

N型硅单晶杂质补偿度的测量

物理学系半导体专业材料组

测量硅单晶中的杂质补偿度,实质上就是要分别确定单晶中施主和受主各自的浓度。通常这些杂质的浓度十分微小,一般化学分析方法已不能满足要求,而用经典的四探针法、室温霍耳系数法也不能分别确定施主和受主的浓度。

然而,确定单晶中施主和受主各自的浓度,在半导体材料和器件生产中都具有重要的意义。首先,对化学还原的多晶硅棒,需要分别确定其中施主(主要是磷)和受主(主要是硼)的浓度,由于缺乏适当的分析方法,当前生产上一般采用一次区熔后测电阻率,定出磷的浓度,然后进行十多次区熔再测电阻率,定出硼的浓度;根据硼的浓度再反过来对磷的浓度进行修正。这样测量的结果虽有一定的参考价值,但是区熔十多次后把磷的浓度完全忽略,并不总是恰当的,而且这样检验在工艺上相当麻烦。如能在一次区熔后,测定n型硅单晶的杂质补偿度,这时施主和受主的浓度都已知道,便不必再进行十多次区熔了。其次,当前单晶硅的生产比较难控制的参数是电阻率,拉出的单晶实际的电阻率往往与预期的数值相差很远,除了拉晶工艺这一因素之外,主要就是对多晶硅中磷和硼的含量不清楚,对坩埚中硼的沾污缺乏数据所致。如能测量直拉n型硅单晶的杂质补偿度,也可确定石英坩埚的硼沾污,使单晶的电阻率控制更有根据。此外,提供单晶中磷和硼各自的浓度,对半导体器件的设计和制造也是十分重要的。

为了确定单晶中杂质的补偿度,长期以来,人们已经进行了不少的工作,提出了一些方法,如杂质激活能法^[1]、霍耳迁移率法^[2]、磁阻法^[1]等,可惜这些方法有的要求很低的温度(通常在几十度K以下),一般单位较难实现;有的方法本身尚不成熟,很难为生产单位所采用;有的目前只适用于P型硅单晶……。总之,n型硅单晶的杂质补偿度,至今尚没有简单可靠的测量方法。

最近,我们进行了这一工作,已经取得一些初步的结果,现分述如下。

一、测量原理

假定半导体单晶中,只含有一种施主杂质和一种受主杂质,不存在多重能级的

杂质, 这时电中性条件为:

$$n + N_A - p_A = p + N_D - n_D \quad (1)$$

式中, n 为导带中电子浓度, p 为满带中空穴浓度, N_A 为受主杂质浓度, N_D 为施主杂质浓度, p_A 为未电离受主浓度, n_D 为未电离施主浓度。即 $N_A - p_A$ 为已电离受主杂质浓度, 而 $N_D - n_D$ 为已电离施主杂质浓度。

对于 n 型半导体, 费米能级 E_F 在禁带上半部, 由于受主能级远在 E_F 之下, 根据费米分布函数可知, 它通常应被电子填满, 故未电离受主浓度 p_A 可以忽略; 同样, 满带顶 E_v 更远在费米能级之下, 因此满带上的空穴可视为零。这样, 电中性方程变为:

$$n + N_A = N_D - n_D \quad (2)$$

未电离施主杂质浓度 n_D 可用费米分布律表示为:

$$n_D = N_D f(E_D) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{g} \exp \frac{E_D - E_F}{KT}} \quad (3)$$

式中, E_D 为施主杂质能级, g 为施主杂质能级的基态简併度, 其值等于 2; $f(E_D)$ 表示施主杂质能级被电子占据的几率。

将(3)式代入(2)式, 得:

$$n + N_A = N_D - \frac{N_D}{1 + \frac{1}{g} \exp \frac{E_D - E_F}{KT}} \quad (4)$$

利用非简併化情况下导带中电子浓度的表达式:

$$n = N_- \exp \left(-\frac{E_c - E_F}{KT} \right) \quad (5)$$

(4)式整理后, 可以得到:

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_-}{g} \exp \left(-\frac{E_c - E_D}{KT} \right) \quad (6)$$

式中 N_- 为有效状态密度, 它可表示为:

$$N_- = \frac{2S(2\pi m_-^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \quad (7)$$

S 是能带极值数目, 对于 n 型硅, $S = 6$; K 为波尔兹曼常数, h 为普朗克常数; m_-^* 为电子有效质量, 对于 n 型硅, 等能面是椭球面, 故有

$$m_-^* = (m_l m_t^2)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

m_l 为纵向有效质量, 其值等于 $0.98 m_0$; m_t 为横向有效质量, 其值等于 $0.18 m_0$; m_0 为自由电子质量。由此可计得: $m^* = 0.328 m_0$ 。

注意到 $E_c - E_D = \epsilon_d$ 是施主杂质的电离能, 于是(6)式可改写为:

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_c}{g} \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{KT}\right) \quad (9)$$

(9)式表示在非简併化情况下 n 型硅单晶载流子浓度随温度变化的普遍规律, 它是计算杂质补偿度最基本的公式。式中, 对于某一温度, N_c 是一个常数; 而对于硅中掺入的某种施主杂质, 电离能 ϵ_d 已有数据可以引用, 故 ϵ_d 也是一个常数; 这样, 为了分别求出样品中的 N_A 和 N_D , 原则上只需在二个温度下测量样品中的载流子浓度, 分别代入(9)式, 得出二个方程式, 联立后便可解决。于是 n 型硅单晶杂质补偿度 E 也便求得:

$$E = \frac{N_A}{N_D} \times 100\% \quad (10)$$

现在, 我们看看这二个温度应当怎样选择? 已知在室温 ($300^\circ K$) 下, 硅中施主和受主杂质全部电离, 这时载流子浓度可简单地表示为:

$$n_{300} = N_D - N_A \quad (11)$$

n 的附标表示测量的温度。可见在室温下, 载流子浓度的表达式最简单, 加上室温测量十分容易, 所以通常选室温作为测量补偿度的一个温度。另一个温度的选择必须注意: (9)式左边的分母是 $n_{300} - n$, 而实际测量不可避免地存在误差, 所以, 另一个温度必须尽可能远离室温。液氮温度是可供选择的一个温度, 不过, 在液氮温度下, 绝大部分施主杂质(浅能级杂质)已经电离, 其载流子浓度与室温的差别还不是很大, 如果测量的准确性不够, 则在计算结果中将引入较大的误差, 所以应当尽可能选择比液氮更低的温度。如能在 $20 \sim 40^\circ K$ 的范围内测量, 则不仅能分别测出 N_A 和 N_D 的数值, 电离能 ϵ_d 也可求出。但要获得这样的低温尚不容易, 因此, 我们选择比较容易实现的液氮减压温度作为另一个测量温度。对于我们的系统, 液氮减压后, 通常可达 $52^\circ K$ 附近, 在这温度下, 载流子浓度与室温相差很远, 已能满足测量的要求。

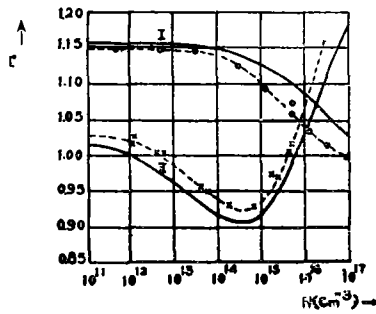
由室温和 $52^\circ K$ 的霍耳测量, 已可定出 N_A 和 N_D , 但这样获得的数据是否可靠, 尚不得而知。因为公式(9)的推导是有条件的, 例如它要求样品中没有深能级杂质。如果样品不符合假定条件, 这样计算出来的结果, 便会偏离真实情况, 因此还需作进一步的检验。由(9)式可以看到, 对于符合条件的样品, 如果实验误差可以忽略, 则由任何二组温度所获得的二组 N_A 和 N_D 值应当相同; 若样品中有深能级杂质, 则由任何二组温度获得的二组 N_A 和 N_D 值一般是不同的。于是我们可以选择液氮温度当作检验温度, 把室温和液氮温度下测量所获得的 N_A 和 N_D 值, 与由室温和

52°K下测量所获得的 N_A 和 N_D 值比较,当这二组数值的差别没有超出实验误差范围时,便可认为测量的结果能反映样品的真实情况。

由霍耳系数 R 计算载流子浓度时,需要引用霍耳因子 r ,即:

$$n = \frac{r}{Re} \tag{12}$$

r 是霍耳迁移率和电导迁移率之比, e 是电子电荷。在一般情况下,霍耳因子与温度、杂质浓度、磁场强度、晶体取向等因素有关。不少作者研究了这一问题,最近I. G. KIRNAS等人发表的数据[3]比较有代表性,现将他们的结果引入如图一。图中实线为理论曲线,虚线为实验曲线,‘×’对应于77°K的实验数据,‘o’对应于300°K的实验数据。利用测到的霍耳系数,可先粗略估计杂质浓度,再由图一选择适当的 r 值。



图一 霍耳因子的浓度依赖关系

我们注意到, $\frac{N}{g} \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{KT}\right)$ 只是 T 和 ϵ_d 的函数,对于当前几种主要化学方法生产的多晶硅,其中残存的 n 型杂质主要是磷,而直拉单晶时,除了低阻以外,一般 n 型单晶都掺磷,因此可以引用磷的电离能($\epsilon_d = 0.044eV$)至(9)式,为了运算简单,令

$$Y_T = \frac{N}{g} \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{KT}\right) \tag{13}$$

于是,(9)式经整理后,可简化为:

$$N_A = \frac{(n_{300} - n_{52})}{n_{52}} Y_{52} - n_{52} \tag{14}$$

这就是我们计算 N_A 时实际采用的公式。由于测量时温度很难刚好为52°K,故可在52°K附近,预先选取各个不同的温度值,结合其他已知数据,代入(13)式,这样可计算得相应的 Y_T 值,现将几个温度下的 Y_T 值列于表一。

表一 不同温度下的 Y_T 值

$T^{\circ}K$	51.0	51.5	52.0	52.5	53.0	54.0	77.4
Y_T	4.601×10^{13}	5.132×10^{13}	5.729×10^{13}	6.378×10^{13}	7.092×10^{13}	8.714×10^{13}	2.587×10^{15}

由以上的叙述可以知道,要确定 n 型硅单晶的杂质补偿度,其步骤应为:

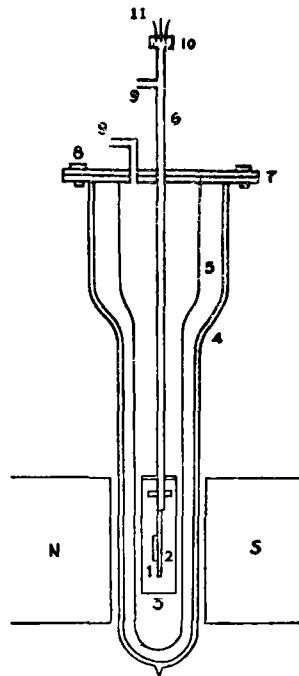
1. 测量室温霍尔系数,由(12)式求出 n_{300} 。
2. 在 $52^{\circ}K$ 附近测量霍尔系数,由(12)式求出 n_{52} 。
3. 将 n_{300} 、 n_{52} 和 Y_{52} 代入(14)式,由此求得 N_A 。
4. 由(11)式求得 N_D ,再由(10)式求得补偿度 E 。

二 测量装置

为了获得 $52^{\circ}K$ 附近的低温,我们采用液氮减压的方法,实验装置如图二所示。在装液氮的杜瓦瓶中放入一根玻璃套管,玻璃管中也装液氮,上面有珐瑯盘,通过紧固螺钉与德良管上的珐瑯盘连接,二珐瑯盘之间有胶圈,以保证真空密封。测量引线由德良管内部经聚四氟乙烯盖子引出,盖子与德良管之间能够真空密封。德良管上部装有抽气接头,可以对管内充气或抽真空。样品外面有一铜套,用武德合金与德良管上的铜环真空密封,样品周围有加热装置,必要时可对样品进行变温霍尔系数测量,低温杜瓦瓶留有透光的夹缝,可以观察液氮的高度和样品在磁场中的位置。

温度的测量采用铜—康铜热电偶,在 $0^{\circ}K$ 至 $300^{\circ}K$ 范围,已附有温标。磁场强度采用核磁共振法校正的磁通计测量。

- | | |
|--------|----------|
| 1. 样品 | 2. 样品架 |
| 3. 铜套 | 4. 杜瓦瓶 |
| 5. 玻璃管 | 6. 德良管 |
| 7. 珐瑯盘 | 8. 紧固螺钉 |
| 9. 抽气咀 | 10. 氟塑料盖 |
| 11. 引线 | |



图二 获得低温的装置

样品由n型硅单晶切成 $2 \times 3 \times 15 \text{mm}^3$ 的矩形, 清洁处理后, 以金铟合金作为欧姆接触的材料, 在高真空下烧结使形成良好的欧姆接触。测量时, 样品装在氟塑料制成的样品架上, 用磷铜探针压紧。霍尔电压的测量采用直流补偿法, 样品电流由恒流电源供给, 电流强度由测量标准电阻上的电压获得。

三、测量结果

我们对不同单位用直拉法获得的n型硅单晶样品进行了测量, 现将测量结果列表于下:

表二 N型硅单晶补偿度测量结果

样品 编号	n_{300} (Ωcm)	由室温及 52°K 测量结果			由室温及 77°K 测量结果		
		N_D (Cm^{-8})	N_A (Cm^{-8})	E	N_D (Cm^{-8})	N_A (Cm^{-8})	E
1	2.37×10^{14}	4.16×10^{14}	1.79×10^{14}	43.0%	4.52×10^{14}	2.15×10^{14}	47.6%
2	1.07×10^{14}	3.48×10^{14}	2.41×10^{14}	69.3%	3.29×10^{14}	2.22×10^{14}	67.5%
3	2.70×10^{14}	1.62×10^{15}	1.35×10^{15}	83.3%	3.33×10^{15}	3.06×10^{15}	91.7%
4	1.28×10^{14}	8.68×10^{14}	7.40×10^{14}	85.3%	1.51×10^{15}	1.38×10^{15}	91.4%
5	1.10×10^{14}	8.61×10^{14}	7.51×10^{14}	87.2%	1.21×10^{15}	1.1×10^{15}	90.9%

表中, 样品一、样品二是从某材料厂生产的不同单晶上切出来的, 样品三、四、五是从另一单位生产的同一单晶上切出来的。

表二的测量结果表明, 由 52°K 及室温霍尔系数的测量能够确定样品中的施主和受主浓度, 从而确定杂质补偿度。对于样品一和样品二, 52°K 及室温霍尔系数的测量所获得的 N_A 和 N_D 值与 77°K 及室温霍尔系数的测量所获得的 N_A 和 N_D 值基本一致, 说明该二样品满足推导公式所提出的各项要求。对于样品三、四、五, 尽管我们选择其室温载流子浓度与样品一、二接近, 但它们的施主浓度和受主浓度却大得多, 因而补偿十分严重; 另一方面, 这几块样品 77°K 的计算结果和 52°K 的结果并不符合, 二者的差别远远超出实验误差的范围, 因此, 可以肯定, 这几块样品存在深能级杂质。样品四和样品五的 n_{300} 十分接近, 由 52°K 测量计算出来的 N_D 和 N_A 也十分接近, 这是因为样品三、四、五是从同一单晶切出的, 它们的测量结果有一定的规律性是完全应该的。

对样品四进行了重复性测量, 各次测量所计算的结果基本符合, 这说明, 整个测量系统在重复性方面, 没有超出实验误差的范围。

由以上的实验结果可以进一步看到, 仅由室温及 52°K 霍尔系数的测量, 虽能

计算出 N_A 和 N_D 的数值,但样品是否符合推导公式(9)时提出的条件,尚无法判断,只有结合 $77^\circ K$ 霍耳系数的测量,才能判断测到的数据是否可靠。

四、讨 论

(1)本方法适用的范围。

上面已经讲过,公式(9)是计算 n 型硅单晶杂质补偿度的依据,但是,这公式的推导是有条件的,因此在应用该公式时必须注意是否满足提出的条件。这些条件主要有:

1.样品中只含有一种施主杂质和一种受主杂质,其他杂质少至可以忽略。这项要求对于直拉硅单晶一般能够满足,因为直拉 n 型硅单晶就是在足够纯的原料中有意地引入某种施主杂质。对于当前几种主要化学方法还原的多晶硅,大量的实践证明,在正常情况下,其中所含杂质主要就是磷和硼,所以应用本方法检验多晶硅(经一次区熔形成单晶硅),同样也是适合的。

2.样品中杂质浓度不能太高,以避免载流子简并化。这是因为,杂质浓度太高,会出现杂质带导电,费米能级有可能进入导带,这时,费米分布函数不能再简单地用波尔兹曼分布律代替,因此公式(5)不能成立。一般认为,杂质浓度低于 $10^{17} Cm^{-3}$ 便能满足要求。

3.样品中所含的施主杂质应为磷。这是因为,表一引入的 Y_T 值,是取磷的电离能计算的。如果单晶中掺入的施主杂质不是磷,则应取相应的电离能,重新计算在各温度下的 Y_T 值。

(2)测量准确性

在我们的测量系统中,样品电流是用电位差计测量标准电阻上的电压确定,霍耳电压是按照经典的方法,在正负电场和正负磁场下用电位差计测量四次,以消除负效应的影响。根据电位差计误差的计算公式可知样品电流和霍耳电压的测量可以准确至 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 。

样品几何尺寸用读数显微镜测量,可以准确至 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 。

可见,上述二项具有很高的测量准确度,它对结果的影响是很微小的。我们认为,误差的主要来源是温度的测量,由表一可以看到,只要温度偏差 1° , Y_T 值便要改变百分之十几,可见温度测量误差所引起的影响,远较其他各项为大。考虑到各种因素的影响,整个系统的总测量误差约为 $\pm 10\%$ 。

参 考 文 献

- (1) P型硅中杂质的补偿和磁阻,超纯硅的制备和分析 p138—157.
- (2) 根据霍耳迁移率测定 n -si补偿度的方法, $\Phi.T.II.1973.7.10.P1946$
- (3) N型硅中霍耳因子的浓度依从关系, *Phys. stat. sol.(a)* 1974.23.2. K123—127.