

n型硅中铂和钯的电学性质*

孙恒慧 盛 篓 陈巧珍 冯冠华 袁瑞舜
(复旦大学物理系) (上海无线电四十一厂)

提 要

本文用瞬态电容、热激电容和热激电流方法测量n型硅中铂和钯的电学性质。n型硅中铂的二个能级是 $E_c - 0.22\text{eV}$ 和 $E_c - 0.30\text{eV}$ 。掺钯的n型硅中亦存在二个能级为 $E_c - 0.23\text{eV}$ 和 $E_c - 0.29\text{eV}$ 。第二个深能级 $E_c - 0.29\text{eV}$ 由于它的位置和浓度与高温淬火引起的能级相仿,所以这一能级的起因尚需进一步研究。

一、引 言

半导体材料中几乎都含有深能级杂质,它的重要性质之一是即使深能级杂质含量很少时,也能有效的控制载流子的寿命。载流子寿命变化引起器件性能变化,以二极管为例,反向漏电流,反向恢复时间(或开关特性)和正向压降都会发生变化。不同的深能级杂质,它的能级位置 E_i ,电子和空穴的俘获截面 σ_n , σ_p 均不同,引起器件性能的变化也不同。目前常用掺金来改善二极管的开关特性,但掺金后引起反向漏电流和正向压降增大,所以如何寻找一个更合适的深能级杂质来代替金,使它既能改善二极管的开关特性,又有较小的反向漏电流和正向压降,是还在研究的一个课题。

反向漏电流与电子和空穴的热激发率 c_n , c_p 中数值小的一个成正比^[1],因此为了减小漏电流,掺入半导体的深能级杂质的能级必须偏离禁带中央,铂有此特性,而金的能级十分接近禁带中央,所以它的反向漏电流较铂大。国外的分析^[2]认为铂在反向漏电流,正向压降和开关速度三方面的协调上较好,而钯与铂两者电学性质比较类似,有人认为器件制备中钯的扩散,沉积和脱除等工艺较铂容易,所以最近研究铂和钯的性质较多。

本文主要是用瞬态电容,热激电容和热激电流来测量n型硅中铂和钯的电学性质,将测得的结果与已发表的结果相比较,并进行简单的讨论。

二、测 量 原 理

瞬态电容、热激电容和热激电流等方法的实质是利用电子和空穴的热激发率随温度变化,计算深能级杂质的能级位置 E_i ,和它的电子和空穴的俘获截面 σ_n 和 σ_p ,由电子空

* 1980年6月19日收到。

穴发射引起的电容和电流变化来计算深能级杂质浓度 N_{TT} 。上述方法的测量对象均为一个加反偏电压的 p-n 突变结（或肖特基势垒二极管），因为这时势垒区中自由载流子 $n = p = 0$ ，所以只有载流子的热激发过程，没有载流子的俘获过程，简化了计算方法。

用瞬态电容法^[3]测量时，温度 T 保持一定，当 p^+n 结 (n^+p 结亦类似) 刚由零偏电压转向反偏电压 V_R 时，在势垒区的深能级上充满电子，以后由于热激发，这些电子逐渐激发入导带引起势垒电容 $C(t)$ 随时间变化为

$$C(t) - C(\infty) = [C(0) - C(\infty)] \exp(-t/\tau)$$

即

$$\Delta C(t) = \Delta C(0) \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

其中

$$\tau = \frac{1}{e_n + e_p} \doteq \frac{1}{e_n} \quad (2)$$

而

$$e_n = A_n \left(\frac{T}{300} \right)^m \exp \left[-\frac{\Delta E_n}{kT} \right] \quad (3)$$

$$\Delta E_n = E_c - E_i \quad (4)$$

k 为玻尔兹曼常数， m 为常数可以取 $m = 0, \pm 1, \pm 2$ 。所以由一组 e_n/T^m 和 $1/T$ 数据可求出 ΔE_n 和 A_n 。而 N_{TT} 则可由下式求出

$$N_{TT} = \frac{2\Delta C(0)}{C(\infty)} N_D \quad (5)$$

N_D 为浅施主的杂质浓度。推导上述一系列公式时假设 N_{TT} 均匀分布，且 $N_{TT} \ll N_D$ (即 $\Delta C(0) \ll C(\infty)$) 及 $e_n \gg e_p$ 。

