

GaAs 中的低温 Zn 扩散*

张桂成 府治平

(中国科学院上海冶金研究所)

提 要

本文研究了低温条件下 Zn 向 GaAs 中的扩散。实验是用 $ZnAs_2$ 源在抽真空的石英管中进行的。研究了结深 X_j , 扩散温度 T 和扩散时间 t 的关系。结果表明, 表面层电阻 R_s 随 X_j 的增加而降低; 表面浓度 C_s 随 $1/T$ 的增加而降低; 迁移率 μ 随 C_s 的增加而降低。将 C_s 对 $1/(R_s \cdot X_j)$ 作图表明, C_s 随 $1/(R_s \cdot X_j)$ 的增加而增加。这一关系可作为判断多层 GaAlAs/GaAs 外延层扩 Zn 后表面浓度的简便方法。文中讨论了 Zn 在 GaAs 和 InP 中的扩散机理, 比较了 Zn 在 InP 和 GaAs 扩散层中的参数。

该扩散工艺可获得表面光亮、无损伤的高浓度表面层, 并已在 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 双异质结发光管的制备工艺中应用。制得了光输出功率为 2—4mW、串联电阻为 3—5Ω、压降为 2.4V 的 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 双异质结发光管。

一、引 言

GaAs 表面的低温扩 Zn, 对制备 GaAs 发光、激光和探测器件是较重要的工艺, 已有许多研究^[1-4]。在 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 器件中, 外延层表面往往是 *p* 型或 *n* 型 GaAs。因此研究 Zn 向 GaAs 外延层中的扩散, 对器件制备具有实际意义。在硅器件中由扩散后表面电阻 R_s 和结深 X_j 的乘积确定 C_s 的方法, 已被人们所利用^[5]。在 GaAs 器件中这些参数的相互关系虽有报道^[1], 但无直接结果。

本文研究了在 600—700°C 范围内, Zn 向 GaAs 单晶、*n*-GaAs 和 *p*-GaAs 液相外延层中扩散时, 结深 X_j 与扩散时间 t 和扩散温度 T 的依从关系。结果表明, 低温扩 Zn 后可得到表面光亮、无损伤的高浓度表面层。表面浓度 C_s 随 $1/R_s \cdot X_j$ 的增加而增加。这一关系可用作器件工艺中判断扩 Zn 后表面浓度的近似方法。对器件制备工艺具有一定参考价值^[6]。

二、实验方法

扩散反应管是尾部带细颈的直径为 15mm、长为 200—500mm 的石英管。ZnAs₂ 源置于尾部, 距离样品 120—140mm。在 $1-2 \times 10^{-5}$ 托真空度时封管。扩散是由 DW-702

* 1981年11月6日收到。

控制仪控制的双温区加热炉内进行的。当样品进入恒温区时，源和样品的温度分别由 UJ-31 型电位差计测量。

扩散样品是直拉掺 Si 的 n -GaAs (100) 单晶、 n -GaAs 掺 Sn 和 p -GaAs 掺 Ge 的液相外延片，掺杂浓度分别为 $1-2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ， $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 和 $1-2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。样品经常规清洗后，置于反应管内。扩散后，用四探针法测 $R_s^{[1]}$ 。解理后用 AB 腐蚀液腐蚀，在显微镜、扫描电镜下观察结深。用范德堡法测量表面浓度。

三、结果和讨论

(一) $X_j - \sqrt{t}$ 关系

图 1 是在 600、650 和 700°C 条件下 X_j 与 \sqrt{t} 的关系曲线。从图 1 可见，在相同的扩散温度下， X_j 与 \sqrt{t} 有很好的线性关系，这表明 Zn 向 GaAs 中扩散服从“费克定律”。而在相同的扩散时间，不同的扩散温度下， X_j 则差别较大，这说明扩散温度对 X_j 的影响更为强烈。图 1 中也标出了不同作者的数据以作比较。我们的结果与文献 [1、2] 的结果颇为一致。图 1 结果还表明：掺 Si 的 GaAs 单晶的 X_j 与 n -GaAs 或 p -GaAs 外延片扩 Zn 后的 X_j 无明显差别。按 $X_j = A\sqrt{Dt}$ 关系，可以认为它们具有相同的扩散系数，即 $D = 1-2 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ ，这数值与文献 [7] 的 $D = 1-5 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ 的结果一致。图 1 还给出了 Zn 在 InP 中扩散时的 $X_j - \sqrt{t}$ 曲线以作比较。

文献 [1] 曾指出掺 Sn $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ，掺 Si $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 和掺 Zn $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 三

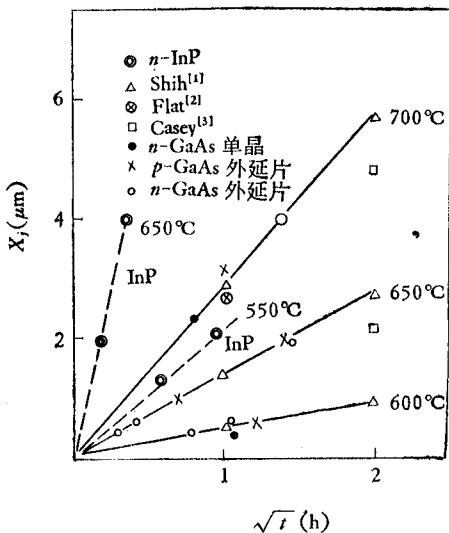


图 1 不同温度下 $X_j - \sqrt{t}$ 关系
Fig. 1 The junction depth vs. square root of time at different temperatures

种样品的 X_j 彼此接近。我们的结果也表明，掺 Si 的 GaAs 单晶，掺 Ge 和掺 Sn 外延片的 X_j 也彼此接近。这说明掺杂剂种类对 X_j 的影响不明显。而直拉晶体与水平晶体的 X_j 差别较大，这可以解释我们的数据较文献 [3] 为高的原因。文献 [4] 曾指出， X_j 与 \sqrt{t} 的线性关系，在深结扩散时不能用“费克定律”描述，因此图 1 的结果不适于深结扩散。

(二) $R_s - X_j$ 关系

温度为 600—700°C 时，不同扩散条件下样品的 R_s 对 X_j 作图，如图 2 所示。从图 2 可见，随 X_j 的增加 R_s 明显地降低。当 $X_j < 1 \mu\text{m}$ 时尤为明显。按此关系可根据 R_s 的数值近似地估计 X_j 的数值。

(三) 迁移率与载流子平均浓度的关系曲线

将迁移率 μ 对载流子平均浓度 C_s 作图，如图 3 所示，从图 3 可见， μ 随 C_s 的增加而降低。这与 InP 中 Zn 扩散的结果类似^[8]。

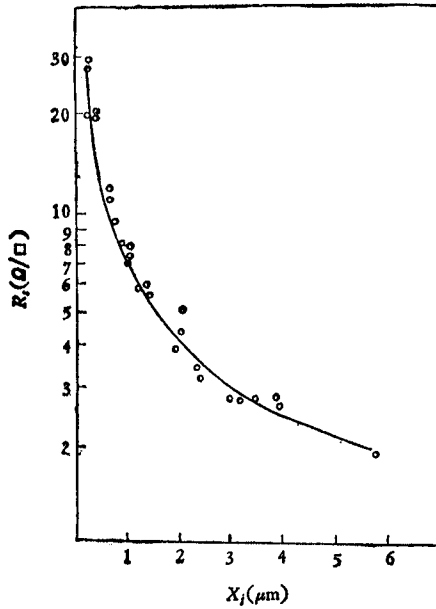
图2 R_s-X_j 关系

Fig. 2 Curve of the sheet resistance R_s vs. the junction depth X_j

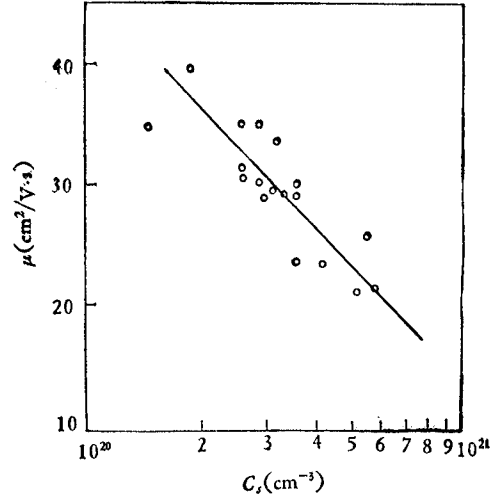
图3 $\mu-C_s$ 关系

Fig. 3 Relative curve of carrier mobility vs. carrier concentration C_s

(四) C_s 与 $X_j \cdot R_s$ 的关系

文献[1]指出扩散层的平均电导率

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{e} = \frac{1}{e_s X_j} = q\mu N, \quad (1)$$

