

硅中与钼有关能级的研究

周洁 卢励吾 韩志勇

(超晶格微结构国家实验室,北京,100083)
(中国科学院半导体研究所,北京,100083)

吴汲安

(中国科学院半导体研究所,北京,100083)

1990年12月14日收到,1991年4月15日修改定稿

利用深能级瞬态谱(DLTS)技术,并通过电子辐照、等时热退火等物理过程,鉴别了Si中与钼有关能级的本质。钼在Si中产生两个主要能级E(0.53)和H(0.36),前者为受主态,后者为施主态,这两个能级都与替位Mo原子有关。

PACC: 7155, 6170, 0750, 6170T

难熔金属钼的硅化物正广泛应用于Si的大规模集成电路的工艺中,但它在Si中的电学性质是鲜为人知的,Mo属于4d过渡元素,我们可以预计它具有3d、4d过渡元素在Si中的特性,如它应属于以间隙扩散为主的快扩散杂质之一,并由于d壳层电子轨道态在Si晶体场中的分裂会存在多个荷电态等,同时它亦是控制Si材料少子寿命的有用杂质,但是对Si中杂质Mo的物理行为的真正了解尚需进行系统的科学的研究。

通常研究深能级所采用的深能级瞬态谱(DLTS)这类测试技术,只能找出与杂质或缺陷有关的能级位置等信息,至于产生能级的物理本质是无法给出的,本文结合热退火、电子辐照等物理过程,对Si中钼有关能级的本质进行了探讨。

实 验

1. 杂质Mo的引入

采用的样品是直拉法(CZ)与区熔法(FZ)生长的单晶,掺杂杂质浓度在 5×10^{14} — $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 间,掺杂杂质分别为磷与硼的N型与P型Si材料。为了核实Si材料中引入杂质Mo的可信度,我们采用热扩散和离子注入两种杂质Mo的引入方法以资比较。

①热扩散法

采用两种杂质源。一是将四个九的金属Mo粉(质谱分析结果)涂在样品上,另一法是利用高频磁控溅射将Mo溅射在样品上。在900—1100°C温度范围选择不同的温度与时间在高纯氮气氛下进行扩散,扩散后,将样品快速从高温淬火至室温。

②离子注入法

采用离子注入Mo的能量有2MeV与350KeV两种,剂量为 3×10^{11} 与 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$,

并采用 Mo 的同位素进行注入, 有 ^{92}Mo 与 ^{96}Mo 等, 注入后, 在 1000℃ 高纯氮气氛中进行了半小时的激活退火。

2. 欧姆接触和肖特基势垒的形成

将上述 N 型与 P 型样品分别采用 Au-Sb 合金化与 Al 合金化制备欧姆电极, 并用真空蒸发 Au 与 Al 分别作为肖特基势垒金属。

3. 热退火

将热扩散后的高温淬火样品在 100—500℃ 每间隔 30—50℃ 进行等时退火。

4. 电子辐照

采用能量为 5MeV, 剂量为 6×10^{13} — $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 范围内的六种不同剂量, 将已等时退火至 500℃ 的样品进行电子辐照。

5. 电子辐照后退火

将某一剂量电子辐照过的样品进行上述相同条件的等时热退火。

以上经每一过程处理过的样品都采用深能级瞬态谱(DLTS)进行监测。测试装置采用按锁相原理自制的 DLTS 谱仪, 其灵敏度 $\frac{\Delta C}{C}$ 为 5×10^{-5} 。

实验结果与讨论

1. N-Si 中的能级 E(0.53)

① 热扩散在 N-Si 中引入杂质 Mo 的结果

在 N-Si 由热扩散法引入杂质 Mo 的快速淬火的样品中, 存在 E(0.26)、E(0.36) 和 E(0.53) 多个能级(见图 1), 由图可见, 这些能级随着等时退火温度的增加, 有的能级(如 E(0.36))消失了, 产生了另一能级 E(0.34); 有的能级的浓度变化不大(如 E(0.26)); 唯独能级 E(0.53) 的浓度随退火温度的增加而增加, 并成为 N-Si 中占主导地位的等级。

