

半导体中的深中心

黄启圣

(厦门大学物理系)

一、杂质缺陷形成的深中心

半导体中含有外来杂质或本身的缺陷。所有半导体材料及器件都要求对杂质缺陷有良好的控制。晶体的各种化学杂质,晶体中的原子空位,间隙原子,半导体化合物中组成元素之间的反位缺陷以及它们之间的简单复合体(双空位、杂质与空位的结合等)都使晶格的周期性受到破坏,在晶体中造成一个原子尺寸大小的缺陷,称为点缺陷。此外,晶体缺陷还包括位错、层错、晶粒间界和杂质沉淀物。本文仅限于介绍几点缺陷。

很多点缺陷是晶体中电子(空穴)的有效束缚中心,形成的电子局域态,其能量往往位于半导体禁带之中,并与能带边的距离较大。这类杂质缺陷与另一类浅能级杂质在性质及作用上有很大不同,称为深能级杂质缺陷或深中心。

深中心的主要特性为: 1. 缺陷势空间局域化,其核心部分短程势,局域在只有一个至几个原子间距之内,对电子起束缚、复合和陷阱作用。2. 束缚于缺陷中心的局域电子,与四周晶体原子之间存在着相互作用,即电子-声子耦合。它可能使周围晶格发生畸变。当深中心上的电子跃迁时,可能伴随着近邻原子的位移,即发生晶格弛豫现象,引起多声子光跃迁或多声子无辐射跃迁等重要效应,对半导体的性质产生影响,例如引起发光的淬灭。3. 一种深中心可能形成不止一个局域能级,其中也可形成进入能带的准局域共振态。4. 用量子力学处理局域电子行为时,不能象对浅能级那样只计及库仑势,波函数也不宜用单一能带及其极值附近的能带电子

波函数的展开来表示,理论处理上是相当困难的。5. 深中心问题的复杂性,还在于对各种实验结果的正确解释及对测量对象的微观缺陷结构的准确认证。

由于深中心对半导体技术应用的重要性,而其复杂性使实验及理论研究都遇到很多困难,因此长期以来深中心是半导体研究中的一个重要课题。

二、深中心的研究方法

深中心研究包括实验及量子力学理论计算。最近一、二十年来提出了不少实验及理论新方法,取得了明显进展。

1. 实验研究方法^[1-4]

对每一深中心较完整的实验研究常常需要综合几种实验方法所得的结果,因为目前使用的不同方法各有所长,又有其一定的局限性。研究半导体的一般方法,如测量霍尔系数、电导率、载流子寿命、二次离子质量谱、X光形貌及电子湮灭寿命谱等,可以反映深中心的部分信息。磁共振方法用于测定缺陷的原子组态、电子结构及其点群对称性,可判定缺陷的微观结构,但这种方法只对具有未配对电子缺陷即顺磁缺陷才有效,而且设备昂贵,实验结果的分析较复杂。光致发光、阴极射线发光、光吸收及光电导方法(包括其傅里叶变换谱),可以细致地研究深中心的光学性质,特别是局域电子态与声子的相互作用,但有其局限,例如发光方法对强烈无辐射中心难于适用。针对深中心特性测量的空间电荷谱技术(即结谱法),是十多年来在深中心研究过程中迅速发展的一种新方法。它

通过对 p-n 结(或肖特基势垒、MOS 结构)耗尽区中深中心上电子(空穴)的热发射率、俘获率和光发射率的直接测量,可确定深中心的能级位置、浓度和俘获截面等参量的数值,测量灵敏度高,但不能直接判定缺陷的结构。相对来说,结谱法由于比较直接、灵敏和迅速,设备比较简单,已得到广泛应用。根据测量的参量、方式及数据处理方法的不同,空间电荷谱技术迄今已有十余种。例如,热激电容及热激电流,暗电容(电流)瞬态,恒定电容的电压瞬态,深能级瞬态谱(DLTS)及恒定电容深能级瞬态谱(CC-DLTS),双相关深能级瞬态谱(DDLTS),光深能级瞬态谱(ODLTS),少数载流子陷阱谱(MCTS),导纳谱,光诱导电流瞬态谱(PICT)等,主要用于测量热发射率和俘获率,而定态光电容,光电容(电流)瞬态,恒定光电容的电压瞬态,深能级光离化谱(DLOS),光发射率瞬态谱(OITS)等,主要用于测量光发射率。这里就结谱法原理及几种具体方法略作介绍。

