

Диффузия хрома в арсениде галлия

© С.С. Хлудков[¶], О.Б. Корецкая, А.В. Тяжев

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете, 634050 Томск, Россия

(Получена 3 марта 2003 г. Принята к печати 25 июня 2003 г.)

Исследована диффузия хрома в GaAs по данным измерения толщины высокоомных слоев, возникающих в процессе диффузии глубокого акцептора хрома в *n*-GaAs. Определена зависимость коэффициента диффузии хрома в GaAs от температуры, давления паров мышьяка, типа проводимости и концентрации носителей заряда. Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением Аррениуса с параметрами: $D_0 = 8 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{с}$, $E = 4.9 \text{ эВ}$, зависимость от давления паров мышьяка — выражением: $D \propto P_{\text{As}_4}^{-m}$, где $m \approx 0.4$. Полученные экспериментальные результаты интерпретируются с позиций диссоциативного механизма миграции атомов хрома в GaAs.

Примесные атомы хрома в GaAs создают глубокие акцепторные центры с энергетическим уровнем, расположенным вблизи середины запрещенной зоны, что позволяет получать полужолирующий GaAs с удельной проводимостью, близкой к собственной. Структуры на основе GaAs, легированного хромом в процессе диффузии, находят применение при изготовлении ряда приборов: лавинных *S*-диодов, фотоприемников, детекторов высокоэнергетических заряженных частиц, рентгеновского и γ -излучения [1–4].

Диффузию хрома в GaAs исследовали в работах [5–10]. Однако имеющиеся литературные данные по диффузии хрома в GaAs отличаются большим разбросом значений и неоднозначностью трактовки результатов. В данной работе приведены результаты исследования процесса диффузии хрома в *n*-GaAs в широком интервале изменения диффузионных параметров для случая диффузии из неограниченного источника. Коэффициент диффузии мы определяли по данным измерения толщины высокоомных слоев, сформированных диффузионным введением хрома в GaAs. Обсуждается механизм миграции атомов хрома в GaAs.

В качестве образцов для исследований мы использовали GaAs, выращенный методом Чохральского из-под флюса, с концентрацией электронов при комнатной температуре (n) в диапазоне от 10^{16} до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Диффузия хрома проводилась из напыленного слоя в эвакуированных кварцевых ампулах. Температуру диффузии мы изменяли в пределах $T = 900\text{--}1180^\circ\text{C}$, давление паров мышьяка — в пределах $P_{\text{As}_4} = 0.01\text{--}3 \text{ атм}$. Давление паров мышьяка в ампуле задавалось величиной навески мышьяка, рассчитанной по уравнению Менделеева–Клапейрона, в предположении, что в паре преобладают четырехатомные молекулы мышьяка.

Условием получения высокоомного GaAs при компенсации хромом является следующее соотношение:

$$N_{\text{Cr}} \geq N_D,$$

где N_{Cr} — концентрация электрически активных акцепторных атомов хрома,

$$N_D = N_D^\Sigma - N_A^\Sigma = n$$

— концентрация нескомпенсированных мелких доноров при $T \approx 300 \text{ К}$, N_D^Σ — суммарная концентрация доноров, N_A^Σ — суммарная концентрация фоновых акцепторов. Выдерживались условия проведения диффузии, при которых концентрация атомов хрома на поверхности диффузионного слоя превышала концентрацию нескомпенсированных мелких доноров в GaAs. В результате при диффузии хрома формировались высокоомные слои с удельным сопротивлением до $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, толщиной d от единиц мкм до 1000 мкм . Толщину высокоомного слоя определяли по анодному окислению поперечного скола пластины и измерению на косом шлифе напряжения пробоя прижимного зонда. Диффузию хрома при каждой температуре осуществляли в GaAs с разной концентрацией электронов n и в течение различного времени. По полученным данным строили графики зависимости толщины высокоомного слоя от времени диффузии $d = f(t^{1/2})$ и от концентрации электронов $d = f(n)$.

