

# 中子辐照硅的正电子湮没寿命谱研究

罗宗德 游志朴

(四川大学物理系, 成都, 610064)

1990年12月26日收到, 1991年5月27日修改定稿

研究了中子辐照硅中正电子湮没寿命谱的等时退火特性, 得到与文献[1]不相同的结果。实验资料对比表明, 本工作的结果与 EPR、IR、DLTS 的实验能更好地符合。对[1]中的双空位运动形成四空位的模型提出质疑。指出中子能谱不同很可能是导致缺陷俘获态寿命退火特性相异的重要原因。

PACC: 6180H 7870B 7165 6170B

## 一、引言

正电子湮没寿命谱技术在半导体空位型缺陷研究中正日益受到重视和较多地应用<sup>[2]</sup>。Dannefear 等人提出的缺陷俘获态寿命与空位类型的对应值关系<sup>[3][4]</sup>, 目前较普遍为研究者所采用<sup>[4-6]</sup>。在中子辐照硅缺陷的退火特性的研究中, Dannefear 等测到缺陷俘获态起始寿命值为 320—350ps, 经过 150—250°C 退火, 其寿命值上升至 430—450ps, 这一结果被解释为在退火过程中双空位结合而形成了四空位复合体<sup>[4]</sup>。

本文报道了与文献[1]完全不同的一组中子辐照硅的正电子湮没寿命谱退火特性, 对实验结果的分析表明, 中子辐照能谱对正电子湮没寿命谱的测试结果有很大影响。

## 二、实验

本工作所用样品材料是 n 型 1000Ωcm 氢区熔单晶硅, 含氧量  $< 2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ , 碳含量  $< 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 。将单晶锭沿晶体轴向切成厚约 1mm 的薄片, 部分片子经 850°C 一小时去氢处理, 然后将去氢和未去氢样片一起置入轻水堆中, 辐照温度保持在 40°C 左右, 中子总通量为  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ , 热/快中子比为 9, 中子辐照后的样品在室温下搁置一年再进行正电子湮没寿命谱测量。测量前先研磨样片并化学抛光, 从室温开始进行等时退火, 每 50°C 间隔一点, 每个温度点退火时间为  $30 \pm 0.5$  分钟, 在 200°C 以下温区, 用普通恒温箱退火, 恒温精度为  $\pm 5^\circ\text{C}$ , 200°C 以上温度范围, 在自动控温的石英扩散炉中进行退火, 通以纯净 N<sub>2</sub> 保护, 温控精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。室温恒定在  $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$  下进行正电子寿命谱测量, 正电子源 <sup>22</sup>NaCl 密封于 1cm × 1cm Mylar 膜内, 膜厚约 1 μm, 源强 3.5 μCi, 寿命谱仪的时间分辨率 FWHM 值为  $208 \pm 2$  ps。谱仪经 24 小时预热后开始测量, 每个寿命谱累积计数  $1 \times 10^6$  个, 谱的峰顶计数达 110000, 收集时间约 5000 秒。谱数据直接从多道脉

冲幅度分析器传送到 IBM-PC/XT 微型计算机, 按规定的格式建立磁盘数据文件供解谱。我们用 Positronfit-extended 程序作三成分解谱, 保证拟合方差  $\frac{\chi^2}{v-1} < 1.10$ , 由测量谱矩心及拟合成分求得的二个平均寿命值相差  $\leq 2\text{ps}$  ( $150^\circ\text{C}$  退火点为  $4\text{ps}$ ); 为确定源表面成分, 测定充分退火的高纯单晶硅的寿命谱, 二成分拟合得  $\tau = 226\text{ps}$ ,  $I_1 = 98.8\%$ ,  $I_2 = 1.2\%$ , 考虑到比较对象[1]中源强  $1.5 \mu\text{Ci}$  的铝源修正  $0.50\%$ , 本工作取源表面修正相对强度  $1\%$ 。

### 三、实验结果

由解谱所得中子辐照样品中, 缺陷捕获态寿命  $\tau_2$  的等时退火特性如图 1 所示, 其相对强度  $I_2$  的变化如图 2 所示。为了比较, 在同一图中绘出了文献[1]的测试相应结果。

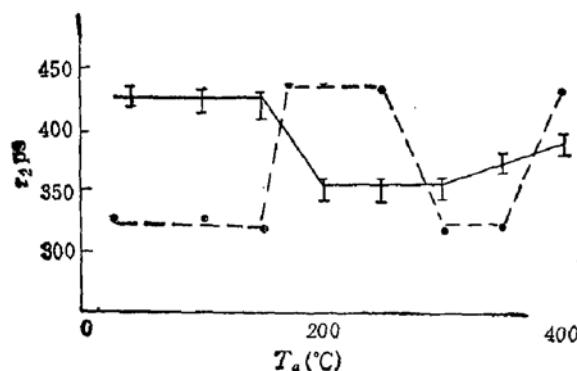


图 1 捕获态寿命  $\tau_2$  随退火温度  $T_a$  变化。本工作用实线表示, 虚线是文献[1]的结果

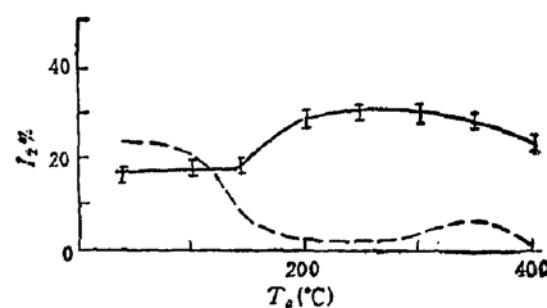


图 2 寿命谱第二成分相对强度  $I_2$  随退火温度  $T_a$  变化。实线表示本工作, 虚线表示文献[1]的结果

如图 1 所示, 中子辐照后, 硅中的缺陷捕获态寿命值  $\tau_2$ , 本实验测得为  $430 \pm 25\text{ps}$ , 而文献[1]的  $\tau_2$  起始值为  $320\text{--}350\text{ps}$  之间, 两者相差  $100\text{ps}$  左右。经  $200^\circ\text{C}$  等时退火后, 本工作测得  $\tau_2$  值明显下降至  $340 \pm 15\text{ps}$ , 同时其相对强度  $I_2$  由  $15\%$  上升到  $29\%$ , 即升高了约一倍; 而文献[1]的  $\tau_2$  经  $150^\circ\text{C}$  退火后, 上升至  $435 \pm 30\text{ps}$ , 同时其相对强度由  $24\%$  下降至  $7\%$  左右。即是说, 本实验的结果与文献[1]的结果, 无论从起始寿命成分和退火过程中组分的变化看, 都正好相反。

### 四、讨 论

1. 中子不带电, 不会因为与晶格原子间产生库仑相互作用而损失能量, 能直接与晶格原子发生碰撞, 把能量传递给晶格原子。由于中子质量远比电子大, 能量转移截面也大, 因此, 高能中子辐照硅中缺陷的产生过程主要是级联过程<sup>[7]</sup>, 在硅中产生的缺陷主要是缺陷的复合体或集团<sup>[8]</sup>。EPR 的研究表明, 中子辐照硅中, 观测到的主要缺陷与辐照温度有关, 在低于  $150^\circ\text{C}$  条件下辐照, 主要产生四空位复合体<sup>[9,10]</sup>。本工作中测得中子辐照后的缺陷捕获态寿命值为  $430 \pm 25\text{ps}$ , 按照 Dannefear 的模型<sup>[4]</sup>, 这个寿命值正相应于硅中四

空位复合体。

四空位的 EPR 谱  $P_3$  的退火温度为  $170-200^\circ\text{C}$ <sup>[9,10]</sup>, 这种 $\{110\}$ 平面四空位链, 在硅原子稍加位移就可分裂为两个双空位, 本文报道的  $200^\circ\text{C}$  退火后,  $\tau_2$  下降为  $340 \pm 15 \text{ ps}$ , 按 Dannefear 的模型这正好相应于双空位的捕获态寿命值。由于一个四空位分解为两个双空位, 因而图 2 中  $I_2$  有显著增加。

EPR 测试表明, 区熔 (FZ) 硅中双空位在  $350^\circ\text{C}$  才开始减少,  $400^\circ\text{C}$  消失<sup>[11]</sup>, 其退火激活能为  $1.3 \text{ eV}$ ; 红外吸收光谱 (IR) 测得在 FZ 硅中双空位从  $300^\circ\text{C}$  开始减少, 退火激活能为  $1.25 \text{ eV}$ <sup>[12]</sup>; 深能级瞬态谱 (DLTS) 测得在 FZ 硅中双空位在  $280^\circ\text{C}$  开始减少, 退火激活能为  $1.47 \text{ eV}$ <sup>[13]</sup>。本实验如图 1 和图 2 所示, 在  $250-300^\circ\text{C}$  的退火中,  $\tau_2$  和  $I_2$  的值都不变, 同上述各退火实验中双空位在  $300^\circ\text{C}$  以下是稳定的结论相一致。

综上所述, 本实验的结果与中子辐照硅中缺陷产生过程的分析, 与 EPR、IR、DLTS 等其它测试方法的测量结果是符合得相当好的。

2 Dannefear 认为, 中照后  $\tau_2 = 320-350 \text{ ps}$  成分为双空位, 并认为双空位在  $170^\circ\text{C}$  运动结合为四空位, 而且四空位至  $350^\circ\text{C}$  前都是稳定的, 他的这些结论也是与 EPR 的结果相比较而得出的。但我们注意到,  $170^\circ\text{C}$  时 EPR 只测到双空位的取向改变 (reorientation), 这是指双空位结构中最近邻原子位置的调换<sup>[14]</sup>, 因而不需要太高的温度, 但以此为根据, 推断在该温度下双空位开始集聚 (aggregation) 成为四空位是没有充分理由的。从物理过程来讲, reorientation 相当于缺陷的转动, 而 aggregation 则要求多个缺陷运动并相结合, 这是两个完全不同的过程。其次, 文献 [1] 中引用了 Lee 和 Corbett 在讨论中照硅的退火特性时, 认为  $P_3$  ( $\{110\}$  平面四空位链) 可能在退火过程中转化成  $A_3$  谱,  $A_3$  可能是  $\{111\}$  平面的四空位,  $A_3$  的退火温度是  $350^\circ\text{C}$ 。但这一结构并未被进一步的实验证实, corbett 本人也将四空位的退火温度标为  $200^\circ\text{C}$  左右<sup>[14]</sup>。基于以上考虑, 我们认为从双空位运动而得到四空位的模型的立论, 根据是不充分的。

3. 我们实验所用样品及解谱方法与 [1] 相似, 但结果差异很大。本工作所用的辐照反应堆的中子热/快比为 9, 快中子辐照通量大于  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ , 而文献 [1] 所用中子源的热/快比为 55, 快中子辐照通量仅为  $4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ , 即本工作样品的快中子辐照剂量比 [1] 的大 25 倍, 快中子比例大 6 倍; 文献 [15] 报道了一组  $\tau_2$  和  $I_2$  的退火特性, 硅中子辐照后的  $\tau_2$  为  $400 \text{ ps}$ ,  $100^\circ\text{C}$  退火后上升到  $500 \text{ ps}$ ,  $150^\circ\text{C}$  后又下降至  $325 \text{ ps}$ , 在  $300^\circ\text{C}$  退火后又上升。虽然该文作者只按 Dannefear 的模型讨论了  $150^\circ\text{C}$  后的退火过程, 避免了对高起始  $\tau_2$  值和  $150^\circ\text{C}$  前  $\tau_2$  上升又下降记录的讨论, 但该文报道的退火特性同本工作很相似。文献 [15] 所用的中子源是高通量反应堆, 样品的快中子 ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) 辐照通量是  $1.6 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ , 文中还报道了经  $2 \times 10^{20}/\text{cm}^2$  快中子辐照样品的正电子寿命谱的退火特性, 虽然退火曲线的细节有较大差别, 但起始的  $\tau_2$  值高 ( $> 400 \text{ ps}$ ),  $150-250^\circ\text{C}$  退火中  $\tau_2$  下降,  $I_2$  上升的趋势与本工作是一致的。都没有观测到文献 [1] 中起始  $\tau_2$  值小,  $150-250^\circ\text{C}$  退火后寿命值增大的双空位结合成四空位现象。

从上面分析中可以看出, 文献 [1] 的退火特性只在快中子分量少(热/快比高)的中子辐照硅样品中观测到。由于辐照中子能谱的不同, 将会影响硅中各类辐照缺陷的组分, 因而正电子寿命谱中缺陷捕获态寿命成分的退火特性不一样。

应该指出，上面的讨论都是建立在承认缺陷俘获态寿命值与空位缺陷类型一一对应关系基础上的。以此模型为基础，虽然可以解释本实验的结果，但对[1]的结果我们还难以给出合理的解释。我们注意到，最近有关这一模型的争论<sup>[16~18]</sup>，由于没有充分的实验资料，暂不在此进行讨论。

### 参 考 文 献

- [1] S. Dannefear, G. W. Dean, D. P. Kerr and B. G. Hogg *Phys. Rev.*, **B 14**, 2709 (1976).
- [2] 见 J. Mäkinen, C. Corbel, P. Hautajarri, P. Moser and F. Pierre *Phys. Rev.*, **B 39**, 10162 (1989) 中文献[4—18].
- [3] S. Dannefear, S. Kupca, B. G. Hogg and D. P. Kerr *Phys. Rev.*, **B22** 6135 (1980).
- [4] W. Fuhs, V. Holzbauer, S. Mastl, F. W. Richter and R. Sturm *Phys. stat. sol.(b)*, **89**, 69(1978).
- [5] A. D. Pogrebnyak, *Phys. stat. sol. (a)* **86**, 191(1984).
- [6] 熊兴民, 半导体学报 **7**, 78 (1986).
- [7] V. A. J. Vanlint, T. M. Flanagan, R. E. Leedon, J. A. Naber and V. C. Regers "Mechanisms of Radiation Effects in Electronic Materials", Vol.1 (1980).
- [8] H. J. Stein, "Neutron Transmutation Doping in Semiconductors", Ed. by T. M. Meese 229 (1979).
- [9] L. Katz and E. B. Hale, 同上, 307(1979).
- [10] Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **B9**, 4351(1974).
- [11] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **138**, A543 (1965).
- [12] L. J. Cheng, J. C. Corelli and J. W. Corbett *Phys. Rev.*, **152**, 761(1966).
- [13] A. D. Ewarye and E. Sun, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3776(1976).
- [14] J. W. Corbett, "Point Defects in Solids", Ed. by J. H. Crawford, and L. M. Slifkin p. 27(1975).
- [15] C. L. Snead and K. C. Lynn, "Positron Annihilation", Ed. by P. C. Jain, R. M. Singru and K. P. Gopinathan 720(1985).
- [16] H. E. Schaefer, R. Würschum, R. Schwarz, D. Slobodin and S. Wagner, *Appl. Phys.*, **A40**, 145 (1986).
- [17] S. Dannefear, P. Mascher and D. Kerr, *Appl. Phys.*, **A43**, 92(1987).
- [18] H. E. Schaefer, R. Würschum, R. Schwarz, D. Slobodin and S. Wagner, *Appl. phys.*, **A43**, 295 (1987).

## Positron Annihilation Lifetime Spectrum in Neutron-Irradiated Silicon Crystals

Luo Zongde and You Zhipu

(Department of Physics, Sichuan University, Chengdu, 610064)

### Abstract

The isochronal behavior of Positron Annihilation Lifetime(PAL) signals in neutron-irradiated silicon has been studied. A distinct result from that reported in reference[1] is observed. The data of the present experiments are in good agreement with the results studied by EPR, IR and DLTS. We comment on the model, divacancy aggregation and quadravacancy formation, proposed in reference[1]. It is suggested that the different neutron spectra may cause the different annealing behavior of PAL.

**PACC:** 6180H, 7870B, 7165, 6170B