

磁场下高纯硅的光热电离谱

朱景兵 刘普霖 史国良 刘卫军 沈学础

(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, 200081)

1990年11月28日收到, 次年3月26日修改

首次用光热电离法测量了高纯硅在高达 4T 磁场下剩余杂质电子类氢能级的 Zeeman 分裂。由于光热电离法具有高灵敏度与高分辨率的特点, 因此能在低至 0.2T 磁场下观察到谱线的 Zeeman 分裂。我们观察到了硅施主束缚态在磁场下的相互耦合现象, 并对此作了定性分析。实验表明, 光热电离法是研究半导体中浅杂质 Zeeman 效应的最理想的方法。

PACC: 78.20L, 78.30, 71.70E

一、引言

通过测量半导体中浅杂质在磁场下的 Zeeman 分裂, 能得到杂质电子结构的许多信息^[1]。早在五十年代, 人们就用远红外吸收法测量了锗^[2,3]、硅^[4,5]中浅杂质的 Zeeman 分裂。由于用红外吸收法测量浅杂质能谱时, 杂质浓度不能低于 10^{12}cm^{-3} , 在这情况下, 束缚载流子波函数的交叠、电离杂质和中性杂质引起的无规电场以及晶格畸变等因素都会使杂质能级的谱线变宽^[6], 影响了能级位置及弱磁场下能级 Zeeman 分裂的精确测量。七十年代初, 光热电离法被用来有效地测量高纯半导体的浅杂质能级^[7], 由于它将实验技术中光学高分辨率与电学高灵敏度有机地结合了起来, 能测量的半导体浅杂质浓度下限可达 10^8cm^{-3} ^[8], 能谱中峰的半高宽低至 $6.5\mu\text{eV}$ ^[9,10]。因此, 通过测量高纯半导体在磁场下光热电离谱, 能得更精确的杂质 Zeeman 分裂。

最近, H. Navarro^[11] 等人通过测量高纯锗在 4kOe 磁场下的光热电离谱, 得到锗中剩余磷和氢氧复合施主的 Zeeman 分裂谱, 并分析了锗中这两种施主的 $2p_{\pm}, 3p_{\pm}$ 等激发态在磁场下 Zeeman 分裂的异同。但是, 据作者了解, 由于高纯硅在低温下的欧姆电极较难制备、磁阻较难克服等原因, 用光热电离法测量硅中杂质原子 Zeeman 分裂的实验至今未见报道。本文在第二部分对实验作简单介绍, 第三部分介绍实验结果, 第四部分作简短总结。

二、实验简介

实验中选用的样品为经区熔的无缺陷 n 型高纯硅, 其室温电阻率为 $470\Omega \cdot \text{cm}$, 主要剩余浅杂质为磷。样品经 X 光定向切割, 为 $8 \times 8 \times 7\text{mm}$ 的长方体。为了制备高质量的欧姆电极, 我们对样品进行了粗磨、精抛、化学腐蚀除去样品表面的机械损伤、清洗, 并

通过对做电极的两个相对的面进行离子注入、快速退火^[12]、除去表面氧化层，最后压上铟膜、引出电极等多道工艺，做出的电极在低至液氦温度下仍有很好的欧姆电性^[13]。

实验中，采用了由 Bruker 113V 红外傅里叶光谱仪和 Oxford 标准超导磁体组成的磁光系统^[14]。傅里叶光谱仪的远红外光经镀金反射镜组成的光学系统收集到光导管中，并沿光导管进入低温杜瓦和超导磁体，最后经光锥聚焦到样品上。样品、光导管、光锥封装于一个浸渍于液氦中的不锈钢管中，光导管采用聚乙烯薄膜作光学窗口。测试前，先将样品架在室温下抽至高真空，以防在低温下由于水汽等气体凝固于光导管壁、样品表面而引起的对光的吸收。再充入适量氮气作为热交换气体。样品用电阻丝进行加热，通过改变加热电压可以连续改变样品温度。样品温度由一只紧挨着样品的经定标的掺碳玻璃电阻测出。样品、加热电阻丝、测温电阻都由绝缘有机薄膜包裹，以避免它们之间以及与光导系统、样品架的电接触。装样品时，尽量不在样品上加任何应力，以免谱线受应力影响。

图 1 为实验中样品晶向与磁场、电场、入射光方向的示意图。其中非偏振的入射光经光锥聚焦，并非完全平行于磁场。实验过程中发现，当磁场平行于电极时，测量信噪比随磁场增加而急剧下降，这可能是由磁场破坏了电极的欧姆电性所致。所以实验中采用 $B \parallel E$ 构型，使测量在较高磁场下能够进行。

另外，在 $B \parallel E \parallel (111)$ 构型下，高纯硅有很大的磁阻，在将样品上的电信号引出超导磁体输入放大器的过程中会引入很大的噪声。实验中，将一场效应晶体管直接置于超导磁体内，作为第一级放大器，再将被放大了的信号引出超导磁体，有效地减小了由于磁阻而引起的信噪比降低。

三、实验结果与讨论

图 2 为实验测得的高纯硅中磷施主在不同磁场下的光热电离谱，磁场平行于(111)晶向，样品温度为 $17 \pm 1\text{K}$ ，分辨率为 0.25cm^{-1} 。由图 2 可以看出，随着磁场增大，谱线的信噪比降低，这是因为样品的磁阻随着磁场的增大而增大，所引起的噪声也随着增大。因此，用光热电离法测量高纯半导体中类氢杂质电子态 Zeeman 分裂，应利用间接带半导体中磁阻与晶向、磁场、电场之间的夹角有关、直接带半导体纵向磁阻很小这些特点，尽量减小磁阻，以获得最大测量信噪比。

图 3 为用光热电离法测出的硅中剩余磷施主电子从基态向各激发态跃迁能量随磁场的变化情况。图中，一些能量相近的能级随磁场变化没有相交，如 $4T$ 处 $2P_+$ 与 $3P_0$ 、 0.8T 处 $4P_0$ 与 $3P_-$ 、 2.8T 处 $5P_0$ 与 $3P_+$ 等能级并不相交，这种现象与 Zwerdling^[15] 和 Pajot^[16] 等人在相同的构型下观察到的硅中施主 $3P_0$ 与 $2P_+$ 能级随磁场不相交现象完全

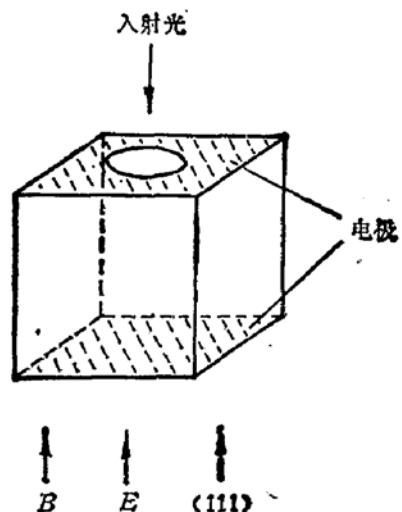


图 1 样品晶向与磁场、电场、入射光方向的示意图

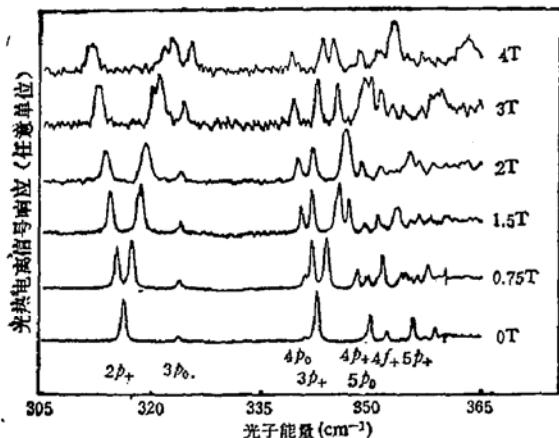


图 2 硅中剩余磷施主在不同磁场下的光热电离谱 $B/(111)$, 实验温度为 $17 \pm 1\text{K}$, 分辨率为 0.25cm^{-1}

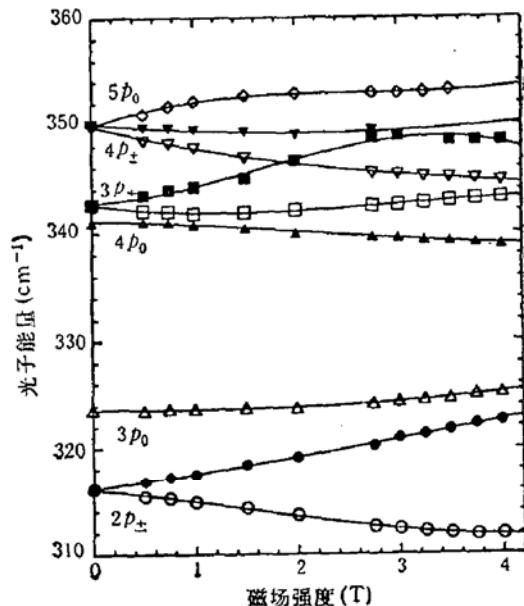


图 3 用光热电离法测得的高纯硅中磷杂质电子从 $1s$ 基态向 $2P_{\pm}, 3P_{\pm}$ 等激发态跃迁能谱的 Zeeman 分裂图

一致。由于他们采用红外吸收法测量硅中类氢施主态的 Zeeman 效应, 样品的杂质浓度较大, 实验谱线较宽, 没有观察到其他一些谱线之间类似的不相交现象。K. Horri^[16] 等人用远红外吸收法测量了锗中砷施主电子态的 Zeeman 分裂, 由于相同的原因, 未能观察到任何能级之间的不相交现象。H. Navarro^[17] 等人用光热电离法测量了高纯锗中剩余磷施主和氢氧复合施主的 Zeeman 效应, 由于实验中最大磁场只有 5kOe , 未能观察到磷杂质电子能级在磁场下的不相交现象。而在本实验中, 用光热电离法测量了硅中的类氢杂质电子态的 Zeeman 效应, 样品中的杂质浓度很低, 实验所得谱线较窄, 不仅能在较小磁场下观察到了能级的 Zeeman 分裂, 而且还观察到了杂质能级在磁场下的多个不相交现象。这说明, 光热电离法是测量半导体中类氢能级 Zeeman 效应的较理想的方法。

Pajot^[17] 等人指出, 由于硅的导带能谷具有旋转椭球对称性, 当磁场并不平行于能谷的对称轴时, 二次 Zeeman 效会引起硅中类氢施主的相同宇称、不同磁量子数的电子态相混合, 从而使 $2P_+, 3P_0$ 等能级在磁场下不相交。事实上, 线性 Zeeman 效应也同样会引起硅中类氢施主电子态相混合。由于硅的导带能谷具有旋转椭球对称性, 而非各向同性, 施主的束缚电子本征态是各向同性条件下氢原子的具有同宇称、同磁量子数的电子本征态的组合。当磁场方向并不平行于能谷的对称轴时, 磁场垂直于此对称轴的分量所引起的线性 Zeeman 效引起相同宇称、磁量子数相差 1 的态相混合。态相混合的选择定则与二次 Zeeman 效应所引起的态混合选择定则一样, 在光谱中, 表现为相混合的态的能级随磁场变化不相交。其定量计算还有待进一步研究。

四、结 论

第一次用光热电离法测出了高纯硅中剩余类氢施主电子能级在高达 4T 磁场下的

Zeeman 效应。由于高纯半导体的光热电离谱具有较小的线宽, 谱线分辨力强, 所以光热电离法是测量半导体中类氢杂质电子 Zeeman 效应的最理想的方法。

利用光热电离法具有高分辨本领这一特点, 作者观察到了 $B/(111)$ 构型下硅中施主束缚能级在磁场下的多处不相交现象。指出, 线性 Zeeman 效应与二次 Zeeman 效应一样, 在磁场不平行于能谷对称轴时, 能使具有相同宇称、磁量子数相差 1 的态相混合, 从而使一些能级在磁场下不相交。

参 考 文 献

- [1] A. K. Ramdas and S. Rodriguez, *Rep. Prog. Phys.*, **44**, 1297(1981).
- [2] H. Y. Fan and P. Fisher, *J. Phys. Chem. Solids*, **8**, 270(1959).
- [3] W. S. Boyle, *J. Phys. Chem. Solids*, **8**, 321(1959).
- [4] R. Lax, D. M. Larson and B. Lax, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 1817 (1959).
- [5] S. Zwerdling, K. J. Button and B. Lax, *Phys. Rev.*, **118**, 975(1960a).
- [6] E. E. Haller, R. E. McMurry, N. M. Hagel and L. M. Falco, 1985 Proc. 17th Conf. Phys. of Semiconductors, ed. J. D. Chadi and W. A. Harrison (Berlin: Springer) P679.
- [7] Sh. M. Kogan and T. M. Lifshits, *Phys. State Solids*, **a 39**, 11(1977).
- [8] Z. Y. Yu, Y. X. Huang, and X. C. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2084(1989).
- [9] E. E. Haller, H. Navarro and H. Keilmann, Proc. 18th Int. Conf. Phys. of Semiconductors, ed. O. Engstrom (Singapore: World Science, 1988) P837.
- [10] 俞志毅, 黄叶肖, 朱景兵, 陆卫, 沈学础, E. E. Haller 科学通报, **34**, 173(1989).
- [11] H. Navarro, J. Griffin and E. E. Haller, *J. Phys.*, **C21**, 1511(1988).
- [12] 朱景兵、邬建根、屈逢源, 固体电子学研究与进展, **10**, 394(1990).
- [13] 俞志毅, 博士论文, 中国科学院上海技术物理研究所, 1988.
- [14] 刘普霖、史国良、陆卫、朱景兵、刘卫军, 红外研究, 待发表.
- [15] B. Pajot, F. Merlet and G. Taravella, *Can. J. Phys.*, **50**, 2186(1972).
- [16] K. Horri and Y. Nisida, *J. Phys. Soc. Japan.*, **31**, 783(1971).
- [17] B. Pajot, F. Merlet and G. Taravella, *Can. J. Phys.*, **50**, 1106 (1972).

Photo-Thermal Ionization Spectroscopy of Ultra-Pure Silicon under Magnetic Field

Zhu Jingbing Liu Pulin Shi Guoliang Liu Weijun and Shen Xuechu

(National Laboratory for Infrared Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200081)

Abstract

The Zeeman spectroscopy of residual hydrogenic donor in ultrapure silicon is measured with photo-thermal ionization (PTI) technique under magnetic field as high as 4 Tesla for the first time. With the high resolution and high sensitivity of PTI spectroscopy, Zeeman splitting can be observed under magnetic field as low as 0.2 Tesla. The mixing of donor electronic states induced by magnetic field is observed and discussed. The experiments have proved that PTI technique is unchallenged in research of Zeeman effect of shallow impurities in semiconductors.

PACC: 7820L, 7830, 7170E