

УДК 621.315.5

## Изучение процесса диффузии цинка в InP и в гетероструктуры InP/ In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/InP применительно к *p-i-n*-фотодиодам

Д.С. Андреев, Н.Б. Залетаев, П.Е. Хакуашев, И.В. Чинарева, М.А. Тришенков

*Целью данной работы является исследование диффузии цинка в фосфид индия и гетероструктуры  $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$ . Исследованы профили распределения концентрации носителей заряда в диффузионных структурах. Определен коэффициент диффузии цинка в монокристаллическом и эпитаксиальном InP, в  $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$ . Определена зависимость времени диффузии от толщины эпитаксиального слоя и подобрана формула, удобная для практических расчетов. Показано, что данный технологический процесс может быть использован в технологии изготовления *pin*-фотодиодов на основе структур  $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$ . Приведены вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики фотодиодов.*

PACS: 85.60.—q.

**Ключевые слова:** монокристаллический, эпитаксиальный фосфид индия, гетероэпитаксиальная структура  $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$ , диффузия, коэффициент диффузии.

### Введение

Диффузия в гетероэпитаксиальные структуры  $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$  является одной из ключевых операций для формирования *p-n*-перехода при изготовлении фотодиодов, чувствительных в диапазоне длин волн 0,9–1,7 мкм. [1] Формирование *p-n*-перехода определяет все основные фотоэлектрические параметры фотодиодов.

Как известно, элементы II группы периодической таблицы (Be, Mg, Zn, Cd, Hg), диффундированные в фосфид индия, образуют слои с проводимостью *p*-типа. Наиболее распространенными диффузантами-акцепторами являются Cd и Zn. Однако на практике элементарные диффузаны обычно не используются, т.к. процесс при этом плохо управляем, диффузия идет слишком быстро, причем часто наблюдается эрозия поверхности полупроводника. [2]

Для создания диффузионного *p-n*-перехода в соединениях вида  $A^{III}B^V$  необходимо избыточное давление паров летучего компонента V груп-

пы для предотвращения разложения поверхности полупроводника при нагреве.

Наиболее вероятные причины эрозии следующие [2]: химическое взаимодействие диффузанта с полупроводником, конденсация части диффузанта на поверхности полупроводника, частичное испарение легколетучих компонентов группы  $B^V$  (в нашем случае, элементарный фосфор). Устранить следы эрозии традиционными, химико-механическими способами обработки поверхности практически невозможно вследствие малых толщин эпитаксиальных слоев гетероструктур. По этой причине диффузию обычно проводят в отпаянной кварцевой ампуле с дополнительным размещением внутри нее навески элемента пятой группы.

Для соединений  $A^{III}B^V$  диффузия в подрешетке из атомов III группы характеризуется меньшей энергией активации, чем соответствующая диффузия в подрешетке элементов V группы. Если диффундирующие атомы нейтральны или однократно ионизированы, то их движение по вакантным узлам фосфора затрачивается большая энергия, чем на движение по вакантным узлам индия. Это происходит, потому что для образования вакансии индия необходимо удалить три электрона, а для образования вакансии фосфора требуется удалить пять электронов. Наименьшей энергией активации обладают элементы, диффундирующие по междоузельному механизму.

Вследствие испарения поверхностных атомов при температуре диффузии в поверхностном слое образуется большое число избыточных вакансий,

Андреев Дмитрий Сергеевич, вед. инженер.  
Залетаев Николай Борисович, вед. научн. сотр.  
Хакуашев Павел Евгеньевич, гл. специалист.  
Чинарева Инна Викторовна, вед. инженер.  
ОАО «НПО «Орион».

Россия, 111123, Москва, ш. Энтузиастов, 46/2.  
E-mail: orion@orion-ir.ru

Тришенков Михаил Алексеевич, профессор.  
Московский институт радиотехники,  
электроники и автоматики (МИРЭА).  
Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78

Статья поступила в редакцию 25 сентября 2013 г.

© Андреев Д.С., Залетаев Н.Б., Хакуашев П.Е., Чинарева И.В., Тришенков М.А., 2013

т.е. поверхность становится нестехиометричной. В InP *n*-типа увеличивается концентрация акцепторов, которыми являются вакансии индия. Вакансии фосфора являются донорами и сосредоточены в более узкой приповерхностной области.

