

УДК 621.315.5

Исследование диффузии цинка в фосфид индия и гетероэпитаксиальные структуры $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$

Д.С. Андреев, П.Е. Хакуашев, И.В. Чинарева, П.В. Горлачук, А.А. Мармалюк

Целью данной работы является исследование диффузии цинка в фосфид индия и гетероэпитаксиальные структуры $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$. В работе определен коэффициент диффузии цинка в монокристаллическом и эпитаксиальном InP, в гетероструктурах InP/InGaAs/InP. Определена зависимость времени диффузии от толщины эпитаксиального слоя и подобрана формула, удобная для практических расчетов. Исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики фотодиодов.

PACS: 85.60.-q.

Ключевые слова: монокристаллический, эпитаксиальный фосфид индия, гетероэпитаксиальная структура $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$, диффузия, коэффициент диффузии..

Введение

Диффузия в гетероэпитаксиальные структуры $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$ является одной из ключевых операций для формирования $p\text{-}n$ -перехода при изготовлении фотодиодов, чувствительных в диапазоне длин волн 0,9–1,7 мкм. [1] Формирование $p\text{-}n$ -перехода определяет все основные фотоэлектрические параметры фотодиодов.

Как известно, элементы II группы периодической таблицы (Be, Mg, Zn, Cd, Hg), диффундированные в фосфид индия, образуют слои с проводимостью p -типа. Наиболее распространенными диффузантами-акцепторами являются Cd и Zn. Однако на практике элементарные диффузаны обычно не используются, т.к. процесс при этом плохо управляем, диффузия идет слишком быстро, часто наблюдается эрозия поверхности полупроводника [2].

Для создания диффузионного $p\text{-}n$ -перехода в соединениях вида $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ необходимо избыточное давление паров летучего компонента V

Андреев Дмитрий Сергеевич, ведущий инженер-технолог.

Хакуашев Павел Евгеньевич, начальник ПТЦ.
Чинарева Инна Викторовна, ведущий инженер-технолог.

ОАО «НПО «Орион».

Россия, 111123, Москва, шоссе Энтузиастов, 46/2

Тел.: (495) 672-20-31. E-mail: orion@orion-ir.ru

Мармалюк Александр Анатольевич, начальник отдела.

Горлачук Павел Владимирович, инженер.

ФГУП «НИИ «Полус» им. М.Ф.Степанаха.

Россия, 117342, Москва, ул. Введенского, 3.

E-mail: bereg@itnline.ru

Статья поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

© Андреев Д.С., Хакуашев П.Е., Чинарева И.В., Мармалюк А.А., Горлачук П.В., 2013

группы для предотвращения разложения поверхности полупроводника при нагреве.

Наиболее вероятные причины эрозии [2]: химическое взаимодействие диффузанта с полупроводником, конденсация части диффузанта на поверхности полупроводника, частичное испарение легколетучих компонентов группы V^{V} (в нашем случае элементарный фосфор). Устранить следы эрозии традиционными химико-механическими способами обработки поверхности практически невозможно вследствие малых толщин эпитаксиальных слоев гетероструктур. По этой причине диффузию обычно проводят в отпаянной кварцевой ампуле с дополнительным размещением внутри нее навески элемента пятой группы.

Для соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ диффузия в подрешетке из атомов III группы характеризуется меньшей энергией активации, чем соответствующая диффузия в подрешетке элементов V группы. Если диффундирующие атомы нейтральны или однократно ионизированы, то на их движение по вакантным узлам фосфора затрачивается большая энергия, чем на движение по вакантным узлам индия. Это происходит потому, что для образования вакансии индия необходимо удалить три электрона, а для образования вакансии фосфора требуется удалить пять электронов. Наименьшей энергией активации обладают элементы, диффундирующие по междоузельному механизму.

Вследствие испарения поверхностных атомов при температуре диффузии в поверхностном слое образуется большое число избыточных вакансий, поверхность становится нестехиометричной. В InP n -типа увеличивает

ся концентрация акцепторов, которыми являются вакансии индия. Вакансии фосфора являются донорами и сосредоточены в более узкой приповерхностной области.

