

06;15

## Метод диффузии цинка в InP через узкий зазор с использованием планарного источника на основе $Zn_3P_2$

© М.О. Петрушков, М.А. Путьто, И.Б. Чистохин, Б.Р. Семягин,  
Е.А. Емельянов, М.Ю. Есин, Т.А. Гаврилова, А.В. Васев,  
В.В. Преображенский

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
Новосибирск, Россия  
E-mail: maikdi@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 8 декабря 2017 г.

Представлен оригинальный метод диффузии цинка через узкий зазор в InP, позволяющий воспроизводимо формировать  $p-n$ -переходы с заданной глубиной легирования без нарушения морфологии поверхности легируемых слоев. На образцах, легированных этим методом, получены профили распределения носителей заряда в слоях InP. С помощью растровой электронной микроскопии на сколах образцов определена глубина диффузии цинка.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.14.46340.17146

В планарной технологии изготовления инфракрасных детекторов на основе гетероструктур  $n\text{-InP}/n\text{-InGaAs}/n^+\text{-InP}$  одной из ключевых операций для формирования  $p-n$ -переходов является легирование цинком [1–3]. Однако в процессе легирования происходит испарение атомов фосфора из объема InP, что приводит к возникновению большой концентрации вакансий. В результате атомы цинка не только встраиваются в узлы подрешетки индия, являясь электрически активной примесью, но и связываются с вакансиями фосфора, образуя нейтральные комплексы. При этом вероятность образования нейтральных комплексов выше, чем вероятность встраивания цинка в вакансии индия. В результате концентрация электрически активного цинка оказывается мала по сравнению с общей концентрацией диффундирующего цинка. Кроме того, испарение атомов фосфора приводит к эрозии поверхности полупроводника [4].

Чтобы уменьшить процесс испарения фосфора из объема InP, необходимо во время диффузионного процесса создать повышенное давление паров фосфора над поверхностью InP. Для этого используют либо элементарный цинк с дополнительной навеской источника фосфора, либо его соединение —  $Zn_3P_2$  [5,6].

В течение длительного времени исследователи стремятся найти наиболее эффективный способ легирования цинком. Однако анализ литературы [3–8] показал, что процесс диффузии цинка в InP неоднозначен, поскольку в большой мере зависит от диффузионных условий, легатуры, диффузионной техники и типа реактора. В настоящей работе предлагается новый метод диффузии цинка для формирования  $p^+$ -областей в структурах InP с использованием планарного источника на основе  $Zn_3P_2$ . В предложенном методе образец укладывается на предметный столик планарной стороной вверх и накрывается пластиной кремния со слоем  $Zn_3P_2$ . При этом максимальная ширина зазора между поверхностью образца и поверхностью слоя  $Zn_3P_2$  не превышает нескольких микрометров и определяется высотой неровностей поверхностей и их отклонением от плоскостности. Предметный столик с образцом и планарным источником Zn помещается в установку отжига и нагревается до заданной температуры. При нагреве происходит диссоциация приповерхностной области слоя  $Zn_3P_2$ , и в узком зазоре между образцом и планарным источником устанавливаются парциальные давления паров  $P_2$ ,  $P_4$  и Zn. Стабильность функций распределения состава и давления газовой среды в узком зазоре обеспечивается условно бесконечным равномерно распределенным твердотельным источником  $Zn_3P_2$ .

В эксперименте в качестве источника использовалась тонкая ( $\sim 100$  nm) пленка  $Zn_3P_2$ , выращенная на кремнии из молекулярных потоков цинка и фосфора. Образцами для легирования служили как подложки и эпитаксиальные структуры InP с относительно гладкой поверхностью, так и гетероструктуры  $n$ -InP/ $n$ -InGaAs/ $n^+$ -InP со сплошным защитным слоем  $SiO_2$ , в котором методом литографии были вскрыты окна.

Предметный столик, образец и планарный источник  $Zn_3P_2/Si$  помещались в установку быстрого термического отжига (RTA) с проточной атмосферой аргона и прогревались до температуры  $300^\circ C$ , после чего осуществлялся быстрый нагрев до заданной температуры диффузии. Максимальная температура при диффузии варьировалась в диапазоне

525–570°. Для измерения температуры образцов использовалась термопара хромель–алюмель, закрепленная в центре предметного столика так, чтобы обеспечивался прямой контакт с образцом.

