

用深能级瞬态谱及瞬态电容研究靠近禁带中央能级的新方法*

秦国刚 张玉峰 杜永昌

吴书祥 张丽珠 陈开茅

(北京大学物理系)

提 要

半导体中的深能级杂质缺陷在禁带中往往有好几个能级，如果其中有接近禁带中央的能级，它在载流子复合等问题中起重要作用。本文指出利用接近禁带中央的能级在深能级瞬态谱(DLTS)中的峰高与其它能级的峰高的比值或利用相应的瞬态电容的初始值的比值，可以求出接近禁带中央的那个能级的电子热发射率与空穴热发射率的比值 $e_n(T)/e_p(T)$ ，结合 DLTS 的率窗或瞬态电容的时间常数，可以同时确定该能级的 $e_n(T)$ 及 $e_p(T)$ ，并可进而求出该能级在禁带中的位置、禁带宽度在绝对零度的外插值等参数。以掺金的硅为例应用上述方法，在较高的温度范围用 DLTS，在较低的温度范围用瞬态电容，求得了金的受主能级的 $e_n(T)/e_p(T)$ 、 $e_n(T)$ 、 $e_p(T)$ 及其它参数，与文献所载的用其它方法求出的相近。文中还讨论了这种方法的误差以及这种方法在识别杂质缺陷方面的可能作用。

一、引 言

半导体中深能级杂质缺陷的研究对于提高半导体材料和半导体器件的性能有着十分重要的意义。而处于禁带中央附近的深能级有特殊的重要性，它往往构成有效的复合中心。对于本征半导体来说，愈是靠近禁带中央的能级对复合的作用愈大。例如在室温下两个能级相差 0.4 eV ，即使较深的能级比较浅的能级的浓度小 10^6 倍，载流子的寿命也是由前者决定的^[1]。

瞬态电容技术是近十几年来发展起来研究半导体中杂质缺陷的有力工具^[2,3]。在通常的瞬态电容方法中，测量到的是电子热发射率和空穴热发射率之和 $e_n(T) + e_p(T)$ 作为温度的函数。而当能级在禁带上半部时，通常有 $e_n(T) \gg e_p(T)$ ， $e_p(T)$ 可以略去，从而得到 $e_n(T)$ 。反之对于在禁带下半部的能级通常有 $e_p(T) \gg e_n(T)$ ， $e_n(T)$ 可以略去，从而得到 $e_p(T)$ 。从一系列温度下的 $e_n(T)$ 或者 $e_p(T)$ 的数据就可以进一步确定深能级的位置。但当深能级接近禁带中央时， $e_n(T)$ 和 $e_p(T)$ 差得不远，许多作者(例如文献[4], [5] 等) 在对这样的能级作 DLTS 研究时由于求出的只是 $e_n(T) + e_p(T)$ ，仍旧

* 1980年11月19日收到

略去了 $e_n(T)$ 和 $e_p(T)$ 中较小的一个，这样会造成较大的误差。也就是说一般 DLTS 或类似的电容瞬态方法求出的只是 $e_n(T)$ 与 $e_p(T)$ 中较大的一个（当 $e_n(T)$ 与 $e_p(T)$ 愈接近时，误差就愈大）。

本文指出，如果半导体中的杂质或缺陷在禁带中有两个以上的能级，其中之一在禁带中央附近，还有一个离开禁带中央稍远（“稍远”的确切涵义以后讨论，以下把后者称为基准能级），则在 DLTS 测量中前者的峰高低于后者，在不同率窗下求前述两个能级对应的峰高之比与结电容作为温度的函数，就可以求得禁带中央附近能级的 $e_n(T)/e_p(T)$ ，结合 DLTS 率窗求得的 $e_n(T) + e_p(T)$ ，就可以同时求出 $e_n(T)$ 和 $e_p(T)$ 这两个重要参数。这样不仅较精确地（没有略去 $e_n(T)$ 与 $e_p(T)$ 中较小的一个）求出了 $e_n(T)$ 与 $e_p(T)$ 中较大的一个，更重要的是也求出了其中较小的一个。已知硅中的金杂质有两个能级，其中受主能级位于禁带中央附近，而施主能级位于禁带下半部，与禁带中央能量相差 0.2 eV，正好满足上述条件。本文以掺金硅 N⁺-P 结为例，说明我们的测试方法。

二、原 理

考虑一个 N⁺-P 结，（关于 P⁺-N 结的讨论是完全类似的）设其禁带中有深能级 E_T ，

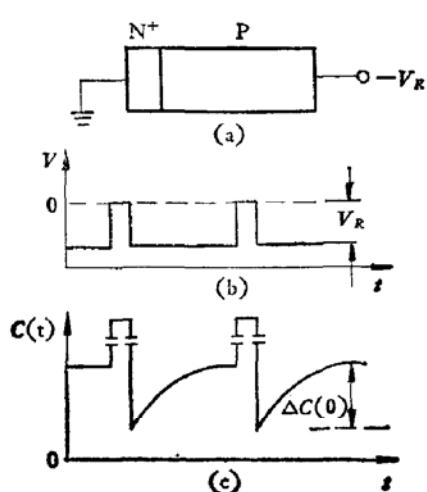


图 1 加在 N⁺-P 二极管上的脉冲电压与瞬态电容

在结上加反向偏置电压 $-V_R$ ，如图 1(a) 所示。同时叠加一列如图 1(b) 所示的脉冲，脉冲的高度正好等于 V_R 。设脉冲足够宽，在脉冲期间，空穴注入耗尽区，将深能级 E_T 填满，脉冲过后， E_T 能级上填充的空穴经过一定弛豫时间才能完全发射出来，相应的耗尽区宽度与电容也要经过一定的弛豫时间才能完全恢复。脉冲过后 N⁺-P 结电容随时间的变化如图 1(c) 所示。

在无光照条件下，在耗尽区中深能级 E_T 上的空穴的热发射过程由下面的微分方程描述：

$$\frac{dP_T(t)}{dt} = -(e_n + e_p)P_T(t) + e_n N_T \quad (1)$$

其中 $P_T(t)$ 为 t 时刻深能级 E_T 上的空穴密

度， N_T 为该能级的密度， e_n 和 e_p 分别代表电子和空穴的热发射率。由细致平衡原理， e_n 与 e_p 可以表示为：

$$e_n = g N_c v_n \sigma_n \exp \left(-\frac{(E_c - E_T)}{kT} \right) \quad (2)$$

$$e_p = \frac{1}{g} N_v v_p \sigma_p \exp \left(-\frac{(E_T - E_v)}{kT} \right) \quad (3)$$

