

微氮直拉硅单晶中氮杂质的施主行为*

张溪文 杨建松 李立本 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 氮杂质在微氮直拉硅单晶中引入了不同于热施主(TD)和新施主(TND)的氮关施主(NRD) (nitrogen-related donor). 其形成于500~900℃, 600℃左右最为活跃. 短时间热处理时, NRD 的形成与消除具有可回复性, 并与氮—氮对的可逆变化一一对应. 随热处理时间的延长, 可逆行为逐渐消失. 硅中的氮最终固化于稳定的微沉淀态.

PACC: 7220J, 6170T, 6170A, 6630J

1 前言

以高纯氮气代替氩气作为保护气氛生产直拉硅单晶是我国首创的技术, 以这种工艺生产的微氮硅单晶已获得广泛的应用, 并逐渐显示出其独特的性能. 研究表明, 硅中的氮杂质能抑制旋涡^[1]、钉扎位错^[2]、促进氧沉淀^[3], 另外, 氮对硅单晶电学行为的影响, 也见诸报道^[4~7]. 氮离子注入区熔硅单晶后, 约1%含量的氮具有施主行为^[8]. 氮原子通过坩埚内表面涂层掺入到直拉硅单晶后, 能与间隙态氧原子形成氮氧络合体(N-O), 它们也具有浅施主行为^[9,10]. 近年来, 气氛掺氮制得的含氮直拉硅单晶的红外研究表明^[11], N-O 络合物的络合与分解在600~800℃具有可逆性, 表现为N-N 对浓度的可逆变化, 长时间退火N-N 对沉淀. 但迄今为止, 鲜有文献对N-O 施主态电学行为作出描述, 而N-O 施主态热处理行为的研究与红外研究尚未能统一.

本文首次明确提出氮在硅中引入了不同于已知的热施主(TD)^[12]和新施主(TND)^[13]的氮关浅热施主NRD这一概念, 细致描述了NRD的形成、消除等热处理规律, 结合红外分析和电学行为研究, 指出了NRD的形成消除规律与氮-氮对变化行为的内在联系, 较完整地解释了NRD的可逆行为和不可逆消除等现象.

2 实验

样品取自Siltec 860D 单晶炉在减压充氮气氛下拉制的<111>方向N型含氮硅单晶

* 浙江大学硅材料国家重点实验室资助项目

张溪文 男, 1968年生, 博士, 目前从事硅中杂质、缺陷等研究

阙端麟 男, 1928年生, 中国科学院院士, 从事硅材料科学的科研、教学工作

1995年7月24日收到初稿, 1995年12月28日收到修改稿

锭^[14]。切取头、尾部 4mm 厚硅片，各均分为数小块。由于它们有同样的原生退火热历史和杂质分布状态，因此互相之间具有可比性。另外，在同一单晶炉中另外拉制氩气氛保护的不含氮的硅单晶锭并同样取样，控制工艺条件使含氮与不含氮样品具有同样的磷掺杂浓度、氧浓度及类似的热历史，从而具有可比性。由 SZ82 型四探针电阻仪测得电阻率，由 Ivin 曲线转化为载流子浓度。室温下用付利叶红外仪(FTIR)，以 4mm 厚 FZ-Si 样品作参比，通过减谱法测得 CZ-Si 中氮氧浓度，取转化因子分别为 $1.83 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ^[15] 和 $3.14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。样品中电阻率 $10 \sim 80 \Omega \cdot \text{cm}$ ，间隙氧含量大于 25ppma，N-N 对含量约 $5 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

3 实验结果

含氮与不含氮的原生样品经 900°C 1h 预退火消除原生状态后，在 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 之间每隔 50°C 的各温度点各自退火 1h，得载流子浓度与退火温度的关系(见图 1)，另外，对含氮样品延长各温度点的退火时间，得不同温度下载流子浓度与退火时间的关系(见图 2)。由图 1 可见， 500°C 退火时载流子浓度明显增大，在 550°C 以上退火时，不含氮样品的载流子浓度保持不变，而含氮样品的载流子浓度明显高于不含氮样品，且两者间的差值随退火温度而不同。 900°C 退火时，两样品载流子浓度基本相同。图 2 表明，随退火时间的延长，载流子浓度增大，并有趋于稳定的趋势。其中， 600°C 退火时载流子浓度增加得最多。

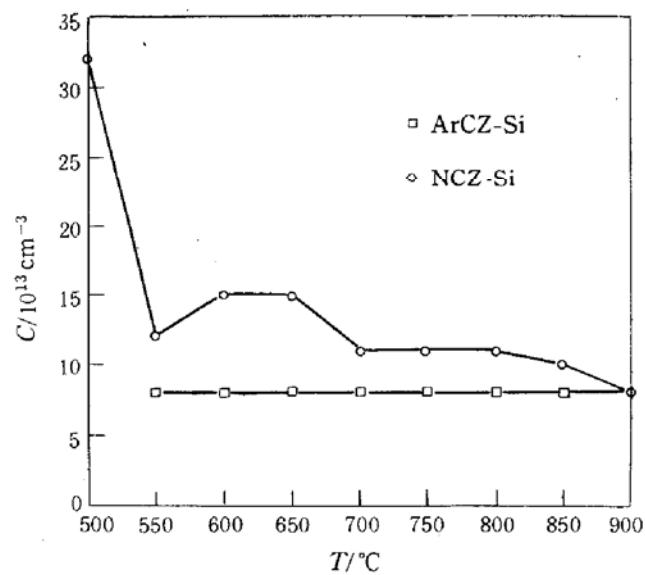


图 1 NCZ-Si 和 ArCZ-Si 样品不同热处理
温度下载流子浓度的对比

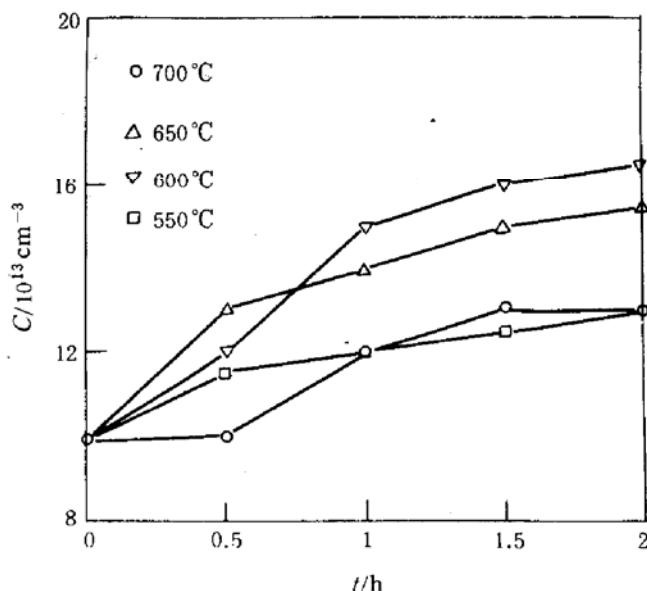


图 2 不同温度下 NCZ-Si 样品载流子浓度
随热处理时间的变化规律

图 3 反映 625°C 和 900°C 两点 1h 反复退火条件下，含氮样品载流子浓度和 N-N 对浓度的变化情况。由图可见， 625°C 退火时，载流子浓度升高， 800°C 退火时，载流子浓度降低，而 N-N 对浓度的变化恰与之相反。两点反复热处理时，载流子浓度和 N-N 对浓度的变化皆有可逆回复性。

图 4 中随 900°C 退火时间的延长，同一晶锭头尾部载流子浓度皆逐渐降低并趋于稳定。前者达到稳定约需要 1h，而后者需要 3h。在 625°C 后续退火过程中，载流子浓度几乎不再

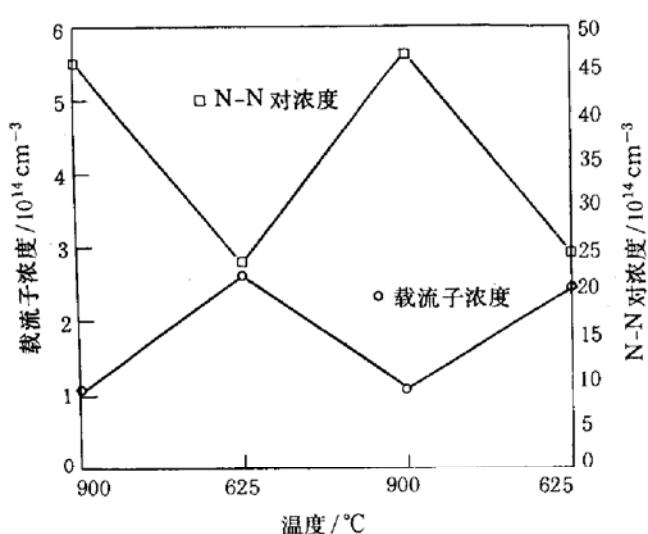


图3 900°C和625°C反复热处理条件下
载流子浓度与N-N对浓度的变化规律

变化。

在900°C退火时，每隔半小时测N-N对的浓度，得N-N对浓度与退火时间的变化规律（如图5）。随退火时间的延长，N-N对浓度先上升，达到峰值后逐渐下降，最后降至红外探测限以下。

4 分析讨论

4.1 NCZ-Si中NRD之形成

研究表明，热施主(TD)形成于300~500°C，500°C以上短时间退火即可消失^[12]；新施主(TND)形成于500~800°C，但需十几个小时退火后才能缓慢生成^[13]。图1中，500°C热处理时载流子浓度的异常增加可归因于热施主的形成。比较含氮和不含氮样品在热处理过程中载流子浓度的变化规律，可以清楚地看到：不含氮样品的载流子浓度在550~900°C之间几乎没有变化，这可解释为在此温度范围内TD不能生成，而TND在1小时短时退火条件下来不及生成。但对含氮样品而言，载流子浓度却比不含氮样品有明显增加。这表明，由于氮的掺入，CZ硅中出现了一种不同于TD和TND的与氮有关的新型施主(NRD)。由图1和图2可见，NRD形成于500~900°C温区。在其中任一温度点热处理时，NRD能较快地生成，并逐渐趋于饱和。600°C左右为NRD最活跃的形成区域。比较NRD与TD、TND可见，前两者有不相重叠的形成温区，后两者有不相重叠的热处理形成时间段，因此，它们在不同的热处理温度和时间范围内是彼此独立的。NRD与TD、TND一样，也受动力学形成规律的控制。

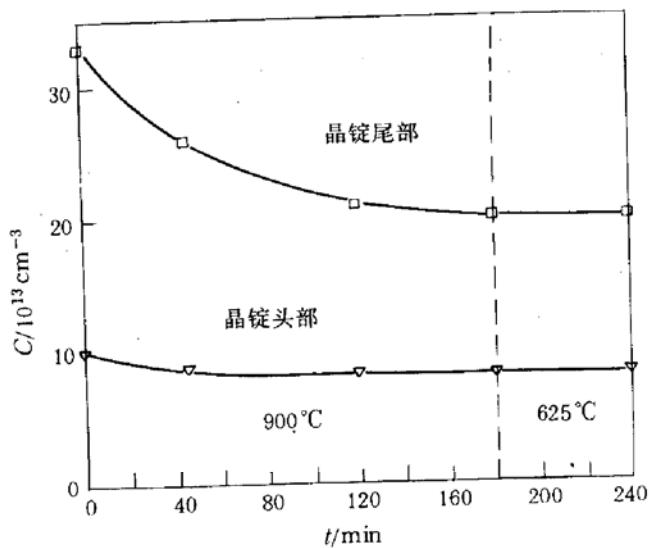


图4 载流子浓度随热处理时间的变化规律
(先经900°C 3h，再经625°C 1h后续退火)

