

又一种具有特殊界面效应的稀有 金属杂质铑

李思渊 张同军 李寿嵩

(兰州大学)

1982年10月23日收到

继钆(Gd)、钯(Pd)之后,我们在实验上又观察到铑(Rh)是另一类具有特殊界面效应的金属杂质.首先,掺Rh样片的高频和准静态C-V曲线均相对于无Rh控制样片发生了明显的沿正压方向的平移.说明所引入的Rh在硅中的扩散很快,在所用条件下已经到达Si/SiO₂界面并与该处的正电性缺陷中心(D)发生了相互作用致使界面有效正电荷密度减小.其次,掺Rh后的C-V曲线,无论高频或准静态,均较无Rh控制片略低.这一点与掺Au后的曲线相反^[1],而与掺Gd^[2]、Pd的情况类似,没有出现补偿作用引起串联电阻升高,使掺Au片C-V曲线“压扁”那样的现象.

将掺Rh样片随同控制片进行了不同温度(800—1200°C)、不同时间(5—120分钟)的退火处理,观察了Rh在Si/SiO₂界面效应的热处理行为.干氮气氛下的典型结果如图1和图2所示.由图1看出,Rh电荷密度 $\frac{Q_{Rh}}{q}$ 在实验温度范围内随退火温度的变化幅度不大,在900°C左右大的温度范围内出现有较平坦的谷.然而相应的禁带中央附近的界面态密度 N_{it} 却随着温度的升高迅速减小,在900°C以下尤其剧烈.掺Rh样品 N_{it} 的变化与控制片大体平行,在各温度下的值均低于控制片,显示了Rh对减少界面态的作用.图2给出了退火的时间关系,看出, $\frac{Q_{Rh}}{q}$ 在40分钟左右出现峰值,随着退火时间的增长其值减小,曲线的整体形状类似于电荷 $\frac{Q_{Au}}{q}$ 的“铃形”变化^[1],而对应的禁带中央处的界面态密度开始迅速降低,40分钟后则趋于平坦.掺Rh样片的变化也有与控制片大体平行的趋势,但显著的低于控制片.同样说明Rh具有明显降低界面态密度的效果.

为了观察掺Rh样片的界面组分及结合状态,我们用PHI(ϕ)550型联合谱仪进行了界面电子能谱分析(AES和ESCA).用束压4kV,束流密度 $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 的氦离子进行刻蚀,溅射面积为 $6 \times 6 \text{mm}^2$.由仪器联用的PDP 11/04计算机算出的组分割析如图3.界面的范围约90 Å,界面处Rh的相对原子浓度约2—3%;除Si、O外,系统内还有C、N存在,C、N、Rh的分布大体均匀.ESCA分析给出的掺Rh样片界面的光电子谱如表1.看出,界面区域Si原子有两种状态(双峰),分别对应于零价态(峰较低,结合能99.2 eV)和氧化态(峰较高,结合能103.0 eV),后者主要为SiO₂.二者间的位移为3.8 eV,小于标准位移4.25 eV,说明了掺Rh后结合状态的变化.O_{1s}的结合能为532.4 eV,和

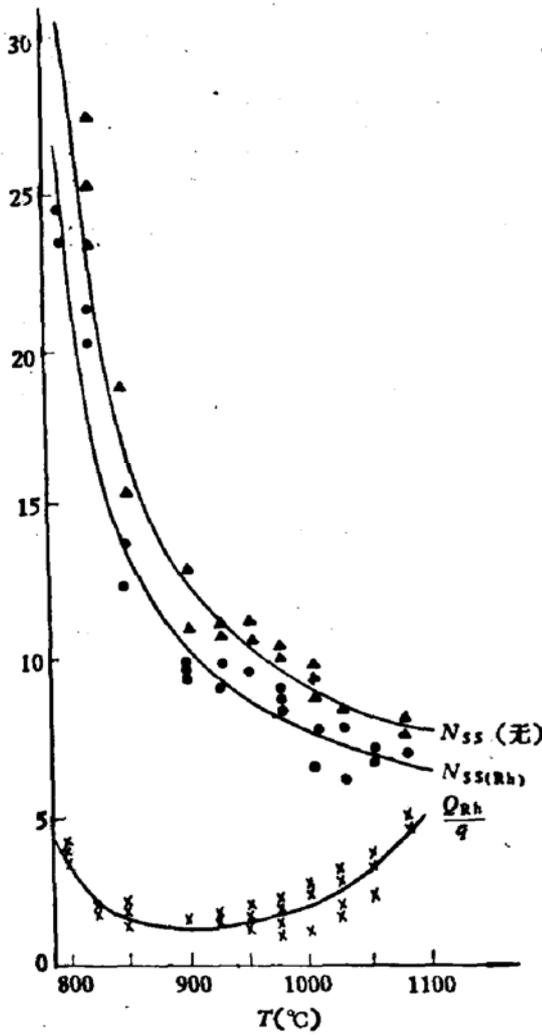


图1 $\frac{Q_{Rh}}{q} \cdot N_{ss}$ 随退火温度的变化

扩 Rh: 1000°C 20 分钟 干 N₂
 退火: T°C 30 分钟 干 N₂
 材料: P-Si (111) 10 Ωcm

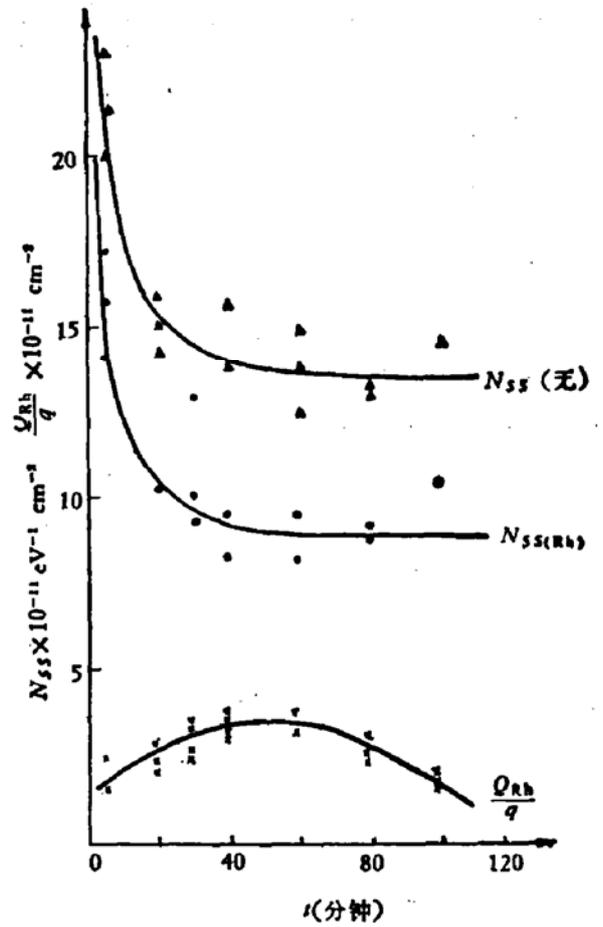


图2 $\frac{Q_{Rh}}{q} \cdot N_{ss}$ 随退火时间的变化

扩 Rh: 1000°C 20 分钟 干 N₂
 退火: 1000°C t 分钟 干 N₂
 材料: P-Si (111) 10 Ωcm

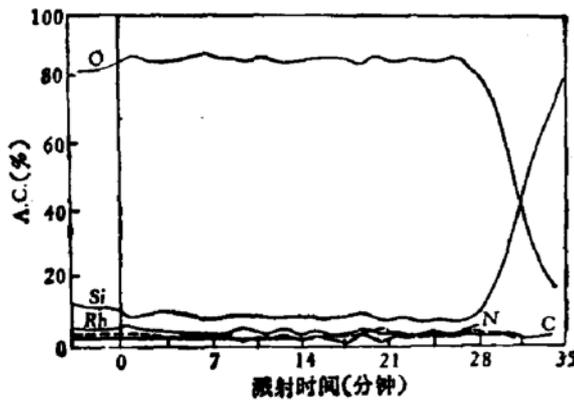


图3 含 Rh 的 Si/SiO₂ 界面组分析

扩 Rh: 1000°C 20 分钟 干 N₂
 退火: 1000°C 30 分钟 干 N₂
 材料: P-Si (111) 10 Ωcm

表 1

元素	能态	结合能 BE (eV)
Si	2p	99.2
Si	2p	103.0
O	1s	532.4
C	1s	284.6
Rh	3d ₅	307.2
Rh	3d ₅	309.2
N	1s	399.6
N	1s	402.8

