

# 硅中锰施主能级 $Mn_i^{0/+}$ 的光学性质研究

王 占 国

(中国科学院半导体研究所)

1985年10月4日收到

本文利用光电容瞬态技术,在不同温度下,首次测得了N型掺锰(Mn)硅中与Mn相关的Mn施主能级  $Mn_i^{0/+}$  ( $E_c - 0.416\text{eV}$ ) 的绝对电子光电离截面谱图。对实验点的理论拟合表明:电子光电离截面 ( $\sigma_e^0$ ) 可用简单的、作了修正的 Lucovsky 公式来描述。该能级的空穴光电离截面 ( $\sigma_h^0$ ), 在实验系统灵敏度范围内,未检测到讯号。这意味着  $\sigma_h^0$  的极大值也不大于  $10^{-21}\text{cm}^2$ 。该中心的热激活能  $E_t$  和电子的光电离截面阈值能量  $E_{i0}$  的很好一致,以及  $\sigma_e^0$  不依赖于温度的实验事实说明了电子通过该能级跃迁时,不存在着同晶格的强耦合作用。

## 一、引 言

3d 过渡族金属的大多数,在高温下,以间隙形式进入硅,是众所周知的快扩散杂质;在室温下,它们在硅点阵中处在四面体对称间隙位置或沉淀下来。在器件工艺过程中,如果无意地引入了这些元素,将会对其性能产生严重不利影响,如硅中仅  $10^{14}\text{cm}^{-3}$  的钛或钒的沾污,就会使廉价的硅太阳能电池的效率下降 50%。因此,近年来对硅中 3d 过渡族金属性质的研究兴趣有增无减。关于 Mn 在硅中的行为,虽然早在 1956 年, Curlson<sup>[1]</sup> 利用霍耳效应和光电导方法就测得了 Mn 在硅中引入  $E_c - 0.50\text{eV}$  的施主能级;随后, Ludwig 和 Woodburg<sup>[2]</sup> 在他们开创性的硅中过渡族元素的 ESR 研究工作中,又观察到了硅中间隙 Mn 的四个荷电状态  $Mn_i^-$ ,  $Mn_i^0$ ,  $Mn_i^+$  和  $Mn_i^{2+}$ 。但是,与 Mn 相关的电子能级报道各异,几乎覆盖整个禁带<sup>[3,4,7]</sup>。最近, Graff 和 Weber 等<sup>[6,7,8]</sup> 利用 DLTS, NAA 和 EPR 等实验手段,系统地研究了硅中 3d 过渡金属的行为并结合已发表的有用资料,初步确立了硅中与 Mn 相关的能级系统,为我们提供了深入研究硅中与 Mn 相关深中心光学性质的基础。

本工作主要是应用光电容瞬态技术,研究不同温度下间隙 Mn 双施主第一能级  $Mn_i^{0/+}$  的电子光电离截面同光子能量 ( $h\nu$ ) 的依赖关系 ( $\sigma_e^0(h\nu)$  相应于  $3d^7 \rightarrow 3d^6$  的跃迁),并结合电学参数的测量来了解 3d 电子的光学性质以及电子通过该施主中心的发射和俘获时与晶格互作用的信息。

## 二、样品制备和测量技术

### 1. 样品制备

实验样品采用直拉无位错、无漩涡缺陷、低补偿的N型硅单晶,电阻率为  $10\Omega\text{cm}$ 。硅

片经机械抛光后,用 HF:HNO<sub>3</sub> (1:10) 腐蚀。为了减少其它杂质沾污,用高纯度的锰片摩擦粗糙的硅试样背面作为 Mn 源。在 N<sub>2</sub> 气氛保护的扩散系统里经 1200°C, 20 分钟扩散,快速淬火到室温。扩散后的样品被磨蚀去掉 20—100 μm, 蒸 Pd 作肖特基势垒; 涂抹 GaAl 合金作欧姆接触,并安装在 TO-5 管座上,用超声焊接引出电极。样品经 I-V, C-V 检验以及低温直到 20K 考验,质量合乎要求。此外,为了监控扩散过程可能带来的其它杂质沾污或热缺陷,相同而未涂抹 Mn 源的参考样品经历了同样的热处理过程,DLTS 测量表明,上述热处理过程未引入可察觉的杂质和缺陷态。

