

硅中金施主和受主光电性质的系统研究

王 占 国

(中国科学院半导体研究所)

1986年7月9日收到

本文利用光电容和光电流瞬态技术结合 DLTS 测量对 P 和 N 型掺金硅 (不同补偿比 $K = \frac{N_{Au}}{N_i} = 0.02 \sim 0.9$) 中金施主和受主的行为进行了全面、系统地实验研究, 得到如下结

果: 1. 进一步证实了硅中金施主和受主是同一个缺陷的两个不同能态 (Au^{+0} 和 Au^{0-})。2. 金受主和施主对应的深中心不是金同浅杂质的络合物 ($Au-D_s$)。3. 实验结果拟合运算得到的金施主电子和空穴光电离截面阈值能量之和基本等于硅的禁带宽度表明: 载流子通过金施主激发和俘获时不存在明显的晶格弛豫效应。金受主空穴光电离截面阈值能量大的温度依赖关系可能与空穴通过金受主激发态的光热激发相关。此外, 本文还研究了接近阈值能量附近的金施主和受主能级光发射率的电场依赖关系。

一、引 言

在过去的近三十年里, 硅中金施主 (D) 和受主 (A) 的行为一直是个最受重视和广泛被研究的课题之一。然而令人遗憾的是, 至今它的很多重要性质仍纷说不一。最近 D. V. Lang^[1] 等人, 根据 (1) DLTS 测得的金 D 和 A 浓度不同, (2) 金 A 电子俘获截面依赖于 Au 同浅施主浓度补偿比 ($K = \frac{N_{Au}}{N_i}$) 以及 (3) 外延硅和 CZ-硅中金 A 的光电离截面相差 10 多倍等声称: 金 D 和 A 能级不是一个缺陷的两个能态, 而是两个独立的缺陷, 它们多半是金同浅杂质的络合物。他们的观点引起了很多学者的关注。Morante 等^[2] 在 300K, 应用电流 DLTS 谱 (CDLTS) 测得了不同 K 值时金受主能级的电子俘获截面证明: 金 A 电子俘获截面 (σ_{nA}) 不依赖于补偿比 K (直到 0.85)。进而 Ledebro 和 Wang^[3] 对金 D 和 A 能级上电子占有率 (在适当光子能量激发下) 的实验测量和分析结果表明: 金 D 和 A 是同一个缺陷的两个不同能态。另外, 金 A 能级温度依赖关系的研究结果也相互矛盾^[4-6]。

为了澄清上述问题, 本工作通过控制硅样样品 (包括 P⁺N 结和 P 型肖特基势垒) 中的金浓度获得不同的补偿比 K (0.016 ~ 0.93), 系统地测量了金 D 和 A 的电子和空穴绝对光电离截面以及金 A 电子俘获截面的温度依赖关系 (80—280K)。结果进一步证实硅中金 A 和 D 是同一个缺陷的两个不同能态, 其缺陷的化学组成尚待进一步研究。但本文已证明它不是金同浅杂质的络合物。此外, 某些掺硼的 P 型硅, 在金扩散后除金 D 和 A 外, 还经常观察到另一个与金相关的络合物 “Au-X” 中心。

二、实验细节和结果

1. 样品制备

本文采用两种不同导电类型的掺金硅样品, P 肖特基和 P⁺N 二极管。P⁺N 结构如图 1 所示。在重掺铟的 CZ-n⁺ 硅衬底上外延约 40 μm 的掺磷 N 型硅外延层, 浓度为 $4.1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。用标准平面工艺制备 P⁺N 结。在 P⁺N 结背面 N⁺ 衬底上蒸发 600 \AA 的高纯金, 控制扩散温度和时间以保证金在外延层中均匀分布。金的浓度从 $6.6 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 到 $3.7 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, 相应的 K 为 0.016—0.93。对 P 肖特基二极管, 金扩散工艺相同, 但温度稍高一些。浅受主(硼)浓度在 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 到 $1.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 之间, K 由 0.02 到 0.2。管芯用导电胶粘在 TO-5 管座上, 用超声压焊引出电极。

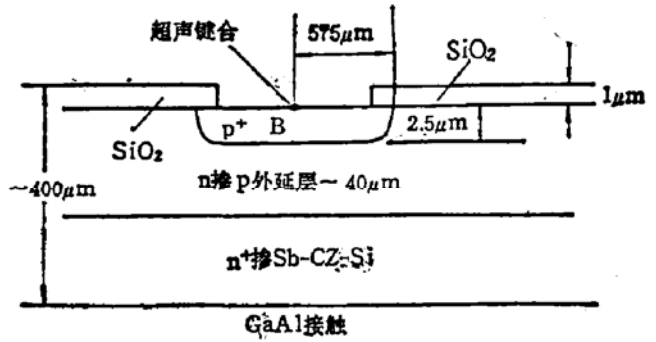


图 1 掺 Au 硅 P⁺N 二极管的结构简图

2. 硅中金 D 和 A 的电子和空穴光电离截面谱

对 P 型硅肖特基和 P⁺N 二极管, 典型的金 D 和 A 电子和空穴光电离截面谱如图 2 (a), (b) 所示。如果金 D 和 A 上的电子的初始态是完全抽空的, 又因为两者是同一个缺陷的两个不同能态^[3], 则很容易证明, 在整个研究的光子能量范围内, 金 D 空穴发射率 (c_{pD}^0) 正比于电容瞬态的初始斜率^[7]。