Коэффициент диффузии D определяли двумя способами: из зависимости толщины диффузионного слоя от времени (на основании выражения $d = 2\sqrt{Dt}$) и из зависимости d от концентрации нескомпенсированных доноров $d = f(N_D = n)$. Следует отметить, что график зависимости $d = f(n)$ представляет собой диффузионный профиль электрически активных атомов хрома $N_{\text{Cr}} = f(x)$. В качестве примера один из таких профилей приведен на рис. 1. Как видно из рисунка, экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на теоретическую кривую для случая диффузии из бесконечного источника — erfc -функцию, что позволяет определить коэффициент диффузии из зависимости $N_{\text{Cr}} = f(x)$. Значения коэффициентов диффузии, определенные двумя способами, имели близкие значения.

Температурная зависимость коэффициента диффузии хрома в GaAs при $P_{\text{As}_4} = 1 \text{ атм}$, определенного по вышеприведенной методике, представлена на рис. 2. Каждая экспериментальная точка на рис. 2 представляет собой

[¶] E-mail: kanc@spti.tsu.ru

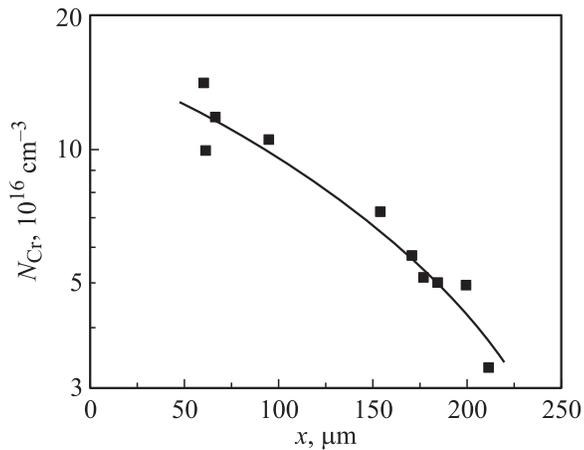


Рис. 1. Диффузионный профиль концентрации электрически активных атомов хрома в GaAs. $T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч, $P_{\text{As}_4} = 1$ атм. Точки — эксперимент, линия — функция $\text{erfc}(x)$.

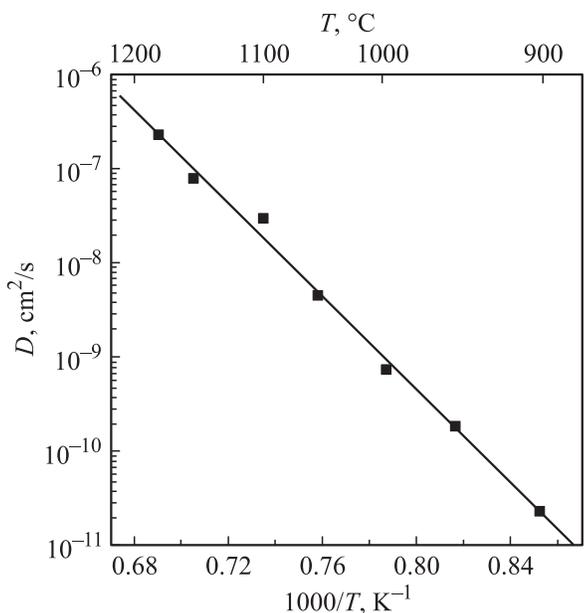


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии хрома в GaAs при давлении паров мышьяка $P_{\text{As}_4} = 1$ атм.

среднюю величину из десяти (или более) экспериментальных значений. Экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (1)$$

со следующими параметрами: $D_0 = 8 \cdot 10^9 \text{ cm}^2/\text{с}$, $E = 4.9 \text{ эВ}$.

Определялась зависимость коэффициента диффузии хрома в GaAs от давления паров мышьяка. Она представлена на рис. 3 для температуры 1050 и 1100°C . Как видно из рис. 3, коэффициент диффузии уменьшается

с ростом давления паров мышьяка по закону

$$D \propto P_{\text{As}_4}^{-m}, \quad (2)$$

где $m \approx 0.4$. В случае, если пластина GaAs была закрыта пленкой SiO_2 , коэффициент диффузии практически не зависел от величины давления паров мышьяка, при котором проводилась диффузия хрома, и его значение соответствовало малому давлению паров мышьяка.

