2S ），或其混合物。例如，本申请的一些优选实施方案中，包含锡元素的掺杂剂选自锡、锡的磷化物、锡与铟的合金、或以上物质的混合物。另外，硫和锡也可以存在于同一种掺杂剂中，此时该掺杂剂既是含硫掺杂剂也是含锡掺杂剂。本申请中所使用的掺杂剂优选为高纯度的，优选纯度 99.00%或以上，例如 99.99%或以上。

在本申请中，磷化铟晶体制备方法中所使用的设备（例如生长容器、熔炉等）可以使用本领域公知的或常用的用于制备N型磷化铟单晶或P型磷化铟单晶的常规设备。

在本申请中，磷化铟晶体制备方法中所使用的原料磷、磷化铟多晶、掺杂剂和密封剂均可以使用本领域公知的用于制备N型磷化铟单晶或P型磷化铟单晶的常规原料，可以自行制备或通过商业途径获得。这些原料通常为高纯度的，优选纯度 99.00%以上，例如 99.99%或以上。

在本申请中，将磷、磷化铟多晶、含硫掺杂剂、含锡掺杂剂或者含有硫和锡的掺杂剂和密封剂装入生长容器中的操作可以有多种实现方式。例如，可以将磷、磷化铟多晶、含硫掺杂剂、含锡掺杂剂或者含有硫和锡的掺杂剂和密封剂同时或依次加入生长容器，也可以将含硫掺杂剂和/或含锡掺杂剂或者含有硫和锡的掺杂剂预先混入磷化铟多晶中（或者在制备磷化铟多晶时引入掺杂剂从而形成含有掺杂元素的磷化铟多晶）再加入生长容器等等；所有这些实现方式都可以用于制备本申请的磷化铟晶体。在此

基础上，本领域技术人员还可以设想到其它一些等效实现方式，所有上述实现方式和其它等效实现方式，都被认为在本申请的公开范围内。

本申请的一些优选实施方案中，所述含硫掺杂剂、含锡掺杂剂或者含有硫和锡的掺杂剂的用量使得其中所述硫元素在磷化铟晶体中的含量为 0.5ppm~500ppm，锡元素在磷化铟晶体中的含量为 0.5ppm~1000ppm，更优选使得所得磷化铟单晶棒在有效长度内载流子浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，优选 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

在一些实施方案中，所述制备磷化铟晶体的方法还包括：

逐步冷却所述容器中的熔体、得到 N-型磷化铟单晶的步骤。

10 在一些优选实施方案中，将所述容器放入晶体生长熔炉中并加热到磷化铟熔点以上温度的步骤包括：将所述容器放入晶体生长熔炉中，采用多温区体系进行加热，优选在单晶棒生长区建立 $0.1 \sim 10.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度，使温度升高并保持在磷化铟熔点以上；然后逐步冷却得到的容器中的熔体，得到 N-型磷化铟单晶。

15 在本申请的磷化铟晶体制备方法中所使用的原料磷、磷化铟多晶、掺杂剂和密封剂的量可以由本领域技术人员根据实际需要确定。

本申请的一些优选实施方案中，制备晶体的方法选自垂直布里奇曼法（VB）、垂直梯度冷凝法（VGF）、蒸汽压控制直拉法（VCZ）或垂直坩埚生长法。

20 本申请的一些优选实施方案中，制备晶体的方法选自垂直梯度冷凝法（VGF），在该方法中坩埚可以在温场中运动，也可以坩埚不动温场变化。

本申请的一些优选实施方案中，采用垂直梯度冷凝法（VGF），其步骤包括：

- 1) 将磷、磷化铟多晶、包含硫元素的掺杂剂以及包含锡元素的掺杂剂或者含有硫和锡的掺杂剂，连同密封剂氧化硼一并装入设置有晶种的坩埚中；
- 2) 将第 1) 步所述坩埚置于生长管（优选使用石英管，但也可以使用其他类型的生长管）内，并在真空下密封生长管；
- 3) 将第 2) 步的密封有坩埚的生长管放入晶体生长熔炉中（优选采用多温区体系进行加热，更优选在单晶棒生长区建立 $0.1 \sim 10.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度），使温度升高并保持在磷化铟熔点以上；

