

Физические пределы контроля электрофизических характеристик квантоворазмерных структур средствами электрохимического вольт-фарадного профилирования

В. Е. Гончаров, А. В. Никонов, Н. С. Батмановская, Д. А. Пашкеев, А. В. Кудряшов

Проведена разработка методики контроля распределения концентрации носителей заряда по профилю многослойных гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) с квантоворазмерной активной областью на основе гетеропары AlGaAs/GaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, средствами электрохимического вольт-фарадного профилирования (ECV). Разработана расчетная модель области пространственного заряда, формируемой на границе электролит–полупроводник. Проведен анализ ECV-профилей образцов гетероэпитаксиальных структур, выращенных на подложках GaAs <100>. Проведен расчет граничных значений глубины формируемой области пространственного заряда для различных концентраций носителей заряда в измеряемых слоях. Сделано заключение об ограниченности метода для контроля распределения концентрации носителей в квантоворазмерной области гетероэпитаксиальных структур.

Ключевые слова: электрохимическое вольт-фарадное профилирование, концентрация носителей заряда, гетероэпитаксиальная структура, квантовые ямы, GaAs, AlGaAs.

Введение

В технологии разработки матричных фотоприемных устройств (МФПУ) инфракрасного диапазона для перспективных оптико-электронных систем двойного назначения важным фактором является оптимизация качества фоточувствительного полупроводникового материала [1]. Электрофизические характеристики, в частности, одно-

родность распределения концентрации носителей заряда по толщине эпитаксиальных слоев, оказывают значительное влияние на качество фотоприемного устройства в целом. Поэтому перед разработчиками остро стоит вопрос совершенствования методик контроля характеристик фоточувствительных материалов и гетероэпитаксиальных структур на их основе.

В настоящее время широко распространены классические методики контроля электрофизических характеристик, а именно: метод Холла, ртутного зонда, вольт-фарадных характеристик и т. д. [2]. Вместе с тем, в современных МФПУ используются сложные многослойные структуры, для которых применение классических методик контроля фотоэлектрических характеристик эпитаксиальных слоев является затруднительным. Действительно, в основе классических вольт-фарадных методов лежит электронная теория приповерхностной области пространственного заряда (ОПЗ) и дифференциальной емкости, но такие методы являются ограниченными по глубине профилирования концентрации носителей заряда, которая из-за напряжения пробоя не превышает 1 мкм [3–5].

Альтернативой традиционным методам является электрохимическое вольт-фарадное профилирование (electrochemical capacitance-voltage profiling), позволяющее определять концентрацию носителей на глубине до 50 мкм [5]. В данном мето-

Гончаров Валерий Евгеньевич^{1,2}, инженер 2 кат., ассистент кафедры.

Никонов Антон Викторович^{1,3}, нач. НИЦ, зам. зав. кафедрой, к.ф.-м.н.

Батмановская Наталья Сергеевна^{1,2}, инженер, студент магистратуры.

Пашкеев Дмитрий Александрович^{1,2}, главный специалист, доцент кафедры, к.ф.-м.н.

Кудряшов Антон Владимирович³, ассистент кафедры.

¹ АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

Тел. 8(499) 374-81-30. E-mail: orion@orion-ir.ru

² Российский технологический университет МИРЭА (РТУ МИРЭА).

Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78.

³ Московский физико-технический институт

(государственный университет).

Россия, 141700, Московская обл., г. Долгопрудный,

Институтский пер., 9.

Статья поступила в редакцию 30 мая 2018 г.

де электролит выполняет двойную функцию: обеспечивает образование в исследуемом полупроводнике ОПЗ для измерения концентрации основных носителей заряда и осуществляет травление полупроводника на необходимую глубину, что позволяет расширить диапазон профилирования. Граница раздела «электролит–полупроводник» по сравнению с контактом между двумя различными полупроводниками является более сложной системой и ведет себя как диод Шоттки, что позволяет использовать известные модели применительно к электрохимическому профилированию [6].

Несмотря на широкие функциональные возможности метода ECV, он имеет ряд ограничений, которые необходимо учитывать для корректного контроля электрофизических характеристик полупроводниковых структур, чувствительных в инфракрасном диапазоне. Целью данной работы является определение таких ограничений.

Методика ECV-исследований

Метод электрохимического вольт-фарадного профилирования сочетает в себе два процесса: измерение вольт-фарадных характеристик (ВФХ) и прецизионное электрохимическое травление. Определение распределения концентрации свободных носителей заряда $N(W)$ по глубине полупроводникового материала следует из выражений теории барьера Шоттки и асимметричного p - n -перехода, но в данном случае применяется к границе раздела «электролит–полупроводник» [5, 7]. При их контакте возникает двойной электрический слой, состоящий из обкладок противоположного знака и заключенной между ними области, обедненной носителями заряда. В полупроводнике заряд в приповерхностной области формируется в результате перераспределения в ней носителей заряда (электронов и дырок), а в электролите – в результате перераспределения ионов.

В расчетах применялась модель однородного электронейтрального полупроводника, в котором формируется барьер Шоттки. При этом концентрация свободных носителей заряда равна концентрации ионизированных атомов.

Глубину образовавшейся ОПЗ W_d определяют как расстояние между обкладками эквивалентного плоского конденсатора:

$$W_d = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{C}, \quad (1)$$

где C – значение барьерной емкости, ε и ε_0 – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника и электрическая постоянная (в систе-

ме СИ) соответственно, A – площадь области контакта «электролит–полупроводник».

При приложении напряжения смещения между электролитом и полупроводником происходит перераспределение свободных электронов и дырок вблизи поверхности. Под напряжением смещения в данном случае понимается прикладываемый к полупроводнику потенциал относительно электролита, который увеличивает разность потенциалов и глубину ОПЗ. Зависимость глубины ОПЗ барьера Шоттки от напряжения смещения и концентрации примеси в однородно легированном полупроводнике можно записать следующим образом [8]:

$$W_d = \sqrt{\frac{2(\Phi_0 - V)\varepsilon\varepsilon_0}{qN}}, \quad (2)$$

где Φ_0 – контактная разность потенциалов (без приложенного напряжения), V – приложенное напряжение смещения, q – заряд электрона, N – концентрация носителей.

Таким образом, зависимость емкости барьера от напряжения смещения и концентрации примеси имеет вид:

$$C = A \sqrt{\frac{qN\varepsilon\varepsilon_0}{2(\Phi_0 - V)}}. \quad (3)$$

Концентрация свободных носителей заряда в ОПЗ определяется из CV-характеристик с использованием приближения обедненного слоя [3, 5]:

$$N = \frac{1}{q\varepsilon\varepsilon_0 A^2} \frac{C^3}{dC/dV}. \quad (4)$$

Сочетание процессов проведения вольт-фарадных измерений и травления при реализации метода ECV-профилирования позволяет измерять профиль концентрации на глубину до десятков микрометров. Суммарная глубина, на которой проводится профилирование, соответствует сумме глубины ОПЗ W_d и глубины травления W_r :

$$W = W_d + W_r. \quad (5)$$

Глубина травления полупроводника рассчитывается из количества стравленного материала, полученного из закона электролиза Фарадея [3, 6, 9]:

$$W_r = \frac{M}{ZF\rho A} \int_0^t Idt, \quad (6)$$

где M – молярная масса, Z – валентное число ионов, F – постоянная Фарадея, ρ – плотность ма-

териала, I – ток через полупроводник, t – время травления.

Для травления материала n -типа необходимо осуществлять засветку границы раздела «электролит–полупроводник» излучением с энергией, большей ширины запрещенной зоны полупроводника. При этом в материале образуются электрон-дырочные пары и обеспечивается ток неосновных носителей.

В данной работе исследования профилей концентрации носителей заряда проводились с помощью ECV-профилометра, принцип действия которого схематически изображен на рис. 1.

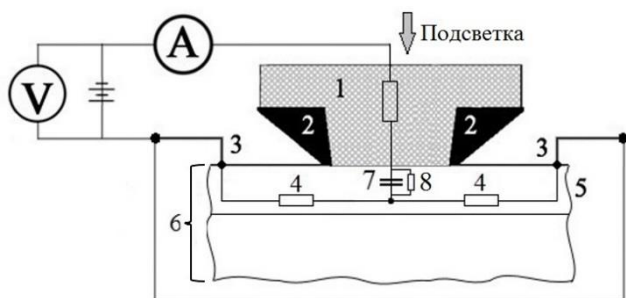


Рис. 1. Принцип действия ECV-профилометра: 1 – ячейка с электролитом; 2 – уплотнительное кольцо (обеспечивает контакт с площадью A); 3 – омические контакты; 4 – последовательное сопротивление R_s ; 5 – ОПЗ на поверхности пластины (шириной W_d); 6 – измеряемая пластина; 7 – барьерная емкость; 8 – параллельное сопротивление R_p .

Эквивалентную схему для полупроводника, контактирующего с электрохимической ячейкой, можно представить как идеальный диод Шоттки с некоторым параллельным сопротивлением R_p и последовательно включенным сопротивлением R_s , создаваемым омическим контактом, сопротивлением полупроводника и сопротивлением электролита (см. рис. 2).

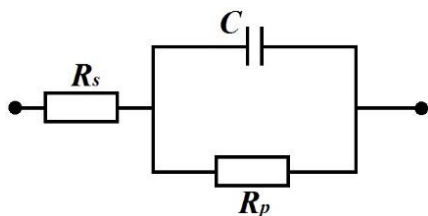


Рис. 2. Эквивалентная схема диода Шоттки.

Измерение ВФХ наиболее часто осуществляется переменным напряжением (АС-метод). К образцу прикладывают постоянное напряжение смещения V , а также малое переменное напряжение для измерения емкости, и затем определяется полный комплексный импеданс Z исследуемого образца [9, 10]:

$$Z = R + jX, \quad (7)$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}, \quad (8)$$

где R – сопротивление, а X – реактивность.

Существуют две основные модели определения емкости из измеренного импеданса: последовательная и параллельная [10, 11]. В последовательной модели полный импеданс выражается следующими сопряженными величинами: последовательной емкостью C_s и последовательным сопротивлением R_s . В параллельной модели обычно оперируют обратной величиной полного импеданса, а именно, адмиттансом (полной комплексной проводимостью) Y , которая выражается сопряженными величинами: параллельной емкостью C_p и параллельной проводимостью G_p . В проведенном исследовании далее использовалась т. н. обобщенная 3Т-модель, сочетающая последовательную и параллельную модели.

Важным фактором в ECV-методе является выбор условий проведения исследования, так как данный метод является разрушающим, а на получаемый результат может влиять множество параметров, например, таких как напряжение и ток травления, напряжение смещения, частоты измерения емкости и т. д. Для получения корректных и воспроизводимых результатов необходимо следовать стандартной методике измерения, которая включает в себя измерение контактной разности потенциалов Φ_0 на разомкнутой ячейке без дополнительной подсветки и с ней для определения типа основных носителей заряда, определение интервала напряжений смещения для измерения емкости и параметров электрохимического травления из вольт-амперной характеристики (ВАХ). Из измеренной на выбранном интервале напряжений ВФХ выбирается напряжение смещения V , при котором будет проводиться профилирование. Значение V и амплитуда переменного напряжения dV выбираются на линейном участке кривой $1/C^2$, и они должны соответствовать минимальному значению рассеяния D . Используя полученные на предыдущих этапах параметры (V , dV , V_e), выполняются поочередные циклы измерения концентрации носителей заряда и контролируемого травления.

Экспериментальные результаты измерений

Измерения концентрации носителей заряда по глубине проводились при комнатной температуре с использованием двух типов электролитов: раствора ЭДТА (0,2М) с этилендиамином (10 %) и раствора Тайрона (0,1М) в деионизованной воде.

Для формирования контакта «электролит–полупроводник» использовалось уплотнительное кольцо площадью $A = 0,1 \text{ см}^2$. Обработка методики ECV-профилирования проводилась на эпитаксиальных слоях GaAs и AlGaAs, выращенных на подложках GaAs.

На рис. 3 и 4 приведены результаты измерения концентрации носителей заряда в легированных монослоях AlGaAs и GaAs, выращенных в АО «НПО «Орион» методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs.

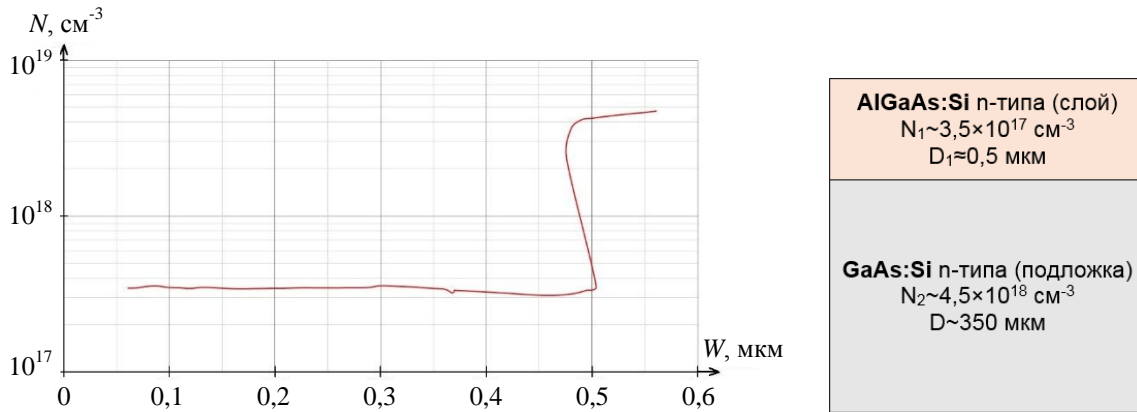


Рис. 3. Измеренный ECV-профиль: слой AlGaAs на легированной подложке GaAs (слева) и схема структуры (справа).

Загиб профиля распределения концентрации ($W \approx 0,5 \text{ мкм}$) в сторону меньшей глубины при переходе от слоя AlGaAs ($N_1 \approx 3,45 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) к слою GaAs ($N_2 \approx 4,45 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) связан с резким уменьшением глубины ОПЗ в соответствии с форму-

лой (2) при увеличении значения концентрации на порядок. В результате этого уменьшение W_d оказалось значительно больше шага травления и привело к отрицательному значению ΔW при переходе от измерения слоя к подложке.

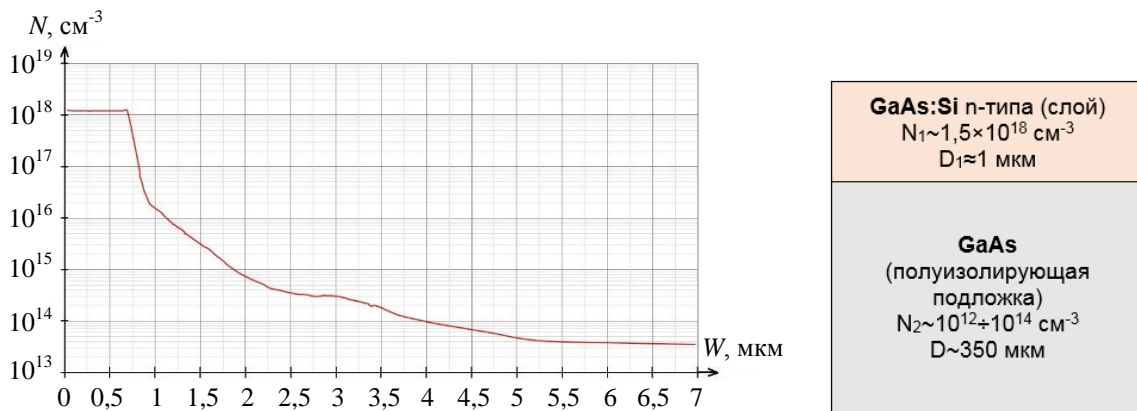


Рис. 4. Измеренный ECV-профиль: слой GaAs на полуизолирующей подложке GaAs (слева) и схема структуры (справа).

На рис. 4 наблюдается отсутствие резкого перехода от сильнолегированного эпитаксиального слоя GaAs ($N_1 \approx 1,22 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) к подложке GaAs ($N_2 \approx 2,90 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$), связанное с использованием полуизолирующей подложки с низкой концентрацией носителей ($10^{12} \div 10^{14} \text{ см}^{-3}$). В результате на каждом шаге травления образца в связи с увеличением вклада нижнего слоя (подложки) в общее значение глубины ОПЗ происходит плавное уменьшение значения концентрации носителей по профилю структуры.

Полученные выше результаты находятся в хорошем соответствии с заявленными изготовите-

лем параметрами эпитаксиальных слоев. Кроме того, по результатам ECV-профилирования монослоев GaAs и AlGaAs изготовителю выданы рекомендации по оптимизации параметров эпитаксиального роста для изготовления многослойных ГЭС.

Ключевым объектом проведенного исследования методом ECV являлись многослойные структуры с множественными квантовыми ямами (МСКЯ) на основе гетеропары AlGaAs/GaAs, используемые для создания современных фотоприемников, работающих в инфракрасном диапазоне $8 \div 10 \text{ мкм}$. Флуктуации толщин эпитаксиальных

слоев в структурах с МСКЯ могут привести к ухудшению характеристик фотоприемного устройства, поэтому крайне важно своевременно контролировать равномерность толщин слоев и однородность концентрации по глубине каждого слоя. Исследуемые образцы содержали верхний контактный слой GaAs *n*-типа, барьер Al_{0,27}Ga_{0,73}As, 30 пар типа яма GaAs/барьер Al_{0,27}Ga_{0,73}As, нижний контактный слой GaAs *n*-типа и буферный слой GaAs, последовательно нанесенные на подложку GaAs.

Результаты исследования ECV-методом ГЭС с МСКЯ на основе AlGaAs/GaAs приведены на рис. 5.

Результаты исследования ECV-методом ГЭС с МСКЯ на основе AlGaAs/GaAs приведены на рис. 5.

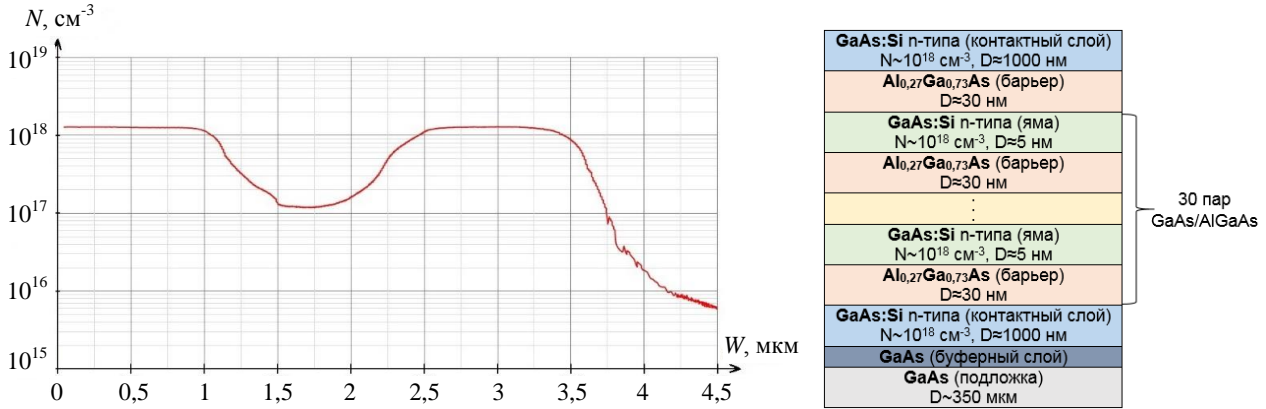


Рис. 5. Измеренный ECV-профиль концентрации носителей заряда в ГЭС с МСКЯ на основе AlGaAs/GaAs (слева) и схема структуры (справа).

На полученном профиле наблюдаются области, соответствующие верхнему и нижнему контактным слоям, а также диапазон, соответствующий барьеру Al_{0,27}Ga_{0,73}As и 30 чередующимся парам типа яма GaAs/барьер Al_{0,27}Ga_{0,73}As. Ожидаемые осцилляции концентрации в диапазоне с барьерами и ямами не наблюдаются из-за значительной разницы между значениями толщины эпитаксиальных слоев в парах AlGaAs/GaAs и глубиной ОПЗ, что привело к усреднению концентраций в слоях на значительной глубине. Когда ОПЗ полностью располагается в одном слое, ее глубину можно рассчитать с большой точностью. В случае же, когда она перекрывает несколько слоев с разной концентрацией носителей, точность существенно снижается, что не позволяет однозначно определить положение границы между слоями.

Для наблюдения осцилляций концентрации носителей в квантоворазмерной области возможно использование альтернативных электролитов (например, NaOH: ЭДТА, КОН, H₂SO₄ и др.) с подбором оптимальных значений параметров при травлении и измерении. При исследовании многослойных структур с различными уровнями легирования крайне важно знать, на какой глубине проводится профилирование при переходе от слоя к слою.

Для выяснения границ возможностей контроля концентрации по профилю отдельных эпитаксиальных слоев проведено исследование зависимости глубины ОПЗ от значений концентрации носителей в слое. На рис. 6 показано сравнение теоретических расчетов по формуле (2) с полученными нами экспериментальными значениями глубины ОПЗ при различных концентрациях носителей.

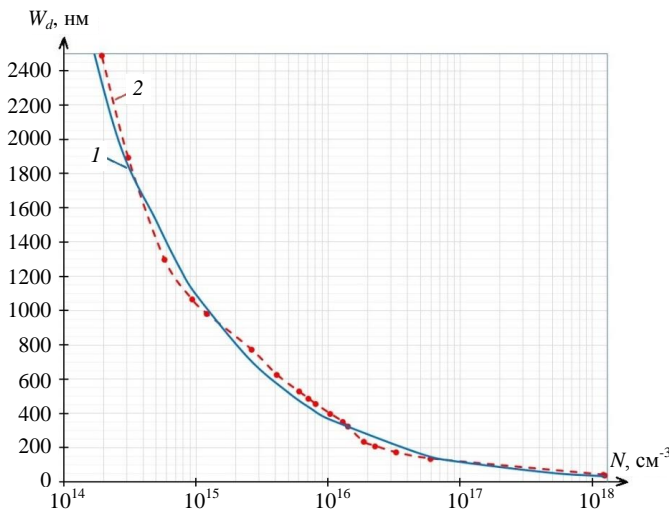


Рис. 6. Зависимость глубины ОПЗ от концентрации носителей заряда: 1 – теоретический расчет, 2 – результат измерений.

Сравнение зависимостей показывает высокую степень сходимости теоретических и экспериментальных результатов. Установлено, что минимальная корректно детектируемая толщина слоя, имеющего концентрацию носителей порядка 10^{18} см^{-3} , составляет порядка 40 нм. При уменьшении концентрации до 10^{17} см^{-3} происходит увеличение минимальной толщины до значений порядка 150 нм, а при переходе к полуизолирующей подложке значения глубины ОПЗ превышают 2–3 мкм. Таким образом, с целью проведения ECV-профилеирования гетероэпитаксиальных структур, содержащих ямы толщиной 5 нм, легированные до уровня порядка 10^{18} см^{-3} , и барьеры толщиной 30 нм с собственной концентрацией носителей порядка 10^{15} см^{-3} , необходимо значительное уменьшение глубины ОПЗ для возможности разрешения слоев. Использование альтернативных электролитов позволит добиться уменьшения расхождения значений напряжения смещения и контактной разности потенциалов «электролит–полупроводник», что приведет к уменьшению глубины ОПЗ.

Заключение

Проведенное исследование показало состоятельность электрохимического вольт-фарадного профилеирования для контроля распределения концентрации носителей заряда в отдельных слоях GaAs и AlGaAs, а также в гетероэпитаксиальных структурах на их основе. Сделано заключение об ограниченности метода для контроля распределения концентрации носителей в квантоворазмерной области гетероэпитаксиальных структур при значительном разбросе концентраций в квантовораз-

мерной гетеропаре. Проведен расчет граничных значений глубины формируемой области пространственного заряда для различных концентраций носителей заряда в измеряемых слоях.

Использованный метод является эффективным дополнением к существующим методикам входного и межоперационного контроля фоточувствительных материалов и структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burlakov I. D., Boltar K. O., Vlasov P. V., Lopukhin A. A., Toropov A. I., Zhuravlev K. S., Fadeev V. V. // Journal of Communications Technology and Electronics. 2017. Vol. 62. No. 3. P. 309.
2. Kaniewska M., Slomka I. // Crystal Research&Tech. 2001. Vol. 36. No. 8–10. P. 1113.
3. Брунков П. Н., Гуткин А. А., Рудинский М. Э., Ронжин О. И., Ситникова А. А., Шахмин А. А., Бер Б. Я., Казанцев Д. Ю., Егоров А. Ю., Земляков В. Е., Конников С. Г. // ФТП. 2011. Т. 45. № 6. С. 829.
4. Брунков П. Н., Усов С. О., Мусихин Ю. Г., Жуков А. Е., Цырлин Г. Э., Устинов В. М., Конников С. Г., Расулова Г. К. // ФТП. 2004. Т. 38. № 4. С. 469.
5. Вакив Н. М., Завербный И. Р., Заячук Д. М., Круковский С. И., Мрыхин И. О. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2005. № 3. С. 40.
6. Block R., Altermatt P.P., Schmidt J. / 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference (Spain. 2008). P. 1510–1513.
7. Гуревич Ю. Я., Плещков Ю. В. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 4. С. 563.
8. Гуртов В. А. Твердотельная электроника: Учеб. пособие. – Петрозаводск: ПетрГУ, 2005.
9. Фролов Д. С., Яковлев Г. Е., Зубков В. И., Дудин А. Л., Соломникова А. В., Кунашик Е. С. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2016. № 2. С. 6.
10. Шумский И. А. // Контрольно-измерительные приборы и системы. 2017. № 2. С. 10.
11. Зубков В. И. // Приложение к журналу «Вестник РГРТУ». 2009. № 4. С. 66.

PACS: 72.20.Jv, 73.40.Mr, 81.07.St, 82.80.Fk, 84.37.+q

Limitations of control of electrophysical characteristics of quantum-size structures by electrochemical capacitance-voltage profiling

V. E. Goncharov^{1,2}, A. V. Nikonov^{1,3}, N. S. Batmanovskaya^{1,2},
D. A. Pashkeev^{1,2}, and A. V. Kudryashov³

¹ Orion R&P Association
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

² MIREA – Russian Technological University (RTU MIREA)
78 Vernadsky av., Moscow, 119454, Russia

³ Moscow Institute of Physics and Technology
9 Institutskiy al., Dolgoprudny, Moscow Region, 141700, Russia

Received May 30, 2018

Parameters of photosensitive semiconductor structures are the important factor in the technology of developing focal-plane arrays (FPAs) for promising optoelectronic dual-use systems. The photoelectric characteristics, in particular the distribution of the charge carrier density along the thickness of the heteroepitaxial structures, have a significant effect on the characteristics of the whole photodetector device, so we need to improve the characterization of the materials. Modern FPAs use complex multilayer structures for which the classical techniques for controlling the photoelectric characteristics of epitaxial layers are difficult. The classical theory of capacitance-voltage methods is limited by depth of profiling of free charge carrier concentration. The best alternative to traditional methods is the electrochemical capacitance-voltage (ECV) profiling, which allows to determine the concentration of carriers at a depth up to 50 microns. In this paper, results of ECV-investigations of the AlGaAs/GaAs heteroepitaxial structures with quantum wells are presented. Limitations of this method are also shown.

Keywords: electrochemical capacitance-voltage profiling, charge carriers concentration, heteroepitaxial structure, quantum wells, GaAs, AlGaAs.

REFERENCES

1. I. D. Burlakov, K. O. Boltar, P. V. Vlasov, A. A. Lopukhin, A. I. Toropov, K. S. Zhuravlev, and V. V. Fadeev, *J. of Comm. Tech. and El.* **62** (3), 309 (2017).
2. M. Kaniewska and I. Slomka, *Crystal Research & Tech.* **36** (8–10), 1113 (2001).
3. P. N. Brunkov, A. A. Gutkin, M. E. Rudinsky, O. I. Ronghin, A. A. Sitnikova, A. A. Shakhmin, B. Ya. Ber, D. Yu. Kasantsev, A. Yu. Egorov, V. E. Zemlyakov, and S. G. Konnikov, *Semiconductors* **45** (6), 829 (2011).
4. P. N. Brunkov, S. O. Usov, Yu. G. Musikhin, A. E. Zhurkov, G. E. Cirlin, V. M. Ustinov, S. G. Konnikov, and G. K. Rasulova, *Semiconductors* **38** (4), 469 (2004).
5. N. M. Vakiv, I. R. Zaverbny, D. M. Zayachuk, S. I. Kravkovsky, and I. O. Mrykhin, *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, No. 3, 40 (2005).
6. R. Block, P. P. Altermatt, and J. Schmidt, in *Proc. of 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Valencia, 2008), pp. 1510–1513.
7. Yu. Ya. Gurevich and Yu. V. Pleskov, *Usp. Chem.* **52** (4), 563 (1983).
8. V. A. Gurtov, *Solid State Electronics* (PetrGU, Petrozavodsk, 2005) [in Russian].
9. D. S. Frolov, G. E. Yakovlev, V. I. Zubkov, A. L. Dudin, A. V. Solomnikova, and E. S. Kunashik, *Izvestiya SPb GETU "LETI"*, No. 2, 6 (2016).
10. I. A. Shumskiy, *Test & Measuring Instruments and Systems*, No. 2, 10 (2017).
11. V. I. Zubkov, *Prilozhenie k Vestnik RGRTU*, No. 4, 66 (2009).