

GeSi/Si 多层异质外延载流子浓度的分布

张秀兰 朱文珍 黄大定

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学开放实验室, 北京 100083)

摘要: 通过实验确定了一种与 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金表面具有良好电化学界面的电解液, 利用电化学 $C-V$ 方法研究了多层 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 异质外延材料的载流子浓度纵向分布. 实验结果表明: 采用这种电解液, 利用电化学 $C-V$ 载流子浓度纵向分布测量仪检测 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 异质材料的载流子浓度纵向分布, 重复性好, 可靠性高.

关键词: $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金; 电解液; 电化学 $C-V$

PACC: 7340L; 7340M; 6855

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)03-0288-04

1 引言

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金是以能带工程为基础发展起来的新型半导体材料. 由于 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 材料的载流子迁移率高, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 能带的禁带宽度可以通过改变组分而精确调节. 这种材料具有许多独特的物理性质, 特别是其优良的高频、高速和低功耗性能, 而且在制造技术上与目前比较成熟的 Si 工艺相兼容, 所以越来越受到青睐. 用 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 材料制造的异质结构器件, 如异质结双极性晶体管 (HBT) 和高电子迁移率晶体管 (HEMT) 等, 已经应用于移动通讯、环球定位系统等领域.

由两个间接带隙材料 Si 和 Ge 或 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金材料构成短周期超晶格后, 能带可以发生折叠, 使得 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金材料的能带结构转变为直接带隙成为可能. 因此, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金材料也可以用于制造光电子器件, 特别适用于制造光电子集成器件和电路. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金材料不仅在微电子领域受到青睐, 同样也在光电子领域受到高度重视.

目前制备 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金材料的常规方法有化学束外延 (CBE)、气源分子束外延 (GSMBE) 和超高真空化学气相淀积 (UHV/CVD) 等. 精确控制多层

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 异质结构外延材料的载流子浓度是制造优质器件的关键之一, 而定量检测多层 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 异质结构外延材料的载流子浓度分布, 则可以为改进材料生长工艺, 精确控制各层外延材料的载流子浓度提供保障. 对于 GaAs 基和 InP 基材料的载流子浓度分布, 有比较成熟的电化学 $C-V$ 技术可以利用^[1-3]. 用电化学 $C-V$ 方法检测 Si 基材料的载流子浓度分布难度很大^[4-6], 因为在腐蚀 Si 时, 电解液与 Si 表面通常难以形成理想的电化学界面, 并且腐蚀后在 Si 表面极易形成一层薄膜, 影响测量结果的可靠性. 而用电化学 $C-V$ 方法检测 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 异质材料的载流子浓度分布的技术就更不成熟.

本文在大量实验的基础上, 确定了一种比较理想的电解液. 将这种电解液应用于 Bio-Rad PN4300PC 电化学 $C-V$ 载流子浓度纵向分布测量仪, 检测 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 异质材料的载流子浓度分布, 获得了重复性好、可靠性高的检测结果.

2 实验原理和方法

电化学 $C-V$ 方法是研究半导体材料中载流子浓度纵向分布的有效手段. 这种方法利用电解液与半导体形成的 Shottky 势垒代替金属-半导体势垒,

张秀兰 女, 工程师, 1982 年毕业于河北工业大学电器工程系, 主要从事半导体材料测试与分析工作.

朱文珍 女, 副研究员, 1960 年毕业于清华大学, 主要从事半导体材料测试与分析工作.

黄大定 男, 高级工程师, 1964 年毕业于中国科技大学, 主要从事半导体材料生长工作.

2000-02-22 收到, 2000-04-14 定稿

对 P 型半导体施加正向偏压, 或对 N 型半导体施加反向偏压并加以光照进行表面腐蚀, 通过耗尽层的 $C-V$ 关系计算半导体材料在不同深度处的载流子浓度, 从而自动剥层检测半导体材料载流子浓度的纵向分布。

利用电化学 $C-V$ 方法检测半导体材料中载流子浓度纵向分布的关键是找到一种电解液, 使电解液与半导体表面形成理想的 Schottky 势垒, 并能够对半导体进行均匀腐蚀。

经过实验摸索, 以 0.1 mol/L 的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ (Ammonium Bifluoride) 溶液为电解液, 利用电化学 $C-V$ 方法检测 Si 单晶载流子浓度的纵向分布, 可以获得比较理想的结果^[5]。但是, 对于 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金材料 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 水溶液的效果不好。 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金材料被这种电解液腐蚀后的表面不平整, 导致测量误差较大, 如图 1 所示。通过分析, 我们认为这是由于腐蚀后在 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金表面形成的不均匀薄膜造成的, 因为 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 对 Si 和 Ge 的腐蚀速率是不相同的。所以, 我们在 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 水溶液中加入了适量的 HCl。

