

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 400**

51 Int. Cl.:

G01N 27/04 (2006.01)

G01N 27/72 (2006.01)

H01L 21/66 (2006.01)

G01R 31/26 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2014 E 14354008 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2803985**

54 Título: **Determinación de las concentraciones de dopantes aceptadores y donadores**

30 Prioridad:

14.05.2013 FR 1301104

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.05.2018

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D", 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**MARTEL, BENOÎT y
VEIRMAN, JORDI**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 667 400 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Determinación de las concentraciones de dopantes aceptadores y donadores

5 Dominio técnico de la invención

La presente invención se refiere a la determinación de los contenidos en dopantes en un material semiconductor y, más particularmente, en una muestra de silicio metalúrgico destinado a la industria fotovoltaica.

10 Estado de la técnica

El silicio metalúrgico purificado («Upgraded Metallurgical Grade Silicon» en inglés, UMG-Si) se utiliza habitualmente en la industria fotovoltaica. Se prefiere al silicio de calidad electrónica («Electronic Grade Silicon», EG-Si) ya que los procedimientos para su elaboración son menos costosos y requieren menos energía. Esto permite reducir el coste de fabricación de las células fotovoltaicas.

El silicio metalúrgico contiene por el contrario más impurezas que el silicio de calidad electrónica. Las concentraciones de dopantes, de boro y de fósforo especialmente, son particularmente elevadas (varios ppm).

Los átomos de boro constituyen unas impurezas dopantes de tipo aceptador mientras que los átomos de fósforo constituyen unas impurezas dopantes de tipo donador. Puesto que el silicio metalúrgico contiene los dos tipos de impurezas dopantes, se considera como compensado en impurezas dopantes.

La fabricación de células fotovoltaicas a partir de placas en UMG-Si necesita un control riguroso unos contenidos en dopantes. En efecto, las concentraciones en dopantes aceptadores y donadores influyen sobre las propiedades eléctricas de las células, como el rendimiento de conversión.

Parece por tanto importante conocer las concentraciones en dopantes en el seno del silicio, especialmente para determinar si unas etapas adicionales de purificación son necesarias. Es igualmente útil conocer las concentraciones en dopantes en el seno de la carga de silicio utilizado para fabricar un lingote de silicio. Estas informaciones permiten a continuación optimizar los procedimientos de fabricación de las células fotovoltaicas.

Las concentraciones en dopantes de una muestra de silicio están determinadas clásicamente por espectroscopia másica de descarga luminiscente («Glow Discharge Mass Spectroscopy», GDMS) o por espectroscopia másica por plasma con acoplamiento inductivo («Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry», ICPMS). No obstante, estas técnicas de análisis químicos son lentas y carecen de precisión para las muestras cuyos contenidos en dopantes son reducidos.

La determinación de las concentraciones en dopantes puede ser realizada por el suministrador del lingote de silicio, como resultado de su cristalización. Se pueden emplear diversas técnicas.

El documento ["Ségrégation and crystallization of purified metallurgical grade silicon: Influence of process parameters on yield and solar cell efficiency", B. Drevet *et al.*, 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, 2010] describe un método para determinar las concentraciones en dopantes en un lingote de silicio metalúrgico. Una etapa consiste en detectar la transición entre una conductividad de tipo p y una conductividad de tipo n, que aparece a una cierta altura h_{eq} en el lingote. Después, la resistividad eléctrica ρ se mide en el extremo inferior del lingote, es decir, en la zona que corresponde al principio de la solidificación. Los parámetros h_{eq} y ρ se inyectan a continuación en una ecuación tomada de la ley de Scheil para determinar los perfiles de concentración en el lingote.

En la solicitud de patente FR2978548, se mide la altura h_{eq} del cambio de tipo de conductividad (transición p-n) en un lingote de silicio metalúrgico y la concentración en portadores de carga libres en el extremo inferior del lingote. Unas relaciones derivadas de la ley de Scheil permiten determinar a continuación las concentraciones en dopantes en todo el lingote, conocen los coeficientes de segregación de los dopantes en el silicio metalúrgico. La solicitud de patente FR2978549 describe un método similar. Estas técnicas requieren la solidificación de un lingote por cristalización direccional. Por tanto, no son aplicables a unas plaquetas de silicio. Además, necesitan detectar precisamente la transición entre el tipo p y el tipo n. Ahora bien, esta etapa es difícilmente reproducible a gran escala, ya que la posición de esta transición varía en gran medida de un lingote a otro. Esta altura de transición puede variar igualmente en un mismo lingote, volviendo más imprecisa la extracción de los contenidos en dopantes.

Por otro lado, el artículo ["Electrical characterization of epitaxial layers", G. E. Stillman *et al.*, Thin Solid Films, 31, 69-

88, 1976] divulga una técnica para determinar las concentraciones en átomos donadores N_D y átomos aceptadores N_A en una muestra de GaAs de tipo n. Para determinar las concentraciones N_D y N_A , una expresión teórica de la concentración en portadores de carga en función de la temperatura se ajusta a unos valores experimentales medidos por efecto Hall. Esta expresión teórica hace intervenir la energía de activación E_D de los donadores, que son
5 mayoritarios en una muestra de tipo n.

En algunos casos, varias especies químicas son responsables de un mismo tipo de dopaje. Por ejemplo, una muestra de silicio compensado puede contener dos tipos de dopantes aceptadores (dopaje de tipo p), el boro y el aluminio y un dopante donador, el fósforo (dopaje de tipo n).
10

En este caso, la técnica del artículo anteriormente mencionado y la de la solicitud FR2978548 no permiten determinar las concentraciones de aluminio y de boro independientemente, solamente la concentración total en impurezas de tipo aceptador. Dicho de otro modo, no se puede distinguir el boro del aluminio. En particular, como el aluminio es una impureza a la vez dopante y metálica, presenta un carácter recombinante y es útil conocer su concentración
15 apropiada, en vista de su eliminación durante la purificación.

Del mismo modo, cuando la muestra comprende varios tipos de dopantes donadores, por ejemplo, el fósforo y el arsénico, no es posible aislar la concentración de fósforo y la concentración de arsénico.

20 Resumen de la invención

Existe así una necesidad de prever un procedimiento rápido y preciso para determinar cada una de las concentraciones en dopantes de tipo aceptador y donador en una muestra de material semiconductor, cuando este comprende varios dopantes de un mismo tipo.
25

Más particularmente, se desea conocer los contenidos en dopantes en una muestra provista de tres dopantes, de los que uno de tipo mayoritario y uno de tipo minoritario, teniendo dos dopantes de un mismo tipo unas energías de activación diferentes.

30 Se tiende a satisfacer esta necesidad con la ayuda de las etapas siguientes:

- medir la concentración en portadores de carga libres en la muestra a una primera y segunda temperaturas para las que el dopante del tipo mayoritario que tiene la energía más débil de activación está en un régimen de ionización;
- confrontar las medidas de la concentración en portadores de carga libres con un modelo matemático de la
35 concentración en portadores de carga libres en función de la temperatura en el régimen de ionización;
- determinar el valor de energía de activación del dopante de tipo mayoritario que tiene la energía más reducida de activación y establecer una primera ecuación entre las concentraciones en dopantes, a partir de los parámetros del modelo matemático;
- determinar un valor experimental de la movilidad de los portadores de cargas mayoritarias en la muestra,
40 preferentemente a temperatura ambiente;
- comparar el valor experimental de movilidad de los portadores de cargas mayoritarias con una expresión teórica de la movilidad, de modo que se establezca una segunda ecuación entre las concentraciones en dopantes; y
- comparar el valor de energía de activación del dopante de tipo mayoritario que tiene la energía de activación más reducida con un valor umbral de la energía de activación para dicho dopante.
45

Cuando dicho valor de energía de activación es inferior al valor umbral, las tres concentraciones en dopantes se determinan a partir de la energía de activación más reducida y una primera y segunda ecuación.

50 Cuando dicho valor de energía de activación es igual al valor umbral, las tres concentraciones en dopantes se determinan a partir de la primera y segunda ecuación, de una tercera ecuación derivada de la electroneutralidad en el material semiconductor a temperatura ambiente y de la concentración en portadores de cargas libres medida a temperatura ambiente.

Se llama «dopante» a una especie química insertada en el material semiconductor con el fin de modificar sus
55 propiedades de conducción eléctrica. Las impurezas dopantes designan los átomos del elemento dopante.

El dopaje genera, en el material semiconductor unos portadores de carga: unos orificios en el caso de un dopante de tipo aceptador y unos electrones en el caso de un dopante de tipo donador. Cuando el número de agujeros generados es superior al número de electrones, los agujeros se denominan «mayoritarios» y los electrones «minoritarios». Por
60 extensión, los dopantes aceptadores son calificados de tipo mayoritario y los dopantes donadores son calificados de

tipo minoritario.

De forma inversa, cuando el número de agujeros generados es inferior al número de electrones, los agujeros (dopantes aceptadores) se denominan «minoritarios» y los electrones (dopantes donadores) «minoritarios».

5

Por último, la expresión «portadores de carga libres» engloba a la vez los portadores de carga mayoritarios y los portadores de carga minoritarios. La concentración en portadores de carga libres corresponde al dopaje neto: la diferencia entre la concentración en portadores de carga mayoritarios y la concentración en portadores de carga minoritarios.

10

El modelo matemático de la concentración en portadores de carga libres en función de la temperatura en el régimen de ionización es, de preferencia, una ley de Arrhenius.

Si la muestra de material semiconductor consta de dos dopantes mayoritarios y un dopante minoritario, el modelo puede escribirse:

15

$$p_0(T) = C \cdot \left[\frac{N_{MF} - N_m}{N_m} \right] \cdot e^{-\frac{E_{MF}}{kT}}$$

con C un coeficiente representativo de un tipo de conductividad de los dopantes mayoritarios, N_{MF} la concentración del dopante mayoritario cuya energía de activación, E_{MF} , es la más reducida, N_m la concentración del dopante minoritario en la muestra, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

20

Si la muestra de material semiconductor consta de dos dopantes minoritarios y un dopante mayoritario, el modelo puede escribirse:

25

$$p_0(T) = C \cdot \left[\frac{N_M - (N_{m1} + N_{m2})}{(N_{m1} + N_{m2})} \right] \cdot e^{-\frac{E_M}{kT}}$$

con C un coeficiente representativo de un tipo de conductividad del dopante mayoritario, N_M la concentración del dopante mayoritario en la muestra, E_M la energía de activación del dopante mayoritario, N_{m1} , N_{m2} las concentraciones de los dos dopantes minoritarios en la muestra, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

30

De preferencia, el valor experimental de la movilidad se determina a partir de la resistividad de la muestra medida a una tercera temperatura y de la concentración en portadores de carga libres medida a la tercera temperatura.

Ventajosamente, la concentración de portadores de carga libres y la resistividad se miden respectivamente por efecto Hall y por el método de Van der Pauw.

35

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características se desprenderán más claramente de la descripción que aparece a continuación de modos particulares de realización dados a título de ejemplos no limitativos e ilustrados con la ayuda de los dibujos anexos, en los que:

40

- la figura 1 representa esquemáticamente los niveles de energía introducidos por dos dopantes donadores y dos dopantes aceptadores en la banda prohibida del silicio;

45

- la figura 2 representa unas etapas de un procedimiento de determinación de los contenidos en dopantes según la invención, aplicado a una muestra que contiene dos dopantes aceptadores mayoritarios y un dopante donador minoritario;

- la figura 3 representa un modo de aplicación preferencial de la etapa F2 de la figura 2;

50

- la figura 4 representa la energía de activación de un dopante mayoritario en función de la concentración de este dopante mayoritario, para unas muestras de silicio de tipo n y de tipo p;

- la figura 5 representa unas etapas de un procedimiento de determinación de los contenidos en dopantes según la invención, aplicado a una muestra que contiene un dopante aceptador mayoritario y dos dopantes donadores minoritarios; y

55

- las figuras 6 a 8 son unos ejemplos de curvas que representan el logaritmo de la concentración de portadores de

carga libres, en función de la inversa de la temperatura.

Descripción de un modo de realización preferido de la invención

5 En la descripción que aparece a continuación, se considera una muestra de material semiconductor, por ejemplo, de silicio metalúrgico, que comprende tres especies de impurezas dopantes. Esta muestra está compensada en impurezas dopantes. Dicho de otro modo, al menos un dopante es de tipo aceptador de electrones y al menos un dopante es de tipo donador de electrones.

10 En estas condiciones, dos configuraciones son posibles: la muestra consta de dos dopantes aceptadores (el boro y el aluminio, por ejemplo) y un dopante de tipo donador (por ejemplo, el fósforo o el arsénico) o consta de dos dopantes donadores y un dopante aceptador.

Los dos dopantes de un mismo tipo, aceptador o donador según el caso, son unas especies químicas distintas.

15 Introducen en la banda prohibida del silicio unos niveles de energía más o menos profundos, definidos por su energía de activación eléctrica. Esta energía de activación permitirá posteriormente diferenciarlos.

Por otro lado, cuando la concentración en átomos aceptadores es superior a la concentración en átomos donadores, todas las especies combinadas, los aceptadores se denominan «mayoritarios» y los donadores se denominan

20 «minoritarios». La conductividad de la muestra es entonces de tipo p. A la inversa, cuando la concentración en átomos donadores es superior a la concentración en átomos aceptadores, los dopantes donadores son mayoritarios ante los dopantes aceptadores y la muestra es de tipo n.

Por supuesto, en presencia de un solo dopante aceptador (respectivamente donador), este puede sin embargo ser mayoritario si la concentración de este dopante es superior a la suma de las dos concentraciones en dopantes donadores (respectivamente aceptadores).

25

Así se diseñan otros dos casos, para cada distribución de los dopantes donadores y aceptadores, en función del tipo de conductividad de la muestra que resulta del dopaje.

30

Independientemente de la naturaleza de los dopantes y el tipo de conductividad, las tres concentraciones en dopantes de la muestra se pueden determinar resolviendo un sistema de tres ecuaciones que hacen intervenir sus concentraciones respectivas.

35 Una primera ecuación se obtiene midiendo la concentración de portadores de carga libres de la muestra (los agujeros en el tipo p, los electrones en el tipo n) a baja temperatura, confrontando después estas medidas con un modelo matemático adaptado a estas temperaturas.

De forma similar, una segunda ecuación se obtiene midiendo la movilidad de los portadores de carga mayoritarios y comparándola con su expresión teórica.

40

Por último, una tercera condición sobre las concentraciones en dopantes se puede establecer conociendo la energía de activación del dopante mayoritario menos profundo en la banda prohibida del material semiconductor. Cuando la energía de activación es este dopante mayoritario es igual a su valor máximo, esta tercera condición se basa en la electroneutralidad del silicio a temperatura ambiente. Por el contrario, cuando la energía de activación difiere de su valor máximo, la concentración de este dopante mayoritario puede deducirse directamente de su energía de activación.

45

Este procedimiento de determinación de los contenidos en dopantes se describe en detalle a continuación, en los diferentes casos explicados más arriba.

50

Para comenzar, la figura 1 ilustra la noción de dopante más o menos profunda por un diagrama de banda.

El caso de un silicio que comprende dos dopantes donadores se representa en la parte superior del diagrama, cerca de la banda de conducción BC. El dopante donador menos profundo, señalado como «DF», es aquel en el que el nivel de energía (representado en líneas de puntos) introducido en la banda prohibida BI es el más próximo de la banda de conducción. El dopante «DP» es un dopante donador más profundo, ya que su nivel de energía (representado en líneas mixtas) es alejado primero de la banda de conducción BC.

55

60 De forma similar, por dos dopantes aceptadores «AF» y «AP», el dopante aceptador menos profundo «AF» es aquel

en el que el nivel de energía es el más próximo de la banda de valencia. Este nivel de energía se representa en líneas de puntos, debajo del diagrama de banda de la figura 1. «AP» designa el dopante cuyo nivel de energía es introducido profundamente en el hueco del silicio (en trazo mixto).

5 La energía de activación de un dopante donador (respectivamente aceptador) corresponde a la diferencia de energías (en eV) entre la banda de conducción (respectivamente la banda de valencia) y el nivel de energía del dopante. Las energías de activación de los dopantes aceptadores y donadores tienen a continuación unos valores positivos (la banda de valencia define el origen del eje de las energías en la figura 1).

10 La figura 2 representa un modo de aplicación del procedimiento de determinación de los contenidos en dopantes, en el caso de un silicio de tipo p que contiene un dopante donador, por ejemplo, el fósforo y dos dopantes aceptadores, por ejemplo, el boro y el aluminio.

N_{AF} y E_{AF} designan respectivamente la concentración y la energía de activación del dopante aceptador que tiene el nivel menos profundo, es decir, la energía de activación que tiene el valor más reducido (el boro en el ejemplo anterior). N_{AP} es la concentración del dopante aceptador que tiene el valor de energía de activación, E_{AP} , más elevado (por ejemplo, el aluminio). Por último, la concentración en átomos donadores (por ejemplo, el fósforo) en la muestra de silicio se señala como N_D .

20 En una primera etapa F1 del procedimiento de determinación, se mide a baja temperatura la concentración p_0 en portadores de cargas libres (dopaje neto).

En un silicio de tipo p, los portadores de cargas libres son unos agujeros. Su número es dado por la relación:

25
$$p_0 = \sum N_A^- - N_D^+ \quad (1)$$

en la que N_A^- es la concentración en átomos ionizados de cada dopante aceptador (boro y aluminio) y N_D^+ es la concentración en átomos donadores ionizados (fósforo).

30 Cuando la temperatura de la muestra en silicio disminuye, los dopantes mayoritarios, aquí los aceptadores, son progresivamente «congelados». Los átomos aceptadores se vuelven eléctricamente inactivos, ya que la energía térmica no es suficiente para ionizar estas impurezas. Se considera por el contrario que los dopantes minoritarios, aquí los donadores, son todos activos, independientemente de la temperatura de la muestra ($N_{D^+} = N_D$).

35 La congelación de los dopantes mayoritarios se efectúa por niveles de temperaturas, en función de los niveles de energía introducidos por las impurezas en la banda prohibida del silicio. A baja temperatura, las impurezas de tipo aceptador cuyo nivel de energía es profundo se neutralizan, ya que la energía térmica necesaria en su ionización es importante. Después, a muy baja temperatura, los átomos aceptadores cuyo nivel de energía es menos profundo son a su vez neutralizados.