## 2. 测量技术

本工作采用稳态和瞬态结电容谱技术,研究了硅中与 Mn 相关中心的行为。电学和光学性质的测量都是在同一个 N-肖特基二极管上进行的。为了能在较宽的范围内测量 Mn 中心的热发射率,除利用经过扩展温度范围的瑞典 IN-NOVANCE-AB 公司生产的 DLTS 系统外 (20—400K), 还结合恒温暗电容单次瞬态技术进一步把可测的时间常数增加到  $5 \times 10^{13}$  秒以上,从而减小了热激活能的实验误差。

固定温度下光电容和热学暗电容瞬态的测量是以 CaF<sub>2</sub> 为窗口的 VSK 4-300 连续气流式可变温恒温器上进行,样品直接同交换气体接触而被迅速、均匀地冷却。样品温度经校准的铜-康铜热电偶测量,系统在 4—300K 范围内,控温精度优于 0.1K。

深中心上电子和空穴的光发射率 ( $e_n^0$ ,  $e_p^0$ ) 用时间常数法和初始斜率法测量。在时间常数法中,首先将样品冷却到足够低的温度,使载流子(电子/空穴)被冻结在深中心上(如 Mn 施主能级  $Mn^{0/+}$ ,  $E_c - 0.416eV$ ; 在  $\sim 80K$ , 电子的热发射率  $e_n^0 \approx 0$ ); 当用适当能量的单色光照射样品时,被冻结在 Mn 施主中心上的电子被激发到导带而引起正电容瞬态,记录并计算光电容瞬态的时间常数,可获得相应光子能量  $h\nu_0$  下的光发射率  $e_n^0$ 。若知道该光子能量的光强  $\phi$  (可用热电堆探测器测量), 电子的绝对光电离截面  $\sigma_n^0(h\nu_0)$  便可从  $e_n^0(h\nu_0)/\phi(h\nu_0)$  直接求出。应当指出: 时间常数法一方面由于当光子能量接近光阈值时,非常耗时,另一方面当光子能量大到能引起这个能级二步激发时,还要设法把电子和空穴的光发射率分开,很不方便。然而,如果我们选择被测中心的初始条件是完全被电子充满,那么很容易证明  $\left. \frac{d\Delta C(t)}{dt} \right|_{t=0}$  正比于电子的光发射率  $e_n^0$ ; 相反,  $\left. \frac{d\Delta C(t)}{dt} \right|_{t=0}$  正比于空穴的光发射率  $e_p^0$ 。我们称这种方法为初始斜率法<sup>[9]</sup>。很显然,这个方法不但省时间,而且还可毫不困难的分别测量电子和空穴的光发射率直到被研究材料的带边能量。系统的光谱响应和绝对光强用放置在样品相同位置的标准热电堆探测器测量和校准。

## 三、实验结果和讨论

### 1. 实验结果

典型的掺 Mn, N-Si 肖特基二极管的 DLTS 谱图如图 1 所示。为了便于比较,图中还给出了参考样品的谱图(这条线相对基线作了平移)。显然,在系统灵敏度范围内,未察觉到杂质沾污和热缺陷引入的能级。掺 Mn 样品,在研究的温度范围内出现二个占统

治地位的能级,即低温方向的 Mn 受主能级  $Mn_i^{-0}$  和高温边的 Mn 双施主第一能级  $Mn^{0/+}$ . 间隙 Mn 双施主第一能级  $Mn^{0/+}$  的热发射率  $e_n^i$  的 Arrhenius 图(经  $T^2$  修正)如图 2 所示.  $e_n^i$  的数据是用 DLTS 和恒温单次暗电容瞬态测得的,由最小二乘方拟合运算得到的热激活能为  $E_c - 0.416eV$ . 用结电容脉冲宽度调制法测得的该能级的电子俘获截面为  $\sigma_n^{0/+}$ .

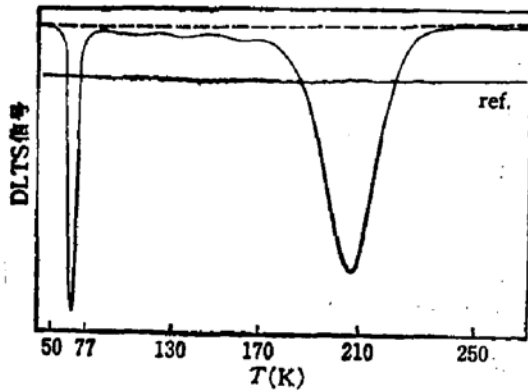


图 1 典型的掺 Mn, N-Si 的 DLTS 谱图. 率窗  $8.26 \times 10^{-3}$  秒,虚线为系统基线.

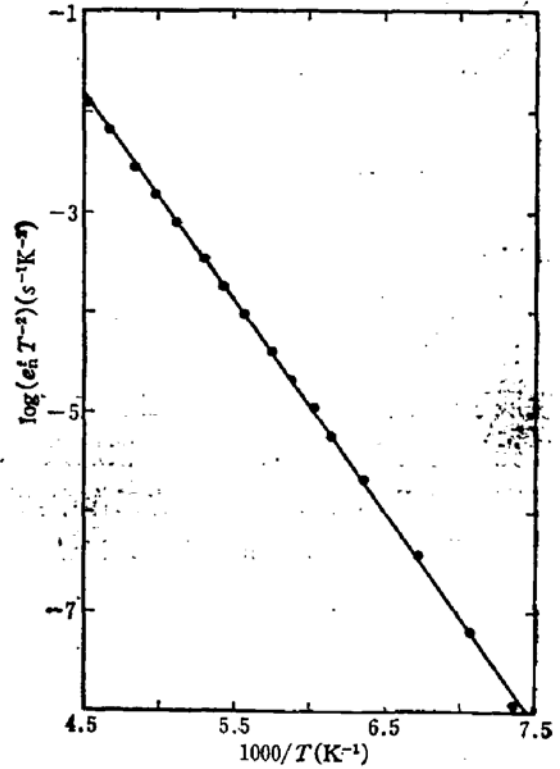


图 2  $Mn^{0/+}$  的  $e_n^i/T^2$  的 Arrhenius 图.  $E_c - E_T = 0.416eV$ .

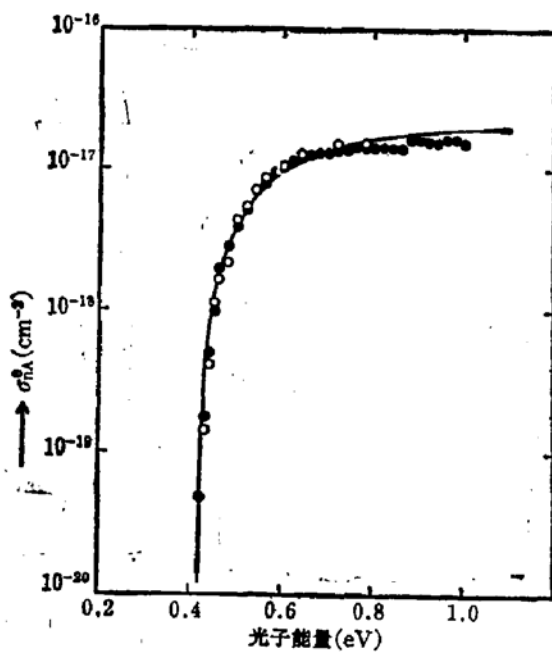


图 3  $Mn^{0/+}$  能级绝对电子光电离截面谱图 ( $T = 78K$ )  
● 初始斜率法 ○ 时间常数法 — 理论拟合曲线

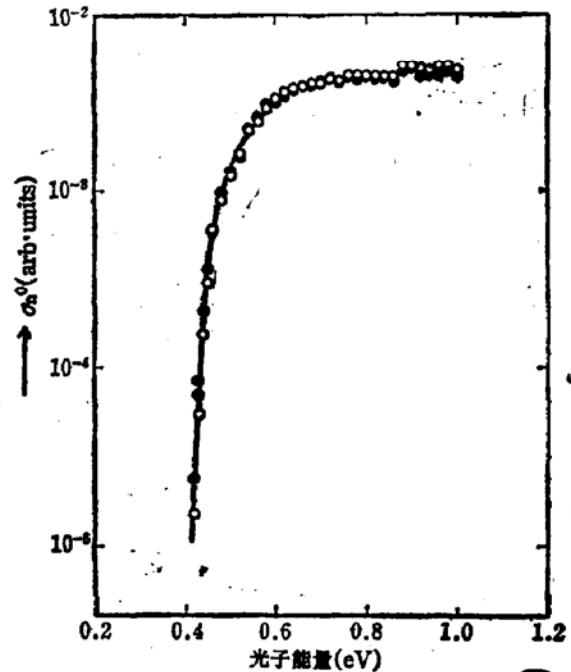


图 4  $Mn^{0/+}$  能级电子光电离截面的温度依赖关系.  
○ 78K ● 101.5K

$10^{-14}\text{cm}^2$ , 在研究的温度范围内不依赖于温度。间隙 Mn 受主能级  $\text{Mn}_i^{-0}$  位于导带之下  $0.11\text{eV}$  处(经  $T^2$  修正)。本文由于受 N 型肖特基二极管样品的限制, 未能测出位于禁带下半部的 Mn 双施主第二能级  $\text{Mn}_i^{+/++}$  相应的能级。

硅中间隙 Mn 施主能级  $\text{Mn}_i^{0/+}$  的绝对电子光电离截面和光子能量的依赖关系 ( $T = 78\text{K}$ ), 分别用初始斜率法( $\cdot$ )和时间常数法( $\circ$ )测得(图 3), 二者符合的很好。图中实线为理论拟合曲线, 电子光电离截面阈值能量  $E_{i0} = 0.416\text{eV}$ 。典型的、在不同温度下测得的该能级的电子光电离截面谱如图 4 所示。值得注意的是: 光谱的低能部份随温度的漂移(即声子的展宽效应), 在本实验的分辨率范围内查觉不出来。

## 2. 讨论

### (1) 间隙 Mn 在硅中引入的能级

1962 年, Ludwig 和 Woodburg<sup>[2]</sup> 详细地研究了硅中过渡族金属杂质的 ESR 谱, 他们发展了一个关于硅中间隙和占位的  $3d$  过渡族元素的电子态模型(这个模型假定  $4s$  电子优先填充到  $3d$  壳层, 这个假定被后来 Delco 等人<sup>[10]</sup> 的理论工作所证实), 并成功地解释了观察到的 ESR 谱。在他们的工作中, 就已经知道, 硅中的 Mn 处在硅点阵四面体的间隙位, 有四个荷电态,  $\text{Mn}_i^-$ ,  $\text{Mn}_i^0$ ,  $\text{Mn}_i^+$  和  $\text{Mn}_i^{++}$ ; 然而, 关于  $\text{Mn}_i$  在硅中引入的能级的报道却非常混乱<sup>[3,4,5]</sup>。其原因固然同  $3d$  过渡族金属在硅中易和其它杂质和缺陷络合及其它的不稳定性有关, 但主要还是早期的实验技术落后、使用样品质量不佳或扩散过程中的其它杂质沾污导致的。最近 Weber<sup>[6]</sup> 结合自己的工作, 在严格分析已发表的有价值的资料基础上, 提出了  $\text{Mn}_i$  在硅中引入的能级及其相应的电子组态:  $\text{Mn}_i$  的受主能级, 位于导带之下  $0.11\text{eV}$  处, 相应于  $\text{Mn}_i^{-0}$  (即  $3d^8 \rightarrow 3d^7$  跃迁); 锰双施主第一能级位于  $E_c - 0.42\text{eV}$ , 相应于  $\text{Mn}_i^{0/+}$  (即  $3d^7 \rightarrow 3d^6$  跃迁) 和锰双施主第二能级  $\text{Mn}_i^{+/++}$ , 位于价带之上  $0.25\text{eV}$  处, 相应于  $3d^6 \rightarrow 3d^5$  跃迁。

本文实验测得的 Mn 受主能级和双施主第一能级的位置与 Weber 所综述的结果非常好的相一致。这二个能级总是同时出现, 并且其 DLTS 峰高在 15% 内基本相等; 加之大的电子俘获截面 ( $\text{Mn}_i^{0/+}$ ) 与库仑引力中心的假定相一致, 从而支持了硅中  $\text{Mn}_i$  缺陷的多荷电态模型和 ESR 结果。这两个能级浓度, 在室温下存放会逐渐降低(但未观察到新峰出现), 这同 Mn 在硅中以间隙态存在的结果相符合。

