

离化吉布斯自由能是远比离化焓为好的 表征深能级在禁带中位置的参量

陈开茅 秦国刚

(北京大学物理系)

1986年7月30日收到

通常用各种结谱方法求得的深能级激活能实际上是在测量温度范围内的平均离化焓。本文通过对作者最近观测到的两个硅中与铜有关的深能级 E_1 和 E_2 , 以及硅中金受主能级的仔细分析, 指出它们的离化吉布斯自由能与离化焓之间存在显著的差别, 如果用离化焓来表征它们在禁带中的位置, 是不精确的, 特别是对于硅中与铜有关深能级 E_1 , 这种表征还会导致物理上的错误结论。强调指出对于半导体中深能级来说, 离化吉布斯自由能才能确切表征各个温度下它们在禁带中的位置。

一、引言

在半导体杂质缺陷的研究中, 它们的能级在禁带中的位置往往是至关重要的问题。在以往的工作中, 一般总是把 $\ln \frac{\sigma_i}{\sigma_i T^2}$ 与 $\frac{1}{T}$ 之间的关系视为直线关系*, 并由其中的斜率确定的激活能表征深能级在禁带中的位置。1984年作者之一与姚秀琛^[1]指出由此法求出的是在测量温度范围内离化焓的平均值。

本文通过对作者最近观测到的硅中与铜有关的两个能级与金受主的具体实验数据的分析表明, 用离化焓表示深能级在禁带中的位置是不精确的, 有些情况下还会导致物理上的错误结论。强调一个好的深能级研究应该给出离化吉布斯自由能作为温度的函数, 以此来表征各个温度下深能级在禁带中的位置。

二、表征深能级在禁带中位置的理论

为了便于以后的分析, 我们先把过去已发表的有关深能级的表征理论作一简单说明。

1955年 Brooks^[2] 根据 Landsberg 的理论指出对于处在恒压状态下的半导体中深能级上电子数的统计公式中的深能级能量严格来说应该是它的吉布斯自由能, 即

$$n_T = N_{Tf} - N_T / \left[1 + \exp \left(\frac{G_T - E_F}{kT} \right) \right]. \quad (1)$$

* 在许多工作中由于未实际测定载流子俘获截面 σ_i , 且假设 $\ln(\sigma_i/T^2)$ 与 $1/T$ 之间的关系为直线关系, 这实际上是假设 σ_i 与温度 T 无关, 由此求出的是表观激活能。

其中 N_T 是深能级浓度, G_T 是深能级的吉布斯自由能, f 是费米-狄拉克统计分布函数, E_F 是费米能级, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。Brooks 还指出表示导带电子浓度 n 和价带空穴浓度 p 的

$$n = N_c \exp \left[- \frac{E_c - E_F}{kT} \right],$$

$$p = N_v \exp \left[- \frac{E_F - E_v}{kT} \right]$$

等公式中的 E_c 与 E_v 严格来说应该是自由能。进一步推论如果考虑的是恒温恒压过程,这两个能量就应该是吉布斯自由能,这两个公式应当改写为

$$n = N_c \exp \left[- \frac{G_c - E_F}{kT} \right], \quad (2)$$

$$p = N_v \exp \left[- \frac{E_F - G_v}{kT} \right]. \quad (3)$$

由(2)和(3)有

$$n \cdot p = N_c \cdot N_v \exp \left[- \frac{G_c - G_v}{kT} \right]. \quad (4)$$

Van Vechten⁽³⁾ 指出在恒温恒压过程中

$$n \cdot p = N_c \cdot N_v \exp \left(- \frac{\Delta E_{cv}(T)}{kT} \right). \quad (5)$$

其中禁带宽度 $\Delta E_{cv}(T)$ 等于产生一对自由电子空穴对所需要的吉布斯自由能。因而(4)与(5)是一致的。由 Varshni⁽⁴⁾ 的经验公式

$$\Delta E_{cv}(T) = \Delta E_{cv}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (6)$$