40

La etapa de medida F1 de la figura 2 se realiza a baja temperatura para separar temporalmente el dopante aceptador de energía más fuerte E_{AP} del cálculo de la concentración en agujeros p_0 (relación 1). Esto permite establecer una relación que conecta únicamente la concentración N_{AF} y la concentración N_D con la concentración en agujeros p_0 . En efecto, en esta gama de temperaturas, la concentración de los átomos aceptadores ionizados y profundos es nula. La

45

concentración en agujeros p_0 de la relación (1) se vuelve igual a la diferencia de la concentración de los átomos aceptadores poco profundos ionizados, que se señalará como N_{AF^-} y de la concentración en átomos donadores N_D :

$$p_0 = N_{AF^-} - N_D \quad (1')$$

50 En la etapa F1, la concentración en agujeros p_0 se mide al menos a dos temperaturas para las que el dopante aceptador poco profundo, en este caso el boro, está en un régimen de ionización. Este régimen se caracteriza por una ionización parcial, y no total, de los átomos de boro N_{AF} y varía en función de la temperatura T.

El efecto Hall se utiliza, de preferencia, para la medida de la concentración en portadores de carga libres. La medida por efecto Hall permite primero determinar la concentración en portadores de Hall p_H a partir de una medida de tensión. Después, la concentración p_0 se calcula a partir de la concentración p_H aplicando un coeficiente corrector η_H llamado factor de hall.

55

En la etapa F2, las medidas de la concentración p_0 se confrontan con un modelo matemático $p_0(T)$ específico para

este régimen de ionización.

El modelo $p_0(T)$ utilizado es, de preferencia, una ley de Arrhenius derivada de la relación (1') y de la estática de Fermi-

Dirac. Se escribe en la forma $A \cdot e^{\frac{-B}{kT}}$:

5

$$p_0(T) = \frac{1}{4} \cdot N_V \cdot \left[\frac{N_{AF} - N_D}{N_D} \right] \cdot e^{\frac{-E_{AF}}{kT}}$$

El factor pre-exponencial $A = \frac{1}{4} \cdot N_V \cdot \left[\frac{N_{AF} - N_D}{N_D} \right]$ tiene en cuenta la concentración N_{AF} en átomos aceptadores poco profundos, la concentración N_D en átomos donadores (todos ionizados) y la densidad de estado N_V en la banda de valencia. El parámetro B que figura en la exponencial equivale a la energía de activación E_{AF} del dopante aceptador poco profundo.

La validación de los valores experimentales de la concentración p_0 con la expresión teórica anterior (etapa F2) fija un valor a cada uno de los parámetros A y B del modelo. Se deduce de ello, por una parte, una primera ecuación R1 que conecta unos contenidos en dopantes N_{AF} y N_D (la expresión del factor A) y, por otra parte, la energía de activación E_{AF} (factor B).

Teniendo en cuenta que el modelo $p_0(T)$ es una ley de Arrhenius, una forma simple y rápida de aplicar la etapa F2 puede consistir en estudiar la relación lineal entre el logaritmo de la concentración de portadores de carga libres p_0 y la inversa de la temperatura T.

La figura 3 representa, a través de las etapas F21 a F24, este modo de aplicación ventajoso de la etapa F2.

En F21, el logaritmo de la concentración p_0 en función de la inversa de la temperatura T se calcula para los diferentes valores de p_0 medidos en la etapa F1.

En la etapa F22, se calcula la ecuación $y=f(x)$ de una recta que representa el logaritmo de la concentración p_0 en el régimen de ionización del dopante aceptador poco profundo. Se dispone entonces de dos informaciones: la ordenada en el origen $f(0)$, que contiene las concentraciones N_{AF} y N_D y la pendiente de esta recta que es proporcional a la energía de activación E_{AF} .

La ecuación R1 puede ser deducida directamente de la ordenada en el origen $f(0)$ (etapa F23):

$$(R1) \quad f(0) = \frac{1}{4} \cdot N_V \cdot \left[\frac{N_{AF} - N_D}{N_D} \right]$$

35

En F24, la energía de activación E_{AF} se calcula dividiendo la pendiente de la recta por la constante de Boltzmann k.

Aunque dos medidas de temperatura en el régimen de ionización son suficientes en el establecimiento de la ecuación R1, puede ser preferible efectuar una multitud de medidas en un intervalo mayor de temperaturas, especialmente una medida a la temperatura ambiente.

El procedimiento de determinación de la figura 2 comprende igualmente una etapa F3 de determinación de la movilidad μ_{exp} de los portadores de carga mayoritarios en la muestra (Fig. 1). Para establecer la segunda ecuación entre los contenidos en dopantes N_{AF} , N_{AP} y N_D , el valor medido de la movilidad se compara, durante una etapa F4, con una expresión matemática μ_{th} de la movilidad que hace intervenir las concentraciones N_{AF} , N_{AP} y N_D .

La expresión matemática de la movilidad μ_{th} puede determinarse basándose en un modelo teórico procedente de una teoría científica. En este caso, se puede hablar de expresión teórica. Por otro lado, esta expresión matemática puede determinarse a partir de valores basados en unos trabajos experimentales. Dicho de otro modo, la expresión matemática de la movilidad se puede obtener igualmente de manera empírica o semiempírica.

La movilidad depende de la concentración en portadores de carga libres p_0 y de la resistividad ρ de la muestra de la forma siguiente:

$$\mu(T) = \frac{1}{p_0(T) \cdot q \cdot \rho(T)}$$

siendo q la carga eléctrica elemental ($q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C)

5

Así, en un modo de aplicación preferencial de la etapa F3, el valor μ_{exp} de la movilidad se calcula a partir de la resistividad p de la muestra y de la concentración p_0 medidas a una misma temperatura.

Si se desea reutilizar una de las medidas anteriores de la concentración p_0 (las de la etapa F1), la resistividad p se mide a una de las temperaturas correspondiente al régimen de ionización. Esto necesitará por el contrario una nueva puesta en frío de la muestra, a menos que la resistividad p no haya sido medida al mismo tiempo que la concentración p_0 durante la etapa F1, lo que es generalmente el caso.

10

Puede ser por tanto más cómodo realizar la medida de resistividad a otra temperatura, a la temperatura ambiente especialmente. Así, en una variante de aplicación, la resistividad p y la concentración en agujeros p_0 de la muestra se miden ambas a la temperatura ambiente.

15

De preferencia, la técnica utilizada para medir la resistividad p es la técnica de Van der Pauw. No obstante, otras técnicas de medida de la resistividad podrían ser consideradas: por corriente de Foucault o por el método de las «cuatro puntas».

20

Las variaciones de la movilidad de los portadores mayoritarios en función de los contenidos en dopantes en el silicio compensado han sido objeto de numerosos estudios y varios modelos de movilidad se han propuesto. Por ejemplo, los autores del artículo ["Modeling majority carrier mobility in compensated crystalline silicon for solar cells", F. Schindler *et al.*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 106, pp.31-36, 2012] han desarrollado el modelo siguiente:

25

$$\mu_{th} = \mu_{min} + \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref}}\right)^\alpha + \left(\frac{C_l - 1}{C_{l,ref}}\right)^\beta}$$

con μ_{min} , μ_{max} , N_{ref} , α , β , $C_{l,ref}$ de las constantes del modelo. N es la suma de las concentraciones en dopantes ($N = N_{AF} + N_{AP} + N_D$). C_l es el grado de compensación tal como se define por la relación:

30

$$C_l = \frac{N}{N_{AF} + N_{AP} - N_D}$$

Este modelo, desarrollado en el marco de un silicio de tipo p compensado, puede estar adaptado fácilmente al caso del silicio tipo n. Alternativamente, otros modelos de la literatura se podrían utilizar en el procedimiento de determinación (a condición de que hagan intervenir los tres contenidos en dopantes).

35

En la etapa F4 de la figura 2, el valor experimental μ_{exp} de la movilidad se pone en ecuación con su expresión matemática μ_{th} . Se obtiene entonces una segunda ecuación R2 que conecta las concentraciones en dopantes N_{AF} , N_{AP} y N_D (a través de la concentración total en dopantes N y del grado de compensación C_l):

40

$$(R2) \quad \mu_{exp} = \mu_{min} + \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref}}\right)^\alpha + \left(\frac{C_l - 1}{C_{l,ref}}\right)^\beta}$$

La tercera condición que permite determinar las concentraciones N_{AF} , N_{AP} y N_D depende del valor de la energía de activación E_{AF} calculado en la etapa F2. En efecto, se ha demostrado en el documento ["A simulation model for the density of states and for incomplete ionization in crystalline silicon - Part II", P.P. Altermatt *et al.*, J. Appl. Phys. 100, 113715, 2006] que la energía de activación de las impurezas mayoritarias varía en función de la concentración N_A de estas impurezas mayoritarias.

45

La figura 4 representa esta variación de la energía de activación en el caso de un silicio dopado mayoritariamente al boro (tipo p), es decir la energía de los dopantes aceptadores E_A en función de la concentración en aceptadores N_A y en el caso de un silicio dopado mayoritariamente al fósforo (tipo n), o la función $E_D(N_D)$.

5 Se observa en la figura 4 que la energía de activación E_A del dopante aceptador alcanza un valor máximo E_{Amax} cuando la concentración en dopante N_A es reducida. Por el contrario, más allá de un cierto umbral de concentración N_A , de aproximadamente 10^{17} átomos/cm³ de boro, disminuye. Esto es debido al hecho de que el nivel de energía introducido por las impurezas mayoritarias pasa de un estado discreto a un estado de banda, cuando la concentración en dopantes aumenta. Esta banda se aproxima a la banda de valencia.

10 Esta constante es igualmente válida para el tipo n, como se representa en la figura 4 (con la diferencia de que el nivel de energía «de banda» se aproxima a la banda de conducción).

Además, P.P. Altermatt *et al.* han mostrado que el índice de ionización de las impurezas mayoritarias a temperatura ambiente (aproximadamente 300 K) se acerca al 100% para las concentraciones N_A de la bandeja $E_A = E_{Amax}$ de la figura 4, es decir para las concentraciones inferiores a 10^{17} cm⁻³.

En el procedimiento según la figura 2, estas constantes se ponen en aplicación para obtener una tercera información sobre los contenidos en dopantes.

20 Cuando la energía de activación E_{AF} calculada en la etapa F2 difiere del valor umbral E_{AFmax} , solo existe, en el gráfico de la figura 4, un solo valor posible para la concentración N_{AF} correspondiente. Así, cuando esta condición se verifica, la concentración N_{AF} en dopantes aceptadores poco profundos se puede determinar directamente con la ayuda de un ábaco como el de la figura 4.

25 Por el contrario, cuando la energía de activación E_{AF} es igual al valor umbral E_{AFmax} , no se puede utilizar la dependencia entre E_{AF} y N_{AF} ilustrada por la figura 4, ya que existe una pluralidad de concentraciones N_{AF} correspondiente a la energía E_{AFmax} (zona de la bandeja). En su lugar, se utiliza la ley de electroneutralidad dada por la relación (1) a la temperatura ambiente, suponiendo una ionización completa de los dopantes aceptadores (y donadores).

En efecto, cuando la hipótesis de una ionización completa a temperatura ambiente se justifica ($E_{AF} = E_{AFmax}$), se aplica la relación siguiente:

35
$$(R3) \quad p_0(T_{ambiente}) = N_{AF} + N_{AP} - N_D$$

Dicho de otro modo, mientras que P.P. Altermatt solo constata una ionización completa de las impurezas mayoritarias a temperatura ambiente, el procedimiento de determinación utiliza esta constante como hipótesis de trabajo para desarrollar una tercera ecuación R3 entre los contenidos en dopantes.

40 En el procedimiento según la figura 2, una etapa F5 se prevé para comparar el valor de la energía de activación E_{AF} calculado en la etapa F2 con su valor umbral E_{AFmax} .

45 Si la energía de activación E_{AF} difiere de E_{AFmax} (salida NO de la etapa F5), se determina, en una etapa F6, la concentración en aceptadores poco profundos N_{AF} como se ha indicado más arriba, después la concentración en donadores N_D con la ayuda de la ecuación R1 y, por último, la concentración en aceptadores profundos N_{AP} con la ayuda de la ecuación restante R2.

50 Si la energía de activación E_{AF} es igual a E_{AFmax} (salida SÍ en F5), se obtiene entonces, con la ecuación R3 anterior, un sistema de tres ecuaciones con tres desconocidas que se pueden resolver fácilmente, por ejemplo por ordenador (etapa F6').

55 Aunque las etapas F1 a F4 parecen ser sucesivas en la figura 2, el procedimiento de determinación de los contenidos en dopantes no está limitado a ningún orden particular de estas etapas. Por ejemplo, las etapas F1 y F3 de medidas se pueden realizar simultáneamente.

La figura 5 representa una variante de aplicación del procedimiento de determinación de los contenidos en dopantes, en el caso de un silicio de tipo p que contiene de aquí en adelante un solo dopante aceptador, pero dos dopantes donadores.

La concentración y la energía del único dopante aceptador (pero mayoritario) se señalan como N_A y E_A . Los dos dopantes donadores, de concentraciones N_{DF} , N_{DP} se diferenciarán por su energía de activación: E_{DP} para la energía mayor (dopantes profundos) y E_{DF} para la energía más reducida (dopantes menos profundos).

5

Esta variante establece y resuelve unas ecuaciones entre las concentraciones en dopantes N_A , N_{DF} y N_{DP} de la misma manera que según el modo de la figura 2. Las etapas del procedimiento de la figura 5 son, por tanto, en esencia, las mismas que las de la figura 2. Solo difiere la escritura de las ecuaciones R1 a R3.

10 Los dos dopantes donadores son minoritarios en el tipo p. Están por consiguiente todos ionizados, independientemente de la temperatura. La concentración en agujeros p_0 se escribe entonces:

$$p_0 = N_A^- - N_{DF} - N_{DP}$$

15 Las medidas de la concentración p_0 para unas temperaturas que corresponden al régimen de ionización del único dopante aceptador (etapa F1) se confrontan con un modelo matemático adaptado a este nuevo caso de especie (etapa F2), que es el siguiente:

$$p_0(T) = \frac{1}{4} \cdot N_V \cdot \left[\frac{N_A - N_{DF} - N_{DP}}{N_{DF} + N_{DP}} \right] \cdot e^{\frac{-E_A}{kT}}$$

20

La primera ecuación puede ser, como anteriormente, extraída del logaritmo de la concentración en agujeros p_0 (la ordenada en el origen de la recta) y se escribe en adelante:

$$(R1) \quad f(0) = \frac{1}{4} \cdot N_V \cdot \left[\frac{N_A - N_{DF} - N_{DP}}{N_{DF} + N_{DP}} \right]$$

25

La segunda ecuación se obtiene, como anteriormente, comparando el valor experimental de la movilidad con una expresión matemática μ_{th} (etapas F3-F4). Esta expresión es similar a la anterior. Solo se debe redefinir el grado de compensación C_l :

$$C_l = \frac{N}{N_A - N_{DP} - N_{DF}}$$

30

con en adelante

$$N = N_A + N_{DP} + N_{DF}.$$

35

Por último, según el valor de la energía de activación E_A del dopante aceptador mayoritario (etapa F5), se utiliza un ábaco $E_A(N_A)$ para deducir directamente la concentración N_A (etapa F6) o, conociendo el valor de la concentración en agujeros p_0 a la temperatura ambiente, la ecuación de electroneutralidad a temperatura ambiente (etapa F6'):

40

$$(R3) \quad p_0(T_{ambiente}) = N_A - N_{DF} - N_{DP}$$

45 Para un silicio compensado de tipo n (dopantes donadores mayoritarios), el procedimiento de determinación se aplicará de forma idéntica, salvo por supuesto en lo que se refiere a la escritura de las ecuaciones entre los diferentes contenidos en dopantes. Además, en la etapa F1, no se mide más la concentración en agujeros p_0 , sino la concentración en electrones n_0 (los electrones son mayoritarios). En las etapas F3 y F5, se considera la energía de activación E_D (o E_{DF} si hay dos) del dopante donador que no está congelado a baja temperatura.

La tabla 1 a continuación reagrupa todas las ecuaciones necesarias para la determinación de las concentraciones en dopantes para un silicio de tipo n. De nuevo, se pueden distinguir dos casos:

50

- dos dopantes aceptadores y un dopante donador: $\{N_{AF}, N_{AP}, N_D\}$; o
- dos dopantes donadores y un dopante aceptador: $\{N_A, N_{DF}, N_{DP}\}$.

Tabla 1

	$\{N_{AF}, N_{AP}, N_D\}$	$\{N_A, N_{DF}, N_{DP}\}$
R1	$n_0(T) = \frac{1}{2} \cdot N_C \cdot \left[\frac{N_D - N_{AF} - N_{AP}}{N_{AF} + N_{AP}} \right] \cdot e^{-\frac{E_D}{kT}}$ <p>con N_C la densidad de estado en la banda de conducción</p>	$n_0(T) = \frac{1}{2} \cdot N_C \cdot \left[\frac{N_{DF} - N_A}{N_A} \right] \cdot e^{-\frac{E_{DF}}{kT}}$ <p>con N_C la densidad de estado en la banda de conducción</p>
R2	$\mu_{exp} = \mu_{min} + \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref}}\right)^\alpha + \left(\frac{C_l - 1}{C_{l,ref}}\right)^\beta}$ <p>con $N = N_D + N_{AF} + N_{AP}$ y $C_l = \frac{N}{N_D - N_{AP} - N_{AF}}$</p>	$\mu_{exp} = \mu_{min} + \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref}}\right)^\alpha + \left(\frac{C_l - 1}{C_{l,ref}}\right)^\beta}$ <p>con $N = N_{DF} + N_{DP} + N_A$ y $C_l = \frac{N}{N_{DF} + N_{DP} - N_A}$</p>
R3	$n_0(T_{amb}) = N_D - N_{AF} - N_{AP}$	$n_0(T_{amb}) = N_{DF} + N_{DP} - N_A$

El modelo de movilidad de F. Schindler *et al.* (relación R2) es igualmente aplicable al tipo n, a condición de ajustar los 5 valores de los parámetros μ_{min} , μ_{max} , N_{ref} , α , β , $C_{l,ref}$.

El procedimiento descrito más arriba determina de forma fiable y precisa los contenidos en dopantes de una muestra semiconductor. A diferencia de las técnicas de la técnica anterior, permite hacer la distinción entre varias especies dopantes responsables de un mismo tipo de dopaje. Además, se aplica a todas las formas de muestras, especialmente de lingote o de placas. Las diferentes etapas de cálculo del procedimiento de determinación se pueden realizar por medio de un ordenador y, más particularmente, por un microprocesador.

Estas diferentes concentraciones en dopantes constituyen información preciosa para optimizar los procedimientos de fabricación de los dispositivos semiconductores. En particular, la fabricación de células fotovoltaicas de alto rendimiento de silicio metalúrgico se facilita, ya que es posible en adelante controlar eficazmente sus contenidos en dopantes.

A fin de ser más preciso sobre la determinación de la energía de activación del dopante mayoritario poco profundo (E_A/E_{AF} o E_{DF}/E_D según el tipo de dopaje) y de la relación R1, se puede tener en cuenta la variación en temperatura del parámetro N_V o N_C . Las densidades de estados N_V y N_C son unas funciones de la temperatura T , en $T^{3/2}$ independientemente del tipo de semiconductor y de dopaje. Se indicará entonces el logaritmo de la concentración $p(T)$ multiplicado por $T^{-3/2}$ para tener en cuenta esta dependencia.

Como se ha indicado anteriormente, el régimen de ionización del dopante mayoritario menos profundo corresponde a un cierto intervalo de temperaturas. Este intervalo de temperaturas varía según la naturaleza de los dopantes, su concentración y, por supuesto, el material semiconductor.

Se constata que el límite alto de este intervalo, es decir la temperatura a la que se pasa de un régimen de saturación del dopante mayoritario a un régimen de ionización, aumenta cuanto más elevada es la concentración en dopantes mayoritarios. Además, aumenta cuanto más se compensa la muestra. Esto es válido a la vez para un semiconductor dopado de tipo n y para un semiconductor dopado de tipo p.

Para un material y un dopaje dados, el límite alto del intervalo de temperaturas puede estar determinado experimentalmente indicando el logaritmo de la concentración en portadores de carga libres, en función de la inversa de la temperatura y observando a qué temperatura cambia la curva de un comportamiento hiperbólico a un comportamiento lineal. Puede ser determinada igualmente de forma numérica, calculando la variación de los portadores en función de la temperatura (gracias especialmente a la relación 1).

El límite bajo del intervalo corresponde a la aparición de un fenómeno de conducción llamado «hopping». En efecto, a muy baja temperatura, la conducción de los electrones en la banda de conducción (o unos agujeros en la banda de valencia) se vuelve tan improbable que deja lugar a otro mecanismo: el salto de los portadores de carga entre unos estados de energía localizados en la banda prohibida del silicio. Los portadores de cargas «saltan» de átomo en átomo, entre los dopantes mayoritarios ionizados.

Así, el límite bajo de temperatura corresponde a la transición entre el régimen de conducción de banda (régimen de

congelación de los dopantes profundos) y el régimen de conducción por «hopping». Se puede determinar indicando el logaritmo de la concentración en portadores de carga libres y observando un segundo comportamiento hiperbólico, a muy baja temperatura. Alternativamente, se puede determinar indicando la curva de resistividad en ley de Arrhenius (resistividad en función de la inversa de la temperatura) y aumentando la temperatura a la que el régimen lineal termina (por ejemplo, haciendo una regresión lineal).

Cuando la concentración en portadores de carga libres se mide por efecto Hall, el límite bajo en temperatura se determina ventajosamente indicando la curva del coeficiente de Hall $(R_H = \frac{1}{p_0(T) \cdot q})$ en función de la inversa de la temperatura, localizando después el final del régimen lineal.

10

En los ejemplos que siguen, los contenidos en dopantes aceptadores y donadores obtenidos por el procedimiento según la invención se comparan con los valores obtenidos por el método clásico de espectroscopia másica de descarga luminiscente («Glow Discharge Mass Spectroscopy», GDMS).

15 **Ejemplo 1**

En este primer ejemplo, la muestra es de silicio compensado de tipo p. Contiene dos especies dopantes de tipo aceptador, de boro y de galio y una especie dopante de tipo donador, de fósforo.

20 La concentración en agujeros p_0 se mide por efecto Hall en la gama de temperaturas 40 K-300 K. Los valores del logaritmo de la concentración en agujeros $\ln(p_0) \cdot T^{-3/2}$ se llevan en el gráfico de la figura 6 en función de la inversa de la temperatura $1000/T$. La curva del logaritmo presenta una porción lineal a partir de un umbral de temperatura T_{max} , que se estima por regresión lineal ($T_{max} = 99,5$ K). El régimen lineal termina en la temperatura T_{min} , igualmente estimada por regresión lineal ($T_{min} = 54,5$ K).

25

Así, una recta se obtiene en la gama de temperaturas 54,5 K-99,5 K (los valores de T_{max} y T_{min} corresponden a bruscas variaciones del coeficiente de regresión lineal). Su ecuación es la siguiente: $y = -0,512 \cdot x + 33,06$.

30 Por una parte, la pendiente de la recta permite calcular la energía de activación E_{AF} del boro, que introduce el nivel más reducido de energía en la banda prohibida del silicio: $E_{AF} = 44$ meV.

La ordenada en el origen permite calcular la relación de la concentración de boro sobre la concentración de fósforo:

$$\ln \left[\frac{1}{4} \cdot N'_V \cdot \left(\frac{[B] - [P]}{[P]} \right) \right] = 33,06$$

35

N'_V es una densidad de estado en la banda de valencia cuya contribución en temperatura se ha suprimido por el trazado de $\ln(p_0 \cdot T^{-3/2})$: $N_V = N'_V \cdot T^{3/2}$, con $N'_V = 3.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

40 La concentración en agujeros a temperatura ambiente (300 K) vale $1,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Después de haber medido la resistividad de la muestra, se deduce de ello la movilidad μ_{exp} de los agujeros a temperatura ambiente:

$$\mu_{exp} = \mu_{min} + \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{réf}} \right)^\alpha + \left(\frac{C_l - 1}{C_{l,réf}} \right)^\beta} = 308,52 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

45 Como el valor de 44 meV está muy próximo del nivel estable y discreto del boro en la banda prohibida del silicio (45 meV), la hipótesis de un índice de ionización que se aproxima al 100% a temperatura ambiente es válida. Esto permite utilizar la ecuación de electroneutralidad como tercera y última ecuación:

$$[B] + [Ga] - [P] = 1,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

50 Las concentraciones en dopantes, calculadas resolviendo las tres ecuaciones anteriores (etapa F6'), se reportan en la tabla 2 en comparación con los valores medidos por GDMS:

Tabla 2

	Procedimiento	GDMS
[B]	$3,01 \cdot 10^{16}$	$2,54 \cdot 10^{16}$
[Ga]	$5,67 \cdot 10^{15}$	$6,75 \cdot 10^{15}$
[P]	$2,41 \cdot 10^{15}$	$2,22 \cdot 10^{16}$

Existe una gran adecuación entre los valores medidos por análisis químico GDMS y los obtenidos por el procedimiento 5 de determinación de la figura 1.

Ejemplo 2

En este segundo ejemplo, la muestra es igualmente de silicio compensado de tipo p, pero consta de aluminio en lugar 10 de galio.

La concentración en agujeros p_0 se mide, igualmente por efecto Hall, en la gama de temperaturas 30 K-300 K y la resistividad de la muestra se mide a 300 K. La curva $\ln(p_0) \cdot T^{-3/2}$ en función de $1000/T$, representada en la figura 7, 15 presenta en el intervalo 40 K-76 K una recta de ecuación: $y = - 0,486 \cdot x + 34,41$.

La energía de activación E_{AF} vale entonces 41,8 meV, lo que es menos que el valor máximo de la energía de activación constatada para el boro (45 meV). El valor de la concentración en boro se obtiene, en este caso, directamente con la ayuda de un ábaco $E_{AF}(N_{AF})$, tal como el de la figura 3:

20
$$[B] = 1,11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Conociendo la ordenada en el origen de la recta y la concentración en boro, se determina la concentración de fósforo:

25
$$[P] = \frac{[B]}{\frac{4 \cdot e^{34,41}}{Nv'} + 1}} = 5,64 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Por último, el valor de la movilidad de los portadores mayoritarios a temperatura ambiente se estima a $260,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La expresión matemática μ_{th} de la movilidad permite calcular la concentración de aluminio a partir de las concentraciones de boro y de fósforo.

30
$$[Al] = 5,57 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Tabla 3

	Procedimiento	GDMS
[B]	$1,11 \cdot 10^{17}$	10^{17}
[Al]	$5,57 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{16}$
[P]	$5,64 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$

Los valores obtenidos por el procedimiento de la figura 2 (etapa F6) están, de nuevo, próximos a los obtenidos por el 35 análisis químico GDMS.

Ejemplo 3

Este último ejemplo se refiere a una muestra de silicio de tipo n dopado al fósforo, al boro y al aluminio.

40 La concentración en electrones n_0 se mide por efecto Hall entre 20 K y 350 K. En el intervalo 30 K-60 K, la función h tal como $\ln(n_0) \cdot T^{-3/2} = h(1000/T)$ describe una recta de ecuación $y = - 0,521 \cdot x + 36,46$ (Figura 8). La energía de activación del fósforo (dopante mayoritario) vale 44,6 meV, lo que corresponde al nivel de energía máximo constatado para este dopante.

45 La movilidad de los electrones a 300 K se mide a $872 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La concentración en electrones a 300 K vale $3,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

De ello se deducen las ecuaciones siguientes:

$$\ln \left[\frac{1}{C_2} \cdot N'_c \cdot \left(\frac{[P] - [B] - [Al]}{[B] + [Al]} \right) \right] = 36,46$$

5

N'_c es una densidad de estado en la banda de conducción cuya contribución en temperatura se ha suprimido por el trazado de $\ln(p_0 \cdot T^{-3/2})$: $N_c = N'_c \cdot T^{3/2}$ con $N'_c = 5,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

$$\mu_{exp} = \mu_{min} + \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref}} \right)^\alpha + \left(\frac{C_l - 1}{C_{l,ref}} \right)^\beta} = 872 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$$

10

$$[P] - [B] - [Al] = 3,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Tabla 4

	Procedimiento	GDMS
[P]	$3,58 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16}$
[B]	$6,8 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{15}$
[Al]	$3,3 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$

La tabla 4 da las concentraciones en dopantes obtenidas resolviendo el sistema de las tres ecuaciones anteriores. Así, para el tipo n, como para el tipo p, los valores obtenidos por el procedimiento de determinación están de acuerdo con los de la técnica clásica GDMS.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de determinación de concentraciones en dopantes en una muestra de material semiconductor, constando la muestra de tres dopantes (N_{AF} , N_{AP} , N_D) de los que uno de tipo mayoritario y uno de tipo minoritario, teniendo dos dopantes de un mismo tipo unas energías de activación diferentes (E_{AF} , E_{AP}), comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

- medir (F1) la concentración (p_0) en portadores de carga libres en la muestra a unas primera y segunda temperaturas para las que el dopante del tipo mayoritario (N_{AF}) que tiene la energía de activación más reducida (E_{AF}) está en un régimen de ionización;
- confrontar (F2) las medidas de la concentración (p_0) en portadores de carga libres con un modelo matemático de la concentración (p_0) en portadores de carga libres en función de la temperatura (T) en el régimen de ionización;
- determinar el valor de la energía de activación (E_{AF}) del dopante de tipo mayoritario que tiene la energía de activación más reducida (E_{AF}) y establecer una primera ecuación (R1) entre las concentraciones en dopantes (N_{AF} , N_{AP} , N_D), a partir de los parámetros del modelo matemático;
- determinar (F3) un valor experimental de la movilidad (μ_{exp}) de los portadores de cargas mayoritarias en la muestra;
- comparar (F4) el valor experimental de movilidad (μ_{exp}) de los portadores de cargas mayoritarias a una expresión matemática (μ_{th}) de la movilidad, de modo que se establezca una segunda ecuación (R2) entre las concentraciones en dopantes;
- comparar (F5) el valor de la energía de activación (E_{AF}) del dopante de tipo mayoritario que tiene la energía de activación más reducida (E_{AF}) a un valor umbral (E_{AFmax}) de la energía de activación para dicho dopante;
- determinar (F6) las tres concentraciones en dopantes (N_{AF} , N_{AP} , N_D) a partir de dicho valor de energía de activación (E_{AF}) y una primera (R1, R1') y segunda (R2) ecuaciones, cuando dicho valor de energía de activación (E_{AF}) es inferior al valor umbral (E_{AFmax}); o
- determinar (F6') las tres concentraciones en dopantes a partir de la primera y segunda ecuaciones, de una tercera ecuación (R3) derivada de la electroneutralidad en el material semiconductor a temperatura ambiente y de la concentración (p_0) en portadores de carga libres medida a temperatura ambiente, cuando dicho valor de energía de activación (E_{AF}) es igual al valor umbral (E_{AFmax}).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el modelo de la concentración (p_0) en portadores de carga libres en función de la temperatura (T) en el régimen de ionización es una ley de Arrhenius.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la muestra de material semiconductor consta de dos dopantes mayoritarios y un dopante minoritario y en el que el modelo de la concentración (p_0) de portadores de carga libres se escribe:

$$p_0(T) = C \cdot \left[\frac{N_{MF} - N_m}{N_m} \right] \cdot e^{-\frac{E_{MF}}{kT}}$$

con C un coeficiente representativo de un tipo de conductividad de los dopantes mayoritarios, N_{MF} la concentración del dopante mayoritario cuya energía de activación, E_{MF} , es la más reducida, N_m la concentración del dopante minoritario en la muestra, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la muestra de material semiconductor consta de dos dopantes minoritarios y un dopante mayoritario y en el que el modelo de la concentración (p_0) de portadores de carga libres se escribe:

$$p_0(T) = C \cdot \left[\frac{N_M - (N_{m1} + N_{m2})}{(N_{m1} + N_{m2})} \right] \cdot e^{-\frac{E_M}{kT}}$$

con C un coeficiente representativo de un tipo de conductividad del dopante mayoritario, N_M la concentración del dopante mayoritario en la muestra, E_M la energía de activación del dopante mayoritario, N_{m1} , N_{m2} , las concentraciones de los dos dopantes minoritarios en la muestra, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, que comprende las etapas siguientes:

- calcular el logaritmo de la concentración (p_0) en portadores de carga libres en función de la inversa de la temperatura

(T), a partir de las medidas de la concentración en portadores de carga libres,

- calcular la ecuación de una recta que representa el logaritmo de la concentración (p_0) en portadores de carga libres en el régimen de ionización;

5 - determinar el valor de la energía de activación (E_{AF}) del dopante de tipo mayoritario que tiene la energía de activación más reducida (E_{AF}) a partir de la pendiente de la recta y determinar la primera ecuación (R1) entre las concentraciones en dopantes (N_{AF} , N_{AP} , N_D) a partir de la ordenada en el origen de la recta.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el valor experimental de la movilidad (μ_{exp}) se determina a partir de la resistividad (ρ_{exp}) de la muestra medida a una tercera temperatura y de la
10 concentración (p_0) en portadores de carga libres medida a la tercera temperatura.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la resistividad (ρ) se mide por el método de Van der Pauw.

15 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la concentración (p_0) en portadores de carga libres se mide simultáneamente por efecto Hall.

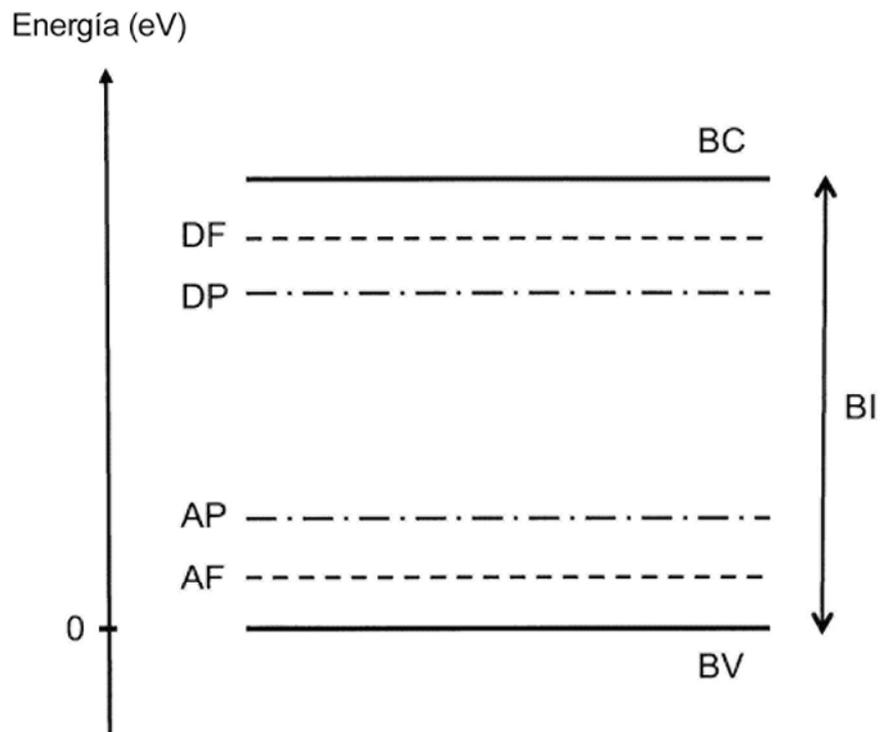


FIG. 1

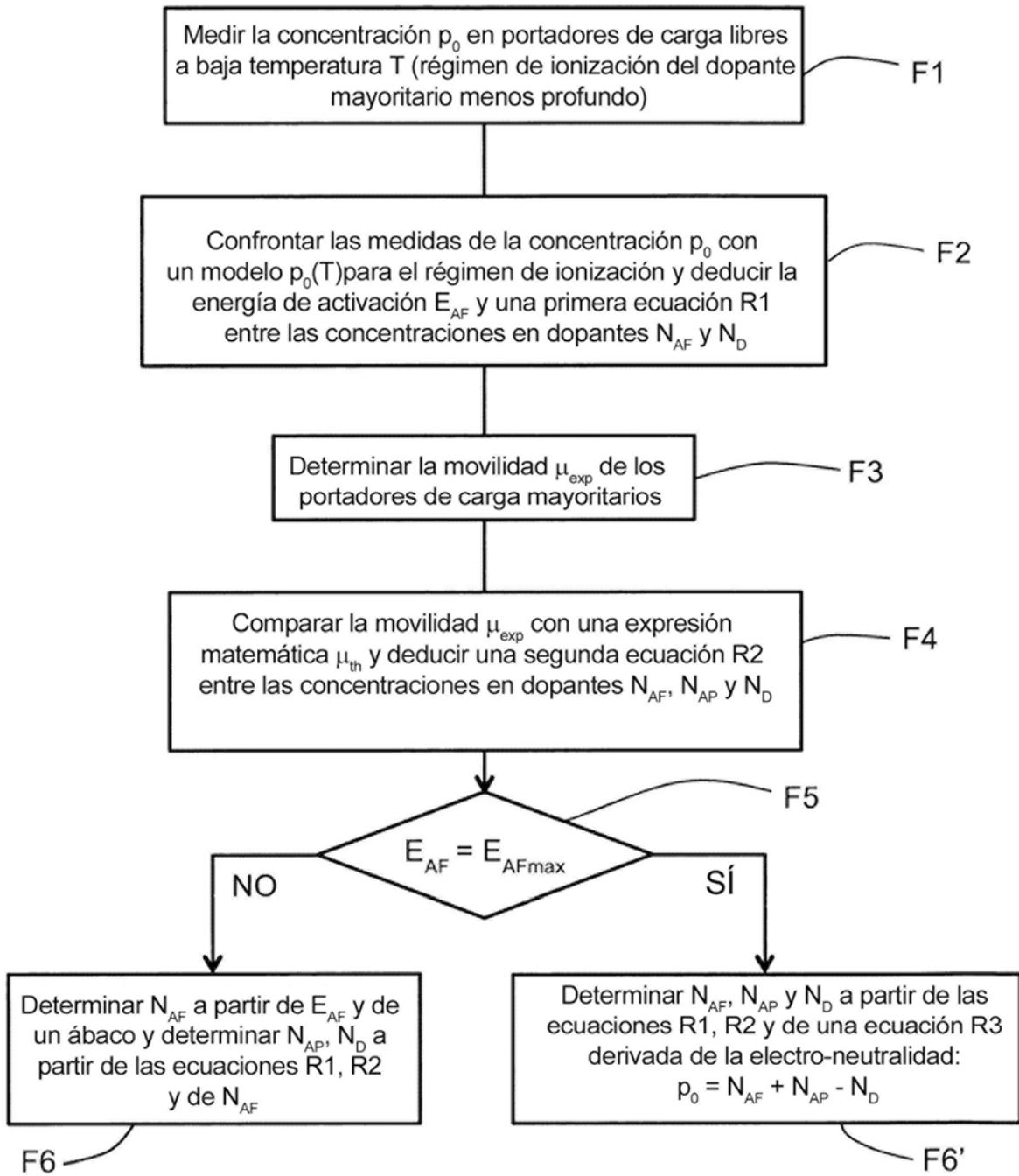


FIG. 2

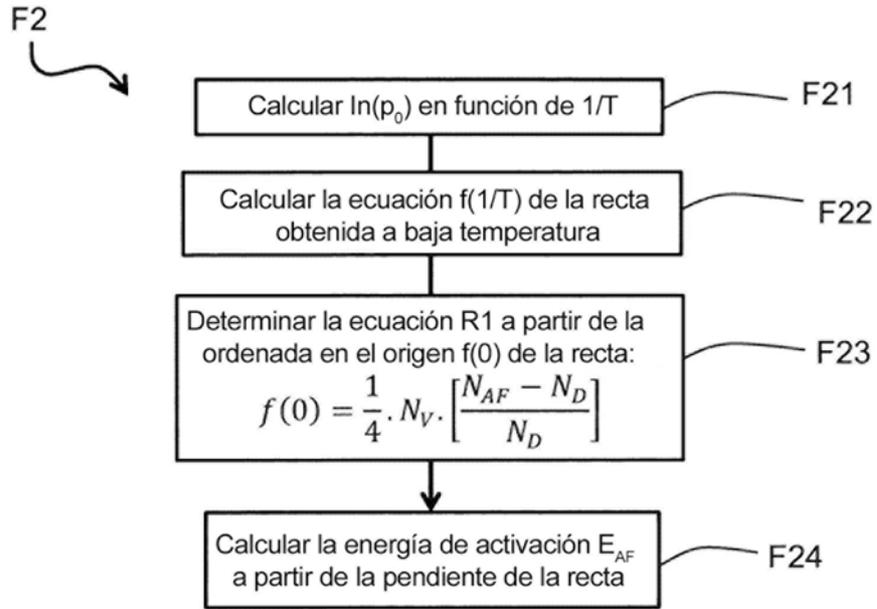


FIG. 3

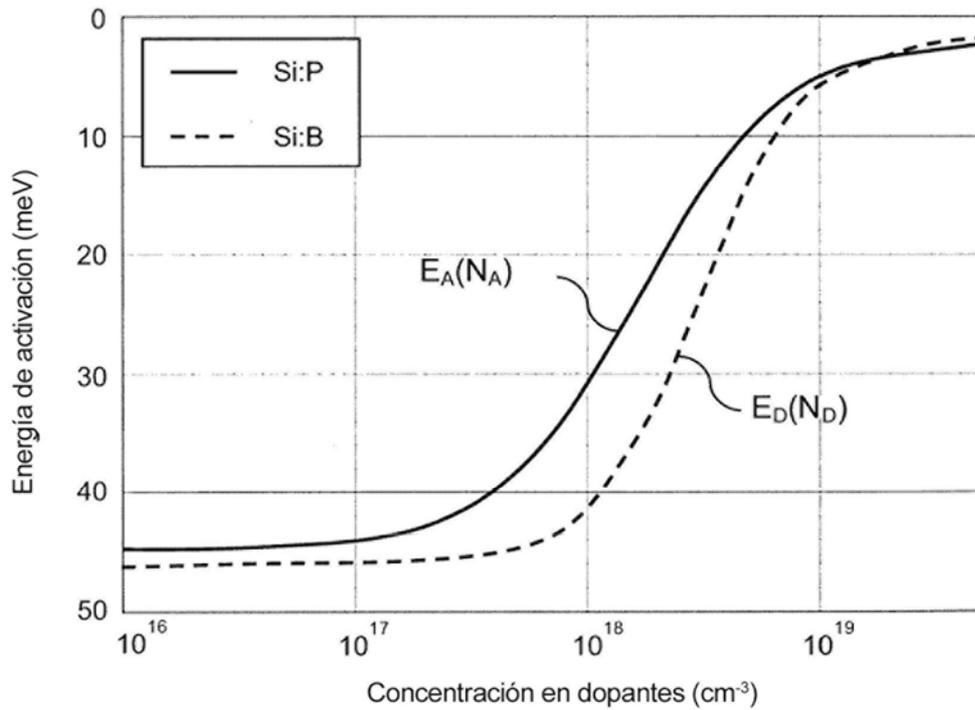


FIG. 4

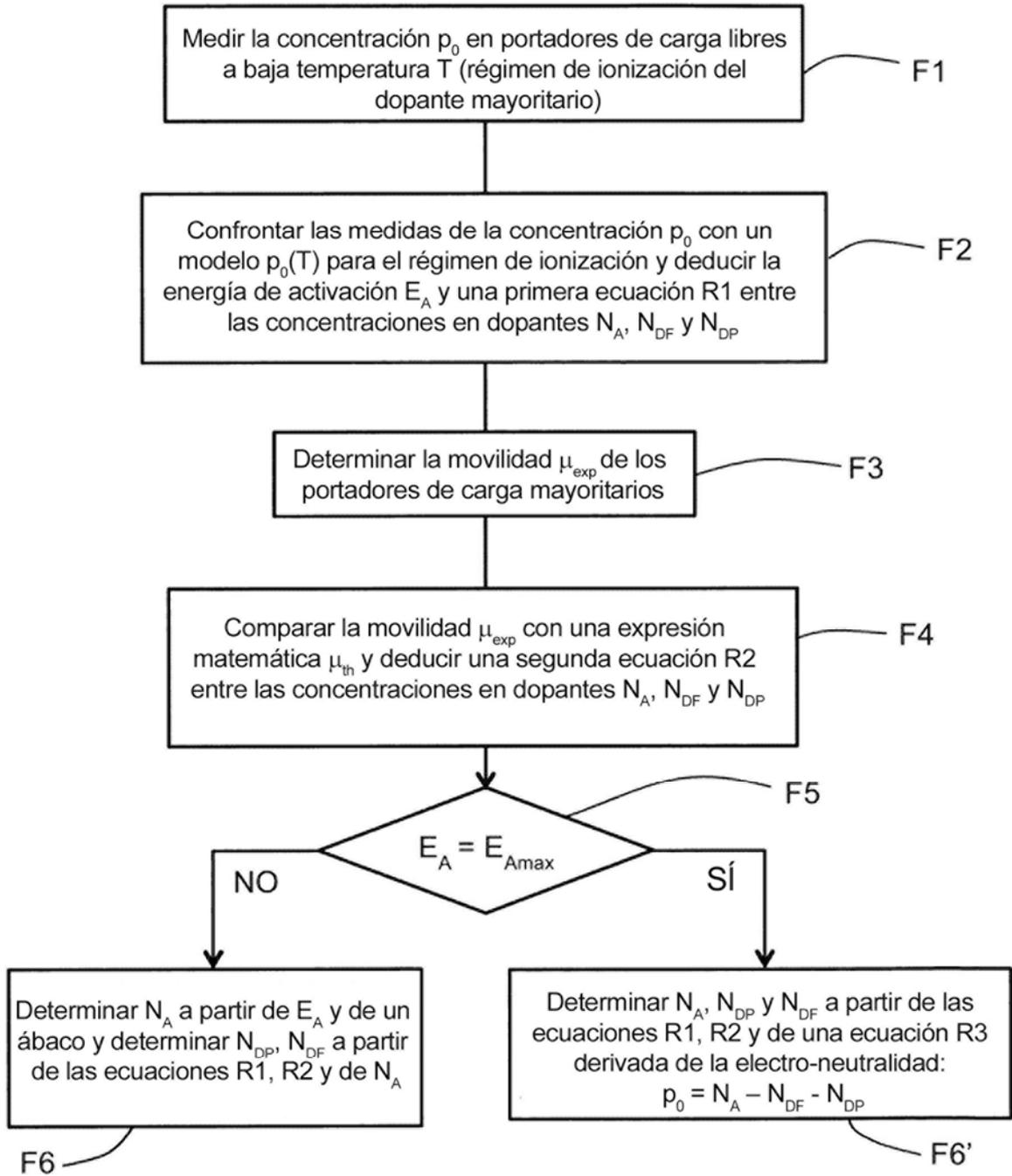


FIG. 5

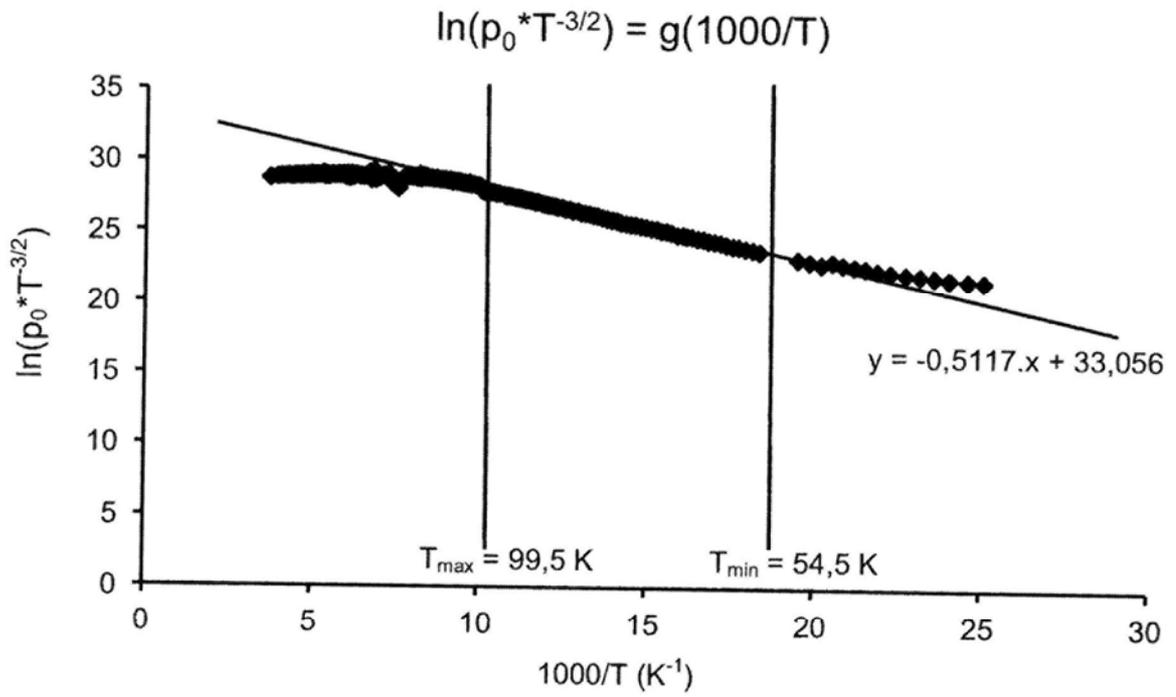


FIG. 6

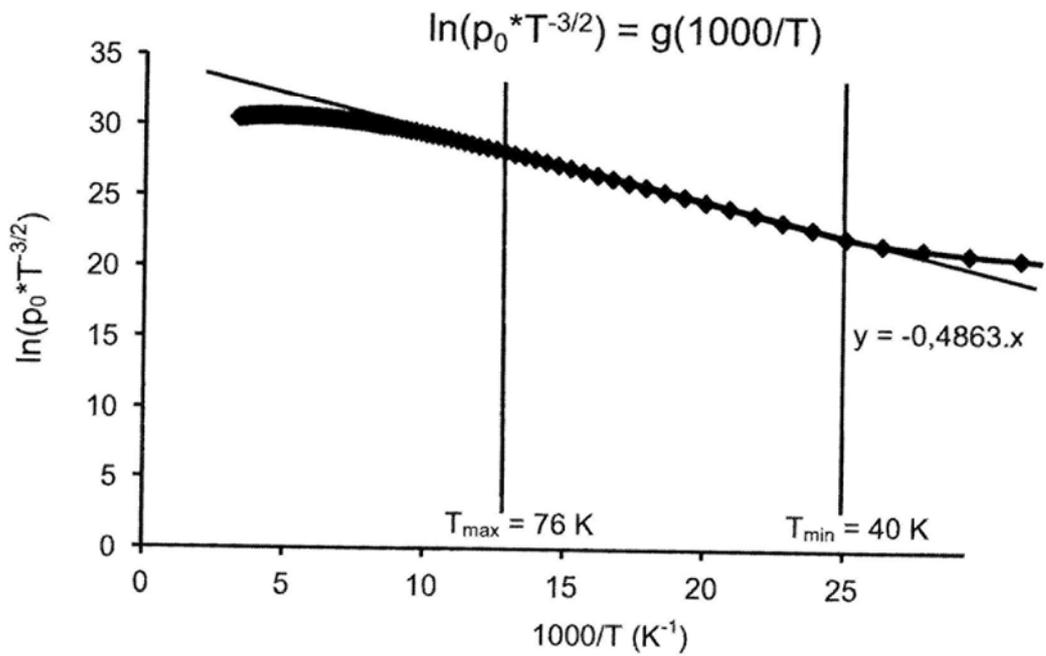


FIG. 7

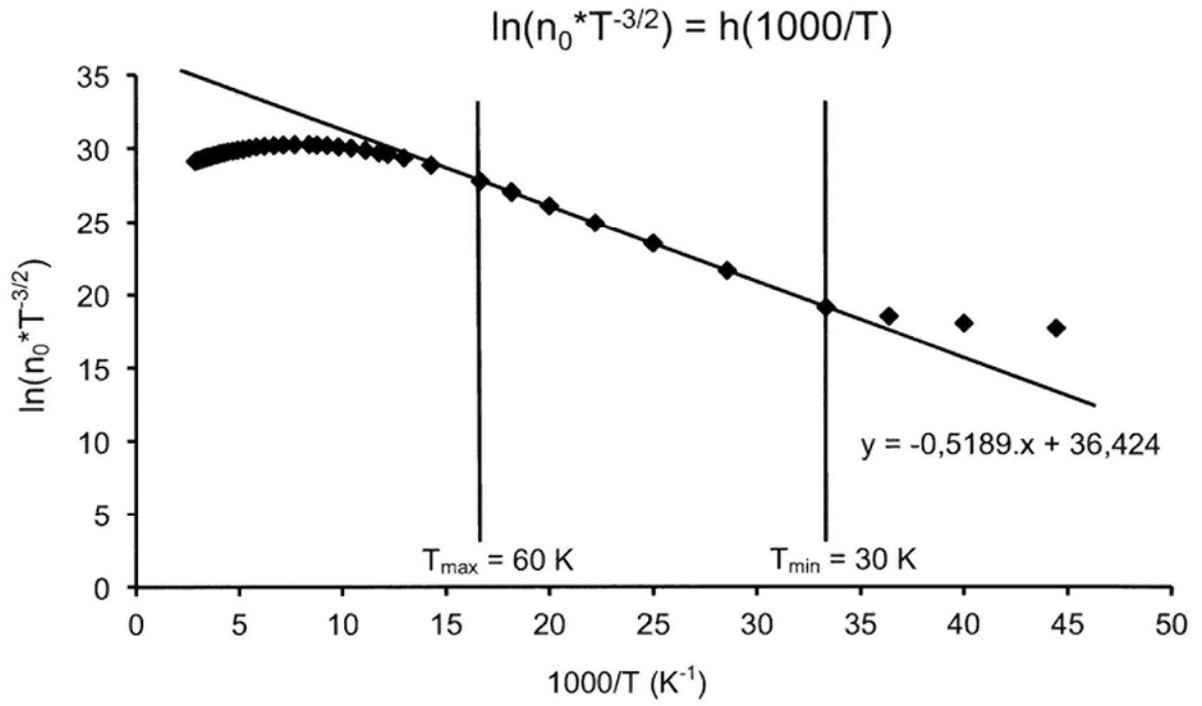


FIG. 8