在细致平衡条件成立时有

$$e_n = \sigma_n \langle v \rangle N_c \exp \left[-\frac{\Delta E_n}{kT} \right] \quad (6)$$

其中 $\langle v \rangle$ 为电子热运动的平均速度， N_c 为导带的有效态密度。已知 $\langle v \rangle \propto T^{1/2}$, $N_c \propto T^{3/2}$ ，若 $\langle v \rangle$ 及 N_c 在 300 K 时的数值分别为 $\langle v_0 \rangle$ 及 N_{c0} ，则

$$\langle v \rangle N_c = \langle v_0 \rangle N_{c0} \left(\frac{T}{300} \right)^2,$$

(6)式可改写为

$$e_n = \sigma_n \langle v_0 \rangle N_{c0} \left(\frac{T}{300} \right)^m \exp \left[-\frac{\Delta E_n}{kT} \right] \quad (7)$$

俘获截面 σ_n 与温度的关系目前正在研究。若假设 σ_n 与温度无关，则(3)、(7)式中 $m=2$ ，比较(3)、(7)式，可由 A_n 求出 σ_n 。在其他情况时 $m=0$ 亦可以^[4]。

用热激电容法测量时，样品 p^+n 结的初始温度为 77 K 左右，此时先零偏后再改为反偏 V_R ，然后使样品温度线性上升 ($T = T_0 + \beta t$, β 为加热速率)。若 n 区中存在某一深能级杂质，则在某一温度 $T_{1/2}$ 附近时，电子由深能级激发入导带的数目突然增多，测得的热激电容在这温度附近有一突然的增加。同样测量热激电流时，在温度 T_M 时，电流有一个峰值。由 $T_{1/2}$ 及 T_M 可直接求得能级位置。

由热激电容的变化率最大处温度 $T_{1/2}$ 用下式求 $\Delta E_n^{[5]}$

$$\Delta E_n = kT_{1/2} \ln \left(\frac{A_n T_{1/2}}{\beta \log_2 2} \right) - kT_{1/2} \ln \left(\frac{\Delta E_n}{kT_{1/2}} \right) \quad (8)$$

或由热激电流峰值处的温度 T_M , 用下式求 $\Delta E_n^{[6]}$

$$\Delta E_n = kT_M \ln \left(\frac{A_n T_M}{\beta} \right) - kT_M \ln \left(\frac{\Delta E_n}{kT_M} \right) \quad (9)$$

而深能级杂质浓度可由下式求得^[2]

$$N_{TT} = N_D \frac{2\Delta C(0)}{C_0(0)} \quad (10)$$

式中 $\Delta C(0)$ 为电容的突变值, $C_0(0)$ 为 77 K 时深能级上电子均撤空时的电容值, 应用(10)式时亦要求 $N_{TT} \ll N_D$ 及 N_{TT} 均匀分布。(见附录)

由热激电流曲线所包含的面积可求出 N_{TT} :

$$N_{TT} = \frac{2Q}{qA V} \quad (11)$$

A 为结面积, V 为势垒宽度, $Q = \int_0^\infty i dt$ = 总发射电荷量。用(8)、(9)式计算 ΔE_n 时, 系数 A_n 为未知数。已知硅中深能级杂质的 A_n 一般在 10^{11} — $10^{13}/sec$, 当 A_n 变化一个数量级时, 由计算得到的能级相差 0.03 eV。设 $A_n = 10^{12 \pm 1}/sec$, 则用(8)、(9)式求得的 ΔE_n 中存在 ± 0.03 eV 的误差。

