

# 硅价带自旋-轨道分裂的高分辨率 光电导谱测定

俞志毅 黄叶肖 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室)

1988年11月22日收到

采用高分辨率光电导谱观察到高纯区熔硅单晶中剩余硼受主从基态到各共振激发态的  $P_{1/2}$  系列跃迁谱线。考虑裂开  $P_{1/2}$  价带的非抛物线性，精确得到了硼杂质从基态到  $P_{1/2}$  价带的电离能  $E_I^*$  (硼) =  $88.45 \pm 0.01$  meV，进而获得硅价带的自旋-轨道分裂为  $\Delta_0 = 42.62 \pm 0.01$  meV。

**主题词：**高分辨率光电导谱、高纯硅、浅受主、价带自旋-轨道分裂

## 一、引言

半导体能带参数的精确测定对于能带结构的认识及材料的实际应用都非常重要。尽管硅在超大规模集成电路 (VLSI) 以及辐射探测等诸多方面都获得了很广泛的应用，然而其能带参数的精确测定仍显不足。例如硅价带的自旋-轨道分裂<sup>[1]</sup> (约 44 meV)，其实验测定通常采用 III 族元素浅受主的红外吸收光谱技术<sup>[2-3]</sup>，但测量结果之间的差别颇大 (文献[4]与[5]的结果竟相差 1.4 meV)。由于方法本身的灵敏度所限，测量精度已很难提高。而且，吸收光谱方法要求晶体中存在较高浓度的浅杂质 ( $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )，因而测量结果在很大程度上受杂质-杂质相互作用等因素的影响。

光热电离光谱方法及光电导光谱方法<sup>[6]</sup>具有比吸收光谱方法高得多的灵敏度，是研究和检测高纯半导体中剩余浅杂质中心 (包括复合型杂质中心) 的一种有力手段<sup>[7,8]</sup>。本文报道高纯硅单晶中剩余硼受主 (浓度为  $10^{11-13} \text{ cm}^{-3}$ ) 的高分辨率光电导  $P_{1/2}$  系列谱线，更精确地得到了硼的  $P_{1/2}$  系列电离能，进而获得硅价带的自旋-轨道分裂的精确值为  $\Delta_0(\text{硅}) = 42.62 \pm 0.01$  meV。

## 二、原理与实验

### 1. 原理

图 1 给出了硅中浅受主光电导过程示意图，其中  $E_I$ 、 $E_I^*$  分别为浅受主从基态到  $P_{1/2}$  价带和  $P_{1/2}$  裂开带的电离能， $\Delta_0$  为价带自旋-轨道分裂。空穴吸收光子能量跃迁到各个激发态后，一方面可以吸收声子进入  $P_{3/2}$  价带和  $P_{1/2}$  价带 (光热电离)；另一方面也可

以从与裂开带有关的共振激发态发射声子回到  $P_{3/2}$  价带, 从而对电导产生贡献。

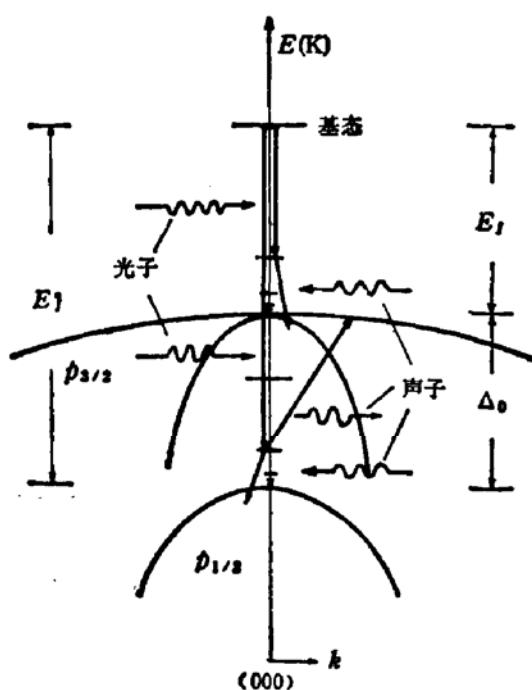


图1 硅中浅受主的光电导过程示意图

下样品所产生的调制光电导信号经甚低噪声前置放大器放大、滤波后直接输入光谱仪数据采集、处理系统接口。有关测量系统的详细描述可参见文献[9,10]。

对电阻率分别为 1,000、4,000 和 40,000  $\Omega \cdot \text{cm}$  的  $P2^*$ 、 $P3^*$ 、 $P4^*$  样品进行了测量, 仪器分辨率为  $0.25 \text{ cm}^{-1}$  (约 0.03 meV)。

### 三、结果与讨论

所有样品在测量范围内显示了相似的光谱特征。图2给出了  $P2^*$  样品在 13.4 K 的结果。我们可以看到三个清晰的峰, 它们的位置与硼的红外吸收光谱<sup>[2-3]</sup>中  $p_{1/2}$  系列基本一致。表1列出了  $P2^*$  样品在不同温度下  $p_{1/2}$  系列 ( $2p'$ 、 $3p'$  及  $4p'$ ) 谱线位置。考虑到  $P_{1/2}$  价带(自旋-轨道裂开带)的非抛物线性,  $np'$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) 光电导谱线能量位置可表为<sup>[2]</sup>:

表1 不同温度下  $P2^*$  样品  $2p'$ 、 $3p'$ 、 $4p'$  光电导谱线位置, 最大误差  $0.08 \text{ cm}^{-1}$ , 单位  $\text{cm}^{-1}$

T(K)	9.3	10.0	13.4	18.0	21.2
$2p'$	668.64	668.59	668.59	668.62	668.67
$3p'$	692.94	692.98	693.99	692.99	692.92
$4p'$	701.79	701.62	701.71	701.71	701.64

$$h\nu = E_i^* - \left(\frac{m_{lo}^*}{m_0}\right) \left(\frac{E_H}{\epsilon^2}\right) \left[ \frac{1}{n^2} - 1 \left( \frac{8}{3n^3} - \frac{3}{n^4} \right) \right] \quad (1)$$

其中

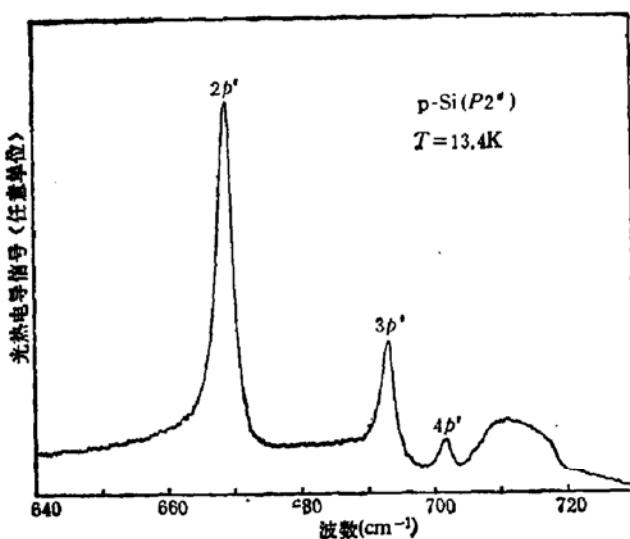


图2 P2# 样品在 13.4 K 下的光电导谱。样品室温电阻率=1,000 Ω·cm,  
仪器分辨率=0.25 cm<sup>-1</sup>

$$\lambda = \left[ 2 \left( B^2 + \frac{C^2}{5} \right) / A^2 \right] \left( \frac{m_{so}^*}{m_0} \right) \left( \frac{E_H}{\epsilon^2 \Delta_0} \right) = 0.396$$

式中  $(m_{so}^*/m_0)$ 、 $E_H = 13.6$  eV 和  $\epsilon$  分别为  $P_{1/2}$  价带空穴有效质量、氢原子电离能和介电常数， $A$ 、 $B$ 、 $C$  为价带参数。根据式(1)与实验结果的最佳线性拟合，便可得出  $E_i^*$  值。为计算  $\lambda$  的大小，我们选取迄今可获得的最佳参数值<sup>[1]</sup>。由此可以得到  $E_i^*$ (硼)=88.45 \pm 0.01 meV。这或许是迄今为止最准确的结果。如果采用未修正的里德堡系列，即  $\lambda = 0$ <sup>[3,4]</sup>，或 Zwerdling 等人<sup>[2]</sup>首先采用的  $\lambda = 0.399$ ， $E_i^*$  值为 88.36 和 88.43 meV。上述结果与 88.45 meV 的偏差已大于本实验的最大误差。

如果同时知道硼的  $P_{3/2}$  电离能  $E_i$ (硼)，就可以很容易地得到硅价带的自旋-轨道分裂  $\Delta_0 = E_i^*(\text{硼}) - E_i(\text{硼})$ 。通常确定  $P_{3/2}$  系列电离能的方法是将杂质跃迁谱线能量加上相应跃迁末态的结合能(例如，4 线和 6 线的末态结合能分别为 6.1 meV<sup>[12]</sup> 和 3.67 meV<sup>[13]</sup>)。虽然 Fischer 和 Rome<sup>[5]</sup> 曾根据硅中硼的红外吸收光谱中的背景突变位置，直接从实验上定出  $E_i(\text{硼}) = 44.39 \pm 0.02$  meV。然而，我们在 P2#、P3# 和 P4# 样品的远红外光热电离光谱中高于该能量的位置上发现了明显的分立谱线<sup>[14]</sup>，这一事实似乎表明  $E_i(\text{硼})$  应大于 44.39 meV。由此看来，把“中心原胞效应”可以忽略的较高激发态的结合能加上相应的光子跃迁能量仍是迄今为止确定  $E_i$  的更为恰当的一个方法。根据 P2# 的 6 线位置 ( $42.16 \pm 0.01$  meV)<sup>[14]</sup>，可得出  $E_i(\text{硼}) = 45.83 \pm 0.01$  meV。从而得到硅价带的自旋-轨道分裂为  $\Delta_0(\text{硅}) = E_i^*(\text{硼}) - E_i(\text{硼}) = 42.62 \pm 0.01$  meV。这一结果似为至今最为精确的。当然，更为精确的测定则需要对更高激发态的结合能的理论计算，或对  $E_i$  值更令人信服的直接实验测定。

### 参 考 文 献

- [1] L. Liu, *Phys. Rev.*, 126, 1317(1962).
- [2] S. Zwerdling, K. J. Button, B. Lax, and L. M. Roth, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 173(1960).

- [3] A. Onton, P. Fisher, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev.*, **163**, 686(1967).
- [4] J. J. Rome, R. J. Spry, T. C. Chandler, G. J. Brown, B. C. Covington, and R. J. Harris, *Phys. Rev.*, **B25**, 3615(1982).
- [5] D. W. Fischer and J. J. Rome, *Phys. Rev.*, **B27**, 4826(1983).
- [6] Sh. M. Kogan and T. M. Lifshits, *Phys. Stat. Sol.*, **A39**, 11(1977).
- [7] G. E. Stillman, C. M. Wolfe, and J. O. Dimmock, in *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, Vol. 12, Chapt. 4, p. 169.
- [8] E. E. Haller, *Festkörperprobleme*, **XXVI**, 203(1986).
- [9] 俞志毅、沈学础, E. E. Haller, 中国科学院上海技术物理研究所论文集, 1988年11月, p. 271.
- [10] 俞志毅、叶红娟、沈学础, E. E. Haller, 红外研究, **7A**403(1988).
- [11] Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III, Vol. 17a, Springer-Verlag, 1982, ed. by O. Madelung, p. 43.
- [12] N. O. Lipari and A. Baldereschi, *Solid State Commun.*, **25**, 665(1978).
- [13] N. O. Lipari, A. Baldereschi, and M. L. Thewalt, *Solid State Commun.*, **33**, 277(1980).
- [14] 俞志毅、黄叶肖、沈学础, 待发表。

## Determination of Spin-Orbit Splitting of Valence Bands in Silicon by Means of High-Resolution Photoconductive Spectroscopy

Yu Zhiyi, Huang Yexiao and Shen Xuechu

(*Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica*)

### Abstract

The authors present the high-resolution photoconductive observation of the transitions associated with the resonant impurity states of residual boron in very high purity float-zone silicon single crystals at low temperatures. According to the transition energies to the  $P_{1/2}$  valence band related impurity states, and taking the nonparabolicity into consideration, the ionization energy of boron acceptor to the spin-orbit split-off valence band is determined more accurately as  $88.45 \pm 0.01$  meV, the spin-orbit splitting of the valence bands in silicon is consequently deduced to be  $42.62 \pm 0.01$  meV.

**KEY WORDS:** High-resolution photoconductive spectroscopy, High-purity silicon, Shallow acceptors, Spin-orbit splitting.