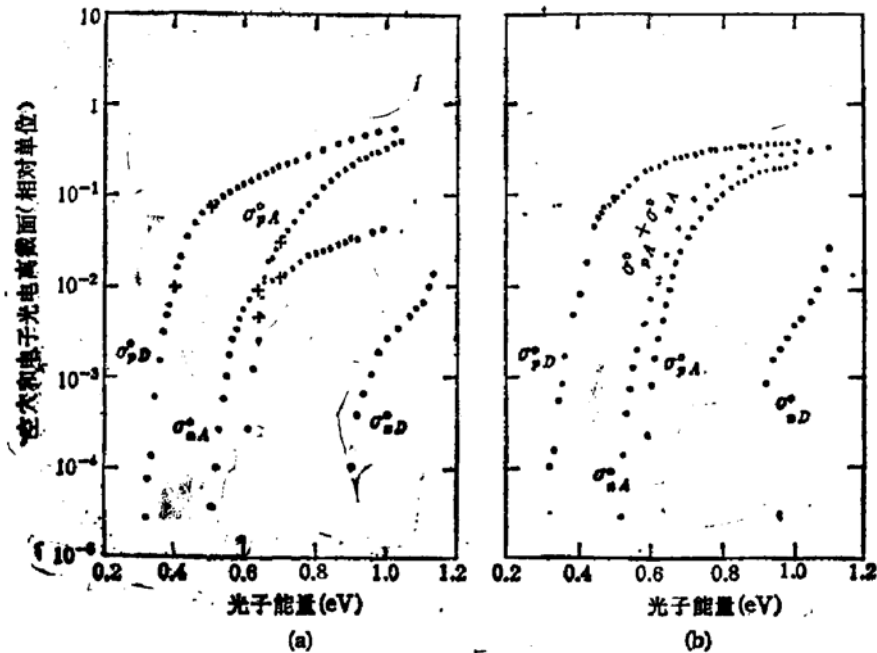


图 2 金 D 和 A 能级电子和空穴光电离截面谱

(a) P⁺N, $T = 77\text{K}$ Si: Au; (b) P 肖特基 $T = 99\text{K}$ Si: Au

$$\left. \frac{d\Delta C(t)}{dt} \right|_{t=0} = \frac{C(0)}{2N_i} \left. \frac{d(n_D+n_A)}{dt} \right|_{t=0} = -\frac{C(0)}{2N_i} N_T \tau c_{pD}^0 \quad (1)$$

这里 $\left. \frac{dn_A}{dt} \right|_{t=0} \equiv 0$, $n_A(t)$ 和 $n_D(t)$ 分别为金 A 和 D 上在时刻 t 占有的电子数, N_T 为金的总浓度, N_i 为浅杂质浓度。

对 P 型硅肖特基和 P⁺N 二极管(先用带间光激发使金 A 抽空), 金 A 空穴光电离截面 σ_{pA}^0 可用上述的初始斜率法直接测量, 不过金 D 必须事先用强光源 ($E_D - E_V < h\nu < E_A - E_V$) 将其充满电子。当光子能量大于 $E_C - E_D$ 时, 电容的改变或许部分来自金 D 上电子被激发到导带 (c_{nD}^0) 的贡献。幸运的是在实验上发现 $c_{nD}^0 \ll c_{pA}^0$, 故 c_{nD}^0 的贡献可以不计。

金 A 的电子光发射率 (c_{nA}^0), 除了可用初始斜率法外, 当光子能量小于 $E_A - E_V$ 时, 还可以用光电容瞬态的时间常数求得。但当光子能量 $h\nu \geq E_A - E_V$ 时, 由于存在着两步激发过程, 用这种方法求 c_{nA}^0 的测量变得复杂起来。对 P⁺N 结, 首先用初始斜率法求出 $c_{nA}^0(h\nu)/c_{pA}^0(h\nu)$ 的比值, 然后结合该光子能量下光电容瞬态的时间常数 $(\tau(h\nu))^{-1} = c^0(h\nu) = c_{nA}^0 + c_{pA}^0$, 从而求出 c_{nA}^0 和 c_{pA}^0 的值。这里应当指出, 为了精确测量 c_{nA}^0/c_{pA}^0 比值, 金 A 初始空穴占有率必须知道。测量方法如下, 首先用足够长的零偏使金 A 和 D 充满电子, 接着用带间光照射样品产生电子-空穴对。金 A 和 D 将同时从价带俘获空穴和从导带俘获电子(低温下, 热发射率 ≈ 0), 达到稳态时电容变化记作 ΔC_{A+D} , 再用 $h\nu \approx 0.5\text{eV}$ 的强光使金 D 完全充满电子, 此时电容的减量为 ΔC_D , 最后用 $E_C - E_A < h\nu < E_A - E_V$ 光将金 A 上电子抽空并引起电容增量 $\Delta C'_A$ 。因而当用带间光激发时(创造初始条件), 金 A 上空穴占有率 f_{AA} 可由 $\frac{\Delta C_{A+D} - \Delta C_D}{(\Delta C_{A+D} - \Delta C_D + \Delta C'_A)}$ 求出, 实测值为 ~ 0.95 。知道了 f_{AA} ;

c_{nA}^0/c_{pA}^0 之值便可准确得出。另外, 用电流瞬态方法同样可区分 c_{nA}^0 和 c_{pA}^0 。

对于 P 型硅肖特基二极管, 应用初始斜率和时间常数法我们只能求出金 A 的空穴相对光发射率 c_{pA}^0 和 $(c_{pA}^0 + c_{nA}^0)$ 之和(图 2b); 因为金 A 被电子充满的初始条件无法实现。

金 D 的电子光发射率 c_{nD}^0 的实验测量比较困难。因为 c_{nD}^0 有着较高的阈值能量, 在这种情况下, 必须同时考虑来自金 D 和 A 电子和空穴四个激发过程。本文利用 Wang (王占国) 等^[7]提出的方法, 成功地测得了金 D 的 $c_{nD}^0(h\nu)$ 同光子能量的关系谱图(图 2a)。

对同一背景材料, 结构、制备工艺完全相同而补偿比 K 不同的 P⁺N 样品, 实验测得的(几个典型 K 值下)金 D 绝对空穴光电离截面谱和金 A 绝对电子和空穴光电离截面谱如图 3 所示。为了减小可能的实验误差, 对不同 K 值的样品, 在相同的条件下(温度、光子能量和光强相同), 用实际测得的光电容瞬态时间常数进行校准。由图 3 可见, 金 D 和 A 的电子和空穴光电离截面谱不依赖于补偿比 K 。

3. 热发射率

当金中心浓度和浅杂质浓度 N_i 之比 $K \leq 0.1$ 时, 本文用恒压电容 DLTS 和单次瞬态法测量金 D 和 A 的表观激活能。为了减小实验误差, 本文尽可能地扩大了热发射率的测量范围, 实际测量高达 8 个数量级之多。当 $K > 0.1$ 时, 由于恒压电容瞬态的非指数

特性，难于精确测量它的时间常数，故采用恒容 DLTS^[8] 和电流 DLTS^[9] 测之。可以证明，对高缺陷浓度的样品，CDLTS 与恒压电容 DLTS 相比，具有明显的优越性^[10]，即使

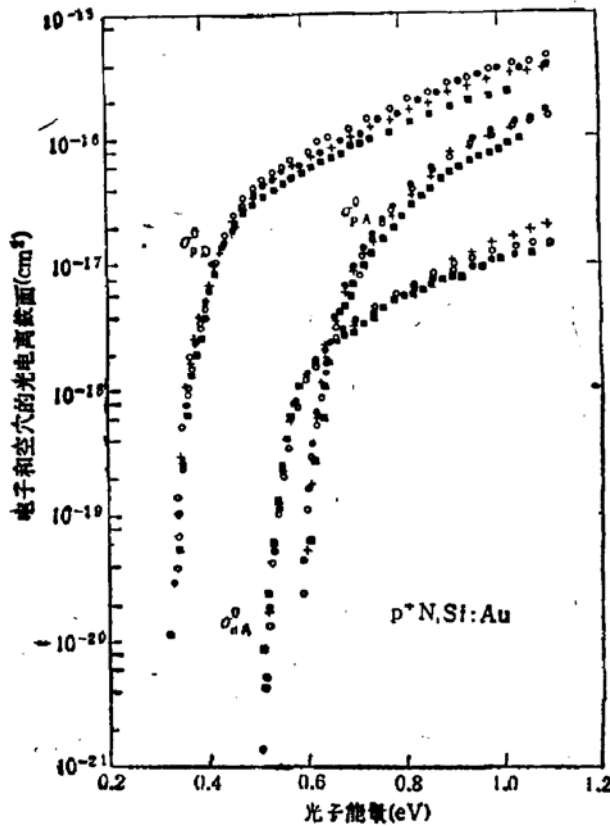


图3 几个典型K值的金D和A电子和空穴绝对光电离截面谱 $T=80\text{K}$
 ■ 0.11 + 0.23 ○ 0.61 ● 0.76

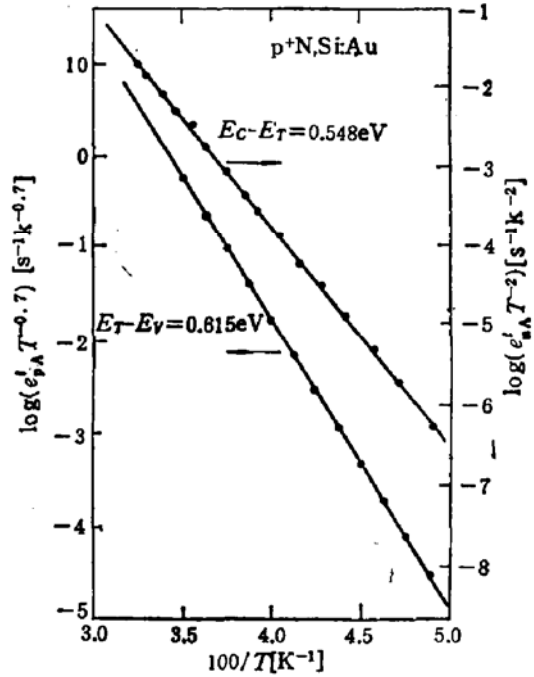


图4 金A电子和空穴热激活能(俘获截面温度依赖关系修正后)

当K接近1时，CDLTS 仍能正确的给出深中心的表现热激活能。用上述方法测得的金A表现激活能(不同K值)及其它参数见表1。金D及所谓“Au-X”中心的热激活能分别