三、样品制备

选取电阻率为 $20 \Omega\text{-cm}$, 晶向为 [111] 的 n型区熔单晶。经硼磷扩散后得 n^+np^+ 硅片, 其中 n^+ 区深 $50 \mu m$, p 区深度为 $90 \mu m$, 而中间的 n 区宽度为 $150 \mu m$ 左右。将上述硅片在 p^+ 面上涂覆铂源, 铂源是由氯铂酸溶入无水乙醇配成, 在 900°C 左右的温度下扩散 20 分钟, 扩散后经较迅速的冷却。扩钯的样品是在 p^+ 面上涂覆钯源, 钯源是由氯化钯溶入酸性溶液中配成, 在 910°C 左右的温度下扩散 20 分钟, 同样迅速冷却。将上述扩铂, 扩钯的和原始的 n^+np^+ 硅片, 化学镀镍作电极, 并切割成正方形小管芯, 经腐蚀清洗后管芯面积为 $0.7 \times 0.7 \text{ mm}^2$ 。用银丝作引线, 有机涂料保护 pn 结表面, 高温固化环氧裹封成外形为 $\phi 3 \text{ mm}$, 高也为 3 mm 左右的圆柱形二极管。

四、实验装置

整个测量装置的方块图如图 1, 电容计自制, 其中交流讯号的频率为 100 kc , 电压有效值为 100 mV , 最小电容可测至 0.01 pF 。测量电流用上表六厂的 ZC36 型微电流计, 为了加大它的输出讯号直接配用 x-y 记录仪, 讯号直接从 ZC36 型微电流计的输出管 BG_{13} 的发射极上输出。温度控制器用 DWT-702。DWT-702 是适用于室温以上的高温温度控制, 用于低温控制时, 只需将仪器内部接点交换位置。原先为电偶 + 与 F_A — 相接, D^+