Механизм диффузии цинка в InP наиболее полно описывается в [3]. Наряду с продвижением атомов цинка по междоузельному пространству (interstitial-substitutional model) вглубь полупроводника происходит передвижение атомов фосфора по вакансиям фосфора (divacancy model) с последующим его испарением с поверхности InP. В результате происходит генерация вакансий фосфора, концентрация которых становится значительно больше концентрации вакансий индия. В связи с тем, что процесс образования нейтральных комплексов, включающих в себя атомы цинка и вакансии фосфора, является более вероятным по сравнению с процессом встраивания цинка в вакансии индия, то при высокой концентрации вакансий фосфора цинк образует нейтральные комплексы, включающие в себя атомы цинка и вакансии фосфора.

Создание противодействия паров легколетучих элементов путем введения в низкотемпературную зону ампулы дополнительных навесок элемента группы V<sup>V</sup> нецелесообразно из-за непостоянства состава диффузанта, давления насыщенных паров, а также легкой воспламеняемости последнего. Для формирования *p*–*n*-перехода в качестве диффузанта для InP используется Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> или Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> [4].

Описание диффузионного процесса возможно без коэффициента диффузии, который зависит от температуры, энергии связи примесных атомов в решетке, концентрации вакансий, постоянной решетки, частоты колебаний атомов решетки и ряда других величин.

Температурная зависимость коэффициента диффузии имеет вид [4]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $D_0$  — постоянная, численно равная коэффициенту диффузии при бесконечно большой температуре;  $\Delta E$  — энергия активации диффузии. Литературные данные по определению  $D_0$ ,  $\Delta E$  для InP приведены в таблице.

Таблица

| № п/п | $D_0$ , см <sup>2</sup> /с | $\Delta E$ , эВ | Метод выращивания   | Источник информации |
|-------|----------------------------|-----------------|---|---------------------|
| 1.    | $4,9 \cdot 10^{-2}$        | 1,52            | <i>n</i> -InP (100), монокристаллический<br>$N=5 \cdot 10^{15}$ см <sup>-3</sup>                          | [5]                 |
| 2.    | $1,4 \cdot 10^{-3}$        | 2,34            | <i>n</i> -InP (100), монокристаллический легированный S, $N=4 \cdot 10^{18}$ см <sup>-3</sup>             | [5]                 |
| 3.    | $2,9 \cdot 10^{-3}$        | 1,2             | <i>n</i> -InP/ <i>n</i> <sup>+</sup> -InP, эпитаксиальный, LPE,<br>$N < 7 \cdot 10^{15}$ см <sup>-3</sup> | [6]                 |
| 4.    | $8,2 \cdot 10^{-2}$        | 1,44            | <i>n</i> -InP (100), монокристаллический, LEC,<br>$N=7 \cdot 10^{18} - 4 \cdot 10^{15}$ см <sup>-3</sup>  | [7]                 |

При диффузии из поверхностного источника бесконечной мощности, обеспечивающего постоянство поверхностной концентрации  $C_0$ , распределение концентрации примеси по глубине диффузионного слоя в момент времени  $t$  описывается выражением:

$$C_{x,t} = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии.

При этом *p*–*n*-переход образуется на глубине  $x_j$ , где  $C(x_j, t) = C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{исх}}$  — концентрация примеси в полупроводнике. Тогда имеем:

$$C_{\text{исх}} = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x_j}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3).$$

Обычно  $C_{\text{исх}}$  на несколько порядков меньше  $C_0$ . Поэтому, рассчитав значение  $C_{\text{исх}}/C_0$ , можно определить  $x_j$  [4].

Целью данной работы является исследование диффузии цинка в фосфид индия и гетероэпитаксиальные структуры *n*-InP/*n*-In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As/*n*<sup>+</sup>-InP для применения результатов исследования в технологии фоточувствительных элементов.

### Экспериментальная часть

#### Исследования диффузии цинка в InP в запаянной ампуле

Диффузия цинка проводилась в кварцевой ампуле объемом 120 мл, откачанной до давления  $10^{-6}$  Па, с использованием в качестве источника образца кристаллического Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (150 мг). Температура при диффузии поддерживалась на уровне 500–600 °С, время варьировалось от 20 до 60 минут. Исследовалась диффузия цинка в полированные пластины монокристаллического InP *n*-типа проводимости с концентрацией  $(1-10) \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и в гетероструктуры *n*-InP/*n*-In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As/*n*<sup>+</sup>-InP, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии с концентрациями в эпитаксиальных слоях  $1,4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и  $6,5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, соответственно. Толщина верхнего слоя *n*-InP составляла 1,0–2,5 мкм.