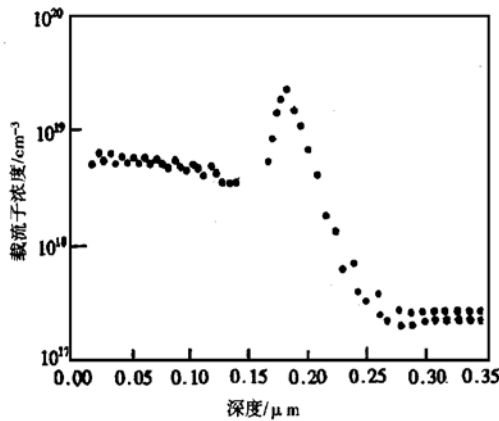


图 1 以 0.1 mol/L 的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 为电解液, 通过电化学 $C-V$ 测量得到的 n 型 $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ 载流子浓度的纵向分布

FIG. 1 Vertical Distribution of Carriers in n-Type $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ Measured by Electrochemical $C-V$ Profiler with Electrolyte of 0.1 mol/L $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$

由于 Cl^- 离子比 F^- 离子具有更强的络合能力, 所以加入 HCl 以后, 电解液 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + \text{HCl}$ 对 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的腐蚀均匀性改善了, 但也加快了腐蚀速率。腐蚀速率快对测量分辨率是不利的。因此, 我们对电解液的配方进行了优化筛选, 得到了比较

理想的电解液配方为:

$$A : B = 1 : 1 \text{ (容积比)} \quad (1)$$

其中 A 是 0.1 mol/L 的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, B 是 0.5 mol/L 的 HCl。图 2 显示的是采用这种电解液对图 1 的样品重新测量的结果。可以看出, 通过电解液的优选, 测量误差显著降低。

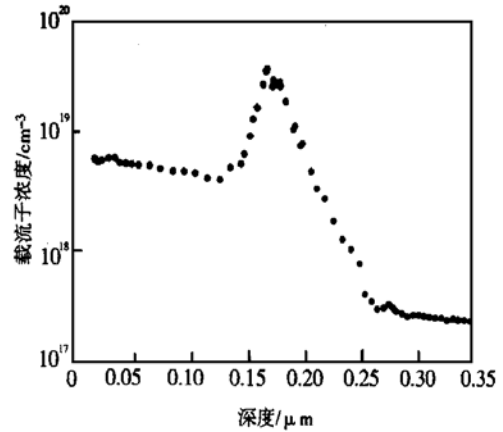


图 2 以 0.1 mol/L 的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + 0.5 \text{ M}$ 的 HCl 为电解液, 通过电化学 $C-V$ 测量得到的 n 型 $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ 载流子浓度的纵向分布

FIG. 2 Vertical Distribution of Carriers in n-Type $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ Measured by Electrochemical $C-V$ Profiler with Electrolyte of 0.1 mol/L $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + 0.5 \text{ mol/L}$ HCl

3 实验结果

我们在实验中使用的是 Bio-Rad PN4300PC 电化学 $C-V$ 载流子浓度纵向分布测量仪, 研究的样品是用 CBE 方法生长的 $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ HBT 材料。图 3 测量的是一个试验样品, 在 n 型 Si 衬底上依次生长的 $n\text{-Ge}_{0.1}\text{Si}_{0.9}$ 缓冲层、未故意掺杂 $\text{Ge}_{0.13}\text{Si}_{0.87}$ 层、 $n^+\text{-Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ 层、 $p^+\text{-Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ 层、 $p\text{-Ge}_{0.13}\text{Si}_{0.87}$ 层和 p-Si 覆盖层。测量得到的掺杂浓度分别为: $n = 4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n = 4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $n = 1.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $n = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $p = 1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $p = 2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p = 5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。衬底表面载流子浓度的下降是由于外延生长之前需要在高温下 ($\approx 1000^\circ\text{C}$) 除掉自然氧化层, 载流子外扩散造成的。测量结果与生长参数吻合得很好。

有了可靠的检测手段, 经过调整生长参数, 生长出了比较理想的 n-p-n 型 HBT 结构材料, 其载流子浓度的纵向分布如图 4 所示。

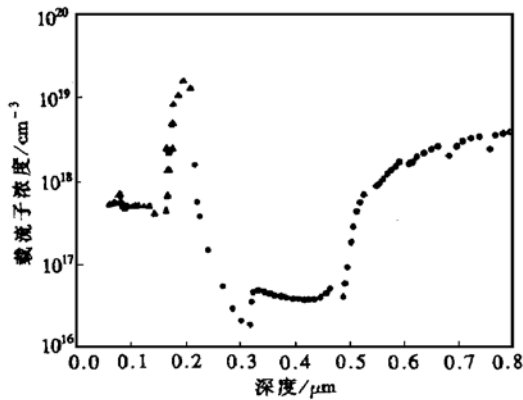


图3 以 0.1mol/L 的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + 0.5\text{mol/L}$ 的 HCl 为电解液,通过电化学 $C-V$ 测量得到的带有 $p-n$ 结的多层 $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 材料载流子浓度的纵向分布

