

# 电化学 C-V 法测量半导体材料 载流子浓度分布

邵永富 陈自姚 彭瑞伍

(中国科学院上海冶金研究所)

1981年2月28日收到

## 提 要

本文讨论了影响电化学 C-V 法测量半导体载流子浓度分布的因素，其中包括接触面积、半导体种类、电解液种类和界面分辨率等。已经证明用直接补偿法可以有效地校正寄生面积对浓度分布测量的影响。在研究半导体和溶液种类的影响时，发现在同一种溶液中，各种 GaAs 的 C-V 特性均能符合 Mott-Schottky 方程式。在上述结果的基础上，我们将电化学 C-V 法成功地应用于测定 P-N，高-低-高结构，GaInAsP 发光材料和离子注入样品的载流子浓度分布，得到了满意的结果。

## 一、引言

半导体材料，包括多层和异质结构材料的载流子浓度分布是直接反映材料掺杂分布的一个重要参数<sup>[1]</sup>。目前通用的金-半接触 C-V 法，由于受到材料击穿电压和 P-N 结存在的限制，不能正确得出这类结构的载流子浓度分布。Ambridge<sup>[2]</sup> 和 Yamashita<sup>[3]</sup> 发展了电解液/半导体接触的测量技术，虽已克服了上述困难，但这种方法的重现性和准确性都容易受到接触面积<sup>[4]</sup>，表面质量<sup>[5]</sup>，测量频率和电解液种类等因素的影响。

本文考虑了上述因素，选择了适当的测量频率，研究了电解液/GaAs 接触的 C-V 特性，讨论了影响电化学 C-V 法正确性的因素，并应用直接补偿方法，有效地抑制了电解液/半导体接触中的寄生面积对载流子浓度分布测量的影响和得到了较为合理的测量方法。该法已成功地用于测量单层，多层和 P-N 结的外延材料以及半绝缘衬底离子注入样品的载流子浓度分布。

## 二、测量装置

测量装置如图 1 所示，被测样品由铜涂锡探针压置在塑料接触面积限止器上，样品与 KOH 水溶液保持恒面积接触，直径为 1.8mm。低阻衬底外延样品的欧姆接触由背面放电形成，高阻衬底外延样品的欧姆接触由外延面上蒸发金、锗、镍经合金化形成。石墨阴极和探针构成阳极溶解回路。样品在均匀的光照下溶解。相对于参考电极 (S. C. E.) 的溶解电位由数字电压表测量。Pt 辅助阴极和探针组成电容测量的两个电极，电容在暗场下由实验室研制的数字电容仪测量。频率 100kc/s，讯号幅度 100mV (r. m. s.)，每次电容采

样时间约 2—3 秒，在采样瞬间样品停止溶解。

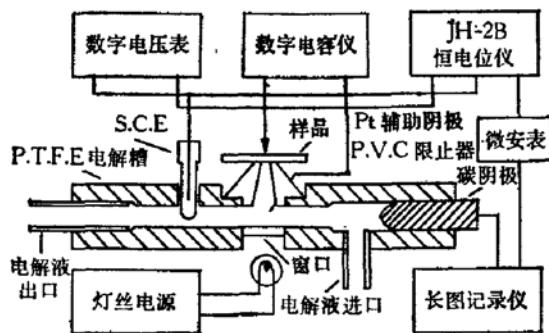


图 1 电化学  $C-V$  法测量装置

电化学  $C-V$  法是利用可控阳极溶解，同时测量电解液/半导体界面形成的 Mott-Schottky 电容而求得载流子浓度分布的。载流子浓度由 Mott-Schottky 电容公式给出：

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_D - V_R)}{\epsilon \epsilon_0 q N_D A^2}. \quad (1)$$

式中  $V_D$ ——势垒高度(假定为 1V)， $V_R$ ——外加偏压(测量时  $V_R$  为 0V)， $q$ ——电子电荷数， $\epsilon$ ——半导体材料介电常数， $\epsilon_0$ ——自由空间电容率。 $A$ ——样品光照溶解面积。而总深度

$$X = W_D + W_R. \quad (2)$$

其中  $W_D$  为耗尽层深度， $W_R$  为阳极溶解深度，由此可得出浓度与深度的分布曲线。

### 三、测 量 方 法

在测量方法方面，我们着重研究了影响测量正确性的因素。

#### 1. 寄生面积 $\Delta A$ 的影响

电化学  $C-V$  法测量载流子浓度分布的正确性取决于 电解液/半导体 接触的势垒电容，后者直接受接触面积的几何尺寸影响。这点在 Ambridge 的文章<sup>[4]</sup>中论述高-低-高结构的测量问题时也曾提到。为此我们用寄生面积校正的方法，使电化学  $C-V$  法测量载流子浓度的重现性和准确性有所改善。

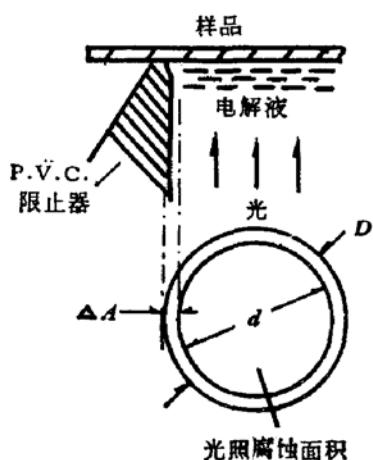


图 2 寄生面积  $\Delta A$  示意图

参加光照溶解，但对电容有贡献。因此在测量时所得到的电容除光照腐蚀面积的贡献外

在图 1 装置中我们使用了塑料接触面积限止器。由于电解液的浸润，使样品和塑料限止器接触面积的内侧边缘实际存在着渗水区。由此引起电解液/半导体接触面积比实际溶解面积为大。图 2 为示意图，图中的内圆是样品被光照腐蚀的面积，外圆和内圆之间的环形面积是由上述因素引起的寄生面积  $\Delta A$ 。它不

还包括寄生面积  $\Delta A$  对电容的固定贡献。为了减小寄生面积的影响, 文献 [4] 采用较大接触面积, 但样品的消耗太大也降低了电化学 C-V 法实用价值。我们曾改进了塑料限止器的结构, 虽然取得了效果, 但不能消除  $\Delta A$  的存在。实验证明塑料限止器的结构定型后, 其边缘寄生面积可以基本恒定。并可由下式表示:

$$\Delta A = \frac{\pi(D^2 - d^2)}{4}, \quad (3)$$

由此而引起的表面载流子浓度偏离, 可用下式进行修正。即实际载流子浓度为:

$$N_D = N_s \times \left( \frac{A}{A + \Delta A} \right)^2. \quad (4)$$

式中  $N_s$  为电化学 C-V 法测量的表面的表观浓度值,  $A$  为样品光照腐蚀面积(本工作约为  $0.027\text{cm}^2$ )。并将(3)和(4)式所得的  $\Delta A$  和  $N_D$  分别代入(1)式则可求得  $\Delta C$  的值。据此, 我们通过测量系统中的  $\Delta C$  平衡网络, 对寄生电容进行直接补偿。由此测得的载流子浓度及其分布都能与通常 C-V 法的测量结果很好符合。这意味着已基本上校正了寄生面积  $\Delta A$  对测量的影响。这方法似比文献 [4] 中采用较大腐蚀面积 ( $0.1\text{cm}^2$ ) 的方法为好。