表1 不同K值的金A电子俘获和发射等动力学参数

No.	$K = N_{Au}/N_s$	$e_a^i(250\text{K})$ (1/s)	$\sigma_n(80-280\text{K})$ (cm^2) $\times 10^{-16}$	ΔH_n (eV)	X_n	$\Delta S_n/k$	$\Delta G_n(250\text{K})$ (eV)
0992-2	0.016	12.23	1.21	0.546	23.4	3.15	0.478
0825-4	0.046	11.19	0.86	0.551	38.0	3.64	0.473
0829-6	0.11	12.81	0.85	0.553	48.3	3.88	0.469
0889-2	0.23	12.48	1.34	0.544	19.7	2.98	0.48
1014-5	0.42	13.48	1.61	0.546	19.4	2.96	0.482
0998-5	0.61	11.61	1.73	0.552	20.6	3.03	0.479
1013-3	0.68	16.19	1.64	0.549	26.3	3.27	0.479
0990-3	0.76	13.4	2.00	0.553	21.5	3.07	0.487
0991-3	0.94	20.8	2.48*	0.551	24.6	3.20	0.482
平均值		13.8	1.52	0.549	2.69	3.24	0.479

* 仅在 288 K 测得。

为 $E_V + 0.343\text{eV}$ 和 $E_V + 0.226\text{eV}$; 利用单次电流瞬态测得的金 A 电子和空穴热激活能 (考虑俘获截面温度依赖关系修正, D 取 1.6) 如图 4 所示. $E_C - E_A$ 与 $E_A - E_V$ 之和为 1.163eV , 这同已发表的结果符合得很好^[11].

4. 俘获截面

金 D 和 A 多数载流子俘获截面采用 Henry^[12] 和 Lang^[13] 提出的方法测量. 但当温度降低热发射率趋近零时, 上述方法不再适用. 这时可用系列脉冲法^[14] 记录并计算不同温度下

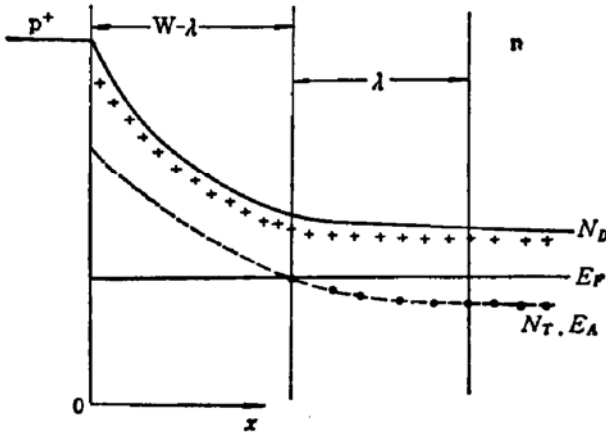


图 5 用于计算补偿比 K 的 P^+N 结耗尽区模型

俘获瞬态时间常数, 从而在较宽的温度范围内取得俘获截面的信息. 当 $K > 0.1$ 时, 要正确测量金 A 的电子俘获截面, 就必须同时知道金和浅杂质的浓度, 本节我们将只作扼要的描述, 详文则另外发表.

4.1 补偿比 K 的计算

由于实验样品为突变 P^+N 结 (或 N^- 肖特基), 故结在反偏下耗尽区基本位于 N 区 (图 5). E_A 为金 A 能级, 浓度为 N_T , 在稳态情况下 ($T = 80\text{K}$, $e_{nA}^0 \approx 0$),

应用耗尽层近似有:

(1) $X > W - \lambda$, 金 A 被电子充满, 荷负电; $X < W - \lambda$, 金 A 全部被抽空 (如用适当光能量激发) 呈中性.

(2) $X > 0$, 金 A 用足够长时间的零偏而被电子充满, 荷负电.

相应于上述两种情况的泊松方程的积分分别给出:

$$C_e = \frac{\epsilon A}{W_e} = \frac{\epsilon A}{\left[\left(\lambda^2 K^2 - K\lambda^2 + \frac{2\epsilon(V_D + V)}{eN_D} \right)^{\frac{1}{2}} + \lambda K \right]} \quad (2)$$

$$C_f = \frac{\epsilon A}{W_f} = \epsilon A \left[\frac{\epsilon(1-K)N_D}{2\epsilon(V_D + V)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

其中,

$$\lambda = \left[\frac{2\epsilon(E_F - E_A)}{e^2 N_D (1-K)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$E_F = -kT \ln \left[\frac{N_D}{N_C} (1-K) \right] \quad (5)$$

C_e , C_f 和 W_e , W_f 分别为金 A 空着和充满电子时相应的结电容和耗尽层宽度, A 为结面积, ϵ 为介电常数, E_F 为费米能级, N_D 为浅施主浓度以及内建电压 V_D 和偏置电压 V ; e 为正电子电荷.

补偿比 K 可借助计算机拟合下面方程得到

$$\frac{C_f}{C_e} = \frac{W_e}{W_f} = \left[\frac{\epsilon(1-K)N_D}{2\epsilon(V_D + V)} \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \left[\lambda^2 K^2 - K\lambda^2 + \frac{2\epsilon(V_D + V)}{eN_D} \right]^{\frac{1}{2}} + \lambda K \right\} \quad (6)$$

(6)式中 C_j, C_s 可由实验直接测得,自由载流子浓度 n 可由参考样品用 $C-V$ 或 Hall 系数测出,对低补偿的外延样品 $n \approx N_D$ 。当然这里假定了浅施主磷浓度在金扩散前后保持不变,即金不同磷形成络合物。这一点将在后面进一步讨论。