4) 逐步冷却第3)步得到的坩埚中的熔体，得到含有硫和锡的N-型磷化铟单晶。

磷化铟单晶棒生长的容器可以用合适的坩埚材料制备，例如热解氮化硼（PBN）坩埚。单晶生长的容器或坩埚包括呈圆柱形的主体部分，圆柱形主体的直径略大于所要制备掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒的直径，底部是小直径晶种（也称为籽晶）槽，底部晶种槽和圆柱形主体之间有一个圆锥形过渡区。晶种槽用于放置用于磷化铟单晶制备的圆柱形晶种。

晶种的上端面的晶向就是期望获得的掺杂硫和锡的磷化铟单晶衬底的表面晶向例如（100）或相对于（100）晶向偏转到相邻晶向轴一定角度的表面晶向。

如图1所示，将合适的密封剂5（如氧化硼）和原料6一起放入坩埚4中，所述原料包括磷、磷化铟多晶及含硫的掺杂剂和含锡的掺杂剂或者含有硫和锡的掺杂剂。密封剂可以抑制磷化铟材料在高温下分解，同时也起到把坩埚内壁和熔体或单晶生长过程中的固体单晶棒表面隔离开的作用，减少所生长的单晶棒表面和坩埚内壁的粘连，更容易获得完整的掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒。密封剂的用量为本领域常规用量。

根据本申请的上述制备方法，可以获得根据本申请第一方面所述的磷化铟晶体，所述磷化铟晶体为硫/锡双掺杂的N-型磷化铟单晶。

本申请另一方面提供了含硫元素的掺杂剂和含锡元素的掺杂剂的组合或者含有硫和锡的掺杂剂用于在磷化铟晶体制备过程中在提高载流子浓度的同时降低位错密度、减少孪晶缺陷、和/或提高磷化铟晶体成品率的用途。在优选实施方案中，所得磷化铟晶体中硫元素的含量为0.5ppm~500ppm，锡元素的含量为0.5ppm~1000ppm。

本申请还提供了一种磷化铟单晶片，其由根据上述的N-型磷化铟单晶制成或由根据上述方法获得的N-型磷化铟单晶制成。所述磷化铟单晶片可以采用本领域常规方法利用上述的N-型磷化铟单晶制成或由根据上述方法获得的N-型磷化铟单晶制成。对本申请掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒切割，即可以制成掺杂硫和锡的磷化铟单晶片。工业制备方法通常包括从单晶棒切割出粗晶片、对粗晶片磨边、研磨、粗抛光、精抛光、清洗、干燥等步骤。

在本申请中，单晶片的直径应作如下理解：在单晶片为圆形时，是指圆形的直径；在单晶片为其他形状（如不规则圆形、正方形、长方形等）时，是指以单晶片的中心为圆心画圆、使圆包括单晶片所有部分所形成的圆的直径。

5 在本申请中，术语“有效长度”意指单晶棒可以用于切割为单晶片的实际长度。

本申请的掺杂硫和锡的磷化铟单晶片的厚度为 200~2000 μm ，优选 300~1200 μm 。

本申请掺杂硫和锡的磷化铟单晶片由掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒切割
10 制成，掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒为横向截面为圆形的单晶棒（简称圆形单晶棒），其圆形横截面的直径通常不超过 12 英寸，优选为 1~8 英寸。当然，掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒也可以是横向截面为其他形状的单晶棒，例如由圆形单晶棒经过处理而得的横向截面为方形（正方形或长方形）的掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒，此时，所切割出的晶片为非圆形的掺杂硫和
15 锡的磷化铟单晶片。

本申请的掺杂硫和锡的磷化铟单晶片优选通过本文所述的掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒的制备方法制得的单晶棒切割而成。本申请的掺杂硫和锡的磷化铟单晶片的加工和加工传统的硫掺杂的单晶完全一样。本申请的掺杂硫和锡的磷化铟单晶片的加工方式的具体实例可参照中国专利 CN
20 116043318 A，其内容通过援引的方式纳入本申请中。

本申请所述磷化铟单晶片可以用于在其上进行外延生长或被进一步加工制成器件，所述器件包括但不限于光电子器件，例如激光器、探测器、发光二极管等，或电子器件，例如 HBT、MESFET、PHEMT 等。