## 2. GaAs 和电解液种类的影响

电解液/GaAs 接触的 C-V 特性虽有报道, 但由于各家实验条件的不同, 所得的结果彼此也不太一致。因此我们研究了各种 GaAs 和不同电解液对  $C^{-2}-V$  特性的影响。图 3 表明了 2MKOH 和 0.2M HCl 分别与 N-GaAs 接触的典型  $C^{-2}-V$  特性。实线由三种不同工艺(液相外延, 气相外延和水平区熔)制得的 N-GaAs 材料。经通用 C-V 法和 Hall 法测得的载流子浓度分别为  $5.0 \times 10^{15}$ ,  $2.0 \times 10^{16}$ ,  $7.7 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。虚线的气相外延样品浓度为  $3.0 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$  和  $4.0 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。样品表面光亮, 无明显缺陷和损伤存在, 样品在测量前表面经常用的化学腐蚀处理。从图 3 可见, 在一定的电压范围内两种电解液与半导体接触的  $C^{-2}-V$  关系均呈线性, 直线的斜率与材料的浓度存在着相应关系。如将图中曲线外推到  $x$  轴, 可求得平带电势  $V_{fb}$ 。而且每一种溶液与不同浓度的材料接触所得到的直线与  $x$  轴相交的截距都在同一位置上。这说明合适的电解液与半导体接触的 Mott-Schottky 方程式的关系基本上不受材料浓度和制备工艺等因素的影响。但求得的平带电势二者不同。这可能是电解液种类和 pH 值所引起。

图 4 为 0.2M HCl/P-GaAs 和 0.2M HCl/N-GaAs 接触的典型  $C^{-2}-V$  特性。测量是在

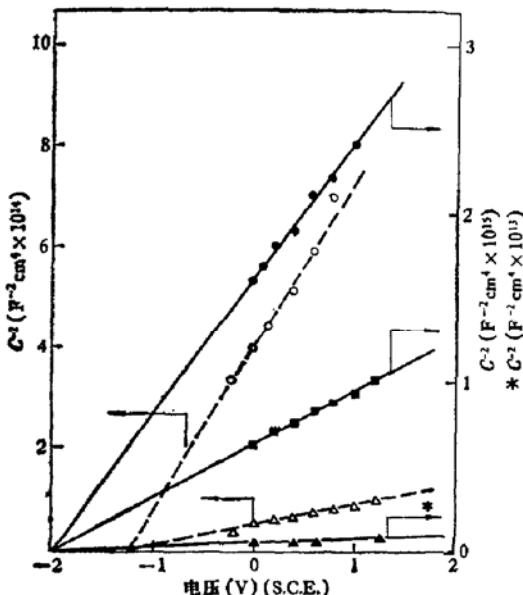


图 3 N-GaAs 和 2MKOH 0.2M HCl 接触的  $C^{-2}-V$  特性

2MKOH	● SLP-219	○ 上冶-1
	■ D-22-48	△ 上冶-2
	▲ 体单晶	

同一样品的 P-N 结两侧进行。由 Hall 法给出空白试验的 P 层浓度和 N 型衬底的浓度分别为  $1.0 \times 10^{18}$  和  $4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。它们的  $C^{-2}-V$  关系均呈线性，但曲线的走向和平带电势却不同。把图中斜率代入(1)式，计算所得 P 和 N 型 GaAs 的浓度分别为  $1.3 \times 10^{18}$  和  $5.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。与经典的 Hall 法测得的结果相近。这一结果表明在合适的电解液中，P 和

N 型都可取得符合 Mott-Schottky 势垒特性。从上述对 GaAs 和电解液种类的研究可知，在电化学  $C-V$  法中，选定一种合适的溶液可以正确测定各种 GaAs 材料的载流子浓度分布。

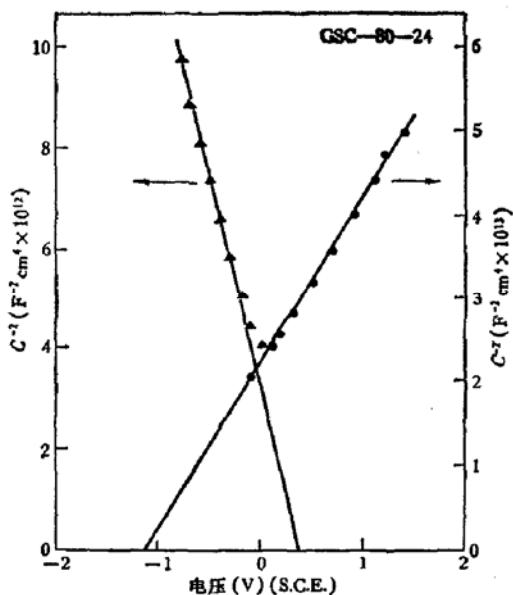


图 4 P-N 型 GaAs 和电解液接触  $C^{-2}-V$  特性  
▲ P-GaAs    ● N-GaAs

### 3. 平带电势的影响

电解液/半导体接触的平带电势是随溶液种类和 pH 值的不同而不同的<sup>[5]</sup>。图 3 中 KOH 和 HCl 与 GaAs 接触的平带电势分别为 2V 和 1.2V 左右。如所周知，按金/半 Schottky 方程计算浓度时，必须考虑不同金属的势垒高度。因此在电化学  $C-V$  法中似乎也应采用与溶液 pH 值相当的平带电压值。但文献[2]在相当于 -0.5V 偏压下测量 2M KOH/n-GaAs 接触的势垒电容时，却假定势垒高度为 1.5V 计算浓度，这可能是为了得到与金/半  $C-V$  法一致结果的缘故。

按我们的测量条件 ( $V_R = 0$ ) 如假定  $V_D = 1\text{V}$ ，代入(1)式所得到的浓度值恰与通用的  $C-V$  法和 Hall 法结果很好符合。因此在本文中平带电势采用 1V 作为近似值。如果把图 3 曲线按文献[6]换算到 pH = 1，相对于 H<sub>2</sub> 电极给出，则图中的平带电势值也都在 1V 左右。二者似有一致的结果，但在电解液/半导体接触作为半导体材料的载流子浓度测量中，对平带电势问题尚需进一步研究。

### 4. 界面分辨率的影响

本文及文献[2]所测出的载流子浓度分布曲线都是非连续的测量结果。这与依赖外加偏压连续改变耗尽层深度的金/半接触  $C-V$  法是有区别的。尤其在高-低结构中，当腐蚀接近到浓度梯度很大的界面时，在每一间隔所测得的电容值，实际是该界面上某一区间的载流子浓度的有效平均值。图 5 是这方面的测量结果。

图中 a、b、c 分别表示我们，Duchamln<sup>[7]</sup> 和 Ambridge<sup>[2]</sup> 的曲线，均出现过渡区偏离实际的情况。实验结果表明，生长在低阻衬底上的高-低结构中，当低区浓度较高时或界面浓度较为缓变的样品，似乎容易得到接近实际分布的结果。反之，在高-低浓差甚大的结构中或低区厚度在接近耗尽层宽度时，则界面的失真较为显著。关于界面分辨率，在通用  $C-V$  法系受到德拜长度以及测量讯号幅度的限止，而在电化学  $C-V$  法中尚待进一步探讨。

