

# 半导体中浅杂质的傅里叶变换光热电离光谱

俞志毅 黄叶肖 陈建湘 叶红娟 沈学础

中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室

E. E. Haller

美国加州大学伯克利分校劳伦斯伯克利实验室

1989年1月15日收到

本文报道与快扫描傅里叶变换红外光谱仪相结合的光热电离光谱实验装置和测量系统。采用该系统高分辨率、高灵敏度地研究和测量高纯锗和高纯硅中的剩余浅杂质获得成功。在P型超纯Ge中发现浓度低达 $10^8\text{cm}^{-3}$ 的硼受主杂质的光热电离谱线,而探测灵敏度则至少可达 $10^7\text{cm}^{-3}$ ;在n型高纯Si中观测到Li-O复合型浅施主中心 $D(\text{Li},\text{O})$ ;施加本征激发光后在P型高纯Si中同时观察到B受主和P施主的跃迁谱线系。此外,在Si,Ge中均观察到与浅杂质更高激发态有关的跃迁。

## 一、引 言

1964年, Lifshits 和 Nad<sup>[1]</sup> 在测量 Ge 掺 Sb 样品的非本征光电导时,发现在光子能量小于 Sb 施主电离能的能量区域存在一系列尖锐谱线,它们的位置与 Ge 中 Sb 施主的远红外吸收峰位置一致。随后的分析表明<sup>[2]</sup>,上述谱线来自于浅杂质中心的光热电离“两步过程”。以浅施主为例:低温下处于杂质基态的电子受远红外光子激发跃迁到各杂质激发态(光激发);如果激发态电子具有足够长的寿命而且样品温度合适,那么就有可能吸收声子而进入导带(热电离),从而对样品电导做出贡献,并在对应光子跃迁能量的位置出现光电导峰。既然在此涉及到光激发和热电离这两步过程,因此基于该过程的光谱方法常称为光热电离光谱技术(photothermal ionization spectroscopy,简称 PTIS),苏联学者则称之为光电光谱技术(photoelectric spectroscopy)<sup>[3]</sup>。早期的工作<sup>[3]</sup>基于单色仪分光的手段,PTIS 的优点一直难以得到充分的发挥。只是到了70年代以后,尤其是近年来,PTIS 才获得了较大的发展<sup>[4-6]</sup>。这一方面是因为计算机技术的发展使得傅里叶变换光谱方法(FTS)<sup>[7]</sup>开始得到广泛应用,从而使高分辨率 PTIS 测量成为可能;另一方面是由于应用的迫切需要促进了晶体生长及提纯技术的提高,已能生长出净(电激活)杂质浓度很低的超纯无位错半导体材料(如,Ge:  $<10^9\text{cm}^{-3}$ ; Si:  $<10^{11-12}\text{cm}^{-3}$ ; GaAs:  $<10^{12-13}\text{cm}^{-3}$ ),并使所有传统的杂质检测技术在这种超纯材料中极微量杂质的探测与识别方面无能为力。事实上,高纯材料本身还为杂质态研究提供了理想的条件。即使是浅杂质的激发态也可被认为是孤立的和高度局域化的,从而可忽略它们波函数间的

交叠。傅里叶变换光谱技术的大光通量、高分辨率特点和电学测量技术的高灵敏度特点的结合,使 PTIS 成为识别和研究高纯半导体材料中剩余浅杂质的一种特别有力的手段,显示出重要的应用前途和学术价值。

本文详细报道与真空型快扫描 Nicolet 200SXV 型傅里叶变换红外光谱仪相结合的 PTIS 实验装置和系统。应用于超纯 Ge,Si 中剩余浅杂质的检测和研究,成功地获得了一系列令人满意的结果。

## 二、测量系统

PTIS 测量系统主要由光源、迈克耳孙干涉仪、可变温杜瓦瓶(样品室)、可调谐偏置电路、放大滤波电路、数据采集、贮存、处理系统,以及显示、绘图系统等部分组成,如图 1 所示。测量时,从光谱仪光源出射的红外光经迈克耳孙干涉仪调制后会聚到待测样品上。通过两端的欧姆电极在样品上施加适当的直流偏压后,样品所产生的光电导干涉信号经甚低噪声前置放大器及带通滤波器放大、滤波后,由示波器监视,同时输入傅里叶变换系统的数据采集接口。模拟信号经其内部系统进一步放大、滤波及 A/D 转换后,由计算机控制采集、贮存干涉图,再傅里叶变换成光谱图。最后结果在荧光屏上显示或由绘图仪描出。这样便获得了所测样品的光热电离光谱。

