

关于 N-Si: Pd 中能级 E(0.37) 和 E(0.62) 的识别*

周洁 阮圣央 郝虹 葛惟锬 吉秀江 李树英

(中国科学院 半导体研究所)

1986年2月21日收到

在已证实 Si 中与间隙 Pd 有关的 $E_{TA}(0.37)$ 和 $E_{TB}(0.62)$ 能级为同一双施主中心的 (0/+) 态与 (+/++) 态的基础上, 本文通过一系列实验事实进一步揭示该中心是有 B 杂质参与的络合物。

一、引言

我们曾研究过掺 Pd N-Si 材料中出现的四个能级 $E_{TA}(0.37)$ 、 $E_{TB}(0.62)$ 、 $E_{TC}(0.18)$ 和 $E_{TD}(0.22)$ ^[1]。并曾提出 E_{TA} 和 E_{TB} 能级的产生和硅点阵中间隙 Pd 的存在和运动密切有关, 以及它们分别与 0/+ 和 +/++ 施主荷电状态相对应的观点。在进一步实验中, 我们发现它们不仅和间隙 Pd 有关, 而且还与晶体中存在的受主杂质硼有密切关系。本文将阐明一些实验证据, 来进一步揭示 E_{TA} 、 E_{TB} 能级产生的本质。

二、实验

选择数块不同掺杂浓度 (1.78×10^{14} — $2.70 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) 的掺磷和掺锑的 N-Si 样品, 将样品清洁处理并溅射 Pd 后, 在 900—940°C 加热 1—2 小时, 然后快速淬火至室温, 去除残留杂质, 分别用金和金-锑合金化制备肖特基二极管 (SBD) 与欧姆电极。另一类样品是深扩散结, 它是用硼和磷在 1250°C 扩散 40 小时制备而成, 样品结构为 P^+NN^+ 。然后将这两类不同结结构的扩 Pd 样品进行 DLTS 和 DDLTS 的测量。

三、实验结果

1. 在两类不同结结构的样品中, 得到的 DLTS 见图 1 所示, 谱中相应能级的位置与浓度见表 1。由图、表可见, 原来在 P^+NN^+ 结构样品中存在的两个主要能级 $E_{TA}(0.37)$ 和 $E_{TB}(0.62)$, 在 SBD 结构的样品中消失了。而在前者中存在的两个小浓度的能级 $E_{TC}(0.18)$ 和 $E_{TD}(0.22)$ 却又成了 SBD 结构样品中的主要能级 (其中 E_{TC} 或 E_{TD} 究竟哪

