第7卷 第1期 半导体学报 Vol. 7, No. 1
1986年1月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Jan., 1986

中子辐照氢气区熔硅单晶退火行为的正电子湮没研究

熊兴民

(中国科学院高能物理研究所)

1985年2月4日收到

用正电子湮没寿命和多普勒加宽方法研究了中子辐照氢气区熔硅单晶的等时退火行为. 观测到 324±12ps 的寿命组分是正电子在双空位湮没寿命,是主要的长寿命组分. 450±14ps 是正电子在四空位湮没寿命。324ps 寿命组分在 450℃附近退火消失后,它又以较高的强度在 530—800℃ 的温度范围出现. 对不同温度退火的晶体取得的基块寿命不是常数值而是随退火温度有规律的变化. 这些异常的退火行为归结为中子辐照硅中所诱导的空位缺陷与氢的相互作用及其对晶格的影响.

一、引言

氢在熔态硅中的溶解度很大,通过熔体进入生长态硅中的氢原子可达 $2\times10^{19}/cm^3$[1,2],虽然固态硅中的溶解度是小的[3],但由于纯氢气氛中生长的晶体冷却速度最快,晶体中氢过饱和量最大[4],氢含量达 $10^{16}/cm^3$ 以上[5],与正电子湮没技术所能探知的空位缺陷浓度范围(10^{-7}—10^{-4})相当. 氢原子能使无定形硅和单晶硅中的悬键饱和形成 Si-H 键[6,7],钝化硅中电活性的点缺陷[8],对材料的电学和光学性质产生显著影响.

由于正电子与质子极为相似,因此对研究氢在晶体中的行为,氢与缺陷的相互作用,正电湮没方法是很有特长的.以往用正电子湮没方法对粒子辐照硅的退火行为的研究中,得到两个分别为正电子在双空位和四空位湮没的长寿命组分[9,10],但对含氢硅所做的研究还未见报道。

本工作通过测量正电子寿命和多普勒加宽线形参数研究中子辐照氢气区熔硅单晶等时退火行为,研究氢与中子辐照诱导的缺陷的相互作用及其影响.

二、实验

样品为氢气区熔硅单晶,电阻率为 $1000\Omega\cdot cm$ 以上,含氧量低于 $5\times10^{15}cm^{-3}$,含碳量低于 $2\times10^{16}cm^{-3}$. 用剂量为 $1.9\times10^{17}n\ cm^{-2}$ (其中快中子剂量为 $1\times10^{16}n\ cm^{-2}$) 的中子在 ~40℃ 照射,将辐照后的锭切成约为 15 × 15 × 1mm 的片,经机械抛光和化学蚀刻后作 25—900℃ 温度范围内的等时退火,另有一样品在 1150℃ 退火,作退火是否充分

的检验．每个温度的退火时间是 30 分钟．

测量所用的无载体 ^{22}Na 正电子源是封存在两片 1μm 厚的镍箔之间，强度约为 10μCi．正电子源夹在两块样品之间，在室温下测量．每个谱积累计数达 1×10^6 以上．所用正电子寿命谱仪具有 260ps 的时间分辨．寿命谱用指数函数拟合程序[11]分析．

测量 511keV 湮没能峰的多普勒加宽使用的是 SCORPIO-3000Ge(Li) 谱仪，晶体体积为 138cm^3，对 ^{85}Sr514keV 射线的能量分辨为 1.45keV．在室温下测量，每个谱积累计数为 $\sim10^6$．

实验所测多普勒加宽曲线如图 1 所示．曲线峰的抛物线部分主要是正电子与价电子湮没的贡献，两侧下部的高斯曲线部分主要是正电子与核心电子湮没的贡献．正电子被缺陷捕获与价电子湮没，观测到动量分布改变，引起抛物线部分增长，高斯部分减小．为定量表示这些变化，定义线形参数 $S=A/(B+C)$，即一定道数的中央部分面积 A 与两侧部分的 B 及 C 面积的和之比[12]．该参数可作为正电子与价电子湮没几率的一种量度[10]．