如果应用恒容法测量金 A 抽空和充满电子时的结电容值 C_j, C_s , 类似上述处理, K 也可用计算机拟合下式获得

$$\left[\lambda^2 K^2 - K\lambda^2 + \frac{2\epsilon(V_D + V_1)}{eN_D} \right]^{\frac{1}{2}} - \left[\frac{2\epsilon(V_D + V_2)}{e(1-K)N_D} \right]^{\frac{1}{2}} + \lambda K = 0 \quad (7)$$

其中 V_1, V_2 分别对应于金 A 电子抽空和电子充满时的电压。用上述两种方法求得的 K 如表 2 所示,两者符合得很好。

表 2 用恒压和恒容稳态光电电容测量结合图 5 计算模型求得的补偿比 K 值

No. 样品	$K = N_{Au}/N_s$ 恒压电容法	$K = N_{Au}/N_s$ 恒容法
0988-2	0.226	0.240
1014-5	0.453	0.510
0998-5	0.607	0.670
1013-3	0.714	0.757

4.2 大 K 值时金 A 电子俘获截面测量

我们已经知道,用恒压电容 DLTS 测量 $K > 0.1$ 的样品时, DLTS 峰值对应的温度将向低温漂移(对相同的率窗与 $K \ll 1$ 的情况相比)。以金 A 为例,当 $K = 0.94$ 时,峰值温度向低温漂移达 25°C 之多!不但表现激活能改变,而且还造成俘获截面显著增加的假象。相反,不同 K 值的 CDLTS 讯号计算机模拟表明,即使 K 接近 1 时,它仍能给出正确的结果^[40]。然而 CDLTS 仅在较高的温度和大缺陷浓度时才具有高的灵敏度,随着测量温度的降低其 CDLTS 讯号将迅速减小,致使测量十分困难。为了把金 A 电子俘获截面的测量扩展到低温,本文则使用经过改进的恒容单次瞬态法。样品初始条件用带间光将金 A 抽空,后用强光 ($h\nu = 0.5\text{eV}$) 将金 D 填满,以保证俘获过程只发生在金 A。测量过程中,在 P^+N 结上施加填充脉冲的前后,样品立即通过一个恒容反馈回路和 Boonton 72B 电容计相连(图 6),这时恒定空间电荷区宽度里电荷的改变直接反映在外加偏压的变化上;通过测量零偏填充脉冲时间为 t, ∞ 时相应的反偏电压改变量 $\Delta V(t), \Delta V(\infty)$, 金 A 电子俘获时间常数便可由

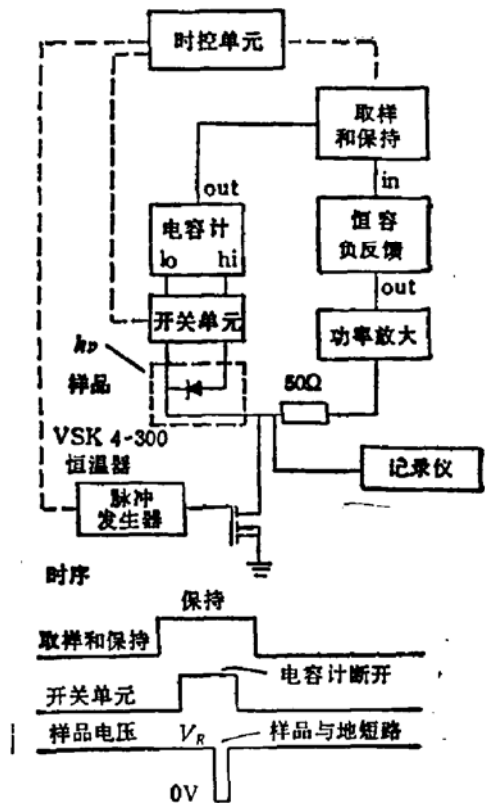


图 6 测量大补偿比 K 样品的电子(空穴)俘获截面方法简图

$\ln \left[\frac{\Delta V(\infty)}{\Delta V(\infty) - \Delta V(t)} + \frac{K}{1-K} \right]$ vs. t 的斜率求出^[1]。用上述方法以及 $K \leq 0.1$ 时通常方法在 80—280K 温度范围内测得的金 A 电子俘获截面 (不同 K 值) 如表 1 所示。显然, 金 A 的 σ_{nA} 在研究的温度范围内基本上保持不变且不依赖于补偿比 K 。当 K 由 0.016 到 0.94 改变时, σ_{nA} 的平均值为 $(1.6 \pm 0.8) \times 10^{-16} \text{cm}^2$, 这同已发表的结果相一致^[2]。

三、讨 论

1. 硅中金 D 和 A 是同一个缺陷的两种不同能态

文献[3]中已经证明了硅中金 D 和 A 是同一个缺的两个不同能态, 这里再提出一些支持上述结论的实验证据。众所周知, 如果上述结论成立, 那么金 D 和 A 浓度必须相等。Lang 等^[4] 在其很有影响的文章里也曾根据金 D 和 A 的 DLTS 峰高明显不同而认为两者不可能是相关的同一中心。在 DLTS 测量中, 由于金 A 和 D 能级分别位于禁带中心两侧, 对 P⁺N 结, 必须有少子注入时才能观察到金 D 能级。在实际测量中, 由于很难保证金 D 为少子(空穴)完全填满以及无法完全克服注入脉冲后沿的下降时间内金 D 对电子的俘获^[5], 所以表观上金 A 峰的 DLTS 讯号总比金 D 少子讯号高。为了证实上述判断, 本文在低温下 ($e' \approx 0$), 用稳态光电容方法测量了掺 Au P 型硅肖特基和不同 K 值的 P⁺N 样品中金 D 和 A 浓度, 毫无例外地发现它们的浓度在实验误差范内保持相等。最近 Van Staa 等^[6] 用 DLTS 测量了掺 Au 硅 (P 型, $K = 0.64$) 的金 D 和 A DLTS 峰高比, 并同理论作了比较, 同样证明了金 D 和 A 具有相等的浓度, 两者同属一个深中心缺陷。另外一些工作如 Brotherton 等^[7], 在硅中 Au-Fe 络合物电学性质的研究中发现, 伴随着低温退火 (<350°C) Au-Fe 对的形成而金 A 和 D 浓度等量同时减少; 反之, 在高温退火 Au-Fe 对分解时金 D 和 A 又以等量同时增加。另外, 硅中金 D 和 A 电子和空穴俘获截面的相对数值测量研究等结果, 还从另一个方面支持了金 D 和 A 是同一个缺陷的两个不同能态^[8]。

2. 硅中金 A 是金同浅施主 (Au-Ds) 的络合物吗?

文献[1]中认为金 A 是 (Au-Ds) 的络合物的一个重要证据是金 A 的电子俘获截面强烈地依赖于补偿比 K (有 30 倍不同)。应当指出的是, 他们所引证的结果多来自不同的背景材料、不同扩散工艺以及不同的测试和计算方法。这些差别将会引起结果的差异。本文充分考虑了这个问题, 采用浅施主浓度相同的高质量外延层 ($\sim 40 \mu\text{m}$) 作背景材料, 利用成熟的平面工艺制成 P⁺N 结, 控制金扩散温度和时间制备了补偿比 K 不同的样品。在 80—280K 温度范围内测量了不同 K 值 (0.016~0.94) 的金 A 电子俘获截面。实验结果表明, 金 A 的 σ_{nA} 在研究的温度范围内基本保持不变, 其值为 $(1.6 \pm 0.8) \times 10^{-16} \text{cm}^2$, 不依赖于补偿比 K 。另一方面, 当补偿比 K 保持不变, 而浅施主浓度 N_s 由 10^{16}cm^{-3} 改变到 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 时, 金 A 的 σ_{nA} 仍保持上述的常数, 而不受 N_s 浓度的影响。这就是说 Lang^[4] 等基于金 A 的 σ_{nA} 依赖于 K 而得出金 A 是 (Au-Ds) 络合物的结论是靠不住的。

Lang^[4] 等认为金 A 是同浅施主的络合物的第二个依据是不同样品的金 A 光电离截面的差异。我们知道, 深中心的电子(或空穴)绝对光电离截面值受研究样品几何形状(器

件结构)以及光在样品里由于反射率不同而造成光强变化等影响,为克服上述可能引起的误差,本文除选用结构、制备工艺完全相同的样品外,还细心地保证入射到不同 K 值样品上的光强均匀而且相等;并在温度相同、样品室气氛和压力不变情况下,对不同 K 值的样品,在几个具有代表性的光子能量激发下记录相应的光电容瞬态并计算其光发射时间常数 τ_i^0 。电子(或空穴)的绝对光电离截面 σ_{eA}^0 (σ_{hA}^0)由 $(\tau_i^0\phi)^{-1}$ 求出并对整个光电离截面谱进行校准(图3),其中 ϕ 为光子流密度,用经过校准的热电堆探测器测量。为了清楚起见,图3只给出了4个 K 值的金D和A的空穴和电子绝对光电离截面谱。显然,无论是谱线的形状还是它们的绝对值,在实验误差范围内彼此符合的很好。这就说明Lang^[1]等的第二个依据也是不可靠的。另外,在某些P肖特基样品里,由于样品几何结构、势垒面积和厚度等的差异,在实验中发现其光电离截面可相差10多倍;这说明在引用不同的实验结果时必须十分小心。

另一个证明金不同浅施主杂质 N_i 形成络合物的实验证据是将两个背景完全相同的P+N二极管,一个扩金,另一个只经历和扩金相同温度的热处理(参考样品),在低温下用C-V法测量参考样品的 N_i ,在同样的温度下($e'_{A,D} \approx 0$),用C-V法测量金A电子充满和完全抽空时相应的自由载流子浓度,比较参考样品和金A抽空时计算出的浓度,发现两者很好一致。这说明金A只是起补偿浅施主 N_i 的作用,而金不同浅施主杂质形成络合物;否则当金A抽空时测得的自由载流子浓度应当小于由参考样品测得的 N_i ,因为金A这时要补偿两个自由电子。

再者,金补偿样品的Hall系数和电阻率实验研究也否定了金同浅施主形成络合物的看法。假定在扩散过程中金原子同浅施主杂质形成络合物,那么每一个金原子要补偿两个来自浅施主杂质的电子,这应反映在掺金后导带自由电子迅速减小(电阻率很快增加),而当金原子为浅施主杂质一半时,N-Si便被补偿成为本征高阻。但实际情况恰巧相反,实验发现^[19]当N-Si被金补偿为高阻时所需的Au原子浓度总比 N_i 高一些(1.5~2.0),其原因可能同金在晶体缺陷处的部分沉淀相关。

