

硅中热施主的电子结构

许振嘉 孙伯康 王万年 江德生 宋春英

(中国科学院半导体研究所)

1981 年 11 月 9 日收到

提 要

利用 20—300 K 的 Hall 系数测量和 6—300 K 的红外光吸收,研究了含氧 P 型 CZ 硅单晶经 450℃ 不同时间热处理后所产生的热施主问题。Hall 系数测量表明:经 100 hr 热处理的样品存在两个施主能级: $E_1 = 58\text{meV}$, $E_2 = 110\text{meV}$ 。对不同热处理时间的样品,从低温红外光吸收则可看见由于热施主所引起的复杂吸收光谱。这些吸收峰的数目随着热处理时间的加长而增加和加强。利用类氢模型和有效质量理论拟合和计算,可以证明与氧有关的热施主很可能是双重电荷施主。这些双重施主有多种组态,它与 450℃ 热处理的时间有关。

早在五十年代,Fuller 等人^[1]就发现,CZ 硅单晶经 460℃ 几小时热处理后,施主浓度大大增加,这种新增加的施主被称为热施主(TD)。稍后,Kaiser^[2]对 CZ 硅单晶的 TD 又深入进行研究,证实 TD 的形成取决于硅中的氧含量。因此,TD 也称为氧施主。

热施主中心的产生改变了原始硅材料的电学性质,从而对器件的性能产生不良影响。因此,对 TD 行为的研究具有重要意义。但是,这问题又十分复杂。二十多年来,虽然对热施主中心进行了广泛研究,然而对 TD 仍有许多不一致的看法和不清楚的认识。

Kaiser 等人^[3]曾对热施主提出一个 SiO_4 络合物的微观模型。Hrostowski 等人^[4]从分析热施主的精细吸收光谱入手,提出一个十分粗糙的电子结构的说明。最近,Wruck 等人^[5],Hiroshi Nakayama 等人^[6]分别发展了上述工作,用电学和光学方法进行研究,提出有关 TD 电子态的看法;Kimerling 等人^[7]也利用结电容技术研究了 TD 的一些能级和特征。本文目的是针对我国的硅材料,利用不同温度下的光吸收实验和 Hall 系数测量,对 TD 作进一步了解和讨论。

一、实 验

实验所用的硅样品都是制造 LSI 所常用的 CZ 硅单晶: P 型(掺硼),电阻率 $(7-10)\Omega \cdot \text{cm}$,空穴浓度 $(1-2) \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$,原始氧含量 $(1-2) \times 10^{18} \text{氧原子} \cdot \text{cm}^{-3}$,碳含量 $(1-3) \times 10^{16} \text{碳原子} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

样品从单晶切下,经研磨、抛光,使适合于作光吸收测量,通常厚度 $\sim 2\text{mm}$ 。Hall 系数测量,一般采用 Van der Pauw 法,样品为梅花状。

样品经严格清洁处理后,放在管式扩散炉内,在高纯(5N)氩气氛中进行 450℃ 退火。

一旦到达预定时间,就将装有样品的石英舟拉至炉外,在氩气氛中急骤冷却到室温. 然后用 HF 除去表面氧化层,以便得到真实的体内信息.

光学实验和氧、碳含量的估计方法如前所述^[8]. 实验主要在 IFS115 型傅里叶光谱仪和 PE599B 光栅光谱仪上进行,温度为 300—77K. 少量样品在 6K 和 30K 下进行测量.

Hall 系数的温度关系测量是在本所理化室技术组设计的小型致冷器上进行,温度为 300—20 K. 采用 35 系统的计算机作测量和计算,并打印出结果.

二、结 果

1. 氧含量 $> 5 \times 10^{17}$ 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 的 P 型 CZ 硅单晶,经 450°C 热处理后均有 TD 产生. 随着退火时间的增加,TD 也逐渐增多,以至 P 型转变成 n 型,如表 1 所示. 将这些样品在 20—300K 的温度范围内作 Hall 系数与温度关系测量. 对原生样品,可测出一个

表 1

样品号: Si-79-9

热处理时间 (hr)	0	4	10	24	44	100
型号	p	p	p	弱 n	n	n
电离能 (meV)						
E_0	45	32	实验点分散	实验点分散	—	—
E_1	—	—	—	—	显露 (实验点分散)	58
E_2	—	—	—	—	显露	110

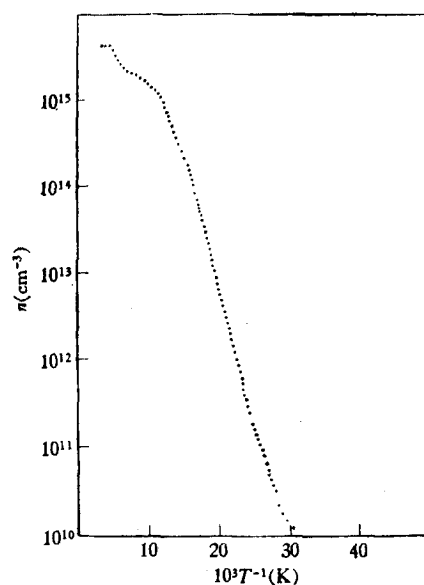


图 1 Si-79-9 450°C, 100hr $E_1 = 58\text{meV}$, $E_2 = 110\text{meV}$

单一能级, $E_0 = 45\text{meV}$. 显然, 这是杂质硼的激活能. 在 450°C 经短时间 ($\sim 4\text{hr}$) 热处理, 如表 1 所示, 样品虽然仍为 P 型, 但在 $R-1/T$ 曲线上, 实验点开始分散, 此时仍可肯定一个激活能为 $\sim 33\text{meV}$ 的能级. 随着热处理时间的加长, 达 24hr 后, 样品开始由 P 型转变为弱 n 型. 在 $R-1/T$ 曲线上, 此时实验点十分分散, 无法确定一个具有明确激活能的能级. 直至热处理时间加长达 44hr , 才显露出两个能级, 但在低温侧, 实验点仍然分散. 经 100hr 热处理后, 样品仍为 n 型, 此时在 $R-1/T$ 曲线上可以清楚看见两个能级, 如图 1 所示. 以上能级的变化, 显然是随着 TD 的形成所产生的. 我们假设热施主是一个双重施主, 即电荷的中性条件为

$$n + N_A^- = N_D^+ + 2N_D^{++} + p$$

其中 N_A^- 是残余受主浓度, N_D^+ 是一次电离后的施主浓度, N_D^{++} 是二次电离后的施主浓度. 求得两个施主能级的电离能分别为

$$E_1 = 58\text{meV}, \quad E_2 = 110\text{meV}.$$

2. 在低温 ($77-6\text{K}$) 光吸收测量发现, 在 $9\mu\text{m}$ 间隙氧特征吸收峰的长波侧出现一系列的新吸收带, 最多时可达 30 个以上, 典型的光谱如图 2 所示. 考察这些新吸收带, 具有以下特点:

1) 以 600cm^{-1} 为界, 我们把新吸收带分为两组: 在此界的长波侧称为长波区 (L 区), 在此界的短波侧称为短波区 (S 区). L 区吸收带的半高宽为 $\sim 5\text{cm}^{-1}$, S 区为 $\sim 10\text{cm}^{-1}$.

2) 随着退火时间的加长, 新吸收峰的吸收峰数目也逐渐增多. 以 77K 和 6K 测量的 S 区和 L 区吸收谱为例, 不同退火时间的样品吸收谱如图 3 所示.

3) 随着退火时间的变化, 这些新吸收峰的强度以及它们之间的相对强度都发生变化.

4) 对同一样品, 两组吸收带的温度依赖关系不同. 在 6K , L 区吸收带强, 而 S 区吸

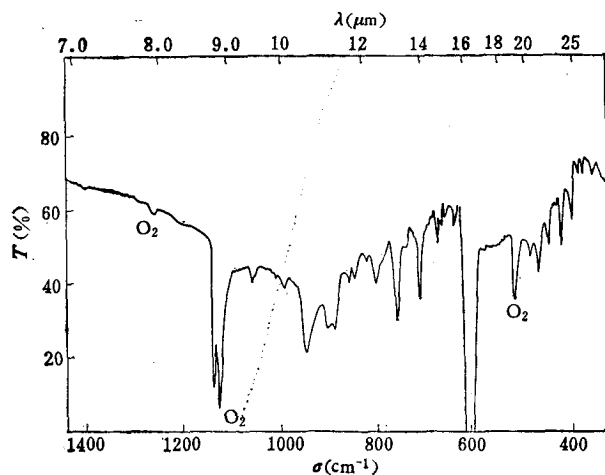


图 2 Si-79-4
450°C, 44hr, 80K

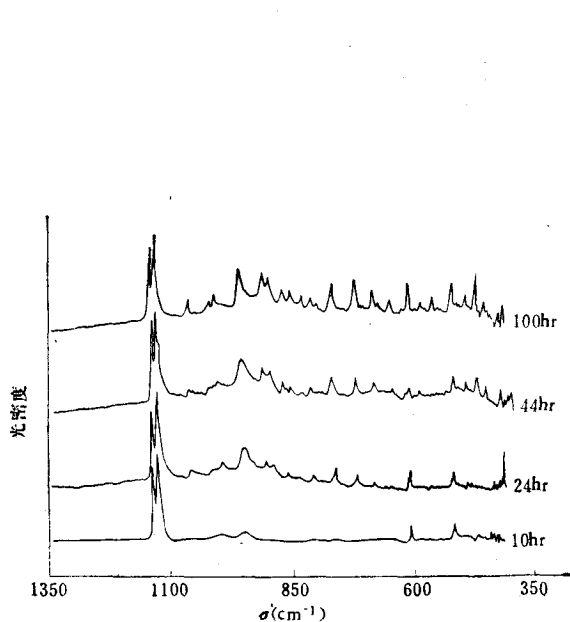


图 3(a) Si-79-4
LN₂, $\Delta\nu = 2\text{cm}^{-1}$, 450°C

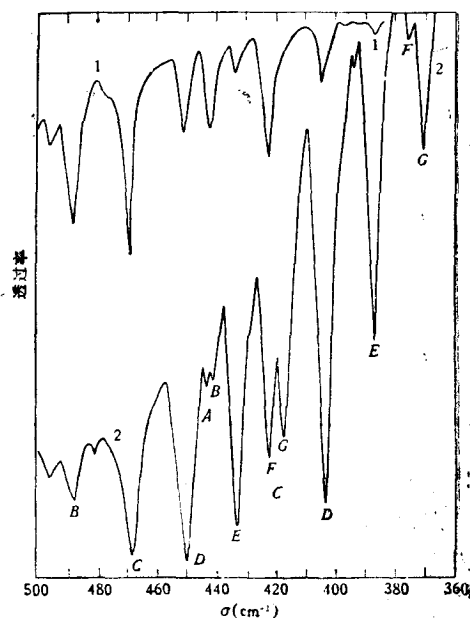


图 3(b) Si-79-4
6K, 1 为 450°C, 10hr; 2 为 450°C, 100hr

收带弱。温度上升至 30K, L 区吸收带减弱, S 区吸收带增强。当温度达到 77K, S 区吸收带很强, 而 L 区吸收带更弱。在 300K, 这两组吸收带都不出现。

三、讨 论

1. 从以上实验结果可见, 在吸收带的 L 区和 S 区, 分别存在若干对相应吸收带。这些成对的带的能量间隔大致相等,

$$L \text{ 区} \quad \Delta E_L = 47\text{cm}^{-1},$$

$$S \text{ 区} \quad \Delta E_S = 189\text{cm}^{-1}.$$

两者之比, $\Delta E_S/\Delta E_L \sim 4$ 。在 L 区和 S 区, 每一对相应的吸收峰都具有同步的消长关系, 即它们同时随温度变化变强或变弱。这一点意味着, 每一组成对的带可能来自同一基态到不同激发态的跃迁, 而 L 区和 S 区相应的两组成对的带可能来自同一双重施主的两种电离态引起的光跃迁。

2. 从以上分析并考虑到 Hall 系数测量的双能级结果, 我们用多种双重施主模型来解释 TD 的电子结构。

设从 L 区到 S 区的一系列吸收带分为七组: A, B, C, D, E, F, G 。每一组代表一种具有双重施主态的缺陷中心。根据 Faulkner^[9] 用有效质量近似理论计算旋转椭圆等能面导带的施主激发态的结果, 对大部份吸收带作如表 2 的指派。表 2 中 D^0 代表未电离的中性施主, D^+ 为一次电离后的施主, 各吸收带的位置相应于电子从基态到激发态的跃迁。但是, 尽管这七种缺陷中心都具有双重施主态, 由于中心原胞修正, 它们的基态能量

表 2 各吸收带的指派

吸收带 / 种类		A 中心 (cm^{-1})	B 中心 (cm^{-1})	C 中心 (cm^{-1})	D 中心 (cm^{-1})	E 中心 (cm^{-1})	F 中心 (cm^{-1})	G 中心 (cm^{-1})
D^0	$2p_0$	443	441	422	403	387	375	371
	$2p_{\pm}$		488	469	450	433	422	417
	$3p_0$		493	474				
	$3p_{\pm}$		514	495				
D^+	$2p_0$	823	806	760	714	696	677	657
	$2p_{\pm}$	1012	997	948	903	888	861	845
	$3p_0$			972				
	$3p_{\pm}$			1057				

是不同的。然而,对于从 $2p_0$ 开始的激发态,中心原胞修正则可以近似地忽略。正由于这一点,各种施主相应的两个激发态之间的能量间隔大致相等。如 $D^0(2p_{\pm})$ 态与 $D^0(2p_0)$ 态之间的能量差 $\sim 47\text{cm}^{-1}$, $D^+(2p_{\pm})$ 态与 $D^+(2p_0)$ 态之间的能量差 $\sim 189\text{cm}^{-1}$ 。而且,不同中心的同一激发态到导带的能量间隔是相同的,只要求得这个值,就可以分别求得各种缺陷中心的基态电离能。在如表 2 的指派,计算出 $2p_{\pm}$ 态与 $2p_0$ 态间的能量间隔以及 $3p_{\pm}$ 态与 $2p_{\pm}$ 态间能量间隔之间的比值,与 Faulkner 的理论计算结果^[9]作拟合。我们发现,当 $r^{\frac{1}{2}} = 0.585$, 即 $r = 0.200$ ($r = m_{\perp}/m_{\parallel}$, 为导带电子在导带等能面椭球的两个主轴方向的有效质量比), 可获得最佳的拟合。按照这样的拟合,我们分别求得从 $2p_{\pm}$ 到导带的能量间隔,对第一次电离和第二次电离分别为 55.7cm^{-1} (6.9meV) 和 224.0cm^{-1} (27.8meV)。从而求得每一种双重施主的一次电离能 E_D^0 和二次电离能 E_D^+ 。计算结果如表 3 所示。

表 3 各类中心的电离能

缺陷种类	$E_D^0(\text{meV})$	$E_D^+(\text{meV})$	E_D^+/E_D^0
A		153.4	
B	67.4	151.6	2.25
C	65.1	145.7	2.24
D	62.8	139.9	2.23
E	60.6	137.9	2.28
F	59.2	134.7	2.27
G	58.7	132.7	2.26

3. 在讨论 2 中,我们选用 $r = 0.200$ 作最佳拟合,这一参数与从回旋共振实验^[10]获得的精确的硅中电子有效质量比 $r = 0.2079$ ($r^{\frac{1}{2}} = 0.592$) 很为接近。同时,若取硅的低温静态介电常数 $K = 11.4$ ^[9], 再从实验上得到的各激发态之间的能量间隔来求电子的有效质量,则可得到

$$m_{\perp} = 0.205m_0, \quad m_{\parallel} = 1.02m_0.$$

与硅的电子有效质量实验值^[10]: $m_{\perp} = 0.19m_0$, $m_{\parallel} = 0.92m_0$ 相比是符合得较好的。考虑到我们仅用最简化的类氢模型来处理组态较复杂的热施主中心,这样的结果可以认为是

满意的。

4. 电学的 Hall 系数测量不如光激发的光吸收灵敏, 它无法分辨能量差异不大的各种双重施主, 只能作为一种双重施主处理。根据 Frank-Condon 原理, 电学方法测得的杂质电离能应该等于或低于光学吸收法测得的值。比较电学方法测得的两个能级, $E_1 = 58\text{meV}$, $E_2 = 110\text{meV}$, 和表 3 的 E_D^0 和 E_D^+ 是比较相近的。此外, $E_D^+ = 2.2E_D^0$ 的结果与 Pantelides 等^[11]的理论计算的双重施主的电离能结果也比较相符。

5. 实验中看到, 随着测量温度的升高, 长波区各吸收带的吸收减弱, 而短波区则增强。反之, 测量温度降低, 长波区各吸收带增强, 而短波区则减弱。这正是双重施主的特征和 Fermi 能级位置随温度变化的结果。施主的第二次电离是在施主的第一次电离的基础上产生的, 即 $N_D^0 = N_D^+$ 。所以代表 D^0 和 D^+ 的吸收光谱随温度的变化不是同步的, 它们的极大值不可能在同一温度出现。在室温时, Fermi 能级已下降到 E_D^+ 和 E_D^0 之下, 施主全部电离, 所以全部能态都是未填充的, 没有光吸收发生。温度下降到 77K, Fermi 能级上升到可以同较浅能级 E_D^0 相比的位置, E_D^+ 在 Fermi 能级之下。对 E_D^0 而言, 只有小部分基态仍有电子填充, 从而产生弱的长波区的红外吸收; 但对 E_D^+ 而言, 基态全部为电子所填充, 所以短波区吸收增强。温度下降到 6K, Fermi 能级已上升到 E_D^0 之上, 施主大部分处于电离状态, 此时对 E_D^0 态而言, 基态大部分为电子所填充, 因此长波区吸收增强, 而相应地短波区的吸收则应减弱。

6. 根据电学和光学实验结果, 我们用多种双重施主这一电子结构模型解释了硅中的热施主的一些行为。据此, 可以看到, 含氧硅在 450°C 热处理过程中, 产生的热施主的组态随热处理时间的变化是很复杂的。时间越长, 施主种类就增多, 各类施主的相对强度也变化, 最强的吸收向长波方向移动。热施主组态变化的复杂性给我们带来了许多仍有待研究的课题。显然, 上述我们得到的结果与一些国外报道的结果很不相同。在 Wruck 等人^[5]的工作, 他们观察到的两个能级与我们所观察到的比较接近, 但是他们所观察到的两个能级与热处理时间的关系与我们的很不相同。他们在热处理时间很短 ($\sim 6\text{ hr}$) 的情况下就看到两个能级。随着热处理时间的加长, 两个能级开始变为只能观察到一个能级, 而且这唯一的能级逐渐变为电离能更小的能级。我们观察到的情况则不同。随着热处理时间的加长, 开始是实验点分散。我们认为这是由于热处理过程中伴随着在硅中发生沉淀引起的。这种沉淀在热处理时间不长时, 分布并不均匀。因此, 在电学测试中由于样品的不均匀对测量发生干扰的问题, 所以实验点很分散。随着热处理时间加长, 沉淀分布均匀化了, 所以可以看见两个十分清晰的能级。另一方面, Hiroshi Nakayama 等人^[6]在 Hall 系数测量中, 观察到四个能级。我们反复核对, 并没有观察到这种现象。Kimerling 等人^[7]用结电容技术所观察到的两种激活能, $E_1 = 70\text{meV}$ 和 $E_2 = 150\text{meV}$, 则与我们目前所观察到的结果有相近之处。

7. 上述模型解释了大部分吸收带, 尚有少数几个吸收带 (643cm^{-1} , 749cm^{-1} , 789cm^{-1}) 没有得到指派。它们可能是由在 450°C 退火过程中产生的另外的缺陷中心所引起的吸收, 也可能与 C—O 络合物有关。对此, 尚需作进一步研究。

四、结 论

通过对 450°C 热处理含氧 CZ 硅单晶样品的变温 (20—300K) 的 Hall 系数测量和低温 (6—77K) 红外吸收光谱的分析, 利用类氢模型和有效质量理论作拟合和计算表明, 与氧有关的热施主很可能是双重电荷施主。这些双重施主有多种组态, 它与 450°C 热处理的时间有关。

考虑目前国际上有关热施主的各种实验结果和不一致的认识, 对于热施主的认识仍有待进一步工作和了解。

参 考 文 献

- [1] C. S. Fuller *et al.*, *Phys. Rev.*, **96**(1954), 833.
- [2] W. Kaiser, *Phys. Rev.*, **105**, (1957), 1751.
- [3] W. Kaiser *et al.*, *Phys. Rev.*, **112**(1958), 1546.
- [4] H. J. Hrostowski *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **1**(6)(1958), 199.
- [5] D. Wruck *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **56**(1979), 577.
- [6] Hiroshi Nakayama *et al.*, *Japan. J. Appl. Phys.*, **19**(9)(1980), L547.
- [7] L. C. Kimerling *et al.*, *J. Appl. Phys. Lett.*, **39**(5) (1981), 410.
- [8] 许振嘉等, 物理学报, **29**(1980), 823; 半导体学报, **2**(1981), 117.
- [9] R. A. Faulkner, *Phys. Rev.*, **184**(1969), 713.
- [10] J. C. Hensel *et al.*, *Phys. Rev. A*, **138**(1965), 225.
- [11] S. T. Pantelides *et al.*, *Phys. Rev. B*, **10**(1974), 621.

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THERMAL DONOR IN ANNEALED SILICON

Xu Zhen-jia Sun Bo-kang Wang Wan-nian
Jiang De-sheng Song Chung-ying

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

ABSTRACT

Using (20—300K) Hall coefficient measurement and (6—300K) IR optical absorption, thermal donor generated in P-CZ Si single crystal after heat treatment at 450°C over a wide range of time has been studied. It is shown from Hall coefficient measurements that two donor levels in the specimen after 100 hrs. annealing are observed: $E_1 = 56$ meV, $E_2 = 110$ meV. Low temperature IR optical absorption of specimens after annealing of different duration shows complex structure arising from thermal donor. The intensity and number of the absorption peaks increase with increasing duration of annealing. The results obtained can be phenomenologically explained fairly well by the hydrogen-like effective mass approximation theory assuming the occurrence of different species of doubly charged donor. The oxygen-related thermal donor can also be possibly understood as doubly charged donor. The number of species of thermal donor is closely correlated to the duration of annealing.