25 本申请又一方面提供了一种电子器件或光电子器件，其由上述磷化铟单晶片制成或含有由上述磷化铟单晶片制成的部件。所述光电子器件包括：例如激光器、探测器、发光二极管等，所述电子器件包括：例如 HBT、MESFET、PHEMT 等。

30 本申请可以通过以下实施方案进行说明：

1. 一种磷化铟晶体，其为 N-型磷化铟单晶，所述磷化铟晶体中含有 0.5ppm~500ppm 的硫，还含有 0.5ppm~1000ppm 的锡。

2. 根据实施方案 1 所述的磷化铟晶体，其中所述硫元素含量为 0.5ppm 至 500ppm，优选 0.8ppm 至 400ppm，更优选 1ppm 至 300ppm。

5 3. 根据实施方案 1 或 2 所述的磷化铟晶体，其中所述锡元素含量为 0.5ppm 至 1000ppm，优选 1ppm 至 500ppm，更优选 2ppm 至 300ppm。

4. 根据实施方案 1~3 所述的磷化铟晶体，其中所述磷化铟晶体的载流子浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，例如 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，优选 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，或者例如 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，优选
10 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

5. 根据实施方案 1~4 任一项所述的磷化铟晶体，其中所述磷化铟晶体呈磷化铟单晶棒的形式。

6. 一种制备 N-型磷化铟单晶的方法，所述方法包括将磷、磷化铟多晶、包含硫元素的掺杂剂以及包含锡元素的掺杂剂或者含有硫和锡的掺杂剂，
15 连同密封剂，一并装入设置有晶种的生长容器，例如坩埚中的步骤；

以及将所述容器放入晶体生长熔炉中并加热到磷化铟熔点以上温度的步骤。

7. 根据实施方案 6 所述的方法，还包括逐步冷却所述容器中的熔体、得到所述 N-型磷化铟单晶的步骤。

20 8. 根据实施方案 6 或 7 所述的方法，其中将所述容器放入晶体生长熔炉中并加热到磷化铟熔点以上温度的步骤包括：将所述容器放入晶体生长熔炉中，采用多温区体系进行加热，优选在单晶棒生长区建立 $0.1 \sim 10.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度，使温度升高并保持在磷化铟熔点以上。

9. 根据实施方案 6~8 任一项所述的方法，其中硫元素在所得磷化铟晶体中的含量为 0.5ppm~500ppm，锡元素在所得磷化铟晶体中的含量为
25 0.5ppm~1000ppm。

10. 根据实施方案 6~9 任一项所述的方法，其中

所述包含硫元素的掺杂剂选自硫、铟的硫化物、或其混合物；

所述包含锡元素的掺杂剂选自锡、锡的磷化物、锡与铟的合金、或以
30 上物质的混合物。

11. 根据实施方案 6~10 任一项所述的方法，其中所述方法选自垂直布里奇曼法（VB）、垂直梯度冷凝法（VGF）、蒸汽压控制直拉法（VCZ）或垂直坩埚生长法。

12. 含硫元素的掺杂剂和含锡元素的掺杂剂的组合或者含有硫和锡元素的掺杂剂在磷化铟晶体制备过程中用于在提高载流子浓度的同时降低位错密度、减少孪晶缺陷、和/或提高磷化铟晶体成品率的用途。

13. 一种磷化铟单晶片，其由根据实施方案 1~5 任一项所述的磷化铟晶体制成，或根据实施方案 6~11 任一项所述的方法获得的磷化铟单晶制成。

14. 根据实施方案 13 所述的磷化铟单晶片，其中所述单晶片用于在其上进行外延生长或被进一步制成器件，所述器件包括光电子器件，例如激光器、探测器、发光二极管等，或电子器件，例如 HBT、MESFET、PHEMT 等。

15. 一种电子器件或光电子器件，其由根据实施方案 13~14 任一项所述的磷化铟单晶片制成或含有由根据实施方案 13~14 任一项所述的磷化铟单晶片制成的部件。

16. 根据实施方案 15 所述的光电子器件，其为激光器、探测器、或发光二极管等。

17. 根据实施方案 15 所述的电子器件，其为 HBT、MESFET、或 PHEMT 等。

20 本申请获得的含有硫和锡的磷化铟晶体孪晶少、缺陷密度低、成品率高，可大大降低成本，并具有较好的电学性能，从而可以更广泛的应用于激光器和光电探测器等光电子器件、及高频电子器件等中。

25 实施例

为更好地理解本申请，下文将结合实施例和附图详细描述本申请，但应认识到这些实施例仅为对本申请进行示例说明，而非意在限制本申请。

除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，各实施例中使用的仪器均可商购获得。

生产设备

图1示出包含用于掺杂硫和锡的磷化铟单晶生长的密封容器的晶体生长设备的一个实例的横切面视图。该设备设置于高压腔室1内，可包括一个位于熔炉中的生长管3，其中加热器2由多个温区组成，每一温区由受控制系统控制的计算机单独控制。将高压腔室1内的压力调节至例如约2~4MPa。调节每一温区的温度，以提供控制熔体固化所需的温度分布和温度梯度，调整炉中温度分布和温度梯度，使结晶界面按预期向上移动贯穿熔体，例如在单晶棒生长区建立0.1~10℃/cm的温度梯度，且在晶种端建立更低的温度梯度。生长管（石英管）3中的坩埚4有一个晶种槽用于存放晶种7，晶体沿晶种7顶部生长出单晶。在一个实施方案中，坩埚4可为一个热解氮化硼结构体，具有一个圆筒状晶体生长部分、一个较小直径的晶种槽圆筒和一个锥形过渡部分。晶体生长部分在坩埚4的顶部是开放的，其直径等于所需晶体产物的直径。在一个示例性实施方案中，在坩埚4的底部的晶种槽圆筒可具有封闭的底部和稍大于晶种7的直径。圆筒状晶体生长部分和晶种槽圆筒可具有直壁，或锥形向外逐渐扩张约1~30度，以利于移出坩埚4中的晶体。

坩埚4适配于生长管3的内部并且在它们之间具有一个狭窄空隙。生长管3在其晶种槽区域的底部是封闭的，并在装入坩埚和原料之后在顶部密封。

由于生长管-坩埚组合体具有漏斗形状，需要生长管支座来适应该漏斗形状并保持生长管3稳定并直立于熔炉内部。在其他实施方案中，生长管-坩埚组合体可保持不同形状，并且生长管支座的基本结构将根据不同形状而改变。

在VGF晶体生长方法中，固定热源的结晶温度梯度经电控制方式而移动，而晶体固定。

为实施垂直梯度冷凝生长，需在炉内建立所需的温度梯度分布，而熔炉的加热区功率大小则通过计算机进行分别单独地控制，该计算机被编程为加热和降温以适合熔炉结晶温度和温度梯度需要。对于生产单晶棒，例如，熔炉的温度波动可能需要控制在 $\leq \pm 1^\circ\text{C}$ 。熔炉准备过程中，将包含掺杂剂在内的磷、磷化铟多晶原料6装载入生长管3中。

在实施例中，使用硫化铟和锡单质作为掺杂剂。将（100）取向的晶种装入坩埚晶种槽内，然后再装料。将原料（含合适量的掺杂剂）装入坩埚中，并将坩埚放在生长管 3 中。将装有坩埚的生长管接入抽真空系统抽真空，随后将生长管密封。将密封的生长管随即装入熔炉，如图 1 中所示。开启加热炉，使生长管及其内含物受热，加热温度至磷化铟的熔点 1050℃ 以上。结晶界面的温度梯度可根据单晶棒的不同位置调为 0.1~10℃/cm。调节整个温度分布至使给出 2~5mm/h 的结晶速率。

应用上述示例性生长工艺参数生长的掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒，可以用于切割晶片。

设计的生长程序能够从晶种端直至单晶生长结束（或全部的熔体凝固生长成固态单晶）都能够获得合适生长速率和在固液界面附近获得合适的温度梯度。

在这个生长程序和放入适量的掺杂剂条件下，在整个单晶棒长度范围内都保持了单晶生长。例如，可以生长出直径为 2~6 英寸的掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒。

当坩埚中所有装入的原料都凝固后，生长的单晶棒在控温条件下冷却至室温。

20

性能测试

所制备掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒的外观质量的检测采用在日光灯下目视检测。

所制备掺杂硫和锡的磷化铟单晶初始晶片的检测条件如下：目测单晶片完整且表面无裂纹为合格。

磷化铟单晶的位错密度采用 GB/T20230-2022《磷化铟单晶》中所述方法测定。

磷化铟单晶中硫和锡的含量采用下述标准规定的方法进行测定：《DB35/T 1146-2011 硅材料中杂质元素含量测定 辉光放电质谱法》。

载流子浓度采用 Hall 仪测试。

30

制备掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒

以下实施例中制备的是直径 4 英寸的掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒，然而，其他直径尺寸的掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒也可以采用本申请的方法制备。

5 按照如下步骤制备掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒。

 将 6kg 磷化铟多晶和少量 6N 高纯红磷与表 1 中所述量的含硫掺杂剂和含锡掺杂剂混合，连同 0.2 kg 氧化硼密封剂一并装入设置有晶种的坩埚中。将坩埚置于生长管内，并在在真空度小于 10^{-3} Pa 的真空下密封生长管。将生长管放入晶体生长熔炉中，采用多温区体系进行加热，以 20℃/min 的加热
10 速率加热坩埚，将温度升高至 1100℃，使坩埚中的原料熔融并保持 4h；冷却得到的坩埚中的熔体，同时控制熔体的温度梯度为 2.5℃/cm 和冷却速率为 0.4℃/h，使熔体与晶种接触时结晶生长掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒。单晶生长完成后将掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒冷却至室温。冷却至室温后，将单晶棒从坩埚中取出，得到直径为 105mm 的 InP 单晶的单晶棒。另外，采
15 用类似方法和参数、但是调整原料用量来制备对比例中的磷化铟单晶棒。

表 1 制备磷化铟单晶棒的生产参数

编号	掺杂类型	硫化铟 (g)	锡 (g)	硫含量 ¹ (ppm)	锡含量 ² (ppm)	载流子浓度 ³ (cm ⁻³)	位错密度 EPD) (cm ⁻²)	成品率
对比例 1	单掺杂 S	0.6		1~50		0.5E18~3E18	200	25%
对比例 2	单掺杂 S	0.9		10~80		2E18~5E18	75	28%
对比例 3	单掺杂 S	1.2		30~150		3.0E18~8E18	50	24%
对比例 4	双掺杂 S 和 Sn	0.6	1	0.5~50	0.05~10	1.8E18~6E18	50	28%
实施例 1	双掺杂 S 和 Sn	0.9	4	10~80	2~60	2.2E18~7E18	75	55%
实施例 2	双掺杂 S 和 Sn	1.2	6	30~150	5~80	3E18~9E18	50	60%
实施例 3	双掺杂 S 和 Sn	1.2	12	30~150	30~180	3.2E18~9E18	50	40%
实施例 4	双掺杂 S 和 Sn	1.2	20	30~150	30~280	4.0E18~9E18	50	30%
对比例 5	单掺杂 Sn		12		30~100	0.5E18~6E18	1500	25%
对比例 6	单掺杂 Sn		15		50~150	0.9E18~7E18	500	20%

¹, ², ³: 由于所制备的单晶为单晶棒形式, 沿单晶棒生长方向, 不同截面处测得的硫含量、锡含量、载流子浓度是不同的, 这里给出的是单晶棒中可出单晶部分中不同位置处硫含量、锡含量、载流子浓度各自的最小值和最大值。

从表 1 中的实验数据可知：单独掺杂硫或锡时，成品率都较低，且单独掺杂锡时位错密度较高；而同时掺杂硫和锡时，位错密度显著低于单独掺杂锡的晶体，与单独掺杂 S 的晶体位错密度持平，但是以规定的含量（硫：0.5ppm~500ppm，锡：0.5ppm~1000ppm）同时掺杂硫和锡时大幅度提高了晶体成品率。另外，对比例 4 的数据表明：在同时掺杂硫和锡、但硫和/或锡含量不在规定范围内（硫：0.5ppm~500ppm，锡：0.5ppm~1000ppm）时，改善晶体成品率的效果并不明显；实施例 1~4 的数据表明：在同时掺杂硫和锡时，当磷化铟晶体中硫的含量大于等于 10ppm 且小于等于 150ppm，同时磷化铟晶体中锡的含量大于等于 2ppm 且小于等于 180ppm 时，成品率的改善最为显著。

10

结论：硫、锡双掺杂比锡单掺杂位错密度小，比硫单掺杂或锡单掺杂成品率高；当磷化铟晶体中含有 0.5ppm~500ppm 的硫、且同时还含有 0.5ppm~1000ppm 的锡时，可以在保证所需载流子浓度范围的情况下降低位错密度、减少孪晶缺陷、提高磷化铟晶体成品率；特别是硫元素的含量在保证所需载流子浓度范围内情况下，锡元素的含量在 2~200ppm 范围内时，成品率的改善效果尤其显著。

15

制备掺杂硫和锡的磷化铟单晶片

将上述各实施例制备的掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒按照如下步骤切割为掺杂硫和锡的磷化铟单晶片。

20

切割：掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒用多线切割机切割为厚度为 800 μm 的掺杂硫和锡的磷化铟单晶初始单晶片。图 2 示出了本申请单晶片制备中使用的单晶棒固定装置的示意图；其中采用半包围石墨 9 的固定装置固定掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒 8，以在后续步骤中方便地使其与单晶片分离。在切割过程中，使用半包围石墨固定圆形掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒。切割完成后，人工取出掺杂硫和锡的磷化铟单晶初始单晶片，操作由同一人员按相同的条件完成。

25

倒角：使用倒角机对各片圆形单晶片进行边缘倒角处理，使其边缘截面成为弧形。

30

固定：将单晶片的一面置于直径 5.2 厘米圆形的、250 μm 厚的平坦陶瓷板（Ra<0.5 微米）上，轻轻施加压力确保单晶片和陶瓷板之间没有气泡。

表面处理：将载有单晶片的陶瓷板置于 35℃的刻蚀液中 12 秒，所述刻蚀液的组成为：1 摩尔% NH₃、10 摩尔%过氧化氢，余量为水。

抛光：然后将载有单晶片的陶瓷板放在抛光机的支承垫腔内（紧贴陶瓷板），固定，先将表 3 所示的粗抛光溶液用于该抛光设备，在表 2 所示粗抛
5 条件下抛光 60 分钟，用去离子水（电阻率大于 17.5 兆欧姆·厘米——按 25℃ 的值）清洗后，干燥，再将表 3 所示的精抛光溶液用于该抛光设备，在表 3 所示精抛条件下抛光 6 分钟，然后将载有单晶片的陶瓷板取出放在加热炉上，使胶熔化，将单晶片移出陶瓷板，用去离子水清洗后，干燥。

清洗：a) 在 10℃，将单晶片在含有 0.3 重量%NH₃、1.3 重量%（如无相
10 反说明，以下各溶液均按重量百分比计，基于溶液总重量）过氧化氢的水溶液中浸渍 5 分钟；b) 在 10℃，用去离子水冲洗单晶片表面 3 分钟；c) 在 20℃，将单晶片用 10 重量%过氧化氢溶液浸渍 5 分钟；d) 在 15℃，用去离子水冲洗单晶片表面 3 分钟；e) 在 20℃，将单晶片用 10 重量%氨水溶液浸渍 5 分钟；f) 在 15℃，用去离子水冲洗单晶片表面 3 分钟；g) 将单晶片放
15 入晶片旋转干燥机中用热氮气干燥。

所得磷化铟单晶片的厚度为 650 μm，所得各实施例的磷化铟单晶片的性能测试结果如下表 4 所示，其中载流子浓度采用 Hall 仪进行测试。

表 2 粗抛光溶液的组成及抛光条件

化学物质组成（重量%，基于化学物质总重量计算）	二氯代异氰尿酸钠		15.89
	焦磷酸钠		13.38
	碳酸氢钠		9.07
	苯磺酸钠		0.14
	硫溶胶		64.06
	化学物质总浓度		2.60
余量（重量%）	水		97.40
抛光条件	晶片单位面积压力，g/cm ²		63.75
	抛光液流速，l/ cm ² 晶片/h		83.75
	转速（rpm）	上盘	22.50
		下盘	11.00

20

表 3 精抛光溶液的组成及抛光条件

化学物质组成（重量%，基于 化学物质总重量计算）	二氯代异氰尿酸钠		33.95
	酸式焦磷酸钠		26.65
	碳酸钠		19.33
	碳酸氢钠		20.25
	苯磺酸钠		0.36
	化学物质总浓度		1.23
余量（重量%）	水		98.77
抛光条件	晶片单位面积压力（g/ cm ² ）		58.75
	抛光液流速 （ml/ cm ² 晶片/ min）		0.55
	转速（rpm）	上盘	37.50
		下盘	22