* 本工作为国家自然科学基金资助项目。

个为主要能级,视淬火速率而定)。这些能级存在的特点,只与样品的结结构有关,而与N型样品的掺杂杂质的种类无关(见图1中掺Sb和掺P的N-Si样品的DLTS)。

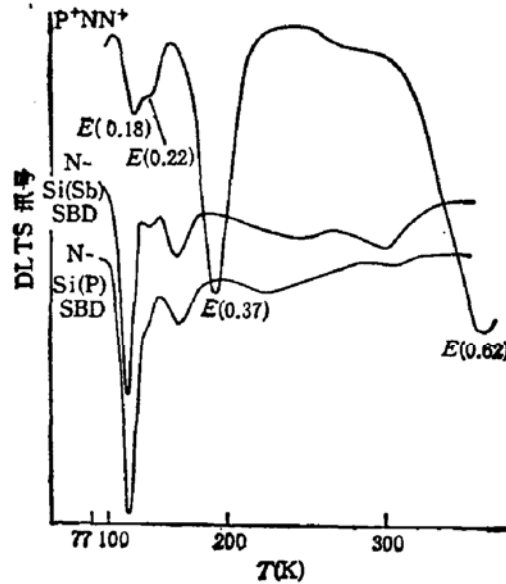


图1 N-Si的深扩结与SBD中Pd能级的DLTS

表1 N-Si不同结结构中有关Pd能级的浓度

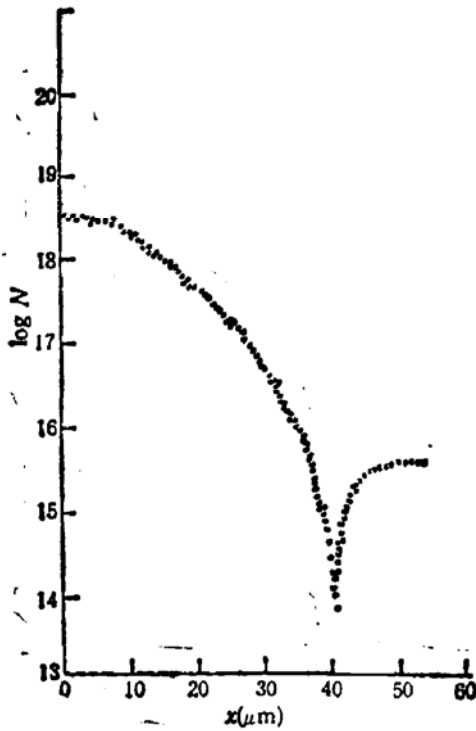
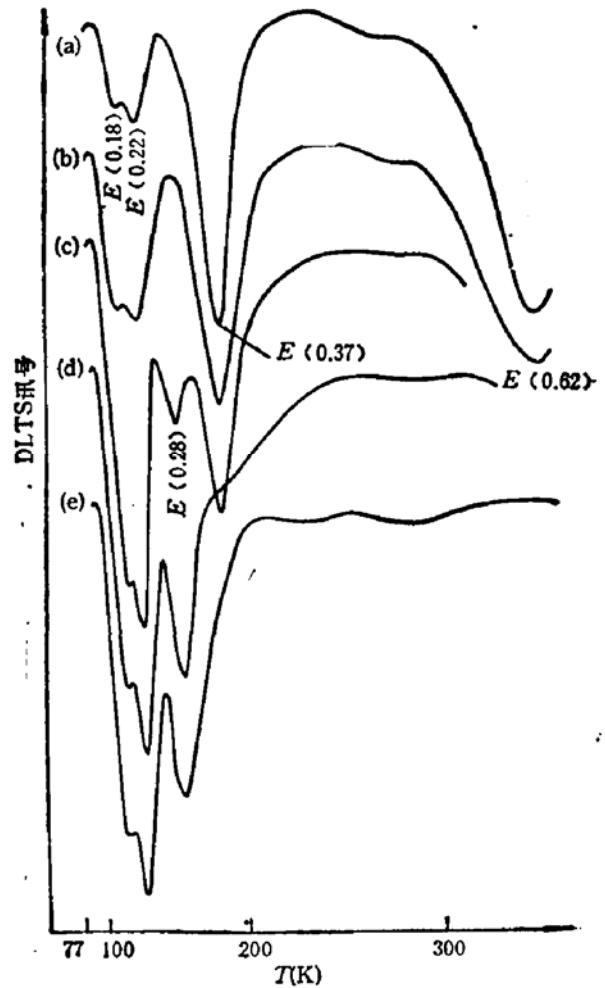
浓度 (cm ⁻³) 结结构	N _D	N _{TC}	N _{TD}	N _{TA}	N _{TB}
P+NN+	2.0 × 10 ¹⁸	3.68 × 10 ¹⁸	3.30 × 10 ¹⁸	1.05 × 10 ¹⁶	1.03 × 10 ¹⁶
SBD	1.42 × 10 ¹⁸	1.86 × 10 ¹⁶	3.41 × 10 ¹⁸		

因此,上述实验现象反映了一个问题:能级 E_{TA} 和 E_{TB} 的存在除与杂质 Pd 有关外,尚与什么因素有关?这是有待进一步弄清的。

2. 为了进一步弄清 P+NN+ 深扩散结中硼杂质的扩散分布,我们采用了结合磨角的扩展电阻法。在有限源的边界条件下,它应遵循高斯分布 $N(x) = N_s \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$ (其中 N_s 是有限源的表面浓度; D 是扩散系数; x 、 t 分别是扩散深度与时间)。测量结果见图2所示。P+区的硼是在约1250°C,扩散40—50小时引入的,由图2可见,结深可达40微米左右,该深度相应是结区的交点,在结区交点附近,P区与N区的载流子浓度十分接近,因此在DLTS测量中,加反偏时相应的空间电荷区应由此交点分别向P区与N区耗尽,耗尽区的宽度与相应浓度有关。

由此进一步分析:

(1) 既然在深扩散结的DLTS测量中,相应的空间电荷区同时包含了P区与N区的一侧,则 E_{TA} 、 E_{TB} 能级也可能是存在于P区一侧的多子能级。如是这样,能级 E_{TA} 、 E_{TB} 的位置应为 $E_v + 0.37$ 和 $E_v + 0.62$ eV。这种可能性被排除了,因为在N+PP+深扩结与制备SBD的P-Si样品的少子谱中也观察到了这两个能级^[1],因此它们不可能存

图2 P⁺NN⁺ 结的扩展电阻分布图3 P⁺NN⁺ 结逐层研磨去层的 DLTS
(a) P⁺NN⁺ 深扩结; (b) 磨去 P⁺ 层;
(c) 又去层 1 μm 左右; (d) 再去层 1 μm
左右; (e) 又再去层 1 μm 左右。

在于禁带的下半部。

(2) 由结区附近N区浓度表示式可见,扩散杂质硼是作为受主补偿杂质出现的,由此看来,结区附近硼载流子尾巴的影响不可忽视,由图2可见,在结区交点附近硼的浓度尚可达 10^{14}cm^{-3} 左右。能级 E_{TA} 、 E_{TB} 如与受主杂质硼有关的话,则它们的浓度分布应按硼载流子尾巴的规律,会随着距结交点距离的增加而逐渐减少。

3. 为了排除利用深扩结和肖特基势垒制备样品时背景的不同而引起的差异,将含有 E_{TA} 和 E_{TB} 能级的深扩结样品磨去 P⁺ 区,并将N区逐层剥离,并在每次去层后,蒸发肖特基势垒进行 DLTS 测量,定性观察 E_{TA} 和 E_{TB} 能级浓度随深度逐渐减小直至消失的过程(图3)。其中曲线(a)是 P⁺NN⁺ 深扩结中存在的 E_{TA} 、 E_{TB} 、 E_{TC} 、 E_{TD} 四个能级。曲线(b)是磨去 P⁺ 区后,用 Au 制备 SBD 的 DLTS,此时 E_{TA} 、 E_{TB} 两个能级的浓度已减小,而 E_{TC} 、 E_{TD} 两个能级的浓度却在增大。曲线(c)是又研磨去层 1 μm 左右后的 SBD 的 DLTS,此时 E_{TA} 、 E_{TB} 的浓度继续减小, E_{TC} 、 E_{TD} 能级浓度进一步增大。曲线(d)、(e)是再研磨去层、重新制备 SBD 的 DLTS,此时 E_{TA} 、 E_{TB} 能级已完

全消失,仅出现了 SBD 结构样品中呈现的谱峰,其中 $E(0.28)$ 是 SBD 结构样品中特有的(见图 1)。这定性反映了 P^+NN^+ 结构样品的 DLTS 如何逐渐向 SBD 结构样品的 DLTS 过渡。它充分说明了 E_{TA} 、 E_{TB} 能级的消失与 E_{TC} 、 E_{TD} 能级的增大是与受主杂质硼的尾巴的存在和大小以及间隙 Pd 的运动特性密切关联着的。

4. 利用 DDLTS 测量了空间电荷区内 E_{TA} 和 E_{TB} 的浓度分布。在 P^+NN^+ 结构的样品上,加固定直流负偏压 V_R 为 20 伏,此时相应空间电荷区应同时包括 P 区与 N 区两侧,改变两个脉冲的峰高 V_{P_1} 与 V_{P_2} (V_{P_1} 和 V_{P_2} 间差值固定为 1 伏),由 DDLTS 测量原理^[2]可知,随着 V_{P_1} 、 V_{P_2} 值的逐渐减小,其测量区越远离结区交点移动,于是可测定空间电荷区内相应各点的浓度分布。不同 V_{P_1} 、 V_{P_2} 相应的 DDLTS 谱见图 4 所示,由此图利用线性缓变结的假设计算得到的 E_{TA} 、 E_{TB} 能级的分布见图 5 所示,表 2 中列出了 E_{TA} 、 E_{TB} 、 E_{TC} 、 E_{TD} 四个能级浓度随结深的变化。

从图 4 可见, E_{TB} 的峰高要比 E_{TA} 高些,这一现象在结区交点附近尤为明显,这是由于在 DDLTS 的相同测量条件下,能级位置越深,则 DDLTS 谱的观测窗距结区交点越近,根据硼扩散尾巴的特点,则 E_{TB} 相应的钨-硼络合物的浓度应更大些。

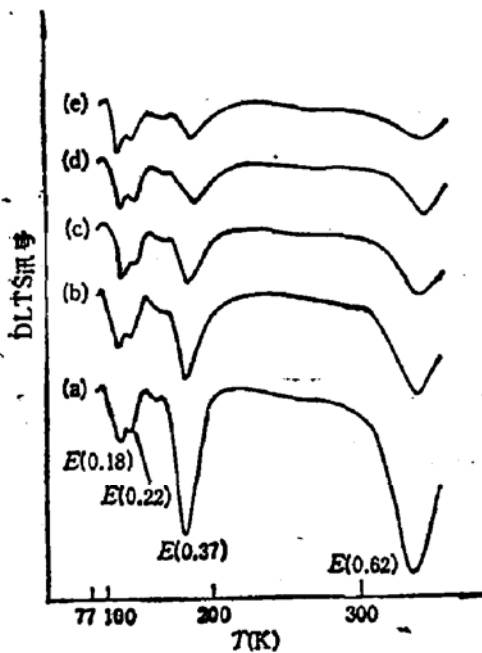


图 4 固定偏压 ($V_R: -20V$) 时,不同脉冲电压下的 DDLTS

V_{P_1} 、 V_{P_2} 分别为 (a) 20V, 19V. (b) 16V, 15V
(c) 11V, 10V (d) 6V, 5V (e) 2V, 1V

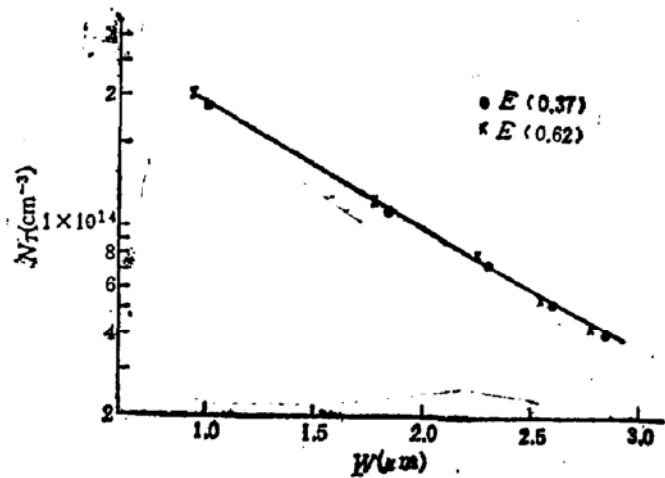
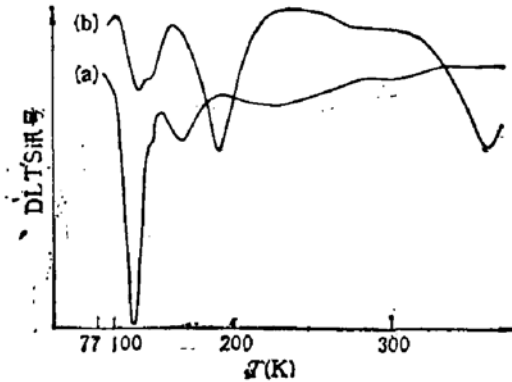


图 5 空间电荷区中 E_{TA} 、 E_{TB} 能级的浓度分布

5. 下面再介绍一个 E_{TA} 、 E_{TB} 与硼杂质有关的生动例证。一块掺杂浓度为 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 扩 Pd 的 N-Si 样品,其 DLTS 见图 6 曲线 (a) 所示,其中与 Pd 有关的主要能级是 E_{TC} 。对该样品通过能量为 200keV、剂量为 $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 离子注入 B^+ 引入杂质硼,经 900°C 热处理后,制备肖特基势垒,得到了图 6 曲线 (b) 的 DLTS。由图明显可见,掺 Pd N-Si 中没有出现的 E_{TA} 、 E_{TB} 能级,在离子注入 B^+ 后就出现了,这样鲜明的对比生动地证明了 E_{TA} 、 E_{TB} 能级确实是与受主杂质硼有关的。

图6 N-Si 中离子注入 B⁺ 前后的 DLTS (a) 离子注入前 (b) 离子注入后表2 E_{TA}、E_{TB}、E_{TC}、E_{TD} 相应能级浓度与结深W的关系

$N_T \times 10^{14}$ (cm ⁻³) \ W(μm)	0.95	1.80	2.25	2.55	2.80
N _{TA}	2.89	1.15	0.74	0.53	0.40
N _{TB}	2.91	1.17	0.76	0.54	0.42
N _{TC}	0.54	0.56	0.57	0.55	0.54
N _{TD}	0.56	0.55	0.54	0.54	0.53

四、讨 论

1. 以上几个无可争辩的实验事实说明, 我们曾在文献[1]中报道过的 N-Si 中与间隙 Pd 有关的能级 E_{TA}、E_{TB} 应属于有受主杂质硼参与的络合物。在 N-Si 材料中, 只要有大量硼杂质存在, 就会产生 E_{TA}、E_{TB} 能级。在我们采用的材料中, 有不同的拉制方式, 硼、磷杂质的补偿比是不同的, 因此在一些补偿比较大的材料中, 观察到了它们的存在。而在 P-Si 中, 它们又以少数能级的形式存在。可以设想, 由于受主硼带负电, 间隙 Pd 通常带正电, 它们之间通过库仑作用结合而形成络合物。