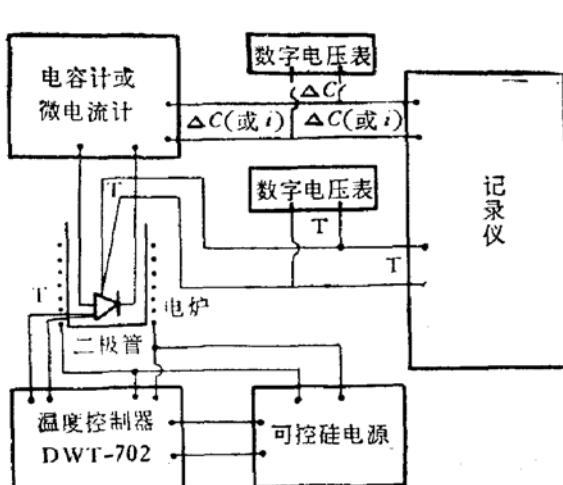


图 1 实验装置方块图

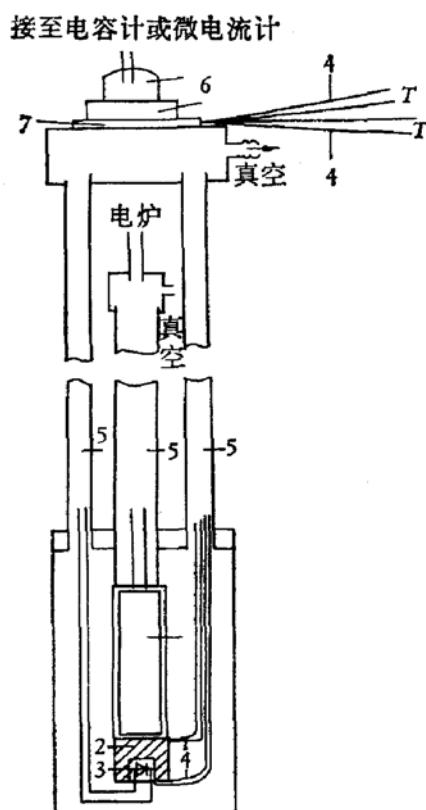


图 2 样品架

1. 加热器 2. 铜块 3. 二极管 4. 热电偶
5. 德银管 6. CX₂ 密封插头座 7. 真空橡皮。其余材料均为铜

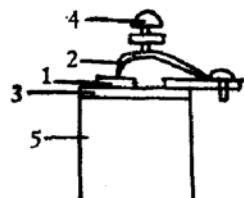


图 3 探针架

1. 管芯 2. 探针 3. 镀金蓝宝石片 4. 调节探针压力的螺丝 5. 铜块

与 $F_1 +$ 相接, 现改为热偶 + 与 $F_1 +$ 相接, D_+ 与 $F_1 -$ 相接。

在测量某一个温度的瞬态电容曲线时, 用 PZ-26 数字电压表来监视温度的变化。在每次测量过程中 PZ-26 的读数需保持不变, 所以温度控制器至少可以控制温度准确到 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ (实际上温度控制比 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 更好些, 由于数字电压表的灵敏度不够, 不能测出)。测准温度除了要温度控制准确外, 如何使热电偶的温度尽量接近样品温度, 这点亦很重要, 是样品架设计时的关键问题。

样品架如图 2, 样品可以封装在任何形式的管壳内, 然后将管壳深埋在加热器顶端的铜块内; 亦可以直接将管芯装在有弹簧探针架的铜块上进行测量。探针架如图 3, 探针架连铜块仍装在加热器顶端。在测量时, 将样品架和加热器抽真空, 然后充入氮气。

图 2 中一副热电偶是测量样品温度用的, 直接与样品紧贴; 一付热电偶控制温度用, 与加热器较近。热偶不能通过 CX₂ 密封插头座引出。热电偶由真空橡皮压紧后在样品架的顶端引出如图 2。

待测二极管(指封装在管壳内的二极管)必须埋入加热器顶端的铜块内, 如待测二极管只是贴近铜块表面时, 测得温度与样品实际温度不一致, 特别对用温度扫描的热激电容热激电流法相差更大, 测得的温度与样品实际温度两者可相差 10K 以上。即使待测二极管埋入加热器顶端的铜块内部, 测量热激电容和热激电流时, 加热速率也不宜超过 1 K/sec。

五、实验结果

测量了掺铂和掺钯的两种 p^+n 结二极管。铂的溶解度较大, 所以同时用瞬态电容法、热激电容法和热激电流法测量。钯的溶解度较小,(约小一个数量级) 热激电流的灵敏度不够, 所以只有瞬态电容和热激电容的结果。

(I) 掺铂的二极管的测试结果

(a) 热激电容和热激电流测得的结果, 如图 4 和图 5 所示。样品浅施主浓度

$$N_D = 2.5 \times 10^{14}/\text{cm}^3,$$

并设 $A_n = 10^{12 \pm 1}/\text{sec}$, 计算得到 ΔE_n 及 N_{TT_2} 的值列于表 1.

表 1 n型硅中铂的能级位置和密度

	$T_{1/2}$ 或 $T_M(\text{K})$	$\beta(\text{K/sec})$	$\Delta E_n(\text{eV})$	$N_{TT_2}(1/\text{cm}^3)$
热激电容	129.4	0.68	0.33 ± 0.03	3.9×10^{13}
热激电流	127.5	0.84	0.32 ± 0.03	3.9×10^{13}