FIG. 3 Vertical Distribution of Carriers in Multi-Layers $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ with $p-n$ Junction Measured by Electrochemical $C-V$ Profiler with Electrolyte of 0.1mol/L $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + 0.5\text{mol/L}$ HCl

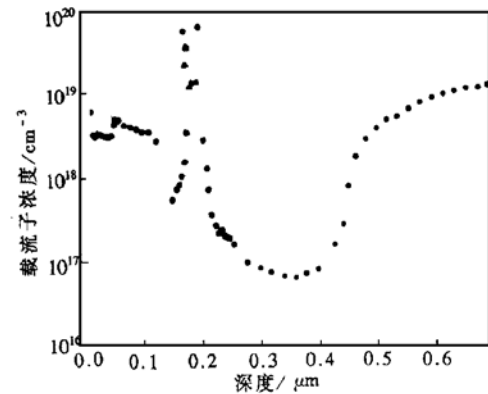


图4 以 0.1mol/L 的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + 0.5\text{mol/L}$ 的 HCl 为电解液,通过电化学 $C-V$ 测量得到的 $n-p-n$ 型 HBT 结构材料载流子浓度的纵向分布

FIG. 4 Vertical Distribution of Carriers in HBT with $n-p-n$ Structure Measured by Electrochemical $C-V$ Profiler with Electrolyte of 0.1mol/L $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + 0.5\text{mol/L}$ HCl

4 结论

通过实验优选方法确定的电解液 0.1mol/L 的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + 0.5\text{mol/L}$ 的 HCl 与 n 型和 p 型 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金均有比较理想的电化学界面. 利用电化学 $C-V$ 方法测量了带有 $p-n$ 结的多层 $\text{Si}/\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 材料和 HBT 结构材料的载流子浓度的纵向分布, 测量结果与生长参数吻合得很好. 实验结果表明: 以 0.1mol/L 的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + 0.5\text{mol/L}$ 的 HCl 为电解液, 利用电化学 $C-V$ 方法测量 n 型和 p 型 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金载流子浓度的纵向分布, 重复性好、可靠性高.

参考文献

[1] H. Okumura, S. Misawa, S. Yoshida and S. Gonda, Appl.

Phys. Lett., 1985, **46**(4): 377—379.

[2] M. A. Rao, E. J. Caine, H. Kroemer, S. I. Long and D. I. Babic, J. Appl. Phys., 1987, **61**(2): 643—649.

[3] J. B. Lee, K. S. Kim and B. D. Choe, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**(21): 2688—2690.

[4] S. Kechang, J. M. Baribeau, D. C. Houghton and J. A. Jackman, Thin Solid Films, 1990, **184**(1): 47—54.

[5] Liu Rong-huan, Xu Bo, Zhang Jin-fu, Chen Zu-xiang and Zhao Gui-ping, Measurements of Vertical Distribution of Carrier Concentrations in Silicon with PN4300PC Electrochemical $C-V$ Profiler, Conference on GaAs and Related Compounds, Zhang Jia-jie, Hunan, China, 1997, 235—237.

[6] K. S. Nakayama and J. H. Weaver, Phys. Rev. Lett., 1999, **83**(16): 3210—3213.

Distribution of Carriers in GeSi/Si Multiple Hetero-Epilayers

ZHANG Xiu-lan, ZHU Wen-zhen and HUANG Da-ding

(Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: A new kind of electrolyte, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} + \text{HCl}$, with a good electrochemical interface between it and the surface of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloy has been determined experimentally. With this kind of electrolyte, the vertical distribution of carriers in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ multiple hetero-epilayers can be measured using an electrochemical $C-V$ profiler, which has been proved by the results to be of quite good reproducibility and reliability.

Key words: $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloy; electrolyte; electrochemical $C-V$

PACC: 7340L; 7340M; 6855

Article ID: 0253-4177(2001)03-0288-04

ZHANG Xiu-lan female, engineer in Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, graduated from Department of Electrical Engineering, Hebei University of Technology, in 1982. She is engaged in the measurements and analyses of semiconductor materials.

ZHU Wen-zhen female, associate professor in Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, graduated from Tsinghua University in 1960 and now is engaged in the measurements and analyses of semiconductor materials.

HUANG Da-ding male, senior engineer in Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences. He graduated from University of Science & Technology of China in 1960. Currently he is engaged in the growth of semiconductor materials.

Received 22 February 2000, revised manuscript received 14 April 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics