

深能级杂质 Zn 对 n 型硅半导体的补偿特性*

蔡志军 巴维真 陈朝阳 崔志明 丛秀云

(中国科学院新疆理化技术研究所, 乌鲁木齐 830011)

摘要: 为得到高 B 值(材料常数)的单晶热敏材料,采用高温气相扩散的方法在 n 型硅中掺杂深能级杂质 Zn,得到高补偿的硅材料,并对该材料特性进行了测试和分析.结果表明:这种补偿硅具有热敏特性,该材料的 B 值为 6300 K 左右,其阻值对温度的依赖关系与杂质的补偿程度有关.

关键词: 深能级杂质; 费米能级; 多数载流子; 补偿度

PACC: 7155; 7320; 7125

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)06-1140-04

1 引言

目前氧化物陶瓷类负温度系数(NTC)热敏材料已得到较为广泛的应用^[1].但近年来,由于在一些电路中对抑制浪涌电流的需要^[2],对具有高 B 值(材料常数)和低阻值的热敏电阻器件提出了非常迫切的需求.氧化物陶瓷热敏材料的特性机理决定了它很难达到高于 4000 K 的 B 值,即实践中难以制备具有这种高 B 值特性的氧化物热敏材料.

掺有深能级杂质的补偿硅半导体,其电阻率对温度具有较强的敏感特性.由于补偿硅材料的 B 值主要由深能级杂质的能级位置决定,而且在相同 B 值条件下这种材料的电阻率要比氧化物材料的电阻率小得多,因此有可能通过选择适当的杂质掺杂,得到具有高 B 值低阻值特性的 NTC 热敏材料和热敏电阻器.

近年来,在单晶硅半导体中掺金杂质制作 NTC 热敏电阻器的研究^[3],以及采用高温气相扩散方法在单晶硅中掺锰杂质制备 NTC 热敏材料的研究^[4~7]都已有报道.本文主要讨论在 n 型硅半导体中掺杂深能级杂质 Zn 所得到的补偿硅半导体材料及其对温度的敏感特性.选择 Zn 作为掺杂杂质,是由于 Zn 在标准大气压下具有相对较低的沸点(907 °C),适合于用高温气相扩散的方法对硅进行掺

杂,而且 Zn 杂质在硅能带隙中的能级位置也很适合于得到高 B 值的 NTC 热敏材料.

2 实验

实验所用原始材料选用电阻率为 $0.26 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型硅片,其中杂质磷的浓度约为 10^{16}cm^{-3} .将其与 10mg 光谱纯锌粉放入石英管中,当石英管中真空度达到 0.013 Pa 以上后将其封闭,放入扩散炉中进行高温加热.选择几种不同的扩散温度,对 3 组样品进行 10h 长时间恒温加热,使 Zn 在硅中均匀扩散,然后将石英管取出急速冷却至室温.通过改变扩散温度,得到具有 3 种不同 Zn 浓度的补偿硅材料.硅片经过机械和化学清洁处理后,用冷热探针法检测了导电类型,用四探针法测量了每片的电阻率.测试表明,所得材料仍为 n 型,而电阻率增大.硅片经镀膜、划片、封装,制成元件样品.在恒温油槽中对样品的温度敏感特性进行测试,得出其特性曲线.

3 结果与讨论

3.1 补偿度的控制

Zn 在标准大气压下的沸点为 907 °C,所以在 1000 °C 以上的闭管中加热,Zn 将汽化,以气态方式

*中国科学院“西部之光”资助项目

蔡志军 男,1979 年出生,硕士研究生,主要从事单晶硅敏感材料及相关器件的研究.

2004-08-13 收到,2004-11-07 定稿

向硅中扩散,达到饱和浓度,选择 1250,1200 和 1100 三种不同的加热温度,得到不同的 Zn 掺杂浓度.由于 Zn 在硅中是受主杂质^[8],因此在 n 型硅中它将与原有的施主杂质磷发生补偿作用.不同的 Zn 掺杂浓度造成的补偿程度不同.本实验的三种样品掺杂后 25 时的电阻率分别为 7670,4920 和 1960 $\cdot\text{cm}$,所得硅材料仍为 n 型,说明 Zn 掺杂浓度均低于原有的磷浓度,均为部分补偿的硅材料.

3.2 材料的电阻-温度特性

选取上述三种不同电阻率的元件(1,2,3号),对其在 20~70 区间的电阻-温度特性进行了测试,实验曲线如图 1 所示.

用常规热敏电阻的经验公式^[9] $R = R_{25} \exp(\frac{B}{T} - \frac{B}{298})$ 对测试曲线进行了拟合.其中, R_{25} 是元件在 25 时的阻值, B 是描述温度灵敏程度的一个参数.由图 1 看到,上边两条曲线(1,2号)服从上述经验公式,而下边补偿度较低的样品(3号)的阻值随温度的变化比较平缓,与经验公式有些偏离.图中曲线 1 表明,补偿硅热敏电阻的阻值随温度升高而下降,是由于随温度的升高,一些被受主 Zn 俘获的电子脱离束缚重新跃迁到导带,使电阻率下降.

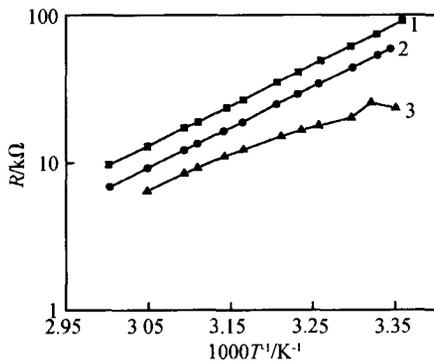


图 1 补偿硅的电阻-温度实验曲线

Fig.1 Experimental resistance-temperature curves for compensated silicon

3.3 多数载流子浓度随温度的变化

下面首先分析补偿硅半导体中多数载流子导带电子的情况. Zn 的两个能级各自独立,无相互作用,在半导体为非简并条件下(杂质浓度远低于 10^{19}cm^{-3}),可列出材料的电中性方程

$$n_0 + p_{A1} + p_{A2} = p_0 + n_D^+ \tag{1}$$

其中 n_0 为导带电子浓度; p_0 为价带空穴浓度; p_{A1} 为 Zn 的 0.57eV 受主能级(取价带顶的能级为 0,以下同)上的电子浓度; p_{A2} 为 Zn 的 0.26eV 受主能级上的电子浓度; n_D^+ 为已电离施主磷的浓度.补偿后材料中的费米能级由于补偿作用相对于原始硅材料中的费米能级向价带方向移动,原因是导带中的电子被杂质能级俘获,如图 2 所示.图中 E_c 为导带能级; E_a 为浅能级杂质能级; E_f 为补偿后硅中的费米能级; E_{A1} 为 Zn 杂质在硅 0.57eV 处能级; E_i 为禁带中线; E_{A2} 为 Zn 杂质在硅 0.26eV 处能级; E_v 为价带能级.由于 Zn 杂质引入的两个杂质能级分别在

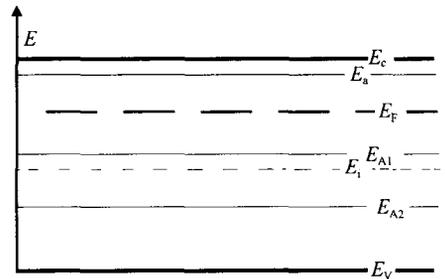


图 2 部分补偿后能带结构

Fig.2 Compensated energy band configuration

价带以上 0.26 和 0.57eV 处,电子会先被低能级俘获然后再填充高能级,即 0.26eV 处的杂质能级先被填满,然后再填充 0.57eV 处的杂质能级.但是由于热激发的存在,各杂质能级不可能完全被电子填满,杂质能级俘获电子的浓度由费米能级的位置决定.杂质能级上的电子浓度由下式给出^[10]

$$p_{A1} = \frac{N_A}{1 + 2\exp(-\frac{E_f - E_{A1}}{kT})} \tag{2}$$

式中 k 为玻耳兹曼常数.由于部分补偿的原因,费米能级远在 0.26eV 以上.假定 Zn 在 0.26eV 的受主能级已被电子填满,因此有 $p_{A2} = N_A$;由于磷为浅能级杂质,可认为在室温 25 时已全部电离,则有 $n_D^+ = N_D, p_0 = 0$;其中 N_A 为 Zn 杂质浓度, N_D 为浅能级杂质浓度.从而得到简化的方程

$$n_0 = N_D - N_A - p_{A1}$$

由(2),(3)式有

$$n_0 = N_D - N_A - \frac{N_A}{1 + 2\exp(-\frac{E_f - E_{A1}}{kT})} \tag{4}$$

即

$$n_0 \left[1 + 2 \exp \left(- \frac{E_F - E_{A1}}{kT} \right) \right] = (N_D - N_A) \left[1 + 2 \exp \left(- \frac{E_F - E_{A1}}{kT} \right) \right] - N_A \quad (5)$$

用 $n_0 = N_c \exp \left(- \frac{E_c - E_F}{kT} \right)$ 乘以(5)式两边可得

$$n_0^2 + \left[2 N_c \exp \left(- \frac{E_c - E_{A1}}{kT} \right) \right] n_0 = (N_D - 2 N_A) n_0 + (N_D - N_A) 2 N_c \exp \left(- \frac{E_c - E_{A1}}{kT} \right) \quad (6)$$

令

$$N_{A1} = 2 N_c \exp \left(- \frac{E_c - E_{A1}}{kT} \right) \quad (7)$$

所以有

$$n_0^2 + (N_{A1} + 2 N_A - N_D) n_0 - N_{A1} (N_D - N_A) = 0 \quad (8)$$

解得

$$n_0 = \frac{N_D - 2 N_A - N_{A1}}{2} \pm \frac{\sqrt{(N_D - 2 N_A - N_{A1})^2 + 4 (N_D - N_A) N_{A1}}}{2} \quad (9)$$

由于是部分补偿,假定 $N_{A1} \ll 2 N_A < N_D$ 泰勒展开后,取前两项可得

$$n_0 = N_D - 2 N_A + \frac{(N_D - N_A) N_c}{N_D - 2 N_A} \quad (10)$$

由(7),(10)式得

$$n_0 = N_D - 2 N_A + \frac{2(N_D - N_A) N_c}{N_D - 2 N_A} \exp \left(- \frac{E_c - E_{A1}}{kT} \right) \quad (11)$$

由此可以看出,补偿半导体的导带电子浓度与杂质的补偿程度有关,并与温度有指数关系,随温度升高而增大.

以下进一步分析两种情况:

(1) 当 $N_D - 2 N_A > 0$ 时,即高度补偿情况.这时导带电子浓度(11)式可简化为

$$n_0 = \frac{2(N_D - N_A) N_c}{N_D - 2 N_A} \exp \left(- \frac{E_c - E_{A1}}{kT} \right)$$

这时导带电子浓度与温度的负倒数成指数关系.对于 n 型半导体材料,其电阻率可表示为 $\rho = (nq\mu_n)^{-1}$,由此可见导带电子浓度和迁移率是决定电阻率的两个重要因素.在热敏电阻的常用温区内,高补偿半导体的电子浓度随温度的变化远大于迁移率随温度的变化,因此可将迁移率 μ_n 近似取为常数,得到与常规热敏电阻器经验公式类似的方程式:

$$\rho = (nq\mu_n)^{-1} \exp[(E_c - E_{A1})/kT]$$

对照经验公式,令 $B = (E_c - E_{A1})/k$,代入各自的数值,得到: $B = 6380$ K.

由图 1 上面两条曲线拟合得到的 B 值分别为 6279 K 和 6266 K,与上述计算值接近.

(2) 当 $2 N_A \ll N_D$,即轻度补偿情况.由于 $N_D - 2 N_A$ 相对于(11)式后边的指数项比较大,使得电子浓度随温度的变化不明显,这时迁移率随温度的变化不能忽略,导致电阻随温度变化较为平缓,如图 1 中曲线 3 所示.

4 结 论

(1) 在 n 型硅中扩散杂质 Zn,可以得到一种杂质补偿的温度敏感单晶硅材料.

(2) 选择杂质扩散的温度,可以控制 Zn 在硅中的掺杂浓度,得到不同补偿度的硅材料.

(3) 补偿度决定材料的电阻-温度变化关系,高度补偿材料的温度-电阻特性符合热敏电阻的经验公式.

(4) 补偿度高的材料,由于其导带电子浓度相对少,其电阻率相应高一些.

参 考 文 献

- [1] Zhai Jiwei, Yang Wen, Shen Bo, et al. The effect of phase grain potential barrier on electrical characteristics in NTC thermal materials with high B-constant and conductivity. *Journal of Functional Materials*, 1997, 28(2): 174 (in Chinese) [翟继卫, 杨文, 沈波, 等. 相界势垒对高 B 值高电导率 NTC 热敏材料电特性的影响. *功能材料* 1997, 28(2): 174]
- [2] Zhai Jiwei, Yang Wen, Shen Bo, et al. NTC thermistor used for suppressing inrush current. *Electronic Components & Materials*, 1996, 15(4): 33 (in Chinese) [翟继卫, 杨文, 沈波, 等. 抑制浪涌电流用 NTC 热敏电阻器. *电子元件与材料*, 1996, 15(4): 33]
- [3] Liu Huichong, Tao Mingde, Feng Zhonghua, et al. Silicon single crystal thermistors for suppressing inrush current. *Electronic Components & Materials*, 2004, 23(2): 18 (in Chinese) [刘会冲, 陶明德, 冯中华, 等. 抑制浪涌电流用硅单晶热敏电阻器. *电子元件与材料*, 2004, 23(2): 18]
- [4] Zhang Jian, Ba Weizhen, Chen Zhaoyang, et al. Highly compensated Si: light-sensitive characteristic. *Electronic Components & Materials*, 2004, 23(3): 20 (in Chinese) [张建, 巴维真, 陈朝阳, 等. 高补偿硅的光敏感特性. *电子元件与材料*, 2004, 23(3): 20]

- [5] Zhang Jian ,Ba Weizhen ,Chen Zhaoyang ,et al. Highly compensated Si : resistivity-temperature characteristic. *Electronic Components & Materials* ,2004 ,23 (4) :19 (in Chinese) [张建 ,巴维真 ,陈朝阳 ,等. 高补偿硅的阻-温特性. *电子元件与材料* ,2004 ,23 (4) :19]
- [6] Zhang Jian ,Ba Weizhen ,Chen Zhaoyang ,et al. Compensated silicon : thermal-sensitive characteristic. *Electronic Components & Materials* ,2004 ,23 (5) :24 (in Chinese) [张建 ,巴维真 ,陈朝阳 ,等. 补偿硅的温度敏感特性. *电子元件与材料* ,2004 ,23 (5) :24]
- [7] Zhang Jian ,Ba Weizhen ,Chen Zhaoyang ,et al. The effect of Mn-doping on the thermo-sensitive characteristics of different Si materials. *Electronic Components & Materials* ,2004 ,23 (6) :23 (in Chinese) [张建 ,巴维真 ,陈朝阳 ,等. 掺锰对不同导电类型硅材料热敏特性的影响. *电子元件与材料* ,2004 ,23 (6) :23]
- [8] Sze S M. *Physics of semiconductor devices*. 2nd Edition. New York :Wiley ,1981
- [9] Xu Kaixian ,Ye Jimin ,et al. *Thermistors*. Beijing :Mechanical Engineering Publishing House ,1983 :15 (in Chinese) [徐开先 ,叶济民 ,等. *热敏电阻器*. 北京 :机械工业出版社 ,1983 :15]
- [10] Wang S. *Solid state electronics*. New York : Mc Grew-Hill ,1966 :140

Compensation Characteristics of Deep Energy Level Impurity Zn to n-Type Silicon *

Cai Zhijun , Ba Weizhen , Chen Zhaoyang , Cui Zhiming , and Cong Xiuyun

(Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry , Chinese Academy of Science , Urumqi 830011 , China)

Abstract : In order to obtain mono-crystal silicon thermistor material having high B -value ,deep energy level impurity Zn is doped into n-type silicon using a high temperature gas phase diffusion method. Highly compensated silicon material is obtained. The characteristics of the material are measured and analyzed. It is shown that the compensated silicon material has thermally sensitive characteristics. The B -constant of the material is about 6300 K and the resistance-temperature relationship of the material depends on the compensation degree of impurities.

Key words : deep energy level impurity ; Fermi level ; majority carrier ; degree of compensation

PACC : 7155 ; 7320 ; 7125

Article ID : 0253-4177(2005)06-1140-04

* Project supported by the " West-Shine " Program of Chinese Academy of Sciences

Cai Zhijun male ,was born in 1979 ,graduate student . His research interests focus on silicon mono-crystal sensitive materials and related devices .

Received 13 August 2004 ,revised manuscript received 7 November 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics