

К. т. н. Н. М. ВАКИВ, И. Р. ЗАВЕРБНЫЙ, д. ф.-м. н. Д. М. ЗАЯЧУК,
к. т. н. С. И. КРУКОВСКИЙ, И. О. МРЫХИН

Украина, г. Львов, Научно-производственное предприятие "Карат",
Национальный университет "Львовская политехника"
E-mail: krukovsky@polynet.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
30.07 2004 г.

Оппонент д. т. н. Р. Л. ГОЛЯКА
("Львовская политехника", г. Львов)

УСТАНОВКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ДИАГНОСТИРОВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР GaAs

Описана разработанная установка и методика электрохимического профилирования многослойных эпитаксиальных структур n-GaAs.

Определение профилей распределения концентрации свободных носителей заряда по глубине эпитаксиальных структур является одной из важнейших задач диагностики полупроводниковых материалов, которая на сегодня решается различными методами: послойного травления, косошлифа, ртутного зонда, электрохимического профилирования [1–4] и т. д.

В основу метода электрохимического профилирования положено практическое применение процессов, происходящих на границе раздела "электролит—полупроводник". Метод широко используется не только для определения концентрационных профилей свободных носителей заряда в "массивных" структурах микронных размеров, но и для исследования энергетического спектра квантоворазмерных структур с одиночными квантовыми ямами, сверхрешетками и самоорганизованными ансамблями квантовых точек [5, 6]. Широкие функциональные возможности метода позволяют ставить вопрос о создании универсальной установки, которая обеспечивала бы возможность диагностики разных полупроводниковых материалов на основании исследования характеристик барьера "электролит—полупроводник".

В данной работе нами представлено описание и результаты испытания разработанной и реализованной установки для электрохимического профилирования структур на основе GaAs, которая при надлежащем подборе соответствующих электролитов может быть использована для диагностирования любых других полупроводниковых структур.

Теоретические основания методики

Принцип исследования координатного распределения концентрации свободных носителей заряда $N(x)$ по толщине эпитаксиальных слоев полупроводников в методике электрохимического профилирования следует из основных положений теории барьера Шоттки и асимметрического $p-n$ -перехода и базируется на определении зависимости емкости потенциального барьера "электролит—полупроводник" от напряжения обратного смещения. Основными рабочими формулами вольт-фарадного метода являются соотношения [1, с. 83; 2, с. 228]

$$N(x) = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2} \left[\frac{d(C_0^{-2})}{dU} \right]^{-1} \quad (1)$$

или

$$N(x) = \frac{1}{e\epsilon\epsilon_0 A^2} \cdot \frac{C_0^3}{\frac{dC_0}{dU}}, \quad (2)$$

где $N(x)$ — концентрация свободных носителей заряда в точке x ;
 e — заряд электрона;
 ϵ — диэлектрическая постоянная полупроводника;
 ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума;
 A — площадь контакта "электролит—полупроводник";
 C_0 — дифференциальная емкость потенциального барьера;
 dC_0/dU — ее производная по напряжению обратного смещения U .

Координата точки x , в которой определяется концентрация свободных носителей заряда $N(x)$ в полупроводнике, задается в виде

$$x = \epsilon\epsilon_0 A / C_0 \quad (3)$$

и соответствует ширине области пространственного заряда (ОПЗ) при данном обратном смещении U . Ее минимальное значение x_{\min} , при котором результаты измерения $N(x)$ согласно (1) или (2) еще принято считать корректными, соответствует наименьшему смещению U , которое обеспечивает полное обеднение свободными носителями заряда ОПЗ полупроводника. Максимальное значение x_{\max} , т. е. максимальное проникновение ОПЗ в полупроводник, ограничивается пробивным напряжением барьера.

Как правило, диапазон глубины сканирования полупроводника от x_{\min} до x_{\max} не превышает величины порядка 1 мкм. Чтобы устранить этот недостаток, в [4] был предложен метод электрохимического профилирования, в котором сканирование по толщине структуры осуществляется контролируемым электрохимическим травлением полупроводника под действием освещения. В этом методе электролит играет двойную роль: обеспечивает образование в полупроводнике ОПЗ для измерения концентрации свободных носителей заряда и — травление полупроводника на необходимую глубину при освещении для расширения диапазона профилирования.

Контакт "электролит—полупроводник" можно рассматривать аналогично барьеру Шоттки, дополнительно учитывая окислительно-восстановительные реакции на поверхности полупроводника, которые обеспечивают возможность травления последнего при освещении.

Электрохимическую окислительно-восстановительную реакцию, компоненты которой связаны между собой как



можно описать при помощи набора уровней энергии электрона — заполненных, которые соответствуют восстановленной форме *Red* (с наиболее вероятной энергией E_{Red}^0), и свободных, которые соответствуют окисленной форме *Ox* (с наиболее вероятной энергией E_{Ox}^0). В растворе электрону соответствует уровень электрохимического потенциала F_{RedOx} :

$$F_{RedOx} = F^0 - \frac{kT}{n} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}, \quad (5)$$

где F^0 — постоянная, стандартный электрохимический потенциал, который в простой модели равняется [7, с. 22]

$$F^0 = (E_{Red}^0 + E_{Ox}^0)/2;$$

k — постоянная Больцмана;

T — температура;

n — количество электронов, которые принимают участие в реакции (4);

C_{Ox} , C_{Red} — концентрации окисленной и восстановленной форм.

Связь F_{RedOx} и обратимого электродного потенциала окислительно-восстановительной системы ϕ^0 выражается соотношением

$$F_{RedOx} = -e\phi^0 + \text{const}. \quad (6)$$

Значение const в уравнении (6), так называемого "абсолютного электродного потенциала", зависит от природы растворителя и выбранного электрода сравнения, относительно которого в электролитах измеряется потенциал ϕ .

Если электрохимические потенциалы контактирующих фаз "растворитель-электрод" равны между собой, т. е. $F_{RedOx} = F$ (где F — уровень Ферми электрона в полупроводнике (металле)), двухфазная система, благодаря протеканию реакции (4), находится в равновесии. Нарушение равенства F_{RedOx} и F может привести к катодному или анодному разложению полупроводника (что в нашем случае эквивалентно его травлению). Такое разложение можно рассматривать как необратимые окислительно-восстановительные реакции, которые протекают при участии соответственно электронов и дырок и описываются некоторыми уровнями электрохимического потенциала $F_{dec,n}$ и $F_{dec,p}$, связанными с равновесными электродными потенциалами соотношениями типа (6).

Термодинамически анодное разложение возможно, если выполняется неравенство $F < F_{dec,p}$ ($\phi > \phi_{dec,p}^0$), катодное — когда неравенство имеет вид $F > F_{dec,n}$ ($\phi < \phi_{dec,n}^0$) [7, с. 50]. Такого состояния, в частности, можно достичь за счет освещения. Когда при освещении квазиуровень Ферми F_p опускается ниже $F_{dec,p}$, происходит анодное разложение полупроводника, что и было реализовано в разработанной установке электрохимического профилирования структур на основе GaAs.

Экспериментальная установка

Для практической реализации метода электрохимического профилирования эпитаксиальных структур на основе GaAs была сконструирована установка, состоящая из электронного блока (для измерения дифференциальной емкости перехода "электролит-полупроводник" и ее производной по напряжению и

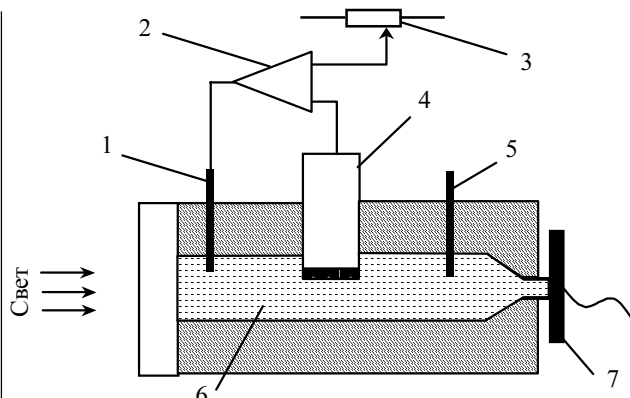


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для профилирования полупроводниковых структур:

1 — графитовый электрод; 2 — усилитель; 3 — потенциометр, задающий напряжение смещения; 4 — электрод сравнения; 5 — платиновый электрод; 6 — электролит; 7 — полупроводник

для интегрирования по времени фототока через полупроводник, а также из электрохимической ячейки для создания контакта "электролит-полупроводник" и травления последнего.

Схема электрохимической ячейки показана на рис. 1. Ее конструкция обеспечивает герметичность ограничивающего контакта между полупроводником и электролитом с точно определенной площадью (достигается при помощи пластикового кольца заданного диаметра), осмотр и освещение контакта "электролит-полупроводник" и его промывку струей электролита. Источником света, который инициирует процесс травления полупроводника, служит галогенная лампа мощностью 150 Вт, излучение которой хорошо сколлимировано и пропускается через ИК-фильтр — 5-сантиметровую кювету с водой.

На качество травления влияют два фактора — напряжение смещения и интенсивность и однородность освещения.

Напряжение смещения определяет, главным образом, характер травления — селективный или полирующий. На барьере оно задается и поддерживается потенциостатом, который состоит из полупроводника (рабочий электрод), электрода сравнения и графитового электрода (вспомогательный электрод). Напряжение, заданное потенциометром, сравнивается с напряжением на электроде сравнения, введенном в цепь отрицательной обратной связи. На вспомогательный графитовый электрод усилитель подает такое напряжение, чтобы свести к нулю разность сравнения. Таким образом, на барьере поддерживается постоянное во времени напряжение смещения. Поскольку модулирующая частота низкая (30 Гц), постоянная времени потенциостата должна быть намного больше периода модулирующего напряжения, чтобы не компенсировать его.

Интенсивность освещения определяет скорость травления и интенсивность выделения газа на поверхности полупроводника. Последнее является нежелательным фактором, т. к. содействует образованию на поверхности нестравленных островков. Поэтому скорость травления следует выбирать малую (в случае GaAs, как показали наши исследования, — около 10 мкм/ч), а поверхность полупроводника необходимо периодически промывать струей электролита во время травления.

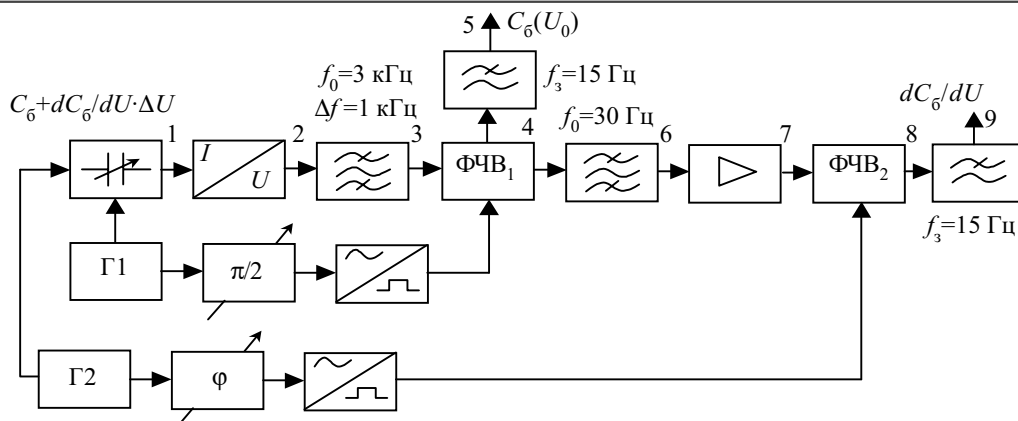


Рис. 2. Блок-схема измерительного тракта профилометра:

f_0 — резонансная частота; Δf — полоса пропускания

Глубина травления определяется из закона Фарадея:

$$h = \frac{M}{zFA\rho} \int I dt, \quad (7)$$

- где M — молярная масса;
- z — зарядовое число (для GaAs равно 6);
- F — постоянная Фарадея;
- A — площадь контакта "электролит—полупроводник";
- ρ — плотность полупроводника;
- I — ток через полупроводник;
- t — время травления.

Для определения дифференциальной емкости перехода "электролит—полупроводник" введен платиновый электрод, на который подается переменное напряжение. Блок-схема измерительного тракта установки показана на рис. 2. Дифференциальная емкость представлена в виде ряда

$$C(U_0 + \Delta U) = C_6(U_0) + \left. \frac{dC_6(U)}{dU} \right|_{U=U_0} \cdot \Delta U,$$

где ΔU — отклонение от U_0 .

В профилометре использована модуляционная методика определения C_6 и dC_6/dU . Два сигнала с генераторов Γ_1 и Γ_2 с частотами $\omega_1=30000$ Гц и $\omega_2=30$ Гц и амплитудами $A_1=0,05$ В и $A_2=0,1$ В, соответственно, суммируются и подаются на нелинейную емкость барьера. Поскольку сигналы имеют малые амплитуды, то зависимость дифференциальной емкости от напряжения можно считать линейной. Тогда ток, проходящий через эту емкость, будет состоять из шести комбинационных частот (рис. 3).

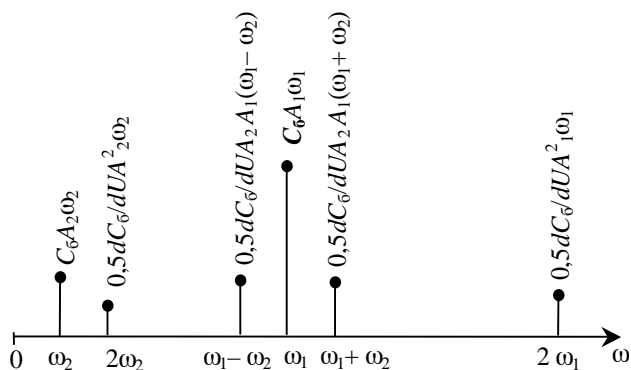


Рис. 3. Спектр тока, проходящего через дифференциальную емкость барьера "полупроводник—электролит"

Амплитуды сигналов с частотами ω_1 и $\omega_1 \pm \omega_2$ наиболее существенные и несут информацию о C_6 и dC_6/dU . Для их детектирования ток через дифференциальную емкость преобразователем "ток—напряжение" преобразовывается в пропорциональное ему напряжение, полосовой фильтр пропускает только частоты ω_1 и $\omega_1 \pm \omega_2$, а дальше используются синхродетекторы. При первом синхронном детектировании фазочувствительным выпрямителем ФЧВ₁ (рис. 2) определяется дифференциальная емкость, и спектр тока сдвигается влево на ω_1 . При втором синхронном детектировании ФЧВ₂ определяется ее производная по напряжению. Зная коэффициенты пропорциональности преобразователя "ток—напряжение" и усиление фильтров фазочувствительных выпрямителей, можно вычислить C_6 и dC_6/dU , учитывая коэффициенты пропорциональности (рис. 3), по формулам

$$C_6 = \frac{U_5}{\frac{2}{\pi} \cdot K_{12} \cdot K_{23} \cdot K_{34} \cdot K_{45} \cdot A_1 \cdot \omega_1}; \quad (8)$$

$$\frac{dC_6}{dU} = \frac{U_9}{\frac{4}{\pi^2} \cdot K_{12} \cdot K_{23} \cdot K_{34} \cdot K_{46} \cdot K_{67} \cdot K_{78} \cdot K_{46} \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot \omega_1}, \quad (9)$$

где $K_{12}, K_{23}, K_{46}, K_{34}, K_{78}, K_{45}, K_{89}, K_{67}$ — коэффициенты передачи преобразователя "ток—напряжение", полосовых фильтров, фазочувствительных выпрямителей, фильтров низкой частоты и усилителя напряжения.

Коэффициенты подобраны так, что измерение емкости разбивается на четыре диапазона — 0,2 нФ, 2 нФ, 20 нФ, 200 нФ. Диапазоны измерения производной от емкости по напряжению зависят от диапазона измерения емкости, поскольку они имеют общий множитель K_{12} , который определяет диапазон измерения емкости, и равны $(20; 200; 2000; 20000) \cdot 10^{-n}$ нФ/В, где n — номер диапазона измерения емкости (соответственно 1, 2, 3 или 4).

Концентрация свободных носителей заряда вычисляется по формуле (2), где координата x относительно поверхности структуры, которой соответствует концентрация N , определяется как сумма глубины трав-

ления h и ширины ОПЗ, которая соответствует заданному напряжению обратного смещения.

Профилирование тестовых структур

При создании установки электрохимического профилирования эпитаксиальных структур на основе GaAs начальная задача состояла в том, чтобы: а) используя имеющиеся данные относительно электродных потенциалов разных сред, определить электролиты, наиболее подходящие для травления именно этих структур; б) определить диапазон напряжений смещения, для которых переход "избранный электролит — GaAs" хорошо описывается моделью Шоттки.

Анализ показал, что подходящими для создания барьера для определения концентрации свободных носителей заряда в структурах на основе GaAs могут быть электролиты, где растворителем является вода.

Для случая водных растворов необратимые реакции восстановления и окисления воды типа (4) имеют вид



Соответствующие им электрохимические потенциалы равны: $F_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = -0,401$ эВ [8, с. 212], $F_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 = 0,828$ эВ [8, с. 216]. Таким образом, относительно стандартного водородного электрода стандартный электрохимический потенциал $F^0 = 0,214$ эВ. Так как абсо-

лютный электродный потенциал водного водородного электрода равен $-4,430$ эВ [7, с. 25], то F_{RedOx} воды равен $-4,644$ эВ относительно вакуума. Средство к электрону GaAs $\chi = 4,07$ эВ [9, с. 447]. Следовательно, для абсолютных значений χ и F_{RedOx} справедливо неравенство $\chi(\text{GaAs}) < F_{\text{RedOx}}(\text{H}_2\text{O})$, откуда следует, что на контакте "GaAs–водный раствор" в полупроводнике будет создаваться обедненный слой, т. е. *водные электролиты подходят* для определения концентрации свободных носителей заряда в n -GaAs.

Чтобы убедиться в правильности сделанных выводов, были проведены испытания двух водных электролитов — 2,0 М КОН и 0,1 М НСl.

Исследовались зависимости $C_6(U)$ и $dC_6/dU(U)$ барьеров, созданных такими электролитами и однородно легированными подложками n -GaAs. Напряжение измерялось относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

В рамках модели Шоттки эти зависимости должны быть линейными в координатах $[C_6^{-2}, U]$ и $[(dC_6/dU)^{-3/2}, U]$, что и наблюдалось при эксперименте (рис. 4) в диапазоне напряжений смещения от 0,250 до 0,820 В для раствора 2,0 М КОН и от $-0,520$ до 0,100 В для раствора 0,1М НСl. Значения высоты потенциального барьера, которые определены по вольтовым зависимостям емкости и ее производной по напряжению, совпадали между собой с точностью

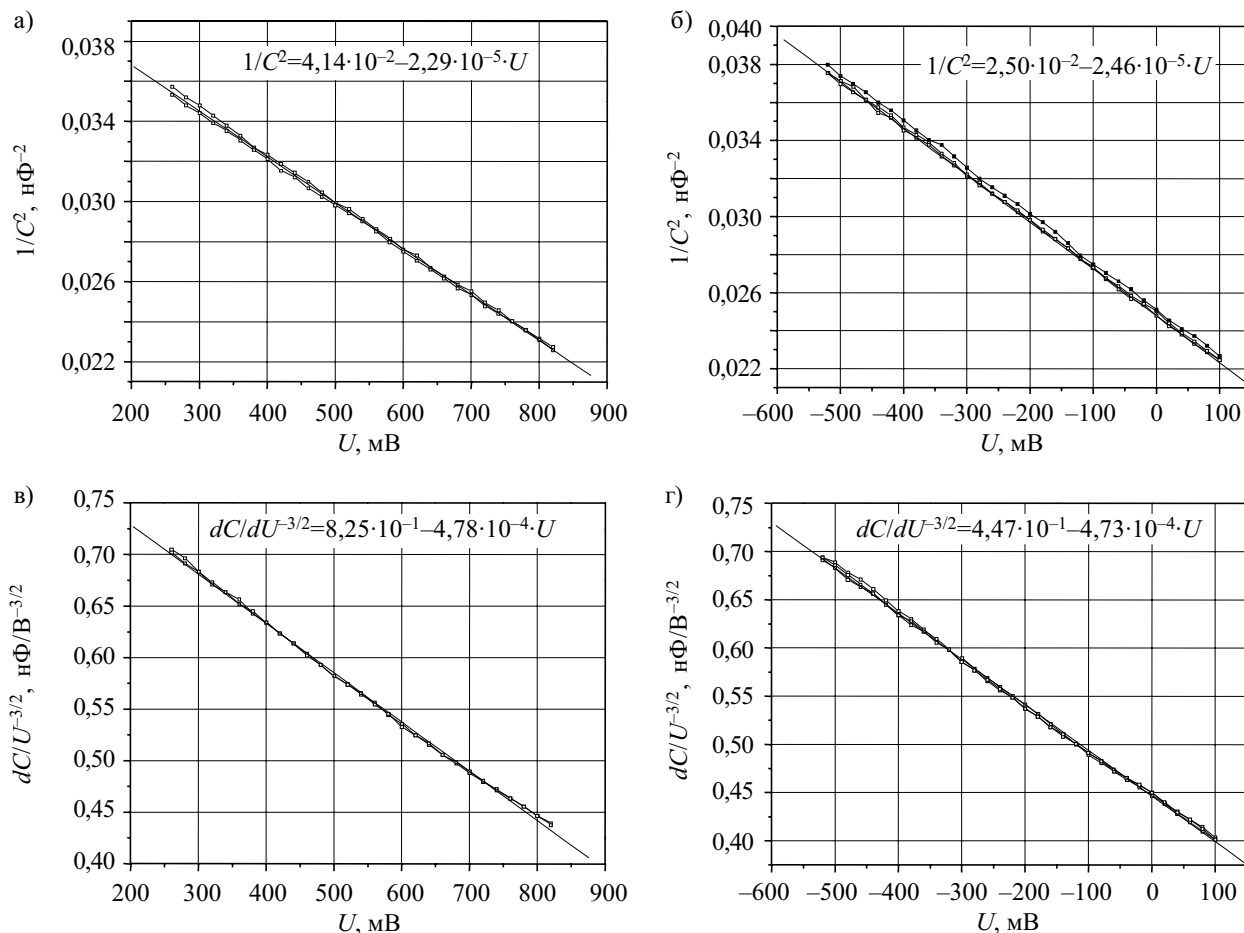


Рис. 4. Зависимости дифференциальной емкости (а, б) и производной дифференциальной емкости по напряжению (в, г) от напряжения смещения относительно хлорсеребряного электрода для разных электролитов: а, в — 2,0 М КОН; б, г — 0,1 М НСl

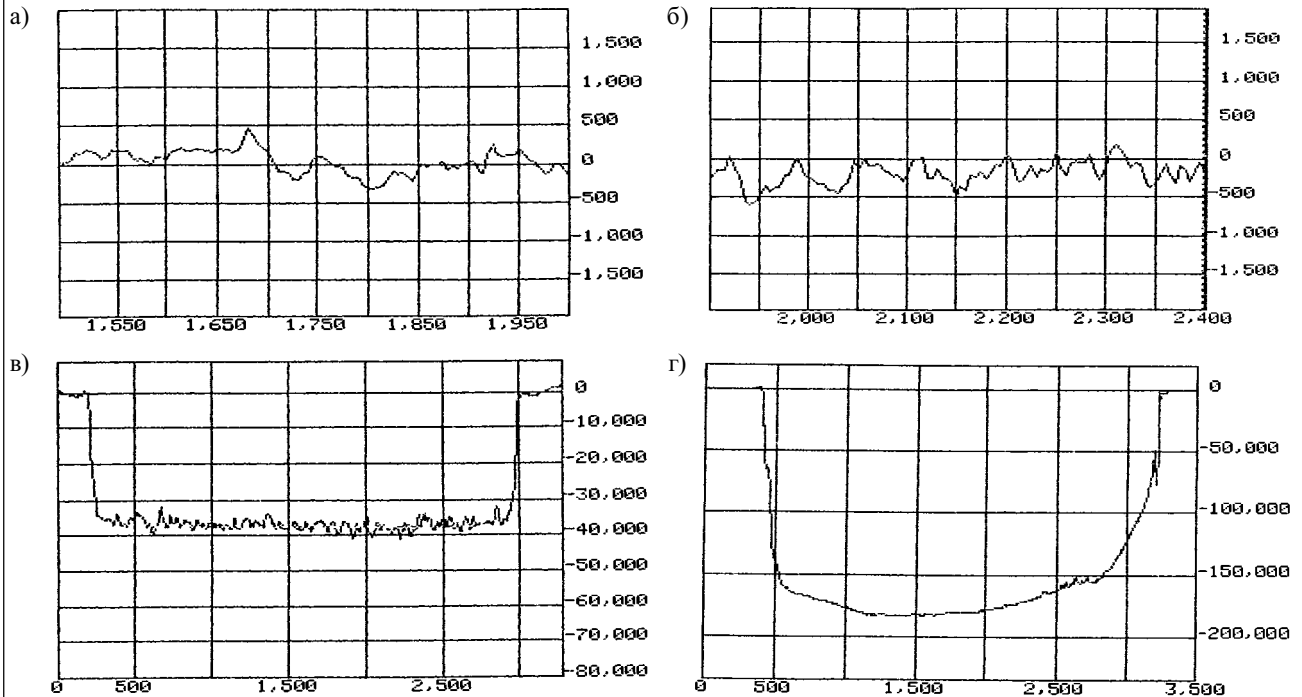


Рис. 5. Профили микрорельефа дна травления легированных подложек на разных глубинах: *a* — на глубине 0,2 мкм; *b* — на глубине 1 мкм; *c* — эпитаксиальный слой $Al_{0,2}Ga_{0,8}As$ на глубине 4 мкм; *d* — на глубине 17 мкм

2,3 и 2,7% для растворов 2,0 М КОН и 0,1 М НСl, соответственно, и равны $1,76 \pm 0,04$ и $0,98 \pm 0,04$ эВ. При различных потенциалах смещения по значениям C_0 и dC_0/dU с использованием формулы (2) была вычислена концентрация свободных носителей заряда в исследуемых подложках.

Результаты испытаний с использованием обоих электролитов совпали между собой с точностью $\pm 4,3\%$, т. е. не зависели от электролита. Это свидетельствует о том, что модель Шоттки хорошо описывает переход "водный раствор электролита — GaAs", и в эксперименте мы, действительно, измеряем емкость и производную от емкости по напряжению такого перехода, обусловленную наличием ОПЗ в полупроводнике.

Исходя из полученных результатов, а также учитывая, что раствор 2,0 М КОН обеспечивает полирующее травление арсенида галлия, он был избран в качестве рабочего электролита для профилирования структур на основе GaAs, а для измерения концентрации свободных носителей заряда напряжение смещения было выбрано равным 0,260 В, хотя при желании оно может быть выбрано любым из вышеуказанного диапазона.

Так как при травлении барьер работает как фотодиод, то его ток (а значит, и глубина травления) зависит линейно от интенсивности освещения. Поэтому для однородного травления нужно обеспечить однородное освещение поверхности контакта.

На рис. 5 показаны профили травления подложек GaAs на разные глубины от 1 до 17 мкм, которые были сняты при помощи профилометра Dektak II A. Использован электролит 2,0 М КОН, напряжение смещения 0,260 В относительно хлорсеребряного электрода. Значения по оси ординат приведены в ангстремах (например 10000 соответствует 1 мкм), а по оси абсцисс — в мкм (например 1500 — 1,5 мм).

Как видно из приведенных профилограмм, однородное освещение дает возможность равномерно травить структуры GaAs на глубину приблизительно до 10 мкм, при которых микрорельеф дна почти не изменяется (его шероховатость не превышает 0,05 мкм), а диаметр стравливаемой площадки остается практически постоянным. При больших глубинах травления диаметр начинает уменьшаться, что обуславливается, очевидно, недостаточной однородностью освещения. При использовании усовершенствованной системы освещения этот недостаток может быть устранен, а соответственно, и глубина профилирования может быть увеличена.

Точность измерений концентрации свободных носителей заряда при помощи разработанной установки проверялась сопоставлением данных профилирования с результатами исследований коэффициента Холла од-

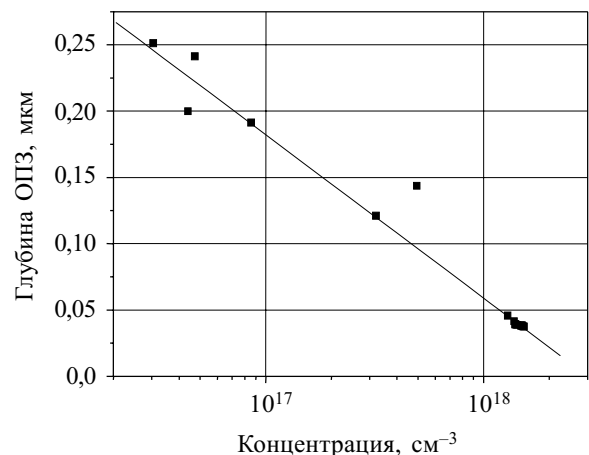


Рис. 6. Зависимость глубины ОПЗ от концентрации свободных носителей заряда в GaAs

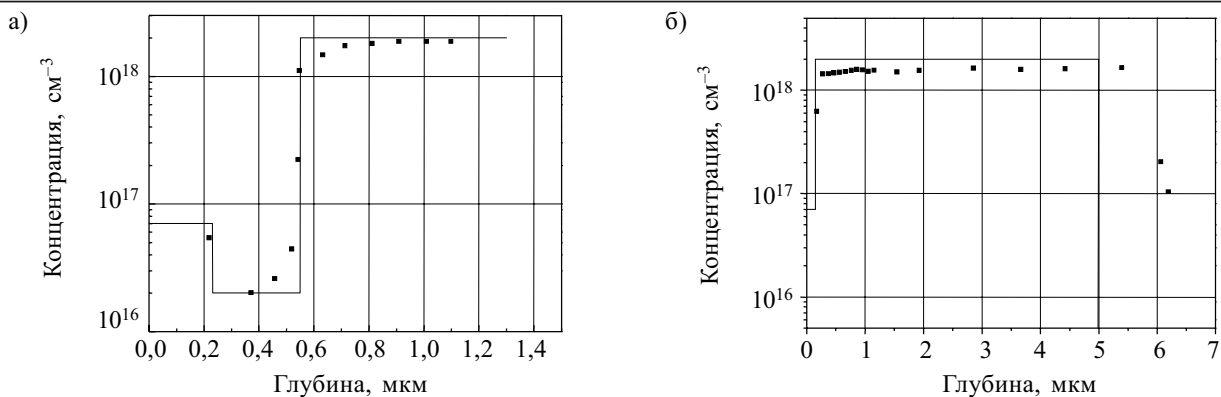


Рис. 7. Профили распределения концентрации свободных носителей заряда в эпитаксиальных структурах: а — САГ-4-0,23(7-16); б — САГ-197-2

нородно легированных подложек *n*-GaAs с концентрациями электронов в диапазоне 10¹⁶—10¹⁹ см⁻³. Как показали исследования, расхождения результатов измерений обоими методами не превышали 10%, что лежит в границах возможной погрешности, которую вносит неопределенность холл-фактора при расчете концентрации носителей заряда по значениям коэффициента Холла, а также возможные неточности в значениях коэффициентов усиления электронного блока установки и площади контакта "электролит—полупроводник". При глубинах травления до 10 мкм (однородно легированной подложки) колебания измеряемых значений *n* не выходили за пределы 5% от измеряемой величины. При больших глубинах травления ошибка начинала возрастать, что говорит о влиянии неоднородности дна травления по площади и подтравливании краев контакта.

Возможность профилирования сложнолегированных структур была проверена на нескольких тестовых структурах GaAs с заведомо известными распределениями концентрации свободных электронов по толщине. При таком профилировании важно знать ширину ОПЗ для оценки глубины, с которой начнется сканирование. На рис. 6 показана ее зависимость (рассчитанная по формуле (3)) от концентрации свободных носителей в структурах GaAs для электролита 2,0 М КОН и напряжения смещения 0,260 В относительно хлорсеребряного электрода.

Результаты концентрационного профилирования сложнолегированных структур на примере двух из них показаны на рис. 7 (сплошной линией показан профиль согласно ГОСТу на структуры; точки — экспериментальные данные). Как видим, совпадение между тестовыми и определенными нами характеристиками достаточно хорошее, что свидетельствует о высокой эффективности разработанной установки профилирования эпитаксиальных структур GaAs. Проблемными для такого профилирования являются первые 0,15—0,2-мкм-структуры — так называемая "мертвая зона" установок профилирования, работа ко-

торых базируется на использовании вольт-фарядных характеристик перехода "зонд—полупроводник". Она обусловлена минимальным значением ширины ОПЗ, которая возникает на таком переходе.

Выводы

На основе метода электрохимического профилирования разработана установка для профилирования эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов. Тестирование сложнолегированных структур на основе GaAs показало, что установка обеспечивает достаточно высокую точность определения координатного распределения концентрации свободных электронов в пределах 10¹⁶—10¹⁹ см⁻³ на глубину до 10 мкм.

При надлежащем подборе соответствующих электролитов установка может быть использована для диагностирования любых других полупроводниковых структур.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Батавин В. В., Концевой Ю. А., Федорович Ю. В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур.— М.: Радио и связь, 1985.
2. Джафаров Т. Д. Дефекты и диффузия в эпитаксиальных структурах.— Л.: Наука, 1978.
3. Kaniewska M., Slomka I. C-V profiling of GaAs using electrolyte barriers // Cryst. Res. Technol.— 2001.— Vol. 36.— P. 1113—1118.
4. Ambridge T., Stevenson J. L., Redstall R. M. Highly reproducible carrier concentration profiling of VPE "Hi-Lo" *n*-GaAs// Electrochemical Society.— 1980.— Vol. 127, N 1.— P. 222—228.
5. Карпович И. А., Горшков А. П., Левичев С. Б. и др. Фотоэлектрическая спектроскопия гетероструктур с квантовыми точками InAs/GaAs в системе полупроводник электролит // ФТП.— 2001.— Т. 35, № 5.— С. 564—570.
6. He X., Raseghi M. Well resolved room-temperature photovoltage spectra of GaAs—GaInP quantum wells and superlattices // Appl. Phys. Lett.— 1993.— Vol. 62.— P. 618—620.
7. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии.— М.: Химия, 1990.
8. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии.— М.: Химия, 1987.
9. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т. 2.— М.: Мир, 1984.