

# 含氮直拉硅中复合浅施主的光热电离光谱研究

胡灿明 黄叶肖 叶红娟 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海, 200083)

祁明维

(中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050)

邬建根 李晓雷

(复旦大学物理系, 上海, 200433)

报道 N 型含氮直拉硅单晶的光热电离光谱(PTIS)除观察到 P 的谱线系列外, 还观察到三个与氮、氧有关的复合型浅施主中心 D(N-O)的谱线系, 首次报道了它们  $3p_{\frac{1}{2}}$  以上的谱线位置, 并精确测定了其电离能为 36.16 meV、36.41 meV 和 37.37 meV. 变温分析表明, 它们不是源于同一化学中心的基态分裂, 而是独立的复合施主中心.

**关键词:** 直拉硅; 氮氧复合浅施主, 光热电离光谱.

## 1 引言

用光热电离谱(PTIS)方法研究半导体中浅杂质与通常吸收光谱方法相比, 它具有高分辨率和高灵敏度的优点; 在对高纯 Si 一类元素型浅杂质(如 P、As、B 等)的研究中, 这些优点已得到证实<sup>[1,2]</sup>. 对于 Si 中另一类复合型浅杂质中心, 其存在浓度较之元素型浅杂质往往更小, 应用 PTIS 方法研究更有意义. 一方面, 人们用该方法能发现一些用吸收光谱方法难以发现的复合型浅杂质中心, 如俞志毅<sup>[3]</sup>等报道的 NSD(1)和 NSD(2)和 Griffin<sup>[4]</sup>等人报道的 STD(1)~STD(7); 另一方面, 该方法能使我们测定吸收光谱难以测定的一些复合型浅杂质中心的高激发态, 从而准确地测定这些中心的电离能, 如本文报道的对 Si 中 N、O 复合浅施主的研究.

由于工业上广泛使用氮气作为硅材料制备及热处理工艺中的保护性气体, N 在 Si 中的行为一直是人们感兴趣的课题. 近年来, 吸收光谱研究发现在含 N、O 硅中可能存在五种 N、O 复合浅施主<sup>[5,6]</sup>. 本文报道了用 PTIS 方法对含 N 直拉硅的研究结果, 看到了三种复合浅施主, 首次报道了它们  $3p_{\frac{1}{2}}$  以上的激发谱线, 并精确测定了它们的电离能.

## 2 实 验

实验样品用 N 型  $6\ \Omega\ \text{cm}$  含氮直拉硅, 通过测定室温下样品在  $963\ \text{cm}^{-1}$  和  $1106\ \text{cm}^{-1}$  处的红外吸收, 算得样品中含 N 为  $1.84 \times 10^{16}\ \text{atoms/cm}^3$ , 含 O 为  $4.74 \times 10^{17}\ \text{atoms/cm}^3$ , 所用定标因子分别为  $1.83 \times 10^{17}$  [7] 和  $2.45 \times 10^{17}$  [8]. 样品被切成  $10 \times 5 \times 3\ \text{mm}^3$  的立方体, 在两个相对的窄长面上离子注入 P, 再经过快速热退火, 制成在液 He 温度仍保持欧姆特性的低温欧姆接触.

测量在 NIC-200 SXV 傅里叶变换光谱仪上进行, 光谱分辨率为  $0.25\ \text{cm}^{-1}$ . 样品被安装在一个冷屏式紫铜样品架上, 样品架与低温杜瓦冷端间垫有铜片以增加热导, 控制致冷系统的液 He 流量, 使测量过程中样品温度涨落不超过  $0.2\ \text{K}$ .

## 3 结果与讨论

Abe<sup>[5]</sup> 等人首先报道在含 N 和含 O 的 Cz-Si 样品中发现七种不明浅施主中心, 分析表明其中的五种与 N 和 O 有关. 已经知道, Si 中的浅施主能级可用有效质量理论描述, 对于扩展范围较大的较高激发态, 杂质中心原胞势的影响较小, 理论与实践符合较好, 通常用  $3p_{\pm}$  谱线能量加  $3p_{\pm}$  能级束缚能来确定杂质电离能<sup>[9,10]</sup>. 但是由于在吸收光谱中 N、O 复合施主 D(N-O) 的  $3p$  线与  $p$  的谱线交叠, 因此难以分辨, 而且比  $3p_{\pm}$  更高的激发态谱线更难分辨, 而光热电离光谱技术可解决这一困难.