$\Delta E_{cv}(0)$ 是绝对零度下的禁带宽度, α 与 β 是经验常数, 对于硅, $\alpha = 4.73 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 636$ K。

1978 年, Engström 和 Alm⁽⁵⁾ 用推广的巨正则系综导出了普遍适用的电子(空穴)热发射率公式

$$e_i = \sigma_i \nu_i N_i \exp \left[- \frac{\Delta G_i}{kT} \right]. \quad (i = n, p) \quad (7)$$

其中 $i = n$ 时, $N_i = N_c$, 就是 N_c , $i = p$ 时, $N_i = N_v$, 就是 N_v 。可惜的是 Brooks, Van Vechten 与 Engström 的这些观点与结论在深能级研究中的重要意义还没有引起充分重视。

通过深能级的电容瞬态、电流瞬态、DLTS 等结谱方法测得不同温度下的热发射率 e_i 和实测俘获截面 σ_i 并经(7)式可计算出 $\Delta G_i(i = n, p)$ 。一般情况下, ΔG_i 是温度的函数。

然而, 文献中常用如下公式^(6,7,8)

$$e_n = g_n \sigma_n \nu_n N_c \exp \left(- \frac{E_c - E_T}{kT} \right). \quad (8)$$

$$e_p = g_p \sigma_p v_p N_p \exp\left(-\frac{E_e - E_T}{kT}\right). \quad (9)$$

其中 g_n 和 g_p 分别为深能级的电子和空穴的简并因子, E_T 表示深能级位置。由(8)式的 $\ln \frac{e_n}{\sigma_n T^2} \sim \frac{1}{T}$ 求出 $E_e - E_T$, 及由 $\ln \frac{e_p}{\sigma_p T^2} \sim \frac{1}{T}$ 求出 $E_T - E_v$, 一般认为由 $\ln \frac{e_i}{\sigma_i T^2} \sim \frac{1}{T}$ 可以求出激活能, 由此确定深能级在禁带中的位置。Engström 等人^[9]指出由此求出的是离化焓。作者之一与姚秀琛^[11]进一步指出由此求出的是测试温度范围内的平均离化焓。

文献[1]还在恒压条件下由热力学关系导出离化吉布斯自由能与温度的关系为

$$\Delta G_i(T) = \Delta G_i(0) - kT \ln g_i - \int_0^T \Delta S_{i0} dT \quad (10)$$

以及在恒温条件下, 导出离化焓与温度的关系为

$$\Delta H_i(T) = \Delta G_i(0) + T \Delta S_{i0} - \int_0^T \Delta S_{i0} dT. \quad (11)$$

其中 $\Delta G_i(0)$ 是绝对零度下的 ΔG_i , ($i = n, p$), ΔS_{i0} 表示电子(空穴)从深能级跃迁到导带(价带)所引起的振动熵的改变量, g_i 是深能级的电子(空穴)的简并因子。文献[11]还据普遍热力学关系指出

$$\Delta G_i(0) = \Delta H_i(0) \quad (12)$$

和

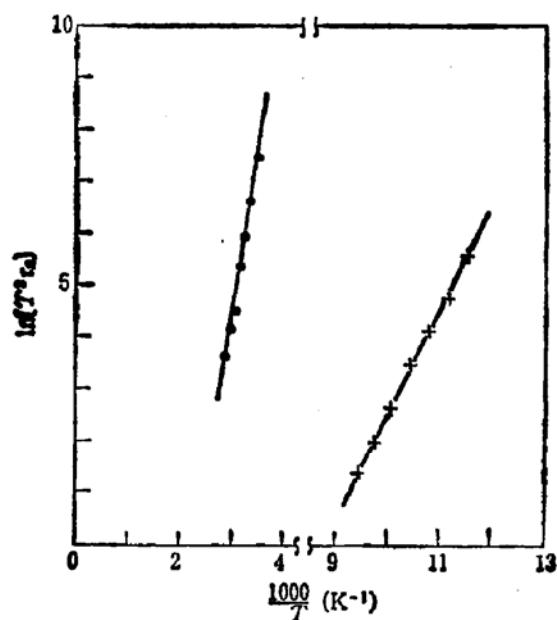
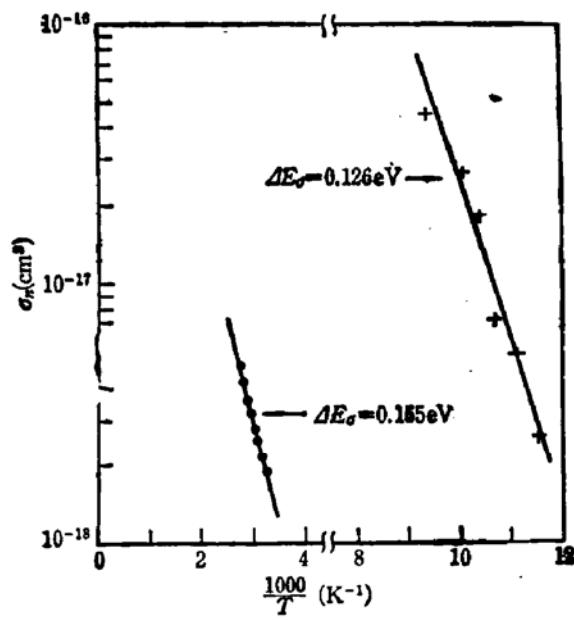
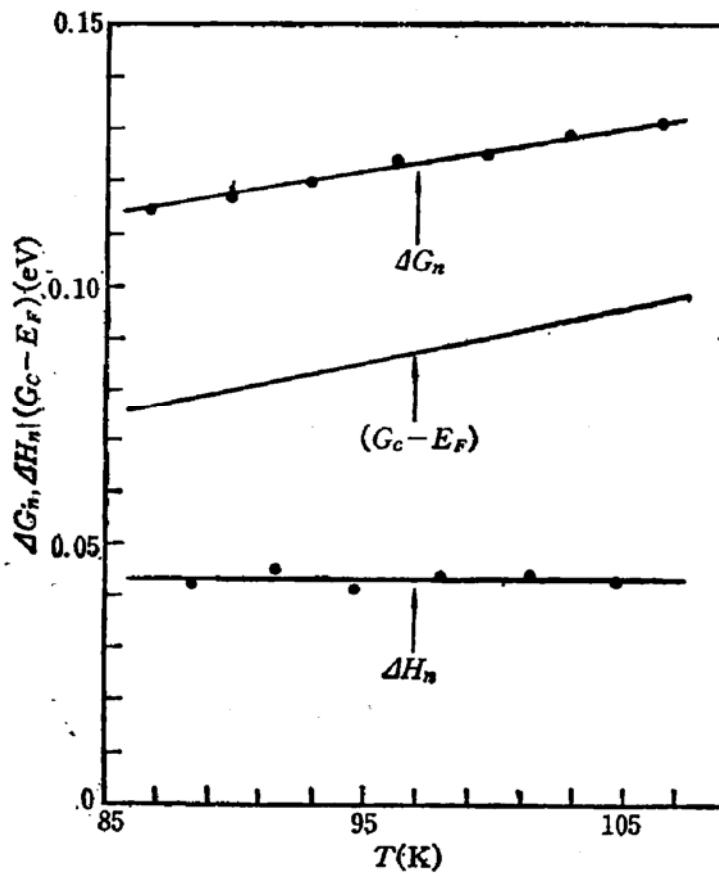
$$\Delta H_i(T) = -T' \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_i(T)}{T} \right). \quad (13)$$

如果先已求出 ΔG_i 作为温度的函数, 由公式(13)就可以得到各个温度下的 ΔH_i , 而不只是知道在测量温度范围内离化焓的平均值。

这里存在几个问题: (1) 必须搞清楚传统求深能级离化能的方法求出的是什么物理量, 这个问题已在文献[11]中解决了。(2) 用离化焓 ΔH_i 能否很好表征深能级在禁带中的位置? (3) 如果用离化焓不能很好表征深能级在禁带中的位置, 用什么物理量才能表征深能级在禁带中的位置呢? 通过离化焓又能说明什么问题? 我们想通过对几个实际深能级的测量数据进行分析来回答问题(2)与(3)。

三、硅中与铜有关的两个深能级及金受主的 离化吉布斯自由能和离化焓

在硅中与铜有关的深能级至少有六个^[9]。这里说的与铜有关的两个深能级是其中只有通过铜与辐照缺陷相互作用才能形成的两个能级。其中之一是在扩过铜的n型FZ硅经电子辐照后出现的, 在此用 E_1 表示之, 它仅出现在FZ硅中而不出现在CZ硅中。另一能级是在扩铜的FZ和CZ硅再经电子辐照和适当温度退火后出现的, 在此用 E_2 表示。图1和图2示出 E_1 和 E_2 的电子热发射率 e_e 和电子俘获截面 σ_e 等与温度倒数的关

图 1 E_1 和 E_2 的热发射率测量。+ 表示 E_1 , ● 表示 E_2 ,图 2 E_1 和 E_2 电子俘获截面测量。+ 表示 E_1 , ● 表示 E_2 图 3 E_1 的离化吉布斯自由能和离化焓以及样品的费米能级等随温度的变化

系。由 $\ln \frac{c_2}{T^2} \sim \frac{1}{T}$ 关系求出 E_1 与 E_2 的电子表观激活能分别为 0.169 eV 和 0.551 eV 。它们的电子俘获截面与温度的关系可以配成

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right),$$

对于 E_1 与 E_2 电子俘获截面的激活能 ΔE_σ 分别为 0.126eV 和 0.155eV，因此 E_1 与 E_2 在各自的测量温度范围内的平均电子离化焓分别为 0.043eV 和 0.396eV。

利用图 1 和图 2 的数据，由(7)式算出这两个深能级的电子离化吉布斯自由能 ΔG_n 随温度 T 的变化。再利用 $\Delta G_n \sim T$ 的关系，由(13)式算出电子离化焓 ΔH_n 随温度的变化。对于 E_1 与 E_2 的计算结果分别示于图 3 和图 4。

由图 3 看出，在 86 至 107K 的温度范围内， E_1 的电子离化焓 ΔH_n 大约仅为吉布斯自由能 ΔG_n 的 $\frac{1}{3}$ ，而且 ΔH_n 基本上不随温度变化，各个温度点的离化焓围绕着它的平均值

$\bar{\Delta H}_n = 0.043\text{eV}$ 上下跳动。而 E_1 的电子离化吉布斯自由能 ΔG_n 是随温度变化的，它随着温度的升高而几乎是线性地增大，利用最小二乘法将这些数据配成

$$\Delta G_n = 0.043\text{eV} + 8.26 \times 10^{-4}T. (\text{eV}) \quad (14)$$

如果将这种关系外推到绝对零度，则得到绝对零度时 E_1 的电子离化吉布斯自由能 $\Delta G_n(0) = 0.043\text{eV}$ 。根据(12)式， $\Delta H_n(0) = \Delta G_n(0)$ ，因此 $\Delta H_n(0) = 0.043\text{eV}$ 。这与 $\Delta H_n(T)$ 基本不随温度而变而等于 0.043eV 是一致的，这种一致性是对我们所依据的热力学理论的适用性的肯定。从(11)式看到造成 $\Delta H_n(T)$ 等于常数，只可能有两个情况：(1) 电子振动熵改变量 ΔS_{nn} 是与温度无关的常数，(2) 电子振动熵改变量 $\Delta S_{nn} = 0$ 。文献[1]关于振动熵的一般理论公式是

$$\Delta S_{nn} = -k \sum \frac{\frac{\hbar \Delta \omega_{ii}}{kT} \cdot \frac{\hbar \omega_{ii}}{kT} \exp\left(\frac{\hbar \omega_{ii}}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_{ii}}{kT}\right) - 1\right]^2}. \quad (i = n, p) \quad (15)$$

为示出 ΔS_{nn} 与温度 T 无关就要求 $kT \gg \hbar \omega_{in}$ (ω_{in} 是第 i 个晶格振动模的圆频率)，由于

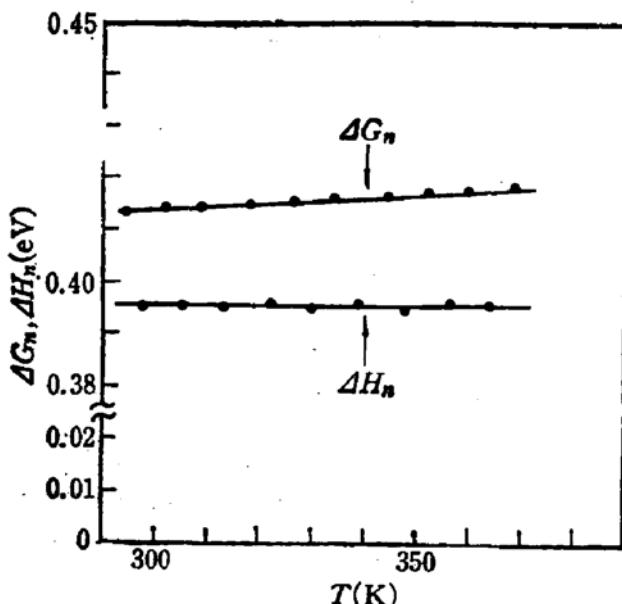


图 4 E_1 的电子离化吉布斯自由能和电子离化焓

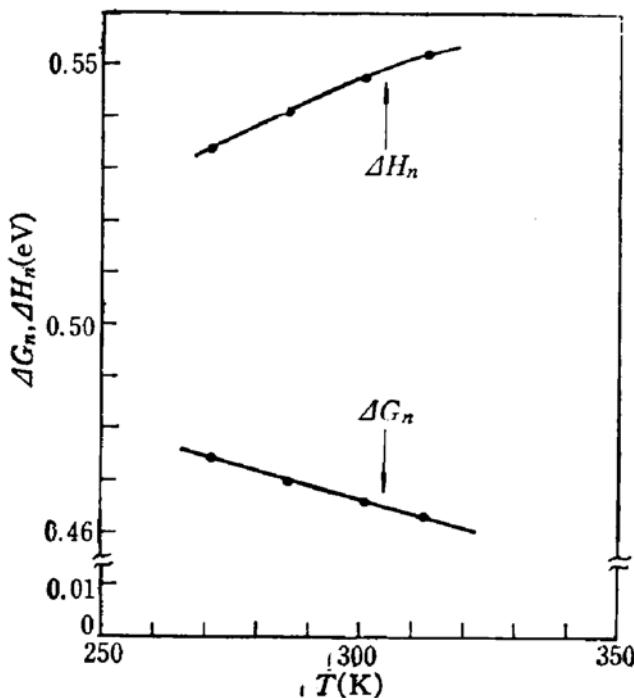


图 5 硅中金受主能级的电子离化吉布斯自由能和离化焓与温度的关系

实际测量温度接近 100K，上述不等式对大部分振动模不可能成立。因此造成 $\Delta H_n(T)$ 等于常数的原因只可能是 $\Delta S_{nn} = 0$ ，由此可以推论 E_1 属反键态。据此和利用 (10) 式与(14)式的对比，可以得到 E_1 的电子简并因子 $g_n \approx 7 \times 10^{-5}$ 。

由图 4 看出， E_2 的电子离化焓在 290 至 370K 的温度范围内是不随温度变化的，其值为 $\Delta H_n = 0.396\text{eV}$ ，它比电子离化吉布斯自由能 ΔG_n 约小 0.02eV。同时看到 E_2 的电子离化吉布斯自由能 ΔG_n 随着温度的升高而线性地增大。将图中的数据作最小二乘法处理，可得到相关系数为 0.9998 的 ΔG_n 与温度 T 的线性相关关系，即

$$\Delta G_n = 0.396\text{eV} + 6.021 \times 10^{-5}T. (\text{eV}) \quad (16)$$

如果将这种关系外推到绝对零度，则可得到深能级 E_2 的电子离化吉布斯自由能在绝对零度时的外推值 $\Delta G_n(0) = 0.396\text{eV}$ 。如果将该能级的电子离化焓在测量温度范围内不随温度变化的关系也外推到绝对零度，则有 $\Delta G_n(0) = \Delta H_n(0)$ 。我们又一次看到热力学理论的适用性。

由该能级的离化焓 $\Delta H_n(T)$ 与温度无关，可以推知它的电子振动熵改变量 $\Delta S_{nn}=0$ ，说明 E_2 也属反键态。将 (16) 式代入 (10) 式，可得 E_2 的电子简并因子 $g_n = \frac{1}{2}$ 。

图 5 示出硅中金受主能级的电子离化焓随着温度的升高而增大，而电子离化吉布斯自由能却随着温度的升高而变小，而且在测量温度范围内电子离化焓明显地大于离化吉布斯自由能，两者的差值约为 60~90meV。金受主的这两个热力学函数随温度的变化趋势与前述铜有关能级 E_1 和 E_2 的相应函数十分不同，金受主的这两个热力学函数的相对大小与上述铜的两个能级的正好相反。由于金受主的电子离化焓是温度的函数，由 (11) 式推知当电子从金受主能级跃迁到导带时系统的振动熵变化不是零而是大于零，即

$\Delta S_{\text{ss}} > 0$.

四、能够精确表征深能级在禁带中位置的物理量是吉布斯自由能而不是焓

由高频 C-V 分析得到文献 [9] 所用的扩铜 FZ 硅 $p^+ - n$ 结样品在电子辐照之后的自由电子浓度为 $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。根据这一数据由 (2) 式算得在 86 至 107K 温度范围内的导带底电子吉布斯函数与费米能级之差 $G_e - E_F$ ，结果示于图 3。从图中看到，在这一温度范围内， $G_e - E_F$ 从 77meV 变化到 97meV，它明显地大于 E_1 深能级的电子离化焓 $\Delta H_s(T) = 0.043 \text{ eV}$ ，它同时又明显地小于 E_1 的电子离化吉布斯自由能 $\Delta G_s(T)$ （从 0.115eV 变到 0.131eV）。如果还按过去的习惯，认为离化焓可以表征深能级在禁带中的位置，即 E_1 处于导带底以下 0.043eV，则在上述温度范围内，在作多子脉冲的 DLTS 测量中， E_1 的能级位置始终高于费米能级，这样 E_1 始终不会被电子占据，因此不可能有

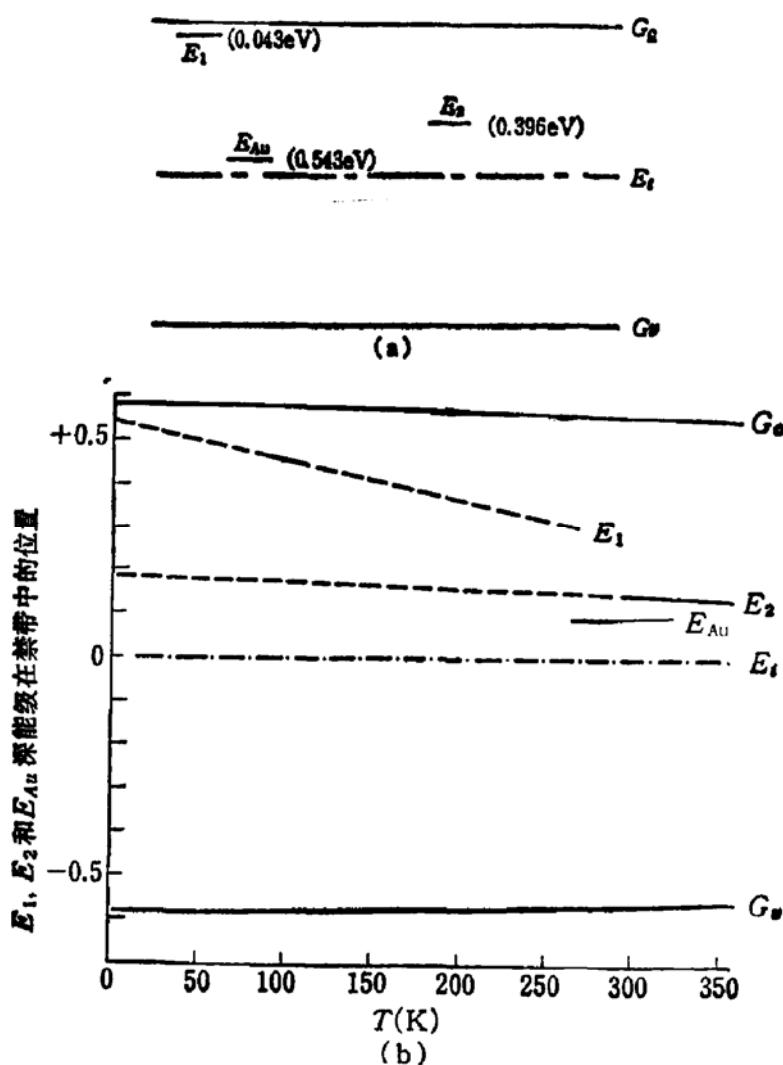


图 6 E_1 、 E_2 和硅中金受主在禁带中位置的两种表征方法。

(a) 用平均离化焓表征，(b) 用离化吉布斯自由能表征

E_1 俘获来自导带的电子和随后发生向导带发射电子所引起的电容瞬态。这与我们确实观察到并能详尽研究 E_1 能级的 DLTS 的实验事实相违背。这说明在这里离化焓不能表征 E_1 在禁带中的位置。而如果以吉布斯自由能表征深能级在禁带中的位置，则由于在上述温度范围内， ΔG_s 明显大于 $G_c - E_F$ ，即 E_1 的电子吉布斯自由能明显低于费米能级，在作多子脉冲的 DLTS 测量中，处在 $p^+ - n$ 结空间电荷区中的 E_1 深能级能够在零偏置下俘获电子和在反向偏置下发射电子并引起相应的电容瞬态。这完全与实验事实相符合。这一例子生动地说明了能够精确表征深能级在禁带中真实位置的物理量是吉布斯自由能而不是焓；另外按一般深能级定义，若用离化焓来表征能级位置， E_1 是浅能级，而若用吉布斯自由能表征，则 E_1 是典型的深能级。在测量温度范围内， E_1 深能级的 ΔG_s 可以表示为(14)式或表示为

$$\Delta G_s(T) = 0.126\text{eV} + 8.26 \times 10^{-4}(T - 100\text{K})\text{eV/K}.$$

如果与习惯做法一样，用深能级在测量温度范围内离化焓的平均值 $\overline{\Delta H_i}(i = n, p)$ 表征深能级在禁带中的位置，则 E_1 、 E_2 和硅中金受主能级在禁带中的位置如图 6(a) 所示。如果用离化吉布斯自由能表示上述三个深能级在禁带中的位置，结果如图 6(b) 所示，其中禁带宽度是按 Varshni 的经验公式(6)精确画的。

