

©1994 г.

БЫСТРАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ ЦИНКА В ГЕТЕРОСТРУКТУРУ GaAs/Al_xGa_{1-x}As/GaAs

*В.Н.Абросимова, Л.Ф.Аветисян, А.Ф.Вяткин, Ю.В.Дубровский,
А.Н.Пустовит*

Институт проблем технологии микроэлектроники
и особо чистых материалов Российской академии наук.
142432, Черноголовка, Россия
(Получена 24 февраля 1994 г. Принята к печати 23 мая 1994 г.)

Исследован процесс быстрой термической диффузии Zn в GaAs *n*- и *p*-типа и в гетероструктуру GaAs/Al_xGa_{1-x}As/GaAs из тонкопленочных оксидных источников (ZnO)_x(SiO₂)_{1-x}, сформированных методом центрифугирования из пленкообразующих растворов. Диффузия осуществлялась в среде N₂, в диапазоне температур 700–800 °С в течение 6–12 с. Глубина проникновения Zn в гетероструктуры составляла около 500 нм. Механизм диффузии Zn в структуру с гетеробарьером аналогичен механизму диффузии Zn в GaAs. Взаимная диффузия Al и Ga в гетеробарьере в рассмотренном диапазоне температур усилена диффузией Zn в режиме быстрой термической диффузии.

В технологии изготовления оптоэлектронных приборов и интегральных схем на основе GaAs одним из основных этапов является процесс легирования подложки или отдельных ее областей цинком. Наиболее часто для этой цели используют процесс диффузии Zn в запаянной ампуле [1] и ионную имплантацию с последующей термической активацией [2]. В первом случае процесс диффузии осуществляется в течение длительного времени, поэтому контролируемое получение мелких сильно легированных диффузионных слоев (< 1 мкм) затруднено. Во втором случае в структуру подложки вносятся радиационные дефекты, отжиг которых, а также активация внедренной примеси осуществляется при достаточно высоких температурах (как правило выше 900 °С), при этом происходит значительное испарение летучей компоненты — As и, как следствие, деградация поверхности подложки. В последнее время для активации ионно-внедренной в полупроводник примеси, а также для осуществления импульсной (быстрой термической) диффузии примесей все чаще используется процесс быстрого термического отжига (RTA — rapid thermal annealing), основанный на

использовании излучения вольфрамовых галогенных ламп в качестве источника тепла [3]. По сравнению с процессом стандартной термической обработки в реакторе диффузионной печи этот процесс отличается быстротой скоростей подъема и спада температуры и кратковременностью (порядка 1–30 с) процесса термического воздействия. Быстрая термическая диффузия (RTD — rapid thermal diffusion) Zn в GaAs, твердые растворы на его основе и сверхрешетки были использованы для легирования при контактных областях и изготовления полупроводниковых лазеров [4]. Представляет интерес исследование процесса RTD цинка в структуры на основе GaAs при наличии гетеробарьера с целью выяснения возможности использования этого процесса для изготовления различных приборных структур.

Нами проводилось исследование процесса RTD цинка из тонкопленочных источников типа $(\text{ZnO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, где $x = 0.3$, сформированных из пленкообразующих растворов на поверхности пластин методом центрифугирования [5] при скорости вращения 3500 об/мин. В качестве исходных использовались гетероструктуры n^+ -GaAs (10^{18} см^{-3} , 20 нм)/ $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}$ (50 нм)/ n -GaAs (1 мкм), выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках полуизолирующего GaAs. Перед осуществлением процесса RTD пленки — источники диффузанта подсушивались в течение 10 мин. при температуре 300°C в среде N_2 , после чего их толщина составляла 0.1–0.15 мкм. Процесс диффузии осуществлялся в камере быстрого термического отжига, детальное описание которой приведено в работе [6]. Пластина GaAs помещалась на подложку Si, расположенную на кварцевых иглах-опорах. Контроль за температурой и обратная связь с источником питания осуществлялись при помощи термопары, находящейся в тесном контакте с подложкой Si. Типичный температурно-временной цикл, в ходе которого осуществлялась диффузия Zn, представлен на рис. 1. Процесс RTD осуществлялся в среде N_2 , при температурах $700\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 6–12 с (условие равновесия, соответствующее полочке на рис. 1). Длительность нарастания импульса составляла 1 с. Дополнительное защитное покрытие SiO_2 поверх источника диффузанта не использовалось. После осуществления процесса диффузии методами оптической микроскопии проводился анализ поверхности образцов. Растрескивания или шелушения пленок-источников диффузанта — не наблюдалось. Удаление источника диффузанта осуществлялось путем химического травления в буферном растворе HF (12 вес%). Профили распределения Zn по глубине образцов измерялись методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке типа Cameca IMS4F. В качестве первичных использовались ионы Cs^+ с энергией 3 кэВ. Калибровка по концентрации Zn осуществлялась по эталонным образцам с известным уровнем легирования в диапазоне $10^{17}\text{--}10^{21} \text{ см}^{-3}$. Измерение глубины кратеров травления производилось при помощи профилометра.

На рис. 2 представлены профили распределения концентрации Zn, полученные методом ВИМС на образцах n^+ -GaAs ($n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), p^+ -GaAs ($p = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и исследуемых гетероструктурах после проведения RTD Zn в течение 12 с при температуре 750°C . Наличие на поверхности образцов некоторого количества соединений Zn типа Zn_3As_2 затрудняет определение количественного анализа профилей в

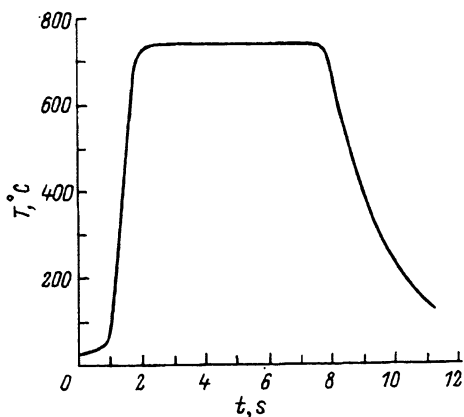


Рис. 1. Температурно-временной цикл процесса быстрой термической диффузии.

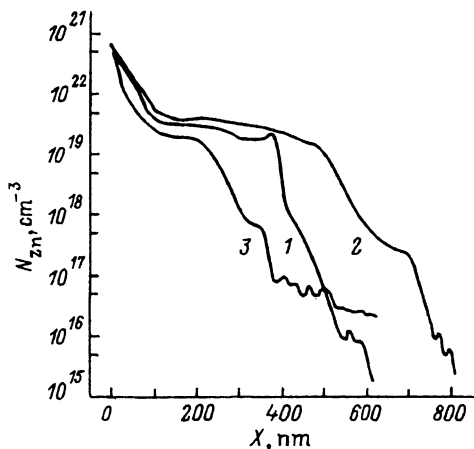


Рис. 2. Распределение концентрации Zn, введенного методом быстрой термической диффузии, по глубине образца: 1 — в гетероструктуре, 2 — в *p*-GaAs, 3 — в *n*-GaAs в течение 12 с. при температуре 750 °С.

приповерхностной области. Кроме того, внутренние ограничения метода ВИМС приводят к наличию некоторой неопределенности в количественных значениях концентрации Zn в пределах 10 нм в глубину от поверхности образца. По нашим оценкам поверхностная концентрация Zn составляет 10^{20} см^{-3} . Как видно из рис. 2, формы профиля распределения Zn во всех трех случаях в общем схожи и носят сложный характер. Влияния гетеробарьера на характер диффузии не прослеживается. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными по длительной температуре диффузии Zn в реакторе диффузионной печи [7], а также по импульсной диффузии Zn в GaAs. Известны два механизма, объясняющих диффузию Zn в GaAs и связанные с ней явления (например, разупорядочение сверхрешеток). Как вакансионная [8], так и эстафетная [9] (kick-out) модели способны удовлетворительно объяснить форму профилей распределения Zn, получающихся при длительном термическом отжиге GaAs в присутствии паров Zn, а также качественно оценить различия в кривых на рис. 2. В первом случае считается, что повышенная концентрация дырок (кривая 2) замедляет переход межузельного быстро диффундирующего Zn_i^+ в почти неподвижной Zn_s^- в узлах подрешетки Ga и поэтому диффузионная длина Zn в *p*-GaAs больше, чем в собственном GaAs (кривая 1). Аналогично в случае полупроводника *n*-типа наблюдается уменьшение диффузионной длины (рис. 2, кривая 3).

В рамках эстафетной модели [9] различия между кривыми на рис. 2 объясняются влиянием положения уровня Ферми на термодинамически равновесную концентрацию межузельного Ga_i^{2+} , определяющего в рамках этой теории, самодиффузию Ga и диффузию Zn. Вакансионная модель хорошо описывает форму кривых, приведенных на рис. 2, если предположить, что вблизи поверхности вакансии диффундируют зна-

экспериментально медленнее, чем Zn_i^+ . Эстафетная модель хорошо описывает экспериментальные кривые в случае, если вблизи поверхности поток Ga_i^{2+} много меньше потока Zn_i^+ , а также велико влияние протяженных дефектов на диффузию. В нашем случае оба эти предположения приемлемы. Однако следует отметить, что теоретические результаты [8,9] лишь качественно могут быть привлечены для объяснения RTD Zn в GaAs из слоя SiO_2 . Причин этому несколько: 1) наличие на поверхности слоя SiO_2 приводит к появлению потока вакансий в глубь образца; этот поток влияет на условия диффузии Zn, однако он не учитывается в теоретических работах [8,9]; 2) обычно в диффузионных моделях предполагается частичное термодинамическое равновесие рассматриваемой системы, в условиях RTD это не справедливо; 3) не существует количественных теорий, описывающих перемешивание сверхрешеток на основе GaAs в присутствии Zn; 4) в существующих моделях не различается диффузия в собственный и несобственный GaAs. На рис. 3 представлены профили распределения Zn в образцах с гетероструктурами, процесс RTD в которые осуществлялся в течение 12 с при температурах 700, 750 и 800 °C. Из зависимостей, приведенных на рисунке, видно, что все профили имеют излом в виде колена, расположенного между главным фронтом диффузии и глубоким «хвостом». Аналогичные результаты были получены в работах [7,10] для случаев диффузии Zn в образцы n -GaAs_{0.6}P_{0.4} и GaAs для условий диффузии, отличных от наших. Следует, однако, отметить, что наличие «колена» в профиле распределения Zn в структуре с гетеробарьером проявляется при более низких температурах (порядка 700 °C), чем в образцах n -GaAs [7].

При изготовлении приборов на основе структур с гетеробарьерами большое значение имеет форма профиля распределения Al, определя-

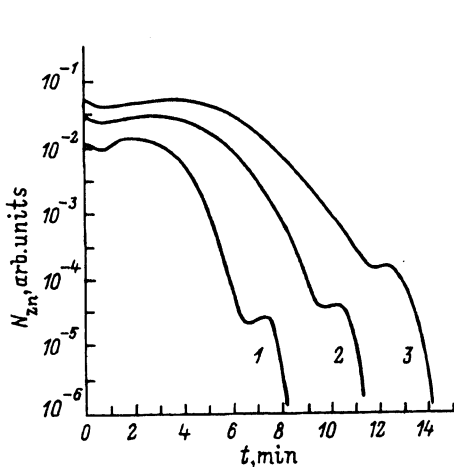


Рис. 3. Распределение концентрации Zn по глубине в гетероструктурах после RTD в течение 12 с. при температурах, 1 — 700 °C, 2 — 750, 3 — 800. По оси абсцисс отложено время распыления образца ионами Cs, пропорциональное глубине кратера.

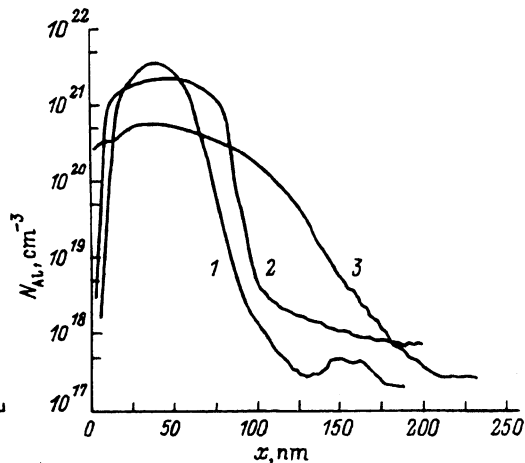


Рис. 4. Распределение концентрации Al по глубине образца: 1 — в исходной гетероструктуре, 2 — после RTA при 750 °C в течение 12 с. под слоем SiO_2 , 3 — после RTD Zn при 750 °C в течение 12 с. под слоем SiO_2 -ZnO:

ющая форму, а следовательно, и электрофизические свойства квантовых ям. В связи с этим представляет интерес исследование влияния RTA, а также RTD Zn на профили распределения Al в гетероструктурах. На рис. 4 представлены профили распределения Al, полученные в результате RTA и RTD Zn в течение 12 с. При проведении RTA для предотвращения испарения As поверхность образца покрывалась защитным слоем SiO_2 толщиной 0.1 мкм, сформированным из растворных композиций. Из представленных на рис. 4 зависимостей видно, что RTA приводит к заметному размытию профилю распределения Al, а в результате RTD Zn происходит очень резкое изменение формы гетеробарьера. При этом концентрация Al в нем уменьшается на порядок. Установлено также, что деградация профиля распределения Al возрастает с увеличением температуры диффузии Zn. Как видно из рис. 4, RTD Zn усиливает взаимную диффузию Al и Ga. Качественное объяснение этому явлению дано в работе [9], исходя из предположения, что основную роль в интердиффузии Al-Ga, как и в диффузии Zn, играют межузельные ионы Ga_i^{2+} . При определенных условиях поток Zn с поверхности в глубь образца приводит к сильному перенасыщению материала ионами Ga_i^{2+} , что усиливает перемешивание. Любопытно отметить, что вакансионная теория диффузии Zr предсказывает обратный эффект. Таким образом, можно сделать вывод, что RTD Zn и перемешивание сверхрешеток, скорее всего, происходят по эстафетному механизму. Для подтверждения этого факта необходима экспериментальная проверка основных выводов работы [9].