Из анализа диффузионных профилей, полученных при диффузии хрома в GaAs с разной концентрацией электронов, определена предельная растворимость электрически активных атомов хрома в GaAs. Она соответствует поверхностной концентрации объемного участка диффузионного профиля и при температуре $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ и $P_{\text{As}_4} = 1$ атм составляет $\sim 1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Исследовалась диффузия хрома в p^+ - n -структурах по аналогии с работой [11]. Определялся коэффициент диффузии хрома в p^+ -GaAs. Для этого брался набор структур с разной толщиной p^+ -слоя, полученных диффузией цинка:

$$d_{p^+} = 20\text{--}80 \text{ мкм}, \quad p^+ \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}, \quad n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}.$$

Диффузия хрома проводилась со стороны p^+ -слоя при 1050°C и $P_{\text{As}_4} = 1$ атм. По методике, изложенной в работе [11], определялось отношение коэффициентов диффузии хрома в p^+ -GaAs (D_p) и n -GaAs (D_n). Отношение D_p/D_n оказалось равным 2. Эти данные позволяют судить о механизме миграции атомов хрома в GaAs.

Проанализируем данные исследования диффузии хрома в GaAs, изложенные в данной работе и работах [5–10].

Диффузионный профиль распределения хрома в GaAs, определенный методами изотопов и масс-спектрометрии, согласно [7,8], состоит из двух участков (объем-

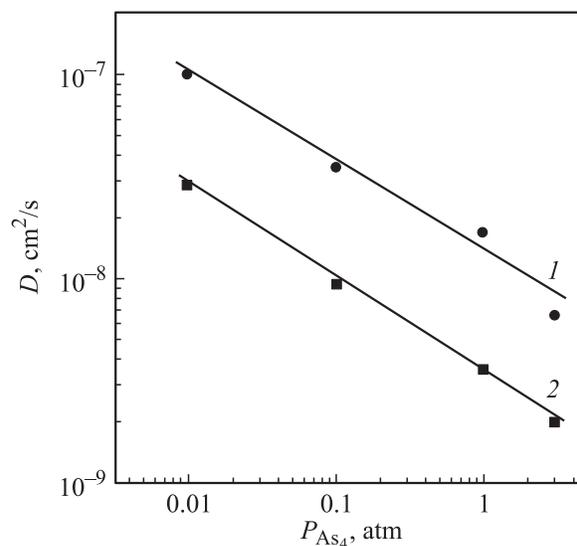


Рис. 3. Зависимости коэффициента диффузии хрома от давления паров мышьяка при температурах, T , $^\circ\text{C}$: 1 — 1100, 2 — 1050.

ного и приповерхностного), каждый из которых приближенно может быть описан erfc -функцией. Протяженность приповерхностного участка составляет примерно 10–20% от общей толщины диффузионного слоя. Поверхностная концентрация хрома для объемного участка при $T = 1100^\circ\text{C}$ составляет $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ по данным [7,8] и $\sim 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ по данным нашей работы, для приповерхностного участка — $(3-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ по данным [8] и $10^{18}-10^{19} \text{ см}^{-3}$ по данным [7]. Величина коэффициента диффузии хрома в GaAs, приведенная в работах [5–10], при соответствующей температуре имеет разброс до 3 порядков. Существенно отличаются и энергии активации диффузии. Причины разброса данных, видимо, заключаются в неполном указании (или соблюдении) в работах [5–10] условий проведения эксперимента.

Основные параметры проведения эксперимента для GaAs должны включать: температуру, время, давление паров мышьяка, источник диффузанта (из металлического слоя на поверхности или газовой фазы). Необходимо также учитывать метод и условия выращивания кристалла GaAs, которые определяют стехиометрический состав кристалла, метод определения распределения примеси (радиоизотопы, электрические методы).