图 1(a) 为样品在  $T=29\ \text{K}$  时的 PTIS 谱全图, 高波数侧较强的谱线为 P 的 PTIS 谱线, 低波数侧 ( $230 \sim 300\ \text{cm}^{-1}$ ) 的谱线在以往的光热电离光谱中未有报道, 在我们的其它样品中也未曾出现<sup>[1~3]</sup>, 根据其相对强度及相对位置可分为 D(N-O-3)、D(N-O-4) 和 D(N-O-5) 三组, 它们与含 N 和含 O 直拉硅样品吸收谱中线系 3、4、5 一致, 一些谱线是在吸收光谱中所没有的<sup>[5]</sup>. 这三组谱线放大后示于图 1(b). 表 1 列出这三组谱线的能量位置.

图 1 含 N Cz 硅在  $T=29\ \text{K}$  时的光热电离光谱 (a) 全谱 (b) 放大的 D(N-O-3)、D(N-O-4) 和 D(N-O-5) 谱线系.

表 1 D(N-O) 的光热电离谱线及相应的光激发跃迁  
Table 1 line positions of D(N-O) and the assignments  
of associated transitions ( $\text{cm}^{-1}$ )

光激发跃迁 $\text{cm}^{-1}$	D(N-O-3)	D(N-O-4)	D(N-O-5)
$1s \rightarrow 2p_{\pm}$	240.10	242.53	249.81
$3p_0$			256.53*
$3p_{\pm}$	266.48	268.51	276.17*
$4p_{\pm}$	273.87*	276.17*	283.58*
$4f_{\pm}$		278.72*	285.66*
$5p_{\pm}$	279.73*	282.14*	289.12*
$6p_{\pm}$			292.48*

\* 本文首次报道的谱线

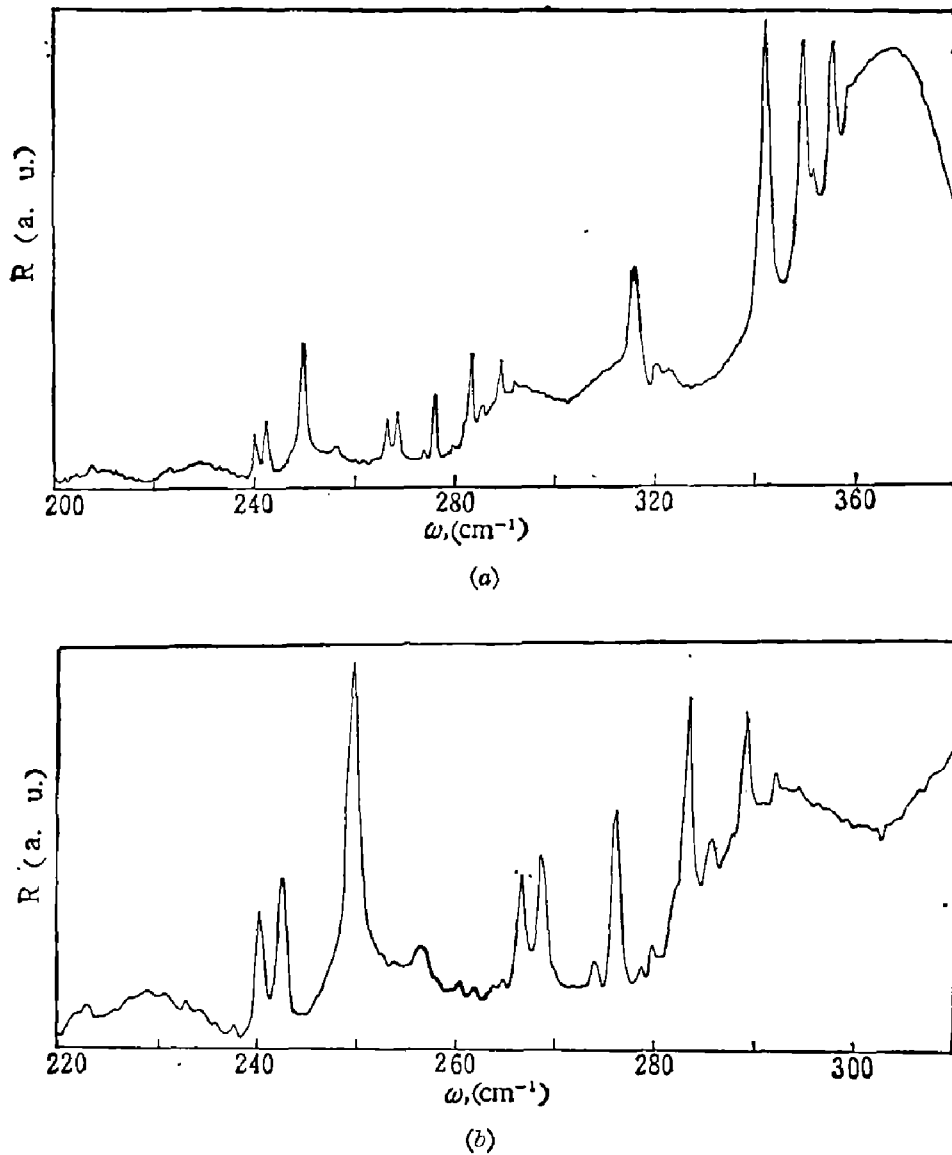


图1 含N Cz 硅在  $T=29\text{ K}$  时的光热电离光谱  
(a) 全谱 (b) 放大的  $\text{D}(\text{N}-\text{O}-3)$ 、 $\text{D}(\text{N}-\text{O}-4)$  和  $\text{D}(\text{N}-\text{O}-5)$  谱线系

Fig. 1 Photothermal ionization spectrum at 29 K of a  
Cz-Si sample doped with nitrogen

(a) Overview spectrum (b) Enlarged  $\text{D}(\text{N}-\text{O}-3)$ 、 $\text{D}(\text{N}-\text{O}-4)$  and  $\text{D}(\text{N}-\text{O}-5)$  line series

根据浅杂质有效质量理论<sup>[10]</sup>, 类氢浅施主的 3P 态束缚能为 3.12 meV, 由此得到  $\text{D}(\text{N}-\text{O}-3)$ 、 $\text{D}(\text{N}-\text{O}-4)$  和  $\text{D}(\text{N}-\text{O}-5)$  的电离能分别为 36.16、36.41 和 37.37 meV.

值得指出的是, 在 PTIS 谱中没有看到  $\text{D}(\text{N}-\text{O}-1)$  和  $\text{D}(\text{N}-\text{O}-2)$  的谱线. Abe<sup>[6]</sup> 等人曾指出五种  $\text{D}(\text{N}-\text{O})$  的吸收强度对退火温度具有不同的曲线, 但几乎都在 1100°C 温度退火下消失. 我们的样品是生长态 Si, 但在电热制备中经过 1~2 分钟的灯光退火, 最高退火温度约 1000°C, 影响  $\text{D}(\text{N}-\text{O}-1)$  和  $\text{D}(\text{N}-\text{O}-2)$  的原因是样品本身还是退火, 有待进一步实验与分析. 另外, Abe<sup>[5]</sup> 等人还报道了两组电离能分别为 32.63 meV 和 33.93 meV 的未知谱线, 并指出它们与 N 没有关系. 在我们实验样品中, 这两组谱线也没有出现, 但在另一块 N 型, 470 Ω cm Si 样品中, 看到了这两组谱线. 根据谱线位置及变温测量结果, 我们认为它们

