

Zn 在 Ge 中 扩 散 的 研 究*

张 桂 成

(中国科学院上海冶金研究所)

提 要

用 Zn 作扩散源在封闭的真空石英管中,研究了 Zn 在 Ge 中的扩散问题,给出了 $x_j-\sqrt{t}$ 关系和 $C-\frac{1}{T}$ 关系,比较了扩散源温度对样品表面形貌的影响。采用双温区扩散工艺可获得表面光亮的样品。采用真空退火工艺可使扩散样品表面漏电流降低。

一、引 言

石英基质光纤在 1.0—1.6 μm 波长范围,它的传输损耗和色散低,已引起人们对长波长光纤通信的广泛重视。长波长光纤通信系统的接收器件,可采用 InGaAs^[1], GaAlSb^[2], InGaAsP^[3] 和 Ge 材料制成的器件^[4]。尽管 Ge 器件噪声性能不及三元或四元化合物半导体材料制成的器件,但它具有高响应速度和高量子效率,且操作电压低,已在长波长光纤通信系统中得到广泛的应用。

p^+-n 型 Ge-APD 与 n^+-p 型相比,具有低噪声、高量子效率等优点^[4]。Zn 扩散工艺是制备 p^+-n 型器件的关键工艺,研究 Zn 向 Ge 中扩散问题,对制备 Ge 探测器件,尤其是对深结保护环结构器件有实际价值。本文研究了 Zn 向 Ge 中的扩散条件及其特性。

二、实验方法

采用 $n = 4 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 的抛光 $\langle 110 \rangle$ Ge 单晶片,用元素 Zn 作杂质扩散源,在抽真空的封闭石英管中,分别采用双温区扩散法和等温扩散法,研究了 Zn 在 Ge 中的扩散条件。扩散后用范德堡法测载流子浓度,用磨角法和扫描电镜法测量结深。并用硅烷热分解的 SiO_2 膜作扩散掩膜,采用平面工艺技术和 Zn 选择扩散工艺,制成带保护环的 p^+-n 型器件,光敏区注 B 后退火处理,可制成 p^+-n 型 Ge 探测器。

三、实验结果

1. $x_j-\sqrt{t}$ 关系

* 1985年5月27日收到,1985年10月29日修改定稿。

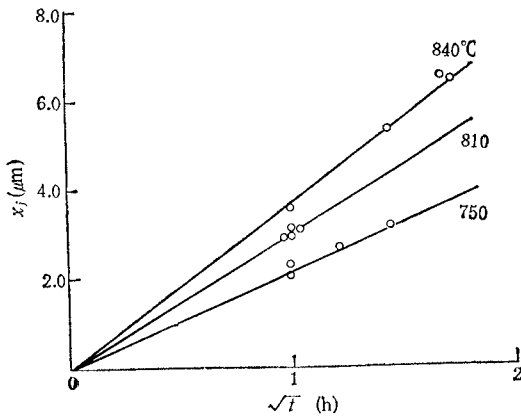


图 1 Zn 在 Ge 中扩散时的 $x_j-\sqrt{t}$ 关系

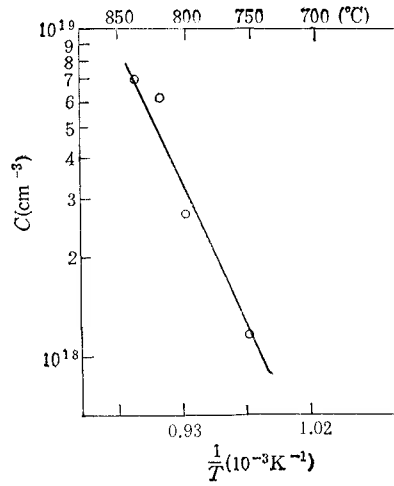


图 2 $C-\frac{1}{T}$ 关系

图 1 是 Zn 在 Ge 中扩散时的 $x_j-\sqrt{t}$ 关系。结果表明,同一扩散温度下,扩散结深 x_j 与 \sqrt{t} 呈线性关系。在相同的扩散时间内, x_j 随扩散温度的增加而增大。

2. 扩散层浓度 $C-\frac{1}{T}$ 关系

将扩散层浓度 C 对扩散温度 T 的倒数作图,如图 2 所示。从图 2 可见, C 随 T 的增高而增大。

3. 扩散源温度对表面形貌的影响

Zn 在 Ge 中扩散时,扩散源温度对样品的表面形貌有重要的影响。表 1 是在不同的扩散源温度下进行扩散时样品的表面形貌。

表 1 扩散源温度对扩散样品表面形貌的影响

扩散源温度(°C)	样品温度(°C)	扩散后表面形貌
790	840	Ge 表面及 SiO ₂ 掩膜表面上有小丘状合金点生成,如图 3(a)
770	780	
740	790	
730	820	
700	840	表面光亮无损伤,如图 3(b)
670	800,820	
690	820	
670	860	
560	740,650	

图 3 是扩散源温度对表面形貌影响的照片。扩散前在 Ge 片表面上沉积 SiO₂ 膜,光刻出保护环图形,除环形区外均为 SiO₂ 膜。(1)当源温在 730—790°C 时, Zn 以 Zn-Ge 合金形式沉积在环形 Ge 表面区并扩展到 SiO₂ 膜的表面上,使整个区域形成小丘状形貌,如图 3(a) 所示。(2)当源温维持在 700°C 以下时,在 Ge 表面及 SiO₂ 膜上均未见有 Zn-Ge

合金沉积,整个表面光亮,其形貌如图 3(b).

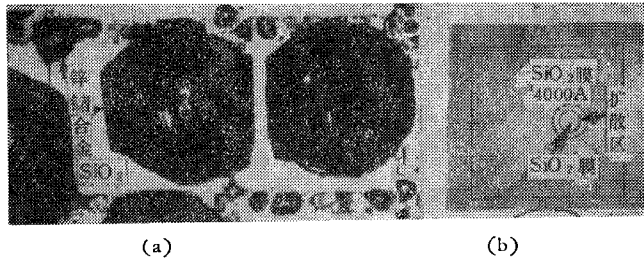


图 3 扩散源温度对表面形貌的影响
(a) 源温 $> 730^{\circ}\text{C}$, $300\times$ (b) 源温 $\leq 700^{\circ}\text{C}$, $300\times$

4. 扩散掩膜

Zn 扩散掩膜对制备带保护环结构的 Ge 探测器是至关重要的因素。采用硅烷低温热分解的 SiO_2 膜和溅射 SiO_2 膜,分别作选择扩散掩膜。表 2 是掩蔽能力比较。

表 2

掩膜种类	厚度(\AA)	扩散条件	掩蔽能力	Zn 穿透情况
SiO_2	2000	$830^{\circ}\text{C}, 3\text{h}$	无掩蔽作用	穿透 SiO_2 膜
	3000		去掉 SiO_2 后反型	穿透 SiO_2 膜
	4000—4300		有掩蔽能力	可得硬击穿
	5000—6000		龟裂严重	
溅射 SiO_2	3000—4000	$830^{\circ}\text{C}, 3\text{h}$	反型, 膜破裂	

图 4 是在不同厚度的 SiO_2 膜掩蔽下, Zn 穿透 SiO_2 膜后的扩散深度, 从图可见, (1) 当 SiO_2 膜在 $4000 \text{\AA} \pm 300 \text{\AA}$ 时, 在 $750-830^{\circ}\text{C}$ 的扩散条件下, 对 Zn 有较好的掩蔽作用。(2) 当 SiO_2 膜厚度薄于 3700\AA 或厚于 4300\AA 时, Zn 可穿透 SiO_2 膜向 Ge 中扩散, 当厚度在 5000\AA 以上时, 掩蔽能力差有严重的龟裂现象产生。

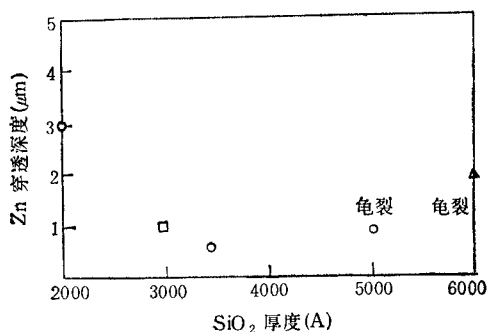
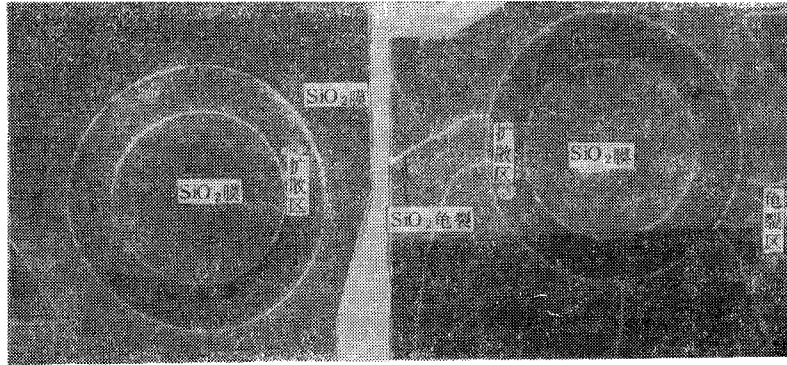


图 4 不同厚度的 SiO_2 膜对 Zn 的掩蔽能力

图 5(a) 是 SiO_2 膜厚 $4000 \pm 300 \text{\AA}$ 时, 扩散后有较好掩蔽作用的照片。(b) 是 SiO_2 膜

5000 Å—6000 Å, 扩散后明显龟裂的照片.



(a) 4000±300 Å, 表面光亮无龟裂 (b) 5000-6000 Å SiO₂ 扩散后明显龟裂

图 5 SiO₂ 膜厚度对 Zn 掩蔽的影响

5. 扩散样品退火对保护环漏电流的影响

扩散后样品的保护环漏电流较大, 采用真空退火工艺可不同程度地降低保护环漏电流. 图 6 给出了退火前、后保护环漏电流的变化情况. 从图可见, 对退火前保护环漏电流为几毫安的扩散管芯, 经 600°C、30 min 真空退火后, 漏电流皆有明显的降低. 但是对退火前漏电流较大的扩散芯片虽经退火处理也很难降低.

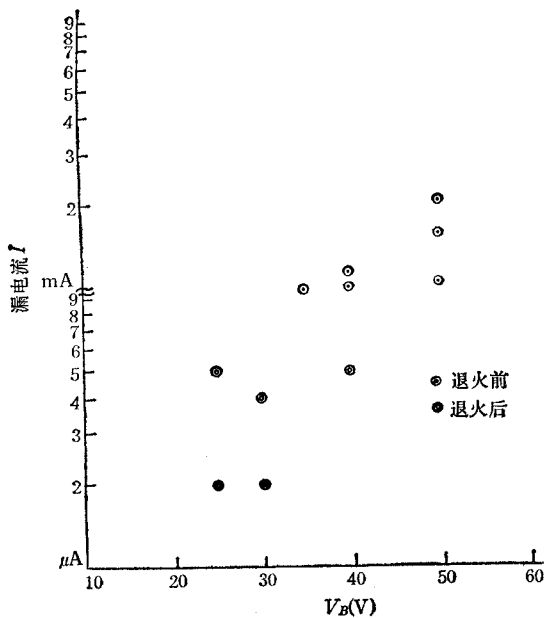


图 6 退火对漏电流的影响

6. 在器件制备中的应用

采用 Zn 扩散工艺制成的带保护环的 p^+-n 型 Ge 探测器, 暗电流 $I_d \leq 1 \mu A$, $V_B \geq 30V$, 在长波长彩色电视通信系统中作接收器, 在传输距离为 12.5 km 时, 系统的图象清晰、稳定, 音质较好.

四、讨 论

Zn 在 Ge 中 700°C 扩散时, 扩散系数 $D_{Zn} = 8 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$, D 值随扩散温度的降低而急剧地下降, 因此 Ge 中扩 Zn 的温度不宜过低. 图 1 的结果表明: 在 750°—840°C 范围内, 扩散结深 x_j 可达几微米范围. 但是由于等温扩散工艺样品表面有小丘状 Zn-Ge 固熔体生成, 使平面工艺难于进行. 为此采用双温区扩散法, 用控制 Zn 源温度 (维持在 670—700°C)、改变扩散温度和时间的方法, 均能得到表面光亮、无明显损伤的结果. 从而使平面工艺顺利地进行. 为使扩散样品的表面光亮, 必须防止在样品表面有 Ge-Zn 液相产

生,若源温控制适当,使 Zn 汽与固相 Ge 作用,是防止有小丘状 Ge-Zn 固溶体形成的重要措施。

扩散掩膜是平面工艺成败的另一关键因素,从图 4 和表 2 的结果可见,厚度在 $4000 \text{ \AA} \pm 300 \text{ \AA}$ 的硅烷低温沉积的 SiO_2 膜有较好的掩膜能力,膜薄时掩蔽力差,Zn 可穿过掩蔽膜向内扩散,过厚时易产生龟裂而失去掩蔽力。

真空退火对降低扩散后样品的表面漏电流有着明显作用。可能是由于通过真空退火降低了扩散过程中产生的热应力,使晶体完整性有所改善,从而使保护环的漏电流有明显降低。

五、结 束 语

(1) 在 $750\text{--}840^\circ\text{C}$ 范围内,研究了 Zn 向 Ge 中的扩散问题,给出了 $x_j\text{--}\sqrt{t}$ 关系, $C\text{--}\frac{1}{T}$ 关系,比较了扩散源温度对扩散样品表面形貌的影响。采用控制源温的双温区扩散法,是获得光亮表面,便于平面工艺进行的重要措施。

(2) 扩散掩膜的种类和厚度对 Zn 的选择扩散有重要影响,用 $4000 \pm 300 \text{ \AA}$ 的硅烷热分解 SiO_2 膜,具有较好的掩蔽作用。扩散后样品的真空退火,对降低保护环的漏电流有明显作用。

(3) 采用 Zn 向 Ge 中的双温区扩散技术制成的 p^+n 型探测器,可用于长波长光通信系统的接收器。传输距离已达 12.5 km,彩色电视的图象清晰、稳定、音质较好。

交通大学景星亮同志,我所杜根娣、徐少华同志参加部分工作在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] G. E. Stillman et. al., *Appl. Phys. Lett.*, 24(1974), 8.
- [2] Tokuzo Sukegawa et. al., *ibid.*, 32(1978), 376.
- [3] C. A. Armiento et. al., *ibid.*, 34(1979), 229.
- [4] T. Kaneda et. al., *ibid.*, 34(1979), 866.
- [5] 谢希德、方俊鑫, 固体物理学(上册), 上海科学技术出版社, 1961, 139.

STUDY OF THE DIFFUSION OF Zn INTO Ge

Zhang Guicheng

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

In this report the diffusion of Zn into Ge is investigated. The experiments are accomplished in an evacuated and sealed quartz ampoule using Zn as the diffusion source. The $X_j\text{--}\sqrt{t}$ and $C\text{--}\frac{1}{T}$ has been given. The influence of the source temperature on the surface micrograph has been given. It is found that using two-temperature process a smooth surface layer can be obtained.