当采用不同剂量的电子辐照时(图 2), 由辐照感生缺陷产生的能级有 E(0.17)、E(0.23) 和 E(0.45) 等, 它们分别由氧与空位的络合物(A 中心)、双空位、以及磷与空位的络合物(E 中心) 所产生^[4], 这些能级的浓度随着辐照剂量的增加而增加, 当剂量达到 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 时, DLTS 谱的低温端出现了高阻区, 这反映了受主型 A 中心浓度已与浅施主浓度相补偿。与 Mo 杂质有关的能级 E(0.26) 与 E(0.34) 在辐照过程中逐渐消失了, 而又一辐照缺陷能级 E(0.36) 的浓度随着剂量的增加也在增长。能级 E(0.53) 本来就是退火过程中的热稳定能级, 它的浓度随着剂量的增加也有所增长, 这是杂质原子占据替位格点形成能级的特征。因为电子辐照会在材料中产生间隙原子-空穴对, 空位的产生对 Mo 原子占据替位格点是有利的, 因此会导致替位杂质能级浓度的增长。

当将辐照过的样品又进行等时退火时, 辐照缺陷引入的能级 E(0.17)、E(0.23)、E(0.36) 与 E(0.45) 等随退火温度的提高而逐渐消失了, 而与杂质 Mo 有关的能级 E(0.26)、E(0.34) 又重新出现了, 当退火至 500℃ 时, 得到了与图 1 中相同温度的杂质 Mo 在 N-Si 中的多子谱, 但在此等时热退火过程中, 能级 E(0.53) 的浓度仍是稳定不变的。

因此根据能级 E(0.53) 在热退火与辐照过程中的增长规律及其热稳定性, 我们判别

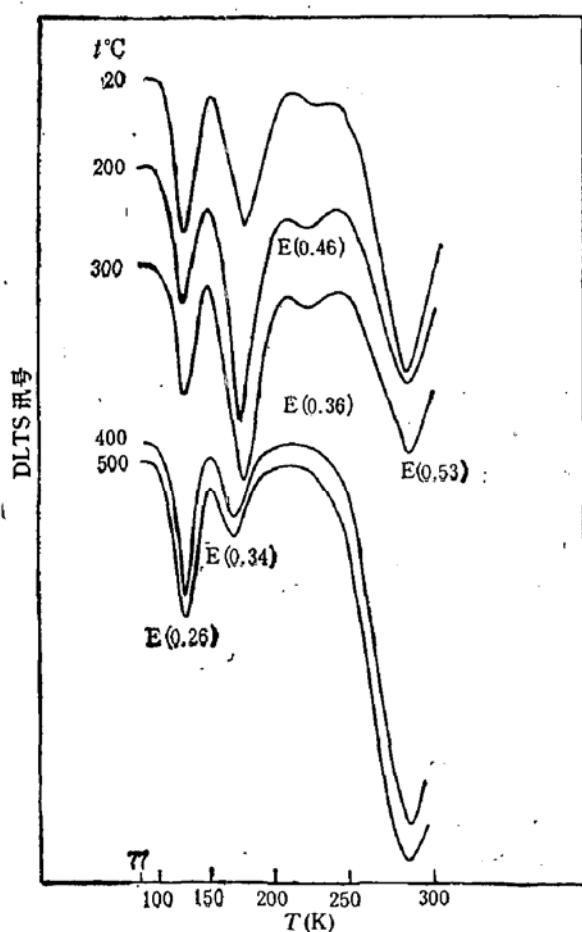


图 1 N-Si:Mo 的多子能级的等时退火曲线

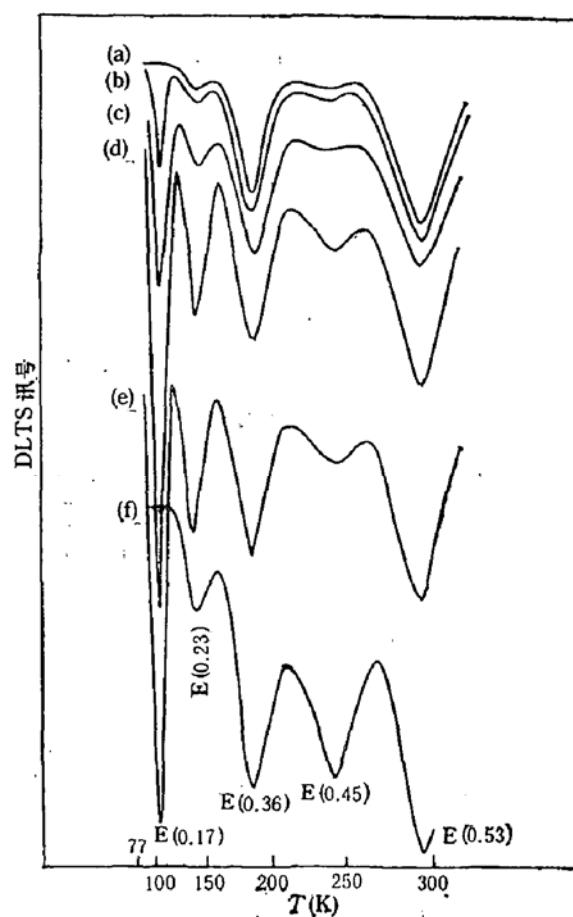
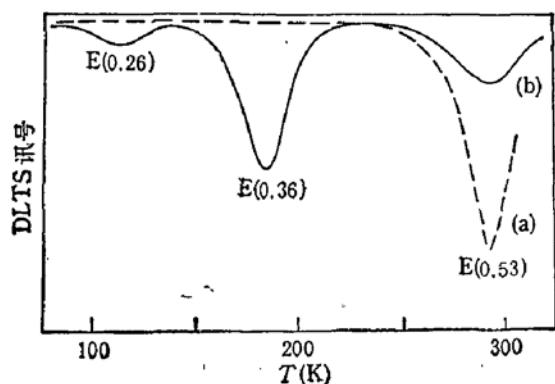


图 2 N-Si:Mo 的电子辐照曲线

(a)未辐照, (b) $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, (c) $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$,
(d) $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, (e) $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (f) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

该能级是由替位 Mo 原子产生的。

至于能级 E(0.26)与 E(0.34)虽然也是热退火后的稳定产物,但它们在辐照过程中逐渐消失了,而在辐照后的退火过程中又能重新出现,估计是与替位杂质 Mo 有关的络合物。

图 3 离子注入 N-Si:Mo 的能级
(a)2MeV, 350keV, ⁹⁰Mo (b)350keV, ⁹²Mo

素 ⁹⁰Mo 与 ⁹²Mo 的离子注入结果见图 3。2MeV 与 350keV 能量注入的 ⁹⁰Mo 的结果见

② 离子注入在 N-Si 中引入杂质 Mo 的结果

在热扩散过程中,由于过渡元素都属于快扩散杂质,因此在高温热扩散过程中,杂质源的纯度是至关重要的,否则会对某一杂质引入能级的真实性提出异议。在本工作中,我们不但通过热扩散还用离子注入引入杂质 Mo,这样可对能级产生的真实性进行确认。

采用不同能量、不同剂量以及同位

谱线(a), 它出现了单一能级 E(0.53)。在⁹²Mo 的 DLTS 谱中(见谱线(b)), 出现了 E(0.26)、E(0.36)与 E(0.53)诸能级, 它们与图 1 中由热扩散获得的与杂质 Mo 有关能级是一致的。至于⁹⁰Mo 与⁹²Mo 引入钼能级差别的原因, 尚待进一步研究。这些样品是经 950℃退火 30 分钟电激活后测量的。