其中 g 是深能级的简并因子， N_c 和 N_v 分别是导带底与价带顶的有效状态密度， v_n 和 v_p 分别是电子和空穴的平均热运动速度， σ_n 和 σ_p 分别是电子和空穴的俘获截面， E_T 是所研究的深能级的能量， E_c 和 E_v 分别是导带底和价带顶的能量， k 是玻尔兹曼常数， T 是绝

对温度。

$$N_e = 2 \left(\frac{2\pi m_{de} k T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} M_e \quad (4)$$

$$N_h = 2 \left(\frac{2\pi m_{dh} k T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$v_n = \sqrt{\frac{3kT}{m_{ee}}} \quad (6)$$

$$v_p = \sqrt{\frac{3kT}{m_{ch}}} \quad (7)$$

这里 m_{de} 、 m_{dh} 分别是电子及空穴的状态密度有效质量, m_{ee} 、 m_{ch} 分别是电子及空穴的电导有效质量, M_e 是导带的能谷数, \hbar 是普朗克常数。

设脉冲足够宽, 注入为饱和注入。取脉冲后沿为 $t = 0$, 则 $P_T(0) = N_T$, 这时微分方程的解为:

$$P_T(t) = \frac{e_n}{e_n + e_p} N_T + \frac{e_p}{e_n + e_p} N_T \exp[-(e_n + e_p)t] \quad (8)$$

对于 N^+ -P 结 (P^+ -N 结的分析是类似的)由泊松方程不难求出^[5]:

$$\int_0^{W(t)} x [N_A(x) - P_T(x, t)] dx = \frac{e}{q} (V_R + V_D) \quad (9)$$

其中 $N_A(x)$ 是 P 区的浅受主浓度, $P_T(x, t)$ 是 x 处 t 时刻的空穴密度(以 N^+ -P 结处作为座标原点) $W(t)$ 是空间电荷区宽度, V_D 是内建势, 设在 N^+ -P 结上加如图 1(b) 所示的脉冲, 则在脉冲过去后空穴由深能级发射到价带, $P_T(x, t)$ 随 t 而变化。设时间很长, E_T 上的空穴密度就逐渐达到稳定, 其稳定值为 $P_{Ts}(x)$ 。相应的空间电荷区宽度也在不断变化最后达到稳定值 W_s 。

$$P_T(x, t) = P_{Ts}(x) - \Delta P_T(x, t) \quad (10)$$

$$W(t) = W_s + \Delta W(t) \quad (11)$$

以(10)、(11)代入(9)得到

$$\int_0^{W_s + \Delta W(t)} x [N_A(x) - P_{Ts}(x) - \Delta P_T(x, t)] dx = \frac{e}{q} (V_R + V_D) \quad (12)$$

当 t 足够长时 $\Delta P_T(x, t) \rightarrow 0$, $\Delta W(t) \rightarrow 0$, 就有

$$\int_0^{W_s} x [N_A(x) - P_{Ts}(x)] dx = \frac{e}{q} (V_R + V_D) \quad (13)$$

由(12)、(13)得

$$\int_0^{W_s + \Delta W(t)} x \Delta P_T(x, t) dx = \int_{W_s}^{W_s + \Delta W(t)} x [N_A(x) - P_{Ts}(x)] dx \quad (14)$$

假设 $N_T(x) \ll N_A(x)$, 则 $\Delta W(t) \ll W_s$, 由(14)近似有

$$\int_0^{W_s} x \Delta P_T(x, t) dx = W_s N_A(W_s) \Delta W(t) \quad (15)$$

如果暂时不考虑边区的影响(这个影响在后面讨论)由(8)空间电荷区各处有

$$\Delta P_T(x, t) = \frac{1}{1 + \frac{e_n}{e_p}} N_T(x) \exp [-(e_n + e_p)t] \quad (16)$$

设 $C(t)$ 为 t 时刻 N^+-P 结的结电容, 而 C_s 是稳定时的结电容, 定义

$$\Delta C(t) = C_s - C(t)$$

$\Delta C(t)$ 的变化如图 2 所示. $\Delta C(t)$ 与 $\Delta W(t)$ 间有如下关系

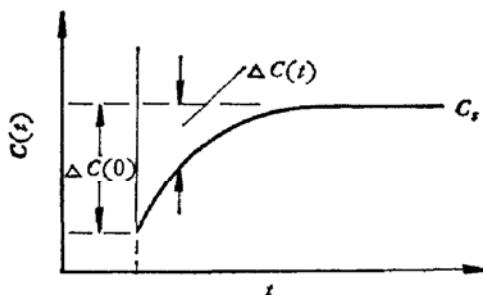


图 2 二极管的瞬态电容

$$\frac{\Delta C(t)}{C_s} = \frac{\Delta W(t)}{W_s} \quad (17)$$

由 (15) (16) (17) 式可得

$$\frac{\Delta C(0)}{C_s} = \frac{\left(\frac{1}{1 + \frac{e_n}{e_p}}\right) \int_0^{W_s} x N_T(x) dx}{W_s^2 N_A(W_s)} \quad (18)$$

其中 $\Delta C(0)$ 是 $\Delta C(t)$ 在 $t = 0$ 时刻的值.

如果 N_T 与 N_A 都是均匀的, 则由 (18) 式得到

$$\frac{\Delta C(0)}{C_s} = \frac{1}{1 + \frac{e_n}{e_p}} \cdot \frac{N_T}{2N_A}$$

如果所考虑的能级在禁带下半部, $e_n \ll e_p$, 则上式化为

$$\frac{\Delta C(0)}{C_s} = \frac{N_T}{2N_A} \quad (19)$$

这是深能级研究中经常引用的公式.

假设某种杂质或缺陷在禁带中有两个能级, 一个在禁带下半部, 离禁带中央稍远 (基准能级) 另一个在禁带中央附近, 这两个能级的能量为 E_{T1} 和 E_{T2} , 如图 3 所示 (如果基准能级在禁带上半部, 则应制成 P^+-N 结, 其讨论是类似的) 对于 E_{T1} 与 E_{T2} 能级, 设电子热发射率分别是 e_{n1} 与 e_{n2} , 空穴热发射率是 e_{p1} 与 e_{p2} . 由于 E_{T1} 与 E_{T2} 能级在能量上有明显的差别, 因而可以把对应于这两个能级的瞬态看成是互相独立的. 为了在实验上分别地观察 E_{T1} 与 E_{T2} 能级的瞬态, 测量温度是不同的. 设测量温度分别是 T_1 与 T , 对于 E_{T1} 能级, 由于它在禁带下

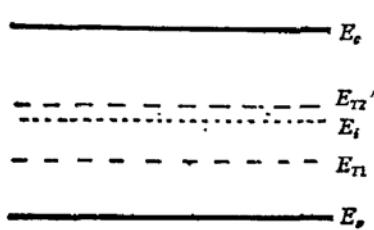


图 3 接近禁带中央的能级 E_{T2} 与基准能级 E_{T1}

的瞬态, 测量温度是不同的. 设测量温度分别是 T_1 与 T , 对于 E_{T1} 能级, 由于它在禁带下

半部，离禁带中央稍远， $\epsilon_{n1} \ll \epsilon_{p1}$ ，据(18)式有

$$\frac{\Delta C_1(0, T_1)}{C_s(T_1)} = \frac{\int_0^{W_s} x N_T(x) dx}{W_s^2 N_A(W_s)} \quad (20)$$

而对 E_{T2} 有

$$\frac{\Delta C_2(0, T)}{C_s(T)} = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_{n2}(T)}{\epsilon_{p2}(T)}} \cdot \frac{\int_0^{W_s} x N_T(x) dx}{W_s^2 N_A(W_s)} \quad (21)$$

(20) 和 (21) 的右方都有因子 $\int_0^{W_s} x N_T(x) dx / W_s^2 N_A(W_s)$ 在 N_T 与 N_A 为均匀的情况下，它等于 $N_T / 2N_A$ ，严格与温度无关。如果 N_T 和 N_A 是距离 x 的函数，只要它们随 x 的变化不很快，前述因子对温度的依赖也很小的，可以认为它与温度无关（由此引起的误差在第五节中讨论）。由(20)式知， $\Delta C_1(0, T_1) / C_s(T_1)$ 是近似与温度无关的常数。以(20)除以(21)得

$$\frac{\epsilon_{n2}(T)}{\epsilon_{p2}(T)} = \left[\frac{\Delta C_1(0, T_1)}{C_s(T_1)} / \frac{\Delta C_2(0, T)}{C_s(T)} \right] - 1 \quad (22)$$

或者

$$\frac{\epsilon_{n2}(T)}{\epsilon_{p2}(T)} = \left[\frac{\Delta C_1(0, T_1)}{\Delta C_2(0, T)} \cdot \frac{C_s(T)}{C_s(T_1)} \right] - 1 \quad (22')$$

测量 $\Delta C_1(0, T_1) / C_s(T_1)$ ，然后在不同温度 T 下测量 $\Delta C_2(0, T) / C_s(T)$ ；根据(22)可以计算出 $\epsilon_{n2}(T) / \epsilon_{p2}(T)$ 。在 DLTS 实验中峰高正比于 $\Delta C(0)$ 。例如在用锁定放大器实现率窗的 DLTS 实验中，峰高相应的电容值等于 $0.204 \Delta C(0)$ 。因而只要测定了如图 4 所示的对应于 E_{T1} 与 E_{T2} 的两个 DLTS 峰高之比值，就求出了 $\Delta C_1(0, T_1) / \Delta C_2(0, T)$ ，其中 T_1 与 T 分别是两峰所在的温度。改变率窗， E_{T2} 对应的峰高与峰所在的温度 T 随之改变，测定一系列率窗下 E_{T2} 能级的 DLTS 峰高与峰所在的温度 T ，并测出 C_s 作为温度的函数，据(22')就算出了一系列温度下的 $\epsilon_{n2}(T) / \epsilon_{p2}(T)$ 。

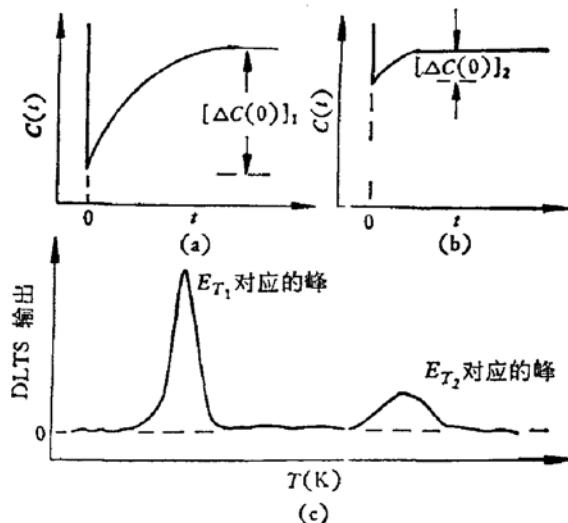


图 4 对应于 E_{T1} 和 E_{T2} 能级的瞬态电容与 DLTS 输出

设在瞬态电容实验中。相当于 E_{T2} 能级的电容弛豫时间为 $\tau(T)$ ，则

$$e_{n2}(T) + e_{p2}(T) = \frac{1}{\tau(T)}.$$

在 DLTS 实验中设率窗为 e_0 ，则有 $e_{n2}(T) + e_{p2}(T) = e_0$ 。测定 $\tau(T)$ 或 e_0 就可以求出 $e_{n2}(T) + e_{p2}(T)$ 。结合(22)式求出的 $e_{n2}(T)/e_{p2}(T)$ 就可以同时确定 $e_{n2}(T)$ 和 $e_{p2}(T)$ ，进而还可求出 E_{T2} 在禁带中的位置、禁带宽度与 $\sigma_n \cdot \sigma_p$ 等参数。

三、样品制备与实验装置

用电阻率为 $4\Omega\text{-cm}$ 左右的 P 型硅单晶经磷扩散形成 N^+-P 结，磷扩散窗口的直径为 800μ ，结深为 2.0μ ，表面磷浓度约为 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。在硅片的背面蒸金，然后在 870°C 下扩散 36 小时以便在 N^+-P 结中引进金杂质，最后将管芯封装在 BT3 管壳中。

