

07.2

Анализ процесса диффузии Zn из газовой фазы в материалах InGaAs/InP

© П.Е. Копытов¹, И.А. Старков¹, И.И. Новиков¹, С.А. Блохин², Д.С. Папылев¹, Р.В. Левин², В.В. Андрушкин¹, Я.Н. Ковач², Е.В. Никитина³, К.О. Воропаев⁴, Л.Я. Карачинский¹

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ АО „ОКБ-Планета“, Великий Новгород, Россия

E-mail: kopytovpe@itmo.ru

Поступило в Редакцию 14 июля 2024 г.

В окончательной редакции 22 июля 2024 г.

Принято к публикации 29 июля 2024 г.

Разработан физический подход для моделирования процесса диффузии Zn в гетероструктуры InGaAs/InP из металлоорганического источника диэтилцинк в реакторе установки газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Результаты численных расчетов на основе предложенной модели показали соответствие экспериментальным данным по распределению электрически активных примесей в гетероструктурах InGaAs/InP, полученным методом вольт-фарадного профилирования. Установлены эффективные коэффициенты диффузии Zn в материалах InGaAs/InP и их зависимости от температуры и давления в реакторе. Определены нелинейные координатные зависимости коэффициента сегрегации, уникальные для каждого технологического процесса. Сравнение результатов численного моделирования с данными, полученными методом сканирующей электронной микроскопии двумерного профиля диффузии, продемонстрировало изотропность диффузионных процессов для гетероструктур InGaAs/InP.

Ключевые слова: диффузия, диэтилцинк, примесь, сегрегация, фосфид индия.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.22.59136.20059

Для реализации компактных детекторов одиночных фотонов телекоммуникационного спектрального диапазона перспективным подходом является использование лавинных фотодиодов на основе гетероструктур InGaAs/InP с отдельными областями поглощения фотонов в слое InGaAs и умножения фотогенерированных носителей заряда в слое InP [1]. Основным аспектом разработки лавинных фотодиодов с такой конструкцией является создание двойного профиля легирования с использованием примеси *p*-типа в слое InP. Для этого используется локальная диффузия Zn в InP через диэлектрическую маску [2] одним из нескольких возможных технологических методов: диффузия в запаянной ампуле [3], диффузия Zn из нанесенного покрытия [4], диффузия Zn через узкий зазор с использованием планарного источника [5], диффузия из газовой фазы в открытой трубе [2]. Последний метод отличается от перечисленных одновременной воспроизводимостью процесса и высокой однородностью диффузии по площади пластины.

Основным подходом для реализации диффузии Zn из газовой фазы является использование реакторов установок газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) [6]. Источником Zn служат два материала: диэтилцинк (DEZn) и диметилцинк (DMZn). Использование источника DMZn требует выделения отдельной

технологической установки ввиду долгого сохранения высокого фонового уровня диффузианта в реакторе, а использование источника DEZn затруднено вследствие низкого предельного уровня легирования InP примесью *p*-типа [5,6], не позволяющей сформировать качественный омический контакт к такому слою. Последнюю проблему удастся решить за счет использования структуры InGaAs/InP с поверхностным слоем InGaAs, предел растворимости Zn в котором на несколько порядков выше по сравнению с пределом для InP [7].

Разработка физической модели для аппроксимации экспериментально полученных распределений примеси Zn необходима для адекватного моделирования процесса локальной диффузии через диэлектрическую маску. Ввиду сложности и многофакторности протекающих диффузионных процессов получение аналитического решения данной задачи является крайне затруднительным.

В настоящей работе в рамках предложенной физической модели диффузии Zn приведены результаты численного моделирования экспериментальных профилей распределения электрически активных примесей в гетероструктурах InGaAs/InP, подвергшихся диффузии Zn из газовой фазы при различных давлениях и температуре в реакторе и времени диффузионного процесса.

В неоднородных или гетероструктурных материалах одновременно с диффузией происходит сегрегация примесных атомов или точечных дефектов [8]. По

этой причине концентрационные распределения цинка $N(x, t)$ анализировались в рамках модели диффузионно-сегрегационного перераспределения примеси в слоистой системе заданной геометрии (в нашем случае в системе материалов InGaAs/InP). Общее уравнение диффузии-сегрегации, полученное на основе термодинамических принципов, описывает поведение диффузии и сегрегации на том же фундаментальном уровне, что и закон Фика [9,10]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \left(\frac{\partial N}{\partial x} - \frac{N}{m} \frac{\partial m}{\partial x} \right) \right]. \quad (1)$$

Уравнение (1) имеет удобный вид, так как кроме коэффициента диффузии D в нем используется только безразмерный коэффициент сегрегации m , зависящий от технологических параметров. Более того, для упрощения процедуры расчета коэффициента $m(x)$ возможно нормирование на значение коэффициента сегрегации на поверхности гетероструктуры $m(0)$, что не приводит к изменению записи уравнения (1). Используемые параметры D и m обычно представляют собой экспериментально измеряемые термодинамические величины, но в настоящей работе они находились из наилучшего воспроизведения экспериментальных кривых концентрации примеси при помощи численного моделирования. Численное решение уравнения (1) было реализовано в среде Comsol Multiphysics в модуле дифференциальной математики. На границах расчетной области ставились граничные условия постоянства (условие Дирихле, $N(0, t) = N_0$) и условие непрерывности (условие Неймана) концентрации примеси.

Анализ численного решения (1) показал, что простая модель объемной диффузии для слоистой системы не может описывать поведение рассматриваемой гетероструктуры с достаточной точностью. Из-за наличия различных механизмов диффузии Zn (междоузельного, вакансионного) в структуры InP и InGaAs/InP необходимо учитывать зависимость коэффициента диффузии от локальной концентрации примеси [11–16]:

$$D(x, t) = D_0 \left(\frac{N(x, t)}{N_0} \right)^n, \quad (2)$$

где D_0 — эффективный коэффициент диффузии, n — эмпирический параметр, находящийся в пределах от 1 до 2. Данный подход является некоторым упрощением, но широко распространен в литературе и позволяет описывать имеющиеся экспериментальные данные. В итоговой реализации расчетной модели параметр n был взят равным 1.

Моделируемые гетероструктуры и экспериментальные результаты распределения электрически активных примесей получены и подробно описаны в работе [17]. Исходные гетероструктуры (тип A) выращены на подложке InP и состоят из слоя нелегированного InP толщиной $3.5 \mu\text{m}$, слоя нелегированного InGaAs толщиной 50 nm . Исследованные гетероструктуры типа B

получены последовательным селективным химическим травлением слоя InGaAs до нелегированного InP.

Диффузия Zn из газовой фазы проводилась в реакторе установки MOCVD с использованием металлоорганического источника DEZn. Процесс диффузии Zn осуществлялся при температурах $475\text{--}500^\circ\text{C}$ и давлении в реакторе $50\text{--}200 \text{ mbar}$ в течение $60\text{--}180 \text{ min}$.

Количественная оценка одномерного распределения электрически активных примесей p -типа в гетероструктурах типов A и B после диффузии Zn осуществлялась методом электрохимического вольт-фарадного профилирования (electrochemical capacitance-voltage profiling, ECV).

Результаты сравнения экспериментальных и полученных в ходе моделирования данных представлены на рис. 1, 2. Было проведено сравнение полученных в ходе моделирования и экспериментальных одномерных профилей распределения электрически активных примесей для гетероструктур типов A и B (рис. 1, a и b соответственно). Установлено точное воспроизведение профилей легирования для всех технологических режимов процесса диффузии Zn как количественно (на это указывают идентичные предельные уровни легирования слоев), так и качественно (с учетом общего характера координатной зависимости распределения и максимальной глубины залегания примесей). Имеющиеся экспериментальные кривые можно воспроизвести в рамках стандартного уравнения диффузии Фика (без учета сегрегации). В этом случае аналитические зависимости являются монотонно убывающими функциями и совпадают с результатами измерений не во всех областях рассматриваемых структур. Основное расхождение проявляется на поверхности и границе раздела материалов. Подобная неточность воспроизведения эксперимента в рамках упрощенной модели приводит к ошибке в определении коэффициентов диффузии, что особенно явно проявляется при повышении давления. Коэффициент сегрегации оказывается существенно координатно-зависимым (рис. 2, a). Сегрегация цинка в слое InGaAs вблизи гетерограницы InGaAs–InP обусловлена разницей в пределах растворимости Zn в InGaAs и InP. Влияние на $m(x)$ также оказывают давление, температура и тип материала.