Исследование планарности и однородности диффузии по глубине проводилось методом окрашивания сколов в растворе KOH: K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>: H<sub>2</sub>O = 6: 4: 40.

Получение профилей легирования по глубине осуществлялось на установке ECV

Profiler по C–V-характеристикам барьера электролит–полупроводник. В качестве электролита в электрохимической ячейке использовалась 0,1М-соляная кислота. Измерения производились при токе травления менее 300 мА для обеспечения планарности фронта травления. Ток в измерительном контуре при этом не превышал 0,1 мА. Площадь пятна травления во всех случаях составила 10 мм<sup>2</sup>, что обеспечивалось калибровкой размера отверстия измерительной ячейки. Глубина диффузии определялась по изменению типа проводимости образца при электрохимическом профилировании. Тип проводимости материала на установке ECV Profiler осуществляется путем определения наклона вольт-фарадной характеристики электрохимического диода. Наклон  $dC/dV > 0$  соответствует проводимости  $p$ -типа, а при  $dC/dV < 0$  — проводимости  $n$ -типа. Также при изменении остаточного потенциала происходит определение типа проводимости путем получения разности потенциалов между полупроводниковым электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения при освещении и без освещения. Погрешность измерения концентрации составила 20%.

При исследовании на оптическом микроскопе при увеличении  $200\times$  эрозия поверхности не наблюдалась, поверхность после диффузии оставалась зеркальной.

### Применение диффузии цинка для формирования $p$ – $n$ -перехода в $p$ – $i$ – $n$ -фотодиоде на гетероэпитаксиальных структурах $n$ -InP/ $n$ -In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/ $n^+$ -InP

Диффузия цинка использовалась для изготовления  $p$ – $i$ – $n$ -фотодиодов на основе гетероэпитаксиальных структур  $n$ -InP/ $n$ -In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As, выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии, с концентрациями в эпитаксиальных слоях  $n$ -InP и  $n$ -In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As  $1,6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и  $6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, соответственно, выращенных на подложке  $n^+$ -InP. Толщина эпитаксиального слоя InP — 1,0 мкм. Изготавливались фотодиоды площадью  $A = 3,4 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup> по планарной технологии с использованием в качестве маскирующего покрытия пленки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Диффузия проводилась через эпитаксиальный слой InP в слой InGaAs при температуре 500 °С. Время диффузии цинка составляло 20–30 минут.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлено типичное изображение окрашенного скола, полученное на сканирующем электронном микроскопе (SEM). Фронт диффузии плоскопараллельный, глубина диффузии равномерная по всей пластине.

Электрохимические C–V-профили InP показаны на рис. 2. Вид профиля распределения концентрации по глубине хорошо соответствует описанному в статье [3] в соответствии с двойным механизмом диффузии, причем как по междоузельному пространству, так и по вакансиям фосфора.

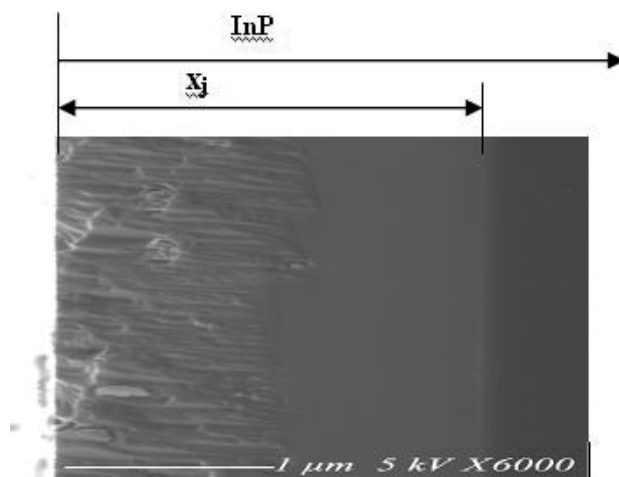


Рис. 1. Изображение окрашенного скола  $p$ - $n$  перехода, полученного диффузией цинка в монокристаллический InP.

