

硅中负电态和中性态 A 中心在〈100〉 单轴应力下的择优取向

姚秀琛 卞建勋 秦国刚

(北京大学物理系)

1985年3月4日收到

本文指出，通过改变偏压和注入脉冲条件，单轴应力下的 DLTS 方法可以用来分别研究硅中纯的中性态和负电态 A 中心在单轴应力下的择优取向，并首次用此法测得中性态和负电态 A 中心在〈100〉单轴应力下不等价取向间能量差的压力系数，进而求得〈100〉单轴应力下不等价取向间电子能量差的压力系数。和已报道的单轴应力下 EPR 测得的结果作了比较。

一、引言

A 中心(氧空位)是硅中最重要的辐照缺陷之一，它的微观结构由 Watkins 和 Corbett^[1]用 EPR 方法所揭示。在该文中，他们还研究了在单轴应力下 A 中心的择优取向和电子在不等价取向 A 中心之间的再分布。在他们的样品中，A 中心的浓度大约是浅施主的 10 倍，因此平均说来 A 中心大约在 9/10 的时间内是处于中性态，而 1/10 的时间内被电子占据处于负电态。所以他们认为他们的实验结果基本上反映了中性态 A 中心的性质。这样，他们测得了中性态 A 中心不等价取向之间的能量差(用 kT 表示)和不等价取向间电子能量差(用 kT^* 表示)。虽然在该文中他们曾预言不同荷电态的 A 中心的性质可能不同，但是由于在 EPR 实验中改变深中心的荷电态是困难的，所以至今也没有人用实验研究过负电态 A 中心在单轴应力下的择优取向及其回转等性质。

结谱术^[2,3]已证明是研究半导体中深能级的有力手段，具有很高的灵敏度。用它可以测定深中心的能级位置，对载流子的俘获截面、深中心的浓度及其空间分布等重要参数。如果用光激发还能测得深中心的光电离截面。但是一般的结谱术不能得到有关深中心的对称性和微观结构方面的信息。虽然用 EPR 可以研究深中心的对称性，但是 EPR 的灵敏度较低同时也不是所有的深中心都有 EPR 信号(只当深中心上有自旋不配对的电子时才能有 EPR 信号)。近年来，人们在发展结谱术用以揭示深中心的微观结构方面做了一些工作。1981 年底，作者在第三届全国半导体物理会议上提出以单轴应力下恒温瞬态电容研究硅中金受主的报告，全文见参考文献[4]。1983 年 1 月 Stavola 和 Kimerling^[5]用偏光激发光电容结合单轴应下的择优取向研究了硅中双空位的对称性和取向恢复动力学。1983 年 8 月 Meese 等人^[6]报道了用单轴应力下的 DLTS 法研究硅中 A 中心的对称性和取向恢复动力学，其结果和 EPR 的结果一致。到此为止，我们可以说，单轴应力下的结谱术作为研究深中心的对称性及其它微观性质的一个新手段已经建立起来。我们认为

为,这种方法对于搞清深中心的微观结构来说可能是一种重要手段,特别是对于那些没有 EPR 信号的深中心具有明显的意义。

虽然 Meese 等人^[6]已用单轴应力下的 DLTS 方法研究过硅中 A 中心的对称性及其回转力学,但是他们没有注意到 A 中心的不同荷电态的性质会有明显的差异以及荷电态取决于二极管的偏置与注入脉冲条件。本工作的目的是:以〈100〉单轴应力下 A 中心的择优取向为例,说明在单轴应力下的 DLTS 方法中,通过改变样品二极管上的偏压和注入脉冲条件可以精确地控制 A 中心的不同荷电态,从而在同一个样品上可以分别研究不同荷电态的深中心的择优取向。本工作首次用此方法分别测得中性态和负电态 A 中心在〈100〉应力下不等价取向间能量差的压力系数,并进而得到不等价取向间电子能量差的压力系数。

二、实验装置及样品

实验装置和文献[4]中描述的基本相同,只做了一些小的改进。例如,为了避免用很尖的弹簧探针做成的前电极造成的横向应力(单轴应力是沿竖直方向施加),改用直径 30 μm 的金丝压焊在管芯上,另一头接到外引线上;为了便于低温下的恒温控制,在上、下加压头上各加了一个小电炉,恒温精度为 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 。

样品的制作过程也和文献[4]中描述的相似。从 2-4 $\Omega\text{-cm}$ 的掺磷直拉单晶硅棒上,用 X 射线定向切割下 $3 \times 7 \times 0.6 \text{ mm}^3$ 的小片,使得小片的长边(7 mm)平行于〈100〉方向。然后用常规的平面工艺在一个 $3 \times 7 \text{ mm}^2$ 面上做成 $p^+ - n$ 结。做好管子后加压面的尺寸约为 $3 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 。用 1 MeV 电子束在室温下辐照引入 A 中心,辐照剂量一般采用 $6 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ 。用一般的 DLTS 法测量 A 中心的浓度略小于载流子浓度的 10%,能级位置是 $E_c - (0.17 \pm 0.01) \text{ eV}$ 。

三、实验步骤、结果及讨论

如图 1(a) 所示,通常(应力 $P = 0$) A 中心的 DLTS 谱是一个单峰,但是如果先把温度降到液氮温度再施加一定的〈100〉单轴应力同时扫 DLTS 谱,原来 A 中心的单峰在 $\pm 5\%$ 的误差内分裂为高度比为 4:2 的双峰,见图 1(b),在低温侧出现的峰高于在高温侧出现的峰。这一结果和 Meese 等人^[6]的结果一致。在高温侧出现的矮峰对应于 A 中心在晶格中两种可能的取向,其 Si-Si 键轴垂直于单轴应力的方向,见图 2,组成这两种取向的 Si-Si 键的两个 Si 原子处于图中所示的 ad 或者 bc。而在低温侧出现的高峰对应于 A 中心的另外四种取向,它们的 Si-Si 键轴与施加的单轴应力方向成 45° ,两个相应的 Si 原子位于 ab、ac、bd 或 cd。加压 DLTS 谱图的峰高比正反映了相对于单轴应力方向不等价 A 中心取向数的比。

在单轴应力下,A 中心要发生择优取向使系统的能量降低,由于取向转动要克服一定的势垒需要一定的激活能,所以只有当温度高于某一定温度时才会发生明显的取向转动。对于〈100〉应力下的 A 中心来说,在 120 K 以上,一部份与应力方向成 90° 的 A 中心才会

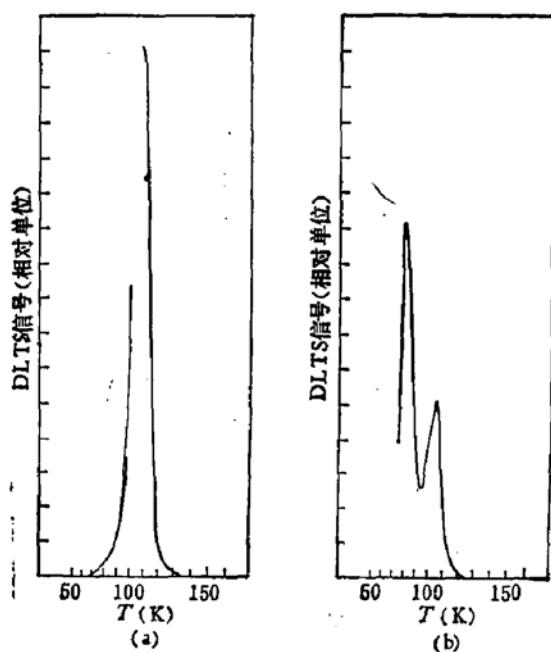


图1 硅中A中心通常的(a)和4.2 kbar<100>单轴应力下(b)的DLTS 谱图. 扫DLTS 的条件

(a) $t_1 = 0.25\text{ms}$, $t_2/t_1 = 2$; (b) $t_1 = 0.5\text{ms}$, $t_2/t_1 = 2$

