

InP/InGaAs(P) 材料中的 低温开管 Zn 扩散*

李维旦 潘慧珍
(中国科学院上海冶金研究所)

摘 要

为了在 InP/InGaAs(P) 材料中进行精确的选择扩散, 同时又要保证外延生长的多层异质结构不被破坏, 提出了一种新的低温开管 Zn 扩散方法. 该法直至在 $T = 500^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{min}$ 的条件下, 重复性仍很好. 应用该法研究了低温条件下 Zn 在 InP, InGaAs(P) 材料中的扩散行为. 实验首次发现, Zn 在 InGaAsP 材料中的扩散速率与材料中 P 含量的平方成正比.

1. 引言

InP/InGaAs(p) 是制作长波长光电器件和高速电子器件的理想材料. Zn 扩散是制作该类器件的重要工艺之一^[1-2]. 作为一种掺杂手段, 它与离子注入法相比, 具有工艺简单, 引入的晶格损伤小等优点. 由于 Zn 扩散的对象往往是外延生长的多层异质结构材料, 层与层之间常具有不同的掺杂类型和杂质分布. 因此, 为了使这种精细的结构不被破坏, 要求 Zn 扩散温度尽可能低, 时间尽可能短. 然而, 根据已有的报道^[3,6] 和我们的实验, 常规封管 Zn 扩散工艺重复性很差, 不能满足制作结构较复杂, 对结深等参数要求较高的器件的需要. 本文介绍一种新的开管 Zn 扩散工艺, 它不仅能成功地解决上述问题, 而且还具有操作简单, 不用有毒气体^[7]等优点.

2. 实验方法

实验采用经过改造的液相外延系统进行开管扩散. 扩散样品和扩散源放在一个特制的石墨舟内(见图 1), 通过拖拉石墨拖板可精确地控制扩散时间. 在加热以前, 首先将系统抽至低真空, 而后通 H_2 , 并适当控制流量.

实验采用 In/Zn 合金为扩散源, 样品上覆盖多晶 InP, 以避免样品表面热分解. 我们认为, In/Zn 合金源的性能优于文献 [8, 9] 所报道的 Sn/Zn/P 合金. 因为它避免了采用 Sn 为溶剂而带来的 Sn 沾污^[40], 也解决了由于 P 的挥发造成的不稳定性.

实验样品分别采用不掺杂 InP 单晶 ($n = 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$), 掺 S InP 单晶 ($n = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$), 掺 Te InP 外延片 ($n = 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) 和不掺杂 InGaAs, InGaAsP ($\lambda_g = 1.3 \mu\text{m}$) 外延片. 在扩散前, 经抛光的单晶片需用 0.5% 的溴甲醇腐蚀, 以去除表面损伤.

扩散后的样品分别用 SEM 法, 电化学 C-V 法^[11]和腐蚀显结法测量结深, 表面浓度

* 1986年5月22日收到, 1986年12月29日修改定稿.

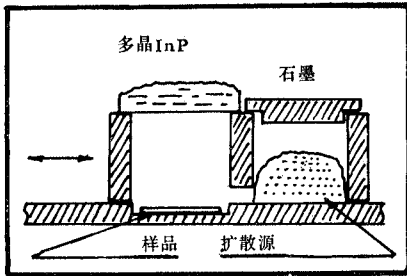


图1 扩散用石墨舟简图

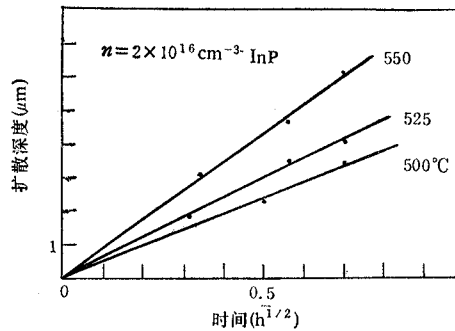


图2 开管 Zn 扩散扩散结深与扩散时间的关系

和纵向载流子分布. 显结溶液采用 3:2:25 的 $\text{KOH}:\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6:\text{H}_2\text{O}$. 显结在强光下进行. 然后用 1500 倍光学显微镜测量结深. 实验表明, 上述三种方法得到的结深极为吻合.