Разброс величины коэффициента диффузии, приведенного в разных работах, возможно, связан и с тем, что он определялся в одном случае из объемного, в другом случае — из приповерхностного участка, а в некоторых работах в различных температурных интервалах могло происходить „перескакивание“ с одного участка профиля на другой. Причиной разброса данных может быть и то, что при послойном измерении распределения концентрации хрома в диффузионном слое может проявиться еще один диффузионный участок и соответствующий коэффициент диффузии, связанные с более глубоким проникновением хрома в местах скопления дислокаций.

Далее остановимся на рассмотрении механизма диффузии хрома в GaAs. В ряде работ [11–17] достаточно убедительно показано, что акцепторные примеси, замещающие узлы атомов III группы в соединениях $A^{III}B^V$, в том числе примеси переходных элементов Zn, Cu, Fe, Mn в GaAs, мигрируют по диссоциативному механизму. При диссоциативном механизме диффузии основная часть атомов примеси располагается в узлах, но некоторая небольшая часть — в междоузлиях. Соотношение атомов в узлах и междоузлиях определяется природой примеси, свойствами кристаллической решетки полупроводника, а также условиями проведения диффузии: давлением паров мышьяка, положением уровня Ферми в полупроводнике при температуре диффузии и другими факторами. В случае, когда процесс диффузии примеси не лимитируется миграцией вакансий, а поток атомов по междоузлиям существенно выше потока атомов по узлам, эффективный коэффициент диффузии атомов примеси при диссоциативном механизме диффузии можно

представить в виде [12]

$$D = \frac{D_i}{1 + \alpha}, \quad (3)$$

где D_i — коэффициент диффузии атомов по междоузлиям, $\alpha = N_s/N_i$ — отношение концентрации атомов примеси в узлах и междоузлиях. Динамическое равновесие между положением заряженных атомов примеси в узлах (N_s) и междоузлиях (N_i) смещается в зависимости от положения уровня Ферми в полупроводнике, и для однократно заряженных атомов примеси в дырочном полупроводнике можно записать [12,16]:

$$N_s = N_s^i \frac{n_i}{p}, \quad N_i = N_i^i \frac{p}{n_i}, \quad \alpha = \alpha_i \left(\frac{n_i}{p} \right)^2, \quad (4)$$

где n_i и p — концентрация носителей заряда соответственно в собственном и дырочном полупроводнике при температуре диффузии; N_s^i , N_i^i , $\alpha_i = N_s^i/N_i^i$ — концентрации атомов примеси в узлах и междоузлиях в собственном полупроводнике и их отношение. Из формул (3) и (4) следует, что в случае диссоциативного механизма диффузии примеси в полупроводнике дырочного типа проводимости по сравнению с собственным полупроводником (при температуре диффузии) должно происходить уменьшение коэффициента α и возрастание коэффициента диффузии. По формулам (3) и (4) была проведена оценка коэффициентов α и α_i для хрома в GaAs для условий вышеприведенного эксперимента (1050°C , $P_{\text{As}_4} = 1 \text{ атм}$), используя значения:

$$D_{p^+}/D_n = 2, \quad N_s = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}, \\ p^+ = 10^{20} \text{ см}^{-3}, \quad D_i = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Здесь взято значение коэффициента диффузии, соответствующее диффузии атомов меди в GaAs по междоузлиям [12]. Отметим, что при этом GaAs с $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ приобретает при температуре диффузии собственный тип проводимости с концентрацией носителей заряда $n_i = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Оценка показала, что для Cr в GaAs $\alpha_i = 10^7$ и $\alpha = 10^3$. Таким образом, в p^+ -GaAs имеет место некоторое перераспределение атомов хрома в сторону увеличения межузельной компоненты и ускорение диффузии хрома, что находится в соответствии с диссоциативным механизмом диффузии.

Изменение давления паров мышьяка в случае диссоциативного механизма диффузии должно приводить к следующей зависимости концентрации межузельных атомов примеси и коэффициента диффузии [6,17]:

$$N_i \propto P_{\text{As}_4}^{-1/4} \quad \text{и} \quad D \propto P_{\text{As}_4}^{-1/4}. \quad (5)$$

Экспериментальные результаты по зависимости коэффициента диффузии хрома в GaAs от давления паров мышьяка (рис. 3) качественно согласуются с теоретической зависимостью для случая диссоциативного механизма диффузии.