表 4 磷化铟单晶片的性能测试结果

编号	取样片平均载流 子浓度(cm ⁻³)	位错密度 (cm ⁻²)
实施例 1	2.5E18	75
实施例 2	4.0E18	50
实施例 3	4.0E18	50
实施例 4	5.0E18	50

5

表 4 的数据表明：由根据本申请的实施例 1~4 制备的掺杂硫和锡的磷化铟单晶棒按切割出的 InP 单晶片具有载流子密度高、位错密度低的特点，符合光电子器件和电子器件等工业应用要求。

10

虽然上述内容已参照本申请的一些具体实施方案进行了说明，但是本领域技术人员应该理解，在不偏离本申请原则和主旨的情况下可对所述实施方案进行改变，本申请的范围通过所附权利要求书进行限定。前面提到的所有参考文献，包括论文、专利文献和标准等，都以援引的方式整体并入本文。

15

权 利 要 求 书

1. 一种磷化铟晶体，其为 N-型磷化铟单晶，所述磷化铟晶体中含有 0.5ppm~500ppm 的硫，还含有 0.5ppm~1000ppm 的锡。
- 5 2. 根据权利要求 1 所述的磷化铟晶体，其中所述硫元素含量为 0.5ppm 至 500ppm，优选 0.8ppm 至 400ppm，更优选 1ppm 至 300ppm。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的磷化铟晶体，其中所述锡元素含量为 0.5ppm 至 1000ppm，优选 1ppm 至 500ppm，更优选 2ppm 至 300ppm。
4. 根据权利要求 1~3 所述的磷化铟晶体，其中所述磷化铟晶体的载流子浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，例如 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，优选 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，或者例如 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，优选 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。
5. 根据权利要求 1~4 任一项所述的磷化铟晶体，其中所述磷化铟晶体呈磷化铟单晶棒或单晶片的形式。
- 15 6. 一种制备 N-型磷化铟单晶的方法，所述方法包括将磷、磷化铟多晶、包含硫元素的掺杂剂以及包含锡元素的掺杂剂或者含有硫和锡的掺杂剂，连同密封剂，一并装入设置有晶种的生长容器，例如坩埚中的步骤；
- 以及将所述容器放入晶体生长熔炉中并加热到磷化铟熔点以上温度的步骤。
- 20 7. 根据权利要求 6 所述的方法，还包括逐步冷却所述容器中的熔体、得到所述 N-型磷化铟单晶的步骤。
8. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法，其中将所述容器放入晶体生长熔炉中并加热到磷化铟熔点以上温度的步骤包括：将所述容器放入晶体生长熔炉中，采用多温区体系进行加热，优选在单晶棒生长区建立 $0.1 \sim 10.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度，使温度升高并保持在磷化铟熔点以上。
- 25 9. 根据权利要求 6~8 任一项所述的方法，其中硫元素在所得磷化铟晶体中的含量为 0.5ppm~500ppm，锡元素在所得磷化铟晶体中的含量为 0.5ppm~1000ppm。
10. 根据权利要求 6~9 任一项所述的方法，其中
- 30 所述包含硫元素的掺杂剂选自硫、铟的硫化物、或其混合物；

所述包含锡元素的掺杂剂选自锡、锡的磷化物、锡与铟的合金、或以上物质的混合物。

11. 根据权利要求 6~10 任一项所述的方法，其中所述方法选自垂直布里奇曼法（VB）、垂直梯度冷凝法（VGF）、蒸气压控制直拉法（VCZ）或垂直
5 坩埚生长法。

12. 含硫元素的掺杂剂和含锡元素的掺杂剂的组合或者含有硫和锡元素的掺杂剂在磷化铟晶体制备过程中用于在提高载流子浓度的同时降低位错密度、减少孪晶缺陷、和/或提高磷化铟晶体成品率的用途。

13. 一种电子器件或光电子器件，其由根据权利要求 1~5 任一项所述的
10 磷化铟晶体制成或含有由根据权利要求 1~5 任一项所述的磷化铟晶体制成的部件。

14. 根据权利要求 13 所述的光电子器件，其选自激光器、探测器、或发光二极管。

15. 根据权利要求 13 所述的电子器件，其选自 HBT、MESFET、或 PHEMT。