### (2) 锰施主能级 $\text{Mn}_i^{0/+}$ 电子光电离截面谱

利用光电容瞬态技术测得的 N 型掺 Mn 硅中与 Mn 相关的施主能级  $\text{Mn}_i^{0/+}$  的绝对电子光电离截面与光子能量的关系如图 3 所示。我们知道, 应用不同的描述光电离截面理论模型来拟合实验结果, 不但能够获得可靠的杂质能级的光阈值能量(当声子展宽效应很小时), 而且更重要的还能得到有关杂质中心势函数特征以及电声子耦合信息。然而不幸的是, 尽管已有不少理论工作的尝试, 但由于缺陷能级的复杂性, 至今尚没有一个统一的理论可循。Lucovsky<sup>[11]</sup> 假定杂质具有  $\delta$  函数势, 计算了电子从这种杂质中心到一个抛物型能带跃迁的光电离截面  $\sigma^0(h\nu)$ 。他的理论仅在某些特殊情况下与实验值相符合<sup>[12,13]</sup>。为了改善这个理论, Bebb<sup>[14]</sup> 等, Joars<sup>[15]</sup> 等, Banko<sup>[16]</sup> 等在假定能带结构仍是抛物型情况下, 用更精确的杂质势代替简单的  $\delta$  函数势对光学跃迁终态波函数的贡献, 做了一些修

正,但取得的成效有限。Grimmeiss 和 Ledebor<sup>[17]</sup> 认为,光电离截面的光谱分布受能带结构的影响比受杂质势的影响更大,他们采用局域态有效质量  $m_T$  代替带态有效质量  $m^*$ ,但仍用  $\delta$  函数势导出了所谓的 G-L 公式:

$$\sigma^0(h\nu) = K_0 \frac{E_{i0}^{\frac{1}{2}} (h\nu - E_{i0})^{3/2}}{h\nu \left[ h\nu + E_{i0} \left( \frac{m_T}{m^*} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad [\text{cm}^2] \quad (1)$$

如果考虑到荷电中心的库仑势贡献,那么公式(1)应当乘上一个 CF 因子<sup>[14,18]</sup>

$$CF = \frac{2\pi R^{* \frac{1}{2}} z}{(h\nu - E_{i0})^{\frac{1}{2}}} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{2\pi R^{* \frac{1}{2}} z}{(h\nu - E_{i0})^{\frac{1}{2}}} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

其中  $K_0$  为不依赖能量的因子,  $E_{i0}$  为深中心的光阈值能量,  $h\nu$  为入射光子能量,  $z$  为深中心电荷数,  $R^*$  为有效 Rydberg 能量。利用公式(1)对我们的实验数据进行了拟合运算,当  $\frac{m_T}{m^*}$  取 2.857, 拟合参数  $K_0 = 4.28 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ ,  $E_{i0} = 0.416 \text{eV}$  时,在整个光子能量范围内得到了最佳拟合(图 3 实线)。这里我们着重指出以下几点:(1) 未考虑库仑势贡献的 G-L 公式( $\delta$  函数势)仍能非常好的描述锰双施主第一能级  $Mn_i^{0/+}$  (吸引中心)的电子光电离截面谱,表明了此吸引中心的库仑因子 CF 对光电离谱的贡献不大,所以该中心是强局域的。(2) 电子光电离截面谱,即使在接近阈值能量附近也不依赖于温度(图 4),且光阈值能量  $E_{i0}$  同热激活能  $E_t$  完全相同;这进一步说明了电子通过该中心的发射和俘获同晶格的耦合很弱,也就是说电子跃迁过程确实对应于  $3d$  电子二个不同组态之间的跃迁( $3d^7 \rightarrow 3d^6$ )。(3) 从图 3 可以看出,当光子能量  $\geq 0.6 \text{eV}$  到带边范围内,相应的绝对电子光电离截面最大值也不超过  $2 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ ,这个值比硅中其它深能级杂质的最大光电离截面值要小很多<sup>[19]</sup>。最近 Ohta 等<sup>[20]</sup>报道了硅中钒能级的绝对光电离截面谱,其值与本文的结果颇为接近。这是否为  $3d$  过渡族金属所特有? 还有待今后更多有关硅中这些元素光学性质研究结果来证实。

### (3) 稳态光电容光谱

同一样品的稳态光电容和光子能量关系如图 5 所示。乍看起来,图很简单,但包含着

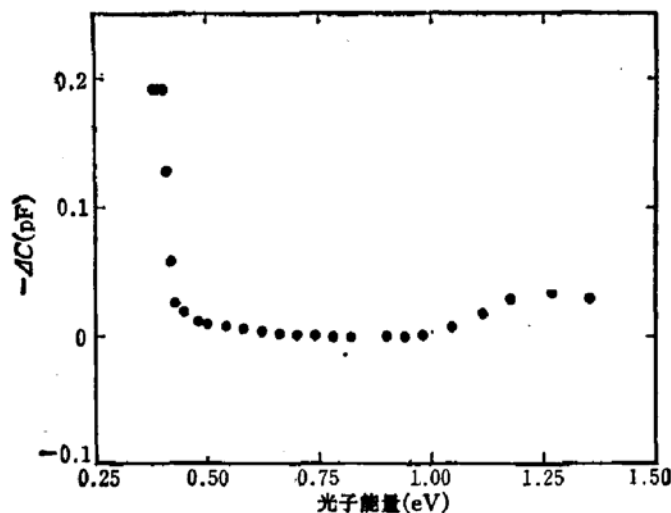


图 5 N型掺 Mn 硅稳态光电容谱图 ( $T = 76\text{K}$ )

很多有用的信息。首先,在系统的灵敏度范围内,未检测到空穴由锰施主能级到价带跃迁 ( $Mn_i^{0/+}, 3d^6 \rightarrow 3d^7$ ) 引起的电容变化;因此,该中心的绝对空穴光电离截面极大值不会大于  $10^{-21} \text{cm}^2$ 。如果其跃迁不是禁戒的话,还待进一步提高测试系统的灵敏度或改进实验方法。再者,虽然由于受 N-肖特基二极管限制,未用 DLTS 检测出锰双施主第二能级  $Mn_i^{+/++}$ ;但从图 5 可以获得有关这个能级的一些信息。我们知道,在  $T = 76\text{K}$ , 由于间隙 Mn 受主能级上 ( $Mn_i^{-/0}$ ) 的电子已被激发到导带而呈中性 ( $Mn_i^0, 3d^7$ )。如图 6 所示,

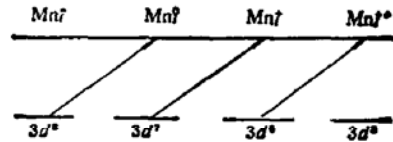


图 6 间隙锰电荷状态间的转换

当光子能量等于或大于  $0.42\text{eV}$  时,随着  $3d^7$  电子的被激发,  $3d^6$  电子态将建立 (相应于  $Mn_i^{0/+}, 3d^7 \rightarrow 3d^6$ ); 进而当光子能量足够大时 (如  $h\nu \geq 0.95\text{eV}$ ),  $3d^6 \rightarrow 3d^5$  跃迁将出现,即锰双施主第二能级  $Mn_i^{+/++}$  上的电子被激发到导带,并引起系统电容的增加。然而,由于这是一个二步激发过程,所以锰双施主第二能级  $Mn_i^{+/++}$  上的电子占有几率取决于电子和空穴的光电离截面比值。若  $e_p^0 \gg e_n^0$ , 电子的激发是无法从稳态光电容谱图上看到的! 图 5 中  $h\nu \geq 0.95\text{eV}$  电容未增加说明了这一点。相反,当光子能量接近硅带能隙时,由于电子空穴对的产生,间隙锰双施主第二能级  $Mn_i^{+/++}$  俘获空穴而导致电容的下降 (图 5,  $h\nu > 1.0\text{eV}$ ), 间接地给出了这个能级存在的证据。第三,图 5 还清楚地表明,在整个光电离谱能量范围内 ( $h\nu \leq 1.0\text{eV}$ ), 由于稳态电容保持常数,所以光电容瞬态只有一个时间常数。这也是为什么用初始斜率法和时间常数法 (当光子能量大于二步激发时不作处理) 测得的电子光电离截面谱图完全一致的物理原因。

#### (4) 禁带中心附近的锰络合物中心

N型硅扩 Mn 后,除上述的典型结果外,还常常观测到位于禁带中心附近的能级 ( $E_c - 0.53\text{eV}$ ), 它在禁带中心附近的位置不受扩散后淬火过程的影响,但电学参数如浓度、电子俘获截面等却有很大改变,故认为它们是与间隙 Mn 不同的另一个缺陷<sup>[21]</sup>。本工作在部份样品中也观察到了这个中心。这个中心的浓度不随间隙 Mn 中心的室温存放浓度缓慢减小而增加,故不能认为是  $Mn_i$  原子的简单聚集;更不可能是锰-硼对的络合物,因为实验用的 N-Si 样品都是低补偿的样品。我们认为,它很可能是 Mn 同其它晶格缺陷的络合物。

本文部分工作是在 Lund 大学固体物理系进行的,部份样品是由 K. Graff 博士提供的,作者表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] R. O. Carlson, *Phys. Rev.*, **104**, 937(1956).
- [2] G. W. Ludwig and H. H. Woodburg, *Solid State Phys.*, **12**, 223(1962).
- [3] M. K. Bakhadyrkhanov, S. Zainobidinov, T. S. Kamilov and A. T. Teshabaev, *Sov. Phys. Semiconductors*, **8**, 1477(1975); **9**, 48(1975).
- [4] M. M. Akhmedova, L. S. Kostina, and A. A. Lebedev. *Sov. Phys. Semiconductors*, **9**, 1516(1976).

- [5] A. O. Evwaraye, *J. Appl. Phys.*, **48**, 3818(1977).
- [6] K. Graff and H. Pieper, In *Semiconductor Silicon*, 1981, ed by H. R. Huff, R. J. Kriegler, and Y. Takeishi.
- [7] H. Lemke, *Phys. Status Solidi*, **A64**, 549(1981).
- [8] E. R. Weber, *Appl. Phys.*, **A30**, 1(1983).
- [9] A. Chante, G. Vincent, G. Guillot, and D. Bois, Proc. of the Int. Conf. on the Phys. of Semiconductors, Edinburgh, Great Britain, Sept. 1978.
- [10] G. G. Deleo, G. D. Watkins, W. B. Fowler, *Phys. Rev.*, **B23**, 1851(1981); **B25**, 4962(1982); **B25**, 4972(1982).
- [11] G. Lucovsky, *Solid State Commun.*, **3**, 299(1965).
- [12] H. G. Grimmeiss, and B. Monemar, *Phys. Status Solidi*, **A19**, 505(1973).
- [13] G. Olofsson, *Phys. Status Solidi*, **A22**, 175(1974).
- [14] H. B. Bebb, and R. A. Chapman, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 2087(1967).
- [15] M. Jaros, *J. Phys.*, **C4**, 2979(1971).
- [16] P. W. Banks, S. Brand and M. Jaros, *J. Phys.*, **C13**, 6167(1980).
- [17] H. G. Grimmeiss, and L-Å, Ledebø, *J. Phys.*, **C8**, 2615(1975).
- [18] B. K. Ridley, *J. Phys.*, **C13**, 2015(1980).
- [19] H. G. Grimmeiss, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**, 341(1977).
- [20] E. Ohta, T. Kunio, Jr. T. Sato, and M. Sakata, *J. Appl. Phys.*, **56**, 2890(1984).
- [21] J. W. Chen, and A. G. Milnes, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **10**, 157(1980).

## Optical Properties of Mn Doped Silicon

Wang Zhanguo

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

In this paper the absolute electron photoionization cross section spectra of Mn related deep level ( $Mn^{0/+}$  or  $3d^7 \rightarrow 3d^6$ ) have been measured first at different temperatures using a photocapacitance transient technique. The spectra are well described by a simple corrected Lucovsky formula in which the band structure is taken into account. The hole photoionization cross section of this center is too small to be detected within our system sensitivity limit ( $10^{-21} \text{cm}^2$ ). A good agreement between thermal activation energy  $E_t$ , an optical threshold energy  $E_{\theta}$  and electron photoionization cross section independent of temperature (especially close to the threshold energy) clearly demonstrate that there is no large lattice relaxation after electron capture or electron excitation via Mn related deep level.