Целью данной работы является исследование диффузии цинка в фосфид индия и гетероэпитаксиальные структуры $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$ для применения ее в технологии фоточувствительных элементов.

Исходные положения

Механизм диффузии цинка в InP наиболее полно описывается в [3]. Наряду с продвижением атомов цинка по междоузельному пространству (interstitial-substitutional model) вглубь полупроводника происходит передвижение атомов фосфора по вакансиям фосфора (divacancy model) с последующим его испарением с поверхности InP. В результате происходит генерация вакансий фосфора, концентрация которых становится значительно больше концентрации вакансий индия. В связи с тем, что процесс образования нейтральных комплексов, включающих в себя атомы цинка и вакансии фосфора, является более вероятным по сравнению с процессом встраивания цинка в вакансии индия, при высокой концентрации вакансий фосфора, цинк образует нейтральные комплексы, включающие в себя атомы цинка и вакансии фосфора.

Создание противодавления паров легколетучих элементов путем введения в низкотемпературную зону ампулы дополнительных навесок элемента группы V^V нецелесообразно вследствие непостоянства состава диффузанта, давления насыщенных паров и из-за легкой воспламеняемости последнего. Для формирования p - n -перехода в качестве диффузанта для InP используется Zn_3P_2 или Cd_3P_2 [4].

Описание диффузионного процесса невозможно без коэффициента диффузии, который зависит от температуры, энергии связи примесных атомов в решетке, концентрации вакансий, постоянной решетки, частоты колебаний атомов решетки и ряда других величин.

Температурная зависимость коэффициента диффузии имеет вид

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

где D_0 — постоянная, численно равная коэффициенту диффузии при бесконечно большой температуре; ΔE — энергия активации диффузии.

Литературные данные по определению D_0 , ΔE для InP приведены в таблице.

При диффузии из поверхностного источника бесконечной мощности, обеспечивающего постоянство поверхностной концентрации C_0 , распределение концентрации примеси по глубине диффузионного слоя в момент времени t описывается выражением:

$$C_{x,t} = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии.

При этом p - n -переход образуется на глубине x_j , где $C_0 = C_{\text{исх}}$, $C_{\text{исх}}$ — концентрация примеси в полупроводнике. Тогда имеем следующее выражение:

$$C_{\text{исх}} = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x_j}{2\sqrt{Dt}}, \quad (3)$$

где символом erfc обозначена функция дополнения интеграла ошибок до единицы.

Обычно $C_{\text{исх}}$ на несколько порядков меньше C_0 . Следовательно, рассчитав значение $C_{\text{исх}}/C_0$, можно определить x_j [4].

Экспериментальная часть

Диффузия цинка проводилась в кварцевой ампуле объемом 120 мл, откачанной до давления 10^{-6} Па, с использованием в качестве источника кристаллического Zn_3P_2 (150 мг). Температура диффузии 500–600 °С, время варьировалось от 20 до 60 минут. Исследовалась диффузия цинка в полированные пластины монокристаллического InP n -типа проводимости с концентрацией $(1-10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и в гетероструктуры $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/p^+\text{-InP}$, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии с концентрациями в эпитаксиальных слоях $1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $6,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, соответ-

Таблица

№ п/п	D_0 , $\text{см}^2/\text{сек}$	Δ	Метод выращивания	Источник информации
1.	$4,9 \cdot 10^{-2}$	1,52	$n\text{-InP}(100)$, монокристаллический $N = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$	[5]
2.	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,34	$n\text{-InP}(100)$, монокристаллический легированный S, $N = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	[5]
3.	$2,91,4 \cdot 10^{-3}$	1,2	$n\text{-InP}/n^+\text{-InP}$, эпитаксиальный, LPE, $N < 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$	[6]
4.	$8,2 \cdot 10^{-2}$	1,44	$n\text{-InP}(100)$, монокристаллический, LEC, $N = 7 \cdot 10^{18} - 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$	[7]

ственно. Толщина верхнего слоя p-InP составляла 1,0–2,5 мкм.

Исследование планарности и однородности диффузии по глубине проводилось методом окрашивания сколов в растворе KOH : K₃Fe(CN)₆ : H₂O = 6 : 4 : 40.

Получение профилей распределения концентрации носителей по глубине осуществлялось на установке ECV Profiler по C–V-характеристикам барьера электролит–полупроводник. В качестве электролита в электрохимической ячейке использовалась 0,1 М соляная кислота. Измерения производились при токе травления менее 300 мА для обеспечения планарности фронта травления. Ток в измерительном контуре при этом не превышал 0,1 мА. Площадь пятна травления во всех случаях составила 10 мм², что обеспечивалось калибровкой размера отверстия измерительной ячейки. Глубина диффузии определялась по изменению типа проводимости образца при электрохимическом профилировании.

Определение типа проводимости материала на установке ECV Profiler осуществляется путем определения наклона вольт-фарадной характеристики электрохимического диода. Наклон $dC/dV > 0$ соответствует проводимости p-типа, а при $dC/dV < 0$ – n-типа. Также при изменении остаточного потенциала происходит определение типа проводимости путем получения разности потенциалов между полупроводниковым электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения при освещении и без освещения. Погрешность измерения концентрации составила 20 %.

При исследовании на оптическом микроскопе при увеличении 200X эрозия поверхно-

сти не наблюдалась, поверхность после диффузии оставалась зеркальной.

Обсуждение результатов

После исследования изображения окрашенного скола, полученного на сканирующем электронном микроскопе (SEM) выявили, что фронт диффузии плоскопараллельный, глубина диффузии равномерная по всей пластине.

Электрохимические C–V-профили InP показаны на рис. 1. Вид профиля распределения концентрации по глубине хорошо соответствует описанному в статье [3] в соответствии с двойным механизмом диффузии как по междоузельному пространству, так и по вакансиям фосфора.

Поверхностную концентрацию C_0 электрически активных атомов цинка можно определить, экстраполируя кривые до значения $x = 0$. Эти значения соответствуют растворимости цинка в InP при указанных температурах.

Глубина диффузии определялась по экстраполяции кривых до значения $C = C_{\text{исх}} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

На основании экспериментальных результатов была рассчитана зависимость от температуры коэффициента диффузии, определяемая соотношением квадрата глубины p–n-перехода ко времени диффузии t .

Экспериментальная кривая аппроксимируется выражением:

$$\frac{x_j^2}{t} = 8,6722 \cdot \exp\left(-\frac{20143}{T}\right) \quad (4)$$

На основании графика зависимости

$$\ln(x_j^2/t) = f(1/T)$$

на рис. 2 и с учетом выражений (1) и (4) определены значения D_0 и ΔE для диффу-

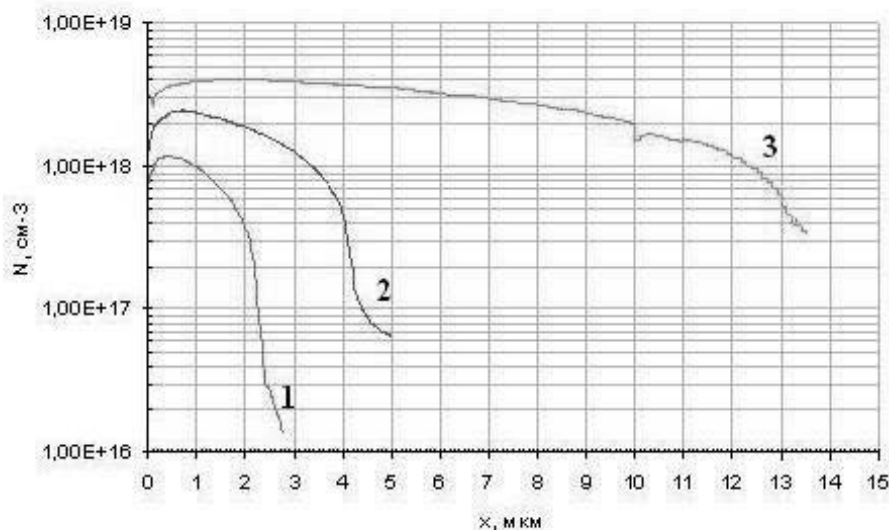


Рис. 1. Профили распределения концентрации носителей в монокристаллическом InP при разных температурах диффузии. Кривая 1 соответствует 500 °C, 2 – 550 °C, 3 – 600 °C.

зии Zn в монокристаллический InP, а именно, $D_0 = 8,67 \text{ см}^2/\text{с}$ и $\Delta E = 1,73 \text{ эВ}$.

Тогда для температуры $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии $D_{\text{InP}} = 4,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для монокристаллического InP.

При температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в эпитаксиальную структуру $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/n^+\text{-InP}$ была проведена диффузия Zn в течение 40 и 60 минут. Результаты показаны на рис. 3. Как видно из графика, глубина диффузии в эпитаксиальном слое InP составляла 1,44 мкм и 2,05 мкм для времени диффузии 40 мин и 60 мин, соответственно.

При температуре диффузии $500 \text{ }^\circ\text{C}$ поверхностная концентрация C_0 превышает 10^{18} см^{-3} , а фоновая концентрация носителей в InP $C_{\text{нес.}} = 1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

По результатам $C\text{-}V$ -измерений $p\text{-}n$ -перехода получен профиль распределения концентрации носителей в глубине структуры вплоть до подложки $n^+\text{-InP}$. Результаты приведены на рис. 4.

Ширина ОПЗ (w), ограниченная толщиной слоя InGaAs, составила 2,26 мкм для диффузии 30 мин. и толщины эпитаксиального слоя InGaAs $h_{\text{InGaAs}} = 3,79 \text{ мкм}$. Глубина диффузии составила:

$$\begin{aligned} x_{j(30)} &= h_{\text{InP}} + h_{\text{InGaAs}} - w = \\ &= (1,0 + 3,79 - 2,26) \text{ мкм} = 2,53 \text{ мкм} \end{aligned} \quad (6)$$

Для диффузии в течение 20 мин. ширина ОПЗ $w - 2,66 \text{ мкм}$, с той же толщиной эпитаксиального слоя InGaAs ($h_{\text{InGaAs}} - 3,79 \text{ мкм}$, глубина диффузии:

$$\begin{aligned} x_{j(20)} &= h_{\text{InP}} + h_{\text{InGaAs}} - w = \\ &= (1,0 + 3,79 - 2,66) \text{ мкм} = 2,13 \text{ мкм}. \end{aligned} \quad (7)$$

Зависимость глубины диффузии от времени в форме \sqrt{t} (рис. 5) аппроксимируется прямой линией как для эпитаксиального InP, так и для гетероструктуры. Коэффициенты диффузии, рассчитанные из этой зависимости:

$$D_{\text{InP}} = 3,07 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$$

для эпитаксиального материала

$$D_{\text{InP/InGaAs}} = 3,65 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$$

для гетероструктуры.

В работе [8] сообщается о коэффициенте диффузии $2,13 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ в эпитаксиальную структуру при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Расхождение значений может быть связано с особенностью материала эпитаксиальной структуры и составом источника диффузии.

Сравнив коэффициенты диффузии для монокристаллического и эпитаксиального InP, можно утверждать, что диффузия в эпитаксиальный слой идет несколько медленнее. Это, возможно, связано с наличием дефектов эпитаксии. Коэффициент диффузии в гетероструктуре имеет промежуточное значение, связанное с различными коэффициентами диффузии в InP и InGaAs и накоплением цинка на гетерогранице. Аналогичное явление наблюдалось при исследовании диффузии Zn из Zn_3As_2 через гетерограницу InP/InGaAs [8]. Кроме этого, судя по литературным данным [9, 10], диффузия в InGaAs идет медленнее, чем в InP из-за меньшей ширины запрещенной зоны.