Отсутствие зависимости коэффициента диффузии хрома от P_{As_4} в случае, когда пластины GaAs были закрыты пленкой SiO₂, свидетельствует о следующем. Из экспериментальных данных по диффузии в системе Si-SiO₂ известно, что SiO₂ является хорошей маской для примеси мышьяка. Поэтому в нашем эксперименте наличие пленки SiO₂ на GaAs должно препятствовать проникновению мышьяка в пластину GaAs и в результате „консервирует“ в GaAs то соотношение вакансий Ga и As, которое образовалось при выращивании кристалла. Выращивание кристалла, скорее всего, происходило с отклонением стехиометрии в сторону недостатка мышьяка, и вакансионное равновесие соответствовало тому, что имело место при отжиге в условиях малого давления паров мышьяка.

Таким образом, в результате проведенных исследований определена зависимость коэффициента диффузии хрома в GaAs от температуры, давления паров мышьяка, типа проводимости и концентрации носителей заряда для случая диффузии из напыленного слоя при строго контролируемых параметрах диффузионного процесса. Данные по влиянию типа проводимости, концентрации носителей заряда и давлению паров мышьяка на коэффициент диффузии хрома в GaAs свидетельствуют о диссоциативном механизме диффузии примеси хрома в GaAs.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-02-17930) и Международного научно-технического центра (программа № 1107).

Список литературы

- [1] С.С. Хлудков, О.П. Толбанов. ФТП, **14** (8), 1624 (1980).
- [2] С.С. Хлудков, О.П. Толбанов, Д.Л. Будницкий. Изв. вузов. Физика, **41** (8), 39 (1998).
- [3] S.S. Khludkov, O.P. Tolbanov, V.E. Stepanov. J. Phys. D: Appl. Phys., **29**, 1559 (1996).
- [4] G.I. Ayzenshtat, N.N. Bakin, D.L. Budnitsky, V.P. Germogenov, S.S. Khludkov, O.V. Koretskaya, A.P. Vorobiev, O.P. Tolbanov, K.M. Smith. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., Section A, **466**, 25 (2001).
- [5] С.С. Хлудков, Г.А. Приходько, Т.Н. Карелина. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **8** (6), 1044 (1972).
- [6] Х. Кейзи. В кн.: *Атомная диффузия в полупроводниках* (М., Мир, 1975).
- [7] Н.В. Гонгарь, Л.Б. Городник, А.В. Емельянов, Д.Н. Нишанов, В.В. Старостин, А.Н. Шокин. В сб.: *Свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1977) с. 31.
- [8] V. Tuck, A. Adegboyega. J. Phys. D: Appl. Phys., **12** (11), 1895 (1979).
- [9] J. Kasahara, N. Watanabe. Jap. J. Appl. Phys., **19** (3), L15 (1980).
- [10] M.D. Deal, D.A. Stevenson. J. Appl. Phys., **59** (7), 2398 (1986).
- [11] С.С. Хлудков, Н.В. Чалдышева. Изв. вузов. Физика, **25** (5), 115 (1982).
- [12] R.H. Hall, J.H. Raccete. J. Appl. Phys., **35**, 379 (1964).

- [13] Б.И. Болтакс, С.И. Рембеза, М.К. Бахадырханов. ФТП, **10** (2), 432 (1968).
- [14] Б.И. Болтакс, Г.С. Куликов, И.М. Никулина, Ф.С. Шишняну. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **11** (2), 348 (1975).
- [15] *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975).
- [16] W. Shockley, J.L. Moll. Phys. Rev., **119**, 1480 (1960).
- [17] Б.И. Болтакс. *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1972).

Редактор Т.А. Полянская

Diffusion of chrome in gallium arsenide

S.S. Khludkov, O.V. Kopetskaya, A.V. Tyazhev

Kuznetsov Sibirien Physicotechnical Institute
in Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia