

硅中金受主能级特性的低温 动态光伏研究*

颜 永 美

(厦门大学物理系, 厦门, 361005)

1989年12月21日收到

本文采用统计方法, 对40K下金过补偿的P型硅单晶的动态光伏问题进行处理。计算结果与实验符合很好, 从而探讨了硅中金受主能级在光离化、载流子复合过程中的行为, 进而估算了金受主能级在 $h\nu = 0.63\text{eV}$ 光照下的光离化截面 $\sigma_i \approx 6 \times 10^{-18}\text{cm}^2$, 及其对自由空穴的俘获截面 $\sigma_b \approx 4 \times 10^{-15}\text{cm}^2$.

主题词 硅, 金受主能级, 低温, 动态光伏, 统计方法

一、前 言

硅中金的受主和施主能级的行为多年来一直是最受重视而被广泛研究的课题之一。然而, 至今尚有诸如硅中金施主能级和受主能级是否属于同一杂质(或缺陷)的两个能级等一些重要特性未能统一认识。在文献[1]中对于硅中此两能级的静态行为作过统计处理, 得出金过补偿的P型样品在低温下($T < 100\text{K}$), 热平衡多子浓度 p_0 、少子浓度 n_0 皆为零值的结果。在此基础上, 本文对于低温下硅中金受主能级特性进行了动态光伏统计处理, 所得结果与动态光伏波形符合很好, 从而探讨了硅中金受主能级在光离化与载流子复合过程中的行为, 而对有关参数的估算结果也与有关文献的报道一致。因而按照本文的统计处理所依据的模型, 则是支持了硅中金受主能级与施主能级本属同一杂质的两个能级的认识。

二、原 理

对于P型硅单晶($\rho = 27\Omega\cdot\text{cm}$), 经 1100°C , 60'金扩散, 再对前后表面均减薄50 μm 而制成的样品, 文献[1]计算了它的金浓度为 $N_{\text{Au}} = 3.3 \times 10^{15}(\text{cm}^{-3})$, 大于硅中原来的受主浓度 $N_A = 4.8 \times 10^{14}(\text{cm}^{-3})$, 从而得到金过补偿样品。而后, 文献[1]对此样品根据 $N_D \ll N_A$ 的情况和电中性条件

$$n + N_A^- + N_{\text{Au},A}^- = p + N_D^+ + N_{\text{Au},D}^+ \quad (1)$$

* 本工作得到国家自然科学基金的资助。

$$\text{及 } N_{Au} = N_{Au}^0 + N_{AuA}^- + N_{AuD}^+ \quad (2)$$

$$N_{AuA}^- : N_{Au}^0 : N_{AuD}^+ = \exp[(E_F - E_{AuA})/kT] : 1 : \exp[(E_{AuD} - E_F)/kT] \quad (3)$$

$$n = N_c \exp[(E_F - E_c)/kT] \quad (4)$$

$$p = N_v \exp[(E_v - E_F)/kT] \quad (5)$$

$$N_A^- = N_A / \{1 + \exp[(E_A - E_F)/kT]\} \quad (6)$$

计算了热平衡载流子浓度 n_0 、 p_0 和费米能级 E_F 随温度的变化, 得出低温下 ($T < 100\text{K}$), $p_0 = n_0 = 0$, 以及 $T = 40\text{K}$ 时, $E_F = 0.3561\text{eV}$, $N_{AuD}^+ = N_A^- = 4.8 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$, 而 $N_{AuA}^- = 0$ 的结果。很明显, 此时硅中原来受主 N_A 离化所接受的电子来源于金施主能级的少量离化, 而金受主能级则全部空态。

此时, 对这样的样品, 施加能量为 $h\nu = 0.63\text{eV}$ 的单色光照射, 将激发电子由价带进入金受主能级 E_{tA} ($E_c - E_{tA} = 0.54\text{eV}$)。由于低温下(例如 $T = 40\text{K}$), 被 E_{tA} 能级俘获的电子基本上没有足够的动能可以再次热激发返回导带, 因而可被忽略。这样, 在稳定光照下, 被 E_{tA} 能级俘获的电子密度 n_t 的变化速率

$$\frac{dn_t}{dt} = I\sigma_i(N_t - n_{t0}) - K_p n_{t0} p = 0 \quad (7)$$

式中 I 为光照强度, σ_i 为 E_{tA} 能级的光离化截面, N_t 为 E_{tA} 能级密度 ($N_t = N_{AuA}^-$), K_p 为被电子占据的 E_{tA} 能级对自由空穴的俘获系数, n_{t0} 为稳定光照下 E_{tA} 能级上的电子密度, 而自由空穴密度

$$p = p_0 + \Delta p_0 = \Delta p_0 = \Delta n_{t0} \quad (8)$$

考虑到低温下, 如果光强不是足够大的话, 则实际上 $N_t \gg n_{t0}$, 且因 $n_0 = 0$, 则 $n_{t0} = \Delta n_{t0}$, 因而(7)式可改写成

$$\frac{dn_t}{dt} = I\sigma_i N_t - K_p \Delta n_{t0}^2 = 0 \quad (9)$$

由于此时的光伏 ΔV_0 实际上是由于光生自由空穴 Δp_0 在表面的积累所引起的, 便有关系

$$\Delta V_0 = c \cdot \Delta p_0 = c \cdot \Delta n_{t0} \quad (10)$$

显然, 在光照停止或开始时, 同样可有关系

$$\Delta V = c \cdot \Delta p = c \cdot \Delta n_t \quad (11)$$

对于光照停止的情况, 应有

$$\frac{dn_t}{dt} = -K_p n_t p = -K_p n_t \Delta p = -K_p n_t^2 \quad (12)$$

对式(12)积分得

$$\frac{1}{n_t} = K_p t + c' \quad (13)$$

由初始条件 $n_t|_{t=0} = \Delta p_0$, 得 $c' = \frac{1}{\Delta p_0}$, 结合式(10),(11), 可将式(13)整理成

$$\Delta V = \Delta V_0 / (K_p \cdot \Delta p_0 t + 1) = \Delta V_0 / (t/\tau_{p_0} + 1) \quad (14)$$

式中 $\tau_{p_0} = \frac{1}{K_p \cdot \Delta p_0}$, 可由 $t = \tau_{p_0}$ 时, $\Delta V = \frac{\Delta V_0}{2}$, 而从动态光伏波形中确定出来。

而对于光照开始时的情况, 由于 $n_0 = p_0 = 0$, 因而总有 $\Delta p = \Delta n_t = n_t \ll N_t$ 。这

样,我们有

$$\frac{dn_t}{dt} = I\sigma_i(N_t - n_t) - K_p \cdot n_t \cdot p = I\sigma_i N_t - K_p n_t^2 \quad (15)$$

结合(9)式,可改写上式为

$$\frac{1}{K_p} \frac{dn_t}{(\Delta p_0^2 - n_t^2)} = dt \quad (16)$$

因未达到稳态时,必有 $n_t < p_0$, 故上式可积分,得到

$$\frac{1}{2\Delta p_0} \ln \frac{\Delta p_0 + n_t}{\Delta p_0 - n_t} = K_p t + c_1 \quad (17)$$

或改写成

$$\frac{\Delta p_0 - n_t}{\Delta p_0 + n_t} = c_2 e^{-t/\tau_p} \quad (18)$$

式中 $\tau_p = \frac{1}{2K_p \Delta p_0}$, 由初始条件 $n_t|_{t=0} = 0$, 可定 $c_2 = 1$, 因而上式最后可改写成

$$n_t = \Delta p_0 \frac{1 - e^{-t/\tau_p}}{1 + e^{-t/\tau_p}} \quad (19)$$

结合式(10)、(11),便得

$$\Delta V = \Delta V_0 \frac{1 - e^{-t/\tau_p}}{1 + e^{-t/\tau_p}} \quad (20)$$

当 $t = \tau_p = \frac{1}{2} \tau_{p_0}$ 时, $\Delta V = 0.462 \Delta V_0$, 由此可在动态光伏波形图上确定出 τ_p 值。

