

中子辐照 p 型硅中的空穴陷阱 和与氢有关的深能级中心

杜永昌 张玉峰

(北京大学物理系)

孟祥提

(清华大学核能技术所)

1984年10月22日收到

在 5×10^{13} 中子 cm^{-2} 辐照掺硼的 p 型氢气氛与氩气氛区熔硅以及 p 型直拉硅中, 用结谱法观测到 12 个空穴陷阱。其中 $H_1(0.12 \text{ eV})$ 和 $H_2(0.23 \text{ eV})$ 为两个与氢有关的缺陷, 它们可能是 $[\text{H}-V_1]$ 复合物。在区熔硅中未观测到 K 中心, 而出现两个于 190°C 退火消失的缺陷 $H_3(0.20 \text{ eV})$ 和 $H_4(0.27 \text{ eV})$, 它们可能分别相应于平面四空位 (V_4) 和硅自间隙 (I_1)。以前不同作者测得 V_1 的激活能差别甚大可能是由于 H_1 的影响。

一、引 言

近些年来, 硅中与氢有关缺陷的研究受到了广泛地重视。已经发表了大量关于硅氢中心的红外吸收测量结果^[1]。在相应于硅氢中心的“伸缩”振动和“弯曲”, “摇摆”振动频段观测到了众多的吸收谱带表明存在着多种不同类型的硅氢中心^[2]。用结谱技术已在 p 型硅中发现了与氢有关的电子陷阱中心^[3], 可以预期, 在 p 型硅中可能存在与氢有关的空穴陷阱中心。最近硼氢对的发现^[4]也增加了对 p 型硅中氢有关的缺陷的研究兴趣。本工作用中子辐照含氢与不含氢的 p 型硅对比, 发现了两个与氢有关的空穴陷阱中心。

已发表了不少关于高能粒子辐照 p 型硅中深中心的研究工作, 但不同作者得到的缺陷电容谱往往彼此差别很大^[5-13]。这反映了不同的原始材料, 不同的辐照粒子种类和能量以及不同的工艺对所产生的缺陷的影响。本工作通过 p 型区熔硅与直拉硅比较, 并制作肖脱基势垒二极管 (SBD), 以避免高温扩散制作 n^+p 结会增加样品的氧含量。测量结果发现和已报道的结果有明显差别, 并给出了对这些差别的可能解释。

二、实 验

原始材料为商用 p 型区熔硅与直拉硅。区熔硅有氢气氛生长和氩气氛生长两种类型, 晶向均为 $\langle 111 \rangle$, 电阻率约为 $70-100 \Omega \cdot \text{cm}$ 。经红外吸收光谱测定氢气氛区熔硅中有足够高的氢含量, 以下简称含氢硅。为了确切辨认出与氢有关的深中心, 将含氢硅样品

与以下两种材料对比：第一种是氩气氛区熔硅，以下简称氩气氛硅；第二种是将含氢硅在干氮气氛，800℃退火两个小时以除去硅中的氢，此种材料简称去氢硅。直拉硅的电阻率为 8—10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。以上材料均为硼掺杂。

硅片厚 0.5 mm，单面抛光，正面用掩膜蒸钛，而后蒸铝，背面蒸铝作欧姆接触。将作好的肖脱基二极管样品在清华大学核能技术所的轻水反应堆上作中子辐照，中子的积分通量为 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ ，辐比为 30。辐照后作等时及等温热退火。退火前及各退火段作深能级瞬态谱 (DLTS) 测量。用改变填充脉冲宽度的方法测量空穴俘获截面。

三、结果与讨论

在中子辐照前，含氢硅、氩气氛硅和直拉硅中都没有可以检测到的陷阱中心。去氢硅中也仅有一很小的 DLTS 峰，和辐照后相比可以忽略。中子辐照后在四种样品中都产生了浓度高于 $5 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ 的空穴陷阱。氩气氛硅与含氢硅样品辐照后及 15 分钟等时退火后的 DLTS 谱示于图 1。去氢硅和直拉硅样品的 DLTS 谱示于图 2。图 1 和图 2 上共标出了 12 个空穴陷阱， H_1-H_{12} 。其中 H_6 和 H_7 两个陷阱中心仅在含氢硅样品中出现，表明它们是与氢有关的深中心。 H_{11} 和 H_{12} 仅出现于直拉硅中，说明它们是与氧、碳有关的缺陷。 H_4 中心在氩气氛硅与含氢硅中都有，且 110℃退火就已消失。去氢硅和直拉硅样品都在辐照后放置了一个月左右才测量的，未出现 H_4 中心。 H_4 的能级为

$$E_V + 0.30 \text{ eV},$$

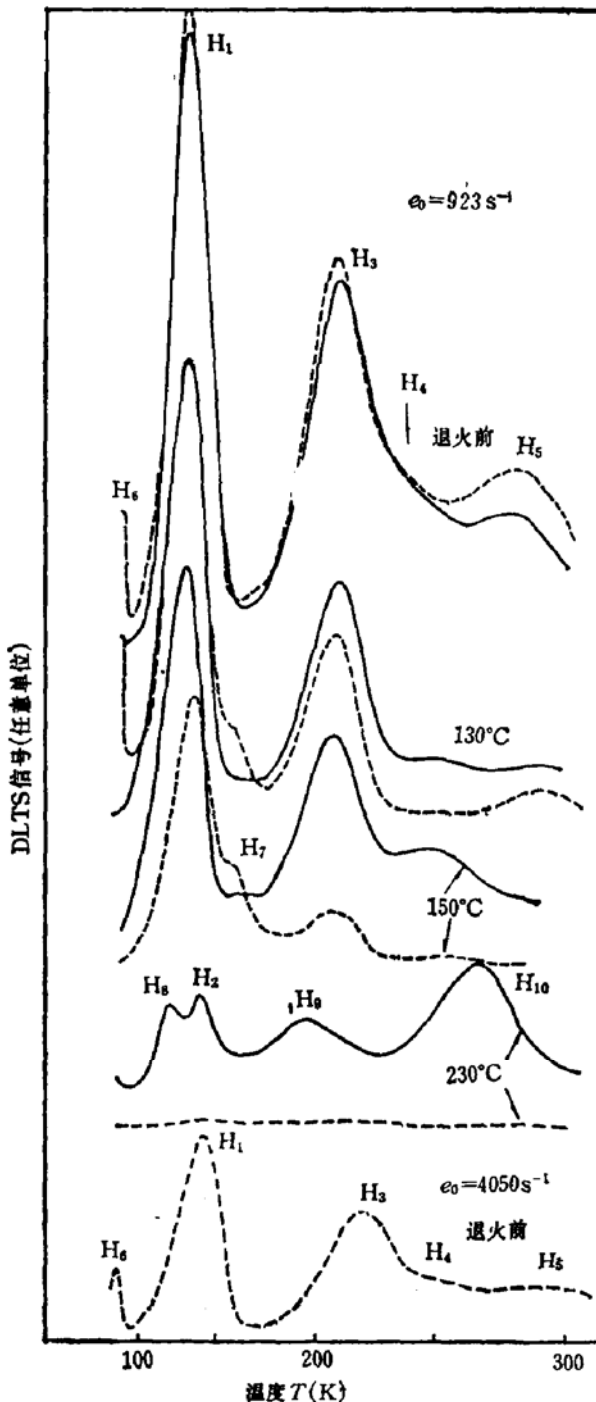
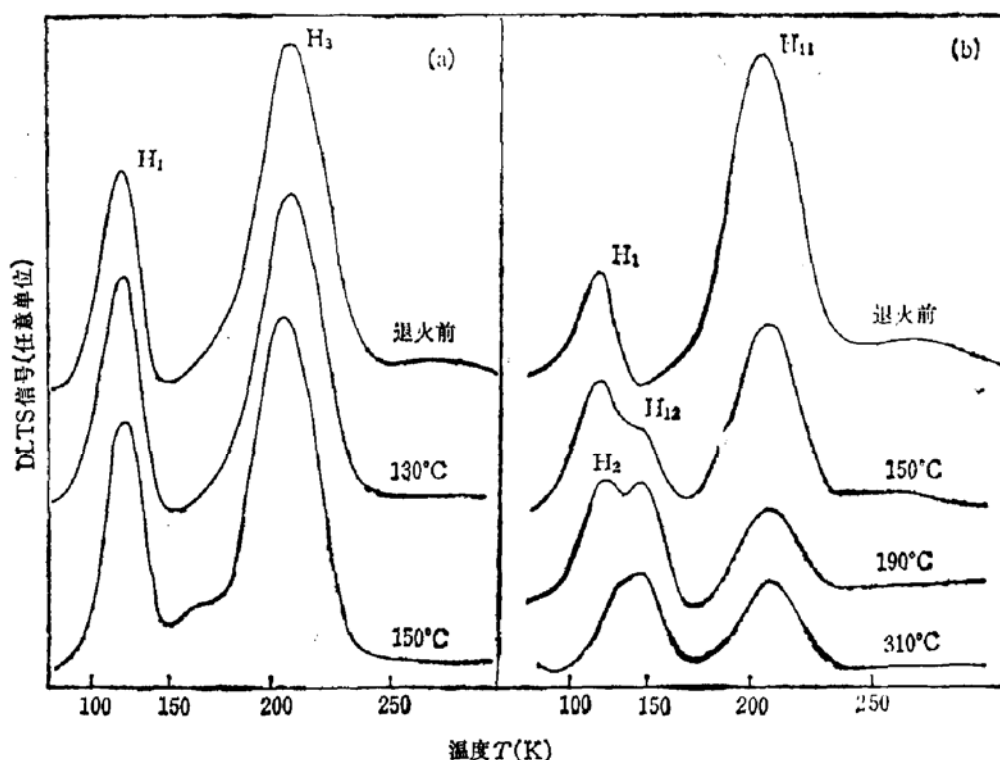


图 1 5×10^{13} 中子/ cm^2 辐照氩气氛与氢气氛两种 P 型区熔硅等时退火 DLTS 谱

—— 氩气氛硅 - - - - 含氢硅 $e_0 = 923 \text{ s}^{-1}$

在接近室温退火消失，文献[6]已确定它是间隙碳 (C_i)。在氩气氛硅与含氢硅中，中子辐照后浓度最高的陷阱中心是 H_1 与 H_3 ，当退火到 150—190℃ 时它们明显减弱或消失。与此同时 H_2 显露出来。关于含氢硅中缺陷的生成率低于氩气氛硅，且退火消失的温度也比氩气氛硅低得多已在文献[16]中讨论过。这 12 个空穴陷阱的激活能和多子俘获截

图2 5×10^{13} 中子/cm² 辐照 P 型去氢硅 (a) 与直拉硅 (b) 等时退火的 DLTS 谱表1 空穴陷阱的激活能 (E_T) 和空穴俘获截面 σ_p

陷阱中心	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	H ₉	H ₁₀	H ₁₁	H ₁₂
$E_T - E_V$ (eV)	0.20	0.22	0.27	0.30	0.45	0.12	0.23	0.19	0.29	0.50	0.33	0.25
σ_p (cm ²)	2×10^{-16}	1×10^{-16}	1×10^{-17}	—	2×10^{-17}	7×10^{-16}	—	—	—	—	5×10^{-17}	—

面的数据列于表 1。

1. 关于 H₁, H₂ 和 H₃ 中心

为了识别观测到的空穴陷阱中心, 和电子辐照掺硼的 P 型硅作比较。电子辐照掺硼的 P 型硅中有两个高浓度的空穴陷阱, 其中靠近价带顶的一个能级为 $E_V + 0.21$ eV^[6] 或 $E_V + 0.23$ eV^[7], 它在约 300°C 退火消失, 已被确认为双空位的正电荷状态 (V_2^+)。另一个是 H(0.33 eV), 将在下面讨论。我们的 H₁ 与 H₂ 中心与前一能级接近。在图 3 中给出氩气氛硅中的 H₁, H₂, H₃, H₅, H₈, H₉, H₁₀ 和含氢硅中的 H₆ 与 H₇ 及直拉硅中的 H₁₁, H₁₂ 等陷阱中心浓度随退火温度的变化曲线。由于等时退火到 320°C 以上时, SBD 样品特性变差, 所以只给出等时退火到 320°C 的结果。从图 3 看到, H₁(0.20 eV) 在约 190°C 退火消失, 比双空位消失的温度低得多。随着 H₁ 的消失, H₂(0.22 eV) 和 H₈(0.19 eV) 出现。H₂ 在约 300°C 退火消失。从不同温度的等温退火数据求得 H₁ 中心的迁移激活能为 1.02 eV, 指数前因子为 2×10^8 s⁻¹, 而双空位的迁移激活能是 1.3 eV^[15]。为了同中子辐照 n 型氩气氛区熔硅^[16] 作比较, 将空穴陷阱 H₂(0.22 eV) 与电子陷阱 E₂(0.24 eV)

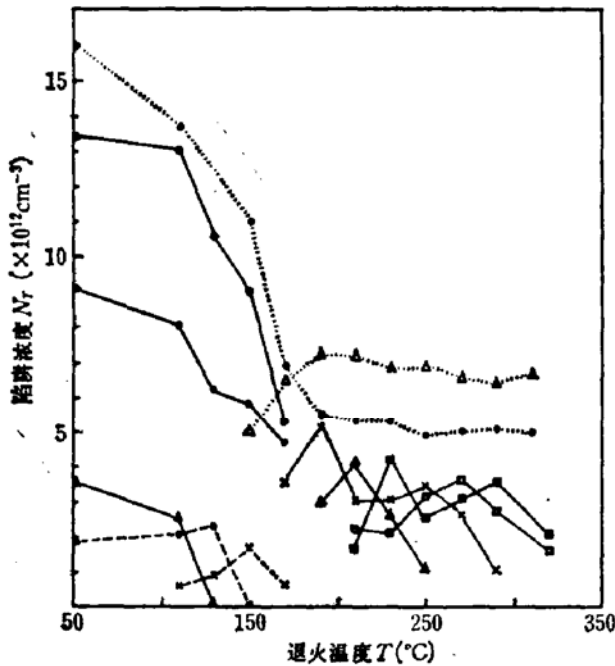


图3 氢气氛硅、含氢硅和直拉硅中陷阱中心浓度随退火温度的变化

氢气氛硅 —— 含氢硅 ---- 直拉硅
 ○ × ● △ □ ▲ ■ ○ × ● △
 $H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6, H_7, H_8, H_9, H_{10}, H_{11}, H_{12}$

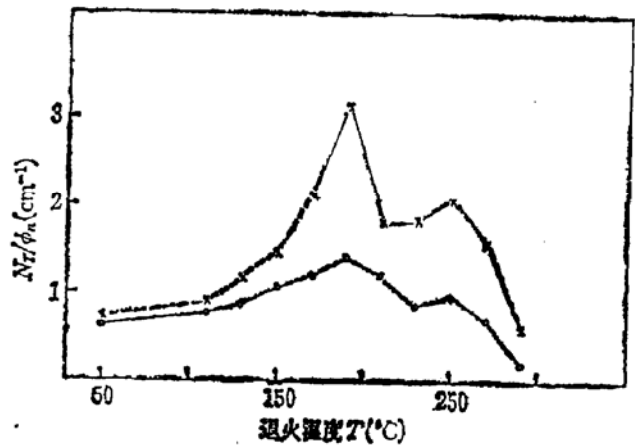


图4 中子辐照n型氢气氛硅中的 E_2 与P型氢气氛硅中的 H_2 产生率随退火温度的变化。

× $H_2(0.22 \text{ eV})$ ○ $E_2(0.24 \text{ eV})$

的产生率(即陷阱浓度除以快中子积分通量)随退火温度的变化示于图4。在低于190℃, H_2 不能同 H_1 区分开,故用虚线表示其近似结果。从图上可以看出 E_2 和 H_2 都在约190℃达到极大值,在近300℃退火消失。我们已提出 $E_2(0.24 \text{ eV})$ 为双空位的双电荷电态(V_2^{++}),在低于190℃ E_2 的浓度随温度升高而增大是空位团释放空位的结果。从以上分析,可以认为 H_2 是双空位(V_2^{++})。 H_2 的产生率略高于 E_2 是因为P型硅中的硼俘获了能与空位复合的硅自间隙,使空位多出来了,空位俘获一个空位生成双空位。 H_1 的产生率为 8 cm^{-1} ,远大于 E_2 和 H_2 的产生率。

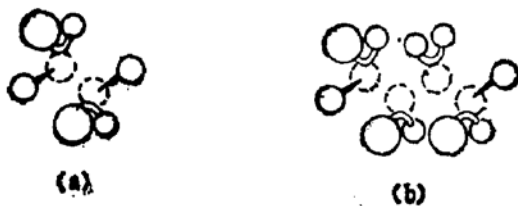


图5 (a) 双空位(V_2^0)
(b) 平面四空位(V_4^0)的结构

$H_1(0.20 \text{ eV})$ 既不是双空位(V_2^{++}),那么这个浓度比双空位还要高的缺陷是什么呢?在中子辐照区熔硅中观测到一个浓度很高的EPR中心—— $\text{Si}(\text{P}_3)$ 中心,它的自旋 $s=1$,在170℃退火消失,已确定它是 $\{110\}$ 平面四空位(V_4)^[17]。空穴陷阱 H_1 与 $\text{Si}(\text{P}_3)$ 中心同为中子辐照区熔硅中高浓度的缺陷,又有着相同的退火行为。图5给出了双空位(V_2^0)和平面四空位(V_4^0)的结构,它们是较为相似的,假设 V_4 有一个和 V_2 相近的施主能级是合乎道理的。 V_2^{++} 的能级 $E_T - E_V = 0.22 \text{ eV}$,因而我们推测 $H_1(0.20 \text{ eV})$ 为 $\{110\}$ 平面四空位(V_4^+)。 H_2 中心与 H_1 中心退火行为相类似,但是 H_2 中心浓度低于 H_1 中心(去氢硅样品例外),而且在一些样品中观测到从室温到120℃退火范围 H_1 的浓度随温度升高略有增大。所以 H_1 中心更象四空位, H_2 中心则可能是对应于 $\text{Si}(\text{P}_3)$ 中心的本征双间

表 2 不同作者发表的 $V_{\frac{1}{2}}$ 激活能数据

$E_T - E_V(\text{eV})$	作 者	辐照种类及能量	材 料	工 艺	测量方法
0.182	Walker ^[13]	1 MeV 电子	掺 B 直拉硅	n^+p 结	TSCAP
0.21	Kimerling ^[6]	10 MeV 电子	掺 B 直拉硅	n^+p 结	DLTS
0.23	Mooney ^[7]	4 MeV 电子		n^+p 结	DLTS
0.24	Lee ^[2]	0.8—2 MeV 电子		n^+p 结	DLTS
0.22	Troxell ^[9]	1.5 MeV 电子	掺 Al 区熔硅	n^+p 结 SBD	DLTS
0.23	Lee ^[4]	1.5 MeV 电子	掺 Al 直拉硅	n^+p 结	DLTS
0.19	Wang ^[10]	250 keV P^+ 和 H^+ , H_2^+ , He^+ B^+ 离子	P 型区熔硅	SBD	DLTS
0.18	Mukashev ^[11]	30 MeV 电子	掺 B 直拉硅	n^+p 结	DLTS
0.16	Tokuda ^[12]	中子	掺 B 区熔硅	n^+p 结	导纳测量
0.22	本工作	中子	掺 B 区熔硅	SBD	DLTS

