

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОСТАТОЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ЛЕГИРОВАННЫХ СЛАБО КОМПЕНСИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Веденев А. С., Воронкова Г. И., Ждан А. Г., Коган Ш. М.,
Лифшиц Т. М., Рыльков В. В.

Рассмотрены пределы применимости классического метода, основанного на измерениях температурной зависимости коэффициента Холла, для определения концентраций мелких остаточных примесей в легированных слабо компенсированных полупроводниках. Установлены требования к точности измерений. Показано, что сочетание равновесных и неравновесных (с ИК подсветкой) измерений позволяет просто и с приемлемой точностью определять концентрации компенсирующих и сопутствующих примесей.

Электрические, фотоэлектрические и другие свойства легированных слабо компенсированных полупроводников определяются основной (легирующей) и компенсирующей примесями, а также более мелкими, чем основная, сопутствующими примесями. Они могут быть остаточные примеси, такие как, например, В в Si(Ga), или примесные комплексы, образованные легирующей примесью с электрически неактивной примесью, в частности углеродом [1]. Наличие таких примесей в легированных и очень слабо компенсированных полупроводниках при низких температурах может сильно влиять на их свойства, поэтому во многих случаях важно измерять концентрации как компенсирующей примеси N_k , так и сопутствующей N_* . В этой работе мы проанализируем предельные возможности классического метода определения концентраций примесей по температурной зависимости коэффициента Холла $R_H(T)$ [2] применительно к названной проблеме и изложим сущность нового метода — метода эталонов.

1. *Анализ предельных возможностей метода измерения $R_H(T)$.* Обычно концентрация сопутствующей примеси $N_* \ll N_0$, где N_0 — концентрация легирующей примеси (для определенности — акцепторов), но может оказаться того же порядка, что и N_k . При $N_* > N_k$ (этот случай подробно рассматривался в [1, 3, 4]) определение N_k , N_* и энергии ионизации E_* сопутствующей примеси не представляется сложным. Однако в противоположном случае $N_* < N_k$, как будет видно, определение названных параметров возможно лишь при выполнении весьма жестких требований к точности измерений и соответствующих расчетов. Сформулируем эти требования, исходя из анализа температурной зависимости разности N_k и концентрации ионизированной сопутствующей примеси N_*^- :

$$N(T) = N_k - N_* \left[1 + g \exp \frac{E_* - E_F}{kT} \right]^{-1} = N_0^-(T) - p(T). \quad (1)$$

Здесь p — концентрация свободных носителей заряда, T — температура, g — кратность вырождения основного уровня сопутствующей примеси, E_F — энергия Ферми, отсчитанная от потолка валентной зоны, N_0^- — концентрация ионизированной легирующей примеси, выраженная через $p(T)$. Последнее равенство в (1) вытекает из условия нейтральности и именно оно используется для расчета $N(T)$ по измеряемой $p(T)$.

Если сопутствующих примесей нет (или $N_* \ll N_k$), то $N(T) = N_k = \text{const.}$ В противном случае $N(T)$ изменяется с температурой. При низких температурах [$p(T) \ll N_k - N_*$] сопутствующая примесь полностью ионизована и $N(T) = N_k - N_*$. С повышением температуры из-за теплового заброса носителей заряда на сопутствующую примесь она начинает заполняться и $N(T)$ увеличивается. Наконец, при высоких температурах из-за тепловой ионизации сопутствующая примесь опустошается и снова $N(T) \rightarrow N_k - N_*$. Таким образом, при наличии сопутствующей примеси $N(T)$ имеет максимум, что является удобным критерием для выявления этой примеси. И наоборот, сопутствующая примесь может быть выявлена только в том случае, когда погрешность δr измерений зависимости $p(T)$ не слишком велика и допускает корректный расчет $N(T)$, в частности выявление ее максимума. Положение максимума $N(T)$ (обозначим его T_*) однозначно связано с E_* . Дифференцируя (1) по $1/T$, получаем

$$E(T) = E_*, \quad (2)$$

где $E(T) = d(E_F/T)/d(1/T) = d \ln(N_v/p)/d(1/T)$.