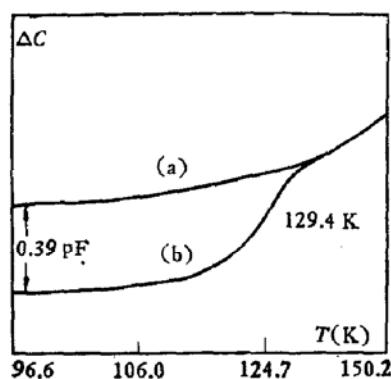


图 4 掺铂 p^+n 管的热激电容 (a) 未注入电子 (b) 注入电子

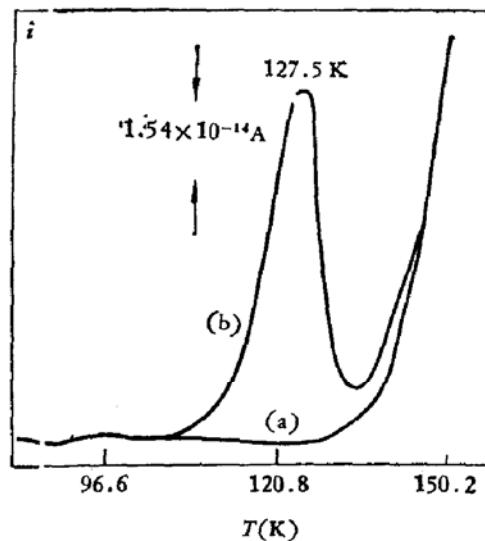


图 5 掺铂 p^+n 管的热激电流
(a) 未注入电子 (b) 注入电子

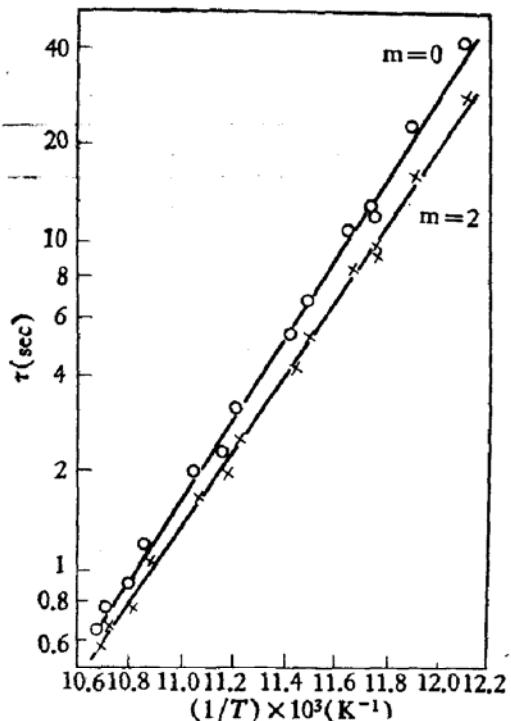
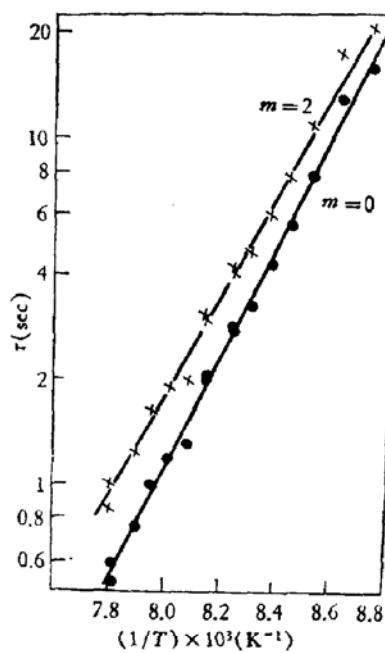
铂的另一能级更靠近导带, 估计用热激电流或热激电容法均不能测出此能级。我们测量热激电容时曾发现当样品温度刚由 77 K 附近缓慢上升时, 若将样品电压由正偏压转向反偏压, 则样品的势垒电容立即随指数上升直到饱和(此段时间较短, 样品温度基本上为 77 K)。势垒电容饱和后, 虽然样品温度继续上升, 但势垒电容变化甚小, 在这以后测得的热激电容曲线即图 4。上述现象说明一开始在 77 K 附近测到的是瞬态电容曲线, 紧接着才是热激电容曲线。由此得出在 77 K 附近用瞬态电容法能测出铂的另一个能级, 但由于 $T_{1/2}(T_M)$ 在 77 K 附近, 所以这个能级在图 4、图 5 的热激电容或热激电流曲线中未能反映出来。

(b) 瞬态电容法测得的结果

在 77K 及 129K 附近用瞬态电容法测得的结果如图 6 和图 7。图中直线均与(3)式相符，其中 m 取 0 和 2^[4]，求得 ΔE_n 和 A_n ，并由式(5)求得 N_{TT} 均列于表 2。

表 2 n型硅中铂的电学性质

能 级	m	$\Delta E_n(\text{eV})$	$A_n(1/\text{sec})$	$N_{TT}(1/\text{cm}^3)$
I	2	0.22	7.2×10^{12}	5.3×10^{13}
I	0	0.24	9.7×10^{12}	5.3×10^{13}
II	2	0.30	7.8×10^{12}	3.9×10^{13}
II	0	0.33	1.6×10^{13}	3.9×10^{13}

图 6 77K 附近掺铂 P⁺n 管的电子弛豫时间与温度关系图 7 129K 附近掺铂 P⁺n 管的电子弛豫时间与温度关系

(II) 掺钯的二极管的测试结果

(a) 用热激电容法测得钯有两个能级如图 8。测试结果列于表 3，其中浅施主浓度 $N_D = 2.5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ ，设 $A_n = 10^{12 \pm 1}/\text{sec}$ 。

表 3 n型硅中钯的能级位置和密度

能 级	$T_{1/2}(\text{K})$	$\beta(\text{K/sec})$	$\Delta E_n(\text{eV})$	$N_{TT}(1/\text{cm}^3)$
I	84.0	0.31	0.21 ± 0.03	5.5×10^{12}
II	122.8	0.66	0.31 ± 0.03	3.6×10^{12}

(b) 瞬态电容法测得结果

由于钯浓度较小,讯号 ΔC 很小,测量误差较大,测得结果如图9。由图9求得 ΔE_n 、 A_n 及 N_{TR} 列于表4。

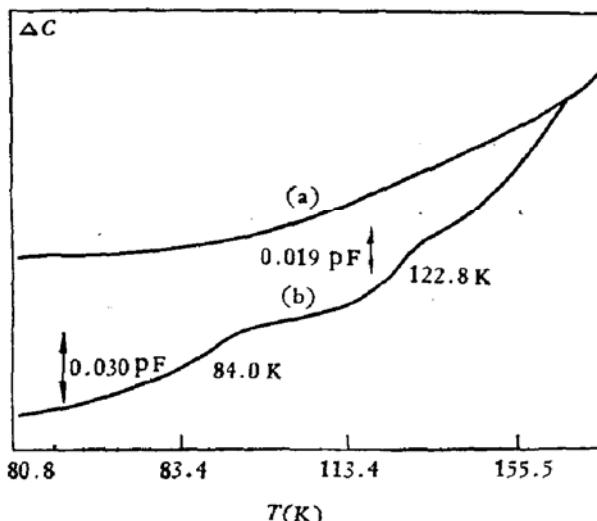


图8 掺钯 P⁺n 管的热激电容
(a) 未注入电子 (b) 注入电子

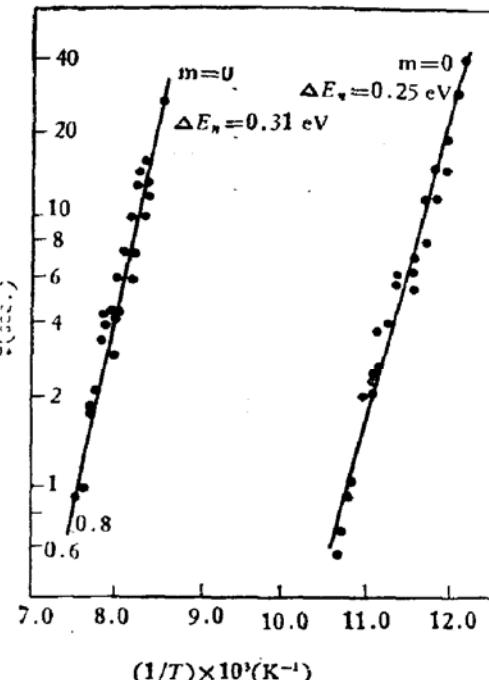


图9 掺钯 P⁺n 管的电子
弛豫时间与温度关系

表4 钯在n型硅中的电学性质

能级	m	ΔE_n (eV)	A_n (1/sec)	N_{TR} (1/cm ³)
I	2	0.23	2.0×10^{13}	7.5×10^{12}
I	0	0.25	2.6×10^{13}	7.5×10^{12}
II	2	0.29	5.4×10^{13}	5.1×10^{12}
II	0	0.31	4.6×10^{13}	5.1×10^{12}

由表1、2、3、4可知,用热激电容热激电流法测得硅中铂和钯的能级位置和杂质浓度的结果,与瞬态电容法的结果比较接近。由于热激电容和热激电流法的设备较简单,测量时间短,是一种较易推广的检测深能级杂质的方法。热激电容的灵敏度较热激电流高,但不能检测高阻二极管,热激电流则可用于检测高阻二极管。