3. 实验结果和讨论

(1) 与常规封管扩散的比较 常规的封管 Zn 扩散工艺一般采用 ZnP_2 或 Zn_3P_2 为扩散源^[3,6]. 有时为了提高 Zn 分压也采用 Zn 和 P 或 $\text{Zn}, \text{P}, \text{ZnP}_2$ 的混合物为源^[4,6]. 当扩散温度 $T < 550^\circ\text{C}$, 前者常出现不反型等异常现象^[3], 后者由于 P 用量很小 ($\sim 0.1\text{mg}/\text{cm}^3$), 而 X_j, C_s 等参数对 P 量又很敏感^[4,6], 所以浅结扩散也很难控制. 本实验采用的开管扩散方法基本上克服了这些不利因素, 较好地低温, 短时间情况下控制了结深等参数. 从大量的实验数据来看, 当 $T = 550^\circ\text{C}$ 时, 扩散结深的最大相对误差 $\left(\frac{\Delta X_j}{X_j}\right)_{\max} < 0.03$. 扩散温度降至 500°C , 扩散时间短到 5 min, 仍未发现不反型现象.

实验的 $X_j - \sqrt{t}$ 关系如图 2 所示. 基本上服从菲克 (Fick) 定律. 当扩散温度为 525°C 时, 表征扩散系数的最大相对误差 $\left(\frac{\Delta D_{\text{eff}}}{D_{\text{eff}}}\right)_{\max} < 0.04$; 500°C 时, $\left(\frac{\Delta D_{\text{eff}}}{D_{\text{eff}}}\right)_{\max} < 0.14$.

用电化学 C-V 法测得, 在 500°C 扩散温度下, 样品的表面载流子浓度 $C_s = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 这与文献 [3] 报道的封管扩散 $C_s - 1/T$ 关系外推得到的结果基本一致. 这表明扩散时样品表面的 Zn 分压是足够高的. 可以预见, 提高扩散温度可使表面载流子浓度得到进一步提高.

我们认为, 实验有较好的稳定性, 主要是由于成功地控制了样品表面 P 和 Zn 的分压, 并较精确地控制了扩散时间和温度的缘故.

(2) 表征扩散系数及其与扩散源 Zn 浓度的关系 实验所得的表征扩散系数 $D_{\text{eff}} (= X_j/\sqrt{t})$ 与扩散温度 T 的关系如图 3 所示. 实验分别采用 Zn 含量为 1.5%, 7.9% 和 15% 的 In/Zn 合金为扩散源, 在 $T = 525^\circ\text{C}$, $N_{\text{sub}} = 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 条件下, 得 D_{eff} 与扩散源 Zn 含量 $x_{\frac{1}{2}\text{Zn}}$ 的关系如图 4 所示. 由图 3, 4 可知, D_{eff} 基本上满足关系: $D_{\text{eff}} = D_0 \exp[-E_0/kT]$. 其中, E_0 与 $N_{\text{sub}}, x_{\frac{1}{2}\text{Zn}}$ 有关.

我们认为, 由于扩散是在半封闭的系统中进行的, 而 In/Zn 合金的 Zn 分压较高, 因此

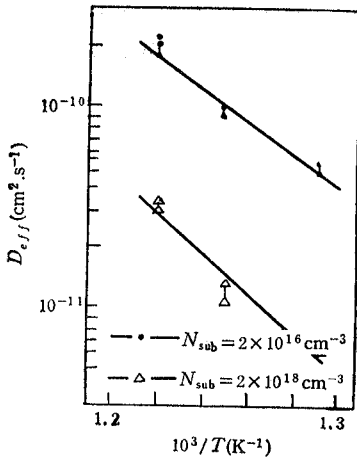


图 3 表征扩散系数 D_{eff} 与扩散温度的关系

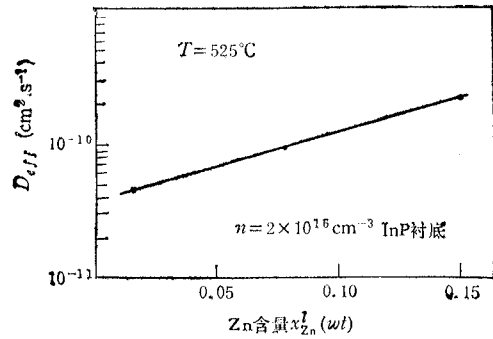


图 4 表征扩散系数 D_{eff} 与扩散源 Zn 含量的关系

系统不太容易进入饱和。由亨利 (Henry) 定律, Zn 分压有, $p_{Zn} = p_{Zn}^0 a_{Zn} (a_{Zn} = \gamma_{Zn} x_{Zn}^I)$, 式中, γ_{Zn} 为一与 Zn 含量 x_{Zn}^I 基本无关的系数, p_{Zn}^0 为 Zn 含量等于 100% 时的 Zn 压。又根据分子运动论的结论, 单位时间内撞击在单位样品表面上的 Zn 分子个数 n 可写成 $n = A^{p_{Zn}}/T$, 这里, A 是与温度, 压强无关的常数。这样, 就出现了图 3, 4 所示的关系。图 3 所示的 $D_{eff}-T$ 关系是扩散工艺所常用的。图 4 所示的 $D_{eff}-x_{Zn}^I$ 关系给该工艺的应用又提供了一个可供选择的自由度。

(3) 载流子纵向分布和扩散结的电学特性 用电化学 C-V 法测得的样品纵向载流子分布如图 5 所示。可以看出, 这是一个相当陡直的突变结。在 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ InP 单晶片上用上述方法扩 Zn 制得的 p-n 结的 I-V 特性曲线如图 6。在 0.9 倍击穿电压处, 反向电流密度小于 $6 \times 10^{-13} \text{ A}/\mu\text{m}^2$ 。完全能满足单片集成光电器件中一般的电隔离需要。

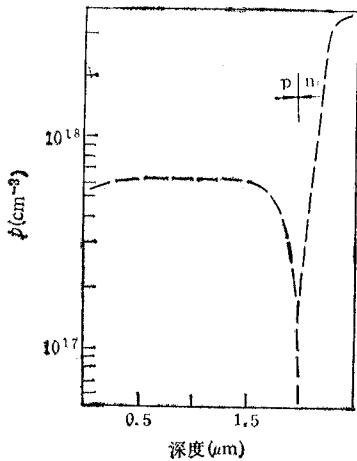


图 5 电化学 C-V 法测得开管 Zn 扩散后样品的载流子分布

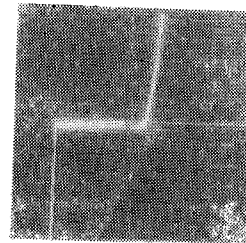


图 6 用开管 Zn 扩散法制得的 InP 二极管的 I-V 特性 正向 x——1V/格, 反向 x——10V/格。

(4) 扩散结的平坦性和表面形貌 图 7(a) 为大面积扩散 $p-n$ 结结线的照片, 图 7(b) 为用低温 CVD 法淀积 SiO_2 为掩膜进行选择扩散, $p-n$ 结结线的照片. 图 7(a) 的视野为 $100 \mu\text{m}$, 因此可以看出, 扩散的前沿是很平整的.

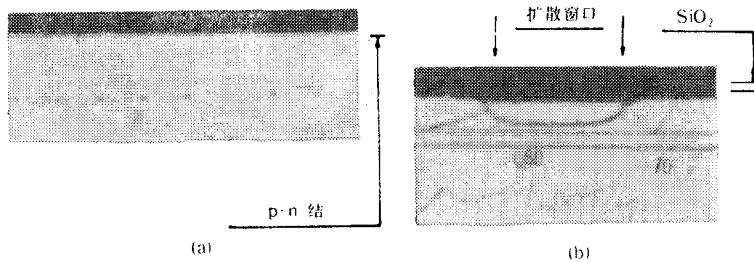


图 7

(a) 大面积 Zn 扩散 $p-n$ 结前沿(b) 以 SiO_2 为掩膜的选择 Zn 扩散 $p-n$ 结前沿

图 8(a) 和 (b) 分别为有 InP 盖板和无 InP 盖板保护的样品, 经 525°C 、30 min 扩散后的表面形貌. 前者光亮如镜, 后者则出现许多小坑和 In 滴. 这表明, 采用 InP 盖板能有效地抑制样品表面的热分解损伤. 采用 InP 盖板保护的样品, 无论采用上述三种浓度的扩散源中的哪一种, 直到 650°C 都能得到光亮的表面. 有效地克服了采用高 Zn 含量 Sn/Zn/P 合金源时样品表面出现热分解损伤的缺点^[9].

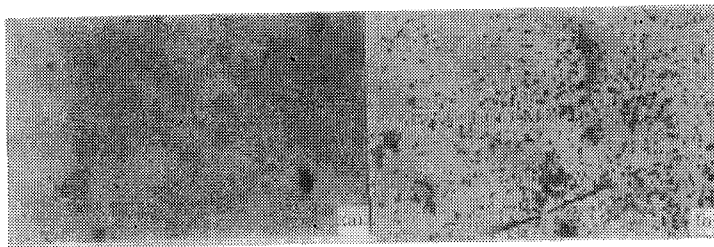


图 8

(a) 用多晶 InP 保护经 525°C 30min Zn 扩散的 InP 样品表面(b) 用石墨盖板保护经 525°C 30min Zn 扩散的 InP 样品表面

