

硅中金受主能级在单轴应力下 瞬态电容的研究*

姚秀琛 秦国刚 曾树荣 元民华

(北京大学物理系)

1983年2月5日收到

提 要

用恒定温度下瞬态电容法研究了硅中金受主能级在沿〈100〉, 〈110〉, 〈111〉晶向单轴应力作用下的能级移动. 考虑到硅的导带在单轴应力下的分裂, 导出了单轴应力下深中心电子发射率的公式. 根据该式和发射率的实验数据以及切变畸变势常数 Ξ_n , 求出了金受主能级激活能随应力的改变. 在实验应力范围内(0—9kbar), 激活能与应力成线性关系. 当应力平行于〈110〉, 〈111〉晶向时, 激活能随应力改变的斜率分别为 $a_{\langle 110 \rangle} = -3.2 \pm 0.6 \text{ meV/kbar}$, $a_{\langle 111 \rangle} = -0.3 \pm 0.6 \text{ meV/kbar}$; 当应力平行于〈100〉晶向, 若取 $\Xi_n = 9.2 \text{ eV}$, $a_{\langle 100 \rangle} = -5.8 \pm 0.8 \text{ meV/kbar}$, 若取 $\Xi_n = 11.4 \text{ eV}$, $a_{\langle 100 \rangle} = -5.3 \pm 0.8 \text{ meV/kbar}$, a 表现出强烈的各向异性. 进一步确定了金受主能级相对于零压力下导带底的绝对移动的压力系数. 若取 $\Xi_n = 9.2 \text{ eV}$, 这些系数分别为 $S_{\langle 100 \rangle} = -1.3 \pm 0.8 \text{ meV/kbar}$, $S_{\langle 110 \rangle} = 0.7 \pm 0.6 \text{ meV/kbar}$, $S_{\langle 111 \rangle} = -0.7 \pm 0.6 \text{ meV/kbar}$. 如取 $\Xi_n = 11.4 \text{ eV}$, 则 $S_{\langle 100 \rangle} = -3.5 \pm 0.8 \text{ meV/kbar}$, $S_{\langle 110 \rangle} = 0.0 \pm 0.6 \text{ meV/kbar}$, $S_{\langle 111 \rangle} = -1.0 \pm 0.6 \text{ meV/kbar}$. 同一组的三个绝对移动值之间的偏离都超过了实验误差这一事实, 说明了金中心具有立方对称性, 同时中性金与带负电的金基态都是非简并的可能性很小.

一、引 言

近十几年发展起来的瞬态电容法和深能级瞬态谱法(DLTS)^[1,2], 已被证明是研究半导体中深能级的强有力方法.

凝聚态物理的发展证明单轴应力是一项有力的实验手段. 它降低系统的对称性, 从而使简并能级分裂方面的作用和磁场与电场相类似, 但又各有不同的特色. 在半导体中的迴旋共振、光吸收、发光、顺磁共振等许多工作中^[24-26], 单轴应力曾发挥了重要的作用.

注意到 Wallis 与 Zylbersztein^[9] 已将各向同性流体静压力用于瞬态电容研究, 但未见关于单轴应力下瞬态电容的研究. 我们试图探索通过单轴应力下的瞬态电容研究能否提供一些新的关于深能级的信息. Семенюк 等人^[27]用压阻方法研究锗中金能级(距导带底 0.2eV) 随单轴应力的移动. 对于硅中金的受主能级, 由于能级很深(距导带底 $\sim 0.54 \text{ eV}$),

* 本工作得到中国科学院科学基金委员会的部分资助.

压阻方法根本不适用。我们也没有看到用别的方法研究单轴应力下硅中金受主能级的移动的报道,我们认为利用单轴应力下的瞬态电容可以相当精确地研究这一问题。另外,因为迄今未观察到硅中金的顺磁共振^[7,9],所以对于金在硅中是否处于代位位置,是单纯金原子还是金的复合体,金受主基态属于什么对称表象等问题还有不少争议^[3-5,22],至今没有定论。我们认为通过研究金受主能级在单轴应力下的移动是否各向同性对于弄清金中心的对称性及其基态属什么对称表象是有帮助的。

考虑到硅中金在禁带上半部只有一个能级,我们采用恒定温度下的瞬态电容法。与深能级瞬态谱方法相比,这样做避免了温度扫描带来的实验误差,从而提高了测定激活能的精度。

由于硅的导带具有多谷结构,六个能谷分别处于 K 空间六个 $\langle 100 \rangle$ 方向上,除了应力平行于 $\langle 111 \rangle$ 方向外,在单轴应力下导带都要发生分裂,分裂值取决于应力的方向和大小。在瞬态电容实验中,电子的发射率及俘获率都将随着导带的分裂而变化。为了分析实验结果,必须先导出导带分裂情况下的电子发射率公式,这将在第二节中讨论。对于间接禁带半导体中的电子陷阱,此公式都是适用的。

二、原 理

假定深中心是 n 型半导体中的电子陷阱。在晶体不受任何应力时,深中心的瞬态电容 $\Delta C(t)$ 和电子发射率 e_n 的公式是大家熟知的

$$\Delta C(t) = C(\infty) - C(t) = \Delta C(0)e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

$$e_n = \frac{1}{\tau} = g\sigma_n v_n N_c e^{-\frac{E_c - E_T}{kT}}. \quad (2)$$

g 为深能级的简并因子, σ_n 为深能级俘获电子的俘获截面, v_n 为电子热运动的平均速度,

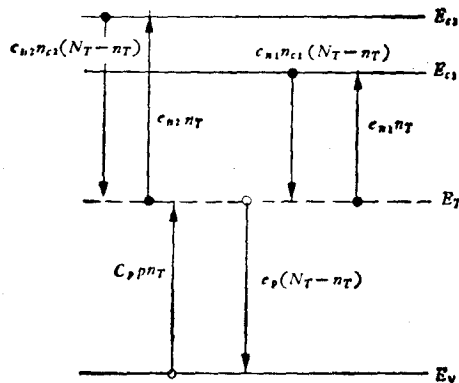


图1 导带发生分裂时深能级电子和空穴的发射和俘获过程

N_c 是导带有效能级密度, E_c 是导带底的能量, E_T 是深能级位置。如果 σ_n 与 T 无关,由于 v_n 正比于 $T^{1/2}$, N_c 正比于 $T^{3/2}$, 则 $\ln(e_n/T^2) - 1/T$ 应成直线关系, 由该直线的斜率可以确定深能级相对于导带底的位置 $E_c - E_T$ 。由于硅的导带底不在 K 空间的 Γ 点, 而是处于六个 $\langle 100 \rangle$ 方向上, 在单轴应力作用下不同能谷的移动不同, 导带发生分裂(单轴应力平行 $\langle 111 \rangle$ 方向时, 各能谷移动相同, 导带不分裂)。深能级上的电子跃迁到不同导带的热发射率是不相同的, 同时不同导带的电子被深中心俘获的俘获截面一般说来也不相同,

这时(2)式不再成立, 由 $\ln(e_n/T^2) - 1/T$ 的斜率已不能求得深能级的正确位置。为此根据细致平衡原理, 针对导带有分裂的情况, 推导出电子发射率的公式。

假定在单轴应力作用下导带分裂如图1所示。能量较低及较高的两带的导带底的能

量分别为 E_{c1} 与 E_{c2} 。下面可以看到价带分裂对此问题没有影响。

深中心中电子和空穴的发射与俘获等各个过程均在图 1 中示出, 由这些过程引起的深中心中电子浓度的改变率为

$$\begin{aligned} \frac{dn_T}{dt} = & c_{n1}n_{c1}(N_T - n_T) - e_{n1}n_T + c_{n2}n_{c2}(N_T - n_T) \\ & - e_{n2}n_T - c_p p n_T + e_p(N_T - n_T), \end{aligned} \quad (3)$$

式中 n_{c1} , n_{c2} 分别为第一、第二两个导带中的电子浓度; c_{n1} , c_{n2} 分别为两个导带中的电子被深中心俘获的俘获系数; e_{n1} , e_{n2} 分别为深中心中的电子发射到两个导带的热发射率; N_T , n_T 分别为深中心浓度和深中心上的电子浓度; p 为价带空穴浓度; c_p 为深中心对价带空穴的俘获系数; e_p 为深中心上空穴发射到价带去的热发射率。设 n_c 为两个导带中电子浓度之和, 则有

$$n_c = n_{c1} + n_{c2}. \quad (4)$$

在附录 II 中, 假定加单轴应力时导带的有效质量并不改变(一般单轴应力工作中多不考虑有效质量的改变。Королюк^[10] 考虑了单轴应力下有效质量改变对硅的电导的影响, 在平行于 $\langle 111 \rangle$ 方向的压力为 8kbar 时, 由他们的数据估计的状态密度有效质量的相对改变 $\sim 1/1000$, 电导有效质量的改变更小, 其影响是可以忽略的), 根据细致平衡原理导出电子发射率的公式为

$$e_n = \left(\frac{v_0 N_{c0}}{T_0^2} \right) g T^2 \left[\frac{\sigma_1 + \sigma_2 \xi e^{-\frac{(E_{c2} - E_{c1})}{KT}}}{1 + \xi} \right] e^{-\frac{E_{c1} - E_T}{KT}}, \quad (5)$$

$$\xi \equiv \frac{M_{c2}}{M_{c1}}, \quad (6)$$

式中 N_{c0} , v_0 分别是温度为 T_0 时的导带有效能级密度和电子热运动平均速度, T_0 为任意固定温度, 通常取 $T_0 = 300\text{K}$; σ_1 , σ_2 分别为深中心对第一导带和第二导带中电子的俘获截面; ξ 为第二导带(能量较高者)与第一导带(能量较低者)的能谷数之比。

在 p^+n 结上加脉冲使结由反偏变到零偏, 电子注入到反偏下结的耗尽区中, 被电子陷阱俘获, 改变脉冲宽度, 测得相应的瞬态电容的幅度 $\Delta C(0)$, 可以求出电子的俘获时间常数 τ_c 。由附录 II, τ_c 与 σ_1 , σ_2 , n_{c1} 和 n_{c2} 之间有如下关系:

$$\frac{1}{\tau_c} = (\sigma_1 n_{c1} + \sigma_2 n_{c2}) v_0. \quad (7)$$

定义平均俘获截面 $\bar{\sigma}$ 为

$$\bar{\sigma} \equiv \frac{\sigma_1 n_{c1} + \sigma_2 n_{c2}}{n_c}. \quad (8)$$

由 (7)、(8) 式有

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{n_c v_0 \tau_c}. \quad (9)$$

所以 $\bar{\sigma}$ 可以由实验测定的 τ_c 和 n_c 根据上式计算出来。由附录 II

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 \xi e^{-\frac{(E_{c2}-E_{c1})}{KT}}}{1 + \xi e^{-\frac{(E_{c2}-E_{c1})}{KT}}} \quad (10)$$

结合(5),(6)两式可得

$$c_n = \left(\frac{\nu_0 N_{c0}}{T_0^2} \right) g \bar{\sigma} T^2 \left[\frac{1 + \xi e^{-\frac{(E_{c2}-E_{c1})}{KT}}}{1 + \xi} \right] e^{-\frac{(E_{c1}-E_T)}{KT}} \quad (11)$$

根据文献[11]和[23],在没有应力时,硅中金受主能级对电子的俘获截面与温度无关.根据我们的实验测量,在实验的应力范围内,应力并不改变此种特性,也就是说金受主能级对导带电子的平均俘获截面 $\bar{\sigma}$ 在实验误差范围内与温度(-10—40°C)无关.

根据 Herring 等人的工作^[22],对锗、硅来说,在不很大的压力下,

$$E_{c2} - E_{c1} = bp, \quad (12)$$

其中 b 为一个依赖于单轴应力方向而与单轴应力数值无关的常数.当压应力平行于 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 三个晶向时,硅的 b 和(6)式定义的 ξ 值列在表1中.

表1 硅的 b 表达式和 ξ 值

压应力方向	ξ 值	b 表达式
$\langle 100 \rangle$	2	$\mathcal{E}_u (s_{11} - s_{12})$
$\langle 110 \rangle$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \mathcal{E}_u (s_{11} - s_{12})$
$\langle 111 \rangle$	导带没有分裂, ξ 没有意义	0

s_{11} , s_{12} 为弹性屈服系数,对于硅, $s_{11} = 0.768 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{dyn}$, $s_{12} = -0.214 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{dyn}$ ^[23]. \mathcal{E}_u 为切变畸变势常数.对于硅来说,在测量 \mathcal{E}_u 的数值方面做了许多工作. Tekippe 等^[6]小结了1972年以前这方面的研究.我们看到,虽然不同作者测得的 \mathcal{E}_u 不尽相同(都在 7.9 ± 0.2 到 $11.4 \pm 1.1 \text{eV}$ 范围内),但一般都只测量出一个温度下的 \mathcal{E}_u 值,只有 Balslev^[24]用间接吸收边的压谱法测得两个不同温度下的 \mathcal{E}_u 值, $T = 80 \text{K}$ 时, $\mathcal{E}_u = 8.6 \pm 0.2 \text{eV}$; $T = 295 \text{K}$ 时, $\mathcal{E}_u = 9.2 \pm 0.3 \text{eV}$.考虑到 \mathcal{E}_u 有这样的温度依赖关系,则大部分工作测出的 \mathcal{E}_u 值与 Balslev 的结果相近,而用电子顺磁共振方法测得的 \mathcal{E}_u 值为 $11 \pm 1 \text{eV}$ (1.25K)^[24]及 $11.4 \pm 1.1 \text{eV}$ (1.3—4K)^[27],用压光效应测得的为 $11.3 \pm 1.3 \text{eV}$ (300K)^[25],这三个结果彼此接近,但与 Baslev 等人的结果偏离较大.偏离的原因现在还不清楚.以下采用两个有代表性的 \mathcal{E}_u 值:(1) $\mathcal{E}_u = 9.2 \text{eV}$, (2) $\mathcal{E}_u = 11.4 \text{eV}$,分析讨论.

根据(11),(12)式可以得到

$$\ln \frac{c_n}{T^2} \left[\frac{1 + \xi}{1 + \xi e^{-bp/KT}} \right] = \ln \left(\frac{\nu_0 N_{c0}}{T_0^2} g \bar{\sigma} \right) - \frac{E_{c1} - E_T}{KT} \quad (13)$$

在一定压力 P 下,测出不同温度下的 c_n 值,再根据表1列出的 ξ 值和 b 值,作出

$\ln \frac{c_n}{T^2} \left[\frac{1 + \xi}{1 + \xi e^{-bp/KT}} \right] - \frac{1}{T}$ 图应为一条直线,由直线的斜率就可定出此压力 P 下的激活能 $E_{c1} - E_T$.

三、实验装置、样品及实验方法

1. 加压装置

图 2 为加压装置的示意图。压力由蜗轮、蜗杆机构(图中未画出)推动加压杆施加。压力大小用一个经过定标的压力传感器(图中也未画出)测量。热电偶通过样品后面电极的中心孔穿进去,直接触到样品管芯的背面。为避免热电偶信号和样品瞬态电容信号互相干扰,热电偶必须和后电极绝缘。用精密温度控制器(上海自动化仪表六厂 JWT-702 型)来控制加热电流,恒温的精度可达 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。上、下加压头与样品接触部分用硬质合金做成,其表面必须仔细研磨和抛光,光洁度要达到 $\nabla_{12}-\nabla_{13}$, 不平整度要求小于一个干涉带。利用载荷传感器来测量压力,测压精度为 0.5%。

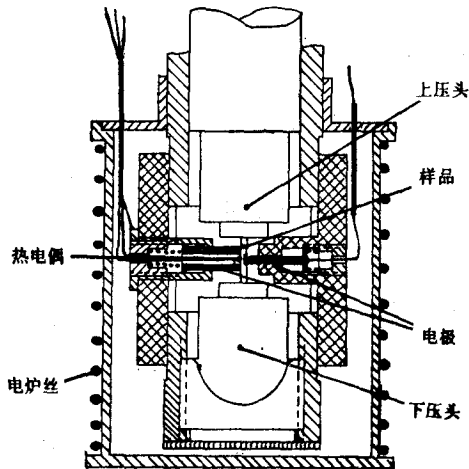


图 2

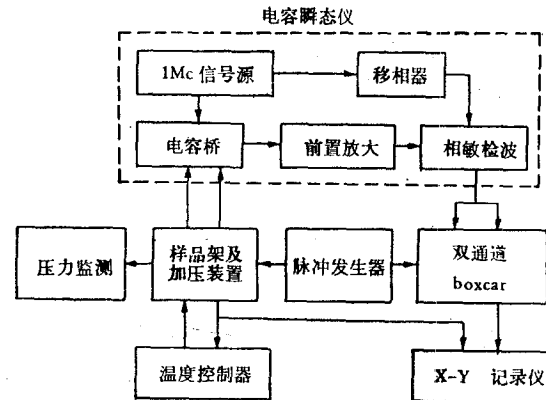


图 3

2. 实验装置框图

图 3 为实验装置框图。实验基本原理和装置已在文献 [18] 和 [19] 中详细讨论过,这里不再赘述。不同的是这里用了一个 PAK 公司的 Model 162 Boxcar 平均器和两个 M164 门积分器代替了原先用的锁定放大器,用时间扫描直接画出电容瞬态曲线以代替原来的温度扫描,另外增加了加压、测压装置和恒温控制器。

3. 样品制备

从 n 型 ($2-4\Omega \cdot \text{cm}$) 的单晶棒上,按照要求用 X 射线定向,并切割下 $5 \times 7 \times 0.7\text{mm}^3$ 的小片(见图 4)。先按常规的平面工艺,在 $5 \times 7\text{mm}^2$ 的面上做成直径为 $800\mu\text{m}$ 的 p^+n 结,在 $830-850^\circ\text{C}$ 下扩金半小时,金浓度与浅杂质浓度的比约为 2—5%。蒸铝并反刻,然后仔细研磨并抛光加压端面,这是压力能否加得大的关键,要求加压端面光亮平整,不平整度小于 2—3 个干涉带,同时上、下两个加压面越平行越好。最后,在样品背

面烧结金铂片和正面铝合金化同时进行,以形成欧姆接触.

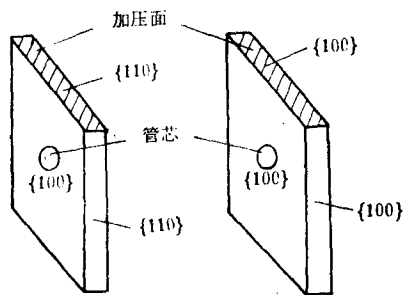


图 4

4. 实验方法

对于一定晶向的样品,在一定的压力与温度下,测得瞬态电容曲线 ($\Delta C(t)-t$ 关系),由此求得 e_n . 然后在恒定压力下改变温度(在 $-10-+50^\circ\text{C}$ 范围内)求得同一压力不同温度下的 e_n ,再利用 (13) 式求得该压力下的金受主能级的激活能. 当 $P//\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 晶向时,激活能测量误差小于 5meV , 当 $P//\langle 100 \rangle$ 时,它小于 6meV .

改变压力重复上述过程,一直到样品压碎为止. 一般最大压强可达 $7-10\text{kbar}$.

四、实验结果及讨论

图 5 表示在一定的温度 (0.2°C) 下,当应力平行于 $\langle 100 \rangle$ 晶向时,电容瞬态曲线随应力的变化. $\Delta C(t)$ 作为 t 的函数很好地符合 (1) 式所示的关系,由图 5 看出,电子发射率随压力的变化是明显的. 而图 6 表示 $P//\langle 111 \rangle$ 晶向时电容瞬态曲线几乎不随应力变化. 可见电子发射率随压力的变化表现出强烈的各向异性.

如上所述,在测得同一压力各个温度下的电子发射率 e_n 之后,作 $\ln \frac{e_n}{T^2} \left[\frac{1 + \xi}{1 + \xi e^{-bP/KT}} \right] - 1/T$ 图,由图的斜率可以求得该压力下金受主能级与能量较低的导带底的距离 $E_{cl} - E_T$, 图 7 表示 $P//\langle 110 \rangle$ 时这样的一组直线,由图 7 可见直线性是相当好的.

图 8 与图 9 为 $P//\langle 110 \rangle$ 及 $P//\langle 111 \rangle$ 晶向时,金受主激活能与压强的关系. 由图可

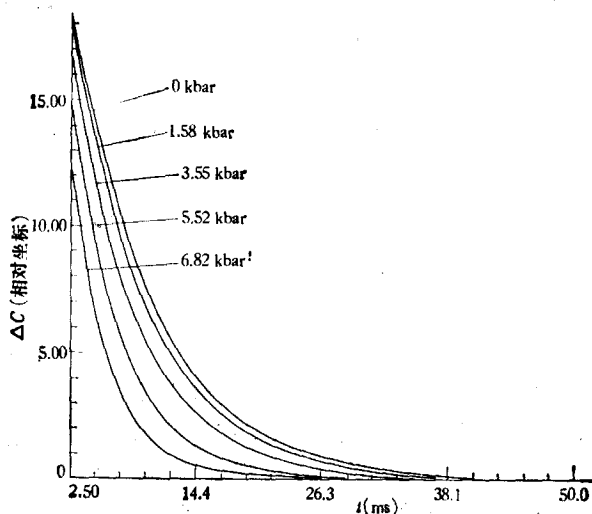


图 5

见激活能 $E_{c1} - E_T$ 随压力的增加而线性地减少, 可以用下式表示:

$$E_{c1} - E_T = E_0 + aP, \quad (14)$$

式中 E_0 为没有应力时金受主的激活能。

$P//\langle 100 \rangle$ 晶向时金受主激活能与压强的关系示于图 10(a) 和 (b). 沿这个晶向加单轴应力, 当压强不太大时, 根据同样一组电子发射率 e_n 的实验数据, 由 (13) 式求得的 $E_{c1} - E_T$ 对 ε_n 的值有一定的依赖关系, 图 10(a) 和 (b) 分别表示 $\varepsilon_n = 9.2\text{eV}$ 与 $\varepsilon_n = 11.4\text{eV}$ 时激活能作为压强的函数关系. 它们同样近似为线性关系, 但在 $\varepsilon_n = 11.4\text{eV}$ 时的线性明显地较 $\varepsilon_n = 9.2\text{eV}$ 时为好, 取 11 对实验数据, 前者的最小二乘法中的 x^2 量^[20] 为 0.51, 而后的 x^2 量为 0.98. 沿上述三个晶向加单轴应力时的 a 值都列在表 2 中.

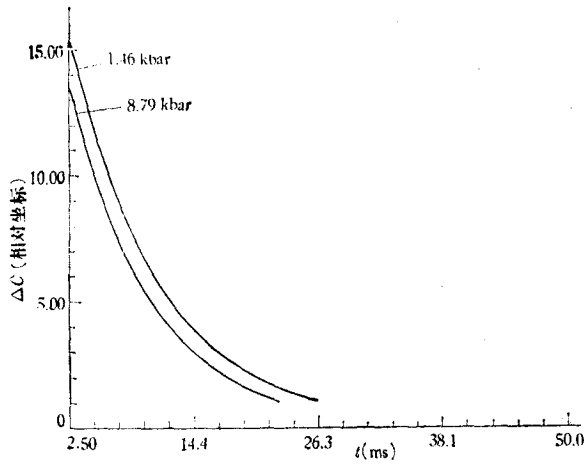


图 6

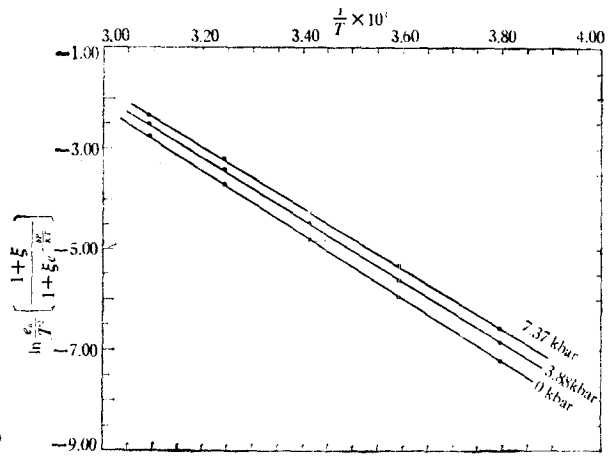


图 7 应力平行于 $\langle 110 \rangle$ 晶向时

$$\ln \frac{\varepsilon_n}{T} \left[\frac{1 + \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_c}}{1 + \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_c} e^{-\varepsilon_n / kT}} \right] - \frac{1}{T} \text{ 图}$$

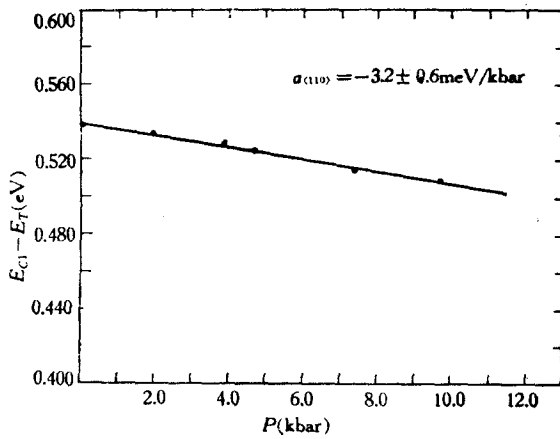


图 8 应力平行于 $\langle 110 \rangle$ 晶向时金受主激活能与压强的关系

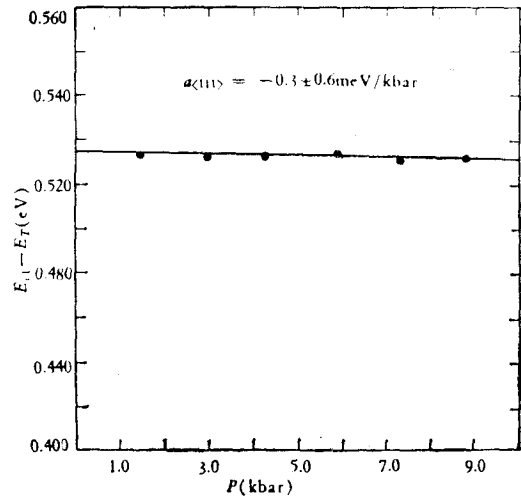


图 9 应力平行于 $\langle 111 \rangle$ 晶向时金受主激活能与压强的关系

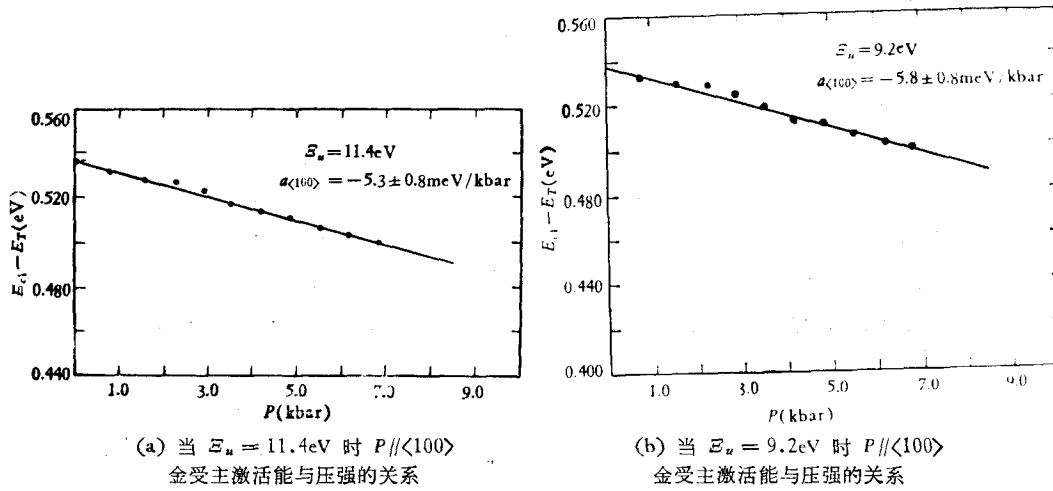


图 10

表 2 E_u 取 9.2eV 和 11.4eV 时得到的 a 和 S 值

E_u (eV)	$a(\text{meV/kbar})$			$S(\text{meV/kbar})$		
	$P//\langle 100 \rangle$	$P//\langle 110 \rangle$	$P//\langle 111 \rangle$	$P//\langle 100 \rangle$	$P//\langle 110 \rangle$	$P//\langle 111 \rangle$
9.2	-5.8 ± 0.8	-3.2 ± 0.6	-0.3 ± 0.6	-1.3 ± 0.8	0.7 ± 0.6	-0.7 ± 0.6
11.4	-5.3 ± 0.8	-3.2 ± 0.6	-0.3 ± 0.6	-3.5 ± 0.8	0.0 ± 0.6	-1.0 ± 0.6

对于 $P//\langle 111 \rangle$, 由于导带不分裂, 所以求出的激活能严格与 E_u 的取值无关. 对于 $P//\langle 110 \rangle$, 导带要分裂, 但由于在同一压强下, 在这个方向上导带的分裂只有 $P//\langle 100 \rangle$ 的一半, 同时 ξ 只是 $P//\langle 100 \rangle$ 时 $1/4$, 因而在 $P//\langle 110 \rangle$ 的情况下求出的激活能对 E_u 的依赖是微弱的.

在单轴应力下金受主激活能 $E_a - E_T$ 的改变是金受主能级的移动和导带能量较低的能谷移动的综合结果. 在单轴应力作用下^[2], 当 $P//[100]$ 晶向时, $[100]$ 与 $[\bar{1}00]$ 能谷的移动量为

$$-[\mathcal{E}_d(s_{11} + 2s_{12}) + \mathcal{E}_u s_{11}]P,$$

而 $[010], [0\bar{1}0], [001], [00\bar{1}]$ 四个能谷的移动量为

$$-[\mathcal{E}_d(s_{11} + 2s_{12}) + \mathcal{E}_u s_{12}]P,$$

其中 \mathcal{E}_d 为体变畸变势常数, P 为压强. 由于 $s_{11} > 0, s_{12} < 0$, 前两个能谷对应于能量较低的导带, 后四个能谷对应于能量较高的导带. 当 $P//[110]$ 晶向时, $[100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0]$ 四个能谷的移动量为

$$-[\mathcal{E}_d(s_{11} + 2s_{12}) + \frac{1}{2} \mathcal{E}_u (s_{11} + s_{12})]P,$$

而 $[001], [00\bar{1}]$ 两个能谷的移动量为

$$-[\mathcal{E}_d(s_{11} + 2s_{12}) + \mathcal{E}_u s_{12}]P.$$

因而前四个能谷对应于能量较低的导带. 当 $P//[111]$ 晶向时, 各能谷的位移量均为

$$- [\mathcal{E}_d(s_{11} + 2s_{12}) + \frac{1}{3} \mathcal{E}_u(s_{11} + 2s_{12})] P.$$

因而导带没有分裂。

由以上导带能谷的移动值和 a 的实验值, 可以计算出金受主能级在单位应力下相对于零压力下导带底的绝对移动量 S

$$\text{当 } P // \langle 100 \rangle \text{ 时, } S_{\langle 100 \rangle} = -a_{\langle 100 \rangle} - [\mathcal{E}_d(s_{11} + 2s_{12}) + \mathcal{E}_u s_{11}];$$

$$\text{当 } P // \langle 110 \rangle \text{ 时, } S_{\langle 110 \rangle} = -a_{\langle 110 \rangle} - [\mathcal{E}_d(s_{11} + 2s_{12}) + \frac{1}{2} \mathcal{E}_u(s_{11} + s_{12})];$$

$$\text{当 } P // \langle 111 \rangle \text{ 时, } S_{\langle 111 \rangle} = -a_{\langle 111 \rangle} - [\mathcal{E}_d(s_{11} + 2s_{12}) + \frac{1}{3} \mathcal{E}_u(s_{11} + 2s_{12})].$$

\mathcal{E}_d 数值很小^[28], $\mathcal{E}_d \approx \frac{1}{30} \mathcal{E}_u$, 可以略去。

表 2 中还列出了 \mathcal{E}_u 取值为 9.2eV 和 11.4eV 时计算得到的 S 值, 把这些 S 值(包括其误差)作图表示于图 11. 可以看到每组 S 值也同样表现出各向异性, 每组的 $S_{\langle 100 \rangle}$, $S_{\langle 110 \rangle}$ 和 $S_{\langle 111 \rangle}$ 等三个值之间的偏离都超出了实验误差的范围. 即使取已报道的最小的 \mathcal{E}_u 值 ($\mathcal{E}_u = 7.9\text{eV}$ (10K), 其 S 值也表示于图 11 中), 上述结论仍然成立. 若 \mathcal{E}_u 取较 11.4eV 还大的值, 则三个方向上的 S 之间的偏离比 $\mathcal{E}_u = 11.4\text{eV}$ 时更大. 由于沿不同晶向加压时, S 的公式中与 \mathcal{E}_d 有关的一项都是一样的, 因此是否考虑 \mathcal{E}_d 这一项也不影响上述结论.

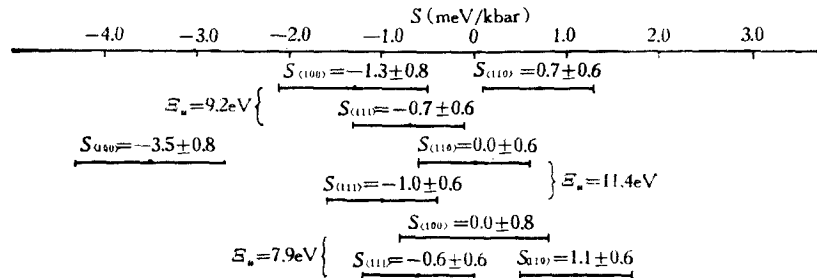


图 11 不同 \mathcal{E}_u 取值时金受主能级的绝对移动

Семенов^[27] 用压阻实验测量了单轴应力下 n-Ge 中激活能为 0.2 eV 的金能级的绝对移动, 当压强为 10^3kg/cm^2 (0.982 kbar) 时, 沿 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 三个晶向的移动量分别为 9.2 meV, 3.3 meV, 3.1 meV, 也是各向异性的。

Kaplyanski^[20, 21] 对晶格中杂质缺陷能级在单轴应力下的移动与分裂作过详细的研究. 根据这个理论, 在不是很大的单轴应力下, 能级的移动与压力有线性关系. 这种线性关系为一些单轴应力下的光学实验所证实^[29]. 据此, 结合导带底在单轴应力下的移动对压力的线性依赖关系, 就得到深能级激活能在单轴应力下与压力成线性关系的结论. 本工作中沿 $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 及 $\langle 100 \rangle$ 方向上加单轴应力时金受主能级与应力之间有线性关系是与上述理论一致的. 如前所述, 在取 $\mathcal{E}_u = 11.4\text{eV}$ 时线性较之 $\mathcal{E}_u = 9.2\text{eV}$ 时明显为好, 从移动应该是线性的前提出发, 本实验是支持 $\mathcal{E}_u = 11.4\text{eV}$ 的, 认为它较之 $\mathcal{E}_u = 9.2\text{eV}$ 更接近于实际.

根据 Kaplyanskii 的理论,如果深中心是立方对称的,其基态的对称表象属于 Γ_1^+ , Γ_2^+ 等非简并表象或属于双群表象 Γ_3^+ 与 Γ_4^+ , 则在单轴应力作用下基态不会发生分裂; 不管应力加在什么方向上, 基态的移动均为 AP , 这里 A 是一个与应力大小及方向都无关的常数, 也就是说能级移动量是各向同性的。

Ralph^[3] 研究了金受主, 导出了未加应力情况下金受主态上有电子的几率 f 与金受主态的简并因子 g 及能级 E_T 之间有如下关系:

$$f = \left\{ 1 + g \exp\left(\frac{E_T - E_F}{KT}\right) \right\}^{-1}, \quad (15)$$

其中

$$g = g^0/g^-, \quad (16)$$

$$g^0 = \sum_i g_i^0 \exp[-(E_i^0 - E_0^0)/KT], \quad (17)$$

$$g^- = \sum_j g_j^- \exp[-(E_j^- - E_0^-)/KT], \quad (18)$$

$$E_T = E_0^- - E_0^0. \quad (19)$$

(原文各指数函数上的宗量的符号都错了, 这里已订正.) 这里 E_F 是费密能级, E_i^0 及 E_j^- 分别为中性的及带负电的金中心的各个状态的能量, g_i^0 及 g_j^- 分别为它们的简并度, E_0^0 与 E_0^- 分别为中性的与负电金中心的基态能量. 由于对于金的情况, 库仑相互作用及自旋-轨道耦合引起大的分裂, 激发态与基态之间能量差远大于 KT (即使 $T = 300K$), 因此

$$g \simeq g_0^0/g_0^-. \quad (20)$$

这是一个与温度无关的常数。

我们认为可以把上述理论推广到有应力的情况. 如果中性的或带负电的金中心之一具有除开 Kramers 简并以外的简并, 在前述三个晶向上加单轴应力时, 这种简并会部分或全部地解除, 就出现了与基态靠得相当近的激发态, 这时的 g 因子是压力与温度的函数, 记作 $g(P, T)$,

$$g(P, T) = \frac{g^0(P, T)}{g^-(P, T)}. \quad (21)$$

其中

$$g^0(P, T) = \sum_{m=1}^{l^0} g_m^0 \exp\left(-\frac{\Delta E_m^0(P)}{KT}\right), \quad (22)$$

$$g^-(P, T) = \sum_{n=1}^{l^-} g_n^- \exp\left(-\frac{\Delta E_n^-(P)}{KT}\right). \quad (23)$$

这里 l^0 与 l^- 分别为中性与带负电的金中心的基态在应力作用下分裂成的能级数, $\Delta E_m^0(P)$ 及 $\Delta E_n^-(P)$ 分别表示从这两种金中心基态中分裂出来的能级与最低能级的能量差, g_m^0 与 g_n^- 则分别是上述分裂出来的能级的简并度. 如果这两种金中心的基态所属的对称表象已知, 则在 $[100]$, $[110]$, $[111]$ 单轴应力下的 $\Delta E_m^0(P)$ 与 $\Delta E_n^-(P)$ 可用文献 [20] 中的一般表示式表示。

有单轴应力的情况下硅中金受主态的能级是 P 的函数, 如记作 $E_T(P)$, 则

$$E_T(P) = E_{\min}^-(P) - E_{\min}^0(P). \quad (24)$$

这里 $E_{\min}^-(P)$ 与 $E_{\min}^0(P)$ 分别表示加压时带负电与中性金中心分裂出的各态中能量最低状态的能级。

如果金中心是立方对称的(金占代位位置是其中一个特殊情况), 而且中性的和带负电的金中心的基态都不是简并的(但可以有 Kramers 简并), 根据文献 [20], $E_{\min}^-(P)$ 与 $E_{\min}^0(P)$ 在前述三个晶向上施加单轴应力时的移动是各向同性的, 据 (24) 式, $E_T(P)$ 的移动也应是各向同性的。实际测定的 $E_T(P)$ 是各向异性的就意味着有两种可能: (1) 金中心不是立方对称; (2) 金中心是立方对称的, 但中性金中心或带负电的金中心的基态中至少有一个是简并的(不计 Kramers 简并)。在应力作用下, 它不仅移动, 还要分裂, 造成了沿不同晶向加单轴应力时金受主能级移动的各向异性。

五、结 论

本文尝试通过单轴应力下的瞬态电容来研究半导体中深中心的性质, 选择了硅中的金受主态作为对象, 由于在单轴应力下导带要发生分裂, 导出了在此条件下电子发射率的公式。根据单轴应力下的电子发射率作为温度与压力的函数的实验值, 结合上述公式求出了压力沿 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 晶向情况下的金受主激活能作为压力的函数, 在所加应力范围内, 激活能与压力有线性关系, 激活能随应力改变表现出强烈的各向异性, 据此与文献报道的切变畸变势常数求出了金受主能级相对于零压力下导带底的绝对移动值。沿不同晶向施加单轴应力时, 金受主能级的绝对移动之间的偏离超过了实验误差, 这说明金中心具有立方对称同时中性的与带负电的金中心的基态都属于非简并表象的可能很小。

作者感谢黄昆教授有教益的讨论, 感谢高崇寿老师在误差理论方面有益的讨论, 感谢刘弘度老师在光学实验用的单轴应力装置设计方面的宝贵经验, 感谢晏懋洵、陈开茅、杜永昌、邢妙香、常锦莲和程秋立等同志的帮助, 感谢有色金属研究总院 403 室在切割晶体上的大力支援。

附 录 一

间接禁带半导体中深中心在单轴应力下电子热发射率公式

在热平衡情况下, 由细致平衡原理,

$$c_{n1}n_{c1}p_T = c_{n1}n_T, \quad (A.1)$$

其中 $c_{n1} = \sigma_1 v_1$, 深中心中电子浓度 n_T 由下式确定:

$$n_T = \frac{N_T}{1 + g \exp\left(\frac{E_T - E_F}{KT}\right)}. \quad (A.2)$$

第一导带的电子浓度 n_{c1} 的公式为

$$n_{c1} = N_{c1} \exp[-(E_{c1} - E_F)/KT]. \quad (A.3)$$

由 (A.1), (A.2), (A.3) 式可以导出

$$c_{n1} = g\sigma_1 v_1 N_{c1} \exp[-(E_{c1} - E_T)/KT]. \quad (A.4)$$

同理可得出

$$c_{n2} = g\sigma_2\nu_2 N_{c2} \exp[-(E_{c2} - E_T)/KT]. \quad (\text{A.5})$$

以上式子中, σ_1, σ_2 分别为深中心对第一导带和第二导带中电子的俘获截面, N_{c1}, N_{c2} 分别为第一导带和第二导带的有效能级密度, ν_1, ν_2 分别为两个导带中电子的平均热运动速度。

假设单轴应力下导带电子有效质量不随压力而变, 则第一与第二导带诸能谷对应的有效质量相同, $\nu_1 = \nu_2$, 可记作 ν . 深中心电子发射到两个导带的总几率为

$$c_n = c_{n1} + c_{n2}. \quad (\text{A.6})$$

注意到

$$N_{c1} = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* KT}{h^2} \right)^{3/2} M_{c1}, \quad (\text{A.7})$$

$$N_{c2} = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* KT}{h^2} \right)^{3/2} M_{c2}, \quad (\text{A.8})$$

其中 M_{c1}, M_{c2} 分别为第一及第二导带的能谷数, m_n^* 为导带状态密度有效质量. 定义

$$\xi \equiv \frac{N_{c2}}{N_{c1}} = \frac{M_{c2}}{M_{c1}}. \quad (\text{A.9})$$

由 (A.4)–(A.9) 式可以导出

$$c_n = g\nu N_c \left[\frac{\sigma_1 + \sigma_2 \xi \exp[-(E_{c2} - E_{c1})/KT]}{1 + \xi} \right] \exp \left[\frac{-(E_{c1} - E_T)}{KT} \right]. \quad (\text{A.10})$$

由于

$$\nu = \nu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/2}, \quad (\text{A.11})$$

$$N_c = N_{c0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (\text{A.12})$$

ν_0 与 N_{c0} 是温度为 T_0 时的电子热运动平均速度和导带有效能级密度, T_0 为任意固定温度, 通常取为 300K. 由 (A.10)–(A.12) 式得

$$c_n = \left(\frac{\nu_0 N_{c0}}{T_0^3} \right) g T^{3/2} \left\{ \frac{\sigma_1 + \sigma_2 \xi \exp[-(E_{c2} - E_{c1})/KT]}{1 + \xi} \right\} \exp[-(E_{c1} - E_T)/KT]. \quad (\text{A.13})$$

附 录 二

在单轴应力下间接禁带半导体中深能级对导带电子的平均俘获截面的公式

由于 $c_p p \ll c_{n1}$, $c_p = c_p p_1 \ll c_{n1} n_{c1}$ (p_1 为费密能级位于深能级上时价带的空穴浓度), (3) 式中最后与空穴有关的两项可以略去, 因而价带分裂与否对问题没有影响, 可得

$$\frac{dn_T}{dt} = (\sigma_1 n_{c1} + \sigma_2 n_{c2}) \nu N_T - \frac{n_T}{\tau_c}, \quad (\text{A.14})$$

其中

$$\frac{1}{\tau_c} = \nu(\sigma_1 n_{c1} + \sigma_2 n_{c2}) + c_n. \quad (\text{A.15})$$

令

$$\beta \equiv \frac{1}{g} \exp \left(\frac{E_F - E_T}{KT} \right), \quad (\text{A.16})$$

则 (A.15) 式可改写为

$$\frac{1}{\tau_c} = c_n(1 + \beta). \quad (\text{A.17})$$

当 E_F 比 E_T 大上几个 KT 或更多时, $\beta \gg 1$, $\frac{1}{\tau_c} \gg e_n$, 近似有

$$\frac{1}{\tau_c} = \beta e_n, \quad (\text{A.18})$$

即

$$\frac{1}{\tau_c} = v(\sigma_1 n_{c1} + \sigma_2 n_{c2}). \quad (\text{A.19})$$

定义平均俘获截面 $\bar{\sigma}$ 如正文(8)式,由(8)式与 n_{c1} 的表达式(A.3)(及类似的 n_{c2} 的表示式)可以求得

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 \xi \exp[-(E_{c2} - E_{c1})/KT]}{1 + \xi \exp[-(E_{c2} - E_{c1})/KT]}. \quad (\text{A.20})$$

参 考 文 献

- [1] C. T. Sah, *Solid-State Electron.*, **13**(1970), 759.
- [2] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 3023.
- [3] H. I. Ralph, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 672.
- [4] J. A. Van Vechten and C. D. Thurmond, *Phys. Rev. B*, **14**(1976), 3539.
- [5] D. V. Lang *et al.*, *Phys. Rev. B*, **22**(1980), 3917.
- [6] V. J. Tekippe *et al.*, *Phys. Rev. B*, **6**(1972), 2348.
- [7] M. Höhne, *Physica Status Solid (B)*, **99**(1980), 651.
- [8] E. G. Sieverts, J. W. Corbett *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (B)*, **109**(1982), 83.
- [9] R. H. Wallis and A. Zylbersztejn, *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1981), 698.
- [10] C. C. Кополок, *Ф. Т. П.*, **15** (1981), 784.
- [11] S. D. Brutherton *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 677.
- [12] C. Herring and E. Vogt, *Phys. Rev.*, **101**(1956), 944.
- [13] H. B. Huntington, *Sol. Stat. Phys.*, **7**(1958), 274.
- [14] D. K. Wilson *et al.*, *Phys. Rev.*, **124**(1961), 1068.
- [15] K. J. Schmidt-Tiedemann, *Proceeding of the International Conference on the Physics of Semiconductors*, Exeter, (1962).
- [16] I. Balslev, *Phys. Rev.*, **143**(1966), 636.
- [17] G. D. Watkins and Frank. S. Ham, *Phys. Rev. B*, **1**(1970), 4097.
- [18] 杜永昌、晏懋洵, *物理*, **10**(1981), 109.
- [19] 秦国刚等, *半导体学报*, **2**(1981), 169.
- [20] A. A. Kaplyanskii, *Optics. Spectrosc.*, **16**(1964), 329.
- [21] A. A. Kaplyanskii, *Optics. Spectrosc.*, **16**(1964), 557.
- [22] W. R. Wilcox and T. J. Lachapelle, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 240.
- [23] R. H. Wu (吴荣汉) and A. R. Peaker, *Solid State Electronics* **25**(1982), 643.
- [24] J. C. Hensel and G. Feher, *Phys. Rev.*, **129**(1963), 1041.
- [25] F. Bassani and G. P. Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, (1975).
- [26] G. D. Watkins, *Point Defects in Solids*, Vol. 2 Ed. by J. H. Crawford, p. 333.
- [27] A. K. Семенов и А. В. Федосов, *Ф. Т. П.*, **13** (1979), 1001
- [28] M. H. Jørgensen, *Phys. Rev. B*, **18**(1978), 5657.
- [29] 例如见 C. P. Foy, *J. Phys. C. Sol. Stat. Phys.*, **14**(1981), L7.
- [30] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis in Physical Science*. McGraw-Hill Book Company, (1969).

A STUDY OF TRANSIENT CAPACITANCE OF GOLD ACCEPTOR ENERGY LEVEL IN SILICON UNDER UNIAXIAL STRESS

YAO XIU-CHEN QIN GUO-GANG ZENG SHU-RONG YUAN MIN-HUA

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

Using the method of transient capacitance at constant temperature, the shift of gold acceptor energy level in silicon under $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ uniaxial press has been studied. Considering the split of conduction band caused by uniaxial stress, a formula for electron emission rate from deep center to conduction band has been derived. With this formula and experimental data of emission rate and reported tangential deformation potential constant \mathcal{E}_u , the active energy of gold acceptor under various uniaxial stress has been determined. In the range of experimental stress (0—9 kbar), a linear dependence of active energy on stress has been found. When uniaxial presses are parallel to $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ crystal orientations, the proportionality constants are $a_{\langle 110 \rangle} = -3.2 \pm 0.6$ meV/kbar, $a_{\langle 111 \rangle} = -0.3 \pm 0.6$ meV/kbar respectively. When uniaxial press is parallel to $\langle 100 \rangle$ crystal orientation and if we take $\mathcal{E}_u = 9.2$ eV, $a_{\langle 100 \rangle} = -5.8 \pm 0.8$ meV/kbar, or if $\mathcal{E}_u = 11.4$ eV, $a_{\langle 100 \rangle} = -5.3 \pm 0.8$ meV/kbar. The changes of active energy are strongly anisotropic. Further more, we have determined the shift coefficients of gold acceptor level in the presence of uniaxial stress relative to the bottom of conduction band in the absence of uniaxial stress. When $\mathcal{E}_u = 9.2$ eV, the coefficients are $S_{\langle 100 \rangle} = -1.3 \pm 0.8$ meV/kbar, $S_{\langle 110 \rangle} = 0.7 \pm 0.6$ meV/kbar, $S_{\langle 111 \rangle} = -0.7 \pm 0.6$ meV/kbar respectively, when $\mathcal{E}_u = 11.4$ eV, the values are $S_{\langle 100 \rangle} = -3.5 \pm 0.8$ meV/kbar, $S_{\langle 110 \rangle} = 0.0 \pm 0.6$ meV/kbar, $S_{\langle 111 \rangle} = -1.0 \pm 0.6$ meV/kbar. Deviations among three coefficients of each group are larger than uncertainty of experiments. Thus, the possibility that gold centers in silicon have cubic symmetry and at the same time both negatively charged and neutral gold centers have nondegenerate basic states is quite small.