

高纯锗中浅受主的光热电离光谱*

余晨辉¹⁾²⁾ 张波^{1)†} 余丽波²⁾ 李亚军¹⁾ 陆卫¹⁾ 沈学础¹⁾

1) 中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

2) 西南技术物理研究所, 光电器件部, 成都 610041)

(2007 年 6 月 11 日收到, 2007 年 6 月 26 日收到修改稿)

在液氦温度附近, 运用傅里叶变换光谱以及与之相连的磁光光谱系统, 对室温电阻率约为 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型高纯锗样品进行了高灵敏度的光热电离光谱的研究. 从实验上确定了高纯锗样品中浅杂质光热电离的最佳温度范围, 在该温度范围内测量了样品的光热电离光谱, 指出该样品中主要杂质为浅受主硼与铝. 对杂质谱线发生分裂的两种原因, 补偿性杂质导致的快速复合以及随机应力等, 进行了分析讨论.

关键词: 高纯锗, 光热电离光谱, 元素半导体中的杂质和缺陷能级

PACC: 7155E, 0765G

1. 引言

发展高纯锗(Ge)最初是在制造核探测器过程中为了提高性能与稳定性对涉及到的相关基本机理理解的需要^[1,2]. 同时, 高纯 Ge 为浅杂质的研究提供了理想的条件, 因为高纯材料中杂质浓度很低, 杂质原子之间的距离已远大于杂质玻尔半径, 近乎完全独立, 杂质态波函数(甚至高激发态)之间的交叠和杂质-杂质相互作用可以忽略, 从而给浅杂质态的研究带来诸多方便^[3-6].

对高纯 Ge 材料的研究, 主要工作集中在 Ge 材料中的点缺陷上, 包括电性活跃与中性的杂质、杂质复合中心. 实验上相应发展了多种有效的探测光谱技术, 其中对杂质浓度探测灵敏度最高的技术是光热电离光谱技术. 半导体材料中, 光热电离过程是一个两步过程. 首先, 施主电子(或空穴)吸收红外光子从基态跃迁到施主(或空穴)的激发态, 然后再通过吸收声子从激发态跃迁到导带, 从而对光电导产生贡献. 为实现这一两步跃迁过程, 必须选择合适的温度. 一方面, 温度不能太低, 要使得受激电子在激发态上的寿命足够长并有大量的声子足以把电子从所关心的施主激发态上激发到导带; 另一方面, 样品的温度不能太高, 以免发生严重的热电离, 即声

子直接把电子从杂质基态激发到导带. 光谱技术的发展带动了材料提纯技术的发展, 材料的高纯度使得可以借助光谱技术在更高信噪比条件下观察到更高激发束缚态, 甚至发现更多浅杂质中心^[7,8].

本文首先测量了高纯 p 型 Ge 样品中浅杂质随温度变化的光热电离光谱, 确定了 Ge 样品的最佳光热电离温度范围. 在该温度范围内测量了样品高分辨率的光热电离光谱. 对该高纯样品中的杂质谱线系进行了分类指认, 指出该样品中主要杂质为浅受主硼与铝. 该样品中浅受主杂质谱线发生了分裂, 对分裂的两种主要原因, 补偿性杂质导致的快速复合以及随机应力等, 分别进行了分析讨论.

2. 实验与样品

本实验所使用的样品为由 Czochralski 法(切克劳斯基法, 又称直拉法)生长的高纯 p 型 Ge 单晶. 在室温下的电阻率约为 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右. 根据测试样品杆上样品头处的空间大小将样品切割成合适尺寸的长方体块. 切割完成后, 需要对样品依次进行研磨、化学抛光及欧姆电极制作等工序, 完成全部样品在光热电离光谱测试之前的准备工作. 欧姆电极的制作是通过离子注入及热退火处理来完成的. 通过测量样品在实验所要求的工作温度下 $I-V$ 曲线的线

* 国家自然科学基金(批准号: 10474107)和上海市基础研究重大项目(批准号: 06dj14008)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: bozhang@mail.sitp.ac.cn

性程度来判断欧姆电极是否制作成功^[9].

根据不同的实验测试要求,对傅里叶变换光谱仪中的灯源、滤光片、分束片及光路等进行了不同的配置.光热电离光谱测量系统是自搭建在 Bruker IFS 113v 型傅里叶变换光谱仪基础上的.图 1(a)为光热电离光谱测量原理示意图,图 1(b)为光热电离光谱测量系统的方框图

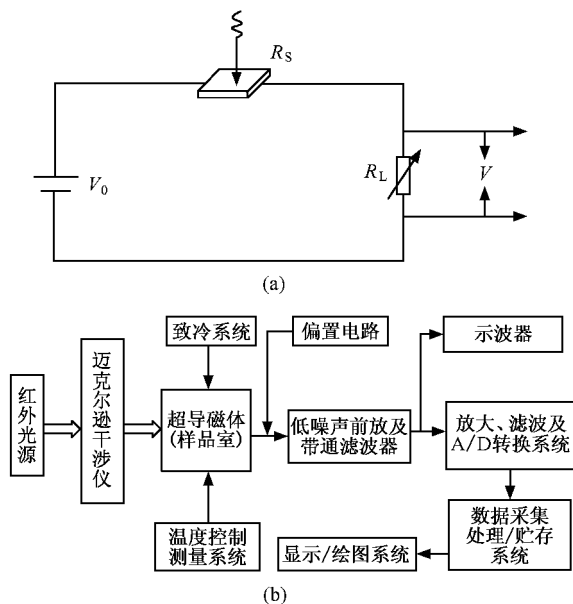


图 1 光热电离光谱测量原理示意图(a)与测量框图(b)

3. 实验结果与讨论

首先测量了高纯 p 型 Ge 样品在不同温度下的光热电离光谱,确定该样品最佳的工作温度区间,尽可能得到高灵敏度、信噪比良好的实验谱线.该样品随温度变化的光热电离光谱实验结果如图 2 所示.在液氦温度(4.2 K)下,探测不到该样品中杂质微弱的光热电离光谱信号,谱线未在图 2 中列出.当样品温度升至 5.8 K 附近时,杂质中各激发态对应的谱线开始比较明显,其中 70 cm^{-1} 右侧高频波段的谱线更尖锐,实际上这部分的谱线对应着杂质的高激发态.随着样品温度的继续升高,各激发态对应的谱线强度也随着温度继续升高,当温度升高到 7.2 K 附近时,该样品的各谱线强度差不多升到最大值.随着温度的进一步升高至 7.8 K 附近,这些谱线强度的增长非常有限,但整条光热电离光谱线的噪声明显增加.当温度继续升高至 10 K 附近时,光热电离光谱峰迅速减小甚至消失.由于温度过高,处

在杂质基态上的电子直接被热激发到导带上,从而探测不到任何光热电离响应的信号.由图 2 记录的随温度变化的光热电离光谱线的行为可知,该高纯 p 型 Ge 样品光热电离光谱测试的理想工作温度范围为 6.5—7.8 K.随后的测试过程中,选择的测试温度在 7.5 K 附近.并且我们不考虑由于浅杂质种类的不同,每种浅杂质对应的最佳光热电离温度间的微小差异,这种微小差异不会造成各浅杂质光热电离信号出现根本差异.

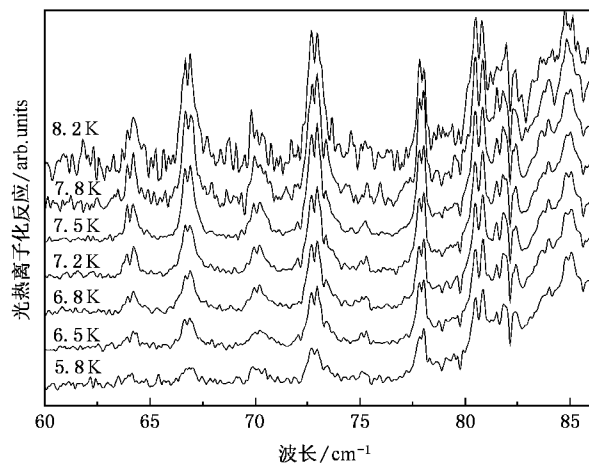


图 2 高纯 p 型 Ge 样品随温度变化的光热电离光谱

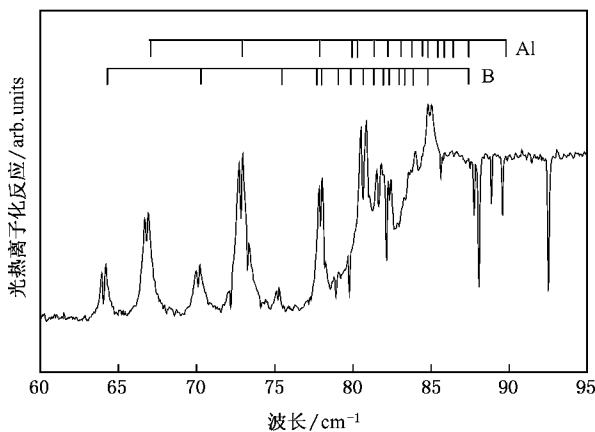


图 3 7.5 K 温度下,高纯 p 型 Ge 样品主要浅杂质的光热电离光谱

图 3 为 p 型高纯 Ge 样品在 7.5 K 温度条件下的光热电离光谱,光谱的分辨率为 0.06 cm^{-1} ,光谱范围为 $60\text{--}95\text{ cm}^{-1}$,在此范围内的谱线具有良好的信噪比.根据 Ge 相关理论计算^[10,11]与其他实验结果^[12-14]得到的浅杂质各激发态跃迁对应谱线间的能量间隔,即所谓的能量标度,可以将该波数范围内的谱线大致分为两组谱线系,对应着浅受主杂质基态到激发态的跃迁.根据谱线系中谱线对应激发态

跃迁的能量的大小,可知两种浅受主杂质分别为 Al 与 B,这也是 Ge 材料中最常见的两种浅受主杂质.这两组杂质谱线系中各谱线对应的终态指认以及与其他实验值或理论值的对比,列在表 1 中.用括弧括起来的数据,表示对应谱线强度的实验值较弱.谱线的命名规则,可参见文献 [15]. B_1 与 B_2 为实验观察到的 B 分裂后的两支谱线系, Al_1 与 Al_2 为实验观察到的 Al 分裂后的两支谱线系.图 3 中出现了一些向下的尖锐的谱线,主要集中在 86 cm^{-1} 高频侧.通过与大气背景谱吸收峰以及其他样品,如高纯 Si 样品,在此波段内的气体吸收峰比较可以确

认这部分尖锐的向下的谱线是由于气体吸收造成的.它们的谱线特征是线宽非常小,在光谱分辨率足够的情况下,比光热电离光谱线宽要小很多.至于这些气体的具体成分可以通过手册查询,在此不再多述.

图 3 中一个比较明显的现象就是浅受主 B 与 Al 谱线系中部分谱线发生了分裂,终态为低激发态的谱线发生的分裂比较明显,而终态为高激发态的谱线的分裂相对来讲小一些,以至于实验上观测不出来.分裂后的两组谱线系中对应谱线分别分布在未分裂谱线位置的两侧.

表 1 实验测量得到的 p 型高纯 Ge 样品中主要浅受主杂质 B 与 Al 各谱线的能量值及与其他实验结果的对比,单位为波数 cm^{-1} .

	B_1	B^{121}	B_2	Al_1	Al^{121}	Al_2
D	63.92	64.06	64.23	66.61	66.76	66.91
C	69.96	70.09	70.22	72.70	72.81	72.96
B	75.09	75.20	75.30	77.79	77.93	78.02
A_4	77.16	77.27	77.53		80.01	
A_3		77.92		80.51	80.67	80.87
A_2		78.95		(81.48)	81.68	(81.48)
A_1		79.60			82.33	
I_8	(80.51)	80.65	(80.92)	(83.21)	83.34	(83.21)
I_7		81.08		(84.07)	83.82	(84.07)
I_6	(81.54)	81.82	(81.54)	(84.78)	84.58	(84.78)
I_5		82.19		(85.00)	84.94	(85.00)
I_4	(82.25)	82.81	(82.25)		85.55	
I_3	(82.91)	83.33	(82.91)		86.10	
I_2		83.87			86.62	
I_1	(84.85)	84.93	(84.85)		87.62	
E_{binding}	87.43	87.29	87.12	90.04	89.89	89.74

对于高纯 Ge 中浅受主谱线分裂的原因,目前主要有两种解释.第一种解释是由 Skolnick 等小组提出的^[16].在研究 Ge 中少数补偿性杂质的光热电离光谱过程中,该小组观察到 p 型 Ge 样品在有带隙光照射的情况下,其光热电离光谱中浅受主的谱线发生了分裂.实验现象与我们的实验结果非常相似.他们对此分裂现象的解释是基于载流子快速复合模型之上的.载流子快速复合的机理如下:样品中电离杂质被带隙光中性化后,对载流子的散射将会明显下降,但是在它们继续吸收红外辐射光再次被电离后,它们对载流子的散射将会增强.载流子的迁移率对光热电离过程中杂质的电离非常敏感,迁移率的下降就导致了光热电离信号的下降,出现

负的光热电离信号.根据这个模型可以知道,当带隙光照射在样品表面时,在表面区域内的多数与少数载流子都可以引起负的光热电离信号,因为原本被带隙光中性化的杂质电离后,无论其带什么类型的电荷,都会加强对其他载流子的散射.另外,杂质被带隙光中性化后会导致样品中随机电场强度的减小,而在低温下,正是样品中的随机电场造成了杂质光谱线宽的增加,这就导致了来自被照射区域的光谱线宽要比来自体材料内部光谱线宽窄一些.于是,在充分带隙光照射情况下,两个不同线宽的正负信号叠加在一起就形成了谱线分裂的现象.简而言之,这一种解释就是,Ge 样品中谱线的分裂是来自表面区域内窄的位于中心的负信号与来自体材料内

部宽的正信号叠加的结果. 这种解释虽然有一定的合理性,但也有值得商酌的地方,例如,在有些杂质浓度差不多的高纯 Ge 的补偿性杂质的光热电离光谱实验中却观察不到浅杂质谱线分裂的现象^[15],在高纯硅的补偿性杂质的光热电离光谱实验中浅杂质谱线分裂的现象更少出现. 这一解释的验证可以通过改变带隙光强度观察谱线分裂变化的实验来进行.

光谱谱线分裂最普遍的原因是由于样品中存在一定的应力,该应力可能是样品内部缺陷等造成的,也可能是在将样品安装到样品头过程当中造成的. 我们实验中,最可能导致样品中产生应力的步骤是用低温胶将样品粘贴在样品头上. 低温胶在室温下已经将样品粘牢,当样品工作在低温后,由于热胀冷缩等原因会使低温胶施加给样品一定大小的应力,该压力可能是导致杂质能级分裂,进而是光谱谱线分裂的直接原因. 由于低温胶粘样品过程中的应力是随机的,为了验证应力是否是谱线分裂的原因,我们将样品拆下后用不等量的低温胶以不同的方式再次安装样品,随机产生的施加给样品的应力肯定会

发生变化,但在实验误差允许的范围内,并没有观察到分裂后谱线位置的变化. 从这方面的事实来看,对于应力是造成浅受主谱线分裂的说法还需要进一步的验证. 应力除了能造成谱线分裂外,还可能造成杂质谱线系在横坐标上的平移,因此,在对有应力存在的样品中谱线进行指认时,要考虑该谱线系是否在应力作用下发生平移.

4. 结 论

本文主要对 p 型高纯 Ge 样品中浅杂质进行了高灵敏度、高分辨率的光热电离光谱研究. 首先,确定了样品中杂质光热电离的最佳工作温度范围,随后在该温度范围内测量了样品的光热电离光谱,根据浅杂质的特征谱线、其他实验结果与相关理论计算结果,指认出该样品中主要包含 B 与 Al 两种浅受主. 此外,还指出了补偿性杂质导致的快速复合机理,虽然对杂质谱线发生分裂的解释有一定的合理性,但不具有普遍性,应力对谱线分裂可能起决定性作用,还需要更多的实验进一步验证.

- [1] Haller E E, Hansen W L, Goulding F S 1981 *Adv. Phys.* **30** 93
- [2] Haller E E 2006 *Materials Science in Semiconductor Processing* **9** 408
- [3] Mu Y M, Peng J P, Liu P L, Shen S C, Zhu J B 1993 *Phys. Rev. B* **48** 10864
- [4] Kogan S M, Lifshits T M 1977 *Phys. Stat. Sol. (a)* **39** 11
- [5] Ramdas A K, Rodriguez S 1981 *Rep. Prog. Phys.* **44** 1297
- [6] Liu P L, Mu Y M, Shen X C, Zhu J B 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1544 (in Chinese) [刘普林、穆耀明、沈学础、朱景兵 1994 物理学报 **43** 1544]
- [7] Yu Z Y, Huang Y X, Shen S C 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 2084
- [8] Yu C H, Zhang B, Li Y J, Lu W, Shen X C 2007 *Solid State Commun.* **142** 71
- [9] Du G, Han D D, Han R Q, Kang J F, Liu X Y, Xia Z L 2005 *Chin. Phys.* **14** 1041
- [10] Faulkner R A 1969 *Phys. Rev.* **184** 713
- [11] Broeckx J, Clauws P, Vennik J 1986 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** 511
- [12] Darken L S 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 3754
- [13] Darken L S 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 1118
- [14] Haller E E, Falicov L M 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 1192
- [15] Darken L S, Hyder S A 1983 *Appl. Phys. Lett.* **42** 731
- [16] Skolnick M S, Eaves L, Stradling R A, Portal J C, Askenazy S 1974 *Solid State Commun.* **15** 1403

Photo-thermal ionization spectroscopy of shallow acceptors in high purity germanium *

Yu Chen-Hui^{1,2)} Zhang Bo^{1)†} Yu Li-Bo²⁾ Li Ya-Jun¹⁾ Li Wei¹⁾ Shen Xue-Chu¹⁾

1) *National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China*

2) *Southwest Institute of Technical Physics, Department of Photo Devices, Chengdu 610041, China*

(Received 11 June 2007; revised manuscript received 26 June 2007)

Abstract

The results of high sensitivity photo-thermal ionization spectroscopic (PTIS) investigation of shallow acceptors in high purity p-type germanium sample with room temperature resistivity of about $50 \Omega \cdot \text{cm}$, at temperature above liquid helium by Fourier transform spectrometer and associated magneto-optical measurement systems, are reported. The optimum photo-thermal ionization temperature range for the shallow impurities in high purity germanium is determined experimentally. At temperatures within this range, the PTIS spectra of this sample were measured. Boron and aluminum are found to be the main shallow acceptors in the sample. The causes of line splits of spectra, rapid recombination of compensating impurity and random strain, are analyzed and discussed.

Keywords: high purity germanium, photo-thermal ionization spectroscopy, impurity and defect levels in elemental semiconductors

PACC: 7155E, 0765G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474107) and the Major Project of the Shanghai Municipal Commission of Science and Technology, China (Grant No. 06dj14008).

† Corresponding author. E-mail: bozhang@mail.sitp.ac.cn