

Określanie stopnia kompensacji w Si:P na podstawie temperaturowej zależności koncentracji elektronów

1. WSTĘP

W materiałach półprzewodnikowych koncentracja nośników większościowych zależy przede wszystkim od koncentracji wprowadzonych /w sposób celowy lub przypadkowy/ domieszek. Rodzaj i koncentracja domieszek w decydujący sposób wpływają na: typ przewodnictwa, wartość ruchliwości nośników większościowych, czasy życia nośników mniejszościowych oraz na własności magnetyczne i optyczne kryształów.

Podstawowym zadaniem w produkcji materiałów półprzewodnikowych jest otrzymanie czystych monokryształów, do których następnie w sposób kontrolowany wprowadza się określoną ilość domieszki. Konieczna jest więc umiejętność ścisłego określania jej koncentracji. Koncentrację tę można wyznaczyć bezpośrednio, stosując metody analizy chemicznej, widmowej, radioaktywnej itp. lub pośrednio, za pomocą badań elektrofizycznych. Metody pośrednie /np. metoda oparta na pomiarze temperaturowej zależności koncentracji nośników większościowych/ mają jednak tę zaletę, że pozwalają na określenie koncentracji domieszki czynnej elektrycznie. W porównaniu z metodami bezpośrednimi, określającymi jej poziom całkowity, pozwala to na ocenę sposobu, w jaki domieszka wbudowuje się w sieć krystaliczną, a więc na ocenę procesu technologicznego.

Stosowane obecnie technologie materiałów półprzewodnikowych zapewniają taki stopień czystości, że wyznaczenie w nich koncentracji domieszek

wymienionymi uprzednio metodami bezpośrednimi jest niemożliwe, ponieważ leży ona praktycznie poza zakresem czułości każdej z nich. Tak więc do badania czystości materiałów półprzewodnikowych są stosowane na ogół pośrednie metody elektrofizyczne. W przypadku krzemu, do określania stopnia kompensacji wykorzystuje się temperaturową zależność koncentracji nośników, wyznaczoną z pomiarów efektu Halla. Metoda ta pozwala na niezależne określenie koncentracji domieszki donorowej i akceptorowej. Zakres stosowalności tej metody obejmuje materiał o rezystywności od około $0,1 \Omega \text{ cm}$ /poniżej tej wartości występuje zjawisko degeneracji struktury energetycznej krzemu/ do około $2000 \Omega \cdot \text{cm}$.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE

Stopień kompensacji k w przypadku krzemu typu n jest określany najczęściej jako stosunek:

$$K = \frac{N_A}{N_D} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: N_D - koncentracja domieszki donorowej
 N_A - koncentracja domieszki akceptorowej.

Jak widać, do określenia stopnia kompensacji niezbędne jest niezależne określenie koncentracji domieszek donorowych i akceptorowych. Wykorzystuje się w tym celu zależność między tymi wielkościami, obliczoną na podstawie równania neutralności elektrycznej przy założeniu rozkładu Boltzmana. Dla krzemu typu n otrzymujemy następujące równanie:

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_C}{g} \exp\left[-(E_C - E_D)/kT\right] \quad (2)$$

gdzie: N_C - efektywna gęstość stanów w paśmie przewodnictwa (w przypadku krzemu $N_C = 5,24 \cdot 10^{15} T^{3/2}$)

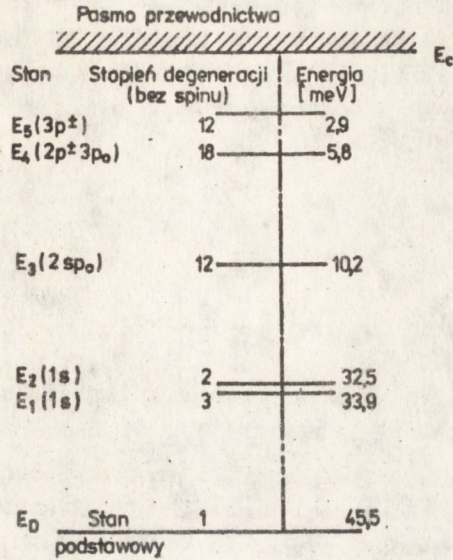
$E_C - E_D$ - odległość poziomu donorowego od dna pasma przewodnictwa

k - stała Boltzmana

T - temperatura [K]

g - efektywny współczynnik degeneracji.

Na rys. 1 przedstawiono schematycznie widmo energetyczne fosforu jako domieszki donorowej w krzemie [2]. Stany wzbudzenia $E_1 - E_5$ mają duże znaczenie w zakresie wyższych temperatur $T > 100 \text{ K}$. Dla materiału o koncentracji powyżej $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ zmienia się głębokość poziomu podstawowego malejąc do 45 meV dla $7,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $39,5 \text{ meV}$ dla koncentracji $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [2]. Efektywny współczynnik degeneracji jest określony wzorem:



Rys. 1. Widmo energetyczne fosforu w krzemie /stan podstawowy i stany wzbudzone/

$$g = 2 + 6 \exp\left(\frac{-E_1 - E_D}{kT}\right) + 4 \exp\left(\frac{-E_2 - E_D}{kT}\right) + \sum_{i=3}^5 g_i \exp\left(\frac{-E_i - E_D}{kT}\right) \quad (3)$$

gdzie: E_i - wartości energii poszczególnych stanów wzbudzonych

g_i - stopień degeneracji poszczególnych stanów.

Wartości energii i stopni degeneracji dla poszczególnych stanów są przedstawione w tabeli I.

W obszarze wysokich temperatur (300 K), gdzie prawie wszystkie donory i akceptory są zjonizowane, koncentrację nośników określa się zależnością:

$$n_{300} = N_D - N_A \quad (4)$$

W obszarze niskich temperatur (20-40 K), gdzie jest spełniony warunek $n \ll N_A < D_D$, równanie (2.) upraszcza się do postaci:

$$n = \frac{N_D - N_A}{N_A} \frac{N_C}{g} \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{kT}\right) \quad (5)$$

W praktyce koncentrację donorów i akceptorów wylicza się rozwiązując układ równań (4) i (5). W zakresie niskich temperatur $g \approx 2$. Po przyjęciu tego uproszczenia oraz założeniu niewielkiej zmiany gęstości stanów w interesującym nas zakresie temperatur otrzymujemy następujący zestaw równań:

$$N_A = K_D \frac{n_{300}}{n_2} \quad (6a)$$

$$N_D = K_D \frac{n_{300}}{n_2} + n_{300} \quad (6b)$$

$$K_D = 2,62 \cdot 10^{15} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_D}{kT}\right) \quad (6c)$$

gdzie: n_2 - koncentracja elektronów w wybranym punkcie na prostoliniowej części zależności $\ln n = f(1/T)$.

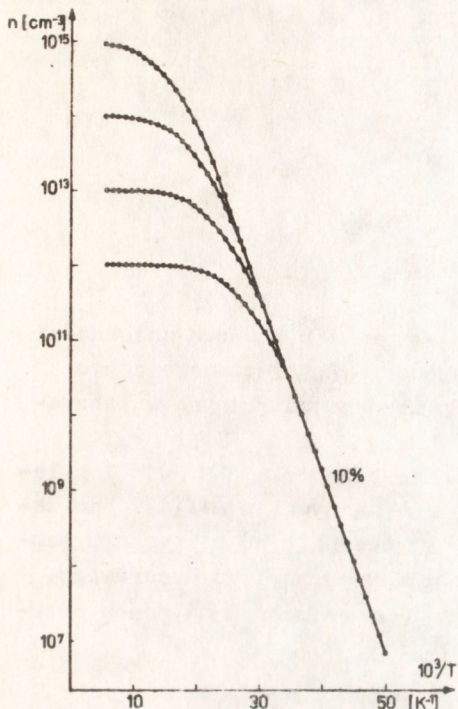
Przed przystąpieniem do eksperymentu, zostały obliczone na podstawie równania (2) teoretyczne zależności koncentracji elektronów od temperatury. Przyjęto następujące dane wyjściowe:

- materiał o tym samym stopniu kompensacji (10%) i koncentracjach elektronów w temperaturze pokojowej od $1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ do $1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$;
- materiał o tej samej koncentracji elektronów w temperaturze pokojowej ($n_{300} = 1 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$) i różnych stopniach kompensacji, w tym materiał o zerowym stopniu kompensacji.

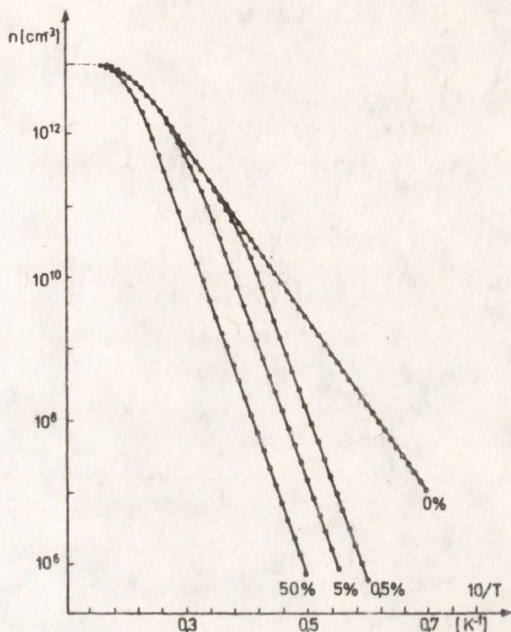
W teoretycznych obliczeniach zależności $\ln n = f(1/T)$, została uwzględniona temperaturowa zmienność współczynnika degeneracji g , zgodnie z równaniem (3). Analiza zależności teoretycznych okazała się bardzo pomocna przy budowie programu obliczeniowego, służącego do obróbki danych eksperymentalnych.

Na rys. 3 pokazano zmiany koncentracji elektronów w funkcji temperatury dla różnych wartości stopnia kompensacji. Widać, że dla materiału o bardzo niskim stopniu kompensacji (poniżej 0,5%) obszar temperatur, w którym nachylenie prostej jest proporcjonalne do energii aktywacji płytkiego donorów, jest bardzo wąski i wykres szybko zbliża się do prostej opisującej idealnie czysty materiał. Dla materiału nieskompensowanego, nachylenie prostej we współrzędnych $\ln n - 1/T$ jest o połowę mniejsze niż w materiale skompensowanym, ponieważ jeśli $N_A = 0$ oraz $n < N_D$, równanie (3) upraszcza się do postaci:

$$n = \left(\frac{N_D N_C}{g}\right)^{-1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_D}{2kT}\right) \quad (7)$$



Rys. 2. Teoretyczna zależność temperaturowa koncentracji elektronów przy stałej wartości stopnia kompensacji (10%) i różnych koncentracjach elektronów w temperaturze pokojowej



Rys. 3. Teoretyczna zależność temperaturowa koncentracji elektronów przy różnych wartościach stopnia kompensacji i tej samej koncentracji elektronów w temperaturze pokojowej

Koncentracja nośników w dowolnej temperaturze była określana z pomiaru współczynnika Halla na podstawie zależności:

$$n = \frac{r}{q R_H} \quad (8)$$

gdzie: q - ładunek elektronu

r - współczynnik zależny od mechanizmów rozpraszania

R_H - współczynnik Halla.

W zależności od mechanizmu rozpraszania wartość r zmienia się od 1,18 dla rozpraszania na polarnych fononach optycznych do 1,93 dla rozpraszania na zjonizowanych domieszkach. W zakresie silnych pól magnetycznych spełniających warunek $\mu H \gg 10^8$, współczynnik rozpraszania $r = 1$.

W materiale słabo domieszkowanym w temperaturach 20 ± 40 K warunek może być łatwo spełniony ze względu na wysoką ruchliwość elektronów.

Współczynnik Halla był obliczany z równania:

$$R_H = \frac{U_H}{I} \cdot \frac{d \cdot 10^8}{H} \quad (9)$$

gdzie: U_H - napięcie Halla [V]
 I - prąd płynący przez próbkę [A]
 d - grubość próbki [cm]
 H - natężenie pola magnetycznego

Przedstawiona metoda obliczeniowa nie uwzględnia z pewnością zmienności wszystkich czynników występujących w zależności (2), lecz daje dobre wyniki, zgodnie z wynikami uzyskanymi na próbkach kontrolnych w laboratoriach CSRS, NRD i ZSRR.

Proces obliczeniowy był prowadzony na minikomputerze CBM 3016 i polegał na dopasowaniu eksperymentalnie otrzymanej krzywej $n = f(1/T)$ do zależności teoretycznej, przy założeniu pewnej niedokładności pomiaru temperatury i stałości energii jonizacji podstawowego poziomu donorowego. Schemat blokowy programu jest zamieszczony w uzupełnieniu na końcu artykułu.

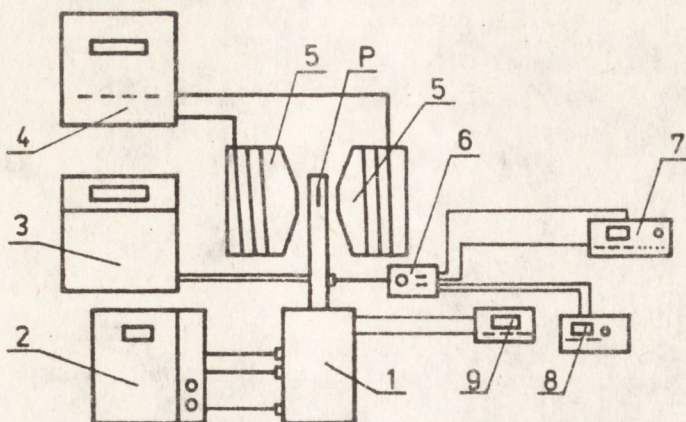
3. WYNIKI EKSPERYMENTALNE

Pomiar napięcia wg Halla był prowadzony metodą Van der Pauwa na próbkach o grubościach 200 ± 500 μm . Temperatury pomiarowe 20 ± 40 K uzyskiwano w układzie Displex Air Products z helem w obiegu zamkniętym. Bardzo dobre kontakty omowe otrzymywano metodą elektroiskrową ze stumikronowego drutu AuSb. Schemat układu pomiarowego jest przedstawiony na rys. 4.

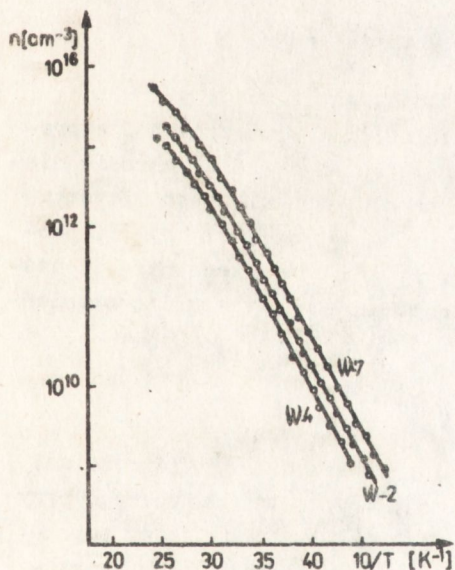
Przebadano partię krzemu typu n domieszkowanego fosforem (ogółem ponad 200 kryształów) w zakresie oporności od 0,1 do 2000 $\Omega \cdot \text{cm}$, otrzymanych metodami monokryształizacji Czochralskiego i beztęglową (FZ) oraz materiał transmutowany neutronowo.

Wyniki eksperymentalne typowych kryształów reprezentujących daną grupę krzemu są zestawione w tabeli II, natomiast zmiany koncentracji elektronów w funkcji temperatury dla tych monokryształów są pokazane na rys. 5+7.

Na rys. 5 przedstawiono zmiany koncentracji nośników większościowych w funkcji temperatury dla krzemu otrzymanego metodą monokryształizacji beztęglowej. Widać wyraźnie, że kryształ W-7 o bardzo niskim stopniu kompensacji (0,8%), zgodnie z teoretycznymi przewidywaniami, ma najniższy biegnący wykres zmian koncentracji elektronów z najkrótszym zakresem



Rys. 4. Schemat układu pomiarowego:
 1 - kriostat, 2 - kompresor helowy, 3 - układ pompowy,
 4 - zasilacz elektromagnesu, 5 - elektromagnes, 6 - prze-
 łącznik, 7 - zasilacz prądu stałego, 8 - elektrometr,
 9 - programator temperatury

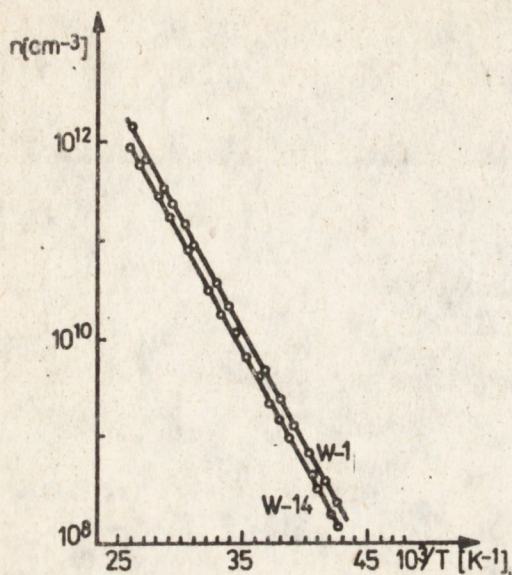


Rys. 5. Zmiany koncentracji elek-
 tronów w funkcji temperatu-
 ry dla materiału beztyglo-
 wego (FZ)

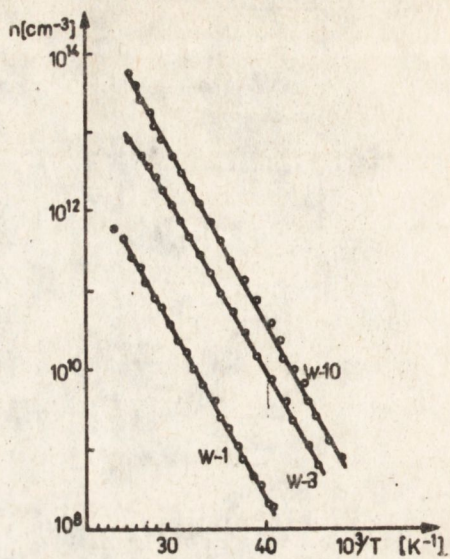
prostoliniowym i w najniższej tem-
 peraturze następuje przegięcie
 w kierunku nasycenia.

Na rys. 6 są przedstawione prze-
 biegi temperaturowych zmian koncen-
 tracji elektronów dla kryształów W-1
 i W-14. Jest to materiał wyjściowy
 do transmutacji neutronowej, otrzy-
 many metodą beztygłową. Obydwa kry-
 stały o wysokich wartościach stop-
 nia kompensacji (45%, 51%), zgodnie
 z oczekiwaniami, mają najdłuższy
 prostoliniowy odcinek charaktery-
 styki i najpóźniej następuje dla
 nich przegięcie w kierunku nasycenia.

Na rys. 7 przedstawiono kryształ
 W-10 otrzymany metodą Czochralskiego,
 kryształ transmutowany neutronowo
 produkcji ZSRR - W-3 oraz kryształ
 otrzymany metodą beztygłową W-1,



Rys. 6. Zmiany koncentracji elektronów w funkcji temperatury dla materiału beztlenowego - wyjściowego do transmutacji neutronowej



Rys. 7. Zmiany koncentracji elektronów w funkcji temperatury dla kryształów W-1, W-3 i W-10

stanowiący materiał wyjściowy do transmutacji neutronowej.

Na podstawie wykresów uzyskanych z zależności teoretycznych i zaprezentowanych wyników eksperymentalnych wyraźnie widać, że w zakresie niskich temperatur wartość koncentracji elektronów nie zależy od rezystywności w temperaturze pokojowej, a wyłącznie od wartości stopnia kompensacji. Można z tego wnioskować, że wystarczy znajomość koncentracji nośników w pewnej (odpowiednio niskiej) temperaturze, aby określić stopień kompensacji.

4. WNIOSKI

Przedstawione wyniki eksperymentalne i ich zgodność z zależnościami teoretycznymi potwierdzają słuszność założeń modelu matematycznego przyjętego do obliczeń stopnia kompensacji. Względny błąd pomiarowy popełniany przy obliczaniu stopnia kompensacji z kilkunastu punktów charakterystyki $\ln n = f(T^{-1})$ jest obliczany przez komputer i wynosi, w zależności od wartości k i jakości pomiaru, od 5 do 20%.

Przedstawiona w artykule metoda pomiaru stopnia kompensacji została

wdrożona i znalazła bezpośrednie zastosowanie w ocenie jakości krzemu produkowanego w CNPME. Pomogła ona w doborze materiału wsadowego na mikroprocesory oraz materiału wyjściowego do transmutacji neutronowej.

/Tekst dostarczono 1985.02.22./

LITERATURA

1. Long D., Myers J.: Ionized impurity scattering mobility of electrons in silicon, Phys. Rev., 1107, 115 /1959/.
2. Ohta E., Sakata M.: Temperature dependence of hall factor in low-compensated n-type silicon, Jap. J. Appl. Phys., 855, 17 /1978/.
3. Neumark G., Schroder D.: An explanation for the anomalous impurity concentration in Si as measured by the hall effect, J. Appl. Phys., 1795, 52 /1981/.
4. Hammerly R., Heller H.: Space charge scattering and electron transport in n-GaAs, J. Appl. Phys., 5585, 42 /1971/.
5. Long D., Myers J.: Hall effect and impurity level in phosphorus-doped silicon, Phys. Rev., 1119, 115 /1959/.

Uzupełnienie

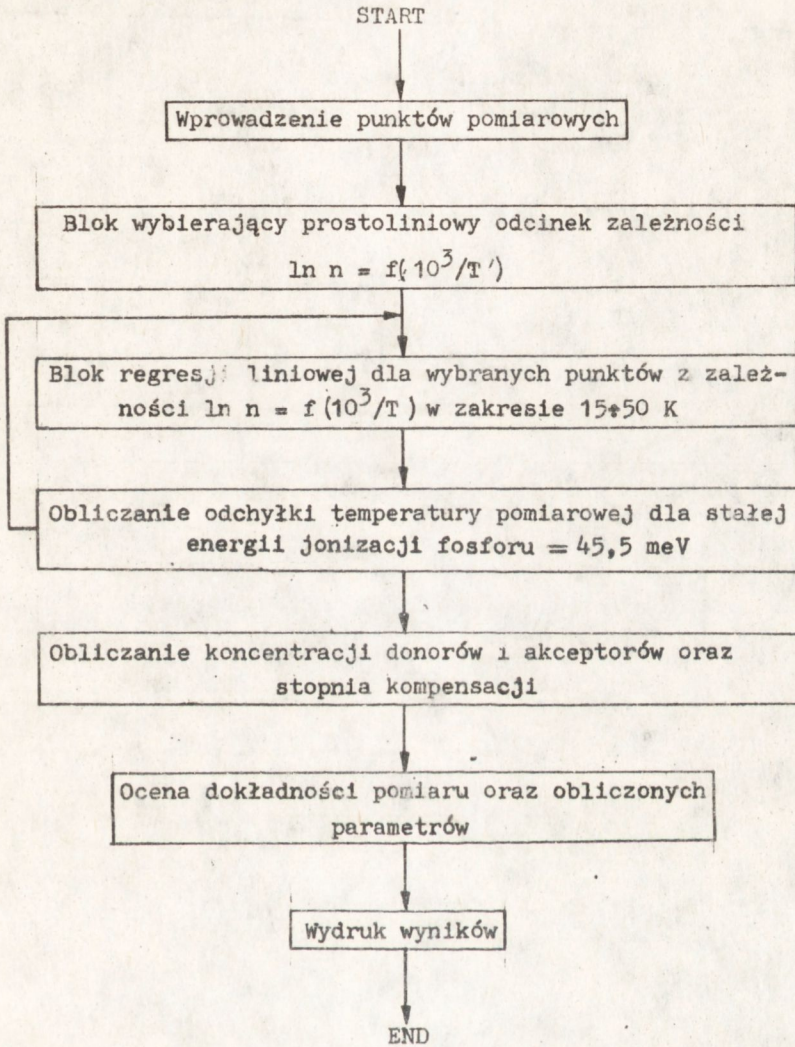


TABELA I

Stan energetyczny	$E_1 - R_D$ meV	Stopień degeneracji	$E_c - E_1$ meV
$(1s)$	11,6	6	33,9
$E_2(1s)$	13	4	32,5
$E_3(2sp_0)$	33,5	24	10,2
$E_4(2p3p_0)$	39,7	36	5,8
$E_5(3p_{\pm})$	42,6	24	2,9
stan podstawowy E_D	-	2	45,5

TABELA II

Numer próbki	Metoda otrzymania	$\rho(300\text{ K})$	N_D	N_A	k
		$\Omega \cdot \text{cm}$	cm^{-3}	cm^{-3}	%
W-1	FZ	496	$5,1 \cdot 10^{12}$	$2,3 \cdot 10^{12}$	45
W-2	FZ	340	$7,2 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	15,3
W-3	NTD	425	$6,8 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	3,1
W-4	FZ	115	$1,0 \cdot 10^{14}$	$6,0 \cdot 10^{13}$	60
W-5	NTD	45	$1,1 \cdot 10^{14}$	$3,4 \cdot 10^{12}$	3,2
W-6	FZ	22	$1,2 \cdot 10^{14}$	$3,7 \cdot 10^{12}$	1,7
W-7	CZ	6,4	$7,7 \cdot 10^{14}$	$5,9 \cdot 10^{12}$	0,8
W-8	CZ	2,1	$2,4 \cdot 10^{15}$	$4,9 \cdot 10^{13}$	2,0
W-9	CZ	1,6	$3,2 \cdot 10^{15}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	0,7
W-10	CZ	0,44	$1,4 \cdot 10^{16}$	$9,3 \cdot 10^{13}$	0,6

FZ - metoda monokryształizacji beztyglowej
 CZ - monokryształizacja metodą Czochralskiego
 NTD - monokryształizacja metodą FZ, domieszkowanie metodą transmutacji neutronowej