

高纯硅中新的浅施主中心

俞志毅 黄叶肖 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, 上海, 200083)

摘要——报道了 N 型高纯区熔硅单晶的高分辨率光热电离光谱 (PTIS), 观察到 2 个新的谱线系列。结果表明新的谱线系列可能与 2 个“类氢”复合型浅施主中心 (NSD) 有关, 其浓度低达 $\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$, 电离能分别为 36.61 meV 和 36.97 meV。另外, 对 P 和 NSD(1) 都观察到以前未能分辨的与 $6p_{\pm}$ 以上杂质激发态有关的谱线, 分析表明, NSD 可能是晶体生长过程中产生的, 氧可能在其中起重要作用。

关键词——高纯硅, 剩余浅施主, 复合型杂质中心, 光热电离光谱。

1. 引 言

半导体中的杂质对材料质量对器件性能起着举足轻重的作用, 同时杂质态也是一个重要的和令人感兴趣的课题, 在理论和实验方面都已有了相当多的研究。高质量的高纯硅单晶是制作核辐射探测器和光探测器必不可少的半导体材料, 也是许多重要应用的理想的起始材料, 另外, 高纯半导体本身为杂质态研究提供了良好的先决条件。例如, 杂质波函数甚至其激发态的波函数交叠都可以忽略, 杂质可以看作是完全孤立的, 杂质-杂质相互作用引起的谱线展宽也就可以忽略。目前, 采用反复区熔提纯技术已可获得杂质浓度低于 10^{11} cm^{-3} 的高纯无位错硅单晶, 显然, 其中含量极低的剩余浅杂质的探测与识别对于材料性能的检测与进一步改善是至关重要的。光热电离光谱技术 (PTIS)^[1] 就是这样一种理想的光谱检测手段, 其探测灵敏度至少可达 10^7 cm^{-3} ^[2]。该方法将样品直接作为一个光电导器件, 测量杂质电子(或空穴)的光热电离两步过程对电导的贡献, 即样品的光热电离光电导响应。

本文报道 N 型高纯区熔硅的高分辨率光热电离光谱。不仅观察到 Li、D(Li, O)、P 及 As 谱线系列, 而且发现了浓度低于 10^9 cm^{-3} 的新浅施主谱线 (NSD), 还首次观察到 P 和 NSD(1) 的高激发态谱线。

2. 实 验

本文所用高纯硅单晶是在高真空或氩气氛区熔生长成的。从锭条上切下边长 10 mm

的正方体样品,用金刚砂仔细研磨去除样品表面的切割损伤后,在氢氟酸与硝酸的混合液中化学抛光直至样品表面光亮平整。样品电极采用低能离子注入和快速退火技术制成,即在两个相对的 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 表面分别注入磷离子,清洗后在流动氮气中快速灯光退火,使注入表面层金属化,再用稀释的氢氟酸除去表面氧化层,然后把新鲜的铝箔紧压在金属化表面上,这样制成的面电极即使在液氮温度仍保持良好的欧姆接触。

用最高光谱分辨率可达 0.06 cm^{-1} 的 Nicolet 200SXV 傅里叶变换红外光谱仪测量光热电离光谱,测量时将样品无应力地安装在可变温杜瓦瓶内的样品架上,采用定标后的碳电阻测量样品实际温度,通过仔细调节致冷系统的液氮流量和加热系统的加热电流,可使样品温度涨落小于 $\pm 0.2 \text{ K}$ 。

3. 结果与讨论

图 1(a) 给出电阻率为 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 N 型硅样品在 17.0 K 的光热电离光谱,测量波数范围为 $170 \sim 440 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 0.06 cm^{-1} 。图中的 P 谱线最强,它是样品中最主要的浅施主杂质,浓度约 10^{19} cm^{-3} 。P 谱线中标为“E”的一系列密集谱线是以往的 PTIS^[6] 或远红外吸收光谱(即使样品中 P 含量远高于本样品)^[4,5] 都未能分辨出的高激发态谱线。在 P 谱线系的右侧可以观察到 As 的谱线系,而在低波数区可以看到 3 组尖锐的谱线系列。为清晰起见,将这 3 个谱线系放大后示于图 1(b)。与 Si 中所有已知的浅施主谱线(尤其是较浅的施主杂质,包括 D(Li, O) 的 6 个谱线系列^[6,7] 和浅热施主 STD 的 7 个谱线系列^[8]) 比较,不难判断其中一组谱线归属于 Li-O 复合施主 D(Li, O),而另外两组则是未见报道的新谱线系,这里分别称为 NSD(1) 和 NSD(2)。与类氢模型结果比较表明,NSD(1) 和 NSD(2) 谱线系的光谱特征与 D(Li, O) 和 P 等几乎完全相同,尤其是 NSD(1) 也存在高激发态谱线“E”。因而它们也应归属于“类氢”浅杂质中心。根据浅杂质的有效质量理论(EMT),硅中“类氢”施主 $3p_{\pm}$ 态的结合能为 $3.12 \text{ meV}^{[9\sim 11]}$,因而可以推得 NSD(1) 和 NSD(2) 的基态电离能分别为 36.61 meV 和 36.97 meV 。作为比较,图 2 给出了室温电阻率为 $3050 \Omega \cdot \text{cm}$ 的真空区熔高纯硅样品的结果,测量时样品温度为 11.0 K ,分辨率为 0.25 cm^{-1} 。由该图可再次看到较强的 P 谱线系,尤其是高激发态谱线“E”,这与图 1 中 P 的谱线一致。然而,除了孤立的 Li 较弱谱线外,在该波段没有观察到 D(Li, O)、NSD 或其它浅杂质谱线。图中 B 受主很弱谱线的出现是光子能量 $h\nu \geq E_g(\text{Si})$ 本征激发光作用的结果。

根据谱线强度随样品温度的变化规律,NSD(1) 和 NSD(2) 应该是两种独立的施主杂质而不是某一杂质的基态分裂引起的。由于它们的谱线位置与硅中所有已知浅施主的谱线不一致,所以看来它们也不是单原子型杂质,很可能是含有两个以上杂质原子或缺陷的复合型浅施主中心。考虑到图 1 和图 2 中样品的生长环境不同(前者为氩气区熔,后者是真空区熔),但样品制备过程完全相同这一事实,不难判断 NSD 并非样品制备过程中引入的,而是晶体生长过程中产生的。在这种情况下,形成上述复合型浅施主中心(NSD)的杂质原子之一很可能是 O。O 在 Si 中异常活跃,不同温度退火会产生各种与 O 有关的复合型施主^[8,12~16],例如:直拉硅单晶(Cz-Si) 在 450°C 退火会产生“类氢”热施主(TD)^[12~14] 和“类氢”浅热施主(STD)^[8],而在 650°C 退火则会产生新施主(ND)^[15,16]。已经知道,在保护气氛中区熔生

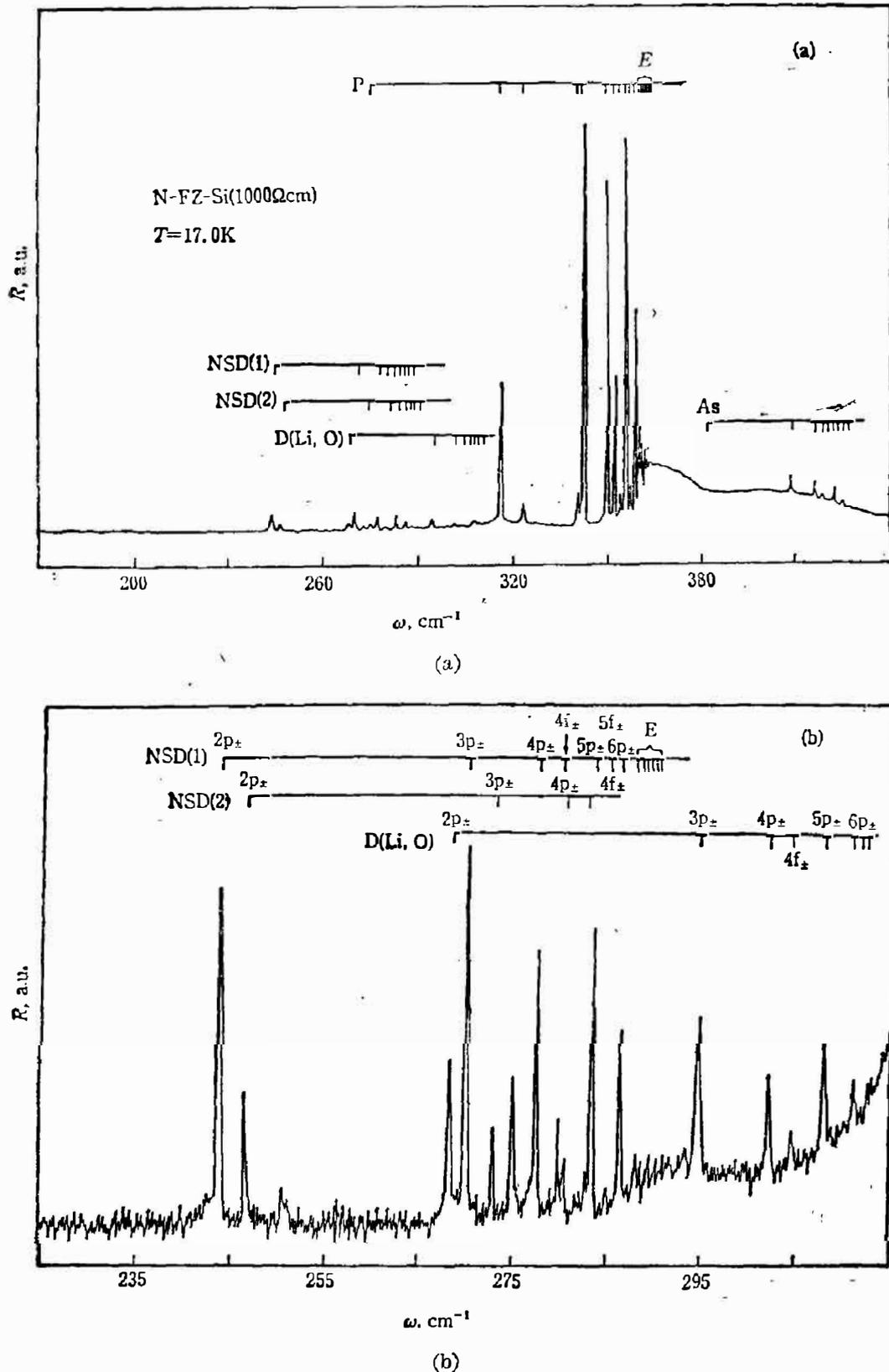


图 1 氩气氛中生长 N 型区熔硅在 17 K 的光热电离光谱

(a) 全谱 (b) 放大的 NSD(1)、NSD(2) 和 D(Li, O) 谱线系

Fig. 1 Photothermal ionization spectrum at 17K of an N-type Si sample grown in an argon atmosphere.

(a) Overview spectrum (b) Enlarged NSD(1), NSD(2) and D(Li, O) line series.

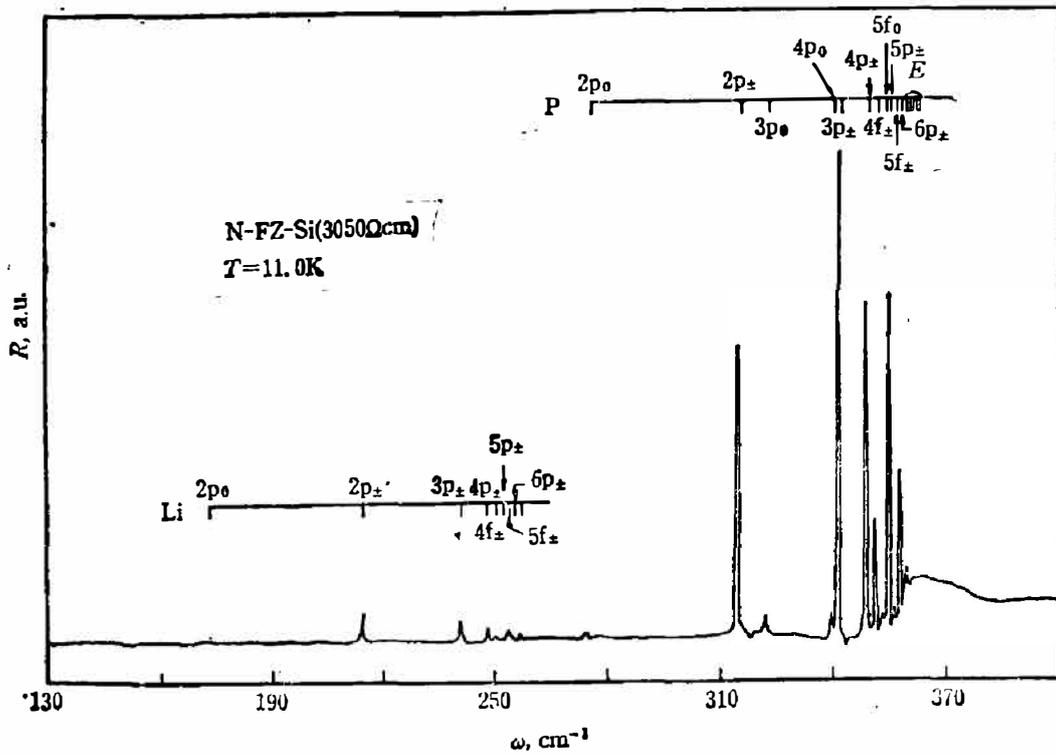


图 2 N 型真空区熔硅单晶在 11K 的光热电离光谱

Fig. 2 Photothermal ionization spectrum at 11K of an N-type Si sample grown in high vacuum.

长的硅比真空区熔硅的氧含量高, 图 1 和图 2 中分别观察到的 D(Li, O) 和 Li 施主的谱线系反映了这一点. 图 1 中没有出现 Li 谱线系, 而图 2 中没有观察到 D(Li, O) 的谱线, 根据硅中 Li、D(Li, O) 及 O 浓度之间的关系^[37], 可以推测图 1 的样品氧含量远高于 Li, 而图 2 样品中氧浓度低于 10^{13} cm^{-3} . 对这两个样品 1106 cm^{-1} 处间隙氧振动吸收强度测量表明, 图 1 样品中氧浓度约为 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 而图 2 样品中氧含量低于测量灵敏度极限. 由此看来, 图 1 和图 2 样品的主要差异之一即为氧浓度的较大差异, 这一事实似乎为 NSD 的存在与氧有关提供了一个依据. 从图 1 中 NSD 与 P 谱线强度的比较, 可以估计 NSD 的浓度约为 10^9 cm^{-3} . 所以, 即使样品中氧浓度低于 Oz-Si 中的氧浓度, 并且生长过程中并未在特殊的温度作较长时间的停留, 还是可能在此过程中产生这样低浓度的与氧有关的施主杂质中心, 由此我们推测在 NSD 中氧或许扮演着重要的角色. 当然, NSD 的真正物理起因还有待于进一步的深入研究, 譬如: 观察高纯硅单晶不同热退火的施主效应、NSD 的单轴应力效应及 Zeeman 分裂等, 都将对进一步了解 NSD 的产生根源和性质有所帮助.

4. 小 结

高纯区熔硅单晶的高分辨光热电离光谱表明其中存在两种新的浅施主杂质(NSD), 此外样品中还存在 P、Li、D(Li, O) 和 As 等浅施主杂质. 根据 NSD 的光谱特征及其温度效应, 认为它们可能是由两种以上杂质原子或缺陷构成的复合型“类氢”浅施主杂质中心. 分析表明氧或许对 NSD 的形成起了重要作用. 另外, 在 P 施主和 NSD(1) 施主谱线系中首次观察到多条从基态到 $6P_{\pm}$ 以上更高激发态的跃迁谱线.

致谢——同济大学张继昌同志和复旦大学邬建根同志热情地为工作提供了样品,朱景兵同志在样品制备过程中给予大力协助,陆卫博士协助测量了样品中的氧含量,作者对此深表谢意。作者尤其要感谢美国加州大学伯克利分校劳伦斯伯克利实验室 E. E. Haller 教授在发展光热电离光谱技术方面卓有成效的愉快的合作。

参 考 文 献

- [1] Kogan Sh. M. and Lifshits T. M., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **39**(1977), 11.
- [2] 俞志毅等., 物理学报, 待发表.
- [3] Skolnick M. S. et al., *Solid State Commun.*, **15**(1974), 1403.
- [4] Jagannath C., Grabowski Z. W. and Ramdas A. K., *Solid State Commun.*, **29**(1979), 355.
- [5] Pajot B., Kauppinen J. and Anttila R., *Solid State Commun.*, **31**(1979), 759.
- [6] Gilmer T. E., Jr. Franks R. K. and Bell R. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **26**(1965), 1195.
- [7] Jagannath C. and Ramdas A. K., *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 4426.
- [8] Navarro H. et al., *Solid State Commun.*, **58**(1986), 151.
- [9] Faulkner R. A., *Phys. Rev.*, **184**(1969), 713.
- [10] Janzén E. et al., *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 1907.
- [11] Broeckx J. Clauws P. and Vennik J., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**(1986), 511.
- [12] Hrostowski H. J., and Kaiser R. H., *Phys. Rev. Lett.*, **1**(1958), 199.
- [13] Wruck D. and Gaworzewski P., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **56**(1979), 557.
- [14] Pajot B. et al., *Physica*, **117B&C**(1983), 110.
- [15] Kanamori A. and Kanamori M., *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 8095.
- [16] Schmalz K. and Gaworzewski P., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **64**(1981), 151.

NOVEL SHALLOW DONOR CENTERS IN HIGH-PURITY SILICON

YU ZHIYI, HUANG YEXIAO, SHEN XUECHU

*(Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Academia Sinica, 200083, Shanghai, China)*

ABSTRACT

High-resolution photothermal ionization spectra of N-type high-purity silicon single crystal grown by float-zone melting method are reported. Two novel series of spectral lines (NSDs) have been revealed for the first time. It has been shown that they might be due to two "hydrogenic" complex donor centers with concentrations of about 10^9 cm^{-3} , and with ionization energies of 36.61 meV and 36.97 meV, respectively. Furthermore, a few previously unresolved spectral lines associated with excited impurity states higher than $6p_{\pm}$ of phosphorus and NSD(1) have also been observed. It is suggested that these novel shallow donor centers are probably be introduced during crystal growth, in which oxygen might play an important role.