实际上, 在我们大量热扩散实验中表明, 采用的杂质源尽管是多样的, 如高纯度的粉末、离子注入物、溅射物、甚至是化学源的沉积物(如氯化盐或硝酸盐等), 都获得了需扩杂质的真实结果, 亦即由不同杂质源引入的能级是一致的。

2. P-Si 中的能级 H(0.36)

在扩 Mo 快速淬火的 P-Si 样品中, 得到了两个能级 H(0.36)与 H(0.58)(图 4), 随着等时退火温度的增加, 能级 H(0.36) 的浓度逐渐增大, 而能级 H(0.58)却消失了, 并出现了 H(0.45)这一能级, 而后者又在等时退火至 320℃以上逐渐消失了, 因此当等时退火至 320℃以上, H(0.36)也成了扩 Mo P-Si 样品中的主要热稳定性好的能级。

当采用不同剂量的电子辐照时, 除 H(0.36) 依然存在外, 又引入了辐照缺陷能级 H(0.19)、H(0.21)和 H(0.38)(K 中心)等^[2](图 5), 这些辐照缺陷能级的浓度随剂量的增加增长很快, 能级 H(0.36)的浓度也有很大增长, 但当将辐照过的样品进行等时退火时, 这些由辐照缺陷产生的能级在 360℃附近几乎已全部退掉, 退至 500℃时, 又仅存与杂质

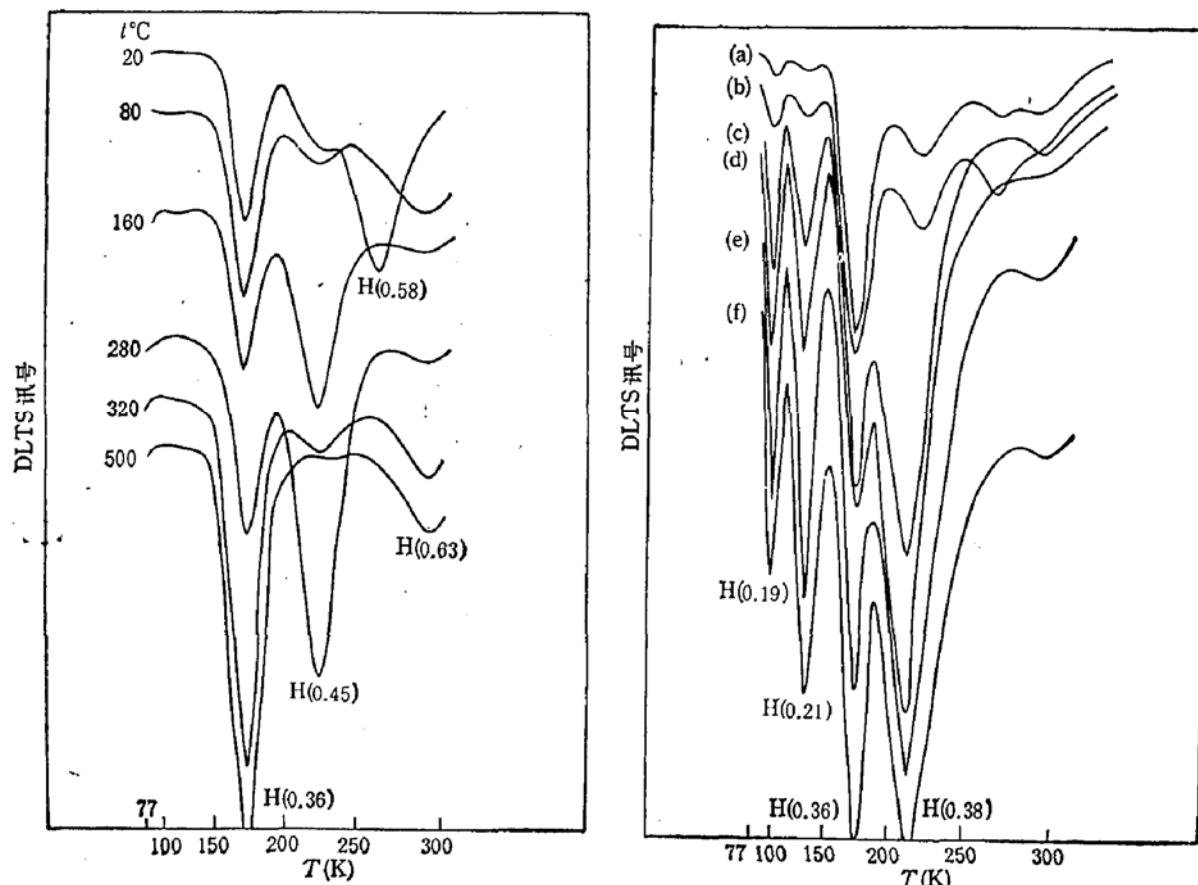


图 4 P-Si:Mo 的多子能级的等时退火曲线

图 5 P-Si:Mo 的电子辐照曲线
 (a) $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (b) $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (c) $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
 (d) $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (e) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (f) $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

Mo 有关的主要能级 H(0.36)(其图谱与图 4 中的 500℃ 的热退火曲线相同)。在此退火过程中,该能级的浓度又是几乎不变的。

所以 P-Si 中的能级 H(0.36) 具有 N-Si 中 E(0.53) 能级的特点,因此我们认为 H(0.36) 是替位 Mo 原子在 Si 禁带下半部引入的能级。

3. Si 中杂质 Mo 有关能级带电状态的分析

杂质 Mo 是采用热扩散法与离子注入法引入的。当我们选择一定掺杂浓度的原始 Si 样品,在研究热扩散(扩散温度与时间的选择)和离子注入(剂量的选择)的规律时,往往发现低阻的 N 型与 P 型原始样品变为高阻,这显然引入了与浅掺杂杂质荷电状态不同的深能级,结合热扩散与离子注入 Mo 在 Si 中引入能级的结果,能级 E(0.53)与 H(0.36) 分别是 N-Si 与 P-Si 中唯一大浓度的主要能级,它们的存在又分别导致了 N 型与 P 型 Si 的原始样品成为高阻样品,因此我们可以判别 E(0.53) 的带电态是受主型的,而能级 H(0.36) 的带电态是施主型的。

从另一角度也可证明 Si 禁带上半部存在的能级 E(0.53) 的荷电态是受主型的。我们曾采用相同掺杂浓度的 N-Si 材料,进行了 4d 元素的扩散实验,其中有 Pd、Rh、Ru、Mo 等,引入深能级的浓度都在同一量级内,然后将这些样品经不同剂量的电子辐照后,引入了由辐照感生的、不同浓度的缺陷能级——A 中心,它是氧与空位的络合物、荷电态是受主型的。当引入的杂质在 N-Si 中产生受主型的能级占主导地位时,则会使相同剂量电子辐照时原来由于 A 中心的浓度引起的材料中的补偿会提前实现,如 N-Si:Pd^[3],它产生了 E(0.22) 这一受主型能级,因此当辐照剂量增加到 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时,扩 Pd 样品的 DLTS 谱的低温端就出现高阻区,而在扩 Rh 与 Ru 的 N-Si 样品中^[4,5],当剂量增加到 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时,高阻现象也未出现。但在扩 Mo 的 N-Si 样品中,剂量达到 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时,DLTS 谱的低温端也出现了高阻区,因此我们可以推测 Mo 在 N-Si 中引入的能级 E(0.53) 也是受主型的。