2. 结合文献[1]中 E_{TA}、E_{TB} 能级的退火行为知悉, 这些络合物在 160°C 以下解体。此时大量间隙 Pd 在晶格中运动俘获空位形成亚稳态的间隙 Pd 与空位的络合物[能级相应为 E(0.18)], 或形成稳态的与替位 Pd 相关的能级[能级相应为 E(0.22)]^[3]。但未观察到间隙 Pd 作为单体存在于 Si 中的能级。

3. 由 DDLTS 测量得到图 4。E_{TA}、E_{TB} 能级具有相同的空间分布, 结合两者的存在都与杂质硼密切相关, 而能级密度又几乎相等实验事实, 证实了它们是同一中心产生的, 结合由前文^[3] 判别它们的荷电态分别为单施主 (0/+) 和双施主 (+/++), 因此 E_{TA}、E_{TB} 能级是不同带电态的同一中心。

4. 根据 3d 过渡元素 Fe、Cr 等在 Si 中的行为, 间隙 Fe 或 Cr 等与受主杂质产生的对能级的位置, 应位于间隙 Fe 与浅受主的能级之间^[4], 由于我们未观察到间隙 Pd 单独存在的能级, 因此关于 E_{TA}、E_{TB} 能级是否就是 Pd-B 的“对”能级, 则有待进一步证实。

5. 设想在硅中掺 Pd 的反应动力学过程如下: 在 900—1000°C 的高温下, 钯原子从硅表面的杂质源扩散进入晶体中, 其快扩散的行为表明扩散主要是间隙式的, 有关资料表明^[4], 在高温热平衡条件下, 溶解在硅晶格中的过渡族原子通常以间隙状态存在。在淬火冷却过程中, 间隙 Pd 可能运动至各种晶体缺陷处沉淀, 也可能被晶体中的空位俘获而形成 Pd-V 络合物和替位 Pd, 从而产生 E_{TC} 和 E_{TD} 能级。在含有受主硼的材料中, 由于一些过渡元素的间隙中心是带正电的施主中心^[4], 所以很容易因库仑作用而被带负电的受主中心俘获, 从而形成施主和受主的络合物。因为 E_{TA} 和 E_{TB} 在实验中表现出既对 Pd 又对 B 的强烈依赖性, 所以我们认为它们反映的就是这种 Pd-B 中心的信息。这种中心不是很稳定的, 它在 100—160°C 会大量离解, 重新分解出间隙 Pd, 它被空位俘获形成亚稳的钯-空位络合物和最终稳定的与替位 Pd 相关的及其络合物等。由于间隙 Pd 的高活动性, 估计室温下游离的间隙 Pd 的浓度已很低, 但仍观察到了在室温贮存时 E_{TC} 和 E_{TD} 增长的信息, 这表明了它们的存在, 但它与 3d 过渡元素 Fe 在 Si 中的行为不同, 我们至今还未发现间隙 Pd 单独存在的电活性的有关信息。

五、结 论

经实验充分证明, E_{TA} 、 E_{TB} 能级中心是与间隙 Pd 有关并有杂质硼参与的络合物, 而且它们分别是同一中心的单施主 (0/+) 与双施主 (+/++) 能级的不同带电态, 至于它们的电子结构, 则有待进一步研究。

本工作受到黄昆教授的指导和支持, 在此表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] 阮圣央, 周洁, 张砚华, 吉秀江, 郑秉茹, 李树英, 杨锡权, 谭飞, 半导体学报, 5, 266 (1984).
- [2] H. Lefevre and M. Schulz, *Appl. Phys.*, 12, 45 (1977).
- [3] 周洁, 阮圣央, 郝红, 葛维昆, 吉秀江, 李树英, *Chinese Phys. Lett.* 3, 5 (1986).
- [4] E. K. Weber, *Appl. Phys. A*, 30, 1 (1983).

Identification of the E(0.37) and E(0.62) Levels in Pd-Doped Silicon

Zhou Jie, Ruan Shengyang, Hao Hong, Ge Weikun, Ji Xiujiang and Li Shuying

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Based on the fact that the energy levels $E_{TA}(0.37)$ and $E_{TB}(0.62)$ have been proved to be related to interstitial Pd in silicon, and to be respectively different charge states (0/+) and (+/++) belonging to the same center, further experimental investigation reveals that center is a complex with boron associated.