六、讨 论

n型硅中铂和钯的已发表结果列于表5和表6

由表5可以看到用霍耳效应和电阻率随温度变化^[11,14]测到铂0.20 eV的一个能级,而用各种结电容方法测到铂的二个能级。用不同方法测量,因根据的测量原理不同,对样品的要求不同,样品制备方法也不一样;加上各方法的灵敏度亦不同,所以测得的结果会有差别。表5中 Lisiak 和 Milnes^[7,11] 曾先后用瞬态电容和霍耳效应随温度变化两种方法,测

表 5 n 型硅中铂的能级 ($E_c - E_t$) eV

能 级	本实验室 瞬态电容法	Lisiak 和 Milnes ^[7] 瞬态电容法	Pals ^[8] 恒定电容法	Evwaraye 和 Sun ^[9] DLTS	Sandow 等 ^[10] <i>TSCap TSC</i>	Lisiak 和 Milnes ^[11] $R \sim T$
I	0.24eV($m = 0$) 0.22eV($m = 2$)	0.192eV	0.23eV	0.23eV	0.25eV	0.20eV
	0.33eV($m = 0$) 0.30eV($m = 2$)	0.316eV		0.34eV	0.35eV	
II	0.25eV ($m = 0$) 0.23eV ($m = 2$)					
	0.31eV ($m = 0$) 0.29eV ($m = 2$)					

表 6 n 型硅中钯的能级 ($E_c - E_t$) eV

能 级	本实验室瞬态电容法	L. so 和 S. K. Ghandhi ^[12] $R \sim T$	Pals ^[8] 恒定电容法	Azimov ^[13]
I	0.25eV ($m = 0$) 0.23eV ($m = 2$)	0.22eV	0.22eV	0.18eV
	0.31eV ($m = 0$) 0.29eV ($m = 2$)			
II	0.25eV ($m = 0$) 0.23eV ($m = 2$)			
	0.31eV ($m = 0$) 0.29eV ($m = 2$)			

量了 n 型硅中铂的能级得出不同的结果。他们用瞬态电容法也测得铂的 $E_c - 0.316$ eV 这个能级。

有人认为掺铂的 n 型硅中, 0.30 eV 左右这个能级是由高温淬火引起的, C. T. Sah^[15] 曾研究过高温淬火引起的二个深能级, 它们能级位置在导带下 0.276 eV 和 0.538 eV. ($E_c - 0.276$) eV 这个能级与我们测得的 0.30 eV 能级较接近。C. T. Sah^[16] 还发现当样品表面存在高浓度磷或硼的扩散层或样品表面用机械抛光带有机械损伤层, 则在高温 1200°C 热处理三小时以上然后淬火到室温, 所造成的深能级密度可达 $10^{13}/\text{cm}^3$. 如高温处理时间比较短或温度较低, 则能级密度就不会那么高。为此我们测量了未经扩铂或钯, 没有经过 900°C 热处理的 p+n 管作对照测试, 均发现存在深能级, 其位置在导带下 0.30 eV 左右, 能级密度为 $3.4 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ 左右。

由于扩铂或钯时经过 900°C 退火处理, 所以淬火引起的深能级密度必然下降。我们测到的掺铂的 n 型硅中的二个能级密度比较接近, 而且比高温淬火引起的能级密度大, 所以可认为这二个能级均是由铂引起的。从已发表的各个实验结果来看, $E_c - 0.30$ eV 附近的能级确实是由于扩铂后引起。Sandow^[10] 等曾用金半接触肖特基势垒二极管测得 $E_c - 0.35$ eV 的铂能级, 由于二极管制备中不需高温硼扩散, 因此 $E_c - 0.35$ eV 不是由于高温淬火引起的。但文献 [7][9][10] 中测得的这一能级密度相差较大, 且均小于 $E_c - 0.22$ eV 的能级密度。Brothertron 等^[17] 测试的样品中有少数样品亦存在密度很小的 $E_c - 0.30$ eV 能级, 他们认为 $E_c - 0.30$ eV 可能是由铂和浅能级或其他缺陷^[9, 17] 所形成的一个复合体所产生的能级。

