

热预处理对中子辐照直拉硅中热施主的影响

邓晓冉¹ 杨 帅^{2,†}

(天津工程师范学院数理系, 天津 300222)

(天津理工大学理学院, 天津 300191)

摘要: 对快中子辐照的直拉硅分别进行了 650℃ 和 120℃ 快速(RTP) 热处理. 450℃ 下不同时间热处理激发热施主, 通过四探针测量电阻率和载流子浓度的变化规律, 应用傅里叶红外光谱(FTIR) 测量间隙氧含量的变化. 实验表明经 650℃ 热处理, 使辐照样品热施主的形成受到了抑制; Ar 气氛 RTP 预处理条件下, 随辐照剂量的增加热施主形成的总量会不断下降. N₂ 气氛 RTP 预处理, 使未辐照样品的热施主形成被抑制, 气氛对辐照样品热施主的形成没有明显的影响.

关键词: 中子辐照; 热施主; 直拉硅; 辐照缺陷

PACC: 617Y; 6170B; 618H

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)02-0200-04

1 引言

高能粒子辐照使晶格原子离开正常格点位置引起位移损伤^[1]. 位移损伤缺陷的引入, 使硅晶体中原有的周期性势场受到破坏, 从而在硅的禁带中引入能级, 并呈现出不同的电荷状态, 使直拉硅的少子寿命、多子浓度和迁移率发生退化. 辐照缺陷对硅单晶原有电学性能的影响与其引入的能级在硅禁带中(与费米能级相对)的位置及辐照缺陷密度相关^[2,3]. 一般说来, 辐照缺陷密度越大, 对硅单晶电学性能的影响也越大^[4]. 呈受主态(或施主态)能级的辐照缺陷主要影响 n(或 p)型硅单晶的载流子浓度、导电类型. 作为载流子的有效复合和散射中心的是深能级缺陷和缺陷团, 即辐照缺陷在禁带中央附近引入的能级是载流子有效的复合中心, 主要对硅单晶的少子寿命产生影响. 而其中的浅能级缺陷只是载流子俘获中心, 由于辐照缺陷对载流子的散射作用, 还会导致载流子迁移率的下降.

热中子辐照在硅中只引入纯施主杂质^{31P}, 已广泛应用于高压大功率器件的区熔单晶硅的磷掺杂, 在半导体的中子嬗变掺杂过程中, 辐照损伤主要是由其中的快中子成分引起的. 通过对快中子辐照直拉硅的退火行为研究, 有助于揭示单晶硅中辐照缺陷的转变及其与氧的相互作用机制, 进一步揭示辐照促进氧沉淀、抑制硅片表面氧化层错、加速氧扩散的内在机理, 从而达到利用缺陷控制缺陷的目的.

本文作者对热中子进行严格屏蔽, 研究快中子

辐照的 n 型直拉硅在不同温度及不同气氛下热处理, 通过四探针测量样品中载流子浓度、电阻率的变化规律, 进而分析辐照引入的各种缺陷对直拉硅热施主形成的影响.

2 实验

将晶向为〈111〉, n 型, 初始电阻率为 40~60 Ω·cm, 原始间隙氧含量为 $[O_i] = 1.03 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 CZ-Si 单晶锭在中国原子能科学研究院轻水堆上进行快中子辐照, 辐照温度为 45℃. 反应堆产生的中子流中有热中子(能量为 0.025eV)和快中子(0.1~500MeV). 热中子的剂量率为 $2.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 热中子和快中子之比为 20:1 为了实现快中子辐照, 设法屏蔽掉慢中子, 将样品用镉金属薄片包裹, 放在反应堆中子孔道中, 这样绝大部分热中子被金属镉吸收, 只有快中子辐照样品, 金属镉薄片内外的热中子之比为 $1.2 \times 10^{-5} : 1$, 由此获得的快中子剂量率为 $6.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 通过控制辐照时间得到不同的辐照剂量如表 1 所示.

表 1 样品名称及辐照剂量

Table 1 Number and the irradiation dose of the samples

样品名称	S0	S1	S2	S3	S4	S5
辐照剂量($10^{17} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0	1	5	10	58	107

辐照后样品分别切片, 经过严格的清洗后, 进行化学抛光. 对 S5 样品进行 200~1200℃ 2h 热处理,

† 通信作者. Email: shyangleL@126.com

2006-07-19 收到, 2006-10-25 定稿

保护气氛为 Ar 气. 对 S0~S5 样品进行了 650°C 2h 预处理, 然后将样品放在 Ar 气氛中 450°C 退火形成热施主; 对部分 S0~S5 样品进行 1200°C RTP 预处理, 退火气氛分别为 N₂ 和 Ar 气, 然后分别在 450°C 对样品进行热处理形成热施主. 退火样品经 HF 漂洗去除硅片表面的氧化层后, 通过 FTIR 测量了不同退火温度下样品中间隙氧浓度的变化; 通过四探针, 测量样品的电阻率和载流子浓度的变化.

3 结果与讨论

3.1 650°C 预处理对热施主形成的影响

图 1 为 S0~S5 样品经过 650°C 2h Ar 气氛预处理后, 通过 450°C 热处理, 热施主浓度随退火时间的变化. 对于 S0 样品, 650°C 预处理后电阻率基本保持不变, 在 450°C 退火过程中热施主浓度随时间的延长呈线性增加. 而对于快中子辐照的样品 (S1~S5), 辐照剂量越大, 载流子浓度的变化越不明显.

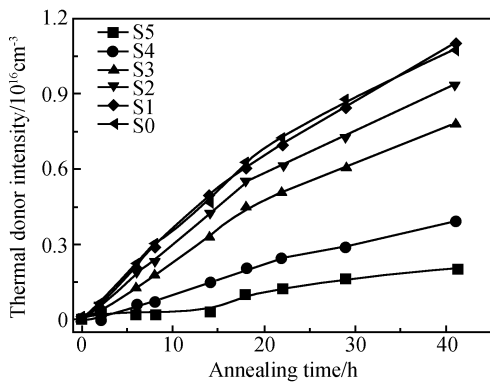


图 1 450°C 热处理快中子辐照样品 (S0~S5) 的热施主浓度随退火时间的变化

Fig.1 Dependence of the donor concentration of the samples (S0~S5) annealed at 450°C on the annealing time

从图 1 可以知道, 由于 S1 样品辐照剂量较小, 因此在 450°C 热处理过程中辐照缺陷对热施主的影响很小. 随辐照剂量增加超过 10¹⁹ 数量级 (S4 和 S5 样品), 辐照引入的缺陷对热施主的形成产生了明显的抑制作用, 载流子浓度随退火时间的延长缓慢变化. 这表明辐照引入的各种缺陷抑制了热施主的生成, 并且随辐照剂量的增加这种抑制作用更加明显.

图 2 为 S5 样品在不同温度退火 2h 后间隙氧浓度的变化, 退火温度在 600~650°C 时, 间隙氧浓度会很快地下降, 这是因为快中子辐照直拉硅在此温度范围内热处理会形成与氧有关的四空位型缺陷^[5], 大量四空位的形成导致了间隙氧浓度的下降. 同时, 由于辐照后硅中大量存在的是一些空位型缺

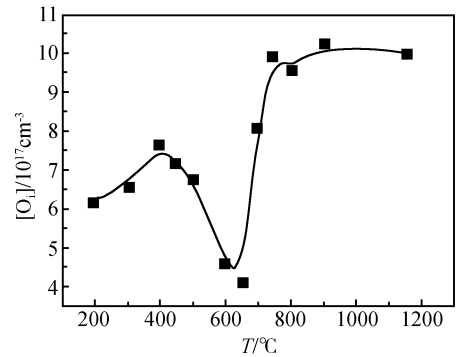


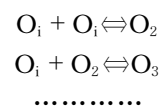
图 2 等时退火 2h S5 样品中间隙氧浓度随退火温度的变化
Fig.2 Dependence of the [O_i] on the annealing temperature of the sample S5 annealed for 2h

陷, 其主要形式为 VO 和 V₂ 以及一些多空位复合体, 并且在后续的热处理过程中, 这些空位-杂质复合体会俘获更多的空位和间隙氧原子形成更复杂的缺陷态, 一般会出现 V₂O₂, V₂O₃ 和 VO₂ 等空位型缺陷^[6], 文献^[7]认为 VO 和 VO₂ 对于氧沉淀的形成起了至关重要的作用, 这些缺陷会在大于 600°C 的热处理中成为间隙氧原子有效的复合中心, 大量的间隙氧被俘获在缺陷处, 导致了间隙氧含量的下降, 并成为氧沉淀的初始核心. 辐照对热施主的抑制可以解释为: 在 650°C 形成了大量的 V_nO_m 复合体, 使得硅中的间隙氧的浓度迅速下降 (如图 2), 由于间隙氧是热施主形成的必要成分, 热施主产生的速率和浓度与初始氧含量有关, 形成的初始速率与间隙氧浓度的四次方成正比, 最大浓度 [TD]_{max} 与氧浓度的三次方成正比^[8,9]. 因此间隙氧含量的降低抑制了后续 450°C 热处理中热施主的生成.

3.2 1200°C RTP 预处理对热施主生成的影响

图 3 为 S0~S4 样品经 1200°C Ar 气氛快速预处理后, 通过 450°C 热处理, 热施主浓度随退火时间的变化. 经 1200°C Ar 气氛快速热处理后, 辐照样品与未辐照样品在 10h 以内热处理后热施主的生成速率几乎相同. 这表明经快速热处理由辐照引入的主要缺陷被消除了. 当退火时间大于 15h 后, 辐照样品 (S1~S4), 热施主浓度的增加逐渐趋近平缓, 很快达到一个最大值, 并且随辐照剂量的增加, 施主最大浓度值降低. 表明辐照抑制了热施主产生的总量, 随辐照剂量增加这种抑制作用不断增强.

根据热施主的 OSB 模型, 间隙氧原子按下式成团:



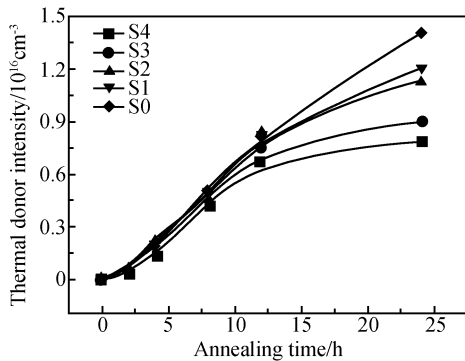
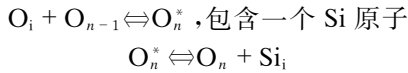


图 3 不同剂量快中子辐照样品(1200℃ RTP Ar + 450℃)的热施主浓度随退火时间的变化

Fig.3 Donor concentration of the samples (S0~S4) preannealed at 1200℃ (RTP) in Ar ambience as a function of the time in the heat treatment at 450℃

O_n^* 为包含 n 个氧原子和一个电活性硅原子的氧团. $n > 5$ 的所有 O_n^* 都是施主. 可以认为: RTP 过程中大量的辐照缺陷发生解体, 释放出空位和间隙氧原子, 450℃ 热处理过程中大量的间隙氧原子发生组团, 表现出电活性, 间隙氧组团所产生的失配应力会因吸收空位而释放, 从而会吸收更多的氧原子, 因此在辐照样品中热施主(氧团)所包含的氧原子较未辐照样品更多, 所以生成的热施主的总量会降低.

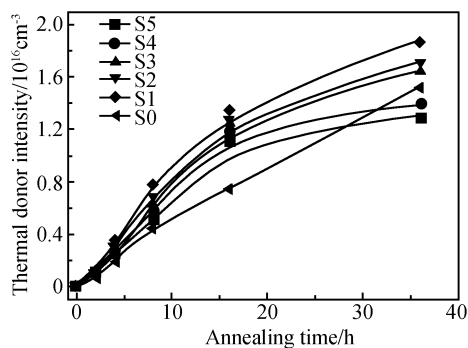


图 4 不同剂量快中子辐照样品(1200℃ RTP N₂ + 450℃)的热施主浓度随退火时间的变化

Fig.4 Donor concentration of the samples (S0~S5) preannealed at 1200℃ (RTP) in N₂ ambience as a function of the time in the heat treatment at 450℃

样品 S0~S5 经 1200℃ N₂ 气氛快速预处理, 450℃ 热处理后热施主浓度随退火时间的变化如图 4 所示. 经 1200℃ N₂ 气氛快速热处理后, 在 450℃ 15h 以内热处理, 辐照样品较未辐照样品有较快的热施主生成速率. 文献[10~12]报道, 微氮硅在 450℃ 热施主效应会被抑制. 这是由于生成了与氮相

关的氮氧复合体的缘故. 因此氮气氛 RTP 热处理条件下, 会有少量的氮原子进入到硅的表面, 由于氮原子的存在改变了氧原子的热处理行为, 从而抑制了热施主的生成. 对于辐照样品 450℃ 热处理 15h 以内, 在两种气氛下 RTP 预处理, 热施主的生成速度几乎相同, 表明在快速热处理时, 快中子辐照硅中氮原子的引入被抑制了. 可以认为: 辐照引入的大量空位型缺陷在 RTP 过程中分解并向硅片表面扩散, 由于氮的引入是通过氮化硅片表面, 向硅片内部注入空位引起的, 所以辐照产生的空位在高温下的外扩散抑制了氮的引入.

延长热处理时间未辐照样品中热施主生成速率保持不变, 仍呈线性增加; 对于辐照样品, 随辐照剂量的增加, 热施主的生成速率逐渐减慢. 与上述的结果相似, 在 N₂ 气氛下快速预处理辐照抑制了热施主生成的数量.

4 结论

通过对快中子辐照的直拉硅 650℃ 预处理, 热施主的形成得到了抑制, 而且实验表明, 随辐照剂量的增加这种抑制作用越显著. 1200℃ RTP 预处理: Ar 气氛下辐照样品热施主的形成速率与未辐照样品相近, 随辐照剂量的增加形成的热施主总量会不断减少, 即辐照抑制了热施主的总量. N₂ 气氛下, 未辐照样品的热施主形成被抑制, 气氛对辐照样品热施主的形成没有影响.

参考文献

- [1] Levalois M, Marie P. Damage induced in semiconductors by swift heavy ion irradiation. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 1999, 156: 64
- [2] Kuhnke M, Fretwurst E, Lindstroem G. Defect generation in crystalline silicon irradiation with high-energy particles. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2002, 186: 144
- [3] Eremin V, Ivanov A, Verbitskaya E, et al. Analysis of divacancy related traps induced by proton, neutron and Gamma radiation in high resistivity silicon detectors. Nucl Instrum Methods Phys Res A, 1994, 26: 120
- [4] Li Y X, Guo H Y, Liu B D, et al. The effects of neutron irradiation on the oxygen precipitation in Czochralski-silicon. J Cryst Growth, 2003, 253: 6
- [5] Huang Maorong, Wang Yunyu, Yang Juhua, et al. Positron annihilation study of silicon irradiated by neutron. Chinese Science Bulletin, 1997, 42 (5): 480 (in Chinese) [黄懋容, 王蕴玉, 杨巨华. 用正电子湮没研究中子辐照 Si. 科学通报, 1997, 42 (5): 480]
- [6] Meng Xiangti. The researchful evolution of oxygen-defects in silicon irradiated by neutron and electron. Journal of Synthetic Crystals, 2000, 29 (5): 247 (in Chinese) [孟祥提. 中子和电子辐照 Si 中的氧相关缺陷研究进展. 人工晶体学报, 2000, 29(5): 247]

- [7] Prakash O, Upreti N K, Singh S. Behaviour of oxygen in CZ-silicon during 430~630°C heat treatment. *Materials Science and Engineering B*, 1998, 52: 180
- [8] Prakash O, Singh S. Oxygen related donors in Czochralski-grown silicon annealed at 465~650°C. *J Phys Chem Solids*, 1999, 60: 353
- [9] Neustroev E P, Antonova I V, Popov V P, et al. Enhanced formation of thermal donors in oxygen-implanted silicon annealed at different pressures. *Physica B*, 2000, 293: 44
- [10] Yanga D, Klevermann M, Murin L I. Shallow thermal donors in silicon doped with isotopic oxygen. *Physica B*, 2001, 302/303: 193
- [11] Yang Deren, Fan Ruixing, Li Liben, et al. Donor formation in nitrogen doped silicon. *J Appl Phys*, 1996, 80: 1493
- [12] Zhang Xiwen, Que Duanlin, Shi Xiaohong, et al. Study of photothermal ionization spectroscopy of nitrogen related donors in Czochralski silicon under nitrogen atmosphere. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18 (5): 337 (in Chinese) [张溪文, 阙端麟, 石晓红. 气氛掺杂直拉硅单晶中氮关施主的光热电离光谱研究. *半导体学报*, 1997, 18 (5): 337]

Effect of Pretreatment on Thermal Donors in Neutron-Irradiated Czochralski Silicon

Deng Xiaoran¹ and Yang Shuai^{2,†}

(1 Department of Mathematics and Physics, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)

(2 College of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China)

Abstracts: The influence of pretreatment on the thermal donors (TD) in neutron-irradiated Czochralski silicon is investigated with four-point probe measurement and Fourier transform infrared spectrometry. The results show that the amount and the generation rate of the thermal donors are depressed after preheating treatment at 650°C. After rapid thermal processing at 1200°C in N₂ atmosphere, the number of the donors is depressed in irradiated silicon; but in Ar atmosphere, the number of the donors is depressed in non-irradiated silicon.

Key words: neutron irradiation; thermal donor; Czochralski silicon; irradiated defect

PACC: 617Y; 6170B; 618H

Article ID: 0253-4177(2007)02-0200-04

† Corresponding author. Email: shyangeL@126.com

Received 19 July 2006, revised manuscript received 25 October 2006