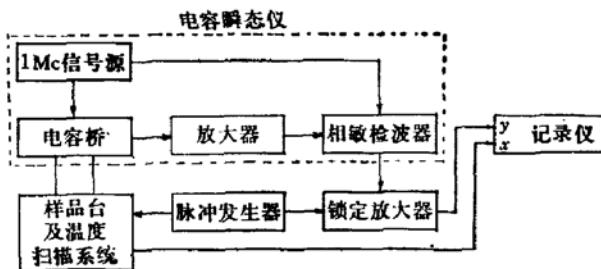


图 5 DLTS 仪器的方框图

我们采用锁定放大器确定 DLTS 的率窗，整个 DLTS 仪器已在文献 [6] 中较详细地介绍过了，这里只介绍框图与有关工作原理。框图如图 5 所示。瞬态电容仪测出脉冲过后的电容瞬态信号为 $\Delta C(t) = \Delta C(0)e^{-t/\tau(T)}$ ， $\tau(T)$ 是弛豫时间常数，电容瞬态信号加在锁定放大器的输入端，而把加在样品二极管上的脉冲信号同时加在锁定放大器的参考输入端以触发锁定放大器的参考方波，锁定放大器的输出为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T_m} \left\{ \int_0^{\frac{T_m}{2}} \Delta C(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt - \int_{\frac{T_m}{2}}^{T_m} \Delta C(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \right\} \\ &= \Delta C(0) \alpha \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \right]^2 \end{aligned} \quad (23)$$

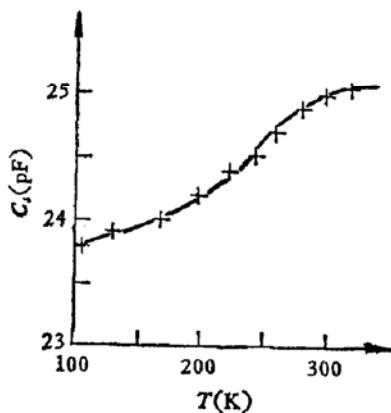
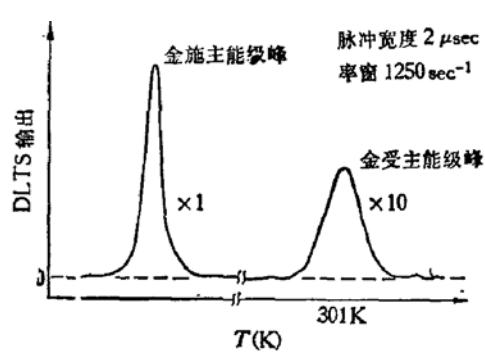
其中 T_m 是脉冲周期， $\alpha = \tau/T_m$ 。根据(23)容易求出当 $\alpha = 0.40$ 时输出达到极大值，这就是说率窗 e_0 与脉冲重复频率 $f = \frac{1}{T_m}$ 之间有如下关系

$$e_0 = 2.5f$$

即可以通过 f 来确定率窗。由于在脉冲期间信号过载，为消除脉冲过载的影响，使用另一脉冲信号源产生一个窄的同步正向脉冲，加到锁定放大器的信号门输入端，以便关掉电容信号受脉冲影响的这一小段时间间隔^[6]。

四、实验结果

对所采用的掺金 N^+-P 二极管, 用 $C-V$ 法测出 P 区浅受主浓度基本是均匀的 ($N_A = 3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). 当由 P 区内部向 N^+-P 结处过度时浅受主的浓度略微下降. 在反偏 -12V 时用 (19) 式计算出 $N_T = 1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. 该 N^+-P 二极管在 -12V 偏置下的 C_s 作为温度的函数如图 6 所示. 图 7 表示当率窗为 1250 sec^{-1} 时 DLTS 输出作为温度的函数.

图 6 C_s 作为温度的函数图 7 掺金硅 N^+-P 结的 DLTS 输出作为温度的函数

低温处的峰对应施主能级, 室温附近的峰对应于受主能级. 受主能级对应的峰较低, 为了提高测试精度, 在测试其峰高时, 把锁定放大器的灵敏度提高了十倍. 为了求出 ϵ_n 及 ϵ_p 作为温度的函数, 在七个率窗下测量受主能级的深能级瞬态谱, 这七个率窗是 2500 、 1250 、 500 、 250 、 125 、 50 、 25 sec^{-1} . 相应受主能级的峰值对应的温度从 314K 变到 259K , 而施主能级峰值所在温度从 188K 变到 153K . 在这个温度范围内, 与施主能级相应的 $\Delta C_1(0)/C_s$ 在实验误差范围内无变化. 当率窗降低时, 受主能级的峰高随之明显降低, 而 $C_s(T)$ 却变化很慢. 这正反映了 $\epsilon_{n2}(T)/\epsilon_{p2}(T)$ 是随温度的下降而明显增加的, 在 (22') 式的右方, $C_s(T)/C_s(T_1)$ 与 1 只差百分之几, 而 $\Delta C_1(0, T_1)/\Delta C_1(0, T)$ 显著大于 10, 起主要作用, 甚至可以近似认为

$$\frac{\epsilon_n(T)}{\epsilon_p(T)} \doteq \frac{\Delta C_1(0, T_1)}{\Delta C_1(0, T)} \quad (24)$$

当率窗进一步降低时, 噪声对输出的影响变得严重起来. 为了在更低的温度范围内求出 $\epsilon_n(T)$ 与 $\epsilon_p(T)$, 本文不再使用 DLTS 而是直接测量一系列恒定温度下的瞬态电容, 即在图 6 的装置中改温度扫描系统为恒定温度, 改锁定放大器 Brookdeal Model 9503 DSC 为低噪声前置放大器 PAR Model 113. 以单个脉冲 (宽度足够大) 对 N^+-P 结耗尽区饱和注入空穴之后, 观察其瞬态电容 $\Delta C(t)$ 作为时间 t 的指数衰减函数, 由此求出其弛豫时间常数 $1/\epsilon_n(T) + \epsilon_p(T)$ 及 $\Delta C(0)$. 由于硅中金的受主能级与施主能级的深度相差甚大, 其发射率相差许多个量级, 在低温下 (如 170K 以下) 金受主能级中的空穴是发射不出来的, 观察到的指数瞬态反映了施主能级中空穴的发射, 由此可以求出 $\Delta C_1(0)$ (本文不

特别研究施主能级, 所以不讨论 e_{n1} 或 e_{p1}). 然后升温, 在 202K 到 221K 范围内的七个温度下测量瞬态电容, 这时施主能级发射极快, 瞬态电容反映的是受主能级中空穴的热发射率, 由此可以求出这七个温度下的 $\Delta C_2(0)$ 及 $1/[e_{n2}(T) + e_{p2}(T)]$. 根据(22)式求出 $e_{n2}(T)/e_{p2}(T)$. 由于温度变化时弛豫时间的变化极快, 过短的或过长的弛豫时间都不易测准. 因此, 只在 20 度范围内作了实验. 总之, 我们为了在较宽的温度范围内研究硅中金的受主能级的电子和空穴的热发射率, 在较高的温度范围应用 DLTS, 而在较低温度应用瞬态电容.

根据硅中金受主能级的 e_n 和 e_p (即前面的 e_{n2} 和 e_{p2}) 作为温度函数的实验数据及(2)(3)两式, 可以求出硅中金受主能级的位置. 通常都假设 $(E_c - E_T)$ 和 $(E_T - E_s)$ 与温度有线性关系, 即

$$E_c - E_T = (E_c - E_T)_0 + \alpha_c T$$

$$E_T - E_s = (E_T - E_s)_0 + \alpha_s T$$

其中 $(E_c - E_T)_0$ 和 $(E_T - E_s)_0$ 分别是 $(E_c - E_T)$ 和 $(E_T - E_s)$ 作为温度 T 的线性函数外插到绝对零度时的数值. (2) 和 (3) 式可以改写为

$$e_n(T) = g N_c v_n \sigma_n \exp\left(-\frac{\alpha_c}{k}\right) \exp[-(E_c - E_T)_0/kT] \quad (25)$$

$$e_p(T) = \frac{1}{g} N_s v_p \sigma_p \exp\left(\frac{-\alpha_s}{k}\right) \exp[-(E_T - E_s)_0/kT] \quad (26)$$

图 8 表示硅中金受主用 DLTS 及瞬态电容测定的 $e_n(T)/e_p(T)$ 作为 T 的函数. 可以看出它随 T 的下降而上升, e_n/e_p 在 300K 时的值为 17 ± 2 , 这和萨支唐等^[7]用耗尽区光电压效应测定的 300K 下硅中金受主能级的 $e_n/e_p = 16$ 相一致. 按(25)与(26)两式

$$\begin{aligned} \frac{e_n(T)}{e_p(T)} &= g^2 \left(\frac{N_c}{N_s} \right) \left(\frac{v_n}{v_p} \right) \left(\frac{\sigma_n}{\sigma_p} \right) \exp \\ &\times \left[-\frac{(\alpha_c - \alpha_s)}{k} \right] \exp \left[\frac{2(E_T - E_i)_0}{kT} \right] \end{aligned} \quad (27)$$

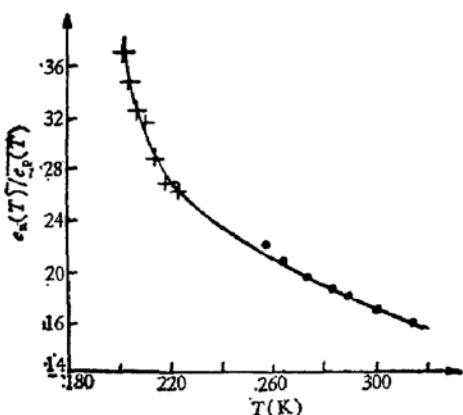


图 8 $\frac{e_n(T)}{e_p(T)}$ 作为温度的函数

+ 用电容瞬态法测量
● 用 DLTS 测量

式中 $(E_T - E_i)_0$ 是 E_T 与禁带中央能量之差在绝对零度下的外插值. 由(4)–(7) N_c/N_s 和 v_n/v_p 都与温度无关, 为要精确地求出 $(E_T - E_i)_0$ 和

$(E_c - E_T)_0$ ($E_T - E_s)_0$ 的数值, 须事先知道 σ_n 和 σ_p 随温度的变化关系. Bemski^[8] 测定硅中金受主能级 σ_p 正比于 T^{-4} ; 而 Brothenton^[4] 测定该能级的 σ_n 正比于 T^0 , 即 σ_n 与温度无关. 事实上金受主能级在俘获电子前是中性的, 在俘获空穴前带一个电子电荷的负电, 上述实测的俘获截面与温度的关系与 Lax^[9] 关于俘获截面的理论一致. 采用上述 σ_n , σ_p 与温度的关系, 由(27)式 $\frac{e_n(T)}{e_p(T)} \cdot T^{-4}$ 正比于 $\exp \frac{2(E_T - E_i)_0}{kT}$, 作 $\ln \left[\frac{e_n(T)}{e_p(T)} T^{-4} \right]$ 对 T^{-1} 的图, 实验点落在一条直线附近(见图 9). 直线的斜率等于 $2(E_T - E_i)_0/k$, 由此求

出 $(E_T - E_i)_0 = 0.06 \pm 0.01 \text{ eV}^{[11]}$.

由(4)–(7)式, $N_c v_n$ 及 $N_v v_p$ 都正比于 T^2 , 以本文测定的硅中金的受主能级 $e_n(T)$ 和 $e_p(T)$, 结合前述的 σ_n 和 σ_p 与温度的关系, 作 $\ln[e_n(T)T^{-2}]$ 对 T^{-1} 及 $\ln[e_p(T)T^2]$ 对 T^{-1} 两条直线, 示于图 10. 由这两条直线的斜率可以求出(参看(25)(26)两式)

$$(E_c - E_T)_0 = 530 \pm 8 \text{ meV} \quad (E_T - E_i)_0 = 652 \pm 18 \text{ meV},$$

由上述数据进一步求出禁带宽度在绝对零度下的外插值 $E_{g0} = (E_c - E_T)_0 + (E_T - E_i)_0 = 1182 \pm 26 \text{ meV}$, 与文献 [10] 用光学方法在 200 K 到 300 K 温度范围内测得的禁带宽度外插到绝对零度所得到的 $E_{g0} = 1195 \text{ meV}$ 符合甚好. 请注意由于硅中金的受主能级位于禁带中央之上, 一般都用掺金 P⁺-N 结求出受主能级在禁带中的位置, 在那里 DLTS 的受主峰相当高而且锐. 本文却是由 N⁺-P 结中相当矮的受主峰来求出受主的能级位置, 而所得的结果与它们的结果相差不大.