Диффузия цинка использовалась для изготовления $p\text{-}i\text{-}n$ -фотодиодов (ФД) на основе гетероэпитаксиальных структур $n\text{-InP} / n\text{-In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$, выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии, с концентрациями в эпитаксиальных слоях $n\text{-InP}$ и $n\text{-In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$, со-

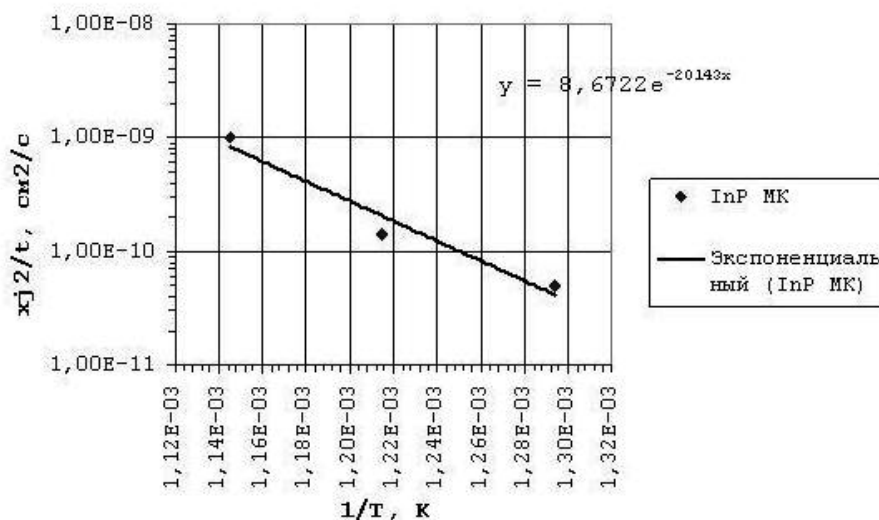


Рис. 2. Зависимость скорости диффузии (x_j^2/t) от температуры для монокристаллического InP.

ответственно, $1,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, причем все структуры выращены на подложке n^+ -InP. Толщина эпитаксиального слоя InP – 1,0 мкм.

Изготавливались ФД площадью $A = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ по планарной технологии с использованием в качестве маскирующего покрытия пленки Si_3N_4 . Диффузия проводилась через эпитаксиальный слой InP в слой InGaAs при температуре 500 °С. Время диффузии цинка составляло 20–30 минут.

Токи на фотодиоде снимались при напряжениях от 0,5 до 10 В, при этом ток составляет не более 1 нА при напряжении 10 В, а при напряжении 5 В уровень темнового тока не превышает 120 пА.

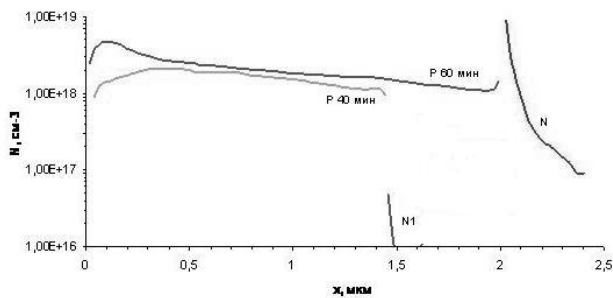


Рис. 3. Профили распределения концентрации носителей в эпитаксиальном InP при температуре диффузии 500 °С.

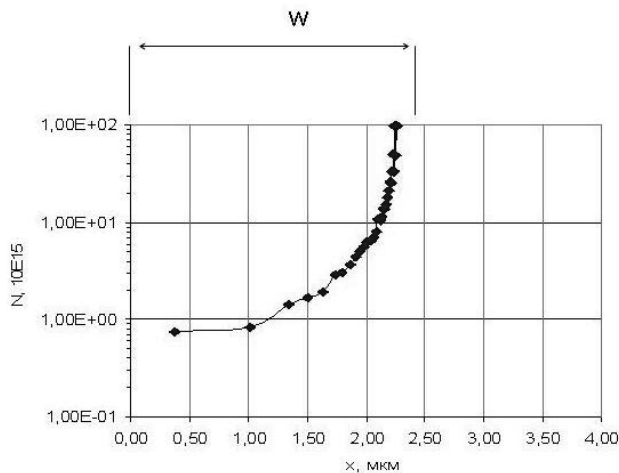


Рис. 4. Расчетное распределение концентрации носителей в поглощающей области по глубине.