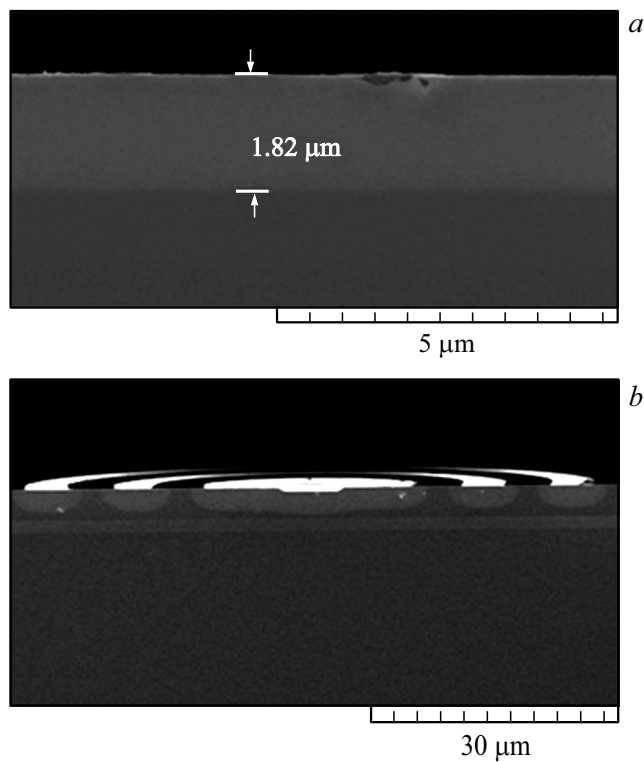
Используемая в работе установка RTA не предназначена для проведения длительных отжигов. Поэтому время выдержки при температуре диффузии задавалось количеством циклов нагрева (от 1 до 36). В процессе одного цикла происходили нагрев от 300 до 525°C в течение 20 s, выдержка при 525°C в течение 25 s и естественное охлаждение до 300°C в течение 75 s.

В процессе легирования наиболее интенсивному испарению вещества подвергаются края пленки  $Zn_3P_2$ , так как они наиболее близко расположены к месту сопряжения зазора с окружающей средой. Однако процесс уменьшения размеров пленки  $Zn_3P_2$  протекает медленно. Расчеты, проведенные в приближении закона Фика для идеального газа, показывают, что в процессе отжига при 550°C в случае величины диаметров планарного источника и объекта легирования 50 mm и высоты зазора 1  $\mu m$  за 1 h уменьшение латеральных размеров пленки  $Zn_3P_2$  составит 0.51 mm, а за 8 h — 1.43 mm. При высоте зазора 8  $\mu m$  уменьшение латеральных размеров пленки  $Zn_3P_2$  составит 1.43 и 4.04 mm за 1 и 8 h отжига соответственно. Поэтому данный метод диффузии может использоваться в установках, которые обеспечивают длительную выдержку при заданной температуре.

Определение глубины диффузии осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU8220 на поперечных сколах образцов. Гладкая поверхность скола позволяет получить изображение, в котором контраст определяется электрической активностью примеси Zn в режиме вторичной электронной эмиссии. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) также позволил установить глубину диффузии в окнах (рис. 1, b).

Определение профилей распределения цинка по глубине (рис. 2) для подложек InP осуществлялось путем послойного химического травления и нахождения концентрации носителей заряда методом Ван дер Пау. Для травления образцов использовался раствор  $HCl:CH_3COOH:H_2O_2$  (1:8:1). Шаг травления составлял  $\sim 100$  nm. Глубина травления определялась путем измерения высоты ступеньки на оптическом микроскопе МИИ-4.

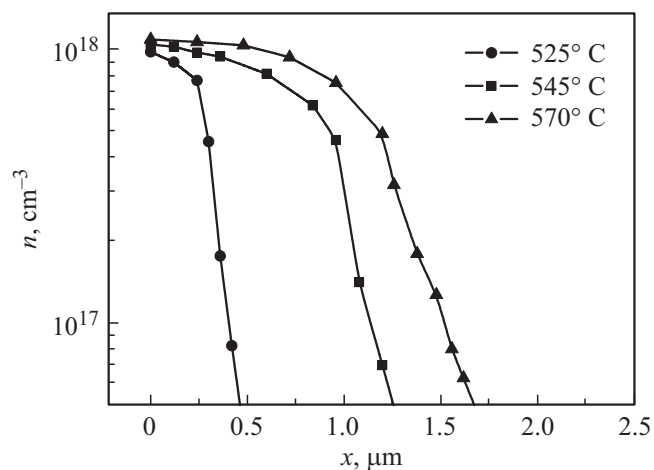
На рис. 1 представлены примеры РЭМ-изображений поперечных срезов эпитаксиальной структуры InP при диффузии по всей площади



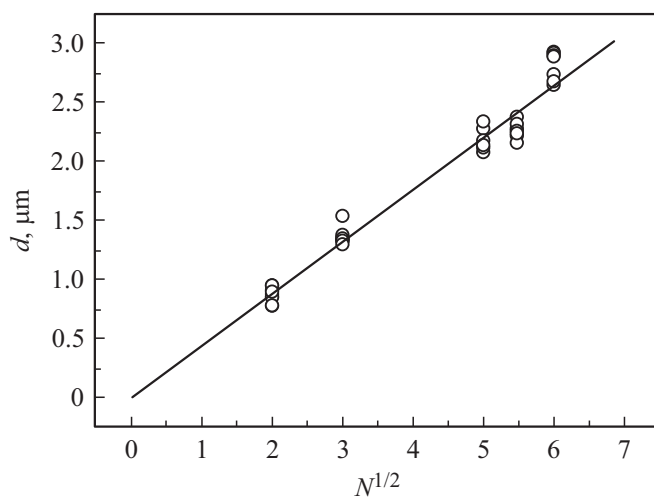
**Рис. 1.** Примеры РЭМ-изображений поперечного среза образцов при диффузии цинка: *a* — по всей площади поверхности InP (стрелками указана глубина диффузии), *b* — через окна в маске из SiO<sub>2</sub>.