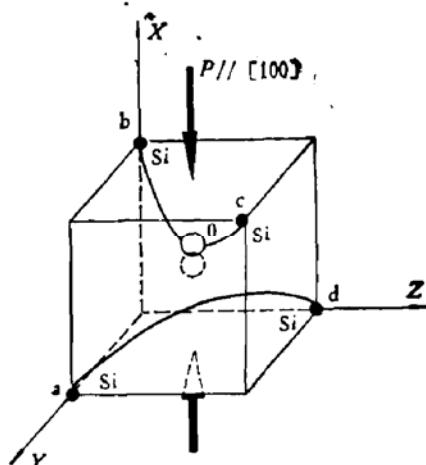


图2 硅中A中心的结构示意图

明显地转动到与应力成 45° 的方向上去, 加压 DLTS 谱的峰高比就随之发生变化。如果使加压的样品在足以使 A 中心发生明显的转动的温度下恒温保持充分长的时间, 可以预料不等价取向 A 中心之间达到热平衡时服从玻尔兹曼分布。这就有可能测得由单轴应力造成的不等价取向 A 中心之间的能量差。为此, 可以先使样品在 120—145 K 范围内某一个温度下恒温; 去掉 DLTS 的注入脉冲; 如果要观察中性态 A 中心的择优取向, 就在样品二极管上加一个恒定的反向偏压(如 -6V)以使耗尽区中被 A 中心俘获的电子发射, 如果要观察负电态 A 中心的择优取向, 就使二极管零偏, 使除自建势空间电荷区以外的 n 区内的 A 中心都填上电子(而自建势空间电荷区内的 A 中心对 DLTS 信号没有贡献); 加一个小的应力于样品(对<100>应力下的 A 中心来说, $P \sim 1\text{kbar}$ 较合适)并开始计时; 在这一状态维持充分长的时间以达到稳定的玻尔兹曼分布。具体时间长短可由实验确定。一般说温度越低, 需要的时间越长, 负电态 A 中心需要的时间比中性态要长(这是因为实验上发现负电态 A 中心择优取向的过程比中性态慢得多)。迅速地使样品降温到液氮温度以冻结在较高温度下建立的玻尔兹曼分布; 然后加上较大的应力(对<100>晶向 $P > 4\text{kbar}$ 合适)以一定的率窗扫 DLTS 谱。这时的加压 DLTS 谱只是用做为一个手段来揭示在较高温度下建立起来的不等价取向间缺陷的玻尔兹曼分布。这时加较大的应力是为了使不等价取向对应的谱峰分开, 而适当地选取率窗是要在尽可能低的温度范围内扫完分裂的 A 中心 DLTS 全谱, 以避免在加压扫谱过程中发生对被冻结住的玻尔兹曼分布的偏离。此外, 为了得到尽可能纯的中性态和负电态 A 中心的信息, 在扫加压 DLTS 谱时还要仔细选择偏置和注入脉冲的条件, 我们将在后面较详细地讨论这个问题。

按照上述的实验步骤, 就可以得到一个反映在恒温恒压条件下建立起来不等价取向

A中心间的玻尔兹曼分布的加压 DLTS 谱图。图 3(a) 和 3(b) 分别是反映在 1.08 kbar $\langle 100 \rangle$ 应力与恒温(中性态 130K、负电态 140K)条件下不等价取向 A 中心之间的玻尔兹曼分布的 DLTS 谱图。根据这个谱图, $\langle 100 \rangle$ 应力引起的不等价取向 A 中心之间的能量差可以从下式中计算出来。

$$\frac{(h_H/N_H)}{(h_L/N_L)} = \exp[-\Delta E(P)/kT]. \quad (1)$$

这里, h_H 和 h_L 分别是高温侧和低温侧的 DLTS 峰高; N_H 和 N_L 分别是与高温侧和低温侧 DLTS 峰对应的等价取向数(对 $\langle 100 \rangle$ 应力下的 A 中心, $N_H = 2, N_L = 4$); $\Delta E(P)$ 是由应力 P 引起的不等价取向 A 中心之间的能量差; T 是达到玻尔兹曼分布的绝对温度; k 是玻尔兹曼常数。

如果用 E'_{ad} 和 E_{ad} 分别表示与 $\langle 100 \rangle$ 应力成 90° 取向的负电态和中性态 A 中心的能量, 以 E'_{ab} 和 E_{ab} 分别表示与 $\langle 100 \rangle$ 应力成 45° 取向的负电态和中性态 A 中心的能量。则 $E'_{ad} = E_{ad} + \varepsilon_{ad}, E'_{ab} = E_{ab} + \varepsilon_{ab}$ 。这里, ε_{ad} 和 ε_{ab} 分别是与应力成 90° 和 45° 取向的 A 中心的电子能量, 即把一个电子加到相应取向的中性态 A 中心时能量的增加量。对于负电态 A 中心, 有 $\Delta E(P) = E'_{ad} - E'_{ab}$ 。而对中性态 A 中心, 有 $\Delta E(P) = E_{ad} - E_{ab}$ 。

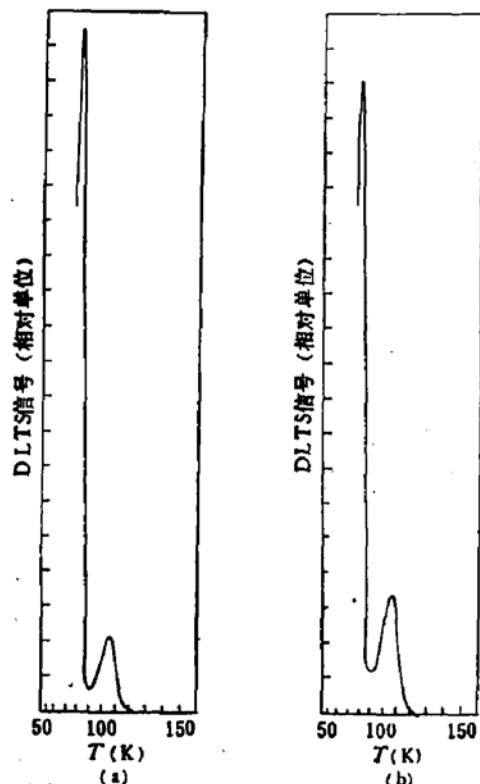


图 3 反映在 1.08 kbar $\langle 100 \rangle$ 应力下, 不等价取向 A 中心之间热平衡分布的加压 DLTS 谱图。(a) 中性态, 130K。(b) 负电态, 140K。扫 DLTS 谱时, $P = 4.2$ kbar

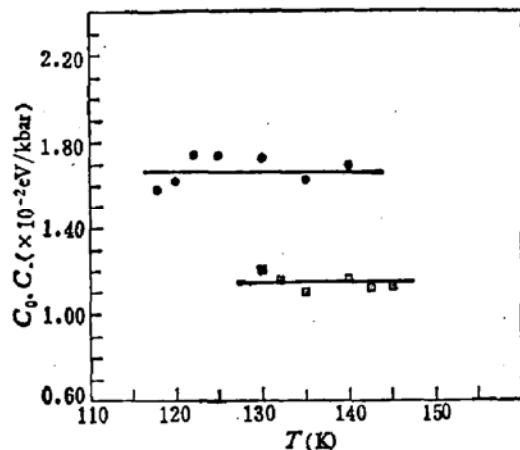


图 4 $\langle 100 \rangle$ 单轴应力下, 中性态(\circ), 负电态(\square)A 中心不等价取向间能量差的压力系数 C_0 和 C_- 与温度的关系

实验中发现, 对于中性态和负电态 A 中心, $\Delta E(P)$ 对 P 都呈很好的线性关系。由线性回归得到的 $\Delta E(P) \sim P$ 直线的斜率可以分别定出中性态和负电态 A 中心不等价取向间能量差的压力系数 $C_0 = (E_{ad} - E_{ab})/P$ 和 $C_- = (E'_{ad} - E'_{ab})/P$ 。实验中还发现 C_0 和 C_- 值与温度基本无关, 见图 4。取不同温度下的 C_0 与 C_- 的平均值得

$$C_0 = (1.66 \pm 0.10) \times 10^{-2} \text{eV/kbar}, C_- = (1.14 \pm 0.07) \times 10^{-2} \text{eV/kbar}.$$

而不等价取向之间电子能量差的压力系数为

$$(\varepsilon_{ad} - \varepsilon_{ab})/P = C_- - C_0 = -(5.2 \pm 1.7) \times 10^{-3} \text{eV/kbar}.$$

Watkins 和 Corbett^[1]用单轴应力的 EPR 法测得 125 K 时中性态 A 中心在 12500 Psi (0.862 kbar) <100> 应力下不等价取向间的能量差并用 kT_r 表示, $T_r = 164\text{K}$. 这相当于 $1.64 \times 10^{-2} \text{eV/kbar}$ 的压力系数. 尽管使用的实验方法不同, 我们的 C_0 值和他们的结果符合得很好. 值得指出的是, 在它们的样品中 A 中心浓度大约是浅施主的 10 倍, 只有约 1/10 的 A 中心中有电子, 因此他们可以用观察低温下由电子在不等价取向之间的再分布引起的 EPR 谱线强度的变化来测定不等价取向之间电子能量差. 在 77K, 12500 Psi <100> 应力下他们测得的电子能量差表示为 kT_r^* , $T_r^* = -42\text{K}$, 相当于 $-4.2 \times 10^{-3} \text{eV/kbar}$ 的压力系数. 在单轴应力 DLTS 方法中, 直接研究不同取向 A 中心间电子的再分布是困难的, 但是在 DLTS 方法中可以很方便地改变深中心的荷电态, 从而分别测得不同荷电态的深中心在单轴应力下不等价取向间的能量差, 进而也可以求得单轴应力下不等价取向间电子能量差. 尽管使用的实验方法完全不同, 我们的实验结果

$$[-(5.2 \pm 1.7) \times 10^{-3} \text{eV/kbar}]$$

在实验误差范围内再一次和 Watkins 和 Cosbott 的结果一致. 此外, 在单轴应力 DLTS 方法中, 改变偏置和脉冲条件可以方便地在同一块样品中分别实现纯的深中心的不同荷电状态来分别地研究它们. 就这一点而论, 加压结谱术比加压 EPR 方法要优越.

下面估算一下负电态和中性态 A 中心的纯度. 由导带电子浓度和费米分布的公式得到一个能量为 E_T 的深中心被电子占据的几率 $f(E_T)$ 是

$$f(E_T) = \left[1 + g \frac{N_{co}}{n} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{(E_c - E_T)}{kT}} \right]^{-1}. \quad (2)$$

式中, g 是深能级 E_T 的简并因子; N_{co} 是绝对温度为 T_0 时的导带有效态密度; T 是绝对温度; $E_c - E_T$ 是深能级的激活能; n 是导带电子浓度; k 是玻尔兹曼常数. 对我们的情况, $g = 1/2$, $n \approx 1.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$, $E_c - E_T = 0.17\text{eV}$, 在实验的最高温度 145 K 下, $f(E_T) = 0.996$. 但在 <100> 单轴应力下, 导带底要发生分裂使导带有效态密度下降(在 1 kbar <100> 应力和 145 K 时, 经估算导带有效态密度约为不加压时的 0.64), 同时 A 中心能级相对于导带底要发生移动使 $(E_c - E_T)$ 下降(1 kbar 时, $E_c - E_T$ 约为 0.16 eV), 考虑到以上因素后, 在 145 K 时经估算 $f(E_T) \approx 0.995$. 因此, 当样品二极管处于零偏时, 自建势空间电荷区以外的 n 区内的 A 中心绝大部分都被填上电子而带负电, 在我们的实验条件下负电态 A 中心的纯度 >99%. 而当二极管处于反偏时, 在空间电荷区(除了其边区) 内的 A 中心被电子占据的几率几乎为零, 所以在空间电荷区内中性态 A 中心的纯度比 99% 要高得多. 但是, 为要获得上述那样纯的负电态和中性态 A 中心的信息, 还要尽量地避免空间电荷区边区中荷电态不纯的 A 中心对 DLTS 信号的贡献, 为此要仔细选择恒温恒压使 A 中心择优取向时二极管的偏置电压和扫 DLTS 谱时的偏置和脉冲条件.

图 5(a) 表示 $p^+ - n$ 结零偏时的能带图, $w(0)$ 是零偏时的空间电荷区宽度, $q\phi_T$ 是费米能级 E_F 与 n 区体内深能级 E_T 之间的距离. 如果降温后扫加压 DLTS 图时所用的偏压为 V_R , 对应的空间电荷区宽度为 $w(V_R)$. 那么, 从 $w(0)$ 到 $w(V_R)$ 的空间内

的 A 中心是我们观察的对象，在二极管零偏时，这些 A 中心都是负电态其纯度 >99%。但是，在空间电荷区的边区 [图 5(a) 中的阴影部分] 内，A 中心的荷电态是很不纯的。如果取 E_F 和 E_T 交点附近， E_T 距离 E_F 上、下各为 $q\phi_T$ 时所对应的空间电荷区宽度为边区宽度。在这一边区宽度范围内，负电态 A 中心的纯度从一边的 >99% 下降到另一边的 <1%。为了避免这些荷电态不纯的 A 中心的干扰，在降温后作 DLTS 时，对所加的注入脉冲幅度应有一定限制，使得脉冲期间电子填不到图 5(a) 所示的边区内。如以 V_{min} 表示脉冲到来时二极管上绝对值最小的反向偏置电压 [对应的空间电荷区宽度为 $W(V_{min})$]，并假定浅施主和深中心是均匀的，则上述这种对脉冲幅度的限制可以表达为

$$W(V_{min}) \geq W(0) + \sqrt{2\epsilon(2\phi_T)/qN_D}. \quad (3)$$

式中， N_D 为浅杂质浓度； ϵ 为介电系数。图 5(b) 中画出了极端的情况。由(3)式得

$$\sqrt{\frac{2\epsilon}{qN_D}(V_{min} + V_{bi})} \geq \sqrt{\frac{2\epsilon V_{bi}}{qN_D}} + \sqrt{\frac{4\epsilon\phi_T}{qN_D}}.$$

其中 V_{bi} 是自建势。最后得

$$V_{min} \geq 2(\phi_T + \sqrt{2V_{bi}\phi_T}).$$

对 A 中心，取 $\phi_T = 0.1V$ ， $V_{bi} = 1.0V$ ，则 $V_{min} \geq 1.09V$ 。这就是说，要获得纯的负电态 A 中心的信息，在恒温恒压取得不等价取向间热平衡分布时，二极管处于零偏而且不加注入脉冲，而在降温后作加压 DLTS 谱图时，注入脉冲高度要比反向偏置电压小 1.1 伏以上（我们取 $V_R = 6.0V$ ， $V_F = 4.9V$ ）。