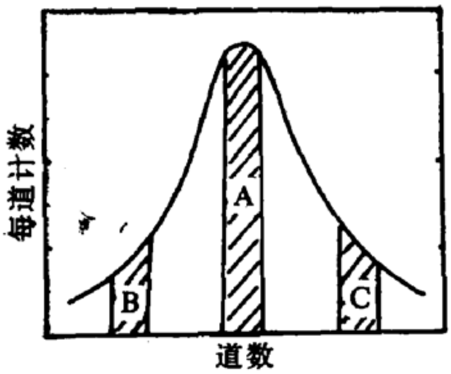

图 1　多普勒加宽 S 参数示意图

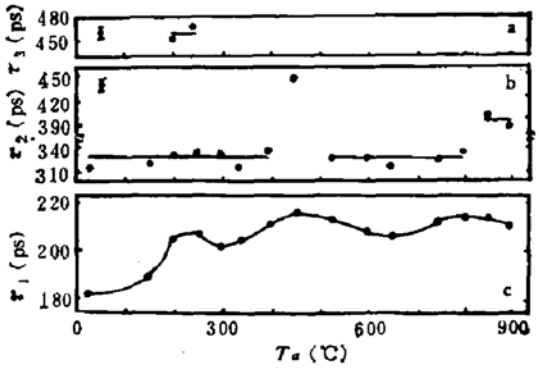

图 2　寿命 τ_i 随退火温度 T_a 的变化

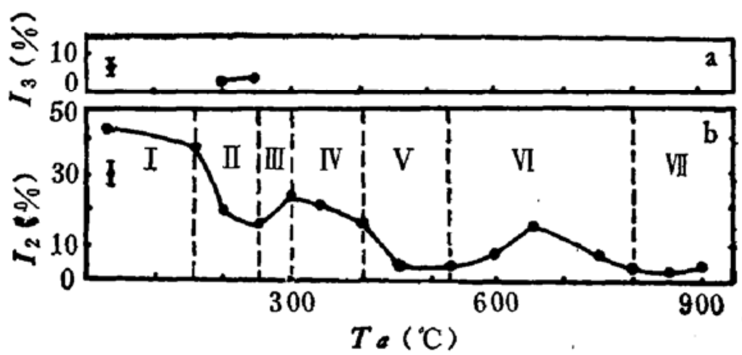

图 3　强度 I_i 随退火温度 T_a 的变化

三、结果与讨论

寿命和多普勒加宽测量结果示于图 2、图 3 和图 4 中．

(1) 中子辐照氢气氛区熔硅单晶的退火特征

从图 2b 可知，在 25—400℃ 和 530—800℃ 的退火温度范围都观测到 324±12ps 常

数值的 τ_2 寿命组分,与以前鉴别为正电子在双空位湮没寿命一致[9,10]. 因此在这些温度范围都观测到双空位. 在 200—250℃ 温度范围,观测到 450±14ps 常数值寿命组分 τ_3,它与已被鉴别为正电子在四空位湮没的寿命相吻合[9], 这样在这个温度范围观测到四空位. 根据 τ_2 和 τ_3 组分寿命和强度的变化, 可将退火温度范围分成如图 3b 所示的七个退火阶段.

阶段 I(25—150℃): τ_2 组分寿命值不变, 强度 I_2 由 44% 降至 39%。 由于双空位在 ~170℃ 迁移[9], Si 间隙在 100—150℃ 迁移[13], 支持这个阶段退火 Si 间隙迁移与部分空位复合的结论[9].

阶段 II(150—250℃): 在 150—200℃ 退火 I_2 减少量为 20%, 其中除了一部分双空位合并成四空位 (4%) 外, 主要是双空位退火, 出现一个显著的退火阶段. 在 200—250℃, I_3 增加量(1%)和 I_2 减少量 (2%) 都很小,可见在这个温度范围空位是稳定的,它们之间的类型转化极少,也基本不被退火.