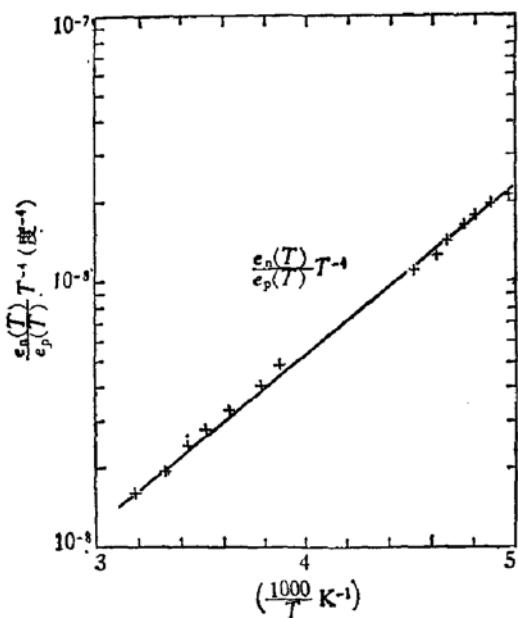


图 9 $\frac{e_n(T)}{e_p(T)} T^{-4}$ 作为 T^{-1} 的函数

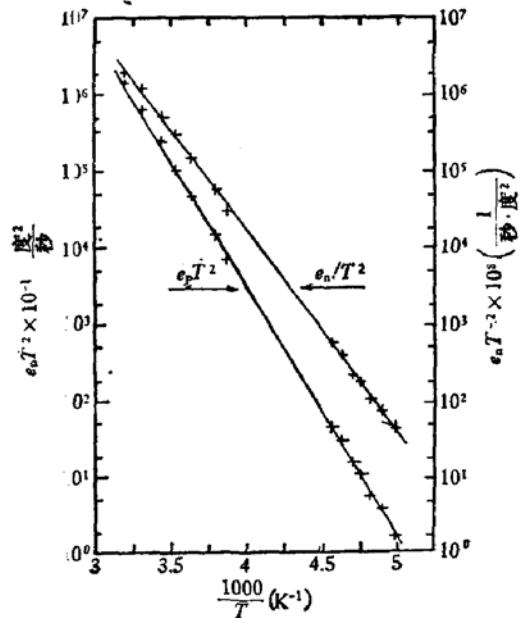


图 10 $\epsilon_p T^2$ 和 $\epsilon_n T^{-2}$ 作为 T^{-1} 的函数

萨支唐等^[11,12] 报道在室温(297 K)下对硅中金受主能级来说 $e_n = 885 \text{ 秒}^{-1}$, $e_p = 50 \text{ 秒}^{-1}$. 而由本文图 10 求出 $e_n = 7.9 \times 10^2 \text{ 秒}^{-1}$, $e_p = 45 \text{ 秒}^{-1}$, 两者比较接近.

以(2)式乘上(3)式得到

$$e_n(T)e_p(T) = N_c N_v v_n v_p \sigma_n \sigma_p \exp(-E_g(T)/kT) \quad (28)$$

其中 E_g 是温度为 T 时的禁带宽度, 由于 N_c , N_v , v_n , v_p , $E_g(T)$ 等数值都已由实验确定^{[10],[13]}, 再加上本文求出的 $e_n(T)$, $e_p(T)$, 根据(28)可以求出 300 K 下 $\sigma_n \cdot \sigma_p = 3.4 \times 10^{-30} \text{ cm}^4$. Brothenton^[4] 测出 300 K 下 $\sigma_n = 9.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, Fairfield^[14] 等测出 $\sigma_n = 8.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, 因而可以推算出该温度下 $\sigma_p = 3.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 或 $\sigma_p = 4.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ (他们的 σ 是用俘获的方法测量的, 而这里是根据发射率求出的, 这里近似认为它们是相等的).

[注] 这与据文献上所载 E_{g0} 与 $(E_c - E_T)_0$ 算出的 $(E_T - E_i)_0$ 是一致的.

五、讨 论

本文提出的方法能同时确定禁带中央附近的杂质或缺陷能级的 $e_n(T)$ 与 $e_p(T)$, 前提是这杂质或缺陷至少还要有另一个能级, 它与禁带中央距离稍远, 称之为“基准能级”, 这里“稍远”的确切涵义是指对这个能级来说, 如果它在禁带上方, 要求它离禁带中央的距离大到 $e_n \gg e_p$, 如果在禁带中央下方, 则要求它与禁带中央的距离大到 $e_p \gg e_n$. 由(2)与(3)式, 当能级离开禁带中央时, e_n 与 e_p 中一个很快增加, 另一个很快减少, 再加上能级偏离中央愈远, 一定 DLTS 率窗对应的峰值所在的温度愈低, 因而不要离开禁带中央很远, 上述条件就能很好满足. 例如, 对于硅中金的施主能级来说, 它位于价带顶以上约 0.35 eV 处, 即使在我们用的最高率窗下, 它相应的 DLTS 峰所在温度也不过 188K, 这时 $\exp \frac{(E_c - E_T)}{kT}$ 与 $\exp \frac{(E_T - E_v)}{kT}$ 之比值近似为 10^{13} , 即 e_p 远远大于 e_n , 所以金施主能级确实可以做为基准能级. 对于硅来说, 如果深能级与禁带中央距离大于 0.15eV, 就有把握做为基准能级. 半导体中杂质缺陷在禁带中央附近有一个能级同时又至少有一个基准能级, 并不是十分个别的情形. 根据文献 [15] 与 [16], 对于硅来说, 除了金以外, 铜、锌、硫、钴、铁、锗、氪、锰、银、铑、锇、钇等也满足要求. 此外还有不少缺陷及杂质和缺陷的复合体同样满足上述要求.

还应指出, 本方法除了可以同时求出 $e_n(T)$ 和 $e_p(T)$ 并进而求出深能级位置、禁带宽度和 $\sigma_n(T) \cdot \sigma_p(T)$ 而外, 它直接求出的 $e_n(T)/e_p(T)$ 本身就是深能级上载流子统计问题中的一个重要参数. 另外大家知道, 在深能级研究中目前存在的最大的困难之一在于如何识别实际半导体中存在的究竟是何种或哪几种杂质与缺陷, 如果用 DLTS 来探讨这个问题单是有峰的个数与各峰所在温度往往是很不够的, 如果还考虑这些峰的相对高度, 对于识别究竟是何种杂质缺陷可能是有益的, 例如对硅中金 N⁺-P 二极管来说, 如果单纯看到在 170K 左右及室温附近各有一个峰, 还很难肯定这是金杂质, 但如果室温峰处于 300K 时, 两个峰之比在 17 左右, 则有更大把握可以肯定这杂质就是金.

以下讨论本方法的误差. 这方法与许多深能级研究中的公式一样假设深中心浓度小于浅杂质浓度, 如令 $N_T/N_A = 1/20$, 因此而引起的误差应小于 10%.

另一可能的误差来自(20)或(21)式的因子 $f(W_s) = \int_0^{W_s} x N_T(x) dx / W_s^2 N_A(W_s)$

随温度的微小变化. 前已指出, 如果 N_A 和 N_T 是均匀的, 上面的因子就等于 $N_T/2N_A$, 与温度无关, 不引进误差. 如 $N_T(x)$ 、 $N_A(x)$ 并不均匀, 上述因子在原则上与温度有关. 可以如此估算这对求得的 $e_n(T)/e_p(T)$ 会造成多大误差: 假设温度从 T 改变到 $T + \Delta T$, W_s 相应地改变为 $W_s + \Delta W_s$, 上述因子的相对变化率是

$$\frac{\frac{df(W_s)}{dW_s} \cdot \Delta W_s}{f(W_s)} = \left[2 \left(\frac{N_T(W_s)}{\bar{N}_T} - 1 \right) - \frac{W_s}{N_A(W_s)} \cdot \frac{dN_A(W_s)}{dW_s} \right] \cdot \frac{\Delta W_s}{W_s}$$

其中 \bar{N}_T 是 $N_T(x)$ 在空间电荷区的加权平均值, 由下式确定

$$\bar{N}_T = \frac{\int_0^{W_s} x N_T(x) dx}{\frac{1}{2} W_s^2}$$

用如下近似公式估计温度改变 ΔT 时所引起的 $\frac{\Delta W_s}{W_s}$:

$$W_s = \sqrt{\frac{2e(V_R + V_D)}{qN_A}}$$

$$\frac{\Delta W_s}{W_s} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta V_D}{V_R + V_D} \right)$$

按文献 [17]、[18]，当 T 由 170 K 改变到 300 K 时(硅中金施主能级的 DLTS 峰在 170 K 附近，而受主能级峰在 300 K 附近)， $\Delta e/e \sim 1\%$ ；当反偏 V_R 超过 10V 时 $\left| \frac{\Delta V_D}{V_R + V_D} \right| \lesssim 2\%$ 。由于 $\frac{\Delta V_D}{V_R + V_D}$ 是负的，因而 $\left| \frac{\Delta W_s}{W_s} \right| < 0.5\%$ 。如果 $N_T(W_s) = 2\bar{N}_T$ 或 $N'_A(W_s) \cdot W_s = 2N_A(W_s)$ ，它们引起的 $\frac{df(W_s)}{dW_s} \cdot \Delta W_s/f(W_s)$ 也仅各是 1%。在本文的情况 N_A 的分布是相当均匀的，它所引起的误差远小于 1%。由于我们的样品在比较高的温度 (870°C) 下作了长时间(36 小时)的扩散，金杂质的分布也是比较均匀的，用瞬态电容方法据文献 [19] 中 (11) 式对 N_T 的不均匀程度作了估计，求出接近 N^+-P 结处的 N_T 比反偏压为 -12V 时的空间电荷区边界(离结 2.2μ)处的 N_T 降低了约 40%，所以由于 N_T 的不均匀所引起的误差也远小于 1%。

总之，只要样品中的 $N_T(x)$ 与 $N_A(x)$ 不是变化很陡，认为上述函数 $f(W_s)$ 与温度无关，引起的误差是很小的。

第三个误差来自 N^+-P 的边界区，这是由于在 N^+-P 的空间电荷区中并不是所有各点的空穴密度的变化都满足 (16) 式的，在图 11 的 x_a 和 x_b 之间 (16) 式才成立。 x_a 和 x_b 分别是电子准费米能级 E_{Fn} 和空穴准费米能级 E_{Fp} 与深能级的交点，在 x_b 之右，深中心上始终填满着空穴，它是发射不出来的。而在 x_a 之左，深中心上始终填满着电子，当如图 1(b) 所示的脉冲到来之后，也没有注入空穴。因此，严格说来，(18) 式右方的积分上下限应为 x_a 和 x_b 。对禁带中央附近的能级和基准能级来说，它们的深度是不同的，同时费米能级的位置也是温度的函数，因而它们的 x_a 与 x_b 也略有差别，这就是说 (20) 与 (21) 两式中的两个积分的积分限并不严格相等，两个积分相除并不是 1。但只要偏压较大(例如 10V 以上)即 $(x_a - x_b)$ 较大以及 N_T 随 x 的变化不太陡，这样引起的误差就相当小。对于本文的情况(硅中掺金，反偏为 -12V， N_T 的分布比较均匀)，上述边区的差异引起的 e_n/e_p 的相对误差约 3%。