式中 q 是电子电荷, μ 是平均载流子迁移率, N 是载流子密度。对过 As 压的高 Zn 扩散而言, 扩散剖面非常陡, 假定 $N = \bar{C} = C_0$, \bar{C} 是平均浓度, C_0 是表面浓度(即 C_s)

$$C_0 = \frac{1}{q\mu\rho} = \frac{1}{q\mu X_j \cdot R_s}, \quad (2)$$

还给出了 $\rho = X_j \cdot R_s$ 与扩散温度 T 的曲线, 用(2)式求出 C_0 即 C_s 。

但从图3可见, μ 是随 C_s 而变化的参数, 因此文献[1]用 μ 的平均值为 $25\text{cm}^2/\text{vs}$ 代入(2)式, 求 C_0 的方法, 是有较大误差的。

若将 C_s 对 $\frac{1}{X_j \cdot R_s}$ 作图, 如图4所示。对掺 Si 的 GaAs 单晶和 n -GaAs 外延片扩 Zn 后, C_s 随 $\frac{1}{R_s \cdot X_j}$ 的增加而增加, 如实线所示。在 $2-6 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 范围内有明显的规律性。而 p -GaAs 外延片扩 Zn 后形成 p^+-p 高浓度表面层, 由于范德堡法对 p -GaAs 的测试数据是 p^+-p 层浓度的平均值, 较实际值偏低, 如图4中虚线所示, 也有类似的规律, 而实际的 C_s 应较图4中虚线为高。借助于图4中的近似关系, 可对 GaAs 衬底上, 生长的 GaAlAs/GaAs 多层外延层结构上的 GaAs 外延层扩 Zn 后的 C_s 进行估算。这对器件工

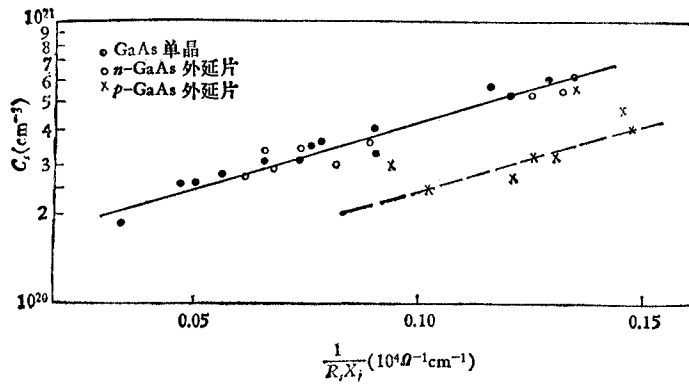


图 4 $C_s - \frac{1}{X_j \cdot R_s}$ 关系

Fig. 4 Relative curve of the surface concentration C_s vs. the reciprocal of $X_j \cdot R_s$

艺是有参考价值的。

(五) $C_s - \frac{1}{T}$ 关系

将 C_s 对 $\frac{1}{T}$ 作图,如图 5 所示。从图 5 可见, Zn 在 GaAs 和 InP 中的平均浓度 C_s 随 $\frac{1}{T}$ 的增加而降低,可用 $C_s = (C_s)_0 \exp(-Q/KT)$ 表示。在 GaAs 中 $Q = 0.484\text{eV}$, $(C_s)_0 = 1.908 \times 10^{23}\text{cm}^{-3}$; 在 InP 中 $Q = 1.86\text{eV}$, $(C_s)_0 = 1.05 \times 10^{30}\text{cm}^{-3}$ 。

图 5 表明,表面浓度 C_s 在 GaAs 中较在 InP 中高一个数量级(在相同扩散温度下),并随 $\frac{1}{T}$ 的增加而缓慢地下降。而在 InP 中,则随 $\frac{1}{T}$ 的增加而急剧地降低。这是由于 Zn 在 GaAs 和 InP 中有着不同的扩散机理。

Zn 在 GaAs 中以替位式和填隙式两种形式存在,而大量的是以替位式存在。Zn 向 GaAs 中扩散是气相中的 Zn 与 GaAs 中的 Ga 空位 V_{Ga} 反应,而形成电离的 Zn 受主和固相中的自由空穴^[3],可表示为:



而单价解离的 Zn 则以填隙式,在 GaAs 中与 V_{Ga} 反应,可表示为:



但 Zn 不论是替位式或填隙式,在 GaAs 中均呈受主,因而表面受主浓度较高,且随 $\frac{1}{T}$ 的增加而缓慢地降低。

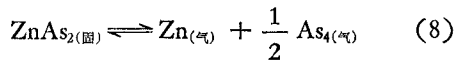
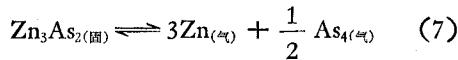
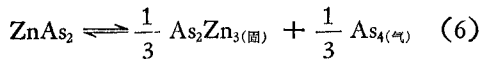
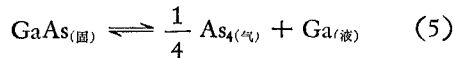
而 Zn 在 InP 中有三种扩散机理^[2],它们是: Zn 在 InP 中呈替位式;中性复合体 $V_p\text{Zn}_{\text{In}}V_p$ 和填隙式。其中只有前者是浅受主,后两者则是中性的,对载流子无贡献。由于中性复合体在数量上占绝对优势。因此表面受主浓度较 GaAs 中低很多,由于在 InP 扩散层内, C_s 受 $V_p\text{Zn}_{\text{In}}V_p$ 中性复合体的浓度 C_n 控制,只有在 C_n 达到一定浓度后,

C_s 才会相应地增加^[10]. 因此 C_s 随 $\frac{1}{T}$ 的增加而急剧地降低.

图 1 的结果表明: Zn 在 GaAs 中的 X_j 较在 InP 中的有明显的差别. 在相同扩散温度和时间, 在 InP 中的 X_j 较在 GaAs 中大很多. 这是因为扩散系数有明显的差别. 在 600—700°C 下, Zn 在 GaAs 中的扩散系数为 $1-5 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$, 而在 InP 中的约为 $10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$.

(六) 扩散样品的表面形貌

采用 ZnAs_2 源在扩散条件下存在下列平衡,



按(3)、(4)反应方程, Zn 向 GaAs 中扩散是气、固反应. 由于 ZnAs_2 在 600—700°C 有较大的分解压, 因此防止源迁移, 对制备光亮无损伤的表面非常重要. 这是与 Zn_3P_2 源的重要区别^[8].

在平衡条件下, Zn 在 GaAs 中的溶解度与扩散剖面的表面浓度相对应. 为了得到光洁无损伤的表面, 在扩散过程中要防止产生液相而损伤表面. 按 Ga-As-Zn 相图^[1,3], 扩散温度应低于 744°C. 在用 ZnAs_2 源时, 扩散温度低于 723°C 即可防止液相产生. 控制源温低于样品温度 10—20°C, 以防止源的迁移, 在 GaAs 表面上引起固相反应. 扩散完成后, 迅速冷却反应管的尾部, 以防 ZnAs_2 沉积在样品表面上而引起表面不光亮. 图 6 是 GaAs 单晶扩散后光亮表面的形貌图. 反之, 若源温高于样品温度, 则扩散后样品表面不光亮, 有时还带有腐蚀坑. 这是发生固相反应的结果. 图 7 是源温高于衬底温度时, 扩散后样品表面的形貌图.

(七) 在 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 双异质结器件制备工艺中的应用

在掺 Te 或掺 Si 的 $n \geq 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的(100)面 GaAs 衬底上, 生长四层外延层. 用气相沉积 SiO_2 作绝缘介质膜; 在 600—650°C 下选择 Zn 扩散后, 在 p 面和 n 面分别蒸发 Au-Zn 和 AuGeNi; 并在 p 面镀 Au 作热沉, 在 n 面腐蚀“出光坑”, 然后 p 面朝

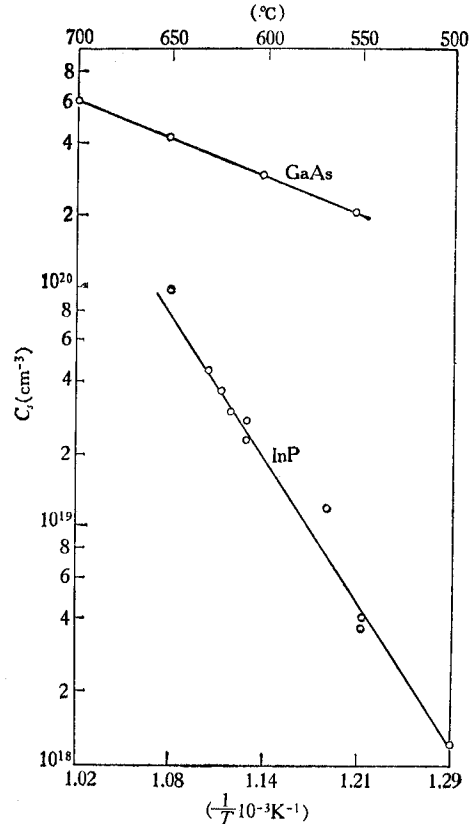


图 5 表面浓度 C_s — $\frac{1}{T}$ 关系

Fig. 5 Curve of the surface concentration C_s vs. the reciprocal of diffusion temperature T

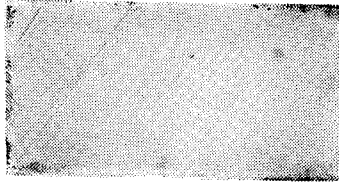


图6 源温较样品温度低时，
扩 Zn 后的样品表面形貌

Fig. 6 Photograph of the sample surface
when the temperature of ZnAs₂ is lower
than the temperature of the sample

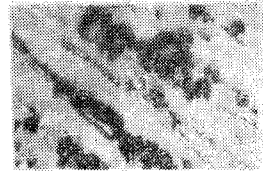


图7 源温较样品温度高时，
扩 Zn 后的样品表面形貌

Fig. 7 Photograph of the sample surface
when the temperature of ZnAs₂ is higher
than the temperature of the sample

下，压焊在管座上；并在 n 面上热压 Au 丝引线^[11]。这样制得的小面积、高辐射度发光管的主要参数为：输出功率 2—4mw，正向压降 2.4V，串联电阻 3—5Ω。

四、结 束 语

(1) 研究了 Zn 向 GaAs 中的低温扩散。扩散后表面薄层电阻 R_s 随结深 X_j 的增加而降低。迁移率 μ 随载流子浓度 C_s 的增加而降低。

(2) C_s 对 $\frac{1}{R_s \cdot X_j}$ 作图表明： C_s 随 $\frac{1}{R_s \cdot X_j}$ 的增加而增加。这一关系可作为判断多层外延片扩 Zn 后表面浓度的简便方法。对器件制备具有参考价值。

(3) 讨论了 Zn 在 GaAs 和 InP 中的不同扩散机理，解释了 Zn 在这两种半导体材料中扩散后样品电学特性有差别的原因。

(4) 该法已用于 GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 双异质结发光管的制备工艺中，并制得了光功率为 2—4mW、压降为 2.4V、串联电阻为 3—5Ω 的 GaAs/Ga_xAl_{1-x}As 双异质结发光二极管。

本项工作中，梁琦同志承担测试工作，富小妹同志提供外延片，水海龙、潘慧珍、王德宁同志对本文给予了指导和帮助，在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] K. K. Shih, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **123**(1977), 1739.
- [2] A. Flat, et al., *Solid State Electron*, **20**(1977), 1024.
- [3] H. C. Casey, *Trans. AIME*, **242**(1968), 406.
- [4] C. H. Tang, *J. Electrochem. Soc.*, **118**(1971), 1454.
- [5] 上海无线电十九厂，复旦大学，半导体集成电路工艺(上册)，1971年，第145页。
- [6] L. Kenneth, *J. Electrochem. Soc.*, **116**(1969), 507.
- [7] L. Marton, *Advances in Electronics and Electron Physics*, New York, Academic Press, Vol. 42, (1976), p. 246.
- [8] 张桂成等，半导体光电，1981年，第2期，第189页。
- [9] P. K. Tien, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 701.
- [10] B. Tuck, et al., *Inst Phys. Conf. Ser.* **33a**, Chap. 3, D10, 1977, p. 2473.
- [11] 潘慧珍等，电子学通讯，**3**(1981)，22.

THE DIFFUSION OF Zn IN GaAs AT LOW TEMPERATURE

Zhang Guicheng, Fu Zhiping

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia sinica)

In this report the diffusion of Zn into GaAs at low temperature has been investigated. The experiments are accomplished in an evacuated and sealed quartz ampoule using ZnAs₂ as the source of Zn.

The relation among the junction depth (X_j), the time (t) and the temperature (T) of diffusion has been investigated. It is found that the sheet resistance (R_s) of diffusion layer increases as the junction depth (X_j) decreases, the surface concentration (C_s) decreases as $1/T$ increases and the carrier mobility (μ) decreases as C_s increases. The C_s vs. $1/X_j R_s$ is plotted, it indicates that the C_s increases as $1/(X_j R_s)$ increases. This is a simple method for determining the C_s of the multiple Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs epitaxial layer. The mechanism of Zn diffusion in GaAs and InP is discussed.

This process has been applied to fabricate GaAlAs/GaAs double heterojunction light emitting diodes and an output power of 2—4 mW and a series resistance of 3—5 Ω are obtained.