

Cd 和 Zn 在 InP 中扩散的研究

逢永秀 孙炳玉

(中国科学院上海冶金研究所)

提 要

本文介绍了在 450—700°C 的广阔温度范围内研究 Cd 和 Zn 向 InP 扩散的结果,并对结果作了比较. 详细研究了 Cd, Zn 及其化合物等不同杂质源对扩散的影响. 我们用结深 (x_j) 的平方和时间 (t) 的比值 (x_j^2/t) 作为扩散速度的度量, 并画出了 $x_j^2/t-1/T$ (温度) 曲线. 发现 Cd 源, 特别是 CdP₂ 源的扩散速度较慢, 容易控制它扩散的结深和浓度, 所以它是比较理想的扩散杂质源. 利用 Tien 的中性复合体理论, 解释了 Cd 和 Zn 在 InP 中扩散的复杂现象.

一、引 言

随着电子学的发展, InP 已迅速成为微波器件, 光电器件和集成光学的重要半导体材料^[1,2]. 杂质元素在 InP 中的扩散是上述器件制作中的重要工艺之一^[3]. 特别是近几年来, 由于长波长光通信技术的进展, 在 GaInAsP/InP 系的光源器件和检测器件的制作过程中, 常需要在 *n*-InP 和 *p*-InP 晶体中扩散 Cd 或 Zn 以形成 *p-n* 结和提高表面浓度^[4-6]. 国内对 Zn 在 InP 中的扩散已有报道^[7], 但对 Cd 的研究还不多.

本文叙述了在 450—700°C 的广阔温度范围内研究 Cd 和 Zn 向 InP 扩散的结果, 并对结果作了比较. 用电化学 *C-V* 法测量了浓度随结深变化的剖面. 用染色显结法, 电化学 *C-V* 法和扫描电镜测得了结深.

二、实验方法

扩散实验是在真空度为 2×10^{-5} 托的封闭石英管内进行的. 石英管的一端放置扩散源, 另一端放置待扩散的 InP 晶体衬底片. Cd 和 Zn 扩散源是它们的元素或化合物, 用前者时需放入少许红磷以免 InP 晶体分解. InP 晶体为 *n* 型(100)取向的单晶, 正面用溴-甲醇溶液抛光. 衬底载流子浓度为 $(1-3) \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. 扩散时, 整个石英管放在单温区扩散炉中. 扩散温度大多数保持在 500—650°C, 时间按结深要求选取在 10—100min. 在实验结束时, 迅速将石英管源端放入冰水中淬火, 以获得表面光洁明亮的扩散样品.

结深是先把样品解理, 然后用 KOH + K₃Fe(CN)₆ 溶液染色, 再用高倍显微镜测得的. 样品在溶液中染色是用强光照射 30—60s 完成的. 所得结深与电化学 *C-V* 法和扫

* 1984年1月25日收到, 1985年1月29日修改定稿.

瞄电镜摄象法所得结果相比,基本一致(见表1)。扩散样品表面的载流子浓度分布是用电化学 $C-V$ 法^[8]测得的(见图1)。

表1 用不同方法测得的结深的比较

编 号	杂质源及其用量 (mg)	扩散温度 (°C)	扩散时间 (min)	结 深		
				湿结 (μm)	$C-V$ (μm)	SEM 法 (μm)
Cd+4	$\text{CdP}_2 + \text{Zn}$ 30+1	600	30	3.51	3.65	
D-41	$\text{ZnP}_2 + \text{Cd}$ 10.2+3.9	602	15	4.2	4.4	
D-60	CdP_2 23.6	612	60	3.2	3.24	
D-68'	$(\text{Zn}_3\text{P}_2 + \text{ZnP}_2) + \text{Cd}$ 10.2+4	602	15	4.32		4.50
D-71	$\text{Zn} + \text{Cd} + \text{P}$ 1.0+4.5+1.4	650	30	4.5		4.20
D-72'	CdP_2 30	600	60	1.6	1.5	
D-73	CdP_2 30	550	60	0.54	0.52	
D-78	$\text{CdP}_2 + \text{Zn}$ 30+1	657	60	5.71	6.15	6.9

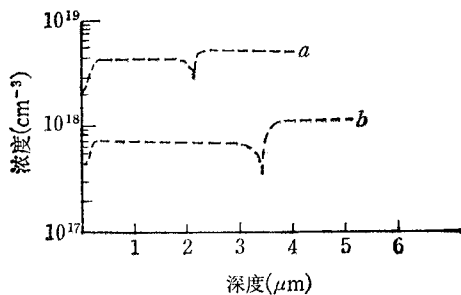


图1 扩散层的浓度剖面

三、实验结果

为了实用的目的,我们研究了各种不同的Cd和Zn杂质源对扩散过程的影响。选用磷化锌(60% $\text{Zn}_3\text{P}_2 + 40\% \text{ZnP}_2$)、磷化锌+Zn、磷化锌+Cd、 CdP_2 、 $\text{CdP}_2 + \text{Zn}$ 、 $\text{Zn} + \text{P}$ 、 $\text{Cd} + \text{P}$ 和 $\text{Zn} + \text{Cd} + \text{P}$ 等作为扩散源,在450—700°C下,进行了10—100min的恒定源扩散。表2列出了在600°C下使用不同源的典型结果(其中个别是650°C下的实验数据)。表3列出了低温(550°C)扩散的结果。表4列出了实验所得的浅结深和高表面浓度的数据。

由实验发现,如果保持扩散时间不变,扩散层的表面浓度随扩散温度增高而增大,所得结果示于图2。在一定温度下,扩散深度(x_i)与扩散时间(t)的关系符合Fick(费克)定律(图3),即 x_i 与 $t^{1/2}$ 的关系是为通过原点的直线。图4为 x_i^2/t 与 $1/T$ 的函数关系,为了对比,图中同时给了Miller^[3]和Ohtsuka^[9]的结果。

为了制作器件的需要,我们还进行了掩蔽扩散实验。扩散用的掩膜是用CVD法沉积

表 2 600°C 温度下不同源的扩散结果

No.	杂质源及其用量 (mg)	温度(°C)	时间 (min)	表面浓度 (cm ⁻³)	结深 (μm)	$x_j^2/t(\mu\text{m}^2/\text{h})$
1	(Zn ₃ P ₂ + ZnP ₂) 17	600	15	2 × 10 ¹⁸	4.8	92.16
2	(Zn ₃ P ₂ + ZnP ₂) + Zn 20 + 1	600	15	6 × 10 ¹⁸	3.87	59.92
3	(Zn ₃ P ₂ + ZnP ₂) + Cd 10 + 4	600	15	2 × 10 ¹⁸	3.6	51.8
4	CdP ₂ 30	600	60	3 × 10 ¹⁸	2.4	5.76
5	CdP ₂ + Zn 30 + 1	600	30	1.5 × 10 ¹⁸	3.6	25.92
6	Zn + P 1.6 + 1.5	600	20	1.4 × 10 ¹⁸	4.36	57.60
7	Cd + P 2.7 + 4.0	650	45	7 × 10 ¹⁸	3.2	13.65
8	Zn + Cd + P 1.0 + 4.0 + 1.5	600	15	1 × 10 ¹⁸	2.3	21.16

表 3 550°C 下不同源的扩散结果

No.	杂质源及其用量 (mg)	温度(°C)	时间 (min)	表面浓度 (cm ⁻³)	结深 (μm)
1	(Zn ₃ P ₂ + ZnP ₂) + Cd 10 + 4	550	15	1 × 10 ¹⁸	2.8
2	Zn ₃ P ₂ + ZnP ₂ 25	550	15	5 × 10 ¹⁷	2.1
3	Zn + P 1.4 + 1.6	550	20	2.8 × 10 ¹⁷	1.45
4	CdP ₂ + Zn 30 + 1	550	60	2 × 10 ¹⁸	2.3

表 4 浅结深高表面浓度的实验结果

编号	杂质源及其用量 (mg)	温度(°C)	时间 (min)	结深 (μm)	表面浓度 (cm ⁻³)
D-10	(Zn ₃ P ₂ + ZnP ₂) 16.5	550	15	0.35	1.5 × 10 ¹⁸
D-49	(Zn ₃ P ₂ + ZnP ₂) + Cd 10 + 4.1	505	10	0.64	1 × 10 ¹⁸
D-72'	CdP ₂ 12	600	60	1.5	4 × 10 ¹⁸
D-37	Zn + Cd + P 0.5 + 4 + 1.6	600	15	1.55	1.2 × 10 ¹⁸
D-43	Zn + Cd + P 1.0 + 4.5 + 1.5	630	15	2.0	4 × 10 ¹⁸
D-53	(Zn ₃ P ₂ + ZnP ₂) + Cd 10 + 4.0	550	15	2.08	1 × 10 ¹⁸
Cd-17'	CdP ₂ + Zn 30 + 2	580	15	2.1	4 × 10 ¹⁸
D-79	CdP ₂ + Zn 30 + 1	550	60	2.3	2 × 10 ¹⁸

SiO₂ 制成的。扩散源是 CdP₂ 和 CdP₂ + Zn 对于宽条 (150 μm) 掩蔽扩散, 在 600°C 下扩散 30min 可获得结深为 3.65 μm 的完好掩蔽扩散图形 (见图 5(a)), 对于窄条 (10 μm) 掩蔽扩散, 在 570°C 下扩散 60min, 可获得结深为 0.8 μm, 侧向扩约为 3 μm 的掩蔽图形 (见图 5(b))。图 6(a) 是宽条掩蔽扩散图形的 SEM 照片。

除此之外, 我们还用单层 *n* 型外延片做了扩散实验, 以便与衬底晶片的结果进行比较。发现在相同扩散条件下, 杂质在外延片中扩散的 x_j^2/t 比在单晶衬底中扩散的大。这可能是由于外延层中电子浓度比衬底中低的缘故。这一实验结果为选用制作器件的工艺

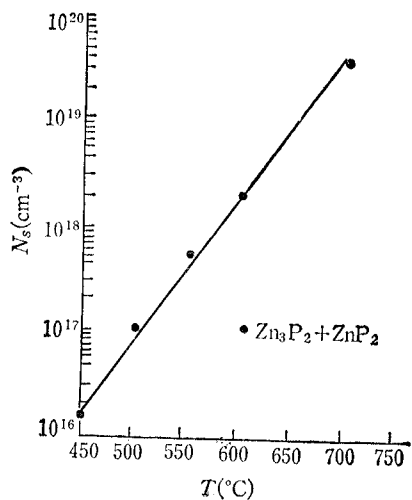


图2 表面浓度与温度的关系

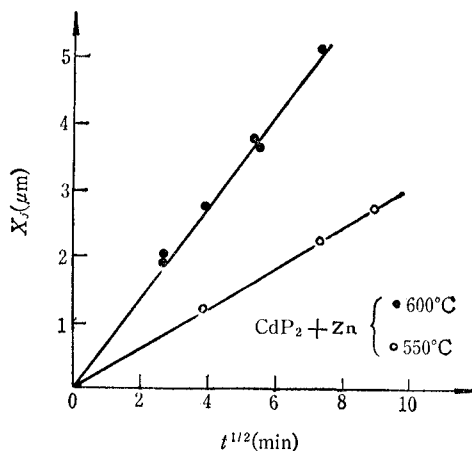


图3 在不同温度下扩散结深度与时间平方根之间的关系

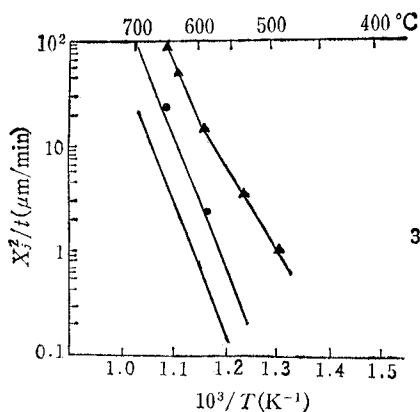


图4 x_d^2/t 的温度关系

▲——Ohtsuka ●——本文 ———Miller

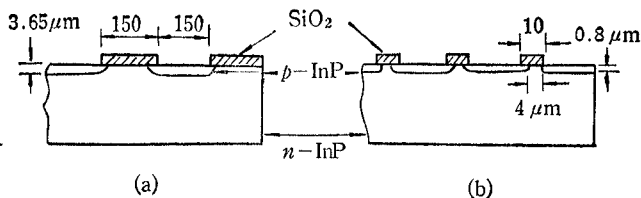
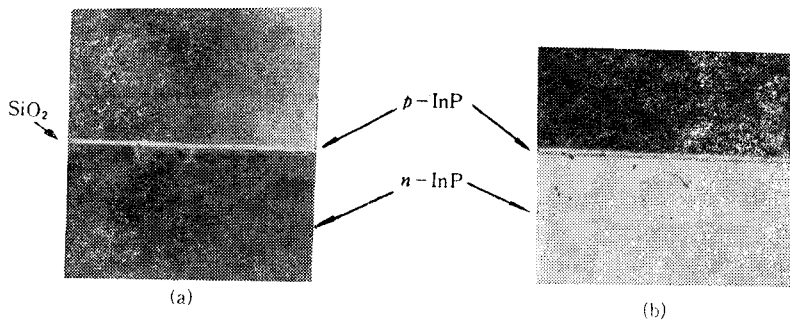


图5 掩蔽扩散的示意图



(a) 宽条掩蔽扩散的SEM照片 (b) 非掩蔽扩散的金相显微镜照片

图6 扩散后的p-n结照片

条件提供了有用的数据.

四、讨 论

由于扩散管容积小,多数实验又是在低温,并存在一定量磷蒸气(P_4)的条件下进行的,所以 InP 表面未遭到破坏,没有分解,从而几乎所有扩散样品均能得到无热损伤,表面光亮质优的平直结(图 6(b)). 实验中使用了多种杂质源,无论它是化合物还是元素,我们在扩散管内都掺有一定量的 P_4 蒸气. 目的在防止 InP 分解,同时抑制纯元素源液化而沾蚀 InP 表面,并起调节和控制结深的作用^[3,8]. 但 P_4 量要保持适当,太多会造成扩散管内 Cd 和 Zn 蒸气压的下跌从而降低结深和表面浓度. 这可能是由于生成 Cd-P 和 Zn-P 化合物的缘故.

文献[10]报道的第三条扩散前沿,文献[11]报道的反常双扩散剖面等反常现象我们都未发现,这可能是由于我们用于扩散的衬底的本底浓度较高($1-3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$),同时杂质源用的是 Cd,扩散时温度低,时间又短的缘故.

对于 CdP_2 源, $x_j^2/t-1/T$ 的关系示于图 4. 所得结果介于文献[3]和[11]的结果之间. 直线走向与前者一致;在 600°C 下曲线无转折和 $C-V$ 特性无反常现象则与后者不相同. x_j^2/t 是扩散速度的度量,与扩散系数有类似的意义,所以可近似认为该值大,扩散系数也大,扩散也快. 由表 2 可见,在扩散条件相同的情况下,用 Zn 源时 x_j^2/t 比用 Cd 源时大很多;用 Zn + Cd 的混合源时,该值则介于前二者之间. 这表明 Cd,尤其是 CdP_2 在 InP 中的扩散速度慢,容易控制结深. 为了形成欧姆接触需要浅结($x_j = 0.5-2.0 \mu\text{m}$)和较高表面浓度($N_s = 10^{18}-10^{19} \text{cm}^{-3}$)时,宜用 Cd 源. 如需要获得适中结深($x_j \geq 2 \mu\text{m}$)时,则宜用 Zn + Cd 混合源. 如要扩散制备 $p-n$ 结,如隔离 $p-n$ 结等时,无论是从浓度还是从结深角度看,都以用 Cd 源为合适.

我们用电化学 $C-V$ 法测量了扩散层的浓度分布. 650°C 下获得的最高表面浓度为 $6-7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$,而且在扩散层内没有观察到明显的降低.

Cd 和 Zn 在 InP 中扩散与在 GaAs 中不同. 它们在 GaAs 中扩散时,离化的受主与 Zn 原子之比为 1:1,因而表面的 Cd 或 Zn 受主总浓度与空穴浓度能吻合一致,可用填隙——替位模型来解释. 但 Cd 和 Zn 在 InP 中扩散的情况存在着很大的差异. 为了解释 Cd 和 Zn 的扩散行为不同,文献[3]提出了一个包含填隙式,替位式和中性复合体的扩散理论. 在 InP 中, p 型杂质 Cd 和 Zn 以三种形式存在,即以填隙式(浓度为 C_i ,扩散系数为 D_i ,替位式(C_s, D_s)和中性复合体: $V_p \text{Cd}_{\text{In}} V_p$ 或 $V_p \text{Zn}_{\text{In}} V_p (C_n D_n)$ 存在. 根据 Tien 的理论, $D_i \gg D_s \gg D_n$ 和 $C_i \ll C_s$ 或 C_n . C_n 是占据 In 位的 Cd 或 Zn 和两个磷空位(V_p)的总和. 因为在表面上磷的分解严重(磷空位多),容易形成中性复合体. 中性复合体扩散很慢,所以多聚集在表面,表现为 C_n 很大. 填隙式扩散是扩散的原子占据间隙位置,塞在晶格中间,将产生应力. 填隙式扩散原子和中性复合体一样,在电学上不产生作用,但扩散速度快. 替位式扩散是 p 型原子占据 In 位. 由于 In 是三价的,而 Cd 和 Zn 的最外壳层只有两个电子,故容易获得一个电子变成 Cd^- 和 Zn^- 浅受主. 替位式扩散的速度较慢. 综上所述可知,InP 进行扩散时,表面上主要是 C_n 和 C_s ,较深处则主要是 C_i, C_n . 所以

在 InP 中,空穴载流子浓度要比掺入的 Zn 或 Cd 原子的总浓度低。对于 GaAs,扩散时,因 $C_n \ll C_s$,所以 C_n 的影响可忽略不计, Tien 的理论^[3]可简化为替位——填隙式模型^[12,13]。

五、结 论

研究了各种杂质源对扩散的影响,结深和载流子浓度剖面在很大程度上受磷(P_4)分压强的控制。在适当条件下,很多源均可实现重复扩散,因为从源中挥发出来的磷的分压强在扩散温度下可保持不变,从而可获得无热损伤的镜面和符合要求的结深和空穴浓度。Zn 源扩散速度很快,不易控制。

无论用作制备隔离 $p-n$ 结的扩散,还是用作制备欧姆电阻的接触扩散,最好用 Cd 扩散源,因为 Cd 的扩散速度小,便于精确控制。

保持扩散时间基本不变,结深 x_j 和表面浓度 N_s 随扩散温度的升高而增大,这可能是由于温度升高使杂质原子的活性迅速升高的缘故。保持温度不变,扩散结深与时间的平方根成正比,表明符合费克定律。

用 Tien 的中性复合体理论^[3]解释 Cd 和 Zn 在 InP 中扩散的复杂现象,并可说明与在 GaAs 中扩散的差别。

本项工作中所用样品的浓度剖面由我所电化学 $C-V$ 小组测得,结深的校准工作得到 SEM 小组的协助,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] E. W. Williams, W. Elder, M. G. Astles, M. Webb, I. B. Mullin, B. Straughan and P. J. Tufton, *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 1741.
- [2] A. G. Foyt, *J. Cryst. Growth*, **54**(1981), 1.
- [3] P. K. Tien and B. I. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 701.
- [4] Y. Matsushima, N. Seki, S. Akiba, Y. Noda and Y. Kushiro, *Electronics Letters*, **19**(1983) 845.
- [5] Y. Takanashi and Y. Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**(1979), 1615.
- [6] 水海龙、张桂成、邬祥生、徐少华、胡道娜、李允平,发光与显示, 1982年,第3期,第72页。
- [7] 林兆槐、沈家树,半导体光电, 1982年,第2期,第34页。
- [8] 陈自姚、邵永富、彭瑞伍,半导体学报, **3**(1982), 215.
- [9] Ken-Jchi Ohtsuka, Y. Yamazoe, T. Nishino and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**(1981), 1113.
- [10] N. Chand and P. A. Houston, *Solid-State Electron.*, **25** (1982),
- [11] B. Tuck and A. Hooper *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**(1975), 1806.
- [12] 逢永秀、府治平,科技通讯, 1979年,第1期,第21页。
- [13] R. L. Longini, *Solid-State Electron.*, **5**(1962), 127.

STUDY OF THE DIFFUSION OF Cd AND Zn IN InP

Pang Yongxiu, Sun Bingyu

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Study of the diffusion of Cd and Zn into InP at temperature of 450—700°C is described. The effects of various impurity sources, such as Cd, Zn and their compounds on the diffusion are studied in detail. Using the ratio of the square of the diffusion depth x^2 and the time t as the measure of the diffusion velocity, a plot of x^2/t versus temperature T is given. It is found that the diffusion velocity of Cd is slower, especially when CdP₂ is used as diffusion source, and thus the diffusion depth and concentration of Cd are easier to be controlled. So it is a more ideal diffusion impurity source. The complicated phenomena of Cd- and Zn-diffusion in InP are explained with neutral complex proposed by Tien (1979).