以 p⁺-n 突变结为例,样品反向偏置时,其电容值与 n 区耗尽层的宽度,即与层中浅施主及深中心上电荷密度的总和有关。当深中心的电荷密度由于电子(空穴)的发射或俘获发生改变,引起耗尽层宽度变化,样品的电容也随之改变。若禁带上半部存在一个施主深能级,且其浓度远比浅施主小,则电子发射产生的电容瞬态 $\Delta C(t)$ 可简单表示为

热发射:

$$\Delta C(t) = \Delta C_0 [1 - \exp(-e_n^t \cdot t)], \quad (1a)$$

光发射:

$$\Delta C(t) = \Delta C_0 [1 - \exp(-e_n^o \cdot t)], \quad (1b)$$

式中 e_n^t , e_n^o 分别为电子热发射率及光发射率, ΔC_0 为初末态电容变化幅度。(1)式表示恒温测量,初态时向样品加正脉冲,即 $t = 0$ 时,深能级被电子填满, $t > 0$ 后,电子一经发射立即被偏置电场扫出耗尽层;(1b)式表示测量温度较低 ($e_n^t \ll e_n^o$),并用光子能量小于禁带 E_g 一半的光激发样品。如果初态时能级上电子撤空, $t = 0$ 瞬间向样品施加正向电压,则将产生电子俘获的电容瞬态,在恒温且温度较低 ($e_n^t \approx$

0)时,应有

$$\Delta C(t) = \Delta C_0 \exp(-C_n n t), \quad (2)$$

式中 C_0 为能级对电子的俘获系数(常用电子俘获截面 σ_n 表示, $\sigma_n = C_n / v_n$, v_n 为电子热运动速率), n 为 n 区电子浓度。可见由电容瞬态测量及分析,可得到 e_n^t , e_n^o , σ_n 等参数的数值。通过类似的讨论和实验,可得到对空穴的 e_p^t , e_p^o , σ_p , 或同时得到电子和空穴的上述参数值。

(1) 暗电容瞬态及深能级瞬态谱

不同温度下的电容瞬态测量,按(1a)式可得到热发射率的温度关系 $e_n^t(T)$, 并由一般表达式

$$e_n^t(T) = AT^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{kT}\right) \quad (3a)$$

或

$$e_n^t(T) = X_n \sigma_n N_c \exp\left(-\frac{\Delta H_n}{kT}\right) \quad (3b)$$

作出 $\ln e_n^t / T^2 - 1/T$ 图,由其近似直线的斜率求出热发射激活能 ΔE_n , 或由 $\ln e_n^t / \sigma_n T^2 - 1/T$ 关系,求出能级的离化焓 ΔH_n [(3b)中 X_n 为熵变因子, N_c 为导带有效能态密度),并可由 ΔC_0 算出能级浓度。

1974年, Lang 提出对电容瞬态的实时处理技术,称为深能级瞬态谱(DLTS)方法,把空间电荷谱技术提高到一个新水平。其原理是对反偏的样品,注入系列电压脉冲,同时进行温度扫描。每一脉冲期间,使能级填满电子,脉冲过后产生电容瞬态,用取样平均器(Boxcar)在两个给定时间 t_1 及 t_2 对瞬态曲线取样并相减,得到输出信号 $S(T)$,

$$S(T) = \Delta C_0 [\exp(-e_n^t(T) \cdot t_1) - \exp(-e_n^t(T) \cdot t_2)]. \quad (4)$$

$S(T)$ 随扫描温度变化,在 $T = T_m$ 时达最大,由(4)式得到相应的 $e_n^t(T_m) = \ln t_2 / t_1 / (t_2 - t_1)$ 。若样品中存在多个深能级,在 DLTS 谱的 x 轴温度基线上将出现一个个对应的谱峰,由谱峰的位置、高度及其随脉冲宽度的变化,可决定各能级的位置、浓度和俘获截面的数值。

图 1 示出对 GaAs 中 Fe 中心的空穴热发射率的测量结果^[5],由热发射率的温度关系,算出

Fe 受主中心基态的 $\Delta E_p = 0.54\text{eV}$. 图 1 中左下角为 DLTS 谱, 其中高峰为 Fe, 低峰为 Cu.

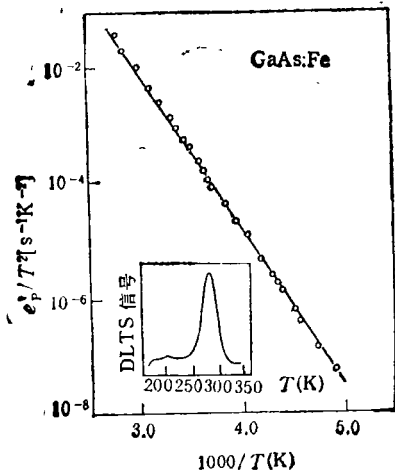


图 1 GaAs 中 Fe 中心基态空穴热发射率与温度的关系

(2) 光电容瞬态和光发射率瞬态谱

如上所述, 当样品处于较低温时, 用能量为 $h\nu$ 、通量为 $\Phi(h\nu)$ 的单色光激发深能级, 按 (1b) 式, 可由光电容瞬态求得光发射率 $e_n^o(h\nu)$ 或光离化截面谱 $\sigma_n^o(h\nu) = e_n^o(h\nu)/\Phi(h\nu)$, 然后与适当的理论表示式拟合, 决定光离化阈值, 作为能级的光激发能即离化 Gibbs 自由能. 图 2 示出 GaAs 中 Fe 中心的空穴光发射率的测量结果, 由 $\sigma_p^o(h\nu) = 10^{-6} \cdot (h\nu - E_o)^{3/2}/(h\nu)^3$ 对实验点的拟合, 决定 Fe 中心的两个能量阈值 $E_o^s = 0.46\text{eV}$, $E_o^{s*} = 0.83\text{eV}$, 它们各相应于空穴由 Fe^{3+} 的基态 3E 和激发态 3T_2 至价带的光跃迁能量.

需要指出, 这里 Fe^{3+} 基态的热发射激活能 $\Delta E_p = 0.54\text{eV}$, 按 (3b) 式经 $\sigma_p(T)$ 修正后, 其离化焓 $\Delta H_p = 0.58\text{eV}$, 与光发射激活能 $\Delta E_o^s = 0.46\text{eV}$ 明显不同, 考虑到 Fe 在 GaAs 中形成反键态, 因此认为这种差异是合理的^[6].

光电容瞬态方法难于区分同时存在的多个能级, 实验上常使用双光束光电容或 DLOS 等方法. 最近提出的恒温光发射率谱方法 (OITS)^[7] 类似于 DLTS, 用一组取样时间 t_i 及 $K_i (K > 1)$ 实时处理光电容瞬态时间曲线, 其

物理

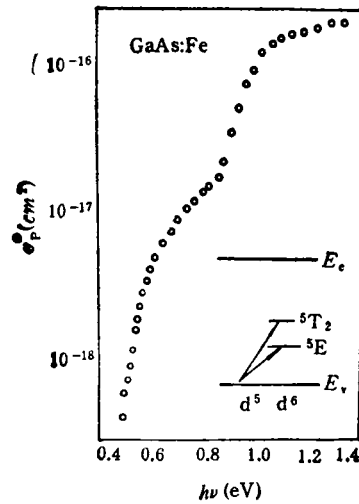


图 2 GaAs 中 Fe 中心空穴光离化截面谱 (50K)

结果可在谱仪的 x 轴时间基线上出现一个个谱峰, 由其位置和高度可算出光发射率和能级浓度的数值.

2. 理论研究方法^[8-10]

对深中心的理论研究, 包括电子能级、波函数、俘获机制和光离化截面谱的计算. 这里仅作概念性的简单介绍.

早在三十年代初, 已从杂质对半导体电导率的贡献提出禁带中存在杂质能级的概念, 五十年代关于浅能级的有效质量理论取得进展. 曾尝试在此基础上发展深能级理论.

仿照完整晶体的能带理论, 对含有杂质缺陷的半导体, 可写出单电子近似的本征值方程 (能量 E , 波函数 ψ):

$$H\psi = E\psi, \quad (5)$$

式中哈密顿量 $H = H_o + U$, H_o 表示对完整晶体, $U = V - V_o$. 表示杂质势 V 和晶格周期势 V_o 之差, 即附加杂质势. 把 U 看作对 V_o 的微扰, ψ 尝试由能带电子波函数 $\psi_{n,k}^o$ 的组合

$$\psi = \sum_{n,k} F_{n,k}(\mathbf{r}) \psi_{n,k}^o(\mathbf{r})$$

表示, 这里 \mathbf{k} 为波矢, n 为能带指数, $F_{n,k}$ 为展开系数, 于是 (5) 式得到一组对于 $F_{n,k}$ 的线性方程:

$$E_{n,h}^0 F_{n,h} + \sum_{n',h'} \langle \psi_{n,h}^0 | U | \psi_{n',h'}^0 \rangle F_{n',h'} - E F_{n,h} \quad (6)$$

如已知晶体能带电子波函数 $\psi_{n,h}^0$ 及能量 $E_{n,h}^0$, 写出具体杂质势, 先算出杂质势矩阵元 $\langle \psi^0 | U | \psi^0 \rangle$, 原则上可由 (6) 式求出杂质电子的能量和波函数, 但事实上并不容易。

最简单的理论是某些浅能级替位杂质的理论。它设想杂质微扰势包括两部分: 核心部分(包括原子核及满壳电子)的势差形成的短程势及核心部分的电荷差形成的库仑势。如 Si 中的 P 施主, 它与 Si 有相同的满壳电子数, 替位 P 原子的存在表现为一个正电中心和一个远离中心的价电子。仔细的计算表明, 它不存在短程势, 而长程屏蔽库仑势是缓变的, 杂质电子波函数在实空间相当扩展, 在 k 空间很局域, 可近似地用导带极值处的波函数表示, (6) 式可大为简化。对于简单导带(极值位于 $k=0$, $E_{n,h}^0$ 可写为 k 的二次型), 由 (6) 式得到简单形式:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] F(\mathbf{r}) - (E - E_c) F(\mathbf{r}) \quad (7)$$

它称为有效质量方程。式中用电子有效质量 m^* 和介电常数 ϵ 概括周期势和介质屏蔽的作用。(7) 式与氢原子中电子的波动方程类似, 容易算得杂质在导带 E_c 下形成 10meV 量级的基态及一系列激发态。对间接带的 Si, Ge 等, 考虑到导带多能谷间电子的耦合, 可得到类似于 (7) 式的表式。对这类浅杂质, 理论与实验能较好符合。

深能级杂质缺陷的主要特征是缺陷的短程势, 这时有有效质量方程 (7) 式不适用必须回到对 (6) 式或与之类似的方程求解, 因求解复杂, 目前已发展出多种求解方法。目前广泛采用包括自洽势、在位势及其他经验势的格林函数方法。其中自洽格林函数方法被认为是一种比较精确的方法, 对 Si 中的空位, II, III 及 VI 族杂质, GaP 中的 V_{Ga} , V_P 等已有计算结果, 但计算工作量大。

把格林函数作为描写晶体电子态的一种参

量, 定义对能量 E 的格林函数 $G(E)$ 为

$$G(E) = 1/E - H \quad (8)$$

而电子态密度 (DOS) 谱 $N(E)$ 可表示为

$$N(E) = -\frac{2}{\pi} \text{ImTr}G(E), \quad (9)$$

即直接由 $G(E)$ 的迹 (Tr) 的虚部 (Im) 表示。自洽格林函数方法及电子间相互作用, 由多次自洽叠代直接由 DOS 谱示出深能级的位置。例如对 Si 中的空位缺陷的计算, 如图 3 所示。用这一方法, 不同作者采用不同的解题技术, 对 Si 中理想空位, 都得到 T₁ 对称能级, 它约位于价带上 0.7eV 左右, 并预示 Jahn-Teller 效应使能级位置下降和产生负 U 现象, 能与实验基本符合。

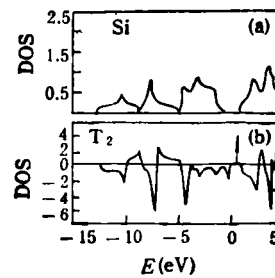


图 3 (a) Si 晶体的态密度; (b) Si 中含理想空位的 T₁ 对称态密度

另一类理论为原子集团方法, 它不再从缺陷势对晶格周期势的微扰出发, 而基于缺陷势的短程局域性, 把晶体看成含有杂质缺陷的有限原子集团, 象是具有缺陷的大分子, 把计算结果与不含杂质缺陷的集团计算相比较, 以确定缺陷产生的深能级。这类方法包括扩展 Hückel 方法, 原子轨道方法和 X_c 散射波方法等, 对 3d 过渡元素等杂质已有较好结果。