Согласно (2), E_* совпадает с энергией активации E_a зависимости p/N_v от T при $T = T_*$. В рассматриваемых полупроводниках имеются три весьма широкие температурные области, в которых E_a практически не изменяется с T : область истощения основной примеси ($p \approx N_0$, $E_a \approx 0$), промежуточная область ($N_0 \gg p \gg N_k$, N_* , $E_a \approx E_0/2$) и область вымораживания примесей ($p \ll N_k$, N_* , $E_a \approx E_0$). В зависимости от E_*/E_0 температура T_* находится в одной из указанных областей.

Превышение максимального значения $N(T_*)$ над предельным значением $N_k - N_*$ вдали от максимума равно [$n_* = (N_v/g) \exp(-E_*/kT)$]

$$N(T_*) - (N_k - N_*) = N_* [1 + (n_*/p)_{T_*}]^{-1}. \quad (3)$$

Максимум $N(T)$ можно обнаружить, если неточность определения правой части (1), связанная с неточностью δr определения концентрации носителей тока $p(T)$ при $T = T_*$, мала по сравнению с (3):

$$\frac{\delta p}{p} \ll \frac{N_*}{p} \left(1 + \frac{n_*}{p}\right)^{-1} \left[1 + \frac{N_0}{n_0} \left(1 + \frac{p}{n_0}\right)^{-2}\right]^{-1}. \quad (4)$$

Здесь

$$n_0 = (N_v/g) \exp(-E_0/kT). \quad (5)$$

В том случае, когда $E_* < E_0/2$, температура T_* близка к области истощения примеси. Согласно (4), для выявления сопутствующей примеси необходимо, чтобы погрешность $\delta p/p$ была во всяком случае малой по сравнению с N_*/N_0 . Если же сопутствующая примесь не столь мелкая ($E_0/2 < E_* < E_0$), то T_* приходится на границу между промежуточной областью и областью вымораживания примеси. В этом случае правая часть (4) достигает сравнительно большой величины N_*/N_k при E_* , приближающейся к E_0 . Это означает, что сам факт наличия сопутствующих примесей [непостоянство $N(T)$] на основе холловских измерений можно установить с приемлемой точностью. Однако раздельное определение N_k и N_* , а также определение E_* требуют гораздо более высокой точности. Действительно, в рассматриваемом случае ($E_0/2 < E < E_0$) максимум функции $N(E)$, получающийся из $N(T)$ с помощью (2), вблизи $E = E_*$ весьма пологий. На примере, приводимом на рис. 1 (кривая 2'), N изменяется всего на $\sim 6\%$ при изменении E в пределах $0.4E_0$, т. е. почти во всем интервале энергий E , соответствующем интервалу изменения температуры, в котором проводятся холловские измерения. Так как этот интервал включает и область высоких температур, при которых $p \sim N_0$, требуемая точность измерений $\sim N_*/N_0$. Иными словами, даже относительно малые погрешности определения $N(T)$ приводят к значительным ошибкам в определении E_* , N_k и N_* .

Помимо случайных погрешностей, влияние которых на точность результатов может быть уменьшено усреднением экспериментальных данных (см. [5]), следует учитывать систематические отличия r' от холловской концентрации $(eR_H)^{-1}$. Их источниками являются несоблюдение требований к геометрии образцов [6], появление множителя K_H при холл-факторе из-за наличия нескольких

сортов дырок [7] и изменение K_H с температурой из-за температурной зависимости эффективных масс дырок для электропроводности и плотности состояний [8, 9], температурная зависимость плотности состояний в дырочной зоне из-за вызванной непараболическостью спектра зависимости эффективных масс дырок от температуры [8].

Таким образом, определение концентраций остаточных (компенсирующих и сопутствующих) примесей в слабо компенсированных полупроводниках из температурных измерений эффекта Холла предъявляет весьма жесткие и не всегда выполнимые требования к точности измерений и их корректной обработке. По существу с погрешностью $\delta p/p$ может быть определена только разность $N_k - N_*$.

2. Измерения в условиях фоновой подсветки. Метод эталонов. Для того чтобы определить N_k и N_* в слабо компенсированном полупроводнике, можно воспользоваться методом эталонов [10]. Наряду с исследуемым образцом в те же условия (температура, магнитное поле, интенсивность фонового излучения) следует поместить образец, легированный той же основной примесью, с из-

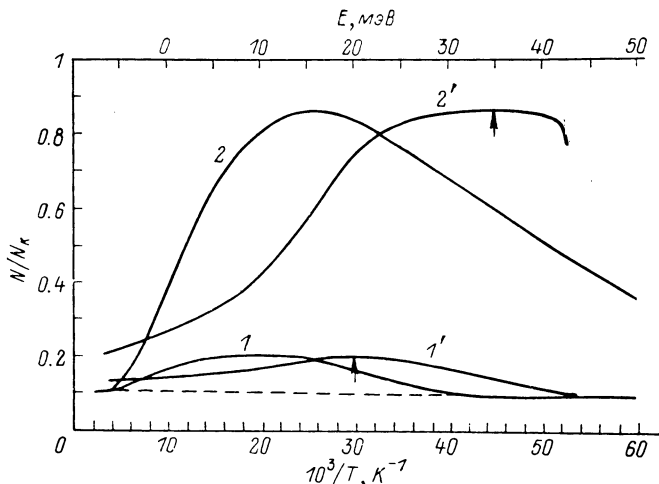


Рис. 1. Зависимости разности концентраций ионизированных атомов компенсирующей и сопутствующей примесей от температуры (1, 2, масштаб снизу) и от $E = d \ln (N_v/p) / d (1/T)$ (1', 2', масштаб сверху).

Условия расчета: $N_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $E_0 = 44.32 \text{ мВ}$, $N_k = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N_* = 9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $E_k = 20 \text{ мВ}$ (1, 1') и $E_k = 35 \text{ мВ}$ (2, 2'). Стрелки указывают положения максимумов зависимостей $N(E)$, штриховой линией отмечен уровень $(N_k - N_*)/N_k$.

вестными концентрациями основной и компенсирующей примесей (будем называть этот образец эталонным и обозначим соответствующие концентрации в нем \tilde{N}_0 и \tilde{N}_k). \tilde{N}_0 и \tilde{N}_k могут быть определены с хорошей точностью стандартным методом, поскольку степень компенсации \tilde{K} в эталонном образце может быть не слишком малой. Кроме того, можно всегда в качестве эталонного выбрать образец, в котором \tilde{N}_* либо измерена с хорошей точностью, либо $\tilde{N}_* \ll \tilde{N}_k$ (отметим, что эталонные образцы с определенной \tilde{N}_k могут быть изготовлены методом радиационного легирования). Особенностью метода является то, что исследуемый и эталонный образцы не должны обязательно быть в равновесном состоянии (как при измерении температурной зависимости эффекта Холла): на них может падать излучение подсветки, в частности фоновое излучение с температурой $T_{ph} \gg T$. Более того, в том случае, когда в исследуемом образце присутствуют сопутствующие примеси, измерение упрощается, если на оба образца (исследуемый и эталонный) падает излучение подсветки одинаковой интенсивности.

Равенство скорости генерации свободных носителей из основной примеси $\beta_0 N_0^-$ и захвата на эту примесь $\alpha_0 p N_0^-$ (α_0 — коэффициент захвата, β_0 — коэффициент генерации) можно записать в виде $p N_0^- = n_0 (N_0 - N_0^-)$, где $n_0 = \beta_0 / \alpha_0$ — характерная концентрация, величина которой в равновесии выписана выше. Если исследуемый и эталонный образцы находятся в одинаковых условиях, то

$n_0 = \bar{n}_0$. При не слишком большой интенсивности фона (p , $N_*^- \ll N_k$) и слабом поглощении ($N_0 S_0 d \ll 1$, $\bar{N}_0 S_0 \bar{d} \ll 1$, S_0 — усредненное по спектру излучения сечение фотоионизации примеси, d и \bar{d} — толщины образца и эталона соответственно) отношение концентраций носителей в образце и эталоне

$$\frac{p}{\bar{p}} = \frac{K^{-1} - 1}{\bar{K}^{-1} - 1}, \quad (6)$$

где $K = N_k' N_0$ — степень компенсации примеси. Измеряя p и \bar{p} при одной температуре в области вымораживания примеси и зная \bar{K} , можно определить K в исследуемом образце. Следует иметь в виду, что коэффициент Холла определяет усредненную по объему кристалла концентрацию носителей заряда [6]. Поэтому формула (6), справедливая при слабом поглощении излучения, должна быть модифицирована в случае $N_0 S_0 d \geq 1$ с учетом неоднородного распределения свободных носителей. В частности, при $N_0 S_0 d \gg 1$ и $\bar{N}_0 S_0 \bar{d} \gg 1$ $p/\bar{p} = N_0^-/\bar{N}_0^-$.

В условиях подсветки коэффициенты генерации с основной и сопутствующей примесей β_0 и β_* определяются их спектрами фотоионизации и поэтому не могут сильно различаться [в отличие от равновесных условий, когда $\beta_0 \propto \exp(-E_0/kT)$ и $\beta_* \propto \exp(-E_*/kT)$ и $\beta_* \gg \beta_0$]. Так как коэффициенты захвата α_0 и α_* тоже не должны сильно различаться, то $n_0 \sim n_*$, и потому степень ионизации сопутствующей примеси тоже же порядка, что и степень ионизации основной примеси, т. е. порядка K . Так как $N \ll N_0$, то в условиях подсветки $N_*^- \ll N_k$ даже при $N_* \sim N_k$.

Зная \bar{N}_k , можно найти N_* путем сравнения холловских концентраций свободных носителей в исследуемом и в эталонном образцах в равновесных условиях (в отсутствие подсветки) и в условиях вымораживания свободных носителей:

$$N_k - N_* = N_k - N_*^- = (\bar{N}_k - \bar{N}_*) \frac{N_0}{N_0} \frac{\bar{p}}{p}. \quad (7)$$

Заметим, что при низких температурах в условиях подсветки концентрация N_0^- может заметно превышать N_k из-за образования H^- -подобных центров [11]. Однако можно выбрать такую температуру в области вымораживания примеси, при которой эти эффекты уже несущественны. Например, в $Si\langle B \rangle$, как показывает оценка, эти эффекты малы уже при $T \geq 15$ К: при $N_0 \approx 5 \cdot 10^{16}$, $N_k \geq 10^{12}$ см⁻³ и фоновой концентрации дырок $p \sim 10^{10}$ см⁻³ N_0^- практически совпадает с N_k . Излагаемые далее эксперименты проводились именно в этой области температур.

3. *Результаты экспериментов.* Для проведения измерений нами использованы образцы кремния, легированного бором с $N_B = 10^{16} \div 10^{17}$ см⁻³. Измерения выполнены на высокочувствительной автоматизированной установке, обеспечивающей прецизионное задание T и измерение p_H в диапазонах $T \sim 6 \div 300$ К и $p_H \sim 10^{18} \div 10^6$ см⁻³ с погрешностями не хуже 0.1 и 1 % соответственно [12]. Образцы имели форму двойного креста. Значения ЭДС Холла, измеренные между различными парами холловских контактов, различались не более чем на 2 % во всей области температур, в которой проводились измерения (20 ÷ 300 К). Это свидетельствует о высокой однородности распределения примесей и об отсутствии перепадов температуры по длине образца. Класс точности термометра 0.1. Источником ИК излучения при измерениях с подсветкой служила внутренняя поверхность корпуса вакуумной камеры криостата, находившаяся при комнатной температуре. На рис. 2 приведены температурные зависимости холловской концентрации дырок в четырех образцах $Si\langle B \rangle$. Графики темновых зависимостей $p_H = f(1/T)$ имеют три отчетливо выраженных участка (а, б, в) с разными наклонами. Определенные в области температур вымораживания примеси (на участке в) значения энергии активации отличаются от известного значения энергии ионизации бора в кремнии $E = 44.32$ мэВ, найденной из оптических измерений и расчетов возбужденных уровней [13], не более чем на 0.2 %. Участок г соответствует измерениям $p_H = f(1/T)$ в условиях подсветки. Видно, что при $T \leq 17$ К ионизация практически целиком фоновая (небольшой наклон

кривых обусловлен температурной зависимостью времени жизни неравновесных носителей заряда). На рис. 3 приведены графики $N(T)$ для образцов 2—4, рассчитанные без учета перечисленных в разделе 1 источников ошибок. Резкие максимумы на кривых в окрестности $T \sim 40$ К, казалось бы, должны указывать на наличие в образцах сопутствующей примеси. В действительности же при корректном расчете величина $N(T)$ в этих образцах постоянна в данном интервале температур (рис. 3), а правильно определенные значения N_k существенно (на порядок величины) меньше, и в области энергий 22—40 мэВ в этих образцах сопутствующих примесей нет либо их концентрация $N_* \ll N_k$. В то же время кривая I на рис. 4 с максимумом при $T=28$ К явно указывает на присутствие

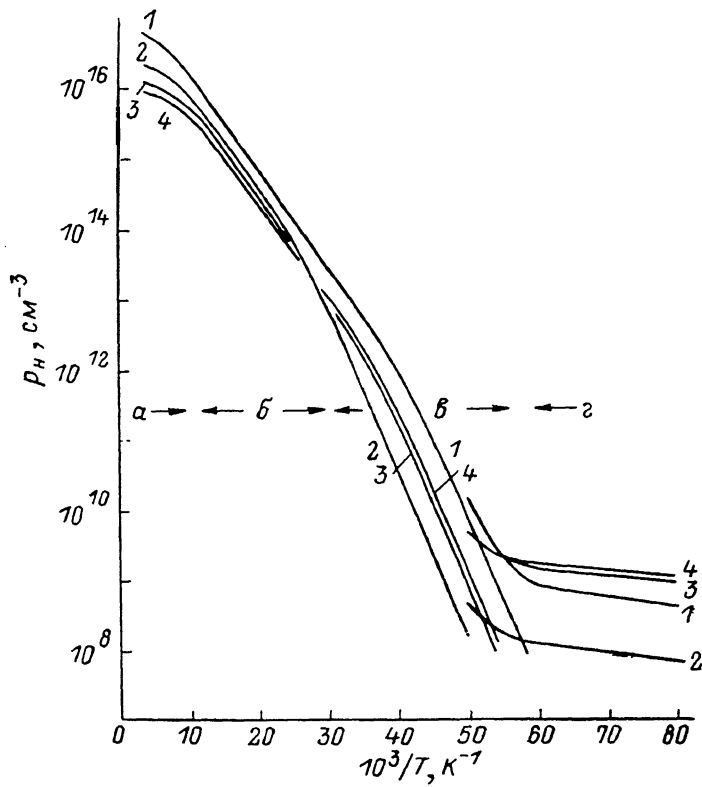


Рис. 2. Температурные зависимости холловской концентрации дырок p_h для серни образцов Si.

Число точек на каждой кривой ≈ 60 ; каждая точка — результат усреднения ≈ 100 измерений p_h . Случайная погрешность измерений $\leq 10^{-3}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

в образце 1 сопутствующей примеси. По зависимости $N(T)$ для этого образца определены $N_k = 5 \cdot 10^{12}$, $N_* = (3 \div 5) \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$, энергия ионизации E_* лежит в области 25—35 мэВ.

Обратимся теперь к измерениям $K = N_k/N_0$ в тех же образцах в условиях фоновой подсветки с температурой фона $T_{ph} = 300$ К. Условия подсветки должны быть такими, чтобы $\bar{p}_{ph} \gg p_{th}$ и $\bar{p}_{ph} \ll N_k$. Для реализации этих условий и проведения измерений методом эталонов в криостат на один держатель помещались два образца таким образом, чтобы для них были обеспечены одинаковые величины магнитного поля, температуры и интенсивности облучения фоном от стенки вакуумной камеры ($T = 300$ К) через окно в радиационном экране криостата. В этих условиях $p_{th} \approx 1 \cdot 10^7$ и $p_{ph} \approx 1 \cdot 10^9$ см $^{-3}$, что заведомо меньше N_k . Отметим еще раз, что такие измерения достаточно проводить при одном значении магнитного поля H и только в одной температурной точке, причем знания величин T и H не требуется, необходимо лишь, чтобы температура соответствовала области вымораживания примеси, а H было таким, при котором хол-

№ образца	Холловские измерения в равновесных условиях					Метод эталонов		
	$N_0 \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$	$N_E \cdot 10^{-13}, \text{см}^{-3}$	$N_* \cdot 10^{-13}, \text{см}^{-3}$	$E_*, \text{мэВ}$	$K \cdot 10^4$	$N_E \cdot 10^{-13}, \text{см}^{-3}$	$N_* \cdot 10^{-13}, \text{см}^{-3}$	$K \cdot 10^4$
1	6.4	0.5	0.3—0.5	25—35	0.78	0.55	0.35	0.86
2	2.11	3.8	—	—	18	Образец принят за эталон		
3	1.26	0.29	—	—	2.3	0.36	—	2.9
4	1.02	0.23	—	—	2.3	0.25	—	2.4

Примечание. Прочерки в графах N_* означают, что в этих образцах сопутствующих примесей не более $0.1 N_E$.

ловский фактор известен (например, достаточно большим, чтобы $r_H=1$). В качестве эталона мы использовали образец 2. Оба образца (исследуемый и эталонный) были включены в измерительную схему последовательно, так что через них протекал один и тот же ток. В этих условиях, как следует из (6),

$$K = \bar{K} (U_H / \bar{U}_H)$$

(U_H и \bar{U}_H — холловские напряжения на измеряемом и эталонном образцах соответственно).

При температуре вымораживания примеси измерялись величины U_H и \bar{U}_H вначале без фоновой подсветки, что позволяло определить p/\bar{p} , а затем

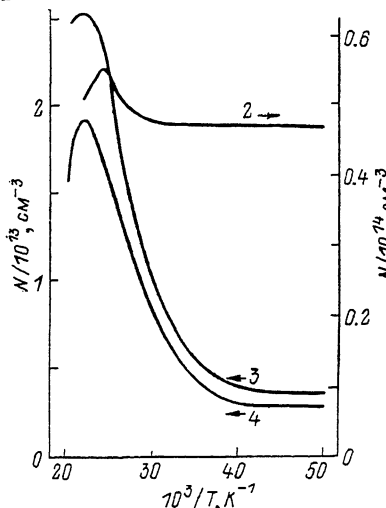


Рис. 3. Температурные зависимости $N(T) = N_E - N_*$ для образцов 2—4, рассчитанные по экспериментальным значениям N_0 и $p(T)$ без учета температурной зависимости холл-фактора.

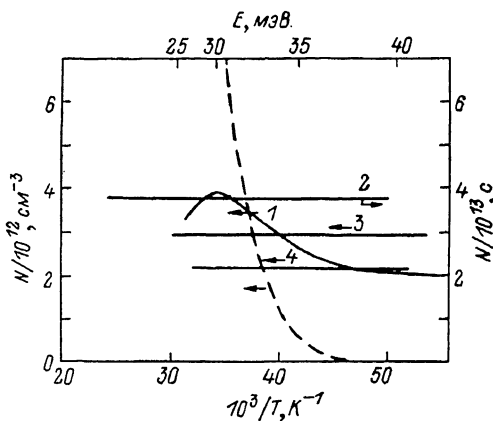


Рис. 4. Температурные зависимости $N(T)$ для образцов 1—4, рассчитанные с учетом температурной зависимости холл-фактора.

Штриховая кривая — участок кривой 1 рис. 2, построенный в линейном масштабе.

включалась подсветка (открыванием окна в радиационном экране криостата) и по (6) (в необходимых случаях с учетом неоднородности поглощения излучения) находилась величина компенсации K . После этого, используя соотношение (7), легко найти и концентрацию сопутствующих примесей. В таблице приведены результаты измерений образцов по общепринятой методике температурных холловских измерений с учетом всех факторов, рассмотренных в разделе 1, и по методу эталонов. Из таблицы видно хорошее соответствие результатов, полученных обоими методами.

Из изложенного видно, что для отдельного определения концентраций основной, компенсирующей и сопутствующей примесей достаточно трех измерений пары холловских напряжений (на исследуемом и эталонном образцах) в двух температурных точках: при температуре истощения примеси для опре-

деления $N_0 - (N_k - N_k^*) \approx N_0$, при температуре, соответствующей области вымораживания примесей в равновесных условиях, для определения $(N_k - N_k^*)$ и при этой же температуре, но с фоновой подсветкой для определения K и, следовательно, N_k . Эти измерения без труда можно проводить экспрессно и они легко поддаются автоматизации. Важно также, что использование метода эталонов дает возможность исключить влияние рассмотренных выше систематических погрешностей и соответственно снизить требования к точности измерений.

В заключение отметим, что приведенные значения N_k в пределах погрешности измерений совпадают с полученными из независимых измерений кинетики спада примесной фотопроводимости.

Л и т е р а т у р а

- [1] Jones C. E., Schaber D., Scott W., Hager R. J. — J. Appl. Phys., 1981, v. 52, N 8, p. 5148—5158.
- [2] Блад П., Ортон Дж. — Зарубеж. радиоэлектрон., 1981, № 1, с. 3—50 (ч. I); № 2, с. 3—49 (ч. II).
- [3] Барисс В. О., Клотыныш Э. Э. Определение параметров локального уровня в полупроводниках. Рига, 1978. 192 с.
- [4] Блэкмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964. 392 с.
- [5] Веденев А. С. — Измерит. техн., 1986, № 11, с. 46—48.
- [6] Кучис Е. В. Методы исследования эффекта Холла. М., 1974. 328 с.
- [7] Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. М.—Л., 1962. 437 с.
- [8] Barber H. D. — Sol. St. Electron., 1967, v. 10, N 11, p. 1039—1051.
- [9] Li S. S. — Sol. St. Electron., 1978, v. 21, N 9, p. 1109—1117.
- [10] Коган Ш. М., Лифшиц Т. М. — А. с., № 707455. Оpubл. в БИ. № 14, 1987.
- [11] Гершензон Е. М., Мельников А. П., Рабинович Р. И., Серебрякова Н. А. — УФН, 1980, т. 132, в. 2, с. 353—378.
- [12] Бугаев В. И., Веденев А. С., Ключкова А. М., Панков В. Г., Панченко Р. В. — Электрон. техн., 1985, сер. 8, в. 3 (114), с. 30—32.
- [13] Kogan Sh. M., Lifshits T. M. — Phys. St. Sol. (a), 1977, v. 39, N 1, p. 11—39.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР
Москва

Получена 10.02.1987
Принята к печати 21.07.1987