同时,我们也进行了热发射率场效应的研究,发现当电场从 1×10^4 增加到 $2 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 时,能级 E(0.53) 与 H(0.36) 的热激活能分别降低到 E(0.51) 与 H(0.34)。通常认为这是由于 Poole-Frankel 效应,电场增加导致杂质原子发射的库仑势垒的降低,因此使得热发射增加,激活能的降低 ΔE 与电场 F 有着如下的关系:

$$\Delta E = \left(\frac{e^3 F}{\pi \epsilon} \right)^{1/2}.$$

其中 ϵ 是材料的介电常数; e 是电子电荷。这类效应是与杂质态的带电状态有关的,它对中性中心有作用^[6],由于杂质 Mo 在 Si 中产生的两个能级与 Au 在 Si 中产生的两个能级性质类似(Au 在 Si 禁带上半部产生一个受主型能级,在下半部产生一个施主型能级),电场效应也相同,因此也进一步佐证了 Mo 在 Si 中产生两个能级的带电状态。

4. 理论计算

采用自洽场散射波 x_α 集团法^[7,8] 对 Si 中 4d 过渡元素替位杂质 Mo 进行了计算,替位杂质 Mo 局域微扰的硅晶体以 $\text{MoSi}_4\text{Si}'_{12}$ 集团来模拟, Si' 是边界上的硅原子,计算所得电子结构与模拟不掺杂的硅晶体的集团 $\text{Si}_3\text{Si}'_{12}$ 的计算结果相比,在禁带中部产生一个 ϵ 对称性的杂质能级,为 2 个电子半占满,因此它可以是施主或受主态,另一个 t_2 对称性

的杂质能级进入导带成为共振态, 但没有电子占据, 是空态。与其它替位式 $4d$ 过渡金属杂质(Pd、Rh)计算结果不同, 价带中的 $2a_1$ 能级升高超过了 $1t_1$ (价带顶)能级位置进入禁带下半部, 这个 $2a_1$ 能级上为2个电子所占满, 因而只能是施主态。我们的计算结果与实验得到的受主态E(0.53)和施主态H(0.36)是定性相符的。

结 论

1. Mo在Si中产生两个主要能级E(0.53)与H(0.36), 它们都是由替位Mo原子产生的。
2. 杂质Mo与Au类似, 在Si禁带上半部产生一个受主型能级E(0.53), 在禁带下半部产生一个施主型能级H(0.36)。实验结果与理论计算结果相符合。
3. 杂质Mo在Si中的扩散系数与Au、Pd的扩散系数相当。

参 考 文 献

- [1] L. C. Kimerling, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, NS-23, 1497(1976).
- [2] P. M. Mooney, J. L. Cheng, M. Suli, J. D. Gerson, and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, B15, 3836(1977).
- [3] Zhou Jie, Ruan Shengyang, Hao Hong, Ji Xiujiang, Li Shuying, *Chinese Phys. Lett.*, 3, 5(1986).
- [4] Zhou Jie, Wu Jian, Lu Liwu, Han Zhiyong, *J. Appl. Phys.*, 69, 2251(1991).
- [5] Zhou Jie, Wu Jian, Lu Liwu, Han Zhiyong, *J. Appl. Phys.*, 69, 2746(1991).
- [6] A. G. Milnes, *Deep Impurities in Semiconductors*, Wiley (1973) § 5.2.
- [7] K. H. Johnson, J. G. Norman and J. W. D. Connolly, in *Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids*, ed. by F. Herman, A. D. McLean and P. K. Nesbet (Plenum, New York, 1973) P. 161.
- [8] L. A. Hemstreet, *Phys. Rev.*, B15, 834(1977).

Study of Energy Levels Related to Mo in Silicon

Zhou Jie, Lu Liwu and Han Zhiyong

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing
100083)

Wu Jian

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083)

Abstract

We have identified the energy levels related to Mo in silicon by using DLTS technique. With the methods of electron irradiation and isochronous annealing, we have obtained the two main energy levels of E(0.53) and H(0.36). The former is an acceptor and the latter is a donor. These levels are related to substitutional Mo atoms.

PACC: 7155, 6170, 0750, 6170T