

闭管扩散 Zn 对 InP 表面性质的影响*

吕衍秋^{1,2,†} 庄春泉^{1,2} 黄杨程^{1,2} 李 萍^{1,2} 龚海梅¹

(1 中国科学院上海技术物理研究所 传感技术国家重点实验室, 上海 200083)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用闭管扩散方法以 Zn_3P_2 为扩散源, 在不同扩散温度和扩散时间下对非故意掺杂 InP(100) 晶片进行扩散. 用电化学 C-V 法(ECV)和二次离子质谱法(SIMS)分别测出了空穴浓度和 Zn 的浓度随深度的分布曲线. 结果表明扩散后 InP 表面空穴和 Zn 的浓度在扩散结附近突然下降, InP 表面空穴浓度主要取决于扩散温度, 扩散深度随着扩散时间的增长而变大, InP 表面 Zn 浓度一般比空穴浓度高一个数量级. 另外对扩散后的样品进行光致发光(PL)测试, 表明在保证表面载流子浓度的同时, 适当降低扩散温度和增加扩散时间能减小对 InP 表面性质的影响.

关键词: 闭管扩散; 电化学 C-V; 二次离子质谱; 光致发光

PACC: 7960; 6820; 7280E

中图分类号: TN21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0105-04

1 引言

离子注入和扩散是半导体晶体掺杂的主要手段. 离子注入法对晶体表面的损伤比较严重, 特别是用质量比较大的离子, 而 III-V 族半导体中的扩散要比在 Si 中难以控制, 因为通常 V 族元素在扩散温度下, 蒸汽压比较高, 这样就有破坏半导体表面的危险. 高真空密封的闭管扩散, V 族元素蒸汽压在比较低的温度下满足扩散需要, 通过合理的处理可以降低表面损伤. Zn 扩散是制备 III-V 族器件的常用方法, 通常认为 Zn 通过替位-填隙式(S-I)机制^[1]进行扩散, Zn 占据 III 族原子位置, 成为受主, 产生 p 型特性. InP 系列化合物半导体是短波红外探测器的重要材料, 如基于 InP/InGaAs/InP 结构的器件, 其光伏器件具有室温工作、性能好等优点^[2]. 对于 InP 系列光电器件, 闭管扩散是常用的方法, 所以研究闭管扩散时 Zn 对 InP 表面性质的影响非常重要.

闭管扩散时, 扩散深度受扩散温度、扩散时间等参数的影响^[3]. 为了降低材料表面损伤程度, 既要减少高温下 In-P 键的断裂, 又要保证扩散深度和载流子浓度非常重要. 我们以 Zn_3P_2 为扩散源, 在不同温度和扩散时间下对非故意掺杂 InP 晶片进行扩散, 通过电化学 C-V 法, 得到载流子浓度随深度的分布曲线; 通过二次离子质谱法测得了 Zn 浓度随深度的分布曲线; 最后, 对扩散后的样品进行光致发光测试, 得到扩散温度和扩散时间对 InP 表面性质的影响.

2 实验

Zn 的扩散是在密封的石英管中进行的, 石英管依次经过王水浸泡、去离子水清洗、干燥处理. 实验所用的 InP 材料为非故意掺杂的(100)晶向单面抛光晶片, 呈 n^- 型, 载流子浓度约为 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. 晶片经切割后, 每个样品片为 $10 \text{mm} \times 10 \text{mm} \times 0.5 \text{mm}$, 分别用氯仿、丙酮、乙醇和去离子水清洗后, 在稀 HF 中腐蚀 30s 以去除表面一层极薄的氧化层, 再依次用去离子水、无水乙醇清洗, 用氮气吹干. 把每个样品片和约 30mg 的扩散源(Zn_3P_2)一起密封于真空度高于 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的石英安瓿(体积约为 15cm^3)内, 注意避免 Zn_3P_2 粉末污染样品表面. 把石英安瓿置于电阻式退火炉中进行热处理, 扩散设备如图 1 所示. 扩散温度从为 $470 \sim 500^\circ\text{C}$, 扩散时间为 $6 \sim 20 \text{min}$, 加热完后立刻快速冷却, 然后开管, 取出样品测试.

