

# Диффузия хрома в эпитаксиальный арсенид галлия

© М.Д. Вилисова, Е.П. Другова\*, И.В. Пономарев<sup>¶</sup>, В.А. Чубирко\*

Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,  
634050 Томск, Россия

\* ОАО „Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов“,  
634034 Томск, Россия

(Получена 12 марта 2007 г. Принята к печати 14 мая 2007 г.)

Исследована диффузия Cr в эпитаксиальный GaAs в открытой системе в диапазоне температур 750–850°C. Определена температурная зависимость коэффициента диффузии и растворимости хрома в GaAs. Температурная зависимость коэффициента диффузии и растворимости Cr описывается уравнением Аррениуса с параметрами для коэффициента диффузии:  $D_0 = 1.9 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E = 4.1 \pm 0.2 \text{ эВ}$ ; для растворимости:  $N_0 = 2.3 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$ ,  $E_0 = 1.9 \pm 0.4 \text{ эВ}$ . Изучено влияние защитной пленки SiO<sub>2</sub> на коэффициент диффузии Cr и морфологию поверхности GaAs после диффузии.

PACS: 66.30.Jt, 68.55.Ln, 81.05.Ea

## 1. Введение

По диффузии хрома в арсениде галлия опубликовано большое количество работ [1–5]. В большинстве работ диффузия проводилась в вакуированных ампулах в объемный GaAs с концентрацией электронов  $n > 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Детально исследована область температур диффузии  $T_{\text{dif}} = 900\text{--}1150^\circ\text{C}$ . Область более низких температур ( $T_{\text{dif}} < 850^\circ\text{C}$ ) практически не изучена. Отсутствуют сведения о диффузии хрома в эпитаксиальном арсениде галлия, более чистом по сравнению с объемным GaAs ( $n < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Вместе с тем исследования на таком материале представляют интерес для разработки различных приборов, в частности детекторов ионизирующего излучения [6]. В данной работе представлены результаты исследования закономерностей диффузии хрома в эпитаксиальном GaAs с концентрацией электронов  $n \lesssim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  в интервале температур 750–850°C.

## Методика эксперимента

В качестве объекта исследований использовались эпитаксиальные  $n^+ - n_b^+ - n$ -структуры, выращенные методом газовой эпитаксии в системе Ga–AsCl<sub>3</sub>–H<sub>2</sub> на сильно легированных  $n^+$ -подложках ориентации 2° от (100). Толщина буферного  $n_b^+$ -слоя составляла 3–5 мкм, толщина  $n$ -слоя ~ 30–60 мкм, концентрация электронов в  $n$ -слое изменялась от  $8 \cdot 10^{14}$  до  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В некоторых случаях поверх  $n$ -слоя до или после диффузии выращивался  $p^+$ -слой толщиной 1–3 мкм, легированный цинком до концентрации  $p^+ \gtrsim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Диффузия хрома проводилась в потоке водорода из напыленного на поверхность GaAs слоя Cr толщиной ~ 30 нм. Температура диффузии изменялась от 750 до 850°C с интервалом 10–20°C, время варьировалось от 0.5 до 9 ч. Поскольку в открытой проточной системе трудно поддерживать постоянное давление паров мышьяка и диффузанта, для стабилизации условий на по-

верхности GaAs эпитаксиальная структура помещалась между двумя плотно прилегающими к ней кварцевыми пластинами. Параметры диффузионных слоев (глубина диффузии, профиль распределения Cr) определялись с использованием ряда методов: электролитического профилометра [7], напряжения пробоя точечного контакта на косом шлифе, емкости  $p-i-n$ -диодов.

## 2. Результаты и обсуждение

Исследования профиля концентрации хрома проводились на структурах, в которых концентрация атомов Cr на поверхности диффузионного слоя была ниже концентрации нескомпенсированных мелких доноров в  $n$ -слое ( $N_{\text{Cr}} < N_{\text{d}} - N_{\text{a}}$ ). В этом случае диффузионные слои имели  $n$ -тип проводимости, но пониженную по сравнению с исходной концентрацию электронов. На рис. 1 приведены измеренные с помощью электролитическо-

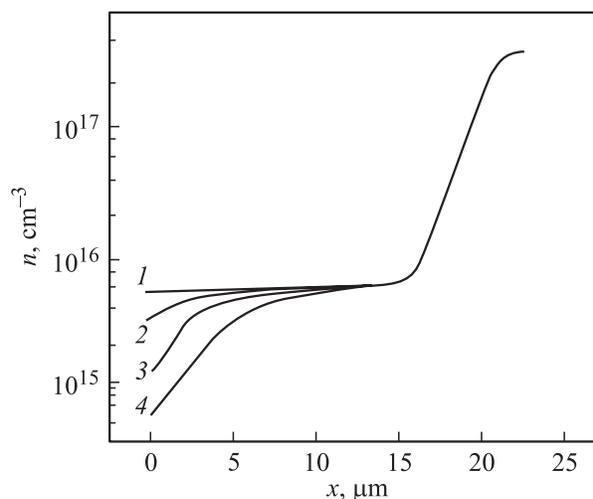
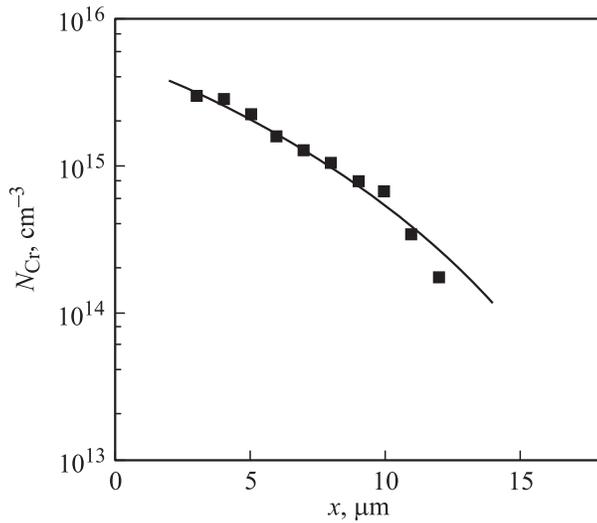


Рис. 1. Профили концентрации электронов в эпитаксиальной структуре до (кривая 1) и после диффузии (кривые 2–4). Температура диффузии, °C: 2 — 750, 3 — 780, 4 — 820; время диффузии — 1 ч.

<sup>¶</sup> E-mail: spti@pochta.ru



**Рис. 2.** Пример профиля концентрации атомов хрома, рассчитанного из уравнения электронейтральности (точки), и кривая аппроксимации этого профиля erfс-функцией.  $T_{\text{диф}} = 800^\circ\text{C}$ ,  $t = 1$  ч.

го профилометра профили концентрации электронов в исходной эпитаксиальной структуре (кривая 1) и после диффузии Cr при различных температурах (кривые 2–4). По известным значениям концентрации электронов до ( $n = N_d - N_a$ ) и после диффузии ( $n_1$ ) из уравнения электронейтральности

$$n_1 + N_{\text{Cr}}^- + N_a^- = p + N_d^+$$

рассчитывались концентрации электрически активных атомов хрома при любом фиксированном значении координаты  $x$  и строился профиль распределения Cr по толщине для каждой температуры диффузии.

На рис. 2 в качестве примера приведен рассчитанный таким способом профиль распределения хрома в одной из структур. Видно, что полученный профиль достаточно хорошо аппроксимируется erfс-функцией, которая применима для случая диффузии из неограниченного источника:

$$N_{\text{Cr}} = N_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

где  $N_s$  — поверхностная концентрация электрически активных атомов хрома,  $D$  — коэффициент диффузии,  $t$  — время диффузии. Из этой зависимости определялись параметры  $N_s$  и  $D$  для каждой температуры диффузии.

При тех режимах диффузии, когда концентрация Cr была выше концентрации нескомпенсированных мелких доноров ( $N_{\text{Cr}} > N_d - N_a$ ), в  $n$ -слое формировалась высокоомная  $i$ -область. Удельное сопротивление этой области, измеренное методом сопротивления растекания, составляло  $\rho = (1-5) \cdot 10^8$  Ом · см. Толщину высокоомной области определяли по измерению напряжения пробоя точечного контакта на косом шлифе либо путем измерения емкости  $p-i-n$ -диодов. В последнем случае

использовались эпитаксиальные структуры с верхним  $p^+$ -слоем, выращенным до или после диффузии Cr, и напыленными на  $n^+$ -подложку и  $p^+$ -слой омическими контактами. Емкость  $p-i-n$ -диодов не зависела от частоты переменного сигнала (в диапазоне  $10^2-10^6$  Гц) и приложенного постоянного напряжения. Толщина высокоомной области  $d$  принималась равной толщине диффузионного слоя и определялась по формуле

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{C},$$

где  $S$  — площадь диода,  $C$  — емкость,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость GaAs. При каждой температуре диффузии измеренная толщина высокоомной области увеличивалась со временем пропорционально  $t^{1/2}$ , до тех пор пока глубина диффузии Cr не превышала толщины эпитаксиального  $n$ -слоя. При больших временах, когда фронт диффузии Cr распространялся до буферного слоя и подложки, толщина высокоомной области оставалась постоянной, равной толщине  $n$ -слоя.

Из зависимости  $d = f(t^{1/2})$  для каждой температуры диффузии определялся коэффициент диффузии хрома  $D = d^2/4t$ . На основе анализа профилей, полученных при диффузии Cr в эпитаксиальные слои с различной исходной концентрацией электронов, оценивалась поверхностная концентрация атомов Cr, которая соответствует предельной растворимости электрически активных атомов Cr при данной температуре.

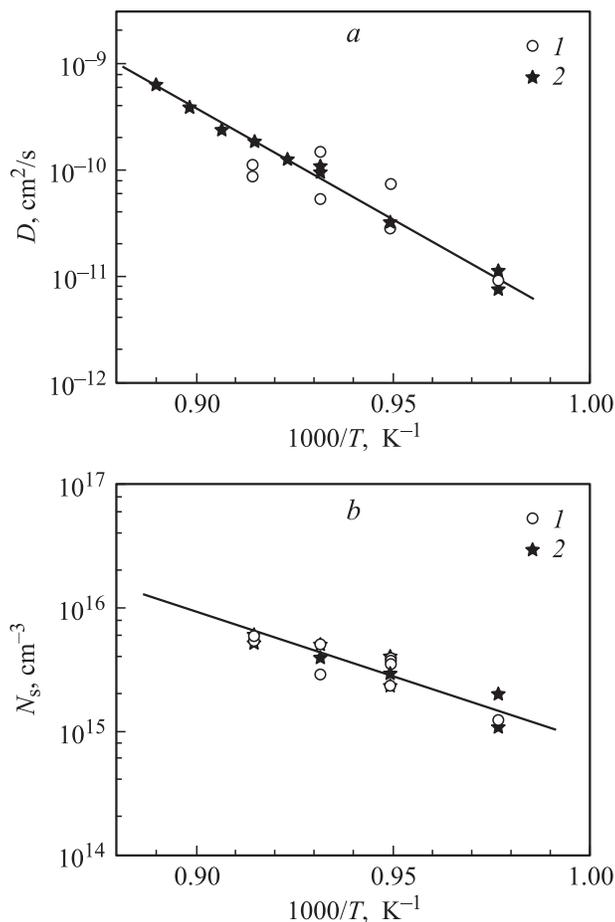
На рис. 3 приведены температурные зависимости коэффициента диффузии (рис. 3, а) и поверхностной концентрации (рис. 3, б) хрома в эпитаксиальном GaAs по результатам измерений двумя описанными выше способами: на диффузионных слоях с пониженной концентрацией электронов (точки 1) и на слоях с высокоомной  $i$ -областью (точки 2). Видно, что данные двух методов находятся в удовлетворительном согласии, и полученные зависимости можно описать уравнениями Аррениуса:

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

$$N_s = N_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right),$$

где  $D_0 = 1.9 \cdot 10^9$  см<sup>2</sup>/с,  $E = 4.1 \pm 0.2$  эВ,  $N_0 = 2.3 \cdot 10^{24}$  см<sup>-3</sup>,  $E_0 = 1.9 \pm 0.4$  эВ.

Сопоставление полученных результатов с данными для объемного GaAs [1,3–5], рассчитанными для области температур  $750-850^\circ\text{C}$ , показывает, что они отличаются по величине коэффициента диффузии хрома  $D$  и особенно по значению поверхностной концентрации (растворимости) атомов Cr  $N_s$  (в эпитаксиальном GaAs  $N_s$  примерно на порядок ниже, чем в объемном). Это отличие может быть связано как с существенно различающимися условиями проведения диффузии (проточная система вместо эвакуированных ампул), так и со структурными особенностями исследуемых объектов.



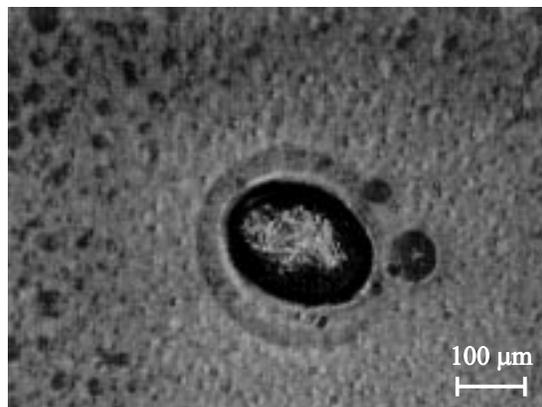
**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента диффузии (а) и поверхностной концентрации атомов хрома (б) в эпитаксиальном GaAs. Измерения проведены: 1 — на диффузионных слоях с пониженной концентрацией электронов, 2 — на слоях с высокоомной *i*-областью.

Эпитаксиальные слои выращиваются при низких температурах ( $T_{gr} \approx 750^\circ\text{C}$ ), когда область гомогенности GaAs значительно сужается. Следовательно, концентрация собственных точечных дефектов, обусловленных отклонением от стехиометрического состава, в эпитаксиальном GaAs должна быть на несколько порядков ниже, чем в объемном арсениде галлия [8]. Если связывать растворимость хрома с концентрацией вакансий галлия, то естественно было бы ожидать, что в эпитаксиальном материале она окажется значительно ниже, чем в объемном GaAs. Подобный эффект наблюдался при диффузии меди в эпитаксиальный и объемный GaAs [9].

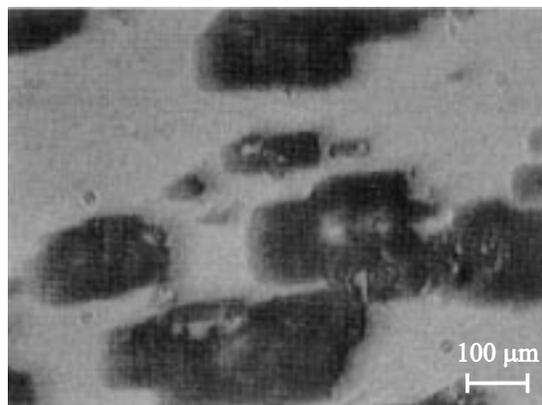
Следует отметить одну особенность диффузии хрома в GaAs, связанную с его химической активностью. Согласно диаграмме состояния тройной системы Ga–As–Cr [10], в этой системе возможно образование целого ряда соединений хрома с галлием и мышьяком (CrGa, CrGa<sub>4</sub>, Cr<sub>3</sub>Ga, CrAs, Cr<sub>2</sub>As и др.), причем некоторые из них имеют температуру плавления ниже используемых нами температур диффузии (CrGa и CrGa<sub>4</sub>,

$T_{melt} = 760$  и  $700^\circ\text{C}$ ), т.е. в процессе диффузии могут существовать в жидком состоянии. Кроме того, жидкая фаза галлия может образоваться вследствие частичной диссоциации GaAs. В процессе диффузионного отжига на поверхности GaAs образуется слой сложного фазового состава, в котором с помощью рентгеноструктурного анализа обнаружены следы соединений CrGa, CrGa<sub>4</sub>, CrAs. При этом имеет место эрозия поверхности и образование дефектов в виде ямок округлой формы диаметром до 300–500 мкм с включениями второй фазы внутри ямки (рис. 4).

Для защиты поверхности и подавления процесса фазообразования была проведена серия экспериментов, в которой на поверхность эпитаксиальной структуры наносилась защитная пленка SiO<sub>2</sub> толщиной 50 или 100 нм. Диффузия хрома проводилась из напыленного поверх SiO<sub>2</sub> слоя Cr в тех же режимах, что и без защитного покрытия. Сопоставление результатов этой серии экспериментов с полученными ранее показало, что наличие пленки SiO<sub>2</sub> приводит к уменьшению глубины диффузии при малых временах отжига ( $t \lesssim 1$  ч) и практически не влияет на глубину при более длительном отжиге. Большая пропускная способность пленки SiO<sub>2</sub>



**Рис. 4.** Пример дефекта на поверхности эпитаксиальной структуры после диффузии хрома из напыленного слоя.



**Рис. 5.** Дефекты на поверхности эпитаксиальной структуры после диффузии хрома через слой SiO<sub>2</sub>.

может быть обусловлена наличием в ней пор. Кроме того, напряжения, возникающие из-за несоответствия параметров решетки GaAs и SiO<sub>2</sub> и различия коэффициентов термического расширения, могут приводить к деформации решетки SiO<sub>2</sub> и образованию микротрещин, играющих роль каналов для взаимодиффузии атомов Cr, Ga и As через пленку SiO<sub>2</sub>. Поверхность GaAs в этом случае становится более неоднородной: наряду с участками гладкой поверхности наблюдаются участки с большой плотностью ямок прямоугольной формы, вытянутых, как правило, в одном направлении (рис. 5). Размер ямок увеличивается с ростом температуры и времени диффузии и достигает 200–400 мкм в длину и до 10–13 мкм в глубину. Подобные дефекты отрицательно влияют на параметры приборов, изготовленных на основе эпитаксиальных структур, в частности значительно снижают напряжение пробоя.

### 3. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований определены температурные зависимости коэффициента диффузии и растворимости хрома в эпитаксиальном арсениде галлия при проведении процесса в проточной системе в области низких температур (750–850 °C). Показано, что растворимость Cr в эпитаксиальном GaAs значительно ниже, чем в объемном материале. Нанесение защитной пленки SiO<sub>2</sub> при проведении через нее диффузии хрома не позволило предотвратить взаимодействие хрома с GaAs и устранить образующиеся на его поверхности дефекты.

Авторы выражают глубокую признательность Е.П. Найдену за рентгеноструктурные исследования, В.П. Гермогенову, Л.П. Пороховниченко, О.П. Толбанову и С.С. Хлудкову за интерес к работе и полезные замечания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-02-00314).

### Список литературы

- [1] M.D. Deal, D.A. Stevenson. *J. Appl. Phys.*, **59** (7), 2398 (1986).
- [2] B. Tuck, G.A. Adegboyega. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **12** (11), 1895 (1979).
- [3] С.С. Хлудков, О.Б. Корецкая, А.В. Тяжев. *ФТП*, **38** (3), 274 (2004).
- [4] С.С. Хлудков, О.Б. Корецкая, Г.Р. Бурнашева. *ФТП*, **40** (9), 1025 (2006).
- [5] И.А. Прудаев, М.В. Ардышев. *Известия вузов. Физика*, **48** (6), 46 (2005).
- [6] М.Д. Вилисова, В.П. Гермогенов, Е.П. Другова, Д.Ю. Мокеев, И.В. Пономарев, Л.П. Пороховниченко, О.П. Толбанов, В.А. Чубирко. *Матер. IX конф. „Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III–V“* (Томск, Россия, 2006) с. 485.
- [7] О.М. Асанов, А.В. Градобоев, Н.Д. Гранкина, В.Г. Кустов. *Электронная промышленность*, **3**, 41 (1981).
- [8] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. *Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников* (М., Metallurgia, 1985).
- [9] Т.Д. Джафаров. *Дефекты и диффузия в эпитаксиальных структурах* (Л., Наука, 1978).
- [10] M.D. Deal, R.A. Gasser, D.A. Stevenson. *J. Phys. Chem. Sol.*, **46** (7), 859 (1985).

Редактор Т.А. Полянская

### Diffusion of chromium in epitaxial GaAs

M.D. Vilisova, E.P. Drugova\*, I.V. Ponomarev, V.A. Chubirko\*

Siberian Physicotechnical Institute  
of Tomsk State University,  
634050 Tomsk, Russia

\* Public corporation „Semiconductor Devices  
Research Institute“,  
634034 Tomsk, Russia

**Abstract** The diffusion of chromium in epitaxial GaAs in open system over the range of temperature 750–850 °C has been investigated. The temperature dependence of a diffusion coefficient and the solubility of chromium in GaAs were defined. The dependence of the diffusion coefficient and the solubility on temperature is described by Arrhenius equation with the following parameters for the diffusion:  $D_0 = 1.9 \cdot 10^9 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $E = 4.1 \pm 0.2 \text{ eV}$ , the solubility:  $N_0 = 2.3 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_0 = 1.9 \pm 0.4 \text{ eV}$ . Influence of protective film SiO<sub>2</sub> on diffusion coefficient of chromium and surface morphology after diffusion has been studied.