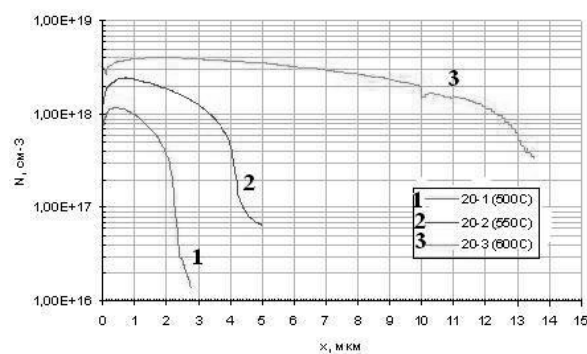


Рис. 2. Профили распределения концентрации носителей в монокристаллическом InP при разных температурах диффузии.

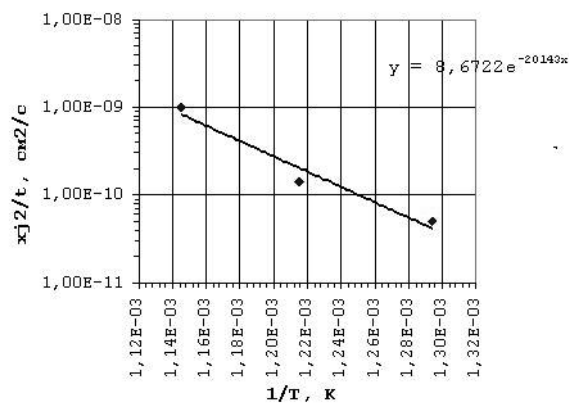


Рис. 3. Зависимость скорости диффузии ( $x_j^2/t$ ) от температуры для монокристаллического InP.

Поверхностную концентрацию  $C_0$  электрически активных атомов цинка можно определить, экстраполируя кривые до значения  $x = 0$ . Эти значения соответствуют растворимости цинка в InP при указанных температурах.

Глубина диффузии определялась по экстраполяции кривых до значения  $C = C_{исх} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

На основании экспериментальных результатов была рассчитана зависимость скорости диффузии, определяемая соотношением квадрата глубины  $p$ - $n$ -перехода ко времени диффузии  $t$ , от температуры.

Расчетная кривая аппроксимируется выражением:

$$\frac{x_j^2}{t} = 8,6722 \exp\left(-\frac{20143}{T}\right). \quad (4)$$

На основании графика зависимости  $\ln(x_j^2/t) = f(1/T)$ , представленного на рис. 3, и с учетом выражений (1) и (4) определены значения  $D_0$  и  $\Delta E$  для диффузии Zn в монокристаллический InP:

$$D_0 = 8,67 \text{ см}^2/\text{с} \text{ и } \Delta E = 1,73 \text{ эВ}.$$

Тогда для температуры 500 °С коэффициент диффузии  $D_{InP} = 4,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$  для монокристаллического InP.

При температуре 500 °С в эпитаксиальную структуру  $n$ -InP/ $n$ -In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As/ $n$ <sup>+</sup>-InP была проведена диффузия Zn в течение 40 и 60 минут. Результаты показаны на рис. 4. Как видно, глубина диффузии в эпитаксиальном слое InP составляла 1,44 мкм и 2,05 мкм для времени диффузии 40 мин и 60 мин, соответственно.

При температуре диффузии 500 °С поверхностная концентрация  $C_0$  превышает  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а фоновая концентрация носителей в InP —  $C_{исх} = 1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

По результатам  $C$ - $V$ -измерений  $p$ - $n$ -перехода получен профиль распределения концентрации носителей в глубине структуры вплоть до подложки  $n$ <sup>+</sup>-InP. Результаты приведены на рис. 5.

Ширина ОПЗ, ограниченная толщиной слоя InGaAs, составила  $w = 2,26 \text{ мкм}$  для диффузии 30 мин и толщины эпитаксиального слоя InGaAs  $h_{InGaAs} = 3,79 \text{ мкм}$ . Тогда глубина диффузии составила:

$$x_{j(30)} = h_{InP} + h_{InGaAs} - w = 1,02 + 3,79 - 2,26 = 2,55 \text{ мкм}.$$

Для диффузии в течение 20 мин ширина ОПЗ составила  $w = 2,66 \text{ мкм}$ , причем с той же толщиной эпитаксиального слоя InGaAs  $h_{InGaAs} = 3,79 \text{ мкм}$ . Следовательно, глубина диффузии:

$$x_{j(20)} = h_{InP} + h_{InGaAs} - w = 1,02 + 3,79 - 2,66 = 2,15 \text{ мкм}.$$

Зависимость глубины диффузии от  $\sqrt{t}$  аппроксимируется прямой линией как для эпитаксиального InP, так и для гетероструктуры (рис. 6) Коэффициенты диффузии, рассчитанные из этой зависимости:

$D_{InP} = 3,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$  для эпитаксиального материала

$D_{InP/InGaAs} = 3,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$  для гетероструктуры.