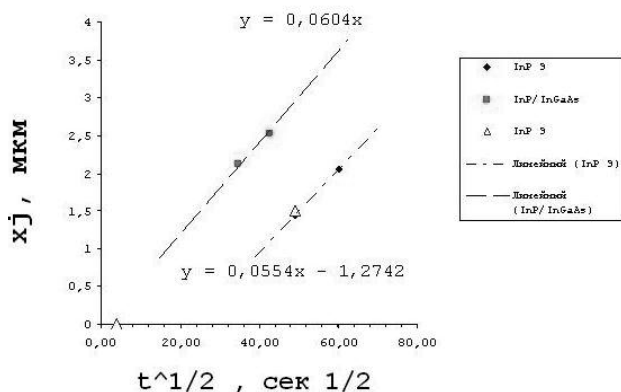


Рис. 5. Глубина диффузии при температуре 500 °С.

Определение вольт-емкостной характеристики показало, что емкость фотодиода при напряжении 5 В составляет 1,6 пФ, а ампер-ваттная чувствительность – 0,9 А/Вт.

Заключение

Особенностью диффузионных процессов является зависимость коэффициента диффузии от дефектов во внутренней структуре материала и от дефектов, образующиеся во время диффузии. В работе определен коэффициент диффузии цинка, как в монокристаллическом ($4,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$), так и эпитаксиальном InP ($3,07 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$), а также эффективный коэффициент диффузии для гетероперехода InP/InGaAs ($3,65 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$). Подобраны эмпирические формулы для практических расчетов времени диффузии в зависимости от толщины эпитаксиального слоя. Показано, что данный технологический процесс может быть использован в технологии изготовления pin-фотодиодов на основе гетероэпитаксиальных структур n -InP / n - $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/n^+$ -InP с низким уровнем темновых токов и высокой ампер-ваттной чувствительностью. Глубиной перехода легко управлять, изменяя время диффузии в диапазоне 20–60 минут при температуре диффузии 500 °С.

Литература

1. MacDougal M., Hood A. et. al. // Part of the SPIE Infrared Technology and Applications XXXVII. 2011. V. 8012. No. 21.
2. Болтакс Б.И., Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. // –Л.: Наука. 1972.
3. G.J. van Gurp et. al.// J. Appl.Phys. 1988. V. 64. No. 7.
4. Курносоев А.И., Юдин В.В.Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных схем. – М.: Высшая школа. 1979.
5. Marek H.S., Serreze H.B.// J. Appl.Phys. 1987. V. 51. No. 24.
6. Ohishi T. et. al.// Jap. J.of Appl.Phys. 1990. V. 28. No. 2. P. 213
7. Ando H. et. al.// IEEE Trans. on Electron Devices. 1982. V. ED-29. No. 9.
8. Fmbree P. et. al.// Appl. Phys. 1990. V. 56. No. 10.
9. Matsumoto Y.// Jap. J. of Appl. Phys. 1983. V. 22. No. 11. P. 1699
10. Aytac S., Schlachetzki S.// J. of Crystal Growth. 1983. V. 64. P. 169

Research of Zn diffusion into indium phosphide
and epitaxial $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$ heterostructures

D.S. Andreev¹, P.E. Khakuashev¹, I.V. Chinareva¹, P.V. Gorlachuk¹, and A.A. Marmaluk¹

¹ Orion R&P Association
46/2 Enthusiasts highway, Moscow, 111123, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

² Polyus Research Institute
³ Vvedensky str., Moscow, 117342, Russia
E-mail: bereg@itnline.ru

The purpose of this research is to look into Zn into InP and epitaxial heterostructures $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$. Zn in monocrystal and epitaxial InP, in $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$ heterostructures has been defined. The dependency between the diffusion time and the epitaxial layer thickness has been calculated and a convenient for practical use formula was obtained. I-V and C-V characteristics were researched.

PACS: 85.60.-q

Keywords: monocrystal and epitaxial indium phosphide, epitaxial heterostructures, zinc diffusion, diffusion coefficient.

Bibliography – 10 references

Received May 15, 2013