SiO₂ 中的 O_{1s} (532.6eV) 一致。从表面到界面, 污染 C 始终存在。界面上 Rh 出现了双峰 (都很低), 3d₅ 的结合能为 309.2 和 307.2 eV。前者与零价态 (Rh⁰, 309eV) 一致, 说明界面上有 Rh 元素存在, 后者则属于化合态, 很可能是铑-硅化合物。铑结合能的降低反映了原子有效正电荷的减小, 在结构中电子云倾向于它们。铑的两种状态可能分别对应于中心原子和配位原子的不同环境。氮的 1s 态结合能为 399.6 和 402.8 eV, 后者与 N⁰ (结合能为 402.0 eV) 一致, 前者则为化合态, 可能是 Si₃N₄ (我们测出的结合能为 397.3 eV) 一类的复杂化合物。

为了考察价态的变化, 我们还观察了 SiO₂ 薄膜和界面处的价带谱, 它有两个峰, 分别在 15.4 与 7.7 eV 处 (SiO₂ 膜); 13.9 与 8.4 eV 处 (界面)。SiO₂ 膜内位移为 7.7 eV, 界面上减小为 5.5 eV。界面处两峰有所靠近, 能量位移减小, 且峰变得模糊起来, 新的化学键 (或带结构) 的形成, 如硅的氧化等化学环境的变化, 必然引起价带内电子的重排, 价电子态密度的变化, 除了产生能量位移外还将引起谱峰形状的改变。不完全氧化的硅表面和 SiO₂ 薄膜谱峰的不同正是这种情况。

样品的电子能谱分析是中国科学院兰州化学物理所陈正石、齐尚奎等同志帮助进行的, 深表谢意。

参 考 文 献

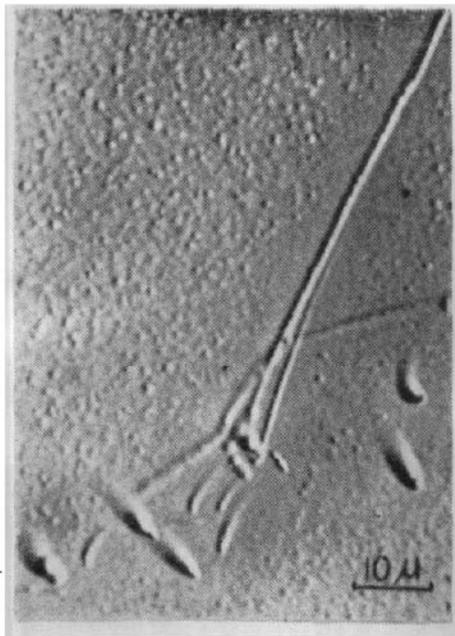
- [1] 李恩渊、李寿嵩等, 半导体技术, No.2, 1(1981).
 [2] 李恩渊、张同军、李寿嵩, 兰州大学学报, 3, 125 (1982).

Another Kind of Rare Metal Impurity Rhodium with Specific Interface Effect

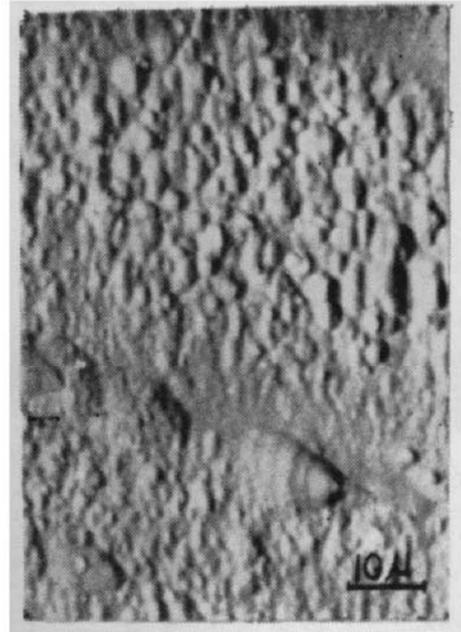
Li Siyuan, Zhang Tongjun and Li Shousong
(Lanzhou University)

Abstract

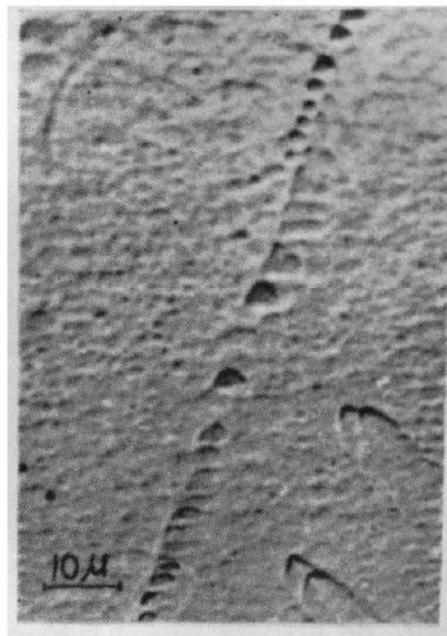
After the investigation of the transition metals gadolinium and palladium, it is found in our experiment another kind of rare metal impurity Rh with negative effect at the Si/SiO₂ interface. The influence of Rh on the electrical properties at the interface and heat-treatment behavior of its charged effect is described. In addition, the AES and ESCA analytic results for this Rh-doped interface are given.



(a)



(b)



(c)

图 1 三种方法显示 GaAs:Si 样品的位错和 S 坑

- (a) S77-10D, $n = 4.77 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, As{111} 面, 阳极腐蚀法, 5 分钟
- (b) S77-10E, $n = 4.82 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, Ga{111} 面, 3:1:1 腐蚀剂, 5 分钟
- (c) S77-10E, $n = 4.82 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, Ga{111} 面, AB 腐蚀剂, 5 分钟

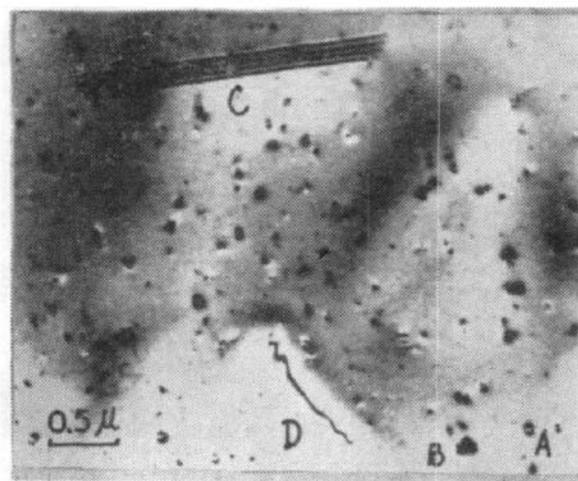


图 2 S80-9E 的微缺陷和位错的 TEM 照片, $n = 5.54 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, (111) 面
A——双弧衬度缺陷; B——层错环; C——堆垛层错; D——位错

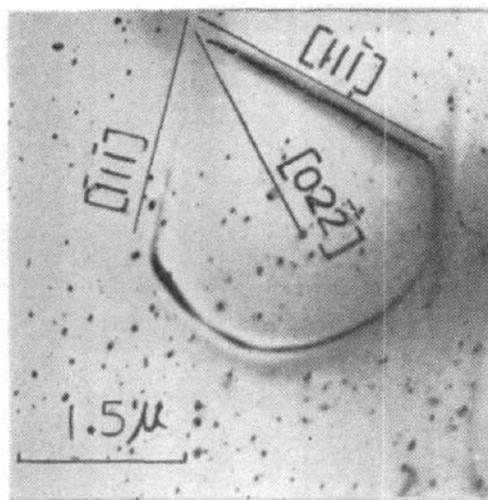


图 3 惯态面为 (011) 的大位错环

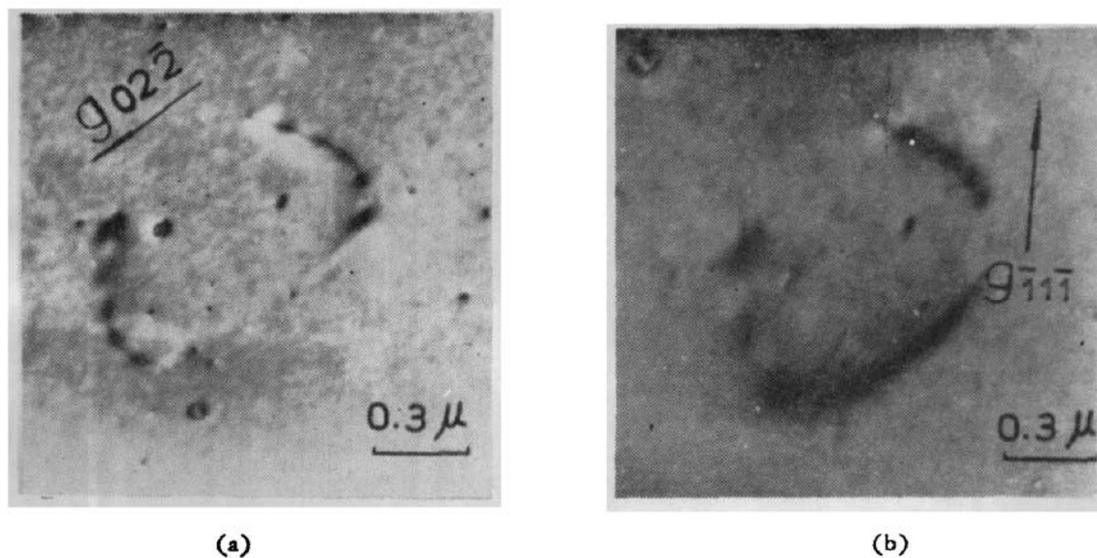


图 4 大位错环的消像条件
 (a) $B = [111]$, $g_1 = [02\bar{2}]$
 (b) $B = [121]$, $g_1 = [\bar{1}1\bar{1}]$