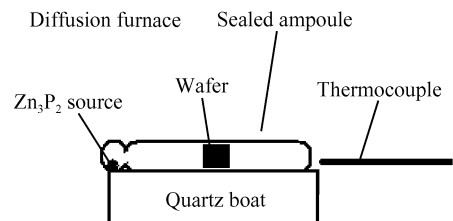


图 1 闭管扩散示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the diffusion by sealed tube method

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:50632060)

† 通信作者. Email: yqlv@mail.sitp.ac.cn

2005-10-28 收到

3 测试与分析

3.1 InP 表面载流子浓度

我们选取三个样品片分别在温度为 500, 480 和 470°C 时闭管扩散 20min, 以稀 HCl 为腐蚀液, 采用电化学 C-V 法对上述样品进行载流子浓度分布测试, 得到结果如图 2 所示. 从图中可以看出, 在表面 0.05 μm 内由于 Zn 富集效应造成载流子(空穴)浓度急剧增加, 然后逐渐趋于平稳. 扩散温度决定了材料表面的载流子浓度, 随着扩散温度的升高表面载流子浓度也升高. 因为在较高的温度下, 石英管内的 Zn 的蒸汽压将增大, 使 Zn 在 InP 表面的扩散加快, Zn 置换的 In 的量加大, 所以空穴浓度变大. 在 500°C 时, 高达 $7.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 在 480 和 470°C 时, 载流子浓度分别为 3.5×10^{18} 和 $2.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

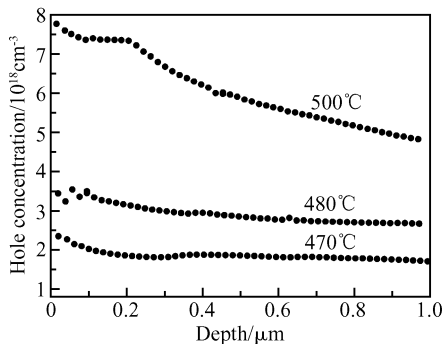


图 2 InP 在不同扩散温度下闭管扩散 20min 后表面载流子浓度

Fig.2 Concentration of carriers at InP surfaces with the sealed tube method after diffusion of 20min at different diffusion temperatures

对于 p 型 InP, 当载流子浓度高于 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时, 易于与 Zn 形成欧姆接触. 工程应用的 p⁺ 型 InP 其载流子浓度一般介于 $1 \times 10^{18} \sim 4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 之间, 如果选择 480°C 作为扩散温度, 其对应的表面载流子浓度为 $3.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. 为了得到 480°C 下扩散深度随扩散时间的关系, 我们对 480°C 下扩散时间分别为 6, 10 和 20min 的样品进行了电化学 C-V 法测试, 测试结果如图 3 所示. 从图中可以看出, InP 表面载流子浓度只与扩散温度有关, 与扩散时间无关, 随着扩散时间的增长, 扩散深度增大. 看来要想增加表面的载流子浓度, 增加扩散时间是没有用的. 扩散深度与扩散时间开方的关系如图 4 所示. 图中 3 个点和原点经线性拟合都在一条直线上, 说明在相同的扩散温度下, 扩散深度与扩散时间的开方成正比^[4].

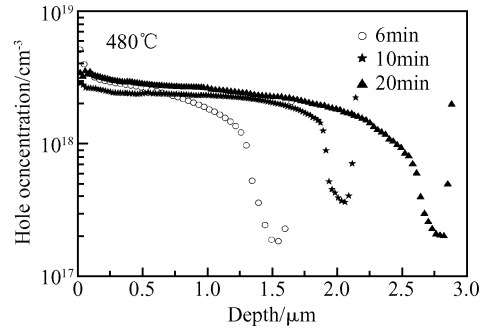


图 3 InP 在不同扩散时间闭管扩散后表面载流子(空穴)浓度随深度的变化

Fig.3 Concentration of carriers (holes) with depth at InP surfaces after different diffusion times with the sealed tube method

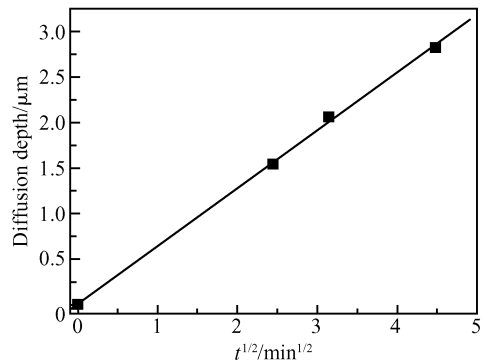


图 4 480°C 时扩散深度与时间开方的关系

Fig.4 Relationship of the diffusion depth and the root of time at 480°C

3.2 InP 表面 Zn 的浓度分布

我们对 480°C 下扩散 6min 的样品进行了 SIMS 测试, 以 O⁺ 为基离子, 溅射出 Zn⁺, 测得其随深度分布如图 5 所示. 在靠近表面 0.2 μm 的范围内, Zn 浓度为 $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 而用电化学 C-V 法测得表面

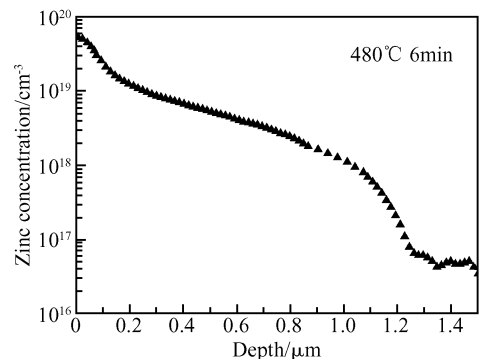
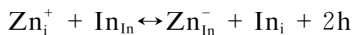


图 5 SIMS 测试得到的 InP 样品 Zn 浓度随深度的分布图
Fig.5 Concentration of Zn with depth in InP sample by SIMS measurement

空穴浓度 $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 在室温下, $N_A - N_D$ 基本上等于空穴的浓度^[5]. 可以看出空穴浓度和 Zn 浓度差一个数量级, 也就是说只有约 10% 的 Zn 转化成了自由空穴, 其中的原因尚未得到确切的解释, 有研究^[6]认为这是和表面 P 空位与 Zn 形成大量的电中性复合体 ($V_P Zn_{in} V_P$) 有关. 在 Zn 浓度较低时, Zn 以简单的替代-间隙 (SI) 模型进行扩散^[7], 此时 Zn 在 InP 中以三种形式存在: 一是以离子化的受主 Zn^- 的形式取代 In 的位置; 二是以非离子化的 Zn 原子的形式取代 In 的位置; 三是以离子化的 Zn^+ 的形式存在于间隙位置. 其中间隙式的 Zn 较灵活, 对扩散过程起决定性作用. 当填隙原子在填隙位置之间移动时, 占据 In 的晶格位置成为受主^[8]:



3.3 对 InP 表面性质的影响

我们通过改变扩散温度和扩散时间, 分别选取 470°C 扩散 6min, 480°C 扩散 6min, 480°C 扩散 20min, 500°C 扩散 6min 和未扩散的 InP 样品, 采用波长为 514nm 的氩离子激光作为激发光源, 在室温下对 5 个样品进行 PL 测试, 得到结果如图 6 所示. 从图中可以看出, 扩散后 InP 的本征峰 A 发生了红移^[9], 这是因为热处理使得禁带中靠近导带和价带处的杂质能级被激活, 导致有效禁带宽度从 1.34eV 减小到 1.33eV 处. 扩散后在 1.29eV 处有一个 B 峰, 是由受主能级引起的峰, 可知 Zn 受主杂质的离子化能为 0.04eV, 比其他受主杂质小. 扩散后 InP 的本征峰发生了红移, 除了与 Zn 扩散有关, 还与 P 空位 (V_P) 或 P 空位与杂质的络合物有关^[10]. 可见采用能提供 P 过压的 Zn_3P_2 做扩散源可以有效抑制但不能消除 P 元素的挥发. 在相同的扩散时间下, 500°C 下本征峰较 470 和 480°C 有明显的红移, 表明

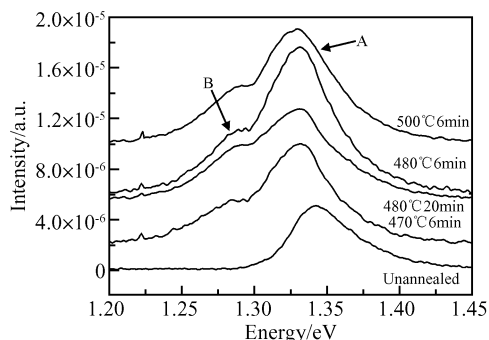


图 6 闭管扩散后 InP 样品的光致发光谱

Fig. 6 Photoluminescence spectra of InP samples after diffusion with the sealed tube method

扩散温度越高对 InP 表面的影响越厉害. 可见在保证表面载流子浓度的同时, 降低扩散温度和增加扩散时间都能降低材料表面损伤程度. 过高的扩散温度不仅对材料表面造成大的损伤, 而且杂质扩散机制复杂化使得扩散结果难以控制, 也使得可重复性下降.

4 结论

在不同的扩散温度和扩散时间下对非故意掺杂的 InP 晶片进行了闭管扩散. 通过电化学 C-V 法测试, 得到了 InP 表面载流子浓度与扩散温度有关. 与扩散时间无关, 扩散深度随扩散时间增长而增加, 相同扩散温度下扩散深度与扩散时间的开方成线性关系. 与 SIMS 测试的 Zn 浓度相比, InP 表面约有 10% 的 Zn 产生了自由空穴. 通过 PL 测试可知, 扩散后 InP 随扩散温度的增高本征峰发生了红移, 分析表明降低扩散温度和增加扩散时间能有效降低对材料表面性质的影响.

参考文献

- [1] Wheeler C B, Roedel R J, Nelson R W, et al. Reproducible leaky tube diffusion of Cd in InP at 500°C. *J Appl Phys*, 1990, 68:969
- [2] Yuan Ruixia, Yan Chunhui, Guo Hongxi, et al. InP and InAs based III-V compound materials grown by gas-source molecular beam epitaxy. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1996, 17(1):6 (in Chinese) [袁瑞霞, 阎春辉, 国红熙, 等. 气态源分子束外延 InP 和 InAs 基 III-V 族化合物材料. *半导体学报*, 1996, 17(1):6]
- [3] Tuck B, Hooper A. Diffusion profiles of zinc in indium phosphide. *J Phys D: Appl Phys*, 1975, 8:1806
- [4] Bocchi C, Franzosi P, Pelosi C, et al. Structural properties of Zn-diffused InP layers. *J Appl Phys*, 1997, 82(11):5412
- [5] Chan L Y, Yu K M, Ben-Tzur M, et al. Lattice location of diffused Zn atoms in GaAs and InP single crystals. *J Appl Phys*, 1991, 69(5):2998
- [6] Van Geelen A, De Smet T M F, Van Dongen T, et al. Zinc doping of InP by metal organic vapor phase (MOVPE). *J Cryst Growth*, 1998, 195:79
- [7] Tuck B. Atomic diffusion in semiconductors. Adam Hilger and Bristol, 1988
- [8] Kazmierski K, Huber A M, Morillot G, et al. The temperature-dependent diffusion mechanism of Zn in InP using the semiclosed diffusion method. *Jpn J Appl Phys*, 1984, 23(5):628
- [9] Wada N, Sakakibara K. Photoluminescence and photoemission studies of defects in InP induced by Zn diffusion. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32:L469
- [10] Ambree P, Hangleiter A, Pilkuhn M H, et al. Acceptor diffusion across InGaAs/InP heterointerfaces. *Appl Phys Lett*, 1990, 56(10):931

Properties of Zn-Diffused InP Surfaces with Sealed Tube Method*

Lü Yanqiu^{1,2,†}, Zhuang Chunquan^{1,2}, Huang Yangcheng^{1,2}, Li Ping^{1,2}, and Gong Haimei¹

(1 *State Key Laboratory of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China*)

(2 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Zn₃P₂ used as source, (100) oriented and unintended doped InP wafers are diffused with the sealed tube method at different diffusion temperatures and diffusion times. Hole and Zn depth profiles are measured by electrical chemical capacitance-voltage (ECV) and secondary ion mass spectroscopy (SIMS). The results show that the concentrations of hole and Zn in InP layers after diffusion decrease sharply at the diffused/virgin interface. The hole concentration at InP surfaces primary depends on diffusion temperature. The thickness of the diffused layer increases with diffusion time. The Zn concentration is higher one magnitude of order than the hole concentration at InP surfaces. Furthermore, photoluminescence measurement shows that the properties of InP surfaces change little by properly decreasing diffusion temperature and increasing diffusion time if the carrier concentration is enough.

Key words: sealed tube method; ECV; SIMS; PL

PACC: 7960; 6820; 7280E

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0105-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No.50632060)

† Corresponding author. Email: yqlv@mail.sitp.ac.cn

Received 28 October 2005