

砷在鍺中的擴散

彭少麒 姚 杰

(物理系)

一 引言

关于 As 在 Ge 中的擴散,自1952年以來,有不少作者進行過研究,從已發表的數據^[1]看來,其擴散系數值是並不完全一致的(見表1),表1中所列作者的工作,都利用了P-n結方法,也就是使 As 擴散進原來摻有P型雜質的Ge中,以獲得擴散數據的,實驗條件包括滿足瞬時或恒定表面源的邊界條件,然而他們對所採用的Ge材料的原來摻雜情況和擴散時的表面條件對擴散系數是否會發生影響都未有明確指出,另一方面,他們都假定擴散過程是遵從Fick定律的:

$$J = -D \frac{dn}{dx} \quad (1)$$

表1. As在300°C時在Ge中的D值

作 者	D(Cm ² /Sec)
C.S.Fuller (1952)	4×10 ⁻¹¹
W.C.Dulap (1954)	4×10 ⁻¹¹
W.Bösenbege (1955)	1×10 ⁻¹¹
菊池誠 (1958)	2.7×10 ⁻¹¹
H.S.Veloric (1960)	3.9×10 ⁻¹²
W.Albers (1961)	9×10 ⁻¹²

本文的目的就是研究在真空密閉系統中As由氣相擴散入Ge時,As的表面濃度以及Ge的本底摻In濃度的變化對As在Ge中的擴散系數所起的影響,以及驗證Fick定律在此擴散過程中的準確程度。我們認為這些問題無論對技術應用或理論探討來說,都具有一定的意義。

二 實驗

實驗工作是在恒定溫度300°C之下,在真空密封的石英管中使As以氣相擴散入Ge,研究了在10¹⁴at./Cm³至10¹⁷at./Cm³範圍內的本底摻In濃度的變化對擴散系數的影響,以及在2×10¹⁸至7×10¹⁹at./Cm²範圍內的As表面濃度的變化對擴散系數的影響,擴散時樣品在石英管中的位置是保證處於電爐的高溫區內(300°C),

而 As 源则处于电炉的低溫区, 两溫度区是分別可以調节的, 通过調节电炉低溫区的溫度就可以使系統中保持某一恒定的 As 的蒸气压, 并使样品获得某一表面濃度, 在本实验条件下, 低溫区溫度变化范围为 85°C 至 250°C。每次扩散时间都是五个小时, 在每次扩散的整个过程中以及不同扩散时溫度的重复性方面, 溫度变化保証小于 $\pm 5^\circ\text{C}$, Ge 样品是切成 $\sim 1 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$ 大小, 材料是以电阻率为 $40\Omega\text{-cm}$ 的純 Ge 錠以区域夷平法拉制成的不同程度地均匀掺杂的单晶。样品的切割是使扩散沿垂直于晶体(111)面的方向, 实验中所采用的 As 及 In 均为光谱純试剂, 每次过程的一切操作尽可能保証了重复性。由于实验是保証了恒定表面源边界条件, 因此扩散系数就可以用下列公式算出:

$$D = \frac{1}{4t} [x_j / \operatorname{erfc} (1 - \frac{N_b}{N_s})]^2 \quad (2)$$

其中 t 为扩散时间, x_j 为 As 扩散入 Ge 后所形成的 P-n 結深度, N_b 为在 x_j 位置上的 As 原子濃度, 亦即本底掺 In 濃度, N_s 为 As 的表面濃度。在本实验中, P-n 結的位置是利用电沉积銅显示 P-n 結后, 通过数光学干涉条纹的方法^[2]决定的, 所采用的光源为鈉灯, 而 N_s 值則用四探針法測量出的薄层电阻率 ρ_s 值結合上述的 x_j 值利用 D. B. Cuttriss^[3] 給出的 $1/\rho_s x \sim N_s$ 图表求出。此外, 本实验还利用将样品逐层腐蝕后称重結合四探針測量的方法^[4], 对几个样品給出了 As 原子濃度随深度变化的分布曲綫, 在四探針測量中对样品的几何形状及探針間的距离利用了 F. Smith 所給出的修正因子^[5]。所用电位差計(包括微流計)的精度为 1.75×10^{-5} 伏; 称重所用的天平精度为 2×10^{-5} 克, 重复性良好, 此外, 在实验后样品无发现热反轉現象。

三 实验結果

由(表 2)上所列实验数据, 可以看到如下結果:

1) 在 Ge 的本底掺 In 濃度为 $4 \times 10^{14} - 1 \times 10^{17} \text{ at./cm}^3$ 的变化范围内, As 在 Ge 中的扩散系数随着本底掺 In 的濃度增大而下降。这

(表 2)

样 品	$N_b(\text{at/cm}^3)$	$N_s(\text{at/cm}^2)$	$D(\text{cm}^2/\text{Sec.})$
I ₁	5.8×10^{14}	1.9×10^{18}	4.25×10^{-12}
I ₂	4.5×10^{14}	2.2×10^{18}	3.94×10^{-12}
I ₃	5.8×10^{14}	4.0×10^{18}	3.88×10^{-12}
I ₄	5.8×10^{14}	7.0×10^{18}	5.05×10^{-12}
I ₅	4.5×10^{14}	3.2×10^{19}	1.82×10^{-11}
II ₁	1×10^{15}	2.8×10^{18}	3.4×10^{-12}
II ₂	1.3×10^{15}	6.0×10^{18}	4.1×10^{-12}
II ₃	1×10^{15}	3.4×10^{19}	1.17×10^{-11}
II ₄	1×10^{15}	3.4×10^{19}	1.16×10^{-11}
III ₁	1×10^{16}	3.2×10^{18}	2.64×10^{-12}
III ₂	1×10^{16}	7.2×10^{18}	3.01×10^{-12}
III ₃	2×10^{16}	3.1×10^{19}	9.48×10^{-12}
III ₄	1.4×10^{16}	4.9×10^{19}	1.38×10^{-12}
IV ₁	1.0×10^{17}	2.5×10^{18}	1.65×10^{-12}

結果與 И.П.Акимченко 等所作的相類似實驗所得的趨勢相反，他們進行了Sb在不同程度摻Al的Ge中的擴散，在與我們相同的本底受主濃度變化範圍內，他們的結果是，施主的擴散系數隨本底受主濃度的增大而增大⁽⁶⁾。（見圖1）

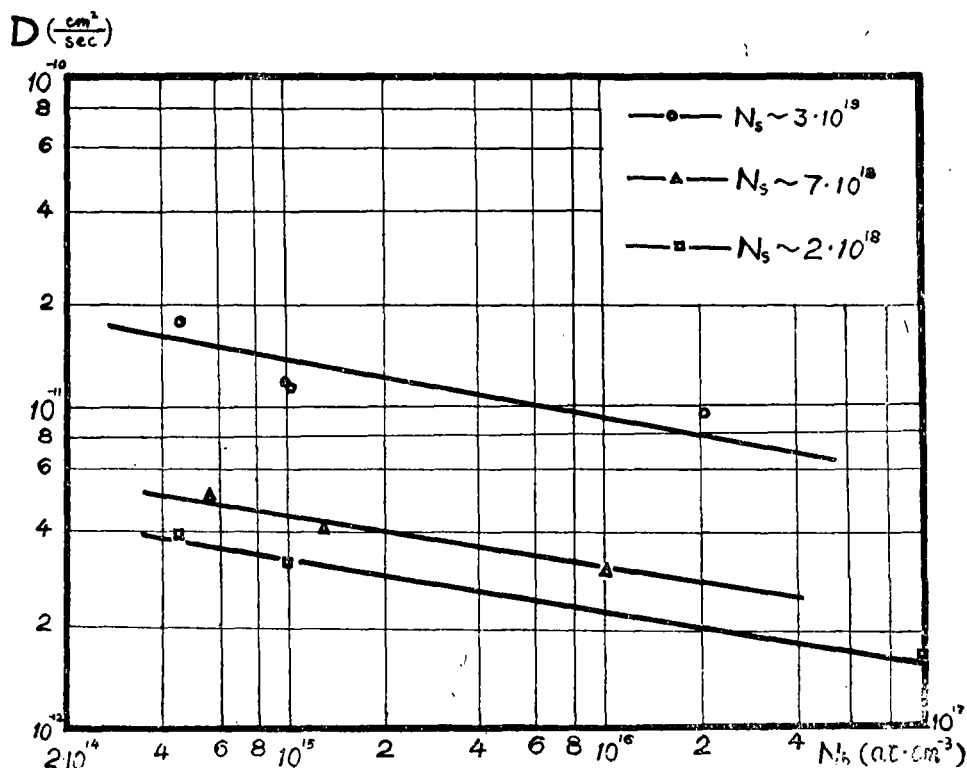


圖1

2) 在As的表面濃度為 $4.9 \times 10^{19} - 1.9 \times 10^{18} \text{ at./Cm}^2$ 的變化範圍內，As在Ge

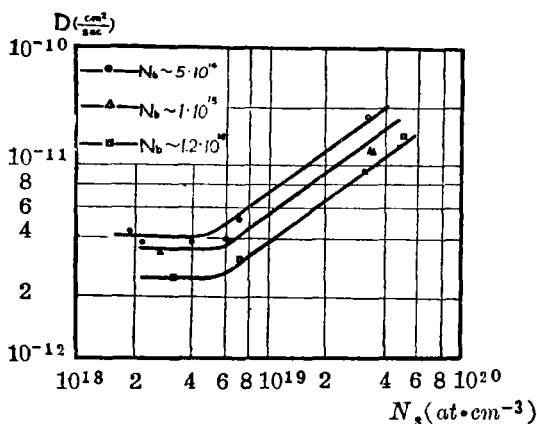


圖2

的擴散系數在表面濃度大於 $3 \times 10^{18} \text{ at./Cm}^2$ 的情況，是隨表面濃度增大而增大，而在表面濃度小於 $3 \times 10^{18} \text{ at./Cm}^2$ 的一段變化範圍內，擴散系數受表面濃度的影響可以忽略。（見圖2）

此外，由(圖3)與(圖4)可以看到本實驗條件下實際的擴散分布與理論分布的偏離情況。按滿足恒定表面源邊界條件，並假定擴散系數為一常數，解 Fick 方

程, 扩散分布应有如下列所谓余误差函数分布的形式:

$$N(x) = N_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3)$$

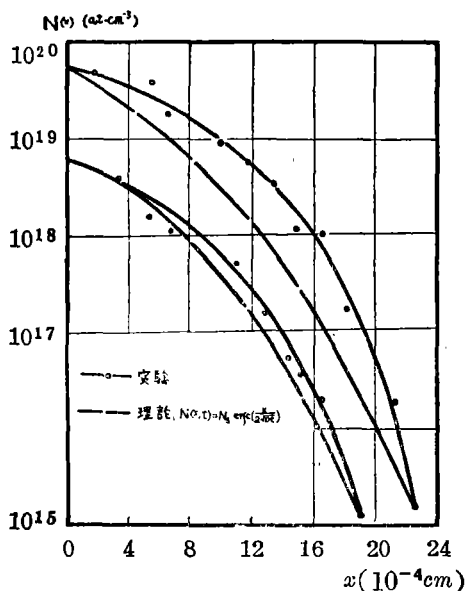


图3

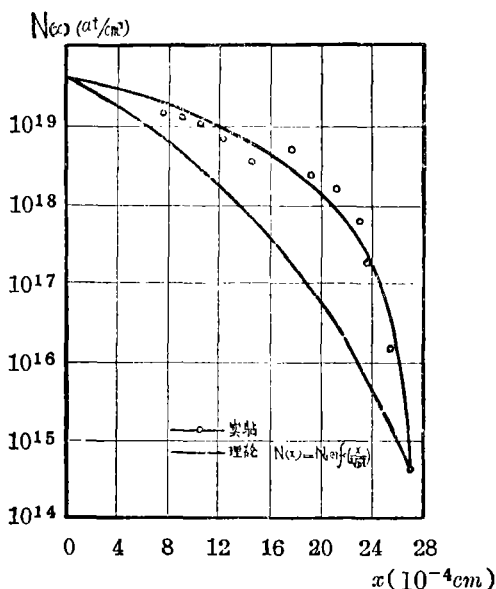


图4

(图3)所示的是对两个本底掺杂相同($1.4 \times 10^{15} \text{ at./cm}^3$)而表面浓度分别为 $5.3 \times 10^{19} \text{ at./cm}^2$ 和 $6.8 \times 10^{18} \text{ at./cm}^2$ 的样品所作的实际杂质分布与理论分布的比较, 可以看出结果是与Д.Н.Михайлова等⁽⁷⁾在Si中所作的P与B的扩散分布与理论分布的偏离程度随着表面浓度的减少而减少的趋势是一致的。至于(图4)所示的是对一个本底掺杂为 $4.5 \times 10^{14} \text{ at./cm}^3$ 而表面浓度为 $\sim 3.4 \times 10^{19} \text{ at./cm}^2$ 的样品所作的实际扩散分布与理论分布的比较, 可以发现其偏离程度显著地大于上述(图3)的两个样品。

四 讨 论

对于本实验所得的结果, 可以考虑用两种机构来加以解释, 一是空位效应, 一是内建场效应。通常认为Ⅲ、Ⅴ族杂质原子在Ge中的扩散是以空位机构进行的, 空位在Ge中的行为是被看成一个受主, 在扩散进行的温度之下, 电离空位浓度由下式表示:

$$[V^-] = [V] / (1 + \exp \frac{E_V - E_F}{kT}) \quad (4)$$

其中 $[V^-]$ 为电离空位浓度, $[V]$ 为总空位浓度, E_V 为空位能级, E_F 为费米能级,

k 为波尔兹曼常数, T 为扩散时的绝对温度。可以看出若晶体中施主或受主浓度等于或超过在该温度下 Ge 的本征载流子浓度时, $[V^-]$ 就受影响而变化, 由于中性空位浓度在恒定浓度之下可近似地认为不变的, 因此总空位浓度就随 $[V^-]$ 的变化而变化, 对以空位机构扩散的杂质来说, 就意味着其扩散系数应发生变化。M. W. Valenta^[8] 的实验指出, III-V 族杂质原子在重掺杂 n 型 Ge 中的扩散系数较之在本征 Ge 中的扩散系数为大, 而在重掺杂 P 型 Ge 中的扩散系数则较在本征 Ge 中的扩散系数为小, (所谓重掺杂就是指在 Ge 中的本底杂质原子浓度大于在扩散温度下的 Ge 的本征载流子浓度) 对于上述事实他认为就可以用空位机构来解释。除了本底杂质浓度在上述情况对空位浓度起作用之外, 扩散杂质本身, 只要当其浓度接近或超过在该扩散温度下本征半导体内的载流子浓度, 则也有可能在其局部范围改变费米能级, 因而可对扩散系数产生影响。

至于内建场效应则是与杂质浓度梯度的存在相联系的, 假定在扩散进行的温度之下, 扩散杂质原子都电离了, 而由于施主(或受主)离子较之电子(或空穴)的扩散速度为慢, 这一由扩散过程而引起的电荷分离就产生了一个电场, 而这电场的作用是加速了扩散慢的粒子和减慢了扩散快的粒子, 结果, 描述扩散的公式(1)应加上一电场作用项:

$$J = -D \frac{dN}{dX} + NE\mu \quad (5)$$

上式中 N 为杂质浓度, μ 为其电场迁移率, 因而可导出一可变的扩散系数,

$$D^* = D \left(1 \pm \frac{qEN}{kT dN/dX} \right) \quad (6)$$

对于只有一种扩散杂质的特殊情形, 不管杂质为施主或为受主, 可以证明有如下形式:

$$D^* = D \left(1 + \frac{N}{2n_i} \right) \quad (7)$$

(7) 式中的 n_i 即为在扩散温度下的本征载流子浓度, 由此可见, 在扩散过程中若扩散杂质的浓度接近或超过在扩散温度下半导体的本征载流子浓度时, D^* 将比 D 大若干倍, 对于施主(或受主)杂质扩散, 在 $n_i \ll N$ 的情况下, 可以证明内建场近似地为:

$$E = kT/qN \cdot (\partial N / \partial x) \quad (8)$$

A. D. Kurtz^[9] 就是利用这些关系来说明其 B 及 Ga 在 Si 中的扩散系数由于表面浓度不同而相差一倍的事实, И. П. Акимченко 也是利用内建场效应来解释其施主扩散系数随本底受主浓度增加而增加的实验结果。

对于我们的实验结果, 表面浓度对扩散系数的影响是既可以用内建场效应来解释也可以用空位效应来解释的。由(图1)和(图2)都可以看到, 对每一本底掺

杂相同的样品,其扩散系数都随表面浓度增大而增大。值得注意的是,在表面浓度大于 $3 \times 10^{18} \text{at./cm}^2$ 的范围,扩散系数受表面浓度变化的影响是显著的,而在表面浓度小于 $3 \times 10^{18} \text{at./cm}^2$ 的范围,表面浓度对扩散系数的影响则差不多可以忽略,而这正是空位效应与内建场效应都不显著的杂质浓度范围。因为在我们的扩散温度 (800°C) 之下,Ge 的本征载流子浓度正是 $\sim 2.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

至于本底掺 In 浓度对扩散系数的影响,则似乎不能从内建场效应或空位效应得到明确的解释。因为如上所述,从(图2)可以看到,在表面浓度为 $\sim 2.3 \times 10^{18} \text{at./cm}^2$ 的附近,内建场效应或空位效应已可忽略,而本底浓度不同对扩散系数的影响却仍很显著。在我们的实验中,最高的本底掺杂 ($\sim 1 \times 10^{17} \text{at./cm}^2$) 也不达到足以产生显著的如上述的空位效应。此外,还可以将(图3)与(图4)比较一下,可以发现,在表面浓度为 $\sim 3.4 \times 10^{19} \text{at./cm}^2$,而本底浓度为 $4.5 \times 10^{14} \text{at./cm}^3$ 样品,其实际分布与理论分布的偏离程度,较之表面浓度为 $5.3 \times 10^{19} \text{at./cm}^2$ 而本底浓度为 $1.4 \times 10^{15} \text{at./cm}^3$ 的样品的偏离程度显著地大很多,而这是与在相同本底浓度的样品中,扩散分布与理论分布的偏离程度随着表面浓度增大而增大的趋势是不一致的。因此我们认为本底受主浓度对施主在 Ge 中扩散的影响是值得进一步详细探讨的。

最后,关于在扩散过程中 Fick 方程的准确性问题,在已发表的文献中有明确地讨论过的是 W. C. Dunlap 和 W. Albers^[1]。Dunlap 是以瞬时平面源的边界条件,在真空中加热样品,得到的扩散剂浓度 N 与距离 X 的关系以及结深度 x_0 与扩散时间 t 的关系,他认为是与理论很好地符合(按高斯分布: $N = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}}$)。

$\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$ 应有 $\ln N \sim X^2$ 及 $x_0 \sim \sqrt{t}$ 关系),然而他忽略了在扩散时间较长时,结果与 $x_0 \sim \sqrt{t}$ 关系的显著偏离,对此他认为这是由于杂质蒸发消失的结果,Albers 的实验是与我們同样的是在真空封闭系统中的气相扩散,他所举出的遵从 Fick 方程的扩散分布的结果,其表面浓度都低于 $5 \times 10^{18} \text{at./cm}^2$,这显然与我们的实验结果并不矛盾的。因此,可以认为在内建场效应或空位效应发生作用的范围内,扩散分布与理论分布的偏离随着表面浓度增大而增大是合理的,而偏离程度与表面浓度之间的详细依赖关系以及本底浓度是否对偏离发生影响,则有待进一步的深入研究。

摘 要

在恒定温度 800°C 之下进行了在砷的表面浓度范围为 $1.9 \times 10^{18} - 4.9 \times 10^{19}$ 原子/厘米²,以及鍺材料中含铟浓度范围为 $4 \times 10^{14} - 1 \times 10^{17}$ 原子/厘米³ 的砷以气相扩散入鍺的研究。扩散系数是利用测量扩散层的 $P-n$ 结方法来决定的,而杂质在扩散层中的浓度分布则用连续腐蚀法结合四探针电导测量来决定。发现扩散系数是随着

P-型銻的純度增加而逐漸增大,以及隨着砷的表面濃度增大而增大(在 $N_s > 2.3 \times 10^8$ 原子/厘米³的區域),同時發現擴散層中砷的濃度分布顯著地偏離于理論分布。對於體內雜質濃度以及砷的表面濃度對擴散系數所起的作用進行了一些討論。

參 考 文 獻

- [1] K. McKaice Phys. Rev. 86. 137 (1952)
 C. S. Fuller Phys. Rev. 86. 136 (1952)
 W. C. Dunlop Phys. Rev. 94. 1531 (1954)
 W. Bösenbege Z. für Natur. 10a. 285 (1955)
 菊池誠 Bull. Electrotech. Lab. 22 No5. 336 (1958)
 H. S. Veloric R. C. A Rev XXI. 437 (1960)
 W. Albers Solid State electronics 2 2/3 85 (1961)
- [2] W. L. Bond & F. M. Smith B. S. T. T. 35. 1209. (1956)
- [3] D. B. Cuttriss B. S. T. J. 40. 509 (1961)
- [4] C. S. Fuller J. Appl. Phys. 27. 544 (1956)
- [5] F. M. Smith B. S. T. J. 37. 711 (1958)
- [6] И. П. Акимченко Ф. Т. Т. 2. 9. 2109 (1960)
- [7] Д. Н. Михайлове Ф. Т. Т. 4. 1671 (1962), Ф. Т. Т. 4. 2992 (1962)
- [8] M. W. Valenta Bull. Amer. Phys. soc. II 102 (1958)
- [9] A. D. Kurtz J. Appl. Phys. 29. 1456 (1958) J. Appl. Phys. 31. 303 (1960)

The Diffusion of Arsenic in Germanium

Peng Shao-chi Yao Je

Abstract

The diffusion of arsenic from the vapor phase into germanium has been investigated at a constant temperature 800°C over the surface concentration range $1.9 \times 10^{18} - 4.9 \times 10^{19}$ at/cm² of arsenic and in germanium material where the indium density varied over a range of $4 \times 10^{14} - 1 \times 10^{17}$ at/cm³. A P-n junction method of measuring the diffusion layer was used to determine the diffusion coefficient, and the impurity concentration through

the diffusion layer was determined by successive etching and four probe conductance measurements. The diffusion coefficient was found to increased gradually as the purity of the P-type germanium increased and to increased as the surface concentration of arsenic increased (in the region of the $N_s > 2.3 \times 10^{18} \text{at/cm}^3$) and found that the concentration of arsenic through the diffusion layer was obviously deviated from the theoretical distribution. The effect on the diffusion coefficient of both the bulk impurity and the arsenic density in the surface region were discussed.