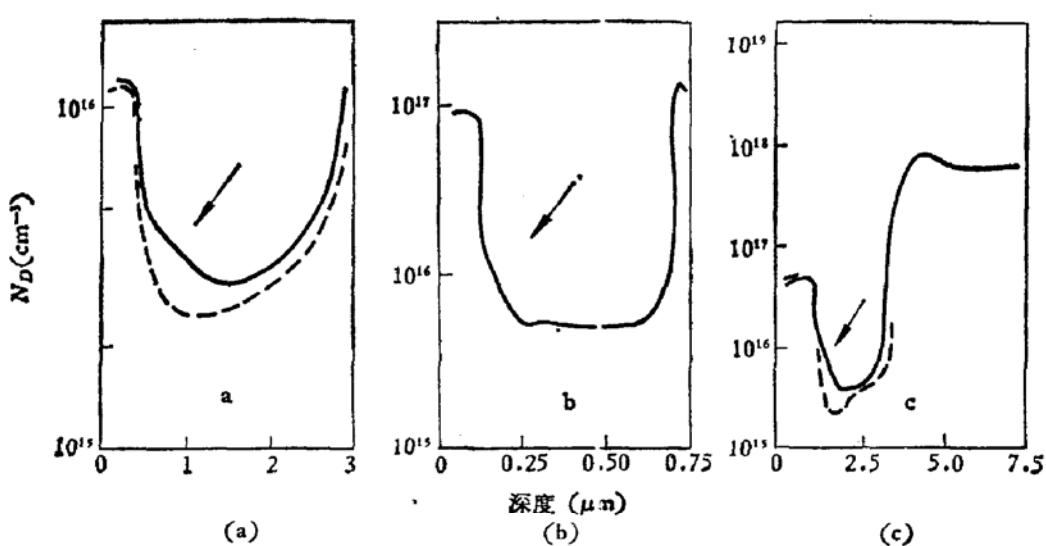


图 5 电化学 C-V 法对界面分辨率的影响  
(a) 作者结果 (b) 引自文献 [7] (c) 引自文献 [2]

#### 四、应    用

根据上述测量方法的讨论，我们在最佳条件下已测量了各种结构材料的浓度分布<sup>[8]</sup>。下面着重报道最近的结果。

##### 1. P-N 结构材料的载流子浓度分布

图 6 为 N 型体单晶由液相外延扩 Zn 形成 P-N 结的浓度分布和溶解电流曲线。P-GaAs 浓度为  $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，N-GaAs 浓度为  $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。样品的欧姆接触分别在 P 和 N 型两侧形成，样品本身是溶解回路的阳极。当测量接近到 P-N 结区时，其界面存在的内建电场将引起 Mott-Schottky 势垒行为偏离。图 6a 中虚线部分是在忽略这种影响所测得的载流子浓度值。在整个剖面测量中，我们还利用 C-V 特性（3、2 节）逐次辨别其导电类型，由此确定 P、N 结位置。图 6b 为阳极溶解电流随深度变化曲线。由于 P-GaAs 空穴是多子，所以起始的溶解暗电流很大。当腐蚀达 n-GaAs 层时，暗电流减小，而光电流增加，最后溶解电流全部由 n-GaAs 中光激发空穴所贡献。因此图中的电流变化过程直接反映了 P、N 层中的阳极溶解过程。在暗电流与光电流相交处恰与图 6a 的 P、N 结位置相对应。

##### 2. 双异质结材料的载流子浓度分布

图 7 给出一组 GaInAsP/InP 双异质结材料的完整浓度分布曲线。图 a 为四层异质结

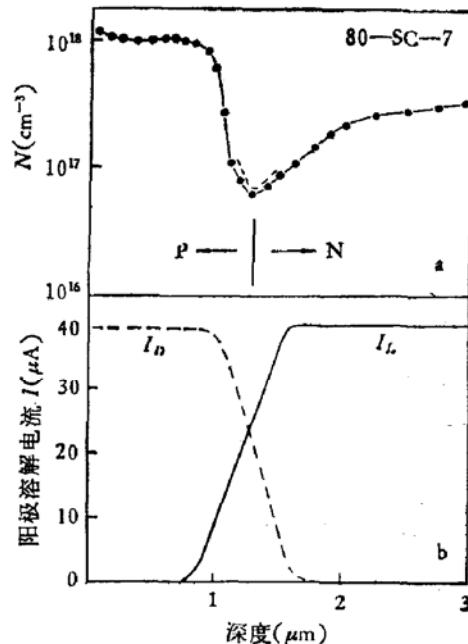


图 6 GaAs P-N 结构载流子浓度分布  
a 浓度分布    b 阳极溶解电流

液相外延材料浓度分布。被测得的各层厚度分别为 1.9, 1.0, 3.4 和 8.0  $\mu\text{m}$ 。并与扫描电镜结果有较好的一致。测得的 P-InP 层, GaInAsP 有源层和 N-InP 层的载流子浓度分别为  $2-3 \times 10^{18}$ ,  $2-2.4 \times 10^{18}$  和  $3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。P-N 结位于有源层中。

图 b 是三层异质结构的载流子浓度分布。由空白试验测得的 N-InP 和 P-InP 的浓度

为  $1-2 \times 10^{18}$  和  $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。图中测得的结果与它基本相符。比较 a、b 两组曲线, 可以明显看出, b 图中的 P-N 结已穿过 GaInAsP 有源层, 偏位至 InP 缓冲层和 InP 衬底界面处附近。这与电子束感生电流法 (EBIC) 所测的结果十分吻合。并由制管后的发光光谱证实, 后者出现双峰。

### 3. 高-低-高多层外延的浓度分布

图 8a 为  $n^{++}-n-n^{++}$  三层外延结构的浓度分布曲线。其中接触层, 有源层和缓冲层的厚度分别为  $2.8, 20, 2.8 \mu\text{m}$ 。浓度分别为  $1.0 \times 10^{18}, 0.7-0.9 \times 10^{16}, 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 与图 8a 相应的阳极溶解时测得的光电流随深度变化曲线见图 8b, 从图中电流随深度的关系可以近似推得界面过渡区的宽度 (见图 8a

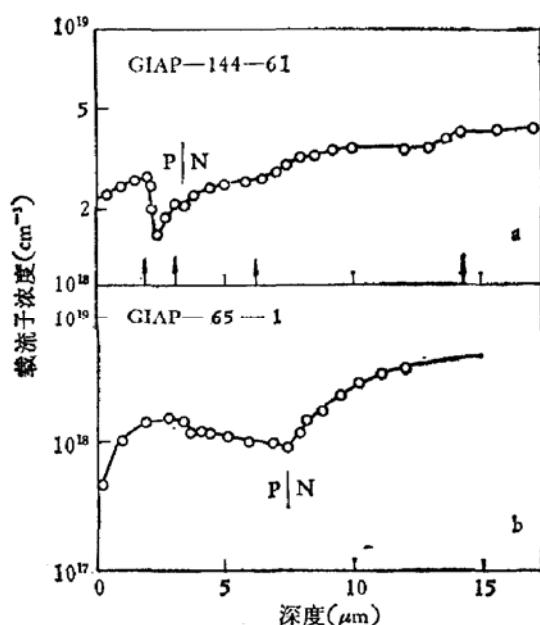


图 7 GaInAsP 异质结构的浓度分布  
a 四层结构 b 三层结构箭号表示 SEM  
测得的外延层厚度

中的虚线), 后者有可能更接近真实的界面过渡区。

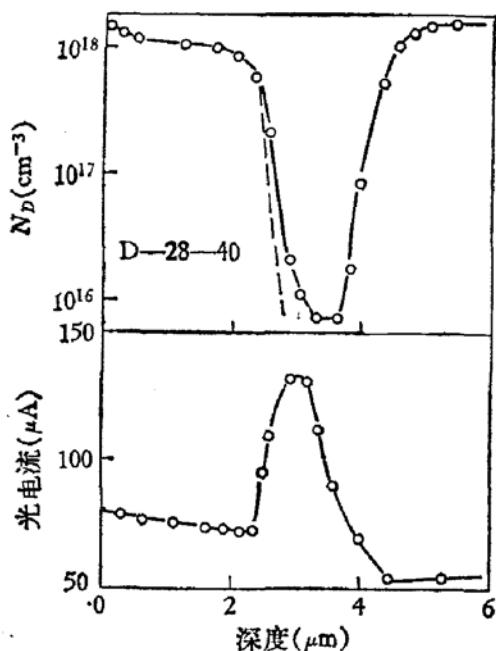


图 8 三层外延的浓度分布与光电流曲线  
a 浓度分布 b 溶解电流随深度变化曲线

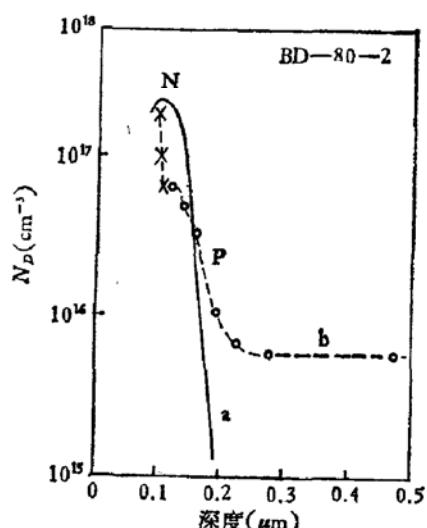


图 9 掺 Cr 半绝缘衬底离子注入 Si 样品的浓度分布  
a 正常 b 不正常

注: Si-GaAs 120keV,  $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  退火温度 ——  $750^\circ\text{C}, 60' \cdots 850^\circ\text{C}, 30'$

#### 4. 离子注入掺 Cr 半绝缘衬底的浓度分布

图 9 是掺 Cr 半绝缘衬底离子注入 Si 的样品，经不同热处理温度和时间后的浓度分布。图中曲线 a 是 750°C, 60' 热处理，而曲线 b 为 850°C, 30' 热处理。曲线 a 的浓度分布能很好符合高斯分布，并且没有扩散尾出现，说明离子注入经热处理后是正常的。但曲线 b 反映了不正常的情况。这类样品经电化学 C-V 法的导电类型判别，其表面层的型号不够明显（图中 \*）但在腐蚀去掉 200 Å 后，浓度急剧下降到  $6.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，且明显呈 P 型，其厚度大于 2 μm。这种不正常的现象可能是热处理中样品被沾污或半绝缘衬底反型所致。

### 五、结语

本文讨论了影响电化学 C-V 法测量半导体浓度分布的一些因素。在接触面积方面，我们应用直接补偿  $\Delta C$  的方法，有效地校正了寄生面积对浓度分布的影响。提高了电化学 C-V 法在小面积测量时的精度。在研究半导体和电解液种类的影响时，发现在同一种电解液中，各种 GaAs 的 C-V 曲线都能符合 Mott-Schottky 方程式。根据这些结果和考虑了平带电势、界面分辨率的影响后，已成功地将电化学 C-V 法应用于测量具有 P-N 结的 GaAs 材料和 GaInAsP 四元发光材料的载流子浓度分布。对掺 Cr 半绝缘衬底离子注入样品的载流子浓度分布测量尝试也取得了满意的结果。目前正在把这种方法扩展到对其它 III-V 化合物材料的浓度测量。对硅和 II-VI 化合物材料的测量也是十分有希望的。

### 参 考 文 献

- [1] 彭瑞伍、孙慕珠、沈松华，电子学报，1, 23 (1978).
- [2] T. Ambridge and M. M. Faktor, *J. Appl. Electrochem.*, 5, 319 (1975).
- [3] A. Yamashita, T. Aoki and M. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 14, 991 (1975).
- [4] T. Ambridge, J. Stevenson and R. M. Redstall, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 222 (1980).
- [5] W. H. Laflere, F. Cardon and W. P. Gomes, *Surface Science*, 44, 541 (1974).
- [6] W. H. Laflere, R. L. Van Meirhoegne and F. Carolon, *Surface Science*, 59, 401 (1976).
- [7] J. P. Duchemin, M. Bonnet, F. Koelsch and D. Huyghen, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1134 (1979).
- [8] 陈自姚、邵永富、彭瑞伍，科学通报，2, 89 (1982).

### Electrochemical C-V Method for Determination of Semiconductor Impurity Profile

Shao Yongfu, Chen Ziyao and Peng Ruiwu  
(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

#### Abstract

This paper presents an investigation on the factors influencing the accuracy and reproducibility of the determination of semiconductor carrier concentration by electrochemical C-V method. These factors include edge region of electrolyte contact area, different semiconductor materials, several electrolytes and interface resolution. This paper also presents the application of this method to the concentration profiling of P-N junction, Hi-Lo-Hi structure and ion-implanted layer.