详细测量深能级在不同温度下的离化吉布斯自由能，给深能级在禁带中的位置以准确的表征，其意义如下：(1)有利于精确分析深能级上的电子统计。(2)在 PN 结、肖特基势垒二极管与 MOS 器件等情况下有利于精确确定深能级与费米能级的交点，这对分析载流子发射、俘获等动力过程是重要的。(3)根据(13)，由不同温度下的离化吉布斯自由能，可以求出不同温度下的离化焓，并可以判断振动熵改变量的大小以及深能级的成键状态。(4)可以精确描述深能级位置作为温度的函数。

五、结 论

本文测量计算了硅中与铜有关的能级 E_1 和 E_2 ，以及金受主等的电子离化吉布斯自由能和电子离化焓等与温度的关系，结果是：这三个能级的电子离化吉布斯自由能都是温度的函数。其中与铜有关的两个能级的离化吉布斯自由能与温度成线性关系，而它们的电子离化焓都与温度无关，这意味着电子从这两个深能级跃迁到导带时系统振动熵的改变量为零，表明两个能级都属反键态。对于金受主，它的电子离化焓是温度的函数，这意味着电子从它跃迁到导带时振动熵改变量不为零，文献[1]已指出硅中金受主属成键态。上述三个能级的电子离化吉布斯自由能和离化焓有明显或重大差别，这主要表现在两方面：(1)它们随温度的变化规律是不同的；(2)数值上有显著差别，对于 E_1 能级，在测量温度范围内，离化吉布斯自由能的数值约为离化焓的三倍，而对于金受主，离化吉布斯自由能比离化焓小约 60—90meV。鉴于对深能级来说这两个热力学函数可以有重大差别而且其间无简单关系可循，因而在理论研究和实验测量等工作中都应该对它们加以认真的区别。

文中着重指出能够表征深能级在禁带中位置的物理量是吉布斯自由能而不是焓。一个好的深能级研究工作应该给出其 ΔG_s 作为 T 的函数，而不能只满足于给出测试温度范

围内的平均离化焓。以后者代替前者来表征深能级位置是不精确的，有时甚至可能导致严重错误。

参 考 文 献

- [1] 秦国刚, 姚秀琛, 中国科学(A辑), 432(1984).
- [2] H. Brooks, *Advances in Electronics and Electron Physics* Vol. VII, Ed. by L. Marton (Academic Press Inc., Publishers, New York, 1955), p. 117.
- [3] J. A. Van Vechton, *Handbook on Semiconductors*, Vol. 3, Ed. by T. T. Moss (North Holland, 1980), p. 8.
- [4] Y. P. Varshni, *Physica*, 39, 149(1967).
- [5] O. Engström and A. Alm, *Solid-St. Electron.*, 21, 1571(1978).
- [6] C. T. Sah, *Solid-St. Electron.*, 19, 975(1976).
- [7] H. G. Grimmeiss, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7, 341(1977).
- [8] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, 45, 3023(1974).
- [9] 陈开茅, 秦国刚, 将在《中国科学》发表。

Ionization Gibbs Free Energy Is Much Better A Parameter Than Ionization Enthalpy to Characterize The Position of Deep Level in Forbidden Gap

Chen Kaimao and Qin Guogang

(Department of Physics, Peking University)

Abstract

The activation energy of deep level obtained by various junction spectroscopy methods is actually the average ionization enthalpy in the measurement temperature range. The detail analysis of the two Cu-related deep levels E_1 and E_2 and Au acceptor has been carried out in this work and it is concluded that there is obvious difference between the ionization enthalpy and ionization Gibbs free energy for all the three deep levels studied, if the ionization enthalpy is used to characterize the positions of the deep levels in the forbidden gap, it is not an accurate characterization for the Cu-related level E_2 and Au acceptor and is a wrong characterization for the Cu-related level E_1 . For the deep levels in semiconductors, the ionization Gibbs free energies could be used to characterize accurately their positions in the forbidden gap as a function of temperature.