Установлена зависимость эффективных коэффициентов диффузии D_0 для каждого материала от температуры и давления в реакторе (рис. 2, b). При нахождении коэффициентов параметр N_0 определялся из экспериментальных кривых при $x = 0$. Увеличение температуры незначительно ускоряет диффузию Zn на отрезке температур $475\text{--}500^\circ\text{C}$. В свою очередь давление оказывает более заметное влияние. Увеличение значений эффективных коэффициентов D_0 при увеличении давления в диапазоне от 50 до 200 mbar свидетельствует о доминировании междоузельного механизма диффузии [18].

Установленные значения эффективных коэффициентов диффузии D_0 для каждого материала приведены в

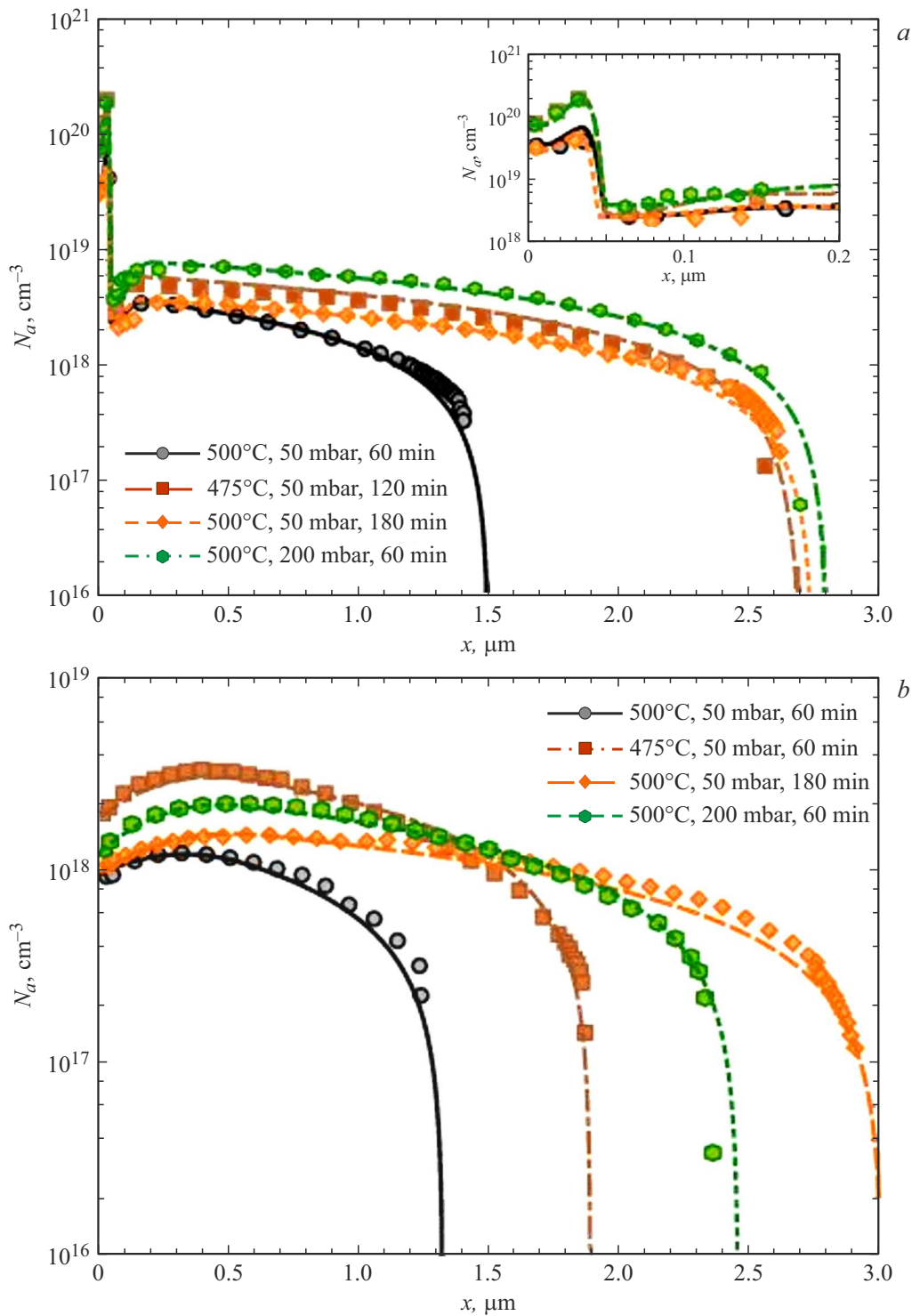


Рис. 1. Профили распределения электрически активных примесей p -типа в гетероструктурах для различных технологических параметров диффузии Zn, измеренные методом ECV-профилеирования. Символы — эксперимент, линии — численный расчет. a — гетероструктура типа A; b — гетероструктура типа B.

таблице. Величины коэффициентов совпадают по порядку с представленными в научной литературе [13–16].

На рис. 3 приведено сравнение результатов двумерного численного моделирования локальной диффузии Zn в InP с изображением, полученным методом сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ). Полученное совпадение результатов моделирования примесных профилей с профилем распределения примеси согласно СЭМ указывает на вертикальный (поверхностный) характер изменения сегрегации, так как при расчетах использовалось

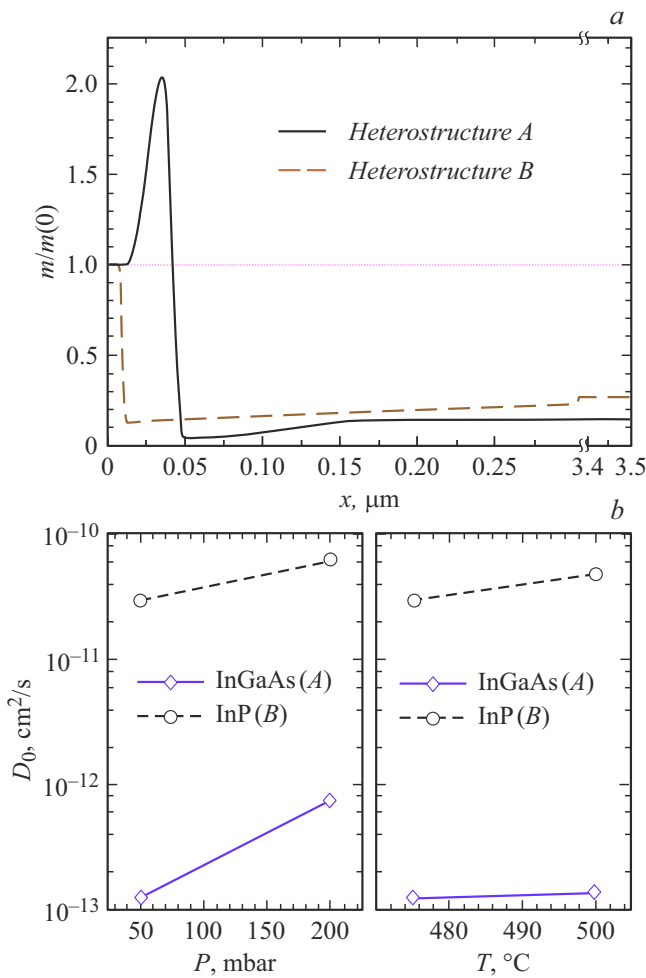


Рис. 2. Координатная зависимость безразмерного параметра сегрегации (a) и зависимость эффективного коэффициента диффузии слоев от температуры и давления (b) для гетероструктур типов A и B.

Установленные в результате моделирования эффективные коэффициенты диффузии D_0

Технологический режим	$D_0, \text{cm}^2/\text{s}$	
	InGaAs	InP
$T = 475^\circ\text{C}, P = 50 \text{ mbar}$	$1.33 \cdot 10^{-13}$	$2.99 \cdot 10^{-11}$
$T = 500^\circ\text{C}, P = 50 \text{ mbar}$	$1.38 \cdot 10^{-13}$	$4.83 \cdot 10^{-11}$
$T = 500^\circ\text{C}, P = 200 \text{ mbar}$	$7.69 \cdot 10^{-13}$	$6.14 \cdot 10^{-11}$

распределение коэффициента сегрегации, установленное исходя из одномерного моделирования. Необходимо также отметить, что, несмотря на значительное влияние сегрегационного процесса на итоговое распределение примеси, использование изотропного эффективного коэффициента диффузии D_0 позволяет получить совпадение двумерного фронта залегания Zn с хорошей точностью. Факт изотропности D_0 позволяет проводить оценки латеральной и вертикальной компонент диффузии с

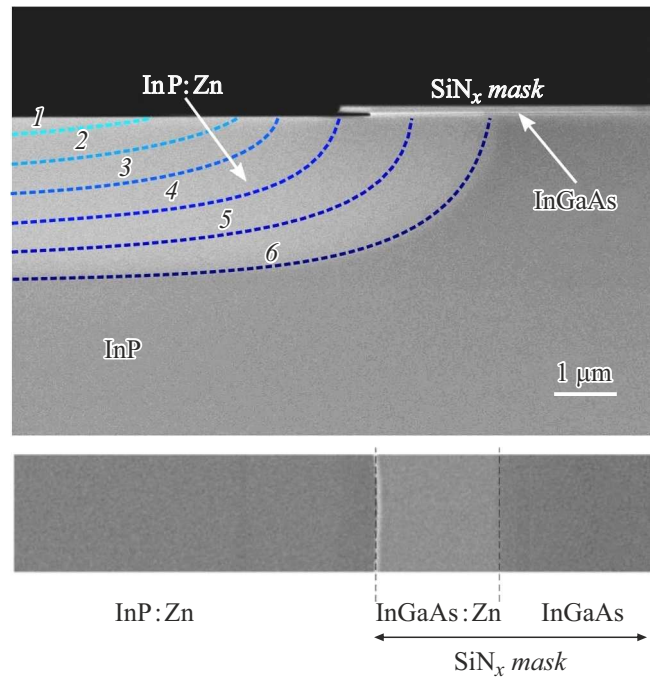


Рис. 3. СЭМ-изображение и результаты численных расчетов поперечного сечения образца с локальной диффузией Zn в InGaAs/InP через диэлектрическую маску SiN_x на краю диэлектрической маски. Температура 500°C , давление 50 mbar, время процесса 180 min. Штриховые линии 1–6 — профили концентрации Zn (N_a), полученные в результате моделирования. $N_a, 10^{19} \text{ cm}^{-3}$: 1 — 1.30, 2 — 1.07, 3 — 0.83, 4 — 0.59, 5 — 0.35, 6 — 0.11.

большой точностью. В частности, это в свою очередь позволяет оценить требуемую толщину приповерхностного слоя InGaAs под защитой диэлектрической маски с одновременным обеспечением легирования этого слоя примесью p -типа за счет вертикальной диффузии Zn в слой InGaAs из легированного Zn за счет латеральной диффузии слоя InP [17].

Таким образом, нами установлено, что игнорирование сегрегационных процессов при моделировании профилей распределения примесей приводит к значительной ошибке при нахождении эффективных коэффициентов D_0 (в некоторых случаях более одного порядка). При этом для совпадения расчетных и экспериментальных данных измерений профилей примеси Zn достаточно использовать простую модель, учитывающую несколько механизмов диффузии (междоузельный, вакансионный).

Благодарности

Исследования методом СЭМ были выполнены с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург).

Финансирование работы

Авторы благодарят РЖД за финансовую поддержку в части изготовления образцов гетероструктур InGaAs/InP для комплексных исследований процесса диффузии Zn. Расчеты одномерных распределений электрически активных примесей выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект тематики научных исследований № 2019-1442 (код научной темы FSER-2020-0013).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Ceccarelli, G. Acconcia, A. Gulinatti, I. Rech, R. Osellame, *Adv. Quantum Technol.*, **4** (2), 2000102 (2021). DOI: 10.1002/qute.202000102
- [2] D.-H. Jun, H.-Y. Jeong, Y. Kim, C.-S. Shin, K.H. Park, W.-K. Park, M.-S. Kim, S. Kim, S.W. Han, S. Moon, *J. Korean Phys. Soc.*, **69** (8), 1341 (2016). DOI: 10.3938/jkps.69.1341
- [3] K. Lee, K. Yang, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **26** (10), 999 (2014). DOI: 10.1109/LPT.2014.2312022
- [4] Y. Chen, Z. Zhang, G. Miao, H. Jiang, H. Song, *Phys. Status Solidi A*, **219** (2), 2100577 (2022). DOI: 10.1002/pssa.202100577
- [5] V.V. Preobrazhenskii, I.B. Chistokhin, M.A. Putyato, N.A. Valisheva, E.A. Emelyanov, M.O. Petrushkov, A.S. Pleshkov, I.G. Neizvestny, I.I. Ryabtsev, *Optoelectron. Instrum. Data Process.*, **57** (5), 485 (2021). DOI: 10.3103/S8756699021050125
- [6] J. Wisser, M. Glade, H.J. Schmidt, H. Heime, *J. Appl. Phys.*, **71** (7), 3234 (1992). DOI: 10.1063/1.350969
- [7] D. Franke, F.W. Reier, N. Grote, *J. Cryst. Growth*, **195** (1-4), 112 (1998). DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00628-9
- [8] C.-H. Chen, U.M. Gösele, T.Y. Tan, *Appl. Phys. A*, **68** (1), 9 (1999). DOI: 10.1007/s003390050847
- [9] R. Gafiteanu, H.-M. You, U. Göesele, T.Y. Tan, *MRS Online Proc. Library*, **318**, 31 (1993). DOI: 10.1557/PROC-318-31
- [10] О.В. Александров, А.А. Криворучко, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **7** (2), 109 (2005). http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_07_2_2005_001.pdf
- [11] B. Tuck, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **18** (4), 557 (1985). DOI: 10.1088/0022-3727/18/4/002
- [12] K. Vanhollebeke, M. D'Hondt, I. Moerman, P. Van Daele, P. Demeester, *J. Electron. Mater.*, **30** (8), 951 (2001). DOI: 10.1007/BF02657716
- [13] T. Kitatani, K. Okamoto, K. Uchida, S. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, **479**, 41 (2017). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.09.017
- [14] G.J. Van Gurp, T. Van Dongen, G.M. Fontijn, J.M. Jacobs, D.L.A. Tjaden, *J. Appl. Phys.*, **65** (2), 553 (1989). DOI: 10.1063/1.343140
- [15] A. Van Geelen, T.M.F. De Smet, T. Van Dongen, W.M.E.M. Van Gils, *J. Cryst. Growth*, **195** (1-4), 79 (1998). DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00628-9
- [16] C.A. Hampel, C. Blaauw, J.E. Haysom, R. Glew, I.D. Calder, S. Guillon, T. Bryskiewicz, N. Puetz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22** (3), 916 (2004). DOI: 10.1116/1.1640392
- [17] S.A. Blokhin, R.V. Levin, V.S. Epoletov, A.G. Kuzmenkov, A.A. Blokhin, M.A. Bobrov, Y.N. Kovach, N.A. Maleev, N.D. Prasolov, M.M. Kulagina, Yu.A. Guseva, Yu.M. Zadiranov, E.V. Nikitina, V.V. Andryushkin, A.P. Vasil'ev, K.O. Voropaev, V.M. Ustinov, *Mater. Phys. Mech.*, **51** (5), 142 (2023). DOI: 10.18149/MPM.5152023_14
- [18] Б.С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Металлургия, М., 1978).