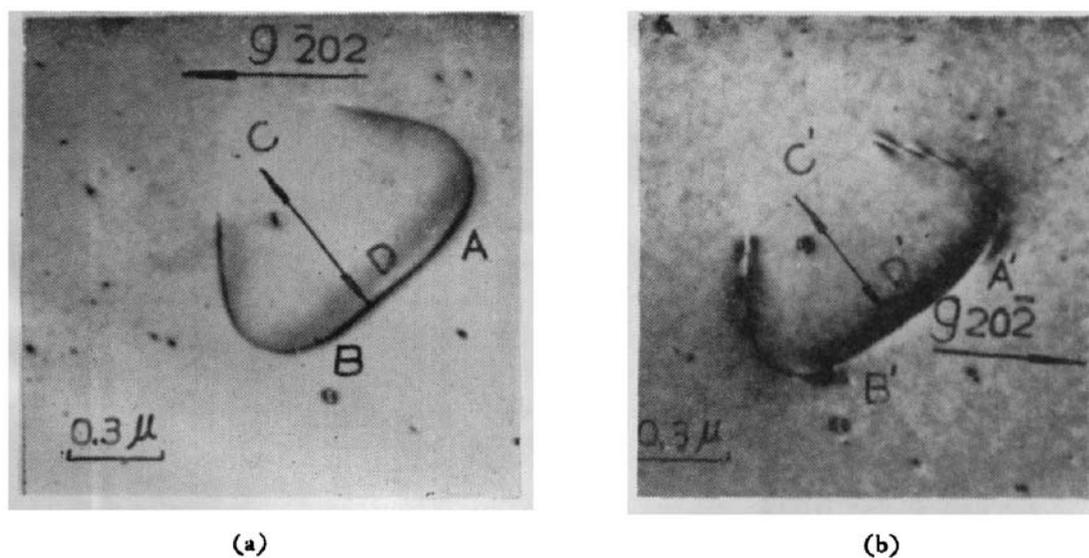


图 5 在 $\pm g$ 操作下位错环大小的变化
 (a) $B = [111]$, $g_1 = [\bar{2}0\bar{2}]$
 (b) $B = [111]$, $g_2 = [20\bar{2}]$

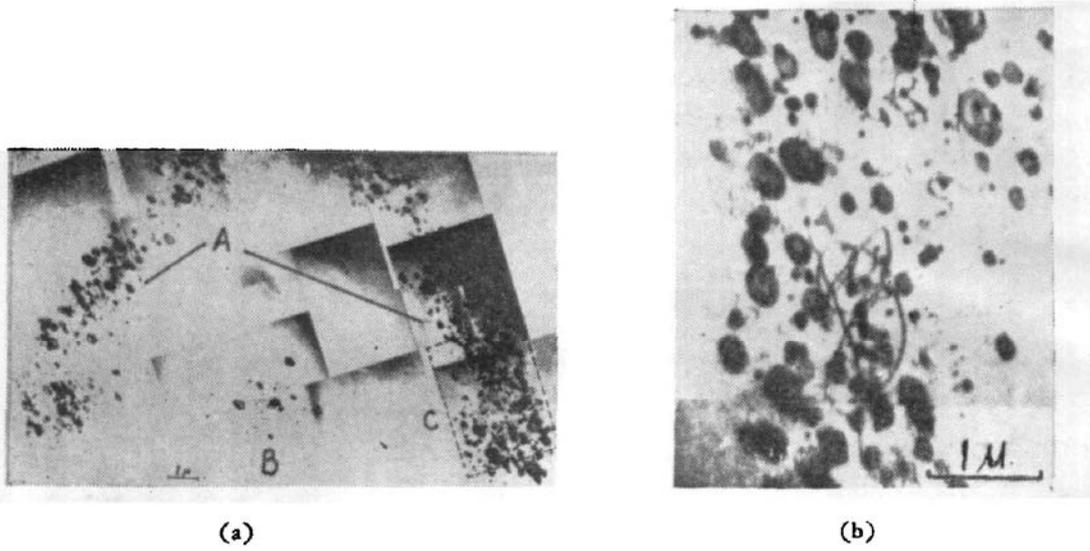


图 6 T78-5 (GaAs:Te) 的微缺陷和位错的 TEM 照片, $n = 5.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, (001) 面

(a) A——位错及其近邻的微缺陷, B——微缺陷团
(b) 为(a)中C处放大照片

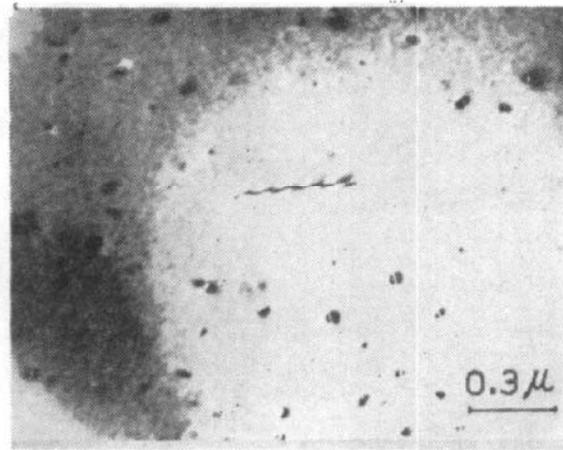


图 7 S80-9D 的位错和微缺陷的 TEM 照片, $n = 5.50 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, (111) 面