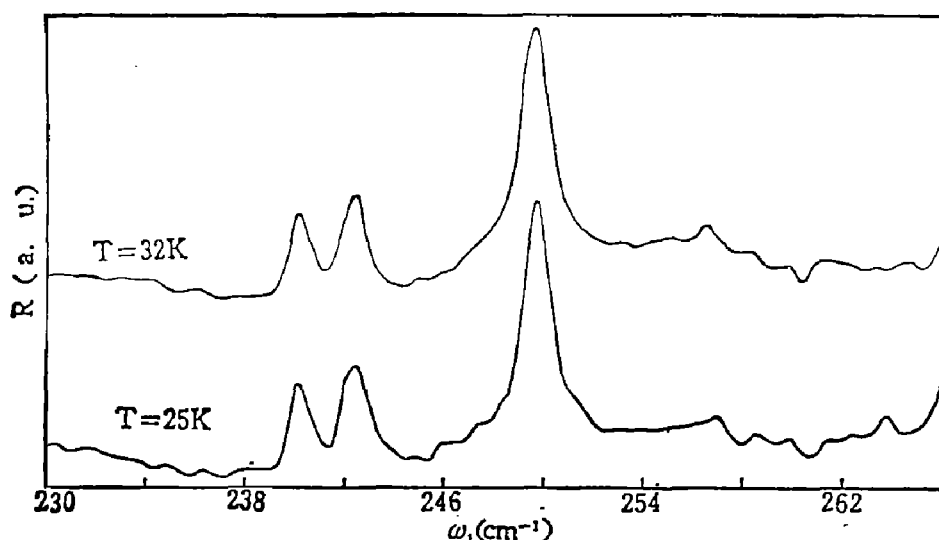


图2 不同温度下三种D(N—O)的 $2p_{\pm}$ 光热电离谱线的相对强度

Fig. 2 The relative intensity of Line  $2p_{\pm}$  of three kinds of D(N—O) at different temperatures

是从P的分裂基态 $1S(T_2)$ 和 $1S(E)$ 到激发态的跃迁<sup>[11]</sup>。对本文样品的变温测量表明,三种D(N—O)的相对谱线强度随温度变化不明显(图2),根据对浅施主分裂基态所做的分析<sup>[11]</sup>表明它们不是源于同一化学中的基态分裂,而是三种独立的复合施主中心。

## 4 结 语

含氮直拉硅中存在与N和O有关的复合浅施主中心,我们用高分辨率光热电离光谱,观测到 $3p_{\pm}$ 以上一系列的谱线,测定了三种氮氧复合浅施主D(N—O-3)、D(N—O-4)和D(N—O-5)的电离能,这表明:光热电离光谱(PTIS)在研究Si复合浅杂质中心方面有突出优点。

致谢: 作者对史国良工程师、单伟博士以及姜山、袁皓心等给予帮助、俞志毅博士后提供的诸多经验,本所低温车间为本工作提供的液氮及浙江大学高纯硅和硅烷国家实验室提供的部分资助表示感谢。

## 参 考 文 献

- 1 Zhi-yi Yu et al. *Acta physica Sinica*, 1989; **38**: 762
- 2 Yu Zhiyi, Huang Ye xiao, Shen xuechu, *Chinese Science Bulletin*, 1990; **35**: 1076
- 3 俞志毅,黄叶肖,沈学础. *红外研究* 1990; **9**(1): 67
- 4 Navarro H et al. *Solid State Communication*, 1986; **58**: 151
- 5 Masashi Suezawa et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1986; **25**: L859
- 6 Masashi Suezawa et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988; **27**: 62
- 7 Ito Y et al. *Appl Phys Lett*. 1985; **47**: 488
- 8 Graff K, Hilgarth J. Neubrane H. *Semiconductor Silicon* 1977 eds H. R. Huff and E. Sirtl (The Electrochem. Soc., Princeton, 1977), 575
- 9 W. Kohn, in *Solid State Physics*, ed by F. Seitz and D. Turnbull, (Academic Press, New York, 1957; **5**: 258
- 10 Janzen E. et al. *Phys. Rev. B*, 1984; **29**: 1907
- 11 胡灿明,黄叶肖,沈学础. *半导体学报*. 1991; **12**(6):332—337

## PHOTOTHERMAL IONIZATION SPECTRA OF SHALLOW COMPLEX DONORS IN Cz-Si DOPED WITH NITROGEN

HU CANMIN, HUANG YEXIAO, YE HONGJUAN, SHEN XUECHU

*(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)*

QI MINWEI

*(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)*

WU JIANGEN, LI XIAOLEI

*(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)*

Photothermal ionization spectra of N-type Cz-Si doped with nitrogen are reported. Three novel series of spectral lines attributed to the shallow donors of nitrogen-oxygen complexes D(N-O)s are found in addition to the line series of phosphorus. Spectral lines associated with excited states higher than  $3p_{\pm}$  of D(N-O)s have been observed for the first time and the ionization energies of D(N-O)s are accurately determined as 36.16 meV, 36.41 meV and 37.37 meV. The analysis at different temperatures shows that the D(N-O) lines are not from the different ground state of the same chemical center.

**Key words:** Cz-Si, nitrogen-oxygen complex shallow donors, photothermal ionization spectroscopy.