

## Исследование структур на основе GaP методом электрохимического вольт-фарадного профилирования

Л. И. Ивкин<sup>✉</sup>, Г. Е. Яковлев, В. И. Зубков, А. В. Соломонов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

✉ ivkin.leonid2000@gmail.com

**Аннотация.** Методом вольт-фарадного электрохимического (ECV) профилирования исследовались фосфидгаллиевые подложечные структуры с различной кристаллографической ориентацией и степенью легирования. Дано краткое описание используемого в работе метода ECV-профилирования, показаны его преимущества по сравнению с классическим вольт-фарадным методом. Отработан режим ECV-измерений GaP-структур, подобран состав электролита, отвечающий требованию полирующего характера при электрохимическом травлении образца. В процессе эксперимента измерены вольтамперные и вольт-фарадные характеристики, по которым определен тип проводимости для каждого из образцов. Получены профили распределения концентрации основных носителей заряда по глубине. Показана однородность легирования образцов примесями *p*- и *n*-типа на глубину до 1 мкм.

**Ключевые слова:** электрохимическое вольт-фарадное профилирование, ECV, GaP

**Для цитирования:** Исследование структур на основе GaP методом электрохимического вольт-фарадного профилирования / Л. И. Ивкин, Г. Е. Яковлев, В. И. Зубков, А. В. Соломонов // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2024. Т. 17, № 5. С. 26–31. doi: 10.32603/2071-8985-2024-17-5-26-31.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Финансирование:** Работа выполнена из средств госзадания Минобрнауки России № 075-00003-24-00 (проект FSEE-2024-0005).

**Благодарность.** Авторы благодарят д-ра физ.-мат. наук проф. А. С. Гудовских (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») за предоставленные образцы.

Original article

## Investigation of GaP-Based Structures by Electrochemical Capacitance-Voltage Profiling

L. I. Ivkin<sup>✉</sup>, G. E. Yakovlev, V. I. Zubkov, A. V. Solomonov

Saint Petersburg Electrotechnical University, Saint Petersburg, Russia

✉ ivkin.leonid2000@gmail.com

**Abstract.** Gallium phosphide substrate structures with different crystallographic orientation and degree of doping have been studied by means of electrochemical capacitance-voltage (ECV) profiling. A brief description of the ECV profiling as well as its advantages over the conventional capacitance-voltage technique are given. The ECV measurement modes for GaP structures has been worked out, and the necessary electrolyte meets the requirement of polishing character during etching the samples has been selected. During the experiment, the current-voltage and capacitance-voltage characteristics were measured, by which the type of conductivity for each of the samples was determined. Depth distribution profiles of majority charge carrier concentration were obtained. The doping uniformity of samples with *p*- and *n*-type impurities is shown up to a depth of 1  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** electrochemical capacitance-voltage profiling, ECV, GaP

**For citation:** Investigation of GaP-Based Structures by Electrochemical Capacitance-Voltage Profiling / L. I. Ivkin, G. E. Yakovlev, V. I. Zubkov, A. V. Solomonov // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2024. Vol. 17, no. 5. P. 26–31. doi: 10.32603/2071-8985-2024-17-5-26-31.

**Conflict of interest.** The authors declare no conflicts of interest.

**Funding:** The work was carried out from the funds of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 075-00003-24-00 (project FSEE-2024-0005).

**Acknowledgments.** The authors thank the Doctor of Ph. D., Professor A. S. Gudovskikh (ETU) for the samples provided.

**Введение.** Перечень полупроводниковых материалов, используемых в электронике, непрерывно расширяется ввиду повышения требований, предъявляемых к проектируемым электронным устройствам. В настоящее время параметры приборов, работа которых основана на использовании кремния, приближаются к теоретическим пределам [1], и ставится задача по поиску и изучению материалов, дающих потенциальную возможность преодолеть эти ограничения. По-прежнему актуально исследование свойств полупроводников типа  $A_3B_5$  и их твердых растворов. Гетероструктуры на базе этих соединений применяются в производстве полевых и биполярных транзисторов, лазеров и светодиодов, фотодиодов и солнечных элементов, приборов, устойчивых к агрессивным средам, и т. д. [2] Так, например, GaAs- и GaN-структуры уже широко применяются в силовой ВЧ- и СВЧ-электронике, а GaP благодаря своим свойствам (коэффициент поглощения, ширина запрещенной зоны, температурная стабильность) востребован в качестве фотоэлектрического материала – на его основе возможно получать высокоэффективные tandemные солнечные элементы [3]. Достижение лучшего КПД определяется, с одной стороны, чистотой исходных материалов и уровнем технологии, с другой же – количеством примеси и дефектов, так как они непосредственно влияют на диффузионную длину, а соответственно, и на эффективность элементов [4]. В связи с этим неуклонно ужесточаются требования к чистоте полупроводниковых материалов, степени и характеру легирования, что, в свою очередь, ведет к необходимости совершенствования методов контроля полупроводниковых структур на этапах роста и построста.

К наиболее востребованным методам диагностики пространственного распределения концентрации, позволяющим получать профили распределения основных носителей заряда (ОНЗ) по глубине образцов, относится электрохимическое

вольт-фарадное (ECV) профилирование [5]. Метод представляет собой разновидность хорошо известного метода измерения вольт-фарадных характеристик через металлический контакт Шотки [6], [7]. Измерение Si-, GaAs- и GaN-полупроводниковых структур ECV-методом хорошо отработано, в то время как для других, менее изученных, полупроводниковых материалов, в частности для GaP, требуется тщательный подбор электролита и измерительных режимов.

*Цель исследования:* отработка режимов ECV-измерений в структурах на основе GaP, а также изучение распределения ОНЗ по глубине образцов в зависимости от типа проводимости и степени легирования.

**Методика и условия измерений.** Метод CV-профилирования позволяет получить информацию о распределении концентрации ОНЗ по глубине образцов. Глубина профилирования ограничена напряжением пробоя и определяется шириной области объемного заряда (ООЗ) при заданном смещении [8]. В данной статье для исследования образцов использовался метод ECV. В отличие от CV-метода, в нем вместо металла для создания выпрямляющего контакта используется электролит, подводимый к образцу через электрохимическую ячейку. Переход, получаемый таким образом, схож с контактом Шотки [9], [10]. Таким образом, ECV-профилирование – метод разрушающий, так как во время измерения существует возможность управляемого травления образца. Это позволяет измерять распределение концентрации на глубине вплоть до десятков микрон, фактически не имея ограничений, связанных с максимальной глубиной профилирования. Дополнительным преимуществом метода ECV служит более широкий спектр доступных к измерению материалов, обусловленный возможностью варьирования уровня редок-потенциала электролита для получения выпрямляющего контакта на границе раздела «полупроводник–электролит».

В ECV, как и в CV-методе, концентрация свободных носителей заряда рассчитывается из производной измеренной емкости по напряжению:

$$n(x_d) = -\frac{C^3}{q\epsilon\epsilon_0 S^2} \left( \frac{dC}{dV} \right)^{-1},$$

где  $x_d = \frac{\epsilon\epsilon_0 S^2}{C}$  – положение границы области

объемного заряда, на которой измеряется концентрация;  $q$  – заряд электрона;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $S$  – площадь контакта «полупроводник–электролит».

Производная емкости по напряжению измеряется модуляционным (по току) двухчастотным методом. Частота тестового сигнала выбирается исходя из величины тангенса угла диэлектрических потерь (фактора диссипации).

Глубина травления в ECV-методе определяется по количеству удаленного вещества, полученного из электрохимического закона Фарадея:

$$x_r = \frac{M}{zF\rho A} \int_0^{t_0} i(t) dt,$$

где  $M$  – молярная масса;  $z$  – валентное число ионов вещества (число электронов, необходимое для растворения одной молекулы);  $F$  – постоянная Фарадея и  $\rho$  – удельная плотность материала.

**Результаты измерений.** Исследуемые образцы представляют собой набор из шести подложечных GaP-структур различной кристаллографической ориентации, типа проводимости и уровня легирования.

В качестве измерительного оборудования использовалась установка электрохимического вольт-фарадного профилирования ECVPro (Nanometrics). Измерения концентрации ОНЗ по глубине проводились при комнатной температуре. Выбранный электролит – водный раствор 0.2 М бифторида аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), обеспечивающий полирующий характер травления GaP (рис. 1). Площадь контакта «полупроводник–электролит» составляла  $0.1 \text{ см}^2$ . Травление проводилось с шагом 5 нм при токе, не превышающем  $0.5 \text{ мА/см}^2$ . Для ECV-измерений напряжение смещение выбирается, исходя из вольт-фарадной характеристики, построенной в координатах Мотта–Шотки ( $1/C^2$  от  $V$ ). На ее линейном участке была выбрана рабочая точка измерения емкости  $-0.3 \text{ В}$ . Все

напряжения смещения в данной статье указаны относительно платинового электрода сравнения, и использование другого электролита приведет к изменению оптимальных параметров измерений, в частности к изменению рабочей точки. Частота зондирующего сигнала варьировалась в диапазоне от 0.1 до 5 кГц в зависимости от уровня легирования образца.

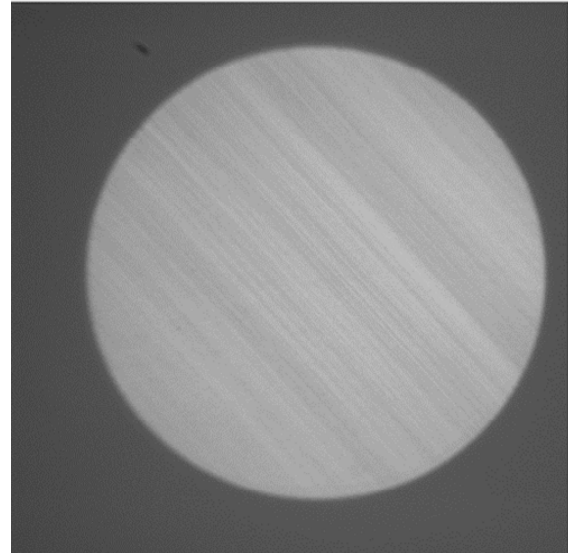


Рис. 1. Фотография поверхности образца в процессе ECV-измерений (глубина травления 130 нм)  
Fig. 1. Photo of the sample surface during ECV measurements (etching depth 130 nm)

В результате проведенных измерений были получены вольтамперные (ВАХ) и вольт-фарадные характеристики (ВФХ) исследуемых образцов. ВАХ одного из образцов  $p$ -типа проводимости представлена на рис. 2,  $n$ -типа проводимости – на рис. 3. Вольтамперные характеристики имеют типичный для электрохимии вид.

Травление полупроводниковых материалов  $p$ -типа ввиду избытка дырок не требует дополнительной подсветки образца и происходит при приложении прямого смещения. В полупроводниках  $n$ -типа разрыв связей обеспечивается преимущественно освещением перехода «полупроводник–электролит» светом с длиной волны, достаточной для создания электронно-дырочных пар. В частности, в установке ECVPro установлена мощная ртутно-ксеноновая лампа широкого спектра для травления образцов  $n$ -типа с различной шириной запрещенной зоны (включая нитриды). Дырки, появившиеся при освещении, образуют ток неосновных носителей заряда и, следовательно, контролируются только уровнем освещенности образца.

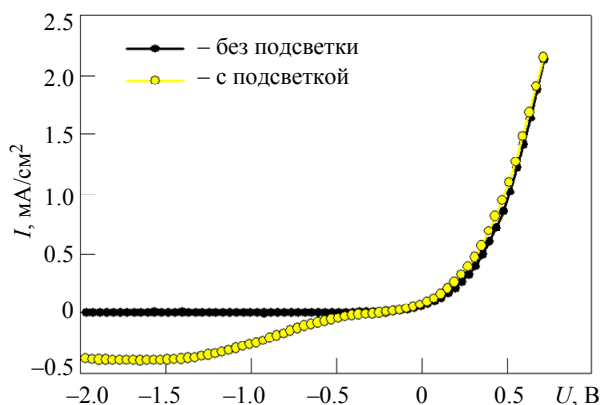


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика GaP-образца *p*-типа проводимости  
Fig. 2. Current-voltage characteristic of a GaP sample of *p*-type conductivity

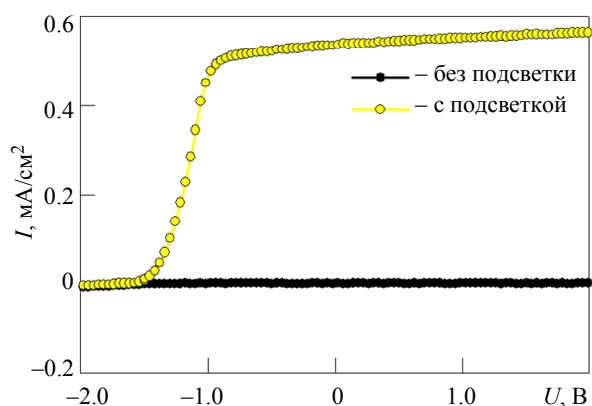


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика GaP-образца *n*-типа проводимости  
Fig. 3. Current-voltage characteristic of a GaP sample of *n*-type conductivity

Пример измеренной вольт-фарадной характеристики одного из образцов, построенный в координатах Мотта–Шотки представлен на рис. 4. Угол наклона ВФХ указывает на *n*-тип проводимости. Экспериментальные точки отлично укладываются на линейную аппроксимацию, что подтверждает однородный уровень легирования. Из данной характеристики также можно определить значение концентрации ОНЗ (электронов), в данном случае  $3.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

На рис. 5 представлены измеренные профили распределения концентрации основных носителей заряда (ОНЗ) по глубине образцов. Синим цветом обозначены образцы *n*-типа (1), красным – *p*-типа (2–6). Положение (по глубине) первой точки на профиле распределения концентрации ОНЗ обусловлено исходной шириной ООЗ при данном значении концентрации, а также выбором рабочей точки для измерения емкости. Как и следовало ожидать, ввиду однородного характера легирования

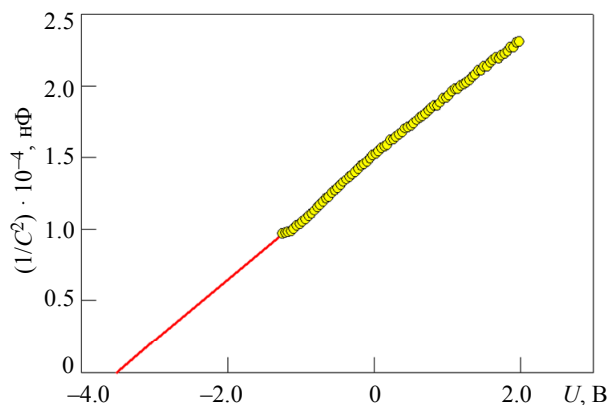


Рис. 4. Вольт-фарадная характеристика образца № 4 (точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация)  
Fig. 4. Capacitance-voltage characteristic of sample no. 4 (dots – experiment, solid line – approximation)

образцов значение концентрации ОНЗ не изменяется с глубиной. Измеренные значения концентрации ОНЗ остальных образцов лежат в диапазоне  $6 \cdot 10^{15} \dots 4.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , разброс концентрации по глубине каждого образца составил менее 1%, что подтверждает высокую точность ECV-метрики.

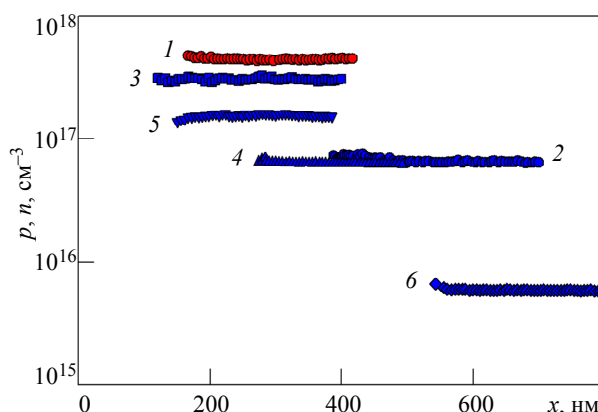


Рис. 5. Профили распределения концентрации ОНЗ по глубине образцов (1 – *p*-тип проводимости, 2–6 – *n*-тип)

Fig. 5. Profiles of the distribution of the majority charge carriers concentration by depth of samples (1 – *p*-type conductivity, 2–6 – *n*-type)

Результаты проведенных измерений говорят о верном выборе материала электролита и корректном подборе параметров эксперимента при измерении профилей распределения концентрации ОНЗ в GaP-образцах различного типа и уровня легирования. Исследования GaP-структур будут продолжены, полученный опыт будет использоваться при исследовании сложных гетеропереходных структур, содержащих в себе эпитаксиальные слои GaP и твердых растворов на его основе.

### Список литературы

1. Oda S. S., Ferry D. K. *Nanoscale Silicon Devices*. Boca Raton: CRC Press, 2018. 300 p.
2. InAs quantum wells grown on GaP/Si substrate with Ga(In,As)P metamorphic buffers / Wei-Guo Huang, Yi Gu, Yu-hang Jin, Bo-wen Liu, Qian Gong, Hua Huang, Su-ming Wang, Ying-jie Ma, Yong-gang Zhang // *J. of Infrared and Millimeter Waves*. 2022. Vol. 41, № 1. P. 216–224. doi: 10.11972/j.ssn.1001-9014.2022.01.017.
3. Khosroabadi S., Kazemi A. High efficiency gallium phosphide solar cells using TC-doped absorber layer // *Phys. E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018. № 104. P. 116–123. doi: 10.1016/j.physe.2018.07.011.
4. Siao Hui-Ying, Bunk Ryan J., Woodall Jerry M. Gallium phosphide solar cell structures with improved quantum efficiencies // *J. of Electronic Materials*. 2019. Vol. 49(2020). P. 3435–3440. doi: 10.1007/s11664-019-07848-6.
5. Исследование ионно-имплантированных фоточувствительных кремниевых структур методом электрохимического вольт-фарадного профилирования / Г. Е. Яковлев, Д. С. Фролов, А. В. Зубкова, Е. Е. Левина, В. И. Зубков, А. В. Соломонов, О. К. Стерлядкин, С. А. Сорокин // *Физика и техника полупроводников*. 2016. Т. 50, № 3. С. 324–330.
6. Blood P., Orton J. *The electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states*. London: Acad. Press, 1992. 768 p.
7. Ambridge T., Faktor M. M. An automatic carrier concentration profile plotter using an electrochemical technique // *J. of Appl. Electrochemistry*. 1975. Vol. 5, № 4. P. 319–328. doi: 10.1007/BF00608796.
8. Зубков В. И. *Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса*. СПб.: Элмор, 2007. 220 с.
9. Ambridge T., Faktor M. M. Electrochemical capacitance characterization of n-type gallium arsenide // *J. of Appl. Electrochemistry*. 1974. Vol. 4, № 2. P. 135–142. doi: 10.1007/BF00609022.
10. Energy diagram of semiconductor/electrolyte junctions / J. Bisquert, P. Cendula, L. Bertoluzzi, S. Gimenez // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 1. P. 205–207. doi: 10.1021/jz402703d.

---

### Информация об авторах

**Ивкин Леонид Игоревич** – студент магистратуры СПбГЭТУ «ЛЭТИ».  
E-mail: Ivkin.leonid2000@gmail.com

**Яковлев Георгий Евгеньевич** – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ».  
E-mail: GY@etu.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-7182-7561>

**Зубков Василий Иванович** – д-р физ.-мат. наук, профессор, зам. зав. кафедрой микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ».  
E-mail: vzubkovspb@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-6830-6899>

**Соломонов Александр Васильевич** – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ».  
E-mail: avsolomonov@etu.ru  
<https://orcid.org/0009-0007-2025-8980>

### References

1. Oda S. S., Ferry D. K. *Nanoscale Silicon Devices*. Boca Raton: CRC Press, 2018. 300 p.
2. InAs quantum wells grown on GaP/Si substrate with Ga(In,As)P metamorphic buffers / Wei-Guo Huang, Yi Gu, Yu-hang Jin, Bo-wen Liu, Qian Gong, Hua Huang, Su-ming Wang, Ying-jie Ma, Yong-gang Zhang // *J. of Infrared and Millimeter Waves*. 2022. Vol. 41, № 1. P. 216–224. doi: 10.11972/j.ssn.1001-9014.2022.01.017.
3. Khosroabadi S., Kazemi A. High efficiency gallium phosphide solar cells using TC-doped absorber layer // *Phys. E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018. № 104. P. 116–123. doi: 10.1016/j.physe.2018.07.011.
4. Siao Hui-Ying, Bunk Ryan J., Woodall Jerry M. Gallium phosphide solar cell structures with improved quantum efficiencies // *J. of Electronic Materials*. 2019. Vol. 49(2020). P. 3435–3440. doi: 10.1007/s11664-019-07848-6.
5. Исследование ионно-имплантированных фоточувствительных кремниевых структур методом электрохимического вольт-фарадного профилирования / Г. Е. Яковлев, Д. С. Фролов, А. В. Зубкова, Е. Е. Левина, В. И. Зубков, А. В. Соломонов, О. К. Стерлядкин, С. А. Сорокин // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2016. Т. 50, № 3. С. 324–330. (In Russ.).

6. Blood P., Orton J. The electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states. London: Acad. Press, 1992. 768 p.

7. Ambridge T., Faktor M. M. An automatic carrier concentration profile plotter using an electrochemical technique // J. of Appl. Electrochemistry. 1975. Vol. 5, № 4. P. 319–328. doi: 10.1007/BF00608796.

8. Zubkov V. I. Diagnostika poluprovodnikovyh nanteterostruktur metodami spektroskopii admittansa. SPb.: Jelmor, 2007. 220 s. (In Russ.).

9. Ambridge T., Faktor M. M. Electrochemical capacitance characterization of n-type gallium arsenide // J. of Appl. Electrochemistry. 1974. Vol. 4, № 2. P. 135–142. doi: 10.1007/BF00609022.

10. Energy diagram of semiconductor/electrolyte junctions / J. Bisquert, P. Cendula, L. Bertoluzzi, S. Gimenez // J. Phys. Chem. Lett. 2014. Vol. 5, № 1. P. 205–207. doi: 10.1021/jz402703d.

#### Information about the authors

**Leonid I. Ivkin** – master's student, Saint Petersburg Electrotechnical University.  
E-mail: [Ivkin.leonid2000@gmail.com](mailto:Ivkin.leonid2000@gmail.com)

**George E. Yakovlev** – Cand. Sci. (Phys. and Math.), Associate Professor of the Department of Micro- and Nanoelectronics, Saint Petersburg Electrotechnical University.  
E-mail: [GY@etu.ru](mailto:GY@etu.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-7182-7561>

**Vasily I. Zybkov** – Dr Sci. (Phys. and Math.), Professor, Deputy Head of the Department of Micro- and Nanoelectronics, Saint Petersburg Electrotechnical University.  
E-mail: [vzubkovspb@mail.ru](mailto:vzubkovspb@mail.ru)  
<https://orcid.org/0000-0001-6830-6899>

**Alexander V. Solomonov** – Dr Sci. (Phys. and Math.), Professor of the Department of Micro- and Nanoelectronics, Saint Petersburg Electrotechnical University.  
E-mail: [avsolomonov@etu.ru](mailto:avsolomonov@etu.ru)  
<https://orcid.org/0009-0007-2025-8980>

Статья поступила в редакцию 20.02.2024; принята к публикации после рецензирования 28.03.2024; опубликована онлайн 24.05.2024.

Submitted 20.02.2024; accepted 28.03.2024; published online 24.05.2024.

---