

Диффузия цинка в незащищенную поверхность InP

© В.Ф. Андриевский, Е.В. Гуцинская, С.А. Малышев

Институт электроники Национальной академии наук Белоруссии,
220090 Минск, Белоруссия

(Получена 11 марта 2003 г. Принята к печати 18 апреля 2003 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований InP:Zn, полученного методом диффузии цинка в открытой системе в незащищенную поверхность InP. Изучено влияние отжигов в атмосферах азота и водорода, проведенных перед диффузией Zn на параметры фосфида индия. Установлено, что при термическом отжиге в атмосфере азота в фосфиде индия создается насыщенный азотом приповерхностный слой, который препятствует испарению фосфора, уменьшает генерацию рекомбинационных центров в фосфиде индия и увеличивает концентрацию электрически активной примеси цинка в p -области фосфида индия.

1. Введение

В технологии изготовления приборов опто- и микроэлектроники на основе InP основным методом создания p^+ -областей является диффузия цинка. Низкая концентрация электрически активной примеси цинка и высокая концентрация дефектов, возникающих при проведении данного процесса, приводят к низкому выходу годных к работе приборов, ухудшению их параметров и надежности. Высокая концентрация дефектов обусловлена интенсивным процессом испарения фосфора из объема полупроводника [1,2].

Возникновение высокой концентрации вакансий фосфора в результате испарения атомов фосфора определяет низкую концентрацию электрически активных ионов цинка. При проведении процесса диффузии атомы цинка, продвигаясь по межузельному пространству, встраиваются не только в узлы подрешетки индия, являясь электрически активной примесью [3–5], но и связываются с вакансиями фосфора, образуя нейтральные комплексы, включающие в себя атомы цинка и вакансии фосфора (V_P-Zn-V_P , или $Zn-V_P$) [6]. Поскольку процесс образования нейтральных комплексов является более вероятным по сравнению с процессом встраивания цинка в вакансии индия [7], концентрация электрически активного цинка мала по сравнению с общей концентрацией диффундирующего цинка.

Для уменьшения испарения фосфора из объема фосфида индия во время проведения процесса диффузии обычно создают повышенное давление паров фосфора над поверхностью пластины InP. Наиболее просто эта проблема решается при импульсной диффузии [8]. Однако данный способ обладает низкой производительностью и воспроизводимостью, что приводит к низкому выходу годных приборов и, соответственно, к их высокой стоимости. В течение длительного времени исследователи стремятся найти более эффективный способ проведения процесса диффузии цинка (диффузия из твердого источника, диффузия через защитное диэлектрическое покрытие, диффузия из полимерных цинкосодержащих пленок).

Наиболее привлекательным с точки зрения простоты, технологичности и производительности является диффу-

зия цинка в незащищенную поверхность фосфида индия. Цель данной работы заключалась в исследовании особенностей создания p^+ -областей именно этим методом.

2. Эксперимент

Процесс диффузии Zn в незащищенную поверхность InP проводился в проточной системе в кварцевом реакторе, помещенном в диффузионную печь. Внутри реактора помещались тигель с цинком и пластины монокристаллического InP с концентрацией электронов $2.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Торцы реактора герметично закрывались металлическими крышками, в которые были встроены подвижные штоки из молибдена. Система продувалась водородом, после чего пластины и тигель с цинком помещались при помощи штоков в центр трубы, где поддерживалась необходимая температура. Диффузия цинка проводилась при температуре 470°C в течение 60 мин.

Профиль распределения цинка в объеме фосфида индия измерялся методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) на установке IMS-4F Cameca. Концентрация атомов цинка калибровалась по образцам ионно-имплантированного InP. Определение химических элементов на поверхности фосфида индия проводилось на электронном спектрометре. Для определения профилей концентрации основных носителей заряда, диффузионной длины и эффективного времени жизни неосновных носителей заряда использовалось фотоэлектрохимическое $C-V$ -профилирование [9–11].

3. Результаты и их обсуждение

Рассмотрим влияние термического отжига в атмосферах азота и водорода на электрофизические свойства монокристаллического фосфида индия. Исследование эффективного времени жизни неосновных носителей заряда τ_{eff} в приповерхностной области образцов InP, повернутых термическому отжигу (ТО) без специальной защиты поверхности полупроводника, показали, что атмосфера, в которой проводится отжиг, существенным образом влияет на распределение τ_{eff} (рис. 1). Так,

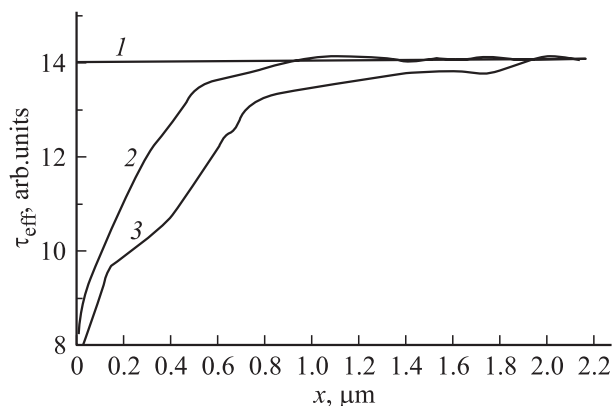


Рис. 1. Профили распределения эффективного времени жизни неосновных носителей заряда в InP ($n = 3.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$): 1 — до термического отжига, 2 — после термического отжига в атмосфере азота, 3 — после термического отжига в атмосфере водорода.

при проведении термических отжигов при 470°C в течение 60 мин в атмосферах водорода и азота происходит уменьшение эффективного времени жизни неосновных носителей заряда вблизи поверхности InP. Толщина слоя, в котором происходит это уменьшение, при термическом отжиге в атмосфере азота значительно меньше, чем в случае термического отжига в атмосфере водорода. Уменьшение τ_{eff} в приповерхностном слое обуславливается генерацией центров рекомбинации в процессе термического отжига, которые образуются в результате испарения атомов фосфора из объема [12–14]. Исследование исходного образца показывает, что эффективное время жизни неосновных носителей заряда в приповерхностной области образца не отличается от своего значения в объеме полупроводника. Характер распределения τ_{eff} в термически отожженных образцах указывает на уменьшение вероятности образования центров рекомбинации по глубине образца при ТО в атмосфере азота по сравнению с ТО в атмосфере водорода.

Анализ поверхности фосфида индия на электронном спектрометре ЭС-2401 показал, что приповерхностный слой термически отожженных образцов в атмосферах водорода и азота представляет собой собственный окисел фосфида индия, состоящий из кислородных соединений In_2O_3 , P_2O_5 и InPO_4 . Появление собственного окисла, вероятно, обусловлено окислением поверхности фосфида индия до термического отжига и термическим окислом InP, созданным за счет наличия примесей (кислорода и воды) в текущем газе проточной системы. ВИМС-анализ состояния поверхности образцов InP показал, что в приповерхностном слое образца, подвергнутого термическому отжигу в атмосфере азота, присутствует азот (рис. 2), т.е. создается насыщенный азотом приповерхностный слой. В исходном образце, не подвергнутом термическому отжигу, азот в приповерхностном слое обнаружен не был.

Рассмотрим влияние насыщенного азотом приповерхностного слоя на процесс диффузии Zn в открытой системе в незащищенную поверхность InP. Профили электрически активной примеси в InP и профиль атомов цинка, полученный ВИМС-методом, для образцов без термического отжига и с термическими отжигами в атмосфере азота представлены на рис. 3. Термические отжиги в атмосфере азота проводились при температуре 300°C и отличались длительностью. Как видно из рис. 3, длительность ТО существенно влияет на распределение электрически активной примеси. ВИМС-профили распределения атомов цинка для всех исследуемых образцов, полученных диффузией без отжига и с предварительным термическим отжигом в атмосфере азота, одинаковы (кривая 5). Измерение ВИМС-методом концентрации азота в исследуемых образцах показывает, что после диффузии цинка азот в приповерхностном слое сохраняется, т.е. диффузия цинка не приводит к исчезновению насыщенного азотом приповерхностного слоя.

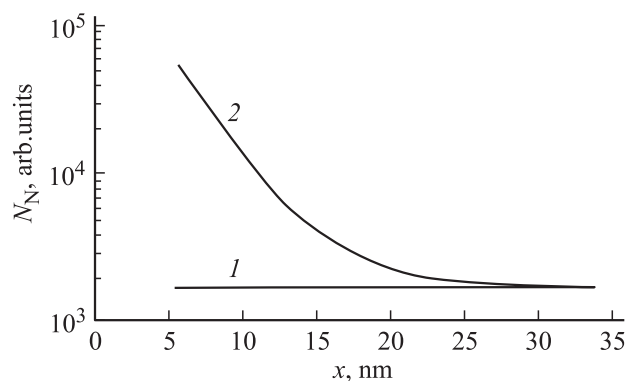


Рис. 2. ВИМС-профили распределения атомов азота в InP: 1 — до термического отжига, 2 — после термического отжига в атмосфере азота.

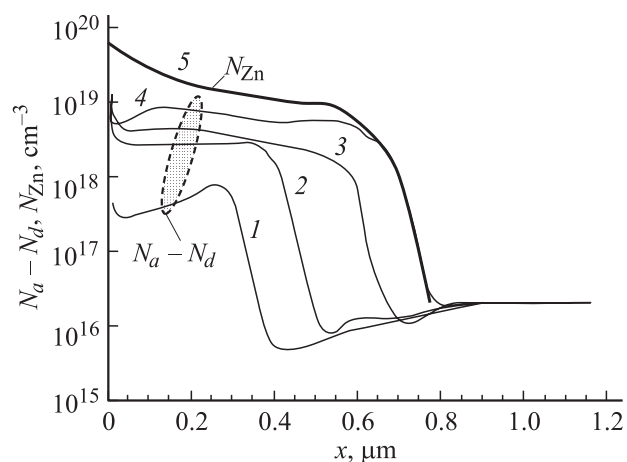


Рис. 3. Профили распределения концентрации $N_a - N_d$ после диффузионного процесса. 1 — без термического отжига, 2–4 — после термического отжига в атмосфере азота при 300°C в течение t , мин: 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30. 5 — ВИМС-профиль атомов цинка $N_{\text{Zn}}(x)$.

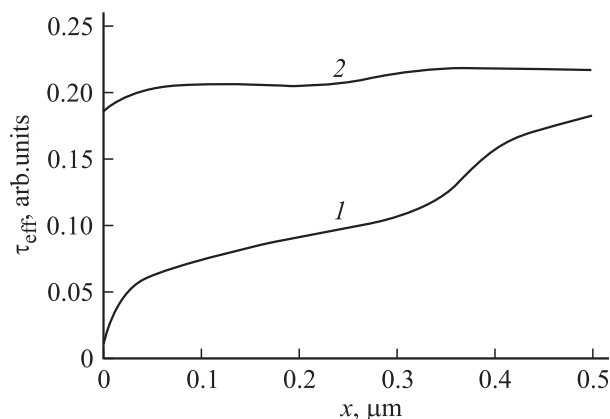


Рис. 4. Профили распределения эффективного времени жизни неосновных носителей заряда в n -области p - n -перехода после диффузионного процесса: 1 — без термического отжига, 2 — с термическим отжигом в атмосфере азота при 300°C в течение 30 мин.

Для образца без ТО концентрация электрически активной примеси (рис. 3, кривая 1) значительно ниже полной концентрации атомов цинка (кривая 5). Глубина p - n -перехода при этом составляла $0.35\ \mu\text{м}$, в то время как глубина проникновения атомов цинка — $0.7\ \mu\text{м}$. В слое от 0.35 до $0.7\ \mu\text{м}$ цинк находится в электрически неактивном состоянии. Вероятно, он связывается с вакансиями фосфора, образуя нейтральные комплексы $V_P\text{-Zn-}V_P$, $\text{Zn-}V_P$. Из рисунка также следует, что ТО в атмосфере азота влияет на распределение концентрации активной примеси (кривые 2–4). При увеличении длительности ТО происходит увеличение как концентрации дырок, так и глубины p - n -перехода. При длительности термического отжига более 30 мин глубина p - n -перехода совпадает с глубиной диффузии атомов Zn. Увеличение степени активации цинка при ТО в азоте указывает на уменьшение концентрации нейтральных комплексов $V_P\text{-Zn-}V_P$, $\text{Zn-}V_P$ и, соответственно, на уменьшение концентрации вакансий фосфора V_P . Распределение эффективного времени жизни неосновных носителей заряда свидетельствует о значительной интенсивности процессов рекомбинации носителей в n -области p - n -перехода для образца без ТО (рис. 4). Использование термического отжига в атмосфере азота уменьшает вероятность образования этих рекомбинационных центров.

Таким образом, термический отжиг в азоте перед процессом диффузии цинка в незащищенную поверхность InP создает насыщенный азотом приповерхностный слой, который приводит к уменьшению генерации вакансий фосфора и увеличению степени активации цинка при его диффузии.

На основании проведенных исследований можно предположить, что при проведении диффузии Zn в незащищенную поверхность InP происходят следующие процессы.

Наряду с продвижением атомов цинка по межузельному пространству в глубь полупроводника происходит передвижение атомов фосфора по вакансиям фосфора с последующим его испарением с поверхности InP. В результате происходит генерация вакансий фосфора, концентрация которых становится значительно больше концентрации вакансий индия (рис. 5, *a*). 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. При этом концентрация электрически активного цинка в p^+ -области InP не превышает 5% от общей концентрации цинка.

При проведении предварительного термического отжига в атмосфере азота происходит образование насыщенного азотом приповерхностного слоя, который препятствует испарению фосфора из объема фосфида индия, что приводит к уменьшению концентрации вакансий фосфора в приповерхностной области полупроводника (рис. 5, *b*). При концентрации вакансий фосфора ниже определенного критического значения процесс встраивания атомов цинка в подрешетку индия и создание, таким образом, электрически активной примеси становится преобладающим. Для исследуемых образцов при использовании термического отжига длительностью 30 мин концентрация электрически активного цинка в p^+ -области InP на глубине $0.5\ \mu\text{м}$ составила 50% от общей концентрации цинка. Значение критической кон-

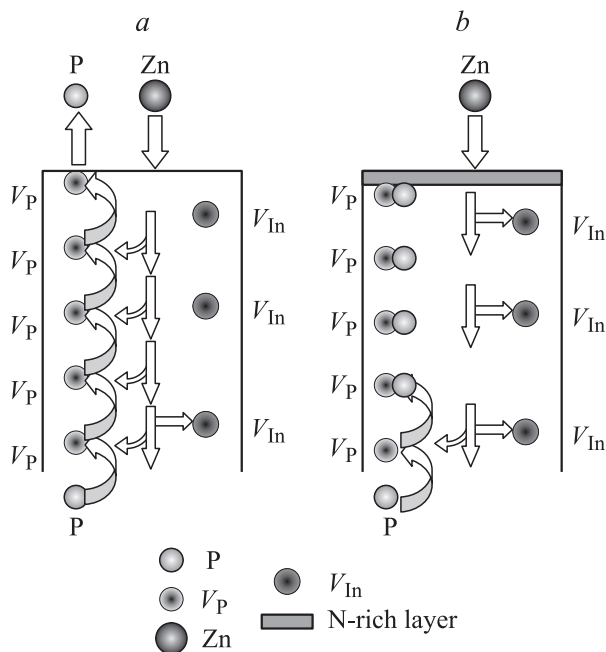


Рис. 5. Схемы диффузии Zn в незащищенную поверхность InP без термического отжига (*a*) и с термическим отжигом в атмосфере азота (*b*).

центрации вакансий фосфора определяет границу электрически активной примеси, т.е. глубину $p-n$ -перехода. В n -области $p-n$ -перехода для образцов без ТО и с ТО при длительности менее 30 мин (рис. 3, кривые 1–3) процесс образования нейтральных комплексов имеет большую вероятность в связи с тем, что концентрация вакансий фосфора превышает свое критическое значение. Часть атомов цинка, встроенных в подрешетку индия, создают примесь акцепторного типа и компенсируют остаточную донорную концентрацию, что приводит к образованию в n -области $p-n$ -перехода участка с концентрацией электронов ниже своего значения в объеме полупроводника.

4. Заключение

Термический отжиг InP в атмосфере азота создает насыщенный азотом приповерхностный слой, который препятствует испарению фосфора, уменьшает вероятность генерации рекомбинационных центров в фосфиде индия и увеличивает концентрацию электрически активной примеси цинка при его диффузии в открытой системе в незащищенную поверхность InP.

Авторы выражают благодарность А.И. Иванову за проведение измерений методом вторичной ионной масс-спектрографии и Е.А. Тявловской за проведение измерений методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии.

Список литературы

- [1] M. Wada, K. Sakakibara, M. Higuchi, Y. Sekiguchi. *J. Cryst. Growth*, **114**, 321 (1991).
- [2] Yu Kin Man, L.Y. Chan, R. Leon, E.E. Haller, J.M. Jaklevic, C. Hanson. *J. Appl. Phys.*, **74**, 86 (1993).
- [3] P.N. Favennec, L. Henty, M. Gauneau, H. Lharidon, G. Pelous. *Electron. Lett.*, **16** (22) 882 (1980).
- [4] S. Aytac, A. Schachetzki. *Sol. St. Electron.*, **24**, 57 (1981).
- [5] H. Ando, N. Susa, H. Kanbe. *Jap. J. Appl. Phys.*, **20** (3), L197 (1981).
- [6] K. Kasmierski, A.M. Huber, G. Morillot, B de Gremoux. *Jap. J. Appl. Phys.*, **23** (5), 628 (1984).
- [7] G. van Gurp, T. van Dongen, G.M. Fontijn, J.M. Jacobs, D.A. Tjaden. *J. Appl. Phys.*, **62** (2), 553 (1989).
- [8] *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975) с. 685. [Пер. с англ.: *Atomic diffusion in semiconductors*, ed. by D. Shaw (London–N.Y., Plenum Press, 1973)].
- [9] A.T. Gorelenok, V.F. Andrievskii, A.V. Kamanin, S.I. Kohanovskii, N.M. Shmidt. *Proc. 2001 European Microwave Week: GaAs2001 Conf.* (London, UK, 2001) p. 13.
- [10] В.Ф. Андриевский, А.Т. Гореленок, Н.А. Загорельская, А.В. Каманин, Н.М. Шмидт. *Письма ЖТФ*, **27** (23), 68 (2001).
- [11] A.T. Gorelenok, V.F. Andrievskii, A.V. Kamanin, S.I. Kohanovskii, N.M. Shmidt. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Section B*, **186** (1–4), 240 (2001).

- [12] T. Kamijoh, H. Takang, M. Sakuta. *J. Appl. Phys.*, **55** (10), 3756 (1984).
- [13] V.F. Andrievskii, E.V. Gushchinskaya, Yu.S. Emelyanenko, S.A. Malyshev. *Heterostructure Epitaxy and Devices-HEAD'97*, ed. by P. Kordos, J. Novak (Kluwer Academic Publishers, 1998) p. 149.
- [14] V.F. Andrievskii, E.V. Gushchinskaya, S.A. Malyshev. *Proc 10th IEEE Int. Symp. on Electron Devices for Microwave and Optoelectronic: Applications-EDMO'2002* (Manchester, UK, 2001) p. 5.

Редактор Т.А. Полянская

Zn diffusion on InP unprotected surface

V.F. Andrievskii, E.V. Guschinskaya, S.A. Malyshev

Institute of Electronics, National Academy
of Sciences of Belarus,
220090 Minsk, Belarus

Abstract The outcomes of experimental study of InP:Zn layers obtained by Zn diffusion in InP unprotected surface in the open system are presented. The influence of the thermal annealing in nitrogen and hydrogen atmospheres prior to Zn diffusion on the InP parameters was studied. It is shown that under annealing of InP in nitrogen atmosphere the nitrogen saturated near surface layer which precludes phosphorus vaporization, reduces generation of recombination centers in InP and results in increase of degree of the Zn electrical activity.