

集成电路中的物理问题讲座

第七讲 硅中杂质的物理行为

卢 励 吾 许 振 嘉
(中国科学院半导体研究所)

在化学元素周期表中,已观察到许多元素在硅中能形成电子能级。它们作为硅中的杂质,其物理行为目前只有很少数的几种(例如B, P, As 等)为人们所了解,而对周期表中的绝大多数元素在硅中的物理性质研究得还远远不够。

本文根据现有的工作,论述一些杂质在硅中的物理行为。

一、III 族 (B, Al, Ga) 及 V 族 (P, As, Sb) 元素

众所周知,III, V 族元素是硅中最重要的杂质。它们在硅中分别是受主和施主杂质,并在硅禁带中引入浅能级:受主能级比价带顶高 ΔE_A ,施主能级则比导带底低 ΔE_D 。表 1 列出了硅中 III, V 族杂质电离能的测量值。实验测量表明,III, V 族杂质在硅中的电离能很小(除 In 外),比硅的禁带宽度 $E_g(1.12\text{eV})$ 小得多。这些杂质元素在硅中可以处于两种状态,即未电离的中性态或束缚态以及电离后的离化态。当它们处于离化态时,受主杂质向价带提供空穴而成为负电中心,施主态向导带提供电

子而成为正电中心。理论和实验都证明,它们对硅的导电类型、电导率起决定性的影响。

可利用类氢模型来计算 III, V 族杂质的电离能。硅晶体的 ϵ_r , m_n^*/m_0 , m_p^*/m_0 分别列在表 2 中,由类氢模型有关公式计算出的电离能也列在表 2 中。

将电离能的计算值与实验值比较,两者符合很好。但在上述计算中,没有反映杂质原子的影响,也没有考虑有效质量的各向异性情况,所以,这只是实际情况的一个粗略的近似。在理论上已有许多进一步的研究,使理论计算结果更符合实验测量值。

既然类氢模型是将硅中 III, V 族杂质当作类氢原子,其电子具有不同于自由电子质量的有效质量,而处于介电常数为 ϵ_r 的介质中,那么这种模型和氢原子类似,意味着它的光谱也类似于原子氢的光谱。因而这些杂质的基态和最近的能带边界之间有许多束缚态。Burstein^[1]等在掺硼的硅中首先观察到这些束缚态之间的跃迁。后来的实验对硅中 III, V 族杂质的光谱提供了更详细的知识。图 1 为硅中的铍和砷在温度为 4.2K 时的电子光谱^[2],图 2 为硅中的镉和硼在 4.2K 时的电子光谱^[2]。

表 1

电离能 (eV) 杂质	P	As	Sb	B	Al	Ga	In
晶体							
Si	0.044	0.049	0.039	0.045	0.057	0.065	0.16

表 2

晶 体	ϵ_r	m_n^*/m_0	m_p^*/m_0	ΔE_D	ΔE_A
Si	12	0.4	0.2	0.04eV	0.05eV

表 3

终 态	P	As	Sb	Bi
2p ₀	275.09±0.02	340.83±0.05	252.0±0.1	480.0±0.2
2p _±	315.95±0.02	381.98±0.05	293.3±0.1	521.02±0.05
3p ₀	323.42±0.02	389.36±0.05	300.6±0.1	528.12±0.05
3s				534.7±0.1
3d ₀	336.8±0.2			541.17±0.1
	337.6±0.2			541.74±0.1
4p ₀	340.84±0.02	406.98±0.05	318.1±0.1	
3p _±	342.42±0.02	408.42±0.05	319.8±0.1	547.35±0.05
4s				
4f ₀	348.8±0.1			
5p ₀ —4p _±	349.50±0.03	415.90±0.05	327.2±0.1	554.72±0.05
	349.92±0.02			
4f _±	352.31±0.02	418.2±0.1	329.3±0.1	556.92±0.05
5f ₀	354.33±0.05		331.2±0.1	
5p _±	355.81±0.02	421.80±0.05	333.0±0.1	560.61±0.05
5f _±	357.47±0.05	423.4±0.1		
6p _±	358.85±0.02	424.84±0.05	336.1±0.1	563.92±0.05
6h _±	360.44±0.06			

近年来, Pajot 等^[3]使用高分辨率傅里叶光谱仪更精确地测量了硅中磷、砷和铋的吸收带。

表 3 为 V 族浅施主杂质从基态(1s)跃迁时被观察到的峰位置 (cm⁻¹)^[3]。

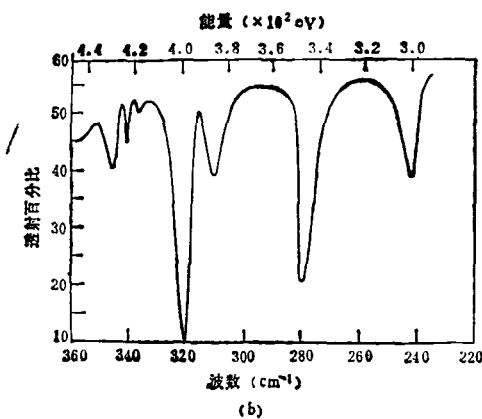
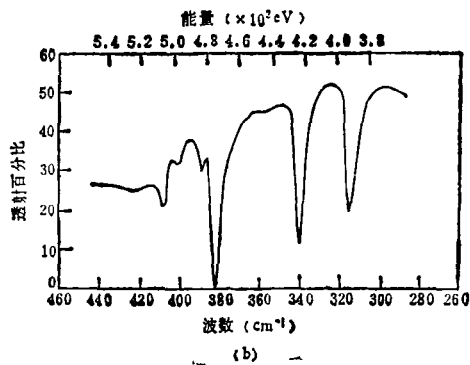
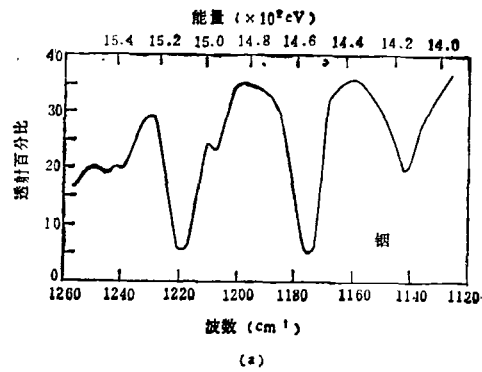
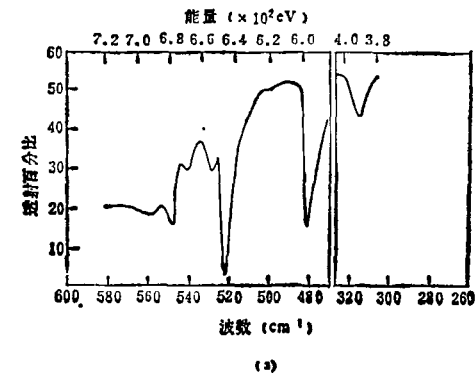


图 1

(a) 铋, $t = 0.63\text{mm}$, $N_D - N_A = 2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$;
(b) 砷, $t = 2.30\text{mm}$, $N_D - N_A = 1.5 \times 10^{13}/\text{cm}^3$

图 2

二、非金属杂质——氧、碳、氢和氮

1. 氧、碳

大规模集成电路所用的 CZ-Si 片, 由于制备单晶过程中的沾污, 会引进大量的杂质氧 ($\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$) 和碳 ($\lesssim 10^{16}\text{cm}^{-3}$), 同时, 氧和碳在硅中的物理行为也很复杂, 特别是在工艺所必须的热处理过程中, 中性的杂质氧可以被激活成施主态, 碳杂质对微缺陷有直接关系, 氧、碳杂质彼此产生互作用, 形成各种沉淀物等。因此, 硅中氧、碳杂质的研究成为近年来一个很活跃的研究课题。

(1) 氧、碳在硅中的状态

通过分析硅中氧、碳的红外吸收光谱, 可以了解氧、碳在硅中的状态。五十年代, 已经肯定氧在硅中处于间隙位置, 但也存在一些(氧、碳)非电活性络合物, 如 SiO_2 颗粒团。硅中氧在 1106cm^{-1} 处有一很强的特征红外吸收峰 ($\Delta\nu \sim 32\text{cm}^{-1}$)。设想一个具有 ν_3 基本振动模式、沿 $\langle 111 \rangle$ 轴的 SiO_2 准分子模型, 可以对这个吸收峰作出很好的解释。实验证明, 在液氮温度下, 1106cm^{-1} 吸收峰因为同位素效应, 分裂成具有七个峰的精细结构^[4]。由于在 1106cm^{-1} 附近的 1118cm^{-1} 处存在硅晶格的三声子吸收 ($2\text{TO} + \text{TA}$, $\alpha \sim 1.04\text{cm}^{-1}$), 因此, 利用液氮温度下 1106cm^{-1} 峰的分裂, 可以区分是由于晶格吸收引起的红外吸收还是由于杂质引起的红外吸收。利用红外吸收测定氧含量是很重要的判据。关于氧在硅中的状态, 以上所述仅仅是很简单情况, 目前还有很多问题尚待澄清。

碳在硅中的状态, 已证明是替位型杂质, 其红外特征吸收峰在 604.9cm^{-1} ($\Delta\nu \sim 8\text{cm}^{-1}$)。更进一步的工作目前尚未见到报道。

(2) 固溶度和扩散系数

关于氧在硅中的固溶度已有不少工作, 但所得结果很不一致。这些结果, 当外推到熔点 ($\sim 1440^\circ\text{C}$) 时都趋于一致, 即氧在硅中的固溶度 $\sim 1.8 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。

碳在硅中的固溶度过去已有一些工作, 结果也很不一致。

关于氧在硅中扩散系数的研究, 最近有一些进展。Oehrlein 等^[5] 经过实验确定出从 1250°C 至 330°C 范围内, 氧的扩散系数与温度的依赖关系为

$$D_{\text{O}_i}(T) = 0.16 \exp(-2.53/kT).$$

这个结果与 Stavola 等^[6] 的结果比较一致, 即

$$D_{\text{O}_i}(T) = 0.17 \exp(-2.54/kT).$$

目前尚未见到碳在硅中扩散系数的研究。

(3) 氧、碳杂质对硅晶格常数的影响

根据 Pauling 四面体半径 (R_t) 的定义, Si, O_2 , C 的 R_t 分别是 $1.17 \text{ \AA}$, $0.66 \text{ \AA}$ 和 $0.77 \text{ \AA}$ 。因此, 可以预期硅掺氧、碳后必然引起晶格常数的明显变化。Takano 等^[7] 测量了硅掺氧后晶格常数的变化, 并证明掺氧后的晶格是膨胀的, 且服从 Vegard 定律, 即

$$\Delta a/a_0 = 4.5 \times 10^{-24} N_{[\text{O}]} = \beta N_{[\text{O}]},$$

式中点阵膨胀系数 $\beta = 4.5 \times 10^{-24}\text{cm}^3/\text{氧原子}$ 。Baker 等^[8] 测定了碳对晶格常数的影响, 证明碳使硅晶格收缩, 也服从 Vegard 定律, 即

$$\frac{\Delta a}{a_0} = -6.5 \times 10^{-24} N_{[\text{C}]} = r N_{[\text{C}]},$$

式中点阵收缩系数 $r = -6.5 \times 10^{-24}\text{cm}^3/\text{碳原子}$ 。

(4) 氧在硅中的能级

硅中氧的能级问题, 至今尚未完全解决。目前人们普遍接受的受主能级 ($E_c - 0.17\text{eV}$), 它是辐照引发空位处俘获一个氧原子构成的, 那 A 中心, 由于氧和空位、辐照缺陷、位错的相互作用, 氧和在有空位情况下深能级杂质 (如 Cu 和 Ni) 的相互作用, 氧和浅受主杂质 (如 B, Al 和 Ga) 相互作用从而在 450°C 附近形成浅施主, 导致氧在硅中能级的复杂性。

常规测量表明, 碳在硅中是非电活性的。目前这方面的工作还很少。

(5) 热处理硅中的氧施主态

热处理硅中的氧施主态问题是目前硅中杂质、缺陷态研究最多和研究历史最长的课题之一。特别是近年来, 这方面工作十分活跃。目

前有许多工作证明,硅中的氧施主态有两种:一种是在较低温度(约 350—500℃)下形成,即所谓热施主(TD);另一种是在较高温度(650—750℃)下形成,即所谓新施主(ND)。现在简单讨论这两种氧施主态。

(A) 热施主(TD)

五十年代,这方面研究已经开始。当时肯定,含氧硅经~450℃热处理后,其电阻率由于氧施主态的产生发生漂移,并且提出了 SiO_2 复合体模型去解释其形成的动力学关系^[9]。后来,进一步证明产生热施主的决定因素是氧,但与晶体的热历史有很密切关系^[10]。热施主的一个重要特征是,碳能抑制其产生。

关于热施主的模型,几十年来提出了许多种。例如,KFR的 Si_mO_n 复合体模型;Helmreich-Sirtl的 O_2V 复合物模型;Gossele等的 $(\text{O}_2 + \text{O}_i)$ 分子团模型;Oehrlein和Corbett的亚稳态氧沉淀物模型等。但是,这方面的工作仍然未能统一。各种模型都从不同角度考虑了热施主的成因和本质。关于热施主的比较具体说明是利用低温红外吸收光谱和霍尔系数的研究结果,认为热施主的电子结构具有双重施主的性质,而这种热施主中心是多种多样的^[11],其典型的能级分别为 $E_1 = 58\text{meV}$ 和 $E_2 = 110\text{meV}$ 。最近,我们利用导纳谱研究了III族、V族杂质对热施主形成的影响,主要结果是:

(a) 硅中高受主浓度(掺硼、铝和镓)增加了热施主态形成的速率,在掺有不同受主杂质的硅中,形成的施主态有不同的速率。

(b) 在分别掺有硼、铝和镓III族浅杂质的硅中,存在着 $E_1 = (E_c - 280 - 350\text{meV})$, $E_2 = (E_c - 120\text{meV})$, $E_3 = (E_c - 52\text{meV})$ 和 $E_4 = (E_c - 30\text{meV})$ 四个施主态。而在掺有磷或锑的硅中,仅观察到 E_2 和 E_4 施主态。

(c) E_1 , E_2 , E_3 和 E_4 施主态浓度取决于退火时间的长短。

这些结果表明:在研究热施主,特别是在讨论与热施主有关的能级时,不能忽略硅的杂质本底影响,从而统一了目前各种有关热施主能级的争论。另一方面,不考虑杂质影响,提出

任何统一的热施主模型也可能是不合适的。

(B) 新施主(ND)

若把硅片在更高温度下(如 650℃)热处理~1小时,热施主便可以全部被消除。但热处理时间加长,如~10小时,则产生另一种施主态,称为新施主。新施主产生的必要条件是硅中必须含有大于 $\sim 5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 的间隙氧。无论P型或n型的含氧CZ-Si都可产生ND,其最高浓度 $\sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。热施主与新施主的物理行为除二者的生成率有很大差别外,还有两点明显的不同:碳杂质对热施主产生抑制作用,但对新施主则起促进作用;热施主在高温(~650℃)下很容易被消除,但新施主在高温(~1000℃)下不容易被完全消除。例如,经高温(~1050℃)长时间(~30小时)热处理后, $\sim 1.33 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 的ND只有~68%被消除。但TD和ND又有很密切的关系。~450℃的预热处理对ND的产生促进最大,而TD浓度愈大的样品,ND浓度也愈大。由此可见,ND与TD是紧密相关的。

2. 氢

氢也是硅中较重要的一种非金属杂质。早在五十年代,人们就研究了氢在硅中的渗透、固溶度和扩散等性质。由于氢原子体积小、重量轻,因此它能在硅中迅速地扩散,例如在1400℃时, $D = 3.4 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$,但它在硅中的溶解度并不高,在1400℃和常压下,氢在硅中的固溶度为 $6.3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 。a-Si材料的迅猛发展,促进了人们对硅中氢的行为进行研究。近年的一些工作^[12]表明,硅中氢原子能够降低以至完全钝化由于激光辐照、 γ 射线辐照等在硅中引入的损伤,引起人们的普遍重视。但是,这种钝化作用的热稳定性差,在一定温度下,硅中的损伤又会重新出现。

(1) 氢在硅中的状态

Singh等^[13]提出在完整的硅晶格中和在含有单空位以及双空位的硅晶格中,围绕不同位置不同数目氢原子的原子簇模型,用EHT方法确定了氢在硅中的稳定间隙位置及其在平衡位置的振动频率,如表4所示。

表 4

状 态 模 式			振动 频率 (cm^{-1})
有无空位	氢原子数	氢原子位置	
无	1	一个氢原子处于四面体间隙	2135
无	1	一个氢原子处于六角间隙	1678
无	2	二个氢原子处于六角间隙	2205
一个空位	1	一个氢原子处于反键间隙	2000
一个空位	1	一个氢原子进入空位	1731
一个空位	2	二个氢原子进入空位	2350
一个空位	3	三个氢原子进入空位	2943
一个空位	4	四个氢原子进入空位	3523
二个空位	6	六个氢原子进入空位	3390

由表 4 可见,在完整硅晶格中,氢原子主要存在于四面体间隙和六角间隙位置。在有空位存在的情况下,氢原子的最低能量位置是饱和悬挂键,当四个氢原子饱和了空位悬挂键后,第五个氢原子可能进入反键间隙的稳定位置^[19]。

人们分别以 FZSi(H₂) 和注氢硅为样品,进一步研究了硅和辐照损伤硅中的氢状态。文献 [14] 测量了 FZSi(H₂) 的吸收光谱,获得了由于硅中不同状态的氢所引起的 2200—1820 cm^{-1} 范围内的多重吸收峰,如图 3 所示。由图 3 可

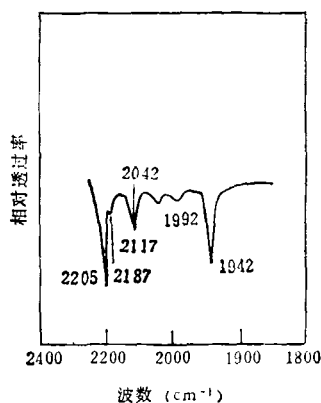


图 3

见,它与 Singh 等根据硅中不同间隙位置氢原子模型计算出的振动模频率很接近,进一步证实了硅晶格中孤立氢原子的不同间隙位置。Stein 和 Gerasimenko 等分别在注氢硅样品的 IR 谱中观察到 2200—1800 cm^{-1} 范围内的吸收带。Stein 还用注入同位素 D 的方法证实了该吸收带对应 SiH_x 的伸张振动。

物理

在高剂量注氢硅样品中,由于注入层内聚集了大量氢,Ligeon 等发现注氢硅样品的表面有气泡和坑。实验证明,氢气泡引起的“肿胀”现象使样品表面产生了明显的晶格畸变。

(2) 氢在硅中的能级

氢原子外层的一个电子被原子核束缚得很紧,电离能为 13.6eV。通常认为氢在硅中是中性杂质,并不起施主或受主作用。但实际并非如此。Ohmuka 等^[15]报道在 300℃ 退火的注氢硅中发现有 0.026eV 的浅施主能级。最近观察到中子辐照的 FZSi(H₂) 在 500℃ 退火后,除有 0.026eV 能级外,还发现了 0.037eV 的浅施主能级。“氢施主”是在含有氢的损伤硅单晶的退火过程中出现的,尽管对氢施主的机理还很不清楚,但可确认“氢施主”是与一定组态的 SiH_x 结构相联系。

3. 氮

近年来,硅中的氮杂质也颇受人们重视,原因是掺氮硅可以提高强度,注氮硅可能用于高阻介质。虽然在晶体生长或热处理时常用氮气作保护气体,但氮在硅中的行为却是复杂的,目前在这方面的工作还远远不够。氮在硅中的固溶度不大,且氮的分凝系数也很小(10^{-7}),因此把它引入硅中是很困难的。通常采用离子注入以及随后进行退火的方式来实现硅中掺氮。

(1) 氮在硅中的状态

尽管人们在注氮硅电学性质方面做了不少工作,但对氮在硅中的状态却了解得很少。随着背散射、核反应、沟道和电子顺磁共振技术的发展,人们对这个问题有了一定的了解和认识。

Mitchell 等^[16]采用 2MeV 氮离子背散射沟道技术和 ¹⁵N(p,α)¹²C 核反应观察、研究硅中氮的行为。Brower^[17]用电子顺磁共振谱(EPR)研究经脉冲红宝石激光退火的注入硅中氮的状态,得出一些重要的结果和结论。

¹⁵N(p,α)¹²C 核反应的典型结果表明绝大部分注入硅的氮处于非替位位置。这可从氮、硅的原子半径相差很大得到解释(氮为 0.70 Å,硅为 1.17 Å)。仅有少量氮(<5%)处于硅晶格的替位位置上。文献[18]的红外测量结果也证

明注氮硅在退火过程中氮的外扩散很少,且形成了化学稳定的 Si-N 键结合。

Brower 的实验也表明,仅有少数氮原子 ($\leq 10\%$ 注入硅的氮原子) 进入硅晶格格点,这与 Mitchell 的结论是一致的。他还发现在 450°C 下经 20 分钟热退火的注氮硅样品中可观察到替位氮中心,激光退火后可得到替位氮中心的注氮硅样品,经 $380\text{--}450^{\circ}\text{C}$ 热退火可导致其它两种类型的氮-缺陷中心的生成。

从注入剂量为 $10^{14}\text{--}10^{17}\text{N}/\text{cm}^2$ 的硅样品在热退火前、后的红外吸收光谱可以看出:对于注入剂量为 $1 \times 10^{16}\text{N}/\text{cm}^2$ 以下的样品,在室温和液氮温度下都未观察到由于氮注入所引起的吸收带。当注入剂量大于 $10^{16}\text{N}/\text{cm}^2$ 时,室温和液氮温度下的测量表明,在 $700\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ 范围内有一些吸收带^[18]。此吸收带的位置和形状与非晶 Si_3N_4 和 Si_xN_y 薄膜中所观察到的 Si-N 键伸张振动所引起的吸收带相似。

(2) 氮在硅中的能级

关于氮在硅中的能级问题,至今尚未完全解决。虽然注入硅的氮仅有少数 ($< 5\%$) 处于硅格点上,但却观察到注入层氮的施主行为。Zorin 等^[19] 得到氮施主电离能为 0.045eV , Ronghang 等^[19] 从实验获得的氮施主电离能为 $0.033\text{--}0.044\text{eV}$, 这两个结果比较一致。而 Kleinfelder^[20] 却发现氮施主电离能为 0.142eV 。最近, Brower^[17] 通过 EPR 方法观察到氮在硅中处于替位位置,发现与具有 T_d 对称性的 V 族浅施主元素不同,硅格点上的氮是一种具有

C_{3v} 对称性的深能级杂质,其能级位置在导带下 0.107eV 处。目前关于硅中氮施主能级,还未见到更多的报道。

三、过渡元素

1. 3d 过渡元素

3d 过渡元素是指元素周期表中从钪(Sc, 原子序数 21)至铜(Cu, 原子序数 29)的九个元素。它们电子层结构的特点是原子外层的 $4s$ 轨道的能量低于内层 $3d$ 电子轨道,故电子是先填充外层轨道 $4s$,然后再填充内层轨道 $3d$ 。硅中 3d 过渡元素有着相似的行为,这与它们在周期表中的位置密切相关。

六十年代初, Ludwig 和 Woodbury^[21] 用电子自旋共振谱(EPR)对硅中的 3d 过渡元素的性质作了较系统的研究。Trumbore 把 EPR 和中子活化分析(NAA)结合起来研究硅中 3d 过渡元素的扩散系数和固溶度。近年来, Weber^[22] 也在这方面作了深入的工作。

(1) 电子结构

为解释所观察到的 EPR 谱, Ludwig 和 Woodbury 提出了硅中间隙和替位的 3d 过渡元素电子态模型。如表 5 所示^[21]。其中 S , L' 和 J 分别代表总自旋、有效轨道角动量和有效角动量。该模型的基本假设是 3d 过渡元素的 $4s$ 轨道上的电子跃迁到 $3d$ 壳层上。由表 5 可见,处于间隙位置的 3d 过渡元素,其 $3d$ 态被分裂为三个一组的 t_2 态和二一个一组的 e 态。此外,

表 5

离子组态	间 隙						替 位	
	V^{2+} $3d^3$	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ $3d^3$	Cr^0, Mn^+ $3d^6$	Mn^0, Fe^+ $3d^7$	Mn^-, Fe^0 $3d^8$	Ni^+ $3d^9$	Cr^0, Mn^+ $3d^2$	Mn^{2-} $3d^7$
3d 轨道 $\begin{cases} e \\ t_2 \end{cases}$ 的填充	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \\ - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \\ - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \\ - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \\ - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \\ - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \\ - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \\ - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \\ - \\ - \end{matrix}$
S	3/2	5/2	2	3/2	1	1/2	1	5/2
L'	0	0	1	1	0	—	0	0
J	3/2	5/2	1, 2, 3	1/2, 3/2, 5/2	1	1/2	1	5/2

表 6

元 素	受主能级 $M_1^{0/-}$	施主能级 $M_1^{0/+}$	双施主能级 $M_1^{+/++}$	对施主能级 $(M_1B_1)^{0/+}$
Ti	$E_c - 0.08\text{eV}$ ($3d^3/3d^4$)	$E_c - 0.28\text{eV}$ ($3d^3/3d^3$)	$E_v + 0.25\text{eV}$ ($3d^3/3d^4$)	
V	$E_c - 0.16\text{eV}$ ($3d^3/3d^3$)	$E_c - 0.45\text{eV}$ ($3d^3/3d^4$)	$E_v + 0.30\text{eV}$ ($3d^3/3d^3$)	
Cr		$E_c - 0.22\text{eV}$ ($3d^4/3d^3$)		$E_v + 0.28\text{eV}$
Mn	$E_c - 0.11\text{eV}$ ($3d^3/3d^3$)	$E_c - 0.42\text{eV}$ ($3d^3/3d^4$)	$E_v + 0.25\text{eV}$ ($3d^3/3d^3$)	$E_c - 0.55\text{eV}(?)$
Fe		$E_v + 0.385\text{eV}$ ($3d^3/3d^3$)		$E_v + 0.10\text{eV}$

在每一态上有双重自旋简并。由于周围硅原子较强的局域化的共价键在硅原子之间集中了一定密度的价电子,因此硅中间隙 3d 过渡元素似乎处于不完全屏蔽的核电荷的立方晶体场中,结果使 3d 电子的 t_2 态能量比 e 态小。而硅中替位 3d 过渡元素则可通过 3d 过渡元素俘获(辐照引起的)空位而获得。考虑到邻近硅原子和四个 3d 电子的杂化作用,该模型假设由于共价键的形成使替位原子处于来自周围价电子负电荷的有效立方晶体场中,结果导致 3d 电子的 e 态能量低于 t_2 态。

(2) 扩散系数和固溶度

在高温下 ($T > 0.7T_m$, T_m 为硅熔点), 3d 过渡元素在硅中能快速扩散。3d 过渡元素的扩散系数随原子序数增加而增加。在硅熔点附近,其扩散系数大约为 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$, 这样高的扩散系数可从间隙扩散机理得到解释。硅中间隙扩散的 3d 过渡元素的激活能一般在 0.5—1.0 eV 之间。

硅中 3d 过渡元素的固溶度 (1100°C) 也随原子序数的增加而增加,从 Ti 的 $2 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 增加到 Cu 的 $9 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。

(3) 3d 过渡元素在硅中的能级

多年来,3d 过渡元素在硅禁带中形成的深能级,引起人们普遍的兴趣。它大大影响硅器件的电性能,因此对 3d 过渡元素的沾污必须给予足够的重视。

表 6 列出了硅中间隙的 3d 过渡元素和过

渡元素——硼对的能级^[22]。按照 Ludwing 和 Wooding 模型,表中给出每一个能级的电子组成。

图 4 示出硅中间隙 3d 过渡元素的能级。

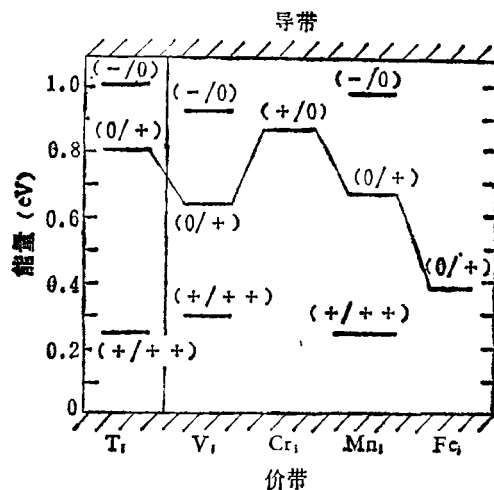


图 4

由表 6 和图 4 可看出,对 3d 过渡元素来说,都存在着 $M_1^{0/+}$ 类型的施主态。一般说来,这个施主态能量随原子序数的减少而增加,但从 Cr 到 V 却有一明显的台阶出现。其施主态能量的减少或许是 3d 层被半填充的缘故。

硅中替位的 3d 过渡元素是一个相当吸引人的问题,它能在非平衡(例如辐照)条件下产生,但目前还不能确定其能级。

2. 稀土过渡元素

稀土过渡元素是指元素周期表从镧(La, 原子序数 57)至镱(Lu, 原子序数 71)的 15 个元

素。

由于对硅中稀土元素的工作做得较少,因此人们对其在硅中的性质了解甚少。

文献[23]报道了用热扩散方法向单晶硅中引入稀土元素 Yb 及其物理性质的研究和用脉冲激光把稀土元素 Yb 引入硅单晶中,发现 Yb 在硅中的扩散系数小于并接近 Al 在硅中的扩散系数。

Gibbons 等^[24]采用离子轰击把稀土元素掺入硅中.他们发现经铥(Tm)离子轰击的不同电阻率(0.008, 0.02, 0.5 和 10 Ωcm)的 P 型硅片表面上均出现 n 型层.实验证明,铥在硅中是间隙式杂质,它呈现出施主作用,其能级位置为 $E_v - 0.29\text{eV}$. 同时他们也注意到经钕(Nd)离子轰击的不同电阻率 0.008—0.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ P 型硅片的表面上,也出现 n 型层.实验证明,其施主能级为 $E_v - (0.35-0.40)\text{eV}$.

关于硅中稀土元素的行为,还有待作进一步深入探索。

四、II, VI 族及其它元素

1. II 族 (Zn, Cd, Hg) 元素

硅中 II 族元素的研究已有一定的历史,特别是锌.早在五十年代,Fuller^[25]和 Carlson^[26]对硅中的锌进行了一些工作.这里我们着重论述硅中锌的行为。

(1) 扩散系数和固溶度

硅中锌的扩散是较复杂的.在 1000—1300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,其扩散系数大约在 10^{-6} — $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ 之间,属于快扩散杂质^[27].在 1350 $^{\circ}\text{C}$ 时,锌在硅中最大固溶度大约为 $1.4 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$.

(2) 电子模型

图 5 为 Fuller 等^[25]提出的硅中锌的电子模型.由于锌在硅中有较高的扩散系数,可以认为在高温下锌的扩散,主要是间隙式的.图 5(a) 表示一个间隙的锌原子在硅中能引进两个施主能级.在高温下,间隙锌和晶格空位作用产生替位锌,图 5(b)表明替位锌原子在硅中引进二个受主能级.图 5(c) 表示锌与硅中杂

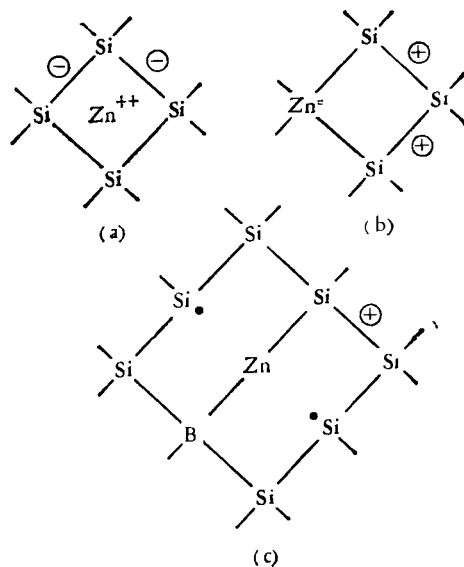


图 5

(a) 施主的间隙锌; (b) 受主的替位锌;
(c) 受主的 ZnB

质作用生成离子对或化合物,如 ZnB,它在硅中起受主作用。

(3) 锌在硅中的能级

Fuller 等^[25]把锌扩散进入分别掺有硼、砷、镓和铝的硅里,用霍尔系数和电导率作为温度的函数,测得锌在硅里引进 $E_v + 0.31\text{eV}$ 的受主深能级和 $E_v + 0.126\text{eV}$ 以及 $E_v + 0.092\text{eV}$ 的浅能级.他们认为,这两个浅能级可能是锌、硼离子和空位相互作用所形成的化合物,即 $\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- + \square + \text{B}^- \rightarrow \text{ZnB}^-$,如图 5(c) 所示, ZnB 起受主作用。

Carlson^[26]通过实验发现在适当掺杂的硅中锌还存在另一受主能级 $E_v + 0.55\text{eV}$. 这表明硅中的锌是双受主杂质。

除用扩散外,人们还利用注入的方式把 II 族元素掺入硅中,以便进一步研究。

Meyer 等利用沟道效应和霍尔测量证实,注入硅中的 II 族元素 (Zn, Cd 和 Hg) 处于四面体间隙位置,并表现出弱施主行为.这与 Fuller^[25]提出的模型一致。

Gulamova 和 Grinberg 都研究了硅中镉的能级,发现它是一个双受主杂质,其能级位于

$E_v + 0.55\text{eV}$ (单电荷)和 $E_c - 0.45\text{eV}$ (双重电荷)处。

硅中的汞分别有两个受主和施主能级。它们位于 $E_c - 0.31\text{eV}$, $E_c - 0.36\text{eV}$ (为受主)和 $E_v + 0.33\text{eV}$, $E_v + 0.25\text{eV}$ (为施主)。

2. VI 族元素 (S, Se, Te)

具有六个外层价电子的 VI 族元素 (S, Se, Te) 在硅中的行为也是大家所关心的问题之一。这里主要讨论硫在硅中的行为。

(1) 扩散系数和固溶度

Carlson 等^[27]发现硫在硅中的扩散系数介于快扩散杂质铜、镍 ($D \sim 5 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$) 和 III, V 族元素 ($D \sim 10^{-11} - 10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$ 在 1200°C) 之间。 $D = 0.92\exp(-2.2/kT)$, $D(1300^\circ\text{C}) = 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$, $D(1100^\circ\text{C}) = 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ 。在 1320°C 时,其最大固溶度为 $3 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, 仅为氧在硅中固溶度的 1/50。

(2) 硫在硅中的能级

VI 族元素在硅中作为替位式杂质,由于它们的六个外层价电子仅有四个要同相邻的硅原子形成四面体键。因此 VI 族元素应该是施主杂质。 Carlson 等证实硫在硅中引进两个施主能级, $E_c - 0.18\text{eV}$ 和 $E_c - 0.37\text{eV}$ 。后来,由于检测手段的不断改进和完善,人们对硅中 VI 族元素的能级有了较系统的认识。文献[28]列出历年来人们有关硅中硫、硒的能级工作。

关于硅中碲的能级, Schaub 等进行了大量工作。他们证明,在 $130-180\text{K}$ 温度范围内,碲具有双重施主的性质,其能级位置分别为 $E_c - 0.20\text{eV}$ 和 $E_c - 0.44\text{eV}$ 处。此外,他们也观察到硅中碲有 $61-67\text{meV}$, $90-97\text{meV}$ 和 42meV 三个浅施主能级。

3. 贵金属金和铂

在半导体工艺中,金是一种颇为重要的寿命控制杂质。它是人们目前研究和了解较多的深能级杂质之一。金在硅中起着复合中心的作用,它能使硅的少数寿命降低。金是一价元素,在硅中,常有一部分金以替位形式存在,大部分则以间隙形式存在。在这种情况下,金原子可以释放出一个价电子,形成带正电的金离子

Au^+ , 对应于施主能级 E_{ti} , 它位于价带顶上 0.35eV 处。金原子也可以接受一个电子,形成带负电的金离子 Au^- , 对应于受主能级 E_{ti} , 它位于导带底下 0.54eV 处。但这两个能级并不是同时起作用,因为金不能既成为带正电的正离子,同时又成为带负电的负离子,在一定的条件下,只能以其中一种状态存在。如在 n 型硅中,因为自由电子很多,金容易接收电子成为 Au^- 离子,所以受主能级 E_{ti} 起主要作用。这时 Au^- 对空穴的俘获截面很大,当 Au^- 俘获了一个空穴则完成了复合一对电子和空穴的作用, $\text{Au}^- + \text{p} \rightarrow \text{Au}$ 俘获空穴,于是它立即又俘获一个导带中的电子恢复了 Au^- 的原状, $\text{Au} + \text{e} \rightarrow \text{Au}^-$ 俘获电子,等待下次的复合。

同样在 p 型硅中,因为自由电子较少,金很容易释放出价电子而成为 Au^+ 离子,所以施主能级 E_{ti} 起主要作用。这时带正电的 Au^+ 离子很容易再俘获一个电子, $\text{Au}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Au}$ 俘获电子,而 E_{ti} 一旦俘获一个电子以后,马上给价带释放一个电子而恢复原状, $\text{Au} + \text{p} \rightarrow \text{Au}^+$ 俘获空穴。

同金一样,铂也是控制硅中少数寿命的杂质之一,人们对它的兴趣也在不断增大。

Conti 等和 Smith 等研究了硅中铂的溶解度。根据中子活化分析,在 1150°C , 铂的溶解度为 $10^{17}/\text{cm}^3$ 。近年来的工作表明^[29],在不同本底掺杂浓度的 n-Si 和 p-Si 扩铂的深扩散结样品中,利用暗电容瞬态法及热激电容法可观察到铂在 n-Si 中有两个能级,分别位于 $E_c - 0.19\text{eV}$ 和 $E_c - 0.36\text{eV}$, 铂在 p-Si 中也有两个能级,分别位于 $E_c + 0.22\text{eV}$ 和 $E_v + 0.44\text{eV}$ 处。

硅中铂的复合行为比较复杂,若在扩铂的深扩散 p-n 结样品中,将结的偏压从不同负偏置回到零偏置时,可观察到两种复合过程中的瞬态行为^[29]。

尽管几十年来人们对硅中杂质的物理行为进行了大量的理论和实验工作,并且在实际应用中取得巨大成果,但真正弄清楚的杂质为数

极少。由于大规模集成电路发展的需要,对材料的要求日益提高,对杂质的限制和利用也显得十分重要。因此对硅中杂质行为的研究更具有紧迫性和实用性。这方面工作包括理论和实验两方面,可以预期,这些工作取得进展后,必然会大大推动应用工作向前发展。

参 考 文 献

- [1] Burstein et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **1**(1956), 65.
- [2] N. B. Hannay 著,郑广垣等译,半导体,上海科学技术出版社,(1963),§10.
- [3] B. Pajot et al., *Solid State Commun.*, **31**(1979), 759.
- [4] 许振嘉等,物理学报, **29**(1980), 867.
- [5] G. S. Oehrlein et al., *Mat. Res. Soc. Symp.*, **14**(1983), 107.
- [6] M. Stavola et al., *Appl. Phys. Lett.*, **42**(1983), 73.
- [7] Y. Takano et al., *Semiconductor Silicon*, Eds., H. R. Huff and R. P. Burger, (1973), 95.
- [8] J. A. Baker et al., *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 4365.
- [9] W. Kaiser et al., *Phys. Rev.*, **112**(1956), 1546.
- [10] 许振嘉,稀有金属, **2-1**, (1983), 21.
- [11] 许振嘉等,物理学报, **31**(1982), 1362.
- [12] 卢励吾等,半导体学报, **4**(1983), 455.
- [13] V. A. Singh et al., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **81**(1977), 637; *Phys. Lett.*, **65A**(1978), 261.
- [14] 张正南、许振嘉,物理学报, **31**(1982), 994.
- [15] Y. Ohmura et al., *Solid. Stat. Commu.*, **11**(1972), 263.
- [16] J. B. Mitchell et al., *J. Appl. Phys.*, **46**(1975), 332.
- [17] K. L. Brower, *Phys. Rev. B.*, **26**(1983), 6040.
- [18] 许振嘉等,半导体学报, **5**(1984), 258.
- [19] E. I. Zorin et al., *Sov. Phys. Semicond.*, **2**(1968), 111; P. E. Roughan et al., *Proc. 133rd Meeting Electrochem. Soc., Abstracts, Boston*, (1968), p. 74c.
- [20] W. J. Kleinfelder, Thesis (Stanford University, 1967); W. J. Kleinfelder, SEL Technical Report, No. K701-1, (1967).
- [21] G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, *Solid State Phys.*, **13**(1962), 223; *Phys. Rev.*, **117**, (1960), 102.
- [22] E. R. Weber, *Appl. Phys.*, **A30**, (1983), 1.
- [23] 鲁永令、傅春寅,半导体学报, **5**(1984), 540.
- [24] 傅春寅、鲁永令,半导体学报, **5**(1984), 671.
- [25] J. E. Gibbons et al., *Nuc. Inst. Meth.*, **38**, (1965), 165.
- [26] C. S. Fuller et al., *Phys. Rev.*, **105**(1957), 379.
- [27] R. O. Carlson, *Phys. Rev.*, **108**(1957), 1390.
- [28] R. O. Carlson et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **8**(1959), 81.
- [29] H. G. Grimmeiss et al., *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 4212; 3740.
- [30] 周洁等,物理学报, **32**(1983), 497.

“分子束-表面”散射装置研制成功

我国第一台“分子束-表面”散射装置研制成功,并于1985年5月18日通过技术鉴定。该项目是根据1979年真空科学规划,从1982年开始研制,经中国科学院基金会资助由南开大学电子科学系席光康副教授领导的“分子束-表面”研究组完成的。该装置可在单次碰撞条件下进行气体分子与固体表面吸附、解吸、反应(催化)、腐蚀、能量适应等课题研究,从分子(原子)水平揭示表面过程的微观机理,同时可广泛用于能源开发,化工催化、环境保护、真空、材料等国民经济领域里的技术性研究。该装置技术指标如下:

1. 真空系统各部分极限与工作压强见表1。

表 1

名 称	束源室	准直室	引入室	分析室
$P_{\text{极限}}(\text{Pa})$	3.1×10^{-4}	1.7×10^{-4}	2.3×10^{-4}	8.1×10^{-6}
$P_{\text{工作}}(\text{Pa})$	1.7×10^{-2}	3.6×10^{-3}	2.4×10^{-4}	1.3×10^{-6}

2. 在进气压强为 $6.7 \times 10^{-2} - 1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 条件下,可提供直流及调制频率在 $4 - 200 \text{Hz}$ 范围变化的 $10^{14} - 10^{12} \text{分子/cm}^2 \cdot \text{s}$ 的分子束强度。

3. 四极滤质器最小可检分压强优于 $1 \times 10^{-10} \text{Pa}$; 锁相放大器最小可检信号优于 $1 \times 10^{-9} \text{V}$ 。

该装置在研制过程中进行了 Co/Pd , O_2/Pd 表面吸附与脱附和 Co/Pd 表面氧化等研究工作,取得了一些迄今未见报道的新结果。

实验和测试表明,该装置的各项指标都达到和超过了原设计指标,该装置性能稳定可靠,重复性好,达到了国外同类装置的水平,为促进我国表面科学和技术的发展提供了一个有力的工具。

(胜 林)