(5) $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 和 InGaAsP ($\lambda_g = 1.3 \mu\text{m}$) 外延材料的开管 Zn 扩散行为 载流子浓度均为 10^{16} cm^{-3} 的 InP 单晶片, InGaAs, InGaAsP 液相外延片在同样扩散条件下的 $X_j - \sqrt{t}$ 关系见图 9. 可以看出, 扩散系数 D 随材料的 P 含量的增加而增大. 这可以由 InP 体系材料的填隙-替位扩散机理来解释. Zn 在 InP 体系材料中的扩散途径如下^[4]:

$$\text{Zn (vap.)} \Rightarrow \text{V}_P \text{Zn}_{\text{III}} \text{V}_P \xrightarrow{2V_P} \text{Zn}_{\text{III}} + \text{P} \xrightarrow{V_{\text{III}}} \text{Zn}; \Rightarrow (\text{晶体中的扩散}) \Rightarrow \text{Zn}; \xrightarrow{V_{\text{III}}} \text{Zn}_{\text{III}} + \text{P} \xrightarrow{2V_P} \text{V}_P \text{Zn}_{\text{III}} \text{V}_P.$$

由于 InP 体系中表面 V 族元素的空位主要是 P 空位, 所以, Zn 在 InP 体系中的扩散速率与材料的 P 含量的平方成正比 (见图 10). 利用 Zn 在不同材料中的不同扩散速率, 可以在同一工艺过程中, 对器件的各区域进行不同深度的掺杂.

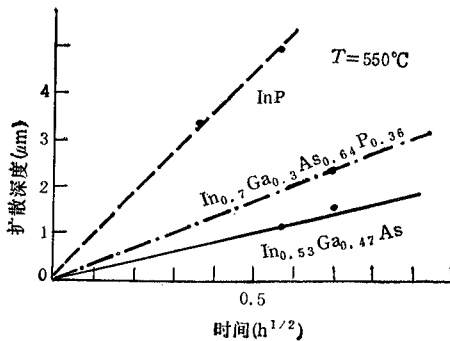


图 9 经开管 Zn 扩散后各种样品的结深与扩散时间的关系

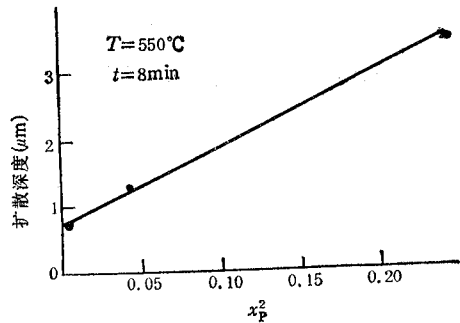


图 10 扩散结深与样品中 P 含量的关系

4. 小结

为了满足较复杂的 InP/InGaAs(P) 光电器件的制作, 提出了一种新的开管扩散 Zn 的方法. 实验证明, 该方法能够在低扩散温度, 短扩散时间的条件下, 较好地控制结深, 有较好的重复性, 一致性. 扩散后样品光亮, 扩散前沿平整, 结的电学性能良好. 实验还利用这种方法比较了 Zn 在 InP 和 InGaAs, InGaAsP 中的扩散行为, 得出 Zn 在 InP 体系材料中的扩散系数与材料的 P 含量的平方成正比.

作者对杨易, 程宗权, 蒋惠英, 张国正等同志在实验中给予的帮助; 胡维央, 富小妹等同志为实验提供了大量材料; 陈自姚, 朱福英等同志协助进行电化学 C-V 法测量; 唐圣明, 林绥娟等同志协助进行 SEM 分析, 在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] J. Shibata et al., *Appl. Phys. Lett.*, 45(1984), 181.
- [2] R. E. Nabory et al., *Integrated and Guided-Wave Optics*, Tech. Dig. California (1982) p. Thc. 4.
- [3] 张桂成等, *电子科学学刊*, 5(1983), 95.
- [4] B. Tuck and A. Hooper, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 8(1975), 1806.
- [5] N. Chand and P. A. Houston, *J. Electron. Mater.*, 11(1982), 37.
- [6] Y. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22(1983), 1699.
- [7] P. N. Favennec et al., *Electron. Lett.*, 16(1980), 832.
- [8] S. B. Phatak, *IEEE Electron. Device Lett.*, EDL-3(1982), 132.
- [9] N. Chand and P. A. Houston, *J. Electron. Mater.*, 14(1985), 9.
- [10] Y. R. Yuan et al., *J. Appl. Phys.*, 54(1983), 6044.
- [11] T. Ambridge et al., *Electron. Lett.*, 15(1979), 647.

LOW TEMPERATURE OPEN TUBE Zn DIFFUSION IN InP/InGaAs(P)

Li Weidan, Pan Huizhen

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

A new method for accurate Zn diffusion in InP/InGaAs(P) at low temperature is put forward in order to keep the carrier profile in multilayers from redistribution. Several kinds of diffusion sources with different Zn contents are used in the experiment that shows good reproducibility of the method. Using this method, the characteristics of low temperature Zn diffusion in InP, InGaAs and InGaAsP are studied, and it is found for the first time that the Zn diffusion rate is proportional to the square of the phosphorus content in the materials.