поверхности (*a*) и локально через окна (*b*). Фронт диффузии близок к плоскопараллельному. Отклонения от среднего значения глубины диффузии достигают 5–10% в зависимости от места измерения на сколе и условий проведения диффузии.

На рис. 2 представлены профили распределения носителей заряда в подложках InP в зависимости от температуры диффузии. Глубина диффузии  $d$ , определенная путем экстраполяции кривых  $n(x)$  до значения  $n = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , хорошо совпадает с результатами, полученными с по-



**Рис. 2.** Профили распределения носителей заряда в подложках InP при различной температуре диффузии.



**Рис. 3.** Зависимость глубины диффузии цинка  $d$  в подложку InP от количества циклов нагрева  $N$ . Точками представлены экспериментальные данные для глубины диффузии, полученные методом РЭМ на сколах образцов. Экспериментальные данные аппроксимированы прямой линией вида  $d = 0.4\sqrt{N}$ .

Данные по глубине диффузии  $d$  и среднеквадратичной шероховатости поверхности  $S_q(10 \times 10 \mu\text{m})$  пластин InP до и после проведения диффузии в зависимости от температуры диффузии  $T$  и количества циклов нагрева  $N$

$T, \text{C}$	$N$	$d, \mu\text{m}$	$S_q, \text{nm}$
—	—	—	0.25
525	1	0.5	0.335
545	1	1.2	0.228
570	1	1.7	0.284
525	9	1.4	0.265
525	25	2.2	0.375
525	36	2.8	0.389

мощью метода РЭМ. Ввиду своей простоты метод РЭМ использовался в качестве основного метода контроля глубины диффузии.

Зависимость глубины диффузии цинка  $d$  в подложки InP от количества циклов нагрева  $N$  при температуре  $525^\circ\text{C}$  приведена на рис. 3. Разброс экспериментальных значений составляет  $\pm 15\%$  и связан с колебаниями реальной температуры образца и планарного источника Zn от эксперимента к эксперименту.

Результаты измерений методом РЭМ показали, что глубина диффузии через окна в эпитаксиальные гетероструктуры  $n\text{-InP}/n\text{-InGaAs}/n^+\text{-InP}$  оказалась на 15–20% меньше, чем глубина диффузии в подложку InP при тех же условиях. Это, вероятно, связано с дефектами эпитаксии и большей толщиной зазора за счет слоя  $\text{SiO}_2$ , нанесенного на гетероструктуры. Также с помощью атомно-сканирующего микроскопа проведены измерения морфологии поверхности образцов до и после диффузии.

Из таблицы видно, что морфология поверхности существенно не изменяется после диффузии как при увеличении температуры, так и при увеличении количества циклов нагрева. Это связано с тем, что в узком зазоре между легируемой структурой InP и источником Zn создается избыточное давление молекул  $\text{P}_2$  и  $\text{P}_4$ , которое подавляет процесс диссоциации InP и препятствует развитию рельефа на поверхности.

Таким образом, метод диффузии через узкий зазор обеспечивает хорошую воспроизводимость параметров диффузии, не ухудшает мор-

фологию поверхности и имеет высокую производительность. Этот метод позволяет проводить процесс в открытой системе без специальных мер по поддержанию давления паров летучего компонента V группы в отличие от диффузии в ампуле или в потоке газа-носителя.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 16-12-00023.

Авторы выражают благодарность ЦКП „Наноструктуры“ за проведение измерений методом РЭМ.

## Список литературы

- [1] *MacDougal M., Hood A., Geske J., Wang J., Patel F., Follman D., Manzo J., Getty J.* // Proc. SPIE. 2011. V. 8012. N 21. P. 801221.
- [2] *Acerbi F., Tosi A., Zappa F.* // Sens. Actuators A: Phys. 2013. V. 201. P. 207–213.
- [3] *Pellegrini S., Warburton R., Tan L., Ng J., Krysa A., Groom K., David J., Cova S., Robertson M., Buller G.* // IEEE J. Quantum Electron. 2006. V. 42. N 4. P. 397–403.
- [4] *Болтакс Б.И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
- [5] *Yang S., Yoo J.* // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 131. P. 66–69.
- [6] *Yun I., Hyun K.* // Microelectron. J. 2000. V. 31. N 8. P. 635–639.
- [7] *Беляков С.В., Бусыгина Л.А., Гореленок А.Т., Каманин А.В., Кукатов В.В., Меркулов А.В., Мокина И.А., Шмидт Н.М., Юрре Т.А.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 35. С. 35–38.
- [8] *Панютин Е.А.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 13. С. 33–40.