根据(7)式,当光照刚刚停止的瞬时,应有

$$\left. \frac{dn_t}{dt} \right|_{t=0^+} = -K_p \Delta p_0^2 = -I(N_t - \Delta p_0) \cdot \sigma_i \quad (21)$$

亦即有

$$\left. \frac{d\Delta V}{dt} \right|_{t=0^+} = \Delta V_{10} = -c I \sigma_i (N_t - \Delta p_0) \quad (22)$$

而在光照刚刚开始的瞬时, $n_t = 0$, 因而根据式(15),结合式(11),可以写出

$$\left. \frac{d\Delta V_2}{dt} \right|_{t=0^+} = \Delta V_{20} = c I \sigma_i N_t \quad (23)$$

现根据式(22),(23),我们得到

$$\Delta p_0 = N_t \frac{|\Delta V_{20}| - |\Delta V_{10}|}{|\Delta V_{20}|} \quad (24)$$

亦即由动态波形图的刚刚从 0 伏开始上升的起始点斜率与由稳定光照波形刚刚向停止光照波形过渡的转折点斜率可以决定出 Δp_0 值。结合得到的 τ_p 或 τ_{p_0} 值,便得俘获系数

$$K_p = \frac{1}{\tau_{p_0} \cdot \Delta p_0} = v_t \cdot \sigma_p \quad (25)$$

式中自由空穴的热速度

$$v_t = \sqrt{\frac{3kT}{m_h^*}} \quad (26)$$

其中 m_h^* 为自由空穴的有效质量，因而得到被电子占据的 E_{tA} 能级对自由空穴的俘获截面 $\sigma_p = K_p / v_t$ 。再根据(9)式，可以得到未被电子占据的 E_{tA} 能级的光离化截面

$$\sigma_i = K_p \cdot \Delta p_0^2 / (I \cdot N_t) \quad (27)$$

三、实验结果与讨论

将样品置于低温致冷系统中，降温至 40K，在示波器上观察到如（图 1）所示的用 $h\nu = 0.63\text{eV}$ 单色光脉冲产生的动态光伏波形图。由之确定出 $\tau_p = 2.6\text{ms}$, $\tau_{p_0} = 5.2\text{ms} = 2\tau_p$ ，并分别用不同倍数的 τ_p 值或且 τ_{p_0} 值，在光照区或无光照区的光伏波形图上确定出相应的 $\frac{\Delta V}{\Delta V_0}$ 值，均与式(20)或式(14)的相应计算值符合得很好。这就表明了文献[1]与本文的统计处理是恰当的，亦即硅中金的此两能级本属同一金杂质的两个能级的认识是可以接受的。

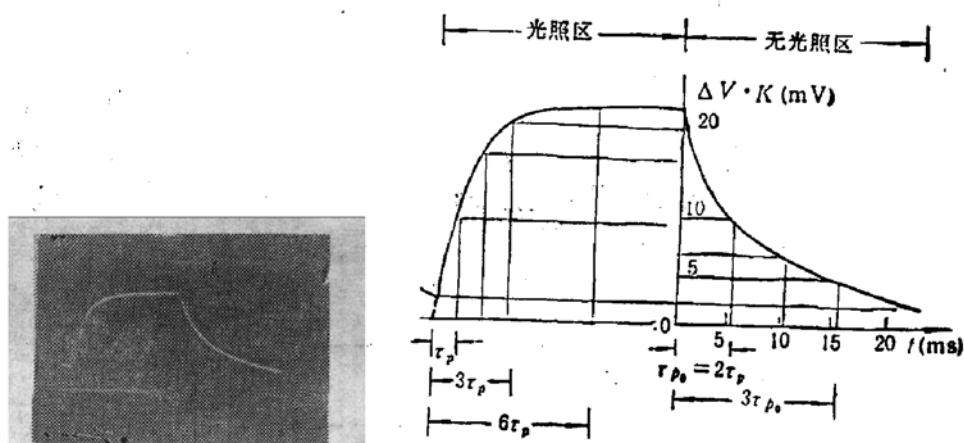


图 1 40K 下用 $h\nu = 0.63\text{eV}$ 单色光脉冲照射时，样品表面出现的动态光伏的波形图
(左) 为示波器上的波形照片。(右) 为从示波器上描绘下来的实际波形，以供分析

这样，一方面根据量子力学关于光的发射与吸收的微扰理论计算结果^[2]可知，对于 $h\nu = 0.63\text{eV}$ 的单色光照射，只有由价带顶 E_V 的初态至 E_{tA} 的终态的电子跃迁 ($[E_G - (E_C - E_{tA})] = 1.17 - 0.54 = 0.63(\text{eV})$)，才有跃迁几率的极大值，亦即在此光照射下， E_{tD} 能级的离化空态基本上不参与接受来自价带的光激发电子。这同实验中连续改变红外单色光波长，只有在 $0.577\text{eV} < h\nu < 0.767\text{eV}$ 范围内才有明显的光伏讯号 ΔV ，而在 $h\nu = 0.63\text{eV}$ 附近最强(即在 E_{tA} 附近实际上存在着一个激发带)的现象是相符合的。另一方面，在 $h\nu = 0.63\text{eV}$ 的单色光照射下，根据(2)式，此时应是 $N_t = N_{Au}^0 = N_{Au} - N_{AuD}^+$ 作为金受主空态密度。而对于光生自由空穴 Δp 来说，根据文献[3]、[4]、[5]关于 E_{tA} 的空穴俘获截面 σ_p 的报道和文献[6]、[7]关于 E_{tD} 的空穴俘获截面 σ'_p 的报道可知， σ_p 和 σ'_p 数值相近。因此，即使对于低温下的光生自由空穴 Δp 的俘获、复合，除了有 E_{tA} 能级以外，还有 E_{tD} 能级的话，对于本文统计处理的结果来说，实际上也还是基本相同的，更何况 E_{tD} 能级实际上是不参与对 Δp 的俘获、复合的，因为如果 E_{tD} 能级可以俘获 Δp 成为空态的话，则以后的由 $E_V \rightarrow E_{tD}$ 的电子跃迁却是难以实现的。

所以,根据上面的讨论,我们有理由认为,本文将低温下本样品中金受主能级在 $h\nu = 0.63\text{eV}$ 单色光照射下对光离化、载流子复合的行为简化为单能级模型作统计处理是许可的。

根据文献[1]的计算结果,常温下样品的热平衡多子浓度 $p_0 = 1.5 \times 10^{12}(\text{cm}^{-3})$, 少子浓度 $n_0 = 1.2 \times 10^7(\text{cm}^{-3})$, $(E_F - E_V) = 0.396\text{ eV}$ 。此时,根据忽略了很小的丹倍电压所得到的表面光伏 ΔV 表达式,当可满足条件 $\frac{\Delta V}{kT/q} \ll 1$ 时,便可将 ΔV 式展开,取一级近似,整理得到^[2]

$$\ln(T\Delta V) = \ln\left(\frac{k + jw}{q \cdot A^*}\right) + \frac{q\phi_{BP}}{k} \frac{1}{T} \quad (28)$$

式中右边第一项为常数项,因而可由 $\ln(T\Delta V)$ 与 $\frac{1}{T}$ 的线性关系中确定出表面势垒高度

$$\phi_{BP} = (E_s - E_v)/qT \quad (29)$$

实验依据此法测定了样品的表面能级位置

$$(E_s - E_v) = q\phi_{BP} = 0.290\text{eV} < (E_F - E_v) = 0.396\text{ eV} \quad (30)$$

这说明表面能带弯曲是呈积累型的(图 2)。因而表面光伏 ΔV 应是多子空穴在表面上的积累所建立起来的。由于从常温直至 18K 的降温过程中,光伏符号并未改变,则说明 40K 下所出现的光伏 ΔV 仍然是由光生自由空穴在表面的积累所建立起来的。这与金受主能级在光离化过程中俘获来自价带中的电子,而在价带中余下光生自由空穴的行为也是一致的。因而式(10)、(11)是成立的。