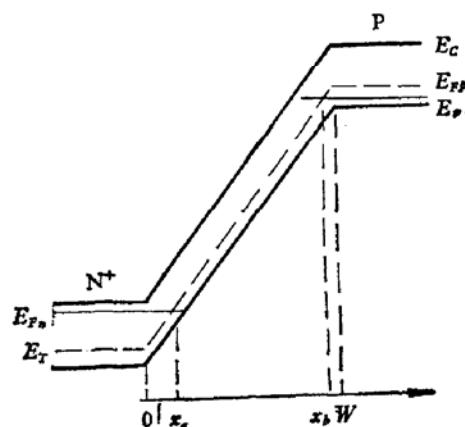


图 11 N^+-P 结空间电荷区边区示意图

以上讨论了三种在用(22)式求 e_n/e_p 时可能发生的误差,为了保证求出的 e_n/e_p 比较精确,要求(1) $N_T \ll N_A$,小得愈多愈好。(2)偏压要大一些。(3) $N_T(x)$ 与 $N_A(x)$ 的变化不要太陡。对于我们所用的样管与测量条件来说,求出的 e_n/e_p 的误差在10%左右。

由于在掺金硅N⁺-P二极管中受主能级对应的峰比掺金量相同的P⁺-N二极管中受主能级的峰矮得多,如果想要把金受主能级的 $e_n(T), e_p(T)$ 定的更准,应该同时做出掺金的硅N⁺-P与P⁺-N二极管,由前者确定 $e_n(T)/e_p(T)$,而由后者确定 $e_n(T)+e_p(T)$ 。

六、结 论

一般DLTS或瞬态电容方法只能求出 $e_n(T)+e_p(T)$,忽略 $e_n(T)$ 和 $e_p(T)$ 中较小者,从而求出较大者。如果所研究的能级很接近于禁带中央, $e_n(T)$ 与 $e_p(T)$ 比较接近,这时不仅不能求出较小者,求出的较大者误差也较大。本文提出利用禁带中央附近能级与所谓基准能级相应的DLTS峰高之比或电容瞬态初值之比这个信息,可以求出禁带中央附近能级的 $e_n(T)/e_p(T)$,结合上述 $e_n(T)+e_p(T)$,就可以分别求出 $e_n(T)$ 和 $e_p(T)$,从而还可以求出能级的位置、禁带宽度、 $\sigma_n \cdot \sigma_p$ 等参数。如果基准能级在禁带上半部,则应制成P⁺-N二极管作为样管。反之,如果基准能级在禁带下半部,则应制成N⁺-P二极管作为样管。本文以掺金硅为例应用了这个方法,求出受主能级在300K下的 $e_n/e_p = 17 \pm 2$, $(E_c - E_T)_0 = 530 \pm 8$ meV, $(E_T - E_s)_0 = 652 \pm 18$ meV, $E_{g0} = 1182 \pm 26$ meV, $\sigma_n \cdot \sigma_p = 3.4 \times 10^{-30}$ cm⁴。讨论了用这个方法求出的 $e_n(T)/e_p(T)$ 的误差的来源。为了减小误差,要求P型半导体中 $N_T \ll N_A$ (N⁺-P二极管)或N型半导体中 $N_T \ll N_D$ (P⁺-N二极管),反向偏压不要太小, $N_T(x), N_A(x)$ (或 $N_D(x)$)的变化不能太陡。本文还指出测量DLTS峰高之比在识别半导体中的杂质缺陷方面可能是有用的。

毛晋昌同志在制备样品和设计测试样品台方面,晏懋洵同志在测量方面,邢妙香、程秋立、张伯蕊、常锦莲同志在样品制备方面,北京市器件五厂的高玉秀同志在硅材料及样品制备方面都曾给予很多帮助,作者在此对他们深表谢意。

参 考 文 献

- [1] H. G. Grimmeiss, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7, 341(1977).
- [2] C. T. Sah et al., *Solid-State Electron.*, 13, 759(1970).
- [3] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, 45, 3023(1974).
- [4] S. D. Brotherton and J. Bicknell, *J. Appl. Phys.*, 49, 667(1978).
- [5] J. W. Chen and A. G. Milnes, *Solid-State Electron.*, 22, 684(1979).
- [6] 杜永昌, 晏懋洵, 物理, 2, 109(1981).
- [7] A. F. Fasch, Jr. and C. T. Sah, *Phys. Rev.*, B1, 800(1970).
- [8] G. Bemski, *Phys. Rev.*, 111, 1515(1978).
- [9] M. Lax, *Phys. Rev.*, 119, 1502(1960).
- [10] W. Bludau, A. Onton and W. Heinke, *J. Appl. Phys.*, 45, 1846(1974).
- [11] C. T. Sah et al., *Appl. Phys. Lett.*, 15, 145(1969).
- [12] H. E. Maes and C. T. Sah, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-23, 1131(1976).
- [13] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons Inc. (1969).
- [14] J. M. Fairfield and B. V. Gokhale, *Solid-State Electron.*, 8, 685(1968).

- [15] A. G. Milnes, Deep Impurities in Semiconductors, John Wiley & Sons Inc. New York, (1973).
- [16] A. G. Milnes, 1979年来华讲学资料。
- [17] C. D. Salzberg and J. J. Villa, *J. Opt. Soc. Am.*, 47, 244(1957).
- [18] M. Cardona et al., *J. Phys. & Chem. Solids*, 8, 2(4)(1959)
- [19] C. T. Sah and A. Neugroschel, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-23, 1069(1976).

A New Method for Investigating Mid-gap Levels by DLTS and Transient Capacitance Measurements

Qin Guogang, Zhang Yufeng, Du Yongchang, Wu Shuxiang,

Zhang Lizhu and Chen Kaimao

(Department of Physics, Peking University)

Abstract

Deep-level impurity or defect centres in semiconductors are very often multiple-levelled. It is shown that if one level of such a multiple level centre is near mid-gap, one can obtain the ratio of its electron and hole emission rates $e_n(T)/e_p(T)$ (thermal) from the ratio of its DLTS peak to that of another level of the centre (or from the ratio of their initial transient capacitances). With additional use of the value of the DLTS rate window (or time constant of the transient capacitance), the values of $e_n(T)$ and $e_p(T)$ of the mid-gap level can be separately determined. Therefore one can further determine the level position in the gap and the extrapolated value of the forbidden gap width at 0 K. DLTS (high temperature) and transient capacitance (low temperature) measurements have been made on Au-doped Si and the value for $e_n(T)/e_p(T)$, $e_n(T)$, $e_p(T)$ of the gold acceptor level are determined. The results are close to those obtained by other methods as reported in the literature. The accuracy of the method is discussed and the possibility of using this method for identification of impurity and defect centres is indicated.