最近的结果表明^[11], 需要用统一的观点研究浅能级和深能级, 认为它们既有区别又有联系, 浅能级由长程库仑势产生, 而深能级则是由核心的短程势和长程库仑势两部分共同作用下产生的。指出自洽格林函数方法由于计算上的困难, 又只计入短程势, 对空位及等价杂质等是适用的, 但对其他杂质缺陷, 由于忽略长程势, 计算所得能级都较浅。而波函数也不随能

级的加深越来越局域,它由局域的核心部分与相当扩展的部分组成,并不显得与能级的深度关系很密切。

三、半导体材料中的深中心^[12-13]

对元素、化合物半导体中包括体内、表面以至界面的各种深中心,已有相当多的研究。本文仅简单介绍有重要意义的、涉及问题较多而又引人关注的几种深中心。

1. Si:Au

Au 在 Si 中形成两个深能级^[14]: 导带下 0.55eV 的深受主及价带上 0.34eV 的深施主。由于 Au 在 Si 中的溶解度及对电子(空穴)的俘获截面都较大,作为载流子寿命的控制杂质,已用于制作高速开关器件等。Au 是 I 族元素,如设想它在 IV 族 Si 中形成替位杂质时趋向于构成四面体键合,似乎不难理解替位 Au 在禁带中形成的一个深施主及一个深受主(双重或三重电荷的能级位置可能更高已进入导带)。但是,尽管对 Si:Au 的研究已有 20 余年,对 Au 在 Si 中形成的这两个能级是属于同一中心的不同荷电态还是属于不同缺陷,是简单的替位形式或是与空位、杂质的复合体,迄今没有定论。除替位 Au 外,有人曾提出:两个 Au 原子占据一个双空位形成替位对,间隙位 Au 与空位形成复合体,替位 Au 与浅施主形成复合体等。最近曾进行单轴应力及流体静压下 Au 受主发射激活能随压力移动的理论及实验研究^[15],结果表明 Au 在 Si 中不存在 Td 以上对称性,也认为 Au 不以简单的替位形式存在。

2. GaAs:EL₂

EL₂ 中心在 GaAs 中形成导带下 0.75eV,约位于禁带中央的能级,作为补偿施主可使 GaAs 的电阻率达 10⁸Ω·cm 或更高,做成半绝缘性衬底材料,用于大规模集成器件及其他微电子器件。EL₂ 中心的特殊性质还表现在低温下的持久的光电容淬灭(PPCQ)和中心内部的光吸收。早期提出的解释实验事实的模型指出,除正常态 EL₂ 之外,还有大晶格弛豫的亚稳激

发态 EL₂^{*},其位形坐标图如图 4 所示。光电容瞬态过程的研究表明,EL₂ 光离化过程和 EL₂ → EL₂^{*} 光淬灭过程的光容瞬态是非指数的,图 4 中 EL₂ 及 EL₂^{*} 应是由两组高斯分布的能级所形成的位形曲线。

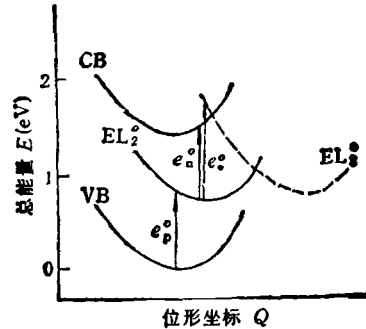


图 4 GaAs 中 EL₂ 中心的位形坐标图

从不同实验事例,提出 EL₂ 中心的各种可能结构: O, V_{Ga}, As_{Ga}, As_{Ga} + V_{As}(V_{Ga}), As_{Ga} + As_i, As_i 集团以及 EL₂ 族等,迄今还难以定论。一般认为与反位缺陷 As_{Ga} 相关。最近,由单轴应力下的 EL₂ 光吸收实验^[16],提出这一中心是孤立的 As_{Ga},位于禁带中部的能级为 As_{Ga} 的 ¹A₁ 态,亚稳激发态为进入导带的 ¹T₂ 态。

3. Al_xGa_{1-x}As:DX

DX 中心是掺施主杂质的 AlGaAs, GaAsP 及其他混晶中普遍存在的一种深施主。其束缚能随组分 x 变化,对 AlGaAs:Si, x = 0.45 时达最大,约为 160meV,但热发射激活能及光学激活能却大得多,从而使混晶材料具有低温持久光电导现象,对混晶光电器件的性质有重要影响。近年来,随着超晶格和量子阱研究的进展,对 DX 中心的研究更为活跃。

早期提出 DX 中心是施主杂质 D 和未知缺陷 X(例如 As 空位)的复合体,称为 DX 中心,具有大晶格弛豫的外交叉位形。但问题首先在于,DX 中心的浓度可高达 10¹⁸cm⁻³,要求混晶中也含有如此高的 V_{As},显然是不合理的。另一种观点认为,DX 中心就是替位施主杂质,其特殊性质是混晶导带的 Γ, L, X 结构对施主杂质作用的结果,并由多谷有效质量理论,推算出与实验相符的束缚能和组分的关系^[17]。在施加流体静压力的 x < 0.2 的混晶中也观察到 DX

中心,这一事实也支持了这一观点。

最近提出一种考虑混晶无序作用的模型,认为替位施主近邻两种晶体原子(如 AlGaAs:Te 中的 Al 及 Ga 原子)的无规分布,可能会使施主原子发生位移,等效于自发地产生施主-空位对^[10]。对发射与俘获的非指数瞬态过程的研究,表明存在无序引起的能级展宽,并证明加压使导带结构的变化并不对瞬态过程产生影响^[11]。因此,DX 中心的性质和结构尚待深入研究。

- [1] C. T. Sah et al., *Solid State Electronics*, 13(1970), 759.
- [2] D. V. Lang et al., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7(1977), 377.
- [3] G. H. Grimmeiss, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7(1977), 341.
- [4] 秦国刚等, *物理*, 14(1985), 422.

- [5] M. Kleverman et al., *J. Appl. Phys.*, 54(1983), 814.
- [6] 黄启圣, *物理学报*, 36(1987), 1481.
- [7] J. R. Morante et al., *J. Appl. Phys.*, 60(1986), 1661.
- [8] S. T. Pantelides, *Rev. Mod. Phys.*, 50(1978), 797.
- [9] M. Scheffler, *Festkörperprobleme*, 23(1982), 115.
- [10] J. S. Blakemore et al., *Semicond. Semimetals*, 20(1984), 234.
- [11] 夏建白, *半导体学报*, 5(1984), 122.
- [12] J. W. Chen et al., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 10(1980), 157.
- [13] A. G. Milnes, *Adv. Electron. Electron. Phys.*, 61(1983), 63.
- [14] 王占国, *半导体学报*, 8(1987), 236.
- [15] 李名复, *物理学报*, 34(1985), 1068.
- [16] M. Kaminska et al., *Phys. Rev. Lett.*, 55(1985), 2204.
- [17] M. Chand et al., *Phys. Rev.*, B30(1984), 4481.
- [18] K. Kobayashi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24(1985), L928.
- [19] E. Calleja et al., *Appl. Phys. Lett.*, 49(1986), 657.

原子序数为 110 的元素问世!?

苏联物理学家宣称他们造出了原子序数为 110 的目前世界上最重的元素,但美国和联邦德国的科学家们对此持怀疑态度。

尤里·奥冈尼西恩(Yuri Oganessian)和一个国际研究小组在莫斯科郊外的杜布纳联合核子研究所进行了以下两个实验:一个是用含有 92 个质子的铀 236 来轰击一束氦-40 原子核,其核内有 18 个质子;另一个实验则是用含有 90 个质子的钍原子核来轰击含有 20 个质子的钙-44。苏联科学家认为,轰击后的检测结果表明,由核裂变产生出来的原子核碎片在瞬间形成了一种含有质子数为 110 的新元素。他们还计算出这种新元素的半衰期为 9ms。

联邦德国达姆士塔重离子研究中心(GSI)的负责人彼得·阿姆布鲁斯特(Peter Armbruster)认为在上述实验中,原子核碎片对于原子核反应没有提供足够的信息。在过去六年中,由高特弗里德·慕贞伯格(Gottfried Munzenburg)领导的一个小组在 GSI 已经人工合成了 107 和 108 号元素,或许还合成过 109 号元素的一个原子。

理论工作者正在加紧进行有关制造重原子核的探讨,因为他们预言,含有 114 个左右质子的元素,相对说来,应该还是比较稳定的。

(许大平根据 *New Scientist* 27 Aug., 1987, 第 26 页编译)