综上所述,虽然硅中金A是(Au-Ds)络合物的看法是没有根据的,但由于扩金条件、淬火速度等不同,硅中金原子同其它杂质形成络合物如Au-Fe, Au-B等^[27]却是实验事实。本文在部份P型扩金硅中除金A和D外,也观察到另一个与金相关的络合物,“Au-X”中心,这个中心位于禁带下半部($E_v + 0.226\text{eV}$),具有大的空穴俘获截面($\sigma_{px} \geq 6 \times 10^{-15}\text{cm}^2$),但不依赖于温度(90—120K)。

3. 金中心光电离截面谱及其温度依赖关系

低温下深中心光电离谱的实验研究不但可用来比较精确地确定深能级的束缚能,提供杂质势的性质,而且还可以获得有关电-声子相互作用以及深中心激发态等方面的重要信息。在过去的二十年里,尽管不少理论工作者应用不同的杂质势^[20,21]从理论上计算了光电离截面并同实验结果比较上也取得了一些进展,但由于这个问题的复杂性,至今没有解决根本问题;即使对于不存在电-声子作用的简单情况,也没有一个统一的理论模型可循。本文利用^[22,23]所报道的方法拟合了硅中金D和A光电离截面的实验资料。在80K,金D和A的电子和空穴光电离截面谱的阈值能量之和分别为1.170eV和1.120eV;金A电子和空穴热发射率与温度依赖关系的分析(考虑俘获截面的温度依赖关系)得到的电子

和空穴热激活能之和为 1.163eV, 这同硅在该温度下的禁带宽度 E_g (1.167eV) 基本一致。这说明对金中心光电离截面贡献主要是来自于零声子光学矩阵元; 也就是说, 硅中金杂质中心的晶格弛豫效应是很小的。

值得注意的是金 A 电子和空穴光电离截面谱阈值能量之和在 80K 为 1.120eV ($E_{\text{eA}}^0 = 0.51\text{eV}$, $E_{\text{hA}}^0 = 0.61\text{eV}$), 比该温度下硅禁带宽度要小 47meV。为了弄清楚引起上述差异的原因, 本文首先测量了金 A 电子、空穴光发射率阈值能量的温度依赖关系 (80—135K), 发现当温度升高时金 A 空穴和电子光发射阈值能量都减小, 且空穴减小要比电子的多。空穴光发射阈值能量随温度增加而减少原因之一是金 A 中心可能存在着激发态。根据金 A 的电荷态设定, 当激发金 A 空穴到价带时, 金 A 成为负电中心。故金受主类 Rydberg 空穴激发态的形成是可以预见的。通过激发态的空穴光热激发则可导致光电离截面的大的温度依赖关系。本文因受 P⁺N 结样品(金 A 很难完全抽空)的限制, 未能从实验上直接检验上述看法是否合理。至于金 A 电子激发态问题, 一方面由于中性金 A 从原理上来说不会存在由库仑引力而形成的激发态; 另一方面从实验上(光导耐谱)也确实未观察到。另一个引起电子和空穴光阈值能量随温度变化的原因可能是电场效应。为此我们在 78K, 在不同电场作用下 (1.75kV/cm 到 43.2kV/cm) 测量了接近光阈值时电子和空穴光发射率, 实验结果表明, 电场效应可以忽略不计(图 2, a 点)。

比较金 A 电子和空穴的热激活能和光阈值能量就会发现, 同具有大的晶格弛豫效应的深中心相反, 金 A 的热激活能反而大于光阈值能量。这种反常结果在 GaAs:Fe^[24], GaAs 中 B 能级^[7]都曾观察到, 除激发态可以定性解释这种反常现象外, 还没有一个满意的理论模型。

4. 硅中金中心的本质

硅中金中心的化学本质一直是个争议的问题, 早期通过金的扩散行为研究^[25,26]认为金基本上是以代位形式进入点阵的, 这就很自然地把金 A 和 D 能级看成是同一个缺陷 (Au_{Si}) 的不同能态 ($\text{D}, \text{Au}_{\text{Si}}^{+0}; \text{A}, \text{Au}_{\text{Si}}^{0-}$)。这个观点曾被广泛的接受, 直到最近还有一些实验证据^[6]支持这个模型。本文的实验结果只是直接证明了金中心是同一个缺陷的两个不同能态, 否定了 Lang 等人的 (Au-Ds) 络合物论断, 但未排除金中心是它种形式的络合物的可能性。事实上, 近几年来掺金硅的光致发光研究^[27]和单轴应力效应的结果^[28]都暗示了金中心不像是简单的代位缺陷。在 Thebanit 等^[27]的硅中金 D 高分辨光致发光实验中发现第一激发态能级包含四个子能级, 这意味着金 D 中心元胞势引起 $1s(^3T_2)$ 或 $1s(^2T_2 + ^3E)$ 态的进一步分裂(这种分裂仅用自旋轨道微扰导致的 $1s(^3T_2)$ 分裂为 T_2 群 $T_2 + T_2$ 是无法解释的; 因为在这种情况下, 3E 不分裂), 也就是说金缺陷的对称性不是四面体对称, 而是被降低了。李名复等^[29]认为, 具有 T_2 对称势的缺陷能级单轴应力系数应是各向同性的, 且等于相应的流体静压系数的 $\frac{1}{3}$ 。从这个论点出发, 他们测量了金

A 的流体静压系数并同姚秀琛等^[28]获得的硅中金 A 单轴应力系数作了比较, 发现金 A 缺陷势远偏离于 T_2 对称性; 因此硅中金 A 缺陷不像具有简单的 Au_{I} 或 Au_{Si} 组态。