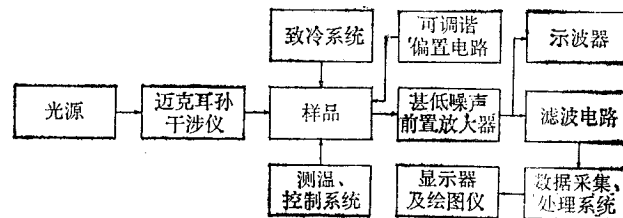


图 1 PTIS 测量系统框图

要强调的是,光热电导信号与样品温度以及所受应力等因素关系十分密切,必须在测量时保证样品温度稳定而且在样品上无外加应力。为此作者精心设计和自制了与 Oxford 杜瓦瓶内芯匹配的 PTIS 专用样品架。仔细地控制致冷系统的液氮流量、加热电阻上的电流以及样品架与杜瓦冷指间的热导,可以调节样品温度并将其稳定在 0.2K 的涨落以内。样品温度测量采用 107Ω 的碳电阻在 10μA 的恒定电流情况下进行。该碳电阻事先在室温、77K 和 4.2K 三个温度下定标。

超纯半导体样品上低温欧姆电极的制作对于获得高信噪比的光热电离光谱是至关重要的,也是十分困难的。作者采用离子注入和常规热退火或灯光退火技术使需作电极的表面金属化的方法,在超纯 Ge,Si 上制备电极。变温  $I-V$  特性测量表明,用这种方法制备的电极在液氮温度下仍具有良好的欧姆性。

如果选择合适的光路配置,使得光子能量  $h\nu$  大于材料禁带宽度  $E_g$  的本征发光和所研究波段的远红外光一起照射在样品上<sup>[8]</sup>,从而使其中已经电离的补偿型杂质重新中性化,可同时观察到浅施主和浅受主的光热电离跃迁。

### 三、测量结果

下面给出典型高纯样品光热电离光谱测量的结果。测量时光源为恒温 Globar, 分束片为不同厚度的 Mylar 薄膜。图 2 为 P 型超纯 Ge 样品 611-5.1(D) 在 8.0K 的光热电离光谱。变温 Hall 测量表明, 样品中总受主浓度为  $6.0 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ 。分束片为  $25 \mu\text{m}$  厚的 Mylar 膜, 滤光片为  $170 \mu\text{m}$  厚的黑色聚乙烯膜, 置于杜瓦瓶白色聚乙烯窗口外。仪器的光谱分辨率为  $0.06 \text{cm}^{-1}$ 。图 2 中 4 个系列的谱线分别归属于 B, Al 和 D-C 复合型受主  $A(D, C)_1$ ,  $A(D, C)_2$ 。该光谱无论是信噪比还是分辨率都是非常高的。例如, 既然该样品的总受主浓度为  $6.0 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ , 并且如图 2 所示这基本上就是 Al 受主的浓度, 那么从 B 线系和 Al 线系的谱线积分强度比较, 可以推测样品中剩余 B 杂质的含量约为  $10^8 \text{cm}^{-3}$ 。而根据 B 谱线与该谱噪声的幅度比较, 不难推断, 即使该样品中存在浓度低达  $10^7 \text{cm}^{-1}$  的剩余浅受主杂质亦是完全可以测出的。这大约就是 PTIS 方法探测半导体中微量剩余浅杂质的极限灵敏度, 比简单的红外吸收光谱方法高 5—6 个数量级。图 3 为超纯区熔 Si 单晶的结果。仪器分辨率为  $0.25 \text{cm}^{-1}$ 。其中下图所示为室温电阻率为  $470 \Omega \cdot \text{cm}$  的 n 型样品在 19.0K 的光热电离光谱。为进一步提高信噪比, 在杜瓦内芯的冷屏窗口上安装了一个白色聚乙烯非成像会聚透镜。图 3 中很强的跃迁谱线系列归属于 Si 中 P 的光热电离, 而在其低波数一侧的很弱的谱线系列的位置则与 Si 中所有已知的单原子浅施主的谱线均不一致。与以往结果<sup>[9]</sup>的仔细比较和分析表明, 它是样品中 Li-O 复合型浅施主  $D(\text{Li}, \text{O})$  的 A 系列。这一结果表明, 样品中除了主要剩余浅施主外, 还存在少数的 Li 和 O, 而且样品中 Li 的浓度远低于 O 的浓度, 以致于图 3 中未出现填隙 Li 施主原子的类氢谱线系。根据 Pell<sup>[10]</sup>得到的 Li, O 和 Li-O 复合型施主浓度之间的关系, 可以大致估计该样品中 O 含量  $\geq 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。图 3 中的上图为室温电阻率为  $700 \Omega \cdot \text{cm}$  的区熔 p-Si 在 18.4K 时的光热电离光谱。由于  $h\nu \geq E_g(\text{Si})$  的本征激发光的作用, 谱图中同时出现很强的属于 B 受主的向上的谱线系列和属于 P 施主的向下的谱线系列。在 P 施主每条谱线的右侧出现光电导的突然上升, 这似乎是电荷释放的“过冲”效应引起的。这一结果很好地表明 PTIS 在研究高纯半导体中杂质补偿度方面的重要意义。另外, 值得指出的是, 在高纯 Ge 和高纯 Si

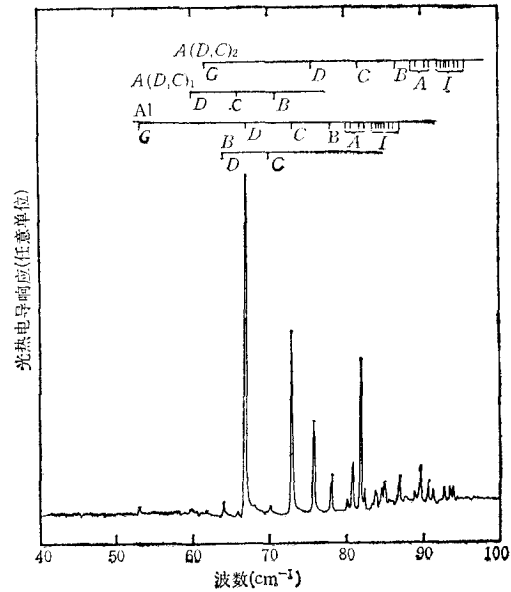


图 2 P 型超纯 Ge 611-5.1(D) 在 8.0K 的光热电离光谱 样品中总受主浓度为  $6.0 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ ; 仪器分辨率为  $0.06 \text{cm}^{-1}$ ;

光路: Globar +  $25 \mu\text{m}$  Mylar +  $170 \mu\text{m}$  黑色聚乙烯膜 + 白色聚乙烯窗口

侧的很弱的谱线系列的位置则与 Si 中所有已知的单原子浅施主的谱线均不一致。与以往结果<sup>[9]</sup>的仔细比较和分析表明, 它是样品中 Li-O 复合型浅施主  $D(\text{Li}, \text{O})$  的 A 系列。这一结果表明, 样品中除了主要剩余浅施主外, 还存在少数的 Li 和 O, 而且样品中 Li 的浓度远低于 O 的浓度, 以致于图 3 中未出现填隙 Li 施主原子的类氢谱线系。根据 Pell<sup>[10]</sup>得到的 Li, O 和 Li-O 复合型施主浓度之间的关系, 可以大致估计该样品中 O 含量  $\geq 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。图 3 中的上图为室温电阻率为  $700 \Omega \cdot \text{cm}$  的区熔 p-Si 在 18.4K 时的光热电离光谱。由于  $h\nu \geq E_g(\text{Si})$  的本征激发光的作用, 谱图中同时出现很强的属于 B 受主的向上的谱线系列和属于 P 施主的向下的谱线系列。在 P 施主每条谱线的右侧出现光电导的突然上升, 这似乎是电荷释放的“过冲”效应引起的。这一结果很好地表明 PTIS 在研究高纯半导体中杂质补偿度方面的重要意义。另外, 值得指出的是, 在高纯 Ge 和高纯 Si

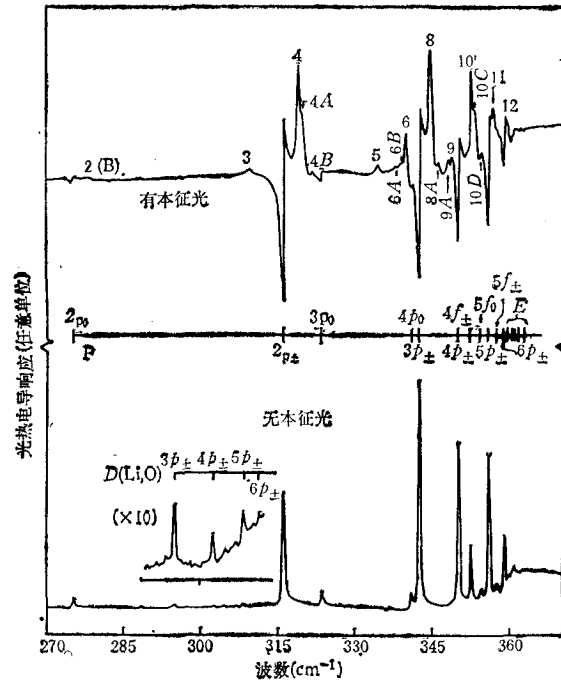


图3 超纯区熔硅单晶的光热电离光谱 仪器分辨率为  $0.25\text{cm}^{-1}$ ;