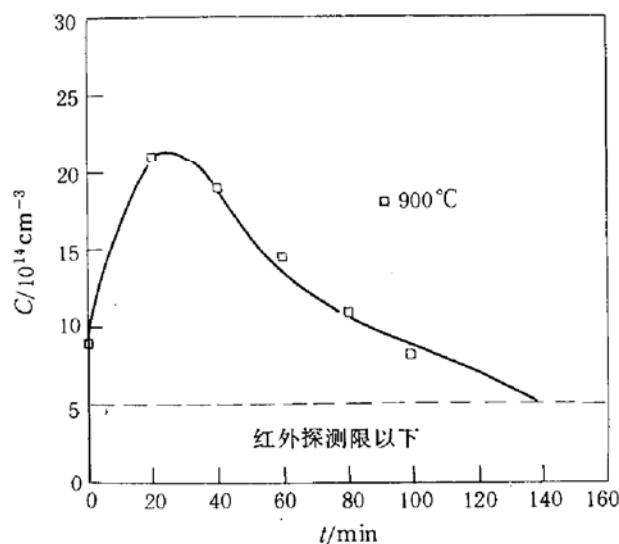


图5 900°C退火时N-N对浓度随
退火时间变化规律

比较 TND 和 NRD 的热处理行为可见，两者的形成温区基本一致，但 NRD 的形成速率远大于 TND，这可从两种施主形成过程的差异上得到解释。TND 的研究表明^[16,17]，C-O 复合体的热激活可能是 TND 的来源。C-O 复合体在其发展的初期是中性的，当粘附了较多氧原子后，就获得施主性质，而当继续俘获氧原子后又失去施主性质。可以认为，C-O 复合体是氧沉淀的胚核。在 C-O 复合体及其原子微沉淀长大的过程中，大部分 C-O 复合体不能长大到 SiO_x 沉淀的尺寸，从而停留在无共格界面的集团阶段，这些集团就有可能带施主电活性。可见，TND 的形成过程与间隙氧原子的扩散和原子微沉淀的长大过程有关，只有 C-O 复合体长大到一定阶段才能显现出电活性，因此，需要较长的热处理时间。而 NRD 是一种相对简单的 N-O 复合体结构，由一个氧原子和两或三对氮原子构成^[10]，不需要原子集团的积聚长大。因此，NRD 与 TND 相比，有较快的形成速率。

众所周知，氮的原子半径小于碳，其夺取氧原子的能力强于碳。氮有可能对 C-O 复合体造成影响。因此，NRD 的形成与分解也可能对 TND 起到一定的作用。关于 NRD 与 TND 的关系，我们正在作进一步的工作。

4.2 NRD 热处理的可逆行为

NRD 中 N-N 对浓度在低、高两温度点的反复退火中表现出形成与消失的可逆性。此现象已被以往的许多实验所证实。我们发现载流子浓度与这种可逆变化有一一对应的关系，从而揭示了 N-N 对与载流子浓度变化之间的本质联系。研究表明，氮-氮对能与间隙氧作用形成氮氧复合体，在一定温区其形成与分解具有可逆性，表现为氮-氮对浓度在反复退火过程中具有可逆回复性^[11,18,19]。EMT 研究表明^[10]，氮氧复合体为一种浅热施主，氮氧复合体的络合与分解必然影响到载流子浓度的变化。因此，氮-氮对与载流子浓度的可逆变化是一致的，我们的实验证实了这一点。由图 3 可见，625℃热处理时，氮-氮对与间隙氧结合成氮氧复合体，施主浓度上升，载流子浓度增加，同时氮-氮对浓度下降。900℃热处理时，氮氧复合体分解为氮-氮对和间隙氧，施主浓度下降，载流子浓度减少，同时氮-氮对浓度上升。当再次 625℃热处理时，又一次重复了上述过程。由此我们认为，氮关施主 NRD 有可能以氮氧复合体的形式存在。

在实验中还发现了新的现象：900℃短时间的预处理不能彻底消除 NRD，在随后 625℃热处理时，NRD 还能继续产生。但 900℃退火时间延长至 3h 后，NRD 不再在 625℃的后续低温热处理过程中产生。这表明，NRD 的可逆行为只能在短时间热处理的条件下成立，长时间高温退火后，NRD 的生成与消除由可逆转为不可逆，硅中的氮最终转化为一种热稳定的状态。从以下讨论中我们看到，这种热稳定状态有可能是一种氮参与的氧的微沉淀。

4.3 氮在硅中的沉淀行为

周所众知，氮在硅中主要以 N-N 对形式存在^[20]，因此，红外吸收光谱中的 N-N 键振动吸收峰便成为硅中氮杂质的主要指证。红外分析表明（图 5），随 900℃退火时间的延长，N-N 对浓度先出现一个峰值随后趋于消失。这与 750℃温度下退火实验的结果十分类似^[11]。比较而言，热处理温度越高，N-N 对峰值出现得越早，且 N-N 对消失得越快，从而预示着这是一个动力学控制的过程。我们将其分为两个相反的方面：前者在退火前期占主导，使 N-N 对不断增加，这可归因于 NRD 分解释放 N-N 对；后者随退火时间的延长逐渐占主导，使 N-N 对浓度升至一定值后回落并最终消失，这可归因于氮的凝聚沉淀。此两者

的综合作用形成了 N-N 对在不同退火温度下相似的变化规律，而退火温度的高低决定了整个进程的快慢。

从微观上看，氮沉淀行为是很有可能发生的。研究表明^[21]，一定退火条件下氮原子迁移率较大。当氮含量较高时，它们互相碰撞的几率较大，有可能在局部区域形成过饱和，析出微小的氮沉淀，成为氧沉淀的异质成核中心，参于到氧沉淀过程中^[22]。另外，原生单晶在冷却过程中形成的氧氮复合体也可能成为诱发氧沉淀的异质成核中心。Stein^[20]在硅中离子注入氮的研究中证明 600℃热处理时氮浓度下降是由氮沉淀所致。我们实验样品的氮是在单晶拉制过程中由氮气氛引入的，其浓度比 Stein 低了 3~4 个数量级，因此需在更高温度、更长时间的热处理条件下才能形成氮沉淀，事实上，已观察到 N-N 对浓度降低的同时，氧沉淀量增加的现象，因此，有理由认为，在一定退火条件下，硅中氮参与了氧的沉淀过程，因而被固化其中，使红外吸收光谱中 N-N 键振动峰消失，而 NRD 电学行为不再显现。

综合上述分析，我们认为 900℃退火 1h 时，NRD 几乎全部分解，故图 1 中含氮样品载流子浓度与不含氮样品一致。而此时，样品中大量 N-N 对尚没有沉淀，它们在低于 900℃的温区又能与间隙氧原子络合成 NRD。当延长热处理时间后，硅单晶中的 N-N 对以及氮氧复合体都将转化为沉淀态。它们有较大的热稳定性，不再有自由 N-N 对与间隙氧的络合，NRD 也因此被消除而不再有可逆回复性。

5 结论

氮在 NCZ-Si 热处理过程中能引入一种不同于 TD 和 TND 的氮浅热施主(NRD)，其形成于 500~900℃温区，600℃左右出现峰值。随热处理时间的延长，NRD 的形成与消除过程由可逆转为不可逆，硅中的氮最终转化成较为稳定的微沉淀形式。

致谢 感谢测试中心刘青老师的大力帮助。

参 考 文 献

- [1] T. Abe, Defects in Semiconductors II, P11, ed. by S. Makajan (North-Holland, New York, 1983).
- [2] K. Sumino, Jpn. J. Appl. Phys., 1986, **54**:5016.
- [3] F. Shimura, Appl. Phys. Lett., 1986, **48**:224.
- [4] Zorin, Sov. Phys. Semicond., 1968, **2**:111.
- [5] Nim, Nuovo. Cimento. BLV I, 1968, 534.
- [6] Roosild, Radiation Effects in Semiconductors, 1986, 406.
- [7] Cianfrone, J. Eletrochem. Soc., 1968, **115**:307.
- [8] Michell, J. Appl. Phys., 1975, **46**:335.
- [9] M. Suezawa, Jpn. J. Appl. Phys., 1986, **25**:10.
- [10] M. Suezawa, Jpn. J. Appl. Phys., 1988, **27**:62.
- [11] M. W. Qi, Chinese Journal of Semiconductors, 1991, **12**:4.
- [12] Fuller, Phys. Rev., 1954, **96**:833.
- [13] Ohsawa, J. Appl. Phys., 1982, **53**:5733.

- [14] D. L. Que, Science in China (series A), 1991, **34**:8.
- [15] T. Itoh, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**:488.
- [16] Leroneille, J. Phys. State Solidi, 1982, **A74**:K159.
- [17] Gaworzevski, Phys. Status Solidi, 1983, **A77**:571.
- [18] P. Wagner, Appl. Phys., 1988, **A46**:73.
- [19] M. W. Qi, J. Appl. Phys., 1991, **69**:3775.
- [20] H. J. Stein, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**:12.
- [21] T. Itoh, Appl. Phys. Lett., 1988, **53**:39.
- [22] F. Shimura, J. Electrochem. Soc., 1982, **129**:1062.

Donor Behavior of Nitrogen Impurity in Nitrogen-Doped CZ-Si

Zhang Xiwen, Yang Jiansong, Li Liben and Que Duanlin

(State key laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Received 23 July 1995, revised manuscript received 28 December 1995

Abstract The nitrogen-related donor that differs from the thermal donor(TD) and new donor(TND) is induced by the nitrogen impurity in nitrogen-doped CZ-Si. It is generated between 500°C and 900°C, and is most active around 600°C. During the early periods of heat-treatments, there is a reversible behavior of generation and dissociation of NRDs, and it corresponds to the change of N-N pair. During the longer periods of heat-treatments, the reversible behavior disappears, and the nitrogen in silicon is “stabilized” in the heat-stable micro-precipitates.

PACC: 7220J, 6170T, 6170A, 6630J