В работе [8] сообщается о коэффициенте диффузии  $2,13 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$  в эпитаксиальную структуру при температуре 500 °С. Расхождение значений может быть связано с особенностью материала

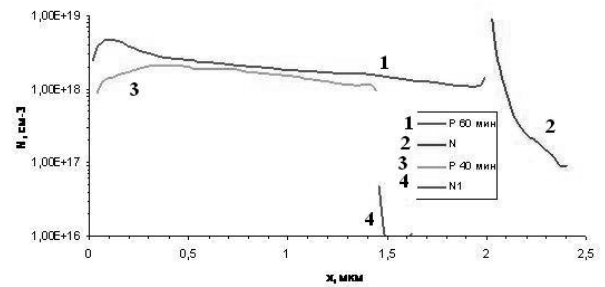


Рис. 4. Профили распределения концентрации носителей в эпитаксиальном InP при температуре диффузии 500 °С.

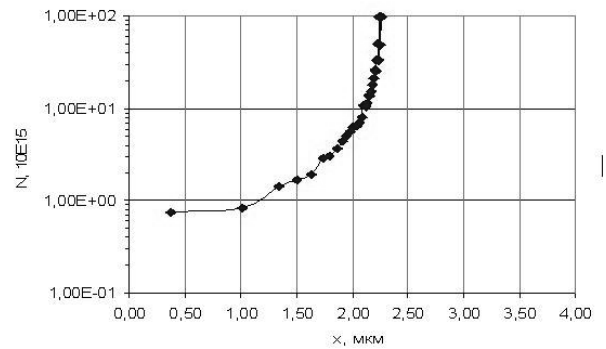


Рис. 5. Расчетное распределение концентрации носителей в поглощающей области по глубине.

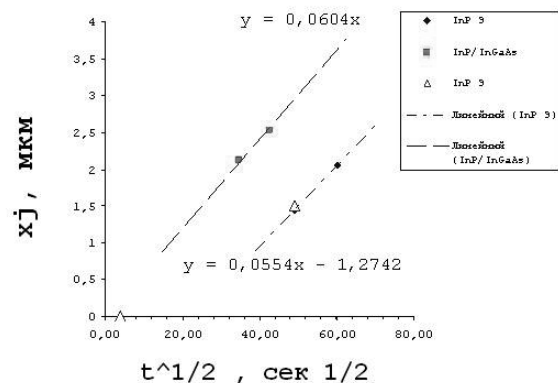


Рис. 6. Глубина диффузии при температуре 500 °С.

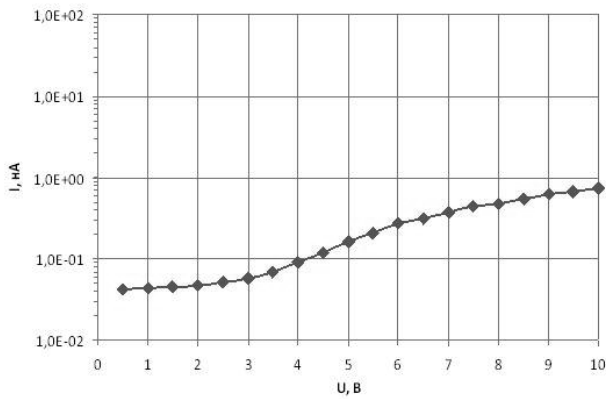


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика фотодиода.

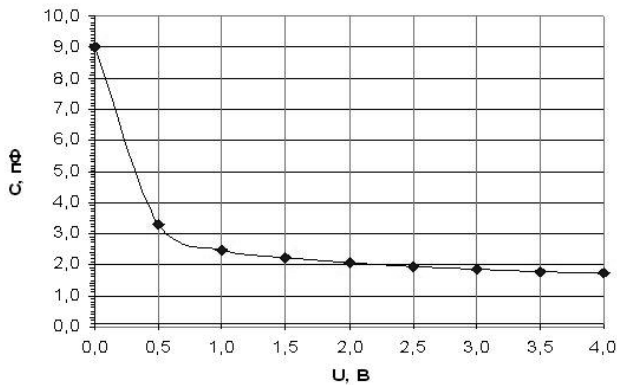


Рис. 8. Вольт-емкостная характеристика фотодиода.

эпитаксиальной структуры и составом источника диффузии.

Сравнив коэффициенты диффузии для монокристаллического и эпитаксиального InP, можно утверждать, что диффузия в эпитаксиальный слой идет несколько медленнее, что, возможно, связано с наличием дефектов эпитаксии. Коэффициент диффузии в гетероструктуре имеет промежуточное значение, связанное с различными коэффициентами диффузии в InP и InGaAs и накоплением цинка на гетерогранице. Аналогичное явление наблюдалось при исследовании диффузии Zn из  $Zn_3As_2$  через гетерограницу InP/InGaAs [8]. Кроме этого, судя по литературным данным [9, 10], диффузия в InGaAs идет медленнее, чем в InP из-за меньшей ширины запрещенной зоны.

Диффузия цинка использовалась для изготовления  $p-i-n$ -фотодиодов на основе гетероэпитаксиальных структур  $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии, с концентрациями в эпитаксиальных слоях  $n\text{-InP}$

и  $n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$   $1,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , соответственно, выращенных на подложке  $n^+\text{-InP}$ .

На рис. 7 приведены вольт-амперные характеристики созданного фотодиода. Видно, что уровень темнового тока не превышает 120 пА при напряжении 5 В.

Вольт-емкостные характеристики представлены на рис. 8. При этом емкость фотодиода при напряжении 5 В составляет 1,6 пФ, а ампер-ватная чувствительность — 0,9 А/Вт.

### Заключение

В работе определен коэффициент диффузии цинка как в монокристаллическом ( $8,7 \text{ см}^2/\text{с}$ ), так и эпитаксиальном InP ( $3,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ ), а также эффективный коэффициент диффузии для гетероперехода InP/InGaAs ( $3,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Подобраны эмпирические формулы, удобные для практических расчетов времени диффузии в зависимости от толщины эпитаксиального слоя. Показано, что данный технологический процесс может быть использован в технологии изготовления  $p-i-n$ -фотодиодов на основе гетероэпитаксиальных структур  $n\text{-InP}/n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/n^+\text{-InP}$  с низким уровнем темновых токов и высокой ампер-ватной чувствительностью. Глубиной перехода легко управлять, изменяя время диффузии в диапазоне 20–60 минут при температуре диффузии  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Литература

1. MacDougal M., Hood A. et al. // Part of the SPIE Infrared Technology and Applications XXXVII. 2011. V. 8012. No. 21.
2. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. —Л.: Наука. 1972. 3. 3. van Gorp G.J. et al. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. No. 7.
4. Курносков А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных схем. — М.: Высшая школа. 1979.
5. Marek H.S., Serreze H.B. // J. Appl. Phys. 1987. V. 51. No. 24.
6. Ohishi T. et al. // Jap. J. of Appl. Phys. 1990. V. 28. No. 2. P. 213
7. Ando H. et al. // IEEE Trans. on Electron Devices. 1982. V. ED-29. No. 9.
8. Fmbree P. et al. // Appl. Phys. 1990. V. 56. No. 10.
9. Matsumoto Y. // Jap. J. of Appl. Phys. 1983. V. 22. No. 11. P. 1699
10. Aytac S., Schlachetzki S. // J. of Crystal Growth. 1983. V. 64. P. 169

## Research of the zinc diffusion process in InP and InP/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/InP

D.S. Andreev<sup>1</sup>, N.B. Zaletaev<sup>1</sup>, P.E. Khakhashev<sup>1</sup>, I.V. Chinareva<sup>1</sup>, and M.A. Trishenkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Orion R&P Association  
46/2 Enthusiasts highway, Moscow, 111123, Russia  
E-mail: orion@orion-ir.ru

<sup>2</sup>Moscow Institute of radio engineering, electronics and automatics  
78 Vernadsky av., Moscow, 119454, Russia

*In this work, a research of the zinc diffusion process in InP and InP/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/InP has been made for fabrication of the p-i-n photodiodes. The volt-ampere and volt-farad characteristics of diodes have been obtained.*

PACS: 85.60.—q.

*Keywords:* monocrystalline, epitaxial indium phosphide, heteroepitaxial structure, n-InP/n-In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/n<sup>+</sup>-InP, diffusion.

Bibliography — 10 references

*Received September 25, 2013*