下图为室温电阻率为  $470\Omega \cdot \text{cm}$  的 n-Si 在  $19.0\text{K}$  的结果  
光路: Globar +  $3\mu\text{m}$  Mylar +  $45\mu\text{m}$  黑聚乙烯膜 + 白色聚乙烯窗口 + 白色  
聚乙烯会聚 (非成像) 冷透镜;  
上图为室温电阻率为  $700\Omega \cdot \text{cm}$  的 p-Si 在  $18.4\text{K}$  的结果,  
光路: Globar +  $3\mu\text{m}$  Mylar + KRS5 窗口 (存在本征光)

的光热电离光谱中可以清晰地看到与杂质更高激发态相关的跃迁谱线,尤其是 Si 中 B 和 P 的更高激发态谱线是以前未见报道的。

#### 四、结 论

与 Nicolet 200SXV 快扫描傅里叶变换红外光谱仪结合建立了光热电离光谱实验装置及测量系统。利用该系统获得了超纯 Ge, Si 中剩余浅杂质的高分辨率光热电离光谱。证实这种光谱方法用于半导体中的浅杂质探测的极限灵敏度至少可达  $10^7\text{cm}^{-3}$ ; 在 n 型区熔 Si 中探测到 Li-O 复合型浅施主杂质, 估计出样品中 O 含量约高于  $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ; 施加本征激发光同时观察到 Si 中 B 受主和 P 施主的光热电离跃迁; 而且在上述样品中还观察到从杂质基态到更高杂质激发态的跃迁谱线。

如果在该系统中引入外微扰, 例如单轴应力、磁场等, 进而研究超纯半导体中的剩余浅杂质在这些外场作用下的变化规律无疑是很有意义的。

作者感谢朱景兵在快速退火方面的大力协助, 陆卫、方晓明等的许多具体帮助。尤其要感谢复旦大学的邬建根和同济大学的张继昌为本工作提供了样品; 本所低温车间为本工作提供了液氮。

- [ 1 ] T. M. Lifshits, F. Ya. Nad', *Sov. Phys. - Doklady*, **10**(6) (1965), 532.  
 [ 2 ] Sh. M. Kogan, B. I. Sedunov, *Sov. Phys. - Solid State*, **8**(8) (1967), 1898.  
 [ 3 ] Sh. M. Kogan, T. M. Lifshits, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **39**(1977), 11, and references therein.  
 [ 4 ] G. E. Stillman, C. M. Wolfe, J. O. Dimmock, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by R. K. Willardson & A. C. Beer, Academic Press, New York, (1977), Vol. **12**, p. 169.  
 [ 5 ] E. E. Haller, W. L. Hansen, F. S. Goulding, *Adv. in Phys.*, **30**(1) (1981), 93.  
 [ 6 ] E. E. Haller, in *Festkorperprobleme (Advances in Solid State Physics)*, edited by P. Grosse, Vieweg, Braunschweig, (1986), Vol. **XXVI**, p. 203.  
 [ 7 ] R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, New York, (1972).  
 [ 8 ] 尚金才、俞志毅、陆卫、叶红娟、张继昌, *红外研究*, **7A**(1988), 237.  
 [ 9 ] A. K. Ramdas, S. Rodriguez, *Rep. Prog. Phys.*, **44**(1981), 1297.  
 [ 10 ] E. M. Pell, *Solid State Physics in Electronics and Telecommunications*, Academic Press, New York, (1960), Vol. **1**, p. 261.

## FOURIER TRANSFORM PHOTOTHERMAL IONIZATION SPECTROSCOPY OF SHALLOW IMPURITIES IN SEMICONDUCTORS

YU ZHI-YI HUANG YE-XIAO CHEN JIAN-XIANG YE HONG-JUAN SHEN XUE-CHU  
*Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica*

E. E. HALLER

*Lawrence Berkeley Laboratory, UC Berkeley, CA 94720, U. S. A.*

(Received 15 January 1989)

### ABSTRACT

We report the experimental set-up and measurement system combining with a fast-scan Fourier transform spectrometer for photothermal ionization spectroscopy. They have been successfully applied for the investigation and detection of residual shallow impurity centers in ultra-pure germanium and silicon single crystals with high resolution as well as high sensitivity. Boron acceptor at a concentration of the order of magnitude of  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  has been detected in ultra-pure germanium, and the detection limit of at least  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  has been demonstrated. Lithiumoxygen donor complex  $D(\text{Li}, \text{O})$  has been revealed in n-type highpurity silicon. Transition line series of both boron acceptor and phosphorus donor in p-type high-purity silicon have been observed simultaneously with the excitation of intrinsic light. In addition, the transitions associated with higher excited states of shallow impurities in both germanium and silicon have also been observed.