掺钯样品中测得的两个能级密度较低, 所以导带下 0.29 eV 的能级究竟是钯引起的还是淬火引起的, 尚待进一步研究。

测量瞬态电容时所加反偏电压为 5 V, 可以认为细致平衡条件近似成立^[15], 则由(7)式计算出铂的电子俘获截面为

$$\begin{aligned}\sigma_{n_1} &= 3.2 \times 10^{-14} \text{cm}^2 & E_c - 0.22 \text{eV}, m = 2 \\ \sigma_{n_2} &= 3.5 \times 10^{-14} \text{cm}^2 & E_c - 0.30 \text{eV}, m = 2\end{aligned}$$

附 录

应用公式 (10) $N_{TT} = N_D \frac{2\Delta C(0)}{C_0(0)}$ 时, 一般都认为在 77K 时浅施主 N_D 已全部电离^[13]. 事实上 77K 时费米能级 E_F 与浅施主磷的能级已十分靠近, 若浅施主浓度高时, 浅施主是没有全部电离. 本文所用的样品浅施主浓度较低 ($2.5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$), 估计电离程度已相当高了, 由图 4 和图 8 中亦可以看到在 77K 附近 $C_0(0)$ 随温度升高变化很小. 若假设此时费米能级位于磷能级下 0.01 eV, 由计算可知此时浅施主 80% 已电离, 尚有 20% 未电离, 这一估计与我们的情况可能较符合.

参 考 文 献

- [1] J. W. Walker and C. T. Sah, *Radiation Effects*, **20**, 187 (1973).
- [2] B. J. Baliga, *Solid-St. Electron.*, **21**, 1033 (1978).
- [3] C. T. Sah et al., *Solid-St. Electron.*, **13**, 759 (1970).
- [4] J. W. Walker and C. T. Sah, *Phys. Rev.*, **B7**, 4587 (1973).
- [5] C. T. Sah et al., *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 193 (1972).
- [6] L. Forbes and C. T. Sah, *Solid-St. Electron.*, **14**, 182 (1971).
- [7] K. P. Lisiak and A. G. Milnes, *J. Appl. Phys.*, **46**, 529 (1975).
- [8] J. A. Pals, *Solid-St. Electron.*, **17**, 1139 (1974).
- [9] A. O. Evvaraye and E. Sun, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3172 (1976).
- [10] P. M. Sandow, M. B. Das and J. Stach, *J. Electronic Material*, **7**, 687 (1978).
- [11] K. P. Lisiak and A. G. Milnes, *Solid-St. Electron.*, **18**, 533 (1975).
- [12] L. So and S. K. Ghandhi, *Solid-St. Electron.*, **20**, 113 (1977).
- [13] S. A. Azimov, et al., *Sov. Phys. Semicond.*, **6**, 1252 (1973).
- [14] H. Carchano and C. Jund, *Solid-St. Electron.*, **13**, 83 (1970).
- [15] L. D. Yau and C. T. Sah, *Solid-St. Electron.*, **17**, 193 (1974).
- [16] C. T. Sah and C. T. Wang, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1767 (1975).
- [17] S. D. Brothertron, P. Bradley and J. Bicknell, *J. Appl. Phys.*, **50**, 3396 (1979).

Electrical Properties of Platinum and Palladium in n-type Silicon

Sun Henghui, Sheng Chi and Chen Qiaozhen
(Fudan University)

Feng Guanhua, Yuan Ruishun
(The 41th Shanghai Electronics Factory)

Abstract

In this paper the electrical properties of Platinum and Palladium centers in n-type silicon have been measured using the transient capacitance, thermally stimulated capacitance and thermally stimulated current techniques. The thermal activation energies of Pt in n-type silicon are $E=0.22$ eV and $E=0.30$ eV. The Pd doped n-type silicon also has two deep energy levels, $E=0.23$ eV and $E=0.29$ eV. The position and the concentration of the second deep level $E=0.29$ eV are about the same as that of the high temperature quench-in level, therefore further research work should be pursued in order to identify the real origin of this level.