隙^[21]。

在电子辐照和离子注入 P 型硅中,已发表的 $V_{\frac{1}{2}}$ 中心的激活能数据有从 $E_V + 0.16\text{eV}$ 到 $E_V + 0.24\text{eV}$ 这样一个很宽的范围,见表 2。从表 2 可以看出,除了不同的测量方法可能引入误差外,中子辐照和离子注入的结果偏低,在电子辐照中除了 Walker^[13] 用热激电容法测得的结果外,用 DLTS 方法观测的结果中 30 MeV 和 10 MeV 两个高能量的结果也偏低。我们认为这很可能是 H_1 的影响。 H_1 与 H_2 能级很接近,不同条件下两个陷阱中心相对浓度比变化,若不考虑 H_1 的影响,则不同条件下测到的 $V_{\frac{1}{2}}$ 中心能级会不同,平面四空位 (V_4) 浓度愈高,能级愈偏低。

2. H_8 , H_9 , H_{11} 和 H_{12} 中心

在电子辐照和离子注入 P 型硅中,另一个浓度很高的缺陷就是 $H(0.33\text{eV})$, 它在 400°C 附近退火消失^[6,7,10,11]。它相应于 K 中心 ($C \cdot O \cdot V$) 或间隙碳代位碳对 ($C_i \cdot C_s$)。我们在直拉硅中观测到了 $H_{11}(0.33\text{eV})$, 它是浓度最高的陷阱中心,且退火温度高于 320°C 。在区熔硅中未观测到它。在已发表的电子辐照 P 型硅的工作中,观测到高浓度的 $H(0.33\text{eV})$ 中心的有的是直拉硅,也有的虽然用区熔硅,但经高温扩散制作 n^+p 结,已大大改变了材料的氧含量。在我们的直拉硅结果中,低于 190°C 时, H_{11} 中心随退火温度升高而下降,退火温度高于 190°C 直至 320°C H_{11} 中心峰高基本不变,其原因尚待研究。

$H_9(0.29\text{eV})$ 退火消失的温度高于 300°C , Mooney^[7] 倾向认为它是一个含硼,可能还含有氧和碳的复合物。 $H_{12}(0.25\text{eV})$ 仅在直拉硅中出现,有可能是一个与氧、碳有关的缺陷。

$H_8(0.19\text{eV})$ 中心的热发射率和能级与 H_4 , H_2 都相差不多。在 DLTS 谱上不容易与后者区分开。高能粒子辐照 P 型硅,产生的空穴陷阱种类多,有的峰彼此靠得很近,有的缺陷又只存在于一个窄的退火温度范围。所以研究这些空穴陷阱中心退火温度间隔不应太大,还可通过改变脉冲宽度的方法辨认重叠在一起的陷阱中心。图 6(a) 和图 6(b)

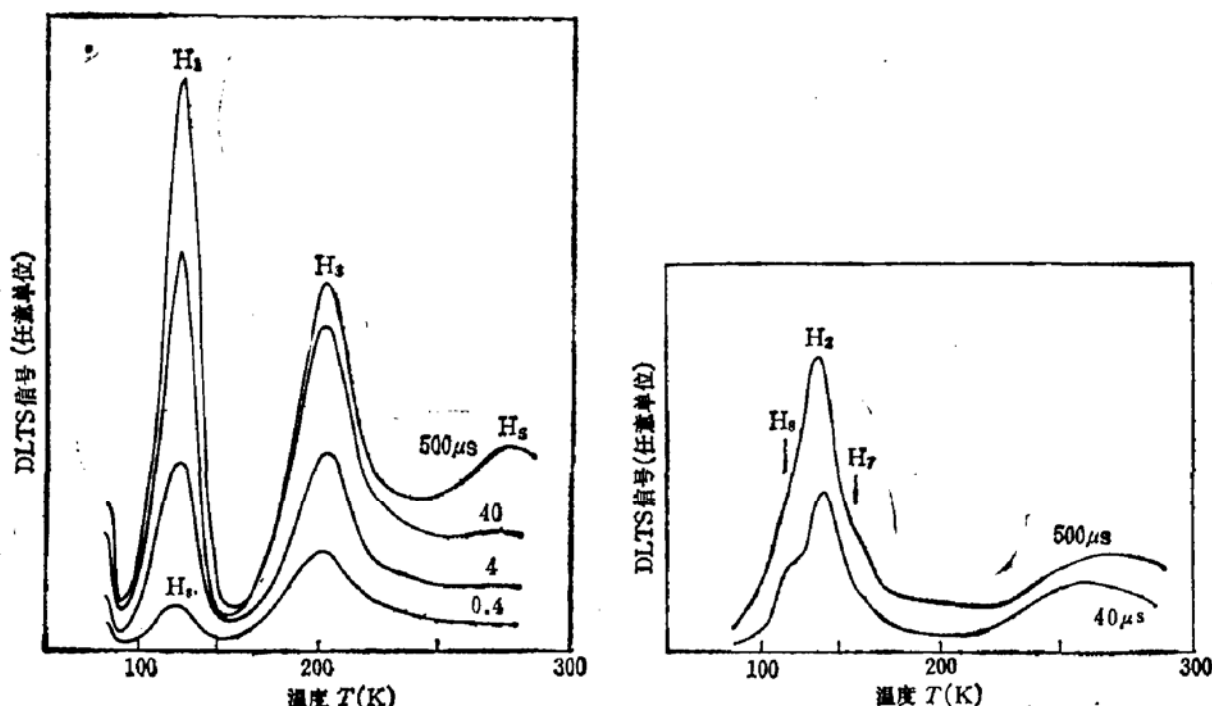


图 6 改变脉冲宽度得到的 DLTS 谱的变化

(a) 含氢硅 5×10^{13} 中子/cm² 辐照后 (b) 含氢硅辐照后并等时退火到 150°C

分别为含氢硅辐照后和 150°C 退火后相应于不同的脉冲宽度的 DLTS 谱。从图 6(a) 可见当脉冲宽度减小到 4 μ s 时, H_1 峰已向低温方向移动, 说明 H_2 中心在辐照后就存在而为 H_1 所掩盖, 但 H_2 中心的空穴俘获截面大, 当 H_1 中心因脉冲宽度过窄只能填充很小一部分时, H_2 峰就显露出来了。图 6(b) 表明 H_2 中心的空穴俘获截面比 V_{Si}^+ 要大。当脉宽减小到 40 μ s 时, H_2 峰已很明显了。对 H_3 中心尚不能给出确切的指派。

3. H_6 与 H_7 中心

H_6 中心与 H_7 中心仅出现于含氢硅样品中, 在氩气氛硅, 去氢硅和直拉硅中均不出现。在已发表电子辐照, 离子注入 P 型硅的研究中也未观测到此二缺陷。(H⁺ 离子注入硅中应含有氢, 但可能被浓度高得多的其它缺陷所掩盖)。从而可以确定 H_6 和 H_7 为两个与氢有关的深中心。我们的工作同时, 华宗璐等^[22] 也在 1 MeV 和 5 MeV 电子辐照含氢硅中观测到了 H_6 中心。但是在电子辐照中未观测到 H_7 中心。 H_7 (0.23 eV) 中心在 110°C 退火出现, 随着 H_1 和 H_3 的降低而增多, 至 150°C 时达到极大值。它的退火消失温度与 H_1 , H_3 中心相近。所以 H_7 中心很象 H_1 或 H_3 中心上结合氢而生成的复合物。又因中子辐照区熔硅中有高浓度的平面四空位 (H_1 中心), 且电子辐照中未观测到 H_1 中心, 在电子辐照含氢硅中也未观测到 H_7 中心, 从而提出 H_7 中心可能是氢与平面四空位的复合物。 H_6 (0.12 eV) 中心辐照后就出现, 随退火温度的升高略有增加, 至 130°C 达到极大值, 150°C 退火消失。 H_6 中心与哪种辐照缺陷有关尚难确定。华宗璐等^[22] 认为 H_6 不会是氢与单空位的复合物。在我们的实验中, 氩气氛硅辐照后产生的双空位 (H_2) 的浓度低于含氢硅中 H_6 中心的浓度, 即使全部双空位都与氢结合也没有 H_6 浓度高, 因而也排除了 H_6 中心是氢与双空位结合的可能性。 H_6 中心的指认尚需进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 张玉峰, 杜永昌, 翁诗甫, 孟祥提, 张秉忠, 物理学报, 即将发表.
- [2] H. J. Stein, *J. Electro. Mater.*, **4**, 159 (1975).
- [3] 杜永昌, 张玉峰, 秦国刚, 孟祥提, 物理学报, **33**, 477(1984).
- [4] C. T. Sah, Jack Y. C. Sun and Joseph J. T. Tzou, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 204 (1983).
- [5] Y. H. Lee, L. J. Cheng, J. D. Gerson, P. M. Mooney and J. W. Corbett, *Solid State Commun.*, **21**, 109 (1977).
- [6] L. C. Kimerling, *IEEE Trans on Nuclear Science*, NS-23, 1497 (1976).
- [7] P. M. Mooney, L. J. Cheng, M. Suli, J. D. Gerson and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, B15, 3836 (1977).
- [8] Y. H. Lee, K. L. Wang, A. Jaworowski, P. M. Mooney, L. J. Cheng and J. W. Corbett, *Phys. Stat. Sol.*, (a)**57**, 697 (1980).
- [9] J. R. Troxell, A. P. Chatterjee, G. D. Watkins and L. C. Kimerling, *Phys. Rev.*, B19, 5336 (1979).
- [10] K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 48(1980).
- [11] B. N. Mukashev, N. Fukuoka and H. Saito, *Radiation Effects*, **61**, 159 (1982).
- [12] F. D. Auret and P. M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, **55**, 984 (1984).
- [13] J. W. Walker and C. T. Sah, *Phys. Rev.*, B7, 4587(1973).
- [14] Du Yong-chang, Zhang Yu-feng and Meng Xang-ti, *Semiconductor Processing*, ASTM STP 850, D. C. Gupta, ed., (1984), p. 566.
- [15] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, A138, 543 (1965).
- [16] 杜永昌, 张玉峰, 秦国刚, 半导体学报, **5**, 7(1984).
- [17] Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, B9, 4351 (1974).
- [18] G. D. Watkins, "Defects and Their Structure in Nonmetallic Solids" ed. by B. Henderson, Plenum press New York (1976) p. 203.
- [19] Y. Tokuda and A. Usami, *J. Appl. Phys.*, **49**, 603 (1978).
- [20] K. L. Brower, F. L. Vook and J. A. Borders, *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 208 (1969).
- [21] J. W. Corbett, J. C. Bourgoin, L. J. Cheng, J. C. Corelli, Y. H. Lee, P. M. Mooney and C. Wei-gel, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 31 (1977) p1.
- [22] Hua Zenglu, Qin Guogang and Zhou Jie, *Chinese Phys. Lett.*, **2**, 43 (1985).

Hole Traps and Hydrogen-Related Deep Level Centers in P-type Silicon Irradiated by Neutron

Du Yongchang, Zhang Yufeng

(Department of Physics, Peking University)

and Meng Xangti

(Institute of Nuclear Energy, Qinghua University)

Abstract

In boron-doped P-type FZ-Si grown in argon and hydrogen atmosphere as well as P-type CZ-Si irradiated by $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ neutron, twelve hole traps are measured using capacitance spectroscopy technique. Among them H_1 (0.12 eV) and H_2 (0.23 eV) centers are two hydrogen-related defects. They might be H- V_1 complexes. The K center is not observed in FZ-Si, however, two other hole traps H_3 (0.20 eV) and H_4 (0.27 eV), which disappear after the annealing at 190°C, are produced. It is suggested that they are planar tetravacancy (V_4) and intrinsic diinterstitial (I_2) respectively. The data of activation energy of V_1^+ obtained by various authors are quite different, probably owing to the effect of H_1 center.