В работах [4,11-16] проведен детальный анализ процессов взаимного перемешивания сверхрешеток AlAs/GaAs, а также изменения формы двойных квантовых ям GaAs/(AlGa)As под воздействием диффузии различных примесей Zn [4], S [11], Ge [12], ионной имплантации Ga [13], Si [14] с последующей термообработкой, а также термического отжига при наличии на поверхности структуры защитно-маскирующего покрытия типа SiO_2 [15] или Si_3N_4 [16]. Было установлено, что имплантация с последующим отжигом, а также термическая диффузия рассмотренных примесей приводят к усилению процесса взаимной диффузии Al-Ga по сравнению со случаем отжига под слоем SiO_2 . В работах [16-18] проанализированы возможные механизмы процессов взаимной диффузии Al-Ga. Установлено, что при наличии на поверхности образцов слоя SiO_2 под воздействием термической обработки происходит процесс диффузии Ga в слой SiO_2 , что приводит к усиленной генерации вакансий Ga на границе раздела пленка-подложка и диффузии к ним атомов Al. При этом происходит снижение энергии активации взаимной диффузии Al-Ga и размытие профиля распределения Al. В работе [18] отмечается, что процесс термической диффузии Zn (из ZnAs_2) при температуре 575 °C в течение 4 ч) приводит к значительному усилению процесса взаимной диффузии Al и Ga, что также согласуется с результатами наших экспериментов.

Выводы

1. RTD — диффузия Zn в структуре с гетеробарьерами носит концентрационно-зависимый характер, причем эта зависимость проявляется при более низкой температуре ($\sim 700^\circ\text{C}$), чем в случае диффузии Zn в GaAs.

2. Эффект взаимной диффузии Al-Ga в гетероструктурах, индуцированный генерацией вакансий Ga, связанной с диффузией Ga в SiO₂ под воздействием термической обработки, в рассматриваемом диапазоне температур (700–800 °C) существенно усиливается в результате диффузии Zn.

3. Обсуждена возможность применения эстафетной модели для количественного описания наших экспериментов по RTD Zn из слоя SiO₂ в гетероструктуру GaAs/Al_xGa_{1-x}GaAs. Прямое применение модели [9] невозможно и требуется ее переработка с учетом условий эксперимента.

Список литературы

- [1] V. Quintana, J.J. Clemenccon, A.K. Chin. *J. Appl. Phys.*, **63**, 2454 (1988).
- [2] P. Gavrilovic, D.G. Deep, K. Meehan et. al. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 130 (1985).
- [3] K. Nishiyama, M. Afai, N. Watanabe. *Japan. J. Appl. Phys.*, **20**, 124 (1981).
- [4] N. Holonyak, W.D. Laidig, M.D. Camras, J.J. Coleman, P.D. Dapkus. *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 102 (1981).
- [5] А.И. Борисенко, В.Н. Коковина, Е.П. Трошина, Л.Ф. Чепик. *ДАН СССР*, **262**, 1409 (1982).
- [6] C.Lu Yicheng, T.S. Kalkur, C.A. Paz de Araujo. *J. Electron. Mater.*, **19**, 29 (1990).
- [7] G. Rajeswaran, D.J. Lawrence, S.-Tong Lee, K.B. Kahen. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **144**, 551 (1990).
- [8] K.B. Kahen. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2117 (1989).
- [9] S. Yu, T.Y. Tan, U. Gosele. *J. Appl. Phys.*, **69**, 3547 (1991).
- [10] A. Usami, Y. Tokuda, H. Shiraki et. al. *J. Appl. Phys.*, **66**, 3590 (1989).
- [11] E.V.K. Rao, H. Thibierge, F. Brillouet et. al. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 867 (1985).
- [12] R.W. Kaliski, P. Gavrilovic, K. Meehan et. al. *J. Appl. Phys.*, **58**, 101 (1985).
- [13] J. Gibert, P.M. Petroiff, D.J. werder et. al. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 223 (1986).
- [14] S. tong Lee, G. Braunstein, P. Fellingner, G. Rajeswaran. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **144**, 489 (1989).
- [15] B. Elman, E.S. Koteles, P. Melman, C.A. Armiento. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **144**, 445 (1989).
- [16] L.G. Guido, N. Holonyak, K.C. Hsieh et. al. *J. Appl. Phys.*, **61**, 1372 (1987).
- [17] J.D. Ralston, S.O. Brien, G.W. Wicks, L.F. Eastman. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1511 (1988).
- [18] W.D. Laidig, N Holonyak, M.D. Camras et. al. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 776 (1981).

Редактор В.В. Чалдышев