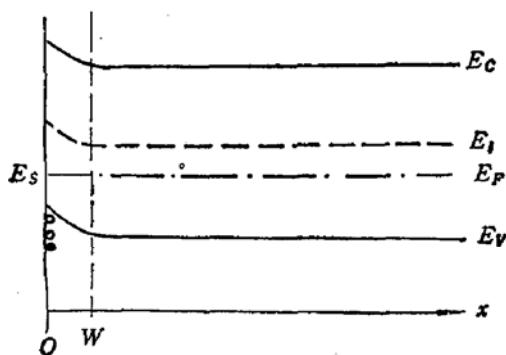


图 2 表面能带弯曲简图

实验还观测到,随着温度的降低,用 $h\nu = 0.63\text{eV}$ 的单色光照射所引起的光伏值 ΔV 亦逐渐增大。大约至 60K 以下, ΔV 增大到最大值,与常温相比,数值可差一至二个量级。而由 60K 继续降温至 18K, 此光伏值及波形图未再明显变化。这显然意味着只有在低温下,热跃迁与复合跃迁均是足够低的时候,光离化跃迁才可能导致金受主能级行为在实验测量上的明显表现。且 60K 至 18K 温区内,光伏波形无明显变化的现象正是与本文统计处理中忽略了低温下的热跃迁,各方程式中的有关各项均无明显的温度依从关系相一致的。

实验采用热电堆校对方法,确定了该单色光的光强为 $I = 1.16 \times 10^{14}(\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$, 由式(24)结合经验值,得 $\Delta p_0 = 10^{10}(\text{cm}^{-3})$, 而取 $N_t = 2.8 \times 10^{15}(\text{cm}^{-3})$, 可估算

$$\sigma_p = 4 \times 10^{-15} (\text{cm}^2), \quad \sigma_i = 6 \times 10^{-18} (\text{cm}^2)$$

它们分别与文献[3]、[4]、[5]和[9]、[10]报道的结果相一致。其中 σ_i 是相对于 $h\nu = 0.63\text{eV}$ 单色光的数值。

参 考 文 献

- [1] 廖英豪、刘士毅、颜永美，低温下硅的光伏效应，厦门大学硕士研究生毕业论文，1988.8.
- [2] 周世勋，量子力学，上海科学出版社，1961年9月版，P.240
- [3] R. Kassing, K. Moore, *Proc. Roy. Soc.*, A399, 85(1974).
- [4] L. C. Pavillo, W. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 20, 104 (1972).
- [5] H. Klose, *Probl. d. Festkörperelektronik*, 3, 91 (1971).
- [6] J. A. Pals, *Solid State Electron.*, 17, 1139 (1974).
- [7] J. M. Fairfield and B. V. Gokhale, *Solid State Electron.*, 8, 685 (1965).
- [8] 颜永美，P型硅单晶若干表面参数的变温光伏测算，第六届全国半导体集成电路硅材料学术会论文集，p. 109，1989. 11
- [9] W. C. Parker, L. Forbes, *IEEE-trans.*, ED-22, 916 (1975).
- [10] A. F. Tasch and C. T. Sah, *Phys. Rev.*, B, 1, 800 (1970).

Study on Characteristics of Gold Acceptor in Silicon by Dynamic Photovoltaic Effect at Low Temperatures

Yan Yongmei

(Xiamen University)

Abstract

The dynamic photovoltaic effect of p-type Si single crystal supercompensated by gold at 40 K is studied using the statistical method. The calculated results are in good agreement with the experimental results. Consequently, the photoionization and carrier recombination of gold acceptor in silicon are approached. The capture cross section of holes with $\sigma_p = 4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ and the photoionization cross section with $\sigma_i = 6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ under $h\nu = 0.63\text{eV}$ illumination are estimated.

Key words Silicon, Gold Acceptor, Dynamic photovoltaic effect, low temperatures, statistical method