

AÑO 1958

Expediente núm.



242897

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

242897

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por 20 años, en España

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY INCORPORATED, de nacionalidad

norteamericana domiciliado en NEW YORK (E. U.)

calle de Broadway núm. 195

por:

Procedimiento para cristalizar material semiconductor que presente características uniformes de conductividad eléctrica".

Nº 8625

Agente Sr. BOLIBAR,

x

JE.

242897

25 JU



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en NEW YORK (E. U.) 195 Broadway

por:

"Procedimiento para cristalizar material semiconductor que presente características uniformes de conductividad eléctrica".

=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

Este invento se refiere a métodos para producir masas de material extrínseco semiconductor, que manifieste características de conductividad substancialmente uniformes en porciones apreciables de tales masas de un tipo de conductividad determinado.



1958

En la manufactura de materiales extrínsecos semi-conductivos, para uso en transductores tales como transistores y rectificadores, surge con frecuencia la necesidad de que tales materiales tengan un nivel constante de conductividad. Como el nivel constante de conductividad en materiales extrínsecos semiconductivos, como el silicio o el germanio, y en compuestos binarios y ternarios de características similares, depende a su vez del índice de concentración de impurezas apreciables o influyentes dentro del citado material, esa necesidad se ha interpretado en relación con el requisito de distribución uniforme de tales impurezas apreciables.

Para satisfacer esa necesidad, se han desarrollado varios procedimientos. En algunos de ellos, se solidifica material sólido cristalino a partir de un caldo cuyo volumen disminuye a medida que va cristalizándose material del mismo. En tales procedimientos, el coeficiente de distribución natural de la impureza apreciable que interesa, al representar preferencia por la fase líquida o por la sólida, se traduce en una concentración creciente o decreciente de tal impureza en el caldo. En estos procedimientos es necesario compensar esa concentración variable. Esto se ha realizado, por ejemplo, variando el ritmo de la separación de cristales de manera que cambie en efecto continuamente el coeficiente de distribución en el sentido que compensa el cambio de composición del caldo. Véase, por ejemplo, la patente de EUA 2.768.914. Otros métodos de compensar tal concentración variable en el caldo comprenden diversos mecanismos por los que el material que disminuye en el caldo se va agregando gradualmente en can-



5 tidad que compensa exactamente la separada por cristali-
zación.

5 Un segundo método utiliza un caldo de volumen
constante y composición constante, que se mantienen pro-
duciendo una segunda interficie o superficie intermedia
sólido-líquido, que va avanzando en el material sólido
de concentración substancialmente uniforme a un ritmo
idéntico al desplazamiento de la interficie de congelación
en la que se produce el cuerpo cristalino. Un método de
10 cristalizar partiendo de tal caldo de volumen constante
y composición constante, a veces designado por "nivela-
ción zonal", se describe en la patente de EUA 2.739.088.

15 El grado de éxito obtenido en la producción de
una masa cristalina dotado de resistividad uniforme a lo
largo del eje de crecimiento en cada uno de los procedi-
mientos mencionados y en cualquiera otro que utilice una
interficie sólido-líquido de congelación, depende de la
precisión con que se puedan regular las condiciones de
crecimiento. El requisito de esta regulación exacta de
20 las condiciones de crecimiento, tales como ritmo de avance
de la interficie de congelación, temperatura del caldo en
la interficie, y agitación en su seno, por efecto de con-
vección natural o forzada, surge de la existencia de una
capa determinada de material fundido en el lado líquido
25 de la interficie de congelación, dentro de la cual toda
circulación de material líquido se produce exclusivamente
por el mecanismo de difusión.

30 Esta capa de difusión, de un espesor en la direc-
ción de crecimiento al que se asigna aquí el símbolo Δ ,
es el material de donde se solidifica realmente el mate-



rial cristalino, de modo que la concentración de cualquier ingrediente en el material solidificante se relaciona, a través del coeficiente de distribución, no con la concentración media del caldo, sino más bien con la concentración del caldo contiguo a la interficie dentro de la capa de difusión. El espesor de la capa de difusión Δ depende a su vez de diversos factores, todos ellos afectados por condiciones de crecimiento. Tales factores comprenden el ritmo de difusión del ingrediente de importancia, dentro del material líquido, que varía con la temperatura, el ritmo de movimiento de la interficie de congelación, y el grado de agitación dentro del caldo, por medios naturales o artificiales.

Como el espesor de la capa de difusión aumenta en la dirección de crecimiento, la concentración de este ingrediente dentro de ese caldo aumenta en el caso de que tal ingrediente tenga un coeficiente de distribución menor que 1, y disminuye si se trata de un ingrediente con un coeficiente de distribución mayor que 1. Por tanto, a medida que el espesor de la capa de difusión aumenta, la concentración de tal ingrediente en la capa adyacente a la interficie varía en un sentido opuesto a la distribución no uniforme entre fases impuesta por el coeficiente de distribución con referencia a la composición media del caldo, aunque la distribución de tal ingrediente en esa interficie sea siempre la impuesta por el coeficiente de distribución con referencia a la concentración del material líquido contiguo a la interficie. La imposibilidad virtual de medir la concentración del líquido en la interficie, y la relativa facilidad de medir la



concentración en la masa del caldo, se ha traducido en una definición de tales condiciones de distribución bajo el aspecto de la concentración de masa. Como la concentración de la masa del caldo difiere más o menos de la concentración en la interficie, según las condiciones de crecimiento, la concentración resultante en el material de cristalización no es la impuesta por el coeficiente de distribución de equilibrio en términos de la concentración de masa. Esto ha conducido a utilizar coeficientes de distribución efectiva que se determinan empíricamente, y que comparados con el coeficiente de equilibrio resultan ser numéricamente más próximos a 1.

Las variaciones de valor del coeficiente de distribución efectiva con relación al ritmo de crecimiento y al de agitación se conocen, y tales variaciones se aprovechan en procedimientos conocidos en el ramo. Por ejemplo, en el procedimiento denominado "crecimiento rítmico", un material extrínseco semiconductor que contenga impurezas de tipo P y de tipo N en cantidades adecuadas, se cristaliza de un caldo variando a la vez el ritmo de crecimiento en condiciones tales que se producen cambios en el tipo de conductividad. Los cambios del coeficiente efectivo se utilizan asimismo al separar cristales de secciones de resistividad constante de materiales semiconductores, aumentando o disminuyendo el ritmo de crecimiento a fin de compensar el cambio gradual de composición del caldo.

Los métodos aquí mencionados tienen por finalidad eliminar la desigualdad microscópica global de resistividad. Estas fluctuaciones microscopales de resistividad



1958

constituyen un serio problema, especialmente en transistores y diodos obtenidos por la técnica de difusión, pues en tales casos resultan empalmes P-N muy irregulares, por efecto de variaciones de resistividad en el material de base.

5

Métodos anteriores encaminados a eliminar variaciones de concentración en cristales en curso de crecimiento, por efecto de variaciones fortuitas de las condiciones de crecimiento, se han propuesto en su mayoría eliminar las propias variaciones fortuitas. Tales métodos comprenden el uso de gradientes de temperatura más pronunciados en la proximidad de la interficie, ritmos de crecimiento cristalino sumamente lentos, regulación muy rigurosa de las condiciones de temperatura y de enfriamiento, y diversas configuraciones especiales de hornos. Los métodos de este invento representan un nuevo empeño, pues no se proponen especialmente eliminar tales variaciones fortuitas. En una modalidad de este invento, se reconoce el hecho de que para los índices de concentración de impurezas inherentes al sistema extrínseco semiconductor habitual, las características de conductividad incluida la resistencia del cristal definitivo, depende no de la cantidad total de impurezas contenidas, sino del exceso de tal impureza predominante sobre cualquier material inductor de conductividad de tipo opuesto, que pueda estar presente.

10

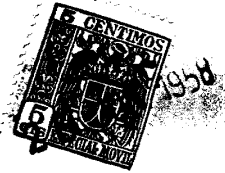
15

20

25

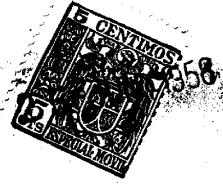
Este invento proporciona un procedimiento para cristalizar material semiconductor que muestre características de conductividad eléctrica uniforme, a partir de una masa de líquido que contenga como ingrediente principal un material intrínseco semiconductor fusible. La masa

30



de líquido comprende como ingredientes accesorios por lo
menos dos solutos apreciables, 1 y 2, en los cuales, una
de las dos características, (a) el tipo inductor de conduc-
tividad y (b) el signo de la cantidad (1-k), sea opuesta
5 para los dos solutos, y la otra sea igual para ambos so-
lutos. La relación entre la concentración del soluto 2
en el líquido y la del soluto 1 es de 0,8 a 1,2, veces el
valor absoluto de R_1^* , R_2^* representa la relación entre el
coeficiente de ritmo de crecimiento del coeficiente de
10 distribución del soluto 1 y el del soluto 2, y k es el
coeficiente de distribución efectiva.

En lo esencial, el procedimiento de este invento
atiende al objetivo de resistividad uniforme y de unifor-
midad de otras características de conductividad, introdu-
15 ciendo en el caldo de donde se cristaliza material una
primera impureza apreciable que proporciona las caracte-
rísticas de conductividad deseadas, y una segunda impureza
apreciable que proporciona las mismas características de
conductividad o las opuestas; la segunda impureza es de
20 tal carácter, y se incorpora en tal cantidad, que las va-
riaciones fortuitas de las condiciones de crecimiento ha-
cen variar el índice de concentración de ambas impurezas,
de modo que el exceso de impurezas que comunican las ca-
racterísticas de conductividad deseadas permanece esen-
25 cialmente constante en el material que cristaliza. Si se
satisfacen los requisitos específicos aquí expuestos, es-
te procedimiento se desarrolla de idéntica manera cuando
la segunda impureza es tal que proporciona el tipo de con-
ductividad deseado; y cuando proporciona el tipo de conduc-
30 tividad opuesto; la impureza en exceso en el producto cris



talizado, en el primer caso, es igual a la concentración
aditiva de las dos impurezas, y en el segundo caso, es
igual a la concentración substractiva de la impureza pri-
5 mera menos la segunda. De este modo, suponiendo condi-
ciones dadas de crecimiento, la uniformidad de resistivi-
dad del producto final se puede mejorar en diferentes ór-
denes de magnitud por encima de las mismas condiciones
de crecimiento aplicadas a un material semiconductor que
contenga solo la impureza que comunica el tipo de conduc-
10 tividad deseado.

Los procesos o métodos de este invento se men-
cionan aquí como de "compensación". El sistema usual ex-
puesto aquí comprende, como ingrediente principal, un ma-
terial semiconductor fusible, como germanio o silicio;
15 una impureza apreciable que comunica el tipo de conducti-
vidad deseado, y que se designa por "primera impureza apre-
ciable" o "primer soluto", y una segunda impureza aprecia-
ble o "segundo soluto", que compensa las variaciones de
concentración de la impureza apreciable en exceso, y que
20 se designa aquí por "segunda impureza apreciable" o "se-
gundo soluto". Aunque el invento se describe con refe-
rencia a tales sistemas ternarios simples, debe entender-
se que no se limita a ellos, y que puede contener ambos
tipos de segundas impurezas y/o cualquier número de ingre-
25 dientes complementarios que contribuyen a la resistencia
uniforme óptima o puedan desempeñar cualquier otra fun-
ción.

La siguiente descripción se basa en dos solutos,
1 y 2, uno de los cuales es receptor, y el otro donador
30 o cedente. Aunque la derivación difiere algo, las ecua-



1958

ciones finales son idénticas en valor absoluto para dos solutos receptores o dos solutos donadores, de conformidad con este invento. Los pequeños cambios implicados se indican al final de esta sección.

5 En ella se exponen las propiedades de los solutos, se desarrollan expresiones de las relaciones críticas de concentración, y se indica la sensibilidad del efecto frente a variaciones del crecimiento y desviaciones de la relación crítica.

10 En esta exposición, los subíndices 1 y 2 se refieren respectivamente a solutos 1 y 2; C_1 y C_2 designan concentraciones de estos solutos en el caldo, por ese orden. El símbolo k denota el coeficiente de distribución efectiva o concentración del soluto en la fase sólida, dividido por la concentración del soluto en el líquido global. En el supuesto de un caldo que contenga solutos 1 y 2 en concentraciones C_1 y C_2 , a un ritmo medio de crecimiento $-f-$, y de que $-k_1-$ y $-k_2-$ son los valores de los respectivos coeficientes de distribución al ritmo de crecimiento $-f-$, en condiciones dadas de agitación, la concentración substractiva Z en el sólido que se congela viene dada por la ecuación

$$Z = k_1 C_1 - k_2 C_2 \quad (1)$$

25 La conductividad eléctrica del semiconductor es proporcional a esta concentración substractiva. Si definimos la relación R de este modo:

$$R \equiv C_2 / C_1 \quad (2)$$

de (1) y (2) se deriva

$$Z = C_1 (k_1 - Rk_2) \quad (3)$$



Si se admite un cambio $-df-$ en el ritmo de crecimiento $-f-$, que produzca cambios $-dk-$ y $-dk_2$ en el coeficiente de distribución efectiva,

$$\frac{\delta Z}{\delta f} = C_1 (dk_1 - Rdk_2) \tag{4}$$

5 no hay cambio en Z producido por el cambio en $-f-$, es decir, $\delta Z / \delta f$ es cero, si la relación R , tiene el valor crítico R^* , así definido:

$$R^* = \frac{(dk_1/df)}{(dk_2/df)} = \frac{dk_1}{dk_2} \tag{5}$$

10 La relación R^* es una función definida del ritmo de crecimiento $-f-$ y de otras variables, y puede obtenerse de la ecuación (6) de Burton-Prim-Slichter, para el valor de estado constante del coeficiente de distribución efectiva.

$$k = \frac{1}{1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-f\Delta/D}} \tag{6}$$

15 donde $-k_0-$ denota el valor de equilibrio de $-k-$, que rige a ritmos de crecimiento muy bajos; Δ , el espesor efectivo de la capa de difusión en centímetros; y $-D-$, la difusividad del soluto, en centímetros cuadrados por segundo.

A partir de la ecuación (6), R^* puede expresarse así:

$$20 R^* = \frac{dk_1}{dk_2} = \frac{k_1^2 (1-k_{01}) k_{02} (\Delta/D)_1 \exp [f\Delta/D]_2}{k_2^2 (1-k_{02}) k_{01} (\Delta/D)_2 \exp [f\Delta/D]_1} \tag{7}$$

25 Se ve que, para un determinado par de solutos y un valor dado del parámetro de crecimiento sin dimensión $(f\Delta/D)$, R^* es constante. Se supone aquí que $-k_0-$ no depende de la concentración, y este supuesto se justifica en la escala de concentraciones que interesa para la preparación de materiales extrínsecos semiconductivos.



Si bien la ecuación (5) indica los requisitos para eliminar fluctuaciones en Z, se aprecian mejor los de un par de solutos adecuados examinando la relación de concentración en el sólido. De las ecuaciones (2) y (5) a la relación crítica, se tiene:

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{dk_1}{dk_2} \tag{8}$$

Multiplicando cada miembro de (8) por k_2/k_1 , resulta

$$\frac{k_2 C_2}{k_1 C_1} = S^* = \frac{dk_1 k_2}{dk_2 k_1} = \frac{d \ln k_1}{d \ln k_2} \tag{9}$$

donde S^* es la relación crítica basada en concentraciones en la fase sólida más bien que en la líquida.

Como la cantidad de soluto compensador ha de ser menor que la cantidad de soluto 1 en exceso en el sólido que cristaliza, $k_2 C_2$ es menor que $k_1 C_1$ (considerando Z positivo), y S^* es numéricamente menor que 1. Generalmente es preferible en estos procedimientos mantener pequeña la fracción compensada S^* . Esto requiere que el cambio fraccionario de k_2 con $-f$ o Δ sea relativamente grande comparado con el de k_1 .

En el procedimiento del invento, se prefiere que las concentraciones y características de los solutos sean tales que den la relación crítica R^* . Aunque deben preferirse tales condiciones de trabajo, existe ventaja incluso cuando la cantidad de soluto compensador añadida sea tal que dé una relación diferente de R^* en cierto grado. La escala de condiciones que se traduce en una mejora de uniformidad de resistividad en el sólido que cristaliza se indica en la siguiente discusión.



Se ha expuesto anteriormente que

$$\left[\frac{\delta Z}{\delta f} \right]_{R^*, f^*} = 0 \quad (10)$$

5 donde los subíndices denotan que R y -f- tienen los valores R^* y P^* , y que la derivada se estima en $R = R^*$, $f = f^*$, donde f^* es el ritmo de crecimiento correspondiente a R^* . Suponiendo que la relación R se desvía del valor crítico y se hace igual a $(1 + \epsilon) R^*$, tendremos:

$$\left[\frac{\delta Z}{\delta f} \right]_{R, f^*} = C_1 \left(\frac{dk_1}{df} - (1 + \epsilon) R^* \frac{dk_2}{df} \right) \quad (11)$$

10 Aquí se supone que la desviación del valor de R a partir de R^* proviene de un cambio en C_2 , manteniendo C_1 constante. En consecuencia,

$$\left[\frac{\delta Z}{\delta f} \right]_{R, f^*} = C_1 \epsilon R^* \frac{dk_2}{df} = -\epsilon C_1 \frac{dk_1}{df} \quad (12)$$

15 Así se ve que una desviación fraccionaria ϵ de R, a partir de R^* , produce un coeficiente de ritmo de crecimiento Z, $\delta Z / \delta f$ que es ϵ veces el coeficiente de ritmo de crecimiento del soluto 1 solo, o sea ϵ veces $C_1 (dk_1 / df)$. La relación Q entre el coeficiente de ritmo de crecimiento de Z y el de $k_1 C_1^{\epsilon}$, concentración del soluto 1 solo, cuando Z equivale a $k_1 C_1^{\epsilon}$, es

$$120 \quad Q = \frac{-\epsilon}{1 - S} \quad (13)$$

De la ecuación (13) se desprende que para cualquier valor de R, desde 0 a $2R^*/(1-S)$, la presencia de soluto 2 reduce el efecto de las fluctuaciones en -f- ó Δ sobre la resistividad. Así, a $R = 0$, $\epsilon = +1$, y $Q = +1$; a $R = R^*/(1-S)$, $\epsilon = 0$, y $Q = 0$; a $R = 2R^*/(1-S)$, $\epsilon = +1$, y $Q = 1$; se fomen-

25



ta un S pequeño cuando interesa una fracción baja compensada y una reducida sensibilidad a la relación crítica R^* .

5 A continuación se indica el efecto de desviaciones del ritmo crítico de crecimiento f^* . Las ecuaciones precedentes son estrictamente válidas para pequeños cambios de $-f-$. Si el cambio de $-f-$ a partir de f^* es bastante grande, como f^* es el ritmo a que se determinó R^* , ya no es dk_1/dk_2 igual a R' .

10 Para la fracción R'/R^* se desarrolla en función de $-f-$ y $-f^*-$ una expresión:

$$R' = \left[\frac{dk_1/df}{dk_2/df} \right]_f = \frac{(k_1^2) \frac{(1-k_{o1})}{(k_{o1})} \frac{(\Delta_1)}{(D_1)} e^{-f\Delta_1/D_1}}{(k_2^2) \frac{(1-k_{o2})}{(k_{o2})} \frac{(\Delta_2)}{(D_2)} e^{-f\Delta_2/D_2}} \quad (14)$$

15 Una expresión correspondiente se puede formular para R^* $R^* = \left[\frac{dk_1}{dk_2} \right]_{f^*}$ sustituyendo por f^* en el segundo miembro de la ecuación (14). La relación R'/R^* resulta ser

20
$$\frac{R'}{R^*} = \left[\frac{dk_1/dk_2}{dk_1/dk_2} \right]_{\frac{f}{f^*}} = \left[\frac{k_1/k_2}{k_1/k_2} \frac{f}{f^*} \right]^2 \exp \left[(f^*) \left(\frac{\Delta_1}{D_1} - \frac{\Delta_2}{D_2} \right) \right] \quad (15)$$

Esta expresión se puede igualar con $(1 + \gamma)$, cuando:

$$R' = (1 + \gamma)R^* \quad (16)$$

empleando un método similar al aplicado en la ecuación (II). El efecto de la desviación γ de R' a partir de R^* , a consecuencia del cambio $(f-f^*)$ del ritmo de crecimiento, se evalúa como en las ecuaciones (12) y (13).

25

Una aproximación útil, en el caso de un coeficiente de segregación- $k-$ igual o menor que 0,1 es $k = k_{oe} f/D$. Empleando esta aproximación, se comprueba que

242897



el miembro de la derecha en la ecuación (15) es igual a la unidad. Por tanto, la cantidad (δ_z/δ_f) es casi insensible al ritmo de crecimiento cuando los coeficientes de distribución de ambas impurezas son iguales o menores que 0,1. Esta aproximación sirve, por ejemplo, para un sistema de germanio que contenga galio y antimonio como impurezas en exceso y de compensación, y se ha acreditado experimentalmente.

Que el método es bastante insensible al ritmo de crecimiento, aun en el caso de que los valores de los coeficientes de distribución sean mayores que 1, se aprecia por el siguiente ejemplo.

Suponiendo $(A/D_1) = (A/D_2)$, se tiene:

$$\frac{R^i}{R^*} = \left[\begin{array}{c} |k_1/k_2| \quad f \\ |k_1/k_2| \quad f^* \end{array} \right]^2$$

Sean $f(A/D) = 1$, $f^*(A/D) = 0,5$, $k_{01} = 0,7$, $k_{02} = 0,3$. En consecuencia,

$$\frac{R^i}{R^*} = \left[\frac{.86/.54}{.78/.41} \right]^2 = .70 = 1 + \gamma \quad \text{y} \quad \gamma = -0.30$$

de donde:

$$\left[\frac{\delta Z}{\delta f} \right]_{f, R^*} = -\gamma C_1 \frac{dk_1}{df} = 0.3 C_1 \frac{dk_1}{df}$$

Así, duplicando el crecimiento, de modo que $f = 2f^*$, resulta un coeficiente de ritmo de crecimiento Z que es sólo 0,3/(1-S) del que corresponde a una concentración igual de soluto 1 solbo. El factor (1-S) tiene el mismo significado aquí que en la ecuación (13).

El análisis precedente se ha fundado en cambios de -f-. Puede basarse un análisis similar en el espesor Δ de la película, pues los dos parámetros -f- y Δ son equi

242897



1958

valentes en su efecto sobre -k-.

Como se ha indicado antes, el procedimiento de este invento se utiliza con ventaja para mantener constante la concentración substractiva entre dos solutos apreci-
 5 apreciables de tipo opuesto, ambos con valores -k- mayores o menores que la unidad, o para mantener constante la concentración total de dos solutos apreci-
 10 análogos, uno con valor -k- superior a la unidad, y otro con valor -k- inferior a la unidad. Las clases de pares de solutos a los cuales son aplicables estos procedimientos comprenden todos los pares de impurezas apreci-
 15 que reúnan las siguientes condiciones: cualquiera de las características tipo de conductividad o signo de la cantidad (1-k), debe ser opuesta para los dos solutos, y la otra característica ha de ser la misma para los dos solutos.

Todas las combinaciones de características adecuadas de dos materiales de soluto A y B que satisfagan los requisitos de este invento se resumen en la siguiente
 20 tabla:

Tabla

<u>Soluto A</u>		<u>Soluto B</u>		<u>Cantidad mantenida constante</u>
<u>Tipo</u>	<u>Signo de (1-k)</u>	<u>Tipo</u>	<u>Signo de (1-k)</u>	
1 receptor	+	receptor	-	Total
2 donador	+	donador	-	Total
3 receptor	+	donador	+	Diferencia
4 donador	+	receptor	+	Diferencia

Las ecuaciones que definen los requisitos del material de soluto se derivan anteriormente en términos



242897

de solutos de tipo de conductividad opuesto con valores
-k- mayores o menores que la unidad. Ecuaciones así deri-
vadas pueden aplicarse igualmente a pares de solutos en
que cada miembro comunique el mismo tipo de conductividad,
5 pero uno de ellos tenga un valor -k- mayor que la unidad,
y el otro un valor -k- menor que la unidad.

Como la concentración substractiva Z en la ecua-
ción (1) se refiere en realidad al soluto apreciable mayo-
ritario en exceso, que, como es notorio en la especiali-
10 dad, constituye una medida de la cantidad total de impu-
reza apreciable que comunica características de conducti-
vidad al material semiconductor, Z puede considerarse con
igual validez como definición de la concentración total
de todas las impurezas apreciables de un tipo dado, cuan-
15 do no son de importancia en el sistema solutos que comuni-
quen tipos de conductividad opuestos. Como esta condición
se da en los procedimientos de este invento en que el so-
luto 2 compensador es del mismo tipo que el soluto 1, es
decir, en cualquiera de los casos 1 y 2 de la tabla prece-
20 dente, Z se define ahora como

$$Z = k_1 C_1 + k_2 C_2 \quad (17)$$

donde Z es la concentración substractiva, y continúa re-
presentando la diferencia entre concentraciones de solutos
de tipo opuesto, uno de los cuales no tiene importancia
25 aqui; los otros símbolos son lo que se exponen seguida-
mente.

Con este cambio de signo de la cantidad $k_2 C_2$,
la ecuación (8) se puede reproducir como sigue:

$$\frac{(C_2)}{(C_1)} = - \frac{dk_1}{dk_2} \quad (18)$$



Sin embargo, como las concentraciones de los solutos 1 y 2 varían en sentidos opuestos con el ritmo de crecimiento, en este caso una de las dos cantidades dk_1 ó dk_2 es siempre negativa, por lo que C_2/C_1 es también igual aquí a un valor positivo de dk_1/dk_2 .

El resto de la derivación antes expuesta puede aplicarse ahora directamente a cualquiera de los casos 1 y 2 de la anterior tabla.

El ejemplo siguiente ilustra el método de determinar la cantidad adecuada de soluto compensador que contrarresta cambios de las condiciones de crecimiento en un sistema semiconductor típico.

EJEMPLO 1º

Partiendo de datos experimentales de Bridgers (Journal of Applied Physics, vol. 27, págs. 746-751, 1956), para el sistema germanio más antimonio (impureza donante, o de tipo N) más galio (impureza receptora, o de tipo P), resulta que la relación crítica R^* tiene un valor 0,14 a un ritmo de crecimiento $-f-$ de 0,0025 cm. por segundo, en un cristal separado sometido a 144 rpm. Es decir, que la relación entre las concentraciones de antimonio y galio en el caldo, C_2/C_1 , donde 2 denota antimonio, es de 7.

Admitamos que la concentración deseada en el sólido, $Z = k_1 C_1 - k_2 C_2$, sea de $0,73 \times 10^{14}$ átomos por c.c., lo que corresponde a una resistividad de tipo P en el sólido de unos 10 ohm-cms., a temperatura ambiente. Los valores de las $-k-$ en estas condiciones de crecimiento son:

$$k_1 = 0,105, \text{ y } k_2 = 0,0046.$$

Aplicando la relación $C_2 = 7 C_1$ la concentración C_1 re-



querida en el caldo viene dada por

$$Z = k_1 C_1 - k_2 C_2$$

$$1,0 \times 10^{14} = 0,105 C_1 = 0,0046 (.14) C_1$$

$$C_1 = 1,0 \times 10^{15} \text{ átomos de galio/c.c.}$$

5 $C_2 = 7,0 \times 10^{15} \text{ átomos de antimonio/c.c.}$

La fracción compensada S es

$$\frac{k_2 C_2}{k_1 C_1} = \frac{.0046}{.105} \quad (7) = \frac{.032}{.105} = 0.30$$

10 Los ejemplos 2º y 3º siguientes ilustran el efecto nivelador del uso de un soluto compensador, de conformidad con este invento, en dos procedimientos de cristalización en los que se varía el ritmo de crecimiento.

EJEMPLO 2º

15 Considérese un sistema de germanio con galio como soluto comunicante de conductividad. El ritmo medio de crecimiento de -f- es 0,0025 cm. por segundo, haciendo girar el cristal a 30 rpm. Un aumento de 50% en el ritmo de crecimiento hace subir 25% la concentración de galio en el cristal creciente, lo que produce una desviación de conductividad de 25%.

20 En el caso de un sistema de germanio que contiene galio como soluto 1 y antimonio como soluto 2, en cantidades tales que la diferencia entre los dos, a un ritmo medio de crecimiento de 0,0025 cm. por segundo, y haciendo girar el cristal a razón de 30 rpm. produce un índice de conductividad igual al del sistema de germanio precedente, las cantidades de galio y antimonio en el caldo son las determinadas por la relación crítica R* de acuerdo con las ecuaciones. El ritmo de crecimiento del cris-



tal aumenta 50%. En estas condiciones la variación de concentración substractiva en el cristal que crece es menor que 1%; la desviación proporcional de conductividad es también inferior al 1%.

5 Si se trata de un sistema de germanio que contiene galio y antimonio, en cantidades tales que den la misma concentración substractiva de galio que el sistema del primer párrafo de este ejemplo, en idénticas condiciones de crecimiento, las cantidades de galio y antimonio
10 en el caldo son tales que da una relación R igual a $R^* \pm 20\%$. Aumentando el ritmo de crecimiento en 50%, la concentración de galio en exceso en el material que cristaliza se desvía 6%, con igual desviación proporcional de la conductividad.

15 EJEMPLO 3º.

En un sistema de germanio que contiene galio como única impureza apreciable, con un ritmo de crecimiento de cristales de 0,0025 cm. por segundo y una velocidad de rotación de 144 rpm., aumentando el ritmo de crecimiento en 50% se hace 20% mayor la concentración de galio en el cristal creciente.
20

Considérese un sistema de germanio que contiene galio y boro como impurezas apreciables, en cantidad tal que la concentración de las dos impurezas en el material que cristaliza a un ritmo medio de crecimiento de 0,005 cm. por segundo y una velocidad de rotación de 144 rpm., da por resultado un cristal del mismo índice de conductividad que el del primer párrafo de este ejemplo. Las
25 cantidades de galio y boro son tales que la concentración de boro en el líquido dividida por la concentración de boro en el mismo, es igual a R^* (numéricamente igual
20



a 0,0038). Aumentando el ritmo de crecimiento en 50%, se produce en el cristal creciente una desviación de conductividad menor del 2%.

5 En el caso de un sistema de germanio, con galio y boro en el caldo en cantidades tales que dan un índice de conductividad como el del primer párrafo de este ejemplo, y una relación R igual a $R^* \pm 20\%$, un aumento de 50% en el ritmo de crecimiento desvía aproximadamente 5% la conductividad en el cristal que crece.

10 Como se aprecia por los anteriores ejemplos, con referencia a la exposición que antecede, una desviación en la relación de las concentraciones de solutos 1 y 2 en el caldo, a partir del valor crítico R^* , aunque no proporciona el producto idealmente compensado a expensas
15 de un caldo en que exista la relación R^* , constituye, sin embargo, una mejora notable frente al empleo de un soluto único. Para los sistemas de dos solutos comunes de este invento, se consideran márgenes razonables útiles de la relación R los de $0,8R^*$ a $1,2R^*$. Aunque éste es un margen útil preferido, de lo expuesto se desprende que las desviaciones del mismo, dentro de los límites antes señalados, constituyen una mejora en la uniformidad de las
20 características de conductividad de un material en curso de cristalización preparado conforme al invento, comparada con la de un material solidificado a partir de un caldo que no contenga soluto compensador.

25 Las características requeridas de los solutos 1 y 2, de conformidad con este invento, se pueden deter-



minar a base de la exposición y las ecuaciones. A título ilustrativo, enumeramos a continuación varias combinaciones apropiadas:

	<u>Ingrediente principal</u>	<u>Soluto 1</u>	<u>Soluto 2</u>
5	germanio	galio	antimonio
	germanio	indio	arsénico
	germanio	indio	antimonio
	silicio	galio	antimonio
	silicio	arsénico	boro
10	silicio	fósforo	boro
	germanio	galio	boro
	antimoniuro de indio	cinc	cadmio

Al analizar los ejemplos 1 y 2 de la tabla anteriormente expuesta, se supone tácitamente que el soluto compensador o soluto 2 es el que varía más en -k- al cambiar las condiciones de crecimiento. Debe señalarse que, a diferencia de los procedimientos de los ejemplos 3 y 4, el soluto predominante en el líquido o en el material que cristaliza puede ser el 1 ó el 2, según se quiera, y variar del uno al otro en el sólido en ciertas condiciones. Cuando ambos solutos son receptores o donadores, esto no tiene importancia, ya que la concentración del soluto que interesa en el material cristalizante es la concentración aditiva.

El procedimiento se ha descrito con referencia a sistemas ternarios simples, que contiene como solutos un receptor y un donador con valores -k- mayores o menores que 1, o dos solutos del mismo tipo inductor de conductividad, uno de valor -k- superior a 1, y otro de valor -k-



inferior a 1. Los cristales preparados conforme al presente invento pueden contener además otros solutos, que contribuyan a la compensación de este invento, como en el caso de un material disolvente con una primera impureza apreciable y dos impurezas apreciables complementarias, una de ellas de un tipo de conductividad puesto y otra del mismo tipo de conductividad que el soluto 1. También se pueden incluir ingredientes adicionales, por cualquiera de las razones conocidas en el ramo, como la de regular duraciones, entre otras. Estos procesos no se limitan a operaciones de fusión zonal, sino que se aplican con ventaja a las de congelación normal, como la de separar cristales. Cuando los procesos se aplican de este modo, prefijando el ritmo de crecimiento para compensar variaciones de concentración en el caldo puede obtenerse una porción de conductividad constante mayor de la ^aasequible de otro modo. Cuando el soluto compensador es del tipo que comunica la misma conductividad, y posee las otras características antes señaladas, las cantidades contenidas en el caldo se pueden elegir de modo que el aumento de uno compense la disminución del otro en el caldo, en un procedimiento de cristalización con ritmo de separación constante, a fin de lograr una porción substancial de conductividad constante.

Aunque el procedimiento se ha explicado refiriéndolo a variaciones fortuitas de las condiciones de crecimiento, la técnica de compensación se aplica con provecho en ciertas condiciones de estado constante. Cuando el espesor Δ de película no es uniforme en una interficie de congelación, por ejemplo, a causa de variaciones en la

242897



velocidad de agitación de un sector de interficie al otro, el uso de un soluto compensador como el aquí descrito proporciona efectivamente resistividad uniforme en una sección transversal que corresponde a dicha interficie.

5

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para cristalizar material semiconductor que presente características uniformes de conductividad eléctrica, a partir de una masa líquida que comprende como ingrediente principal un material extrínseco semiconductor fusible; caracterizado porque dicha masa líquida comprende como ingredientes secundarios, por lo menos dos solutos apreciables o influyentes 1 y 2, en los cuales una de las dos características (a) tipo inductor de conductividad, y (b) signo de la cantidad (1-k), es opuesta para los dos solutos, mientras que la otra característica es igual para ambos, y porque la relación entre la concentración del soluto 2 en el líquido y la del soluto 1, es de 0,8 a 1,2 veces el valor absoluto de R^* , siendo R^* la relación entre el coeficiente de ritmo de crecimiento del coeficiente de distribución del soluto 1 y el del soluto 2, mientras que k denota el coeficiente de distribución efectiva.

2) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de los dos solutos en el líquido es substancialmente igual al valor absoluto de R^* .

3) Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la masa líquida está consti-



tuída por una zona fundida de un procedimiento de nivelación zonal.

5 4) Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la masa líquida es el caldo de un procedimiento de congelación normal.

5) Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el procedimiento de congelación normal es un procedimiento de separación de cristales.

10 6) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material extrínseco semiconductor fusible es germanio, y el soluto 2 es antimonio.

7) Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el soluto 1 es galio.

15 8) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material extrínseco fusible es silicio, y el soluto 2 es antimonio.

9) Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el soluto 1 es galio.

20 10) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material extrínseco semiconductor fusible es silicio, y los solutos son boro y fósforo.

25 11) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material extrínseco semiconductor fusible es germanio, y los solutos son boro y galio.

12) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material ex-

25 JUN



trínseco semiconductor fusible es antimonio de indio,
y los solutos son cinc y cadmio.

5 13) Procedimiento para cristalizar material
semiconductor que presente características uniformes de
conductividad eléctrica.

Esta memoria consta de veinticinco páginas es-
critas por una sola cara.

BARCELONA, 25 JUN. 1958

P. A.

JOSÉ M. BOGISA
P. A.