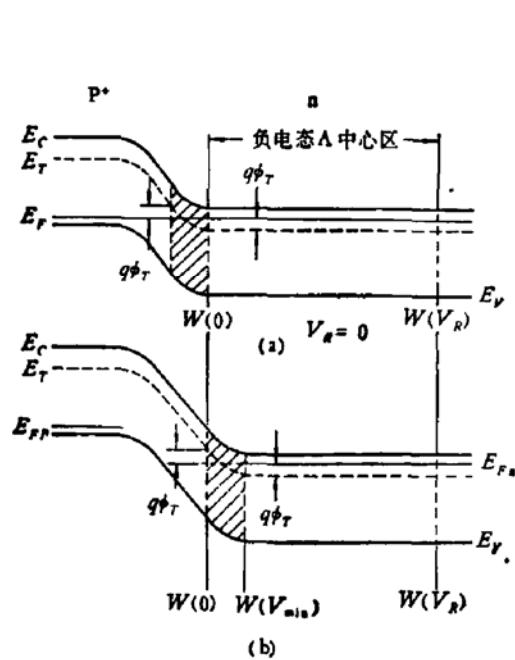


图 5 观察负电态 A 中心时的偏压和脉冲条件示意图

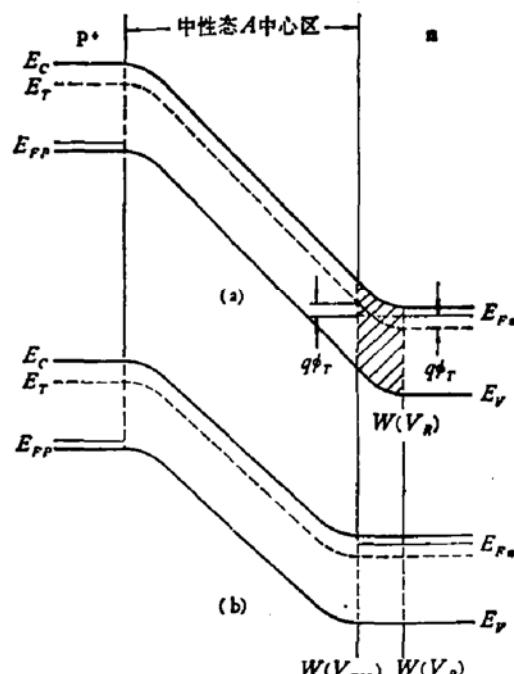


图 6 观察中性态 A 中心时的偏压和脉冲条件示意图

对于中性态 A 中心有类似的考虑。在恒温恒压使中性态 A 中心择优取向时，二极管上施加反偏电压 V_R 。图 6(a) 表示 p^+-n 结反向偏压为 V_R 时的能带图。空间电荷区宽度为 $W(V_R)$ 。同样在空间电荷区边区内 [图 6(a) 中的阴影部分] A 中心的荷电态是很不纯的，只有在比 $W(V_R)$ 小一个边区宽度的空间电荷区内才是很纯的中性态。所以要

获得纯的中性态A中心的信息，在降温后扫加压DLTS时要把反偏电压由原来的 V_R 变为 V_{\max} ，使得 $W(V_{\max})$ 满足

$$W(V_{\max}) \leq W(V_R) - \sqrt{2\varepsilon 2\phi_T/qN_D}. \quad (4)$$

图6(b)中画出的是极端情况。由(4)得

$$V_{\max} \leq V_R + 2\phi_T - 2\sqrt{2V_R\phi_T}.$$

如取 $V_R = 6V$, $\phi_T = 0.1V$, 则 $V_{\max} \leq 4V$. 即, 为获得纯的中性态A中心的信息, 如果在恒温恒压使中性态A中心择优取向时用的反偏电压是6伏的话, 在降温后作加压DLTS谱时反偏电压最大只能为4伏而脉冲高度可以是4伏。

四、结 论

在单轴应力下的DLTS实验中, 改变偏压和注入脉冲条件可以方便地控制和改变深中心的荷电状态, 因而此法可以用来分别研究不同荷电态深中心在单轴应力下的择优取向。本工作用此法首次测得中性态和负电态A中心在<100>单轴应力下不等价取向间能量差的压力系数分别为 $(1.66 \pm 0.10) \times 10^{-2} \text{ eV/kbar}$ 和 $(1.14 \pm 0.07) \times 10^{-2} \text{ eV/kbar}$, 并进而求得<100>应力下不等价取向A中心之间电子能量差的压力系数为 $-(5.2 \pm 1.7) \times 10^{-3} \text{ eV/kbar}$ 。尽管采用的实验方法很不相同, 本工作的实验结果在实验误差范围内与Watkins和Corbett用单轴应力的EPR得到的结果一致。

参 考 文 献

- [1] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **121**, 1001 (1961).
- [2] C. T. Sah, L. Forbes, L. L. Rosier and A. F. Tasch, *Solid-state Electron.*, **13**, 759 (1970).
- [3] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023 (1974).
- [4] Yao Xiuchen, Qin Guogang, Zeng Shurong and Yuan Minhua, "Abstract Booklet" of The 4th "Lund" international Conference held at Eger, Hungary. p. 49 (1983).
The whole paper was published in 物理学报, **33**, 377 (1984).
- [5] M. Stavola and L. C. Kimerling, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3897 (1983).
- [6] J. M. Meese, J. W. Farmer and C. D. Lamp, *Phys. Rev. Letters*, **51**, 1286 (1983).

Preferential Alignments of Neutrally and Negatively Charged A-centers in Silicon under <100> Uniaxial Stress

Yao Xiuchen, Mou Jianxun and Qin Guogang

(Department of Physics, Beijing University)

Abstract

It has been pointed out in this article that, changing the bias and pulse condition, the uniaxial stressed DLTS method can be used to study stress-induced preferential alignments of neutrally and negatively charged A-centers in silicon separately. With this method, the pressure coefficients of <100> stress-induced energy differences between nonequivalent orientations of neutral and negative A-centers have been measured for the first time. Further more, the pressure coefficient of <100> stress-induced electron energy difference between nonequivalent orientations of A-center has been obtained. A comparison has been made between reported results obtained by EPR method and ours.