前面曾详细地讨论了金中心不可能是 (Au-Ds) 的络合物, 因为它既不依赖于浅施主或浅受主掺杂浓度、施主或受主的掺杂类型, 也不依赖于金同浅杂质的补偿比 K ; 那么究

竟硅中金受主和施主的化学本质是什么呢? 目前尚不清楚。代位金和晶格缺陷络合物或偏离硅点阵的金代位缺陷或许是一个合适的候选人。当然这仅是个假设, 还待进一步的实验结果来证实。

本文是在 H. G. Grimmeiss 教授大力支持下完成的, 并进行过多次十分有益的讨论; 样品是由 K. Nideborn 制备的。作者表示诚挚的感谢。

参 考 文 献

- [1] D. V. Lang, H. G. Grimmeiss, E. Meijer and M. Jaros, *Phys. Rev.*, **B22**, 3917(1980).
- [2] J. R. Morante, J. E. Carceller, A. Hermas, and P. Cartujo, *Appl. Phys. Letter.*, **41**, 656(1982).
- [3] L-A. Ledebø and Zhan-guo Wang (王占国), *Appl. Phys. Letter.*, **42**, 680(1983).
- [4] O. Engstrom and H. G. Grimmeiss, *J. Appl. Phys.*, **46**, 831(1975).
- [5] S. D. Brotherton and J. Bicknell, *J. Appl. Phys.*, **49**, 667(1978).
- [6] V. Kalyanaraman and V. Kumar, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **70**, 317(1982).
- [7] Zhan-guo Wang (王占国), L-A. Ledebø and H. G. Grimmeiss, *J of Phys C: Solid State Physics.*, **17**, 259(1984).
- [8] J. A. Pale, *Solid State Electronics.*, **17**, 1139(1974).
- [9] D. V. Lang. *Topics in Appl. Phys.*, Chap. 3, Springer Verlag (1979).
- [10] 王占国, 大缺陷浓度的电容 DLTS 和电流 DLTS 讯号的计算机拟合, (待发表)
- [11] H. G. Grimmeiss, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **7**, 341(1977).
- [12] C. H. Henry, H. Kukimoto and G. L. Merritt, *Phys. Rev.*, **B7**, 2499(1973).
- [13] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023(1974).
- [14] H. G. Grimmeiss, E. Jansen and B. Skarstam, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3740(1980).
- [15] E. Meijer, L-A. Ledebø and Zhan-guo Wang (王占国), *Solid State Commun.*, **46**, 255(1983).
- [16] P. Van, Stas and R. Kassing, *Solid State Commun.*, **50**, 1051(1984).
- [17] S. D. Brotherton, P. Bradley, A. Gill and E. R. Weber, *J. Appl. Phys.*, **4**, 952(1984).
- [18] R. H. Wu and A. R. Peaker, *Solid State Electronics.*, **25**, 643(1982).
- [19] W. M. Bullis, *Solid State Electronics.*, **9**, 143(1966) and O. Engstrom, (私人通讯).
- [20] G. Lucovsky, *Solid State Commun.*, **3**, 299(1965).
- [21] T. H. Ning and C. T. Sah, *Phys. Rev.*, **B4**, 3468(1971).
- [22] H. G. Grimmeiss, L-A. Ledebø, *J. Phys., C: S. S. Phys.*, **8**, 2615(1975).
- [23] L-A. Ledebø, *J. Phys., C: Solid State Phys.*, **14**, 3279(1981).
- [24] M. Kleverman, P. Omling, L-A. Ledebø and H. G. Grimmeiss, *J. Appl. Phys.*, **54**, 814(1983).
- [25] W. R. Wilcox *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1377(1964).
- [26] J. Martin *et al.*, *Solid State Electronics.*, **9**, 83(1966).
- [27] D. Thebault, J. Barrau, M. Brousseau, D. Xuen Thanh, J. C. Brabant, F. Voilox and Mme. Ribault, *Solid State Commun.*, **45**, 645(1983).
- [28] 姚秀琛、秦国刚、曾树荣和元民华, *物理学报.* **33**, 377(1984).
- [29] 李名复等, *J. Appl. Phys.*, (待发表).

A Systematic Study on the Optical and Electrical Properties of Gold Related Donor and Acceptor Levels in Silicon

Wang Zhanguo

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

A systematic study on the properties of gold related donor and acceptor levels in silicon has been carried out by using the photacapacitance, the photocurrent transient as well as DLTS techniques. The samples used are P-Schottky diodes and PN junctions with various compensation ratio $K=N_{Au}/N_A$ (0.02—0.9). The calculation of compensation ratio K and the measurement methods, especially for electron and hole photoionization cross sections, carrier capture cross sections with large K are described. Our results clearly show that 1. Two gold related levels are coupled and correspond to three different charge states of the same defect. 2. The gold acceptor is not the complex of $(Au-D_s)$, of course, neither is the gold donor. 3. The sum of the threshold energies for electron and hole photoionization cross section spectra for the gold donor level is in good agreement with the band gap of silicon, this indicates that in the case of carrier capture and emission via the gold donor level, the Franck-Condon shift is slight. A broadening and shift of optical hole emission threshold energy for the gold acceptor level for increased temperature are quite large, this can be readily explained assuming a hole photo-thermal excitation via the excited states of the gold acceptor level. The nature of gold related levels is under discussion in detail, and some proposals about its origin are also given.