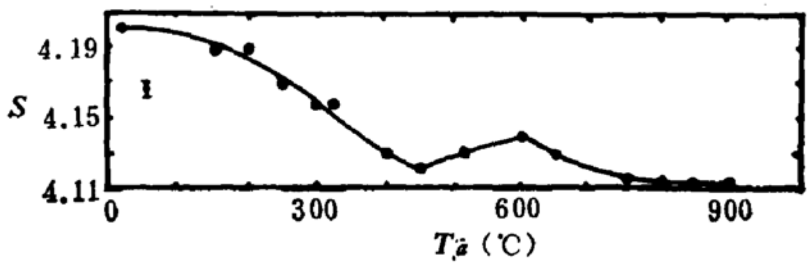

图 4 S 参数随退火温度 T_a 的变化

阶段 III(250—300℃): 在 300℃, τ_3 组分消失, I_2 增加量 (7%) 超过 I_3 的消失量 (5%), 表明在这个退火阶段空位损失很少,出现一个四空位分解成双空位的退火阶段.

阶段 IV(300—400℃): τ_2 值不变, I_2 值随退火温度增高而逐渐减小, 显示了双空位较慢地被退火.

阶段 V(400—530℃): I_2 为 16% 的常数寿命组分 τ_2 在 400—450℃ 的温度退火消失,显示出一个双空位显著退火阶段. 寿命(图 3b) 和多普勒加宽测量(图 4) 都显示出在 450℃ 附近缺陷已基本退火.

阶段 VI(530—800℃): 324ps 寿命组分又被观测到, 图 3b 曲线出现一个峰值 I_2 达 15% 的峰,图 4 相应地出现一个峰. 表明双空位以相当高的浓度在此退火阶段再现.

阶段 VII(800—900℃): 图 3b 和图 4 都表明空位缺陷已在此阶段基本被退火. 但在寿命测量中, 仍观测到一个 τ_2 为 394±11ps (图 2b), I_2 为 ~2% (图 3b) 的长寿命组分. 直到 1150℃ 该组分消失,只得到单一的 220±1ps 寿命组分, 它与以前工作[10,14]所得硅晶体基块寿命值一致,因此它被认为是我们所研究晶体的基块寿命.

(2) 氢对缺陷退火行为的影响

粒子辐照的不含氢硅的退火研究表明,在 170℃ 附近双空位已是活动的,容易合并成四空位[9,10],四空位可以稳定存在直到 350℃[9]. 本工作中在 150℃ 温度范围以内,只有一小部分(5%)的双空位被退火. 在 150—200℃ 温度范围只有一部分双空位合并成四空位

(4%)．与中子辐照的无氢硅的退火所得到在 150℃ 温度范围内大部分（～70%）双空位被退火，170℃ 附近几乎所有的双空位合并成四空位的结果[9]有着十分显著的差别．另外本工作在 200—250℃ 退火，双空位和四空位浓度（I_2 和 I_3）基本不变．这些事实归结为在以上温度范围尤其是在 200—250℃ 氢原子很有效地与空位作用，在悬键位置形成 Si-H 键[6,7]，使空位稳定．与 Benton 等人得到氢原子在 200℃ 附近能有效地钝化电活性的点缺陷的结果[8]是吻合的．在 250—300℃，四空位完全分解成双空位，空位缺陷几乎不被退火．在 300—400℃，双空位缓慢地退火（I_2 = 24—16%），但仍以相当高的浓度存在，这个温度范围不但远超出双空位的活动温度，而且也超出在不含氢硅中双空位分解温度（350℃）[9]，进一步表明空位陷进了氢使空位变得稳定．

然而为什么空位中进入氢以后还能为正电子探测到？在质子注入硅的研究中，在高温或以高剂量注入时观测到氢的聚集[15,16,17]．在 300—400℃，τ_2 组分寿命值不变，I_2 随温度增高而逐渐减小的退火行为认为是归因于氢在空位聚集成键的结果．即随退火温度增高，使更多的氢原子进入空位与悬键作用形成更多的 Si-H 键，逐渐达到阻止空位捕获正电子．在 400—450℃，氢原子与悬键反应更为显著，形成更多的 Si-H 键，以致完全阻止所有的空位捕获正电子，显示了一个显著的双空位退火阶段（图 3b）．在 450℃ 附近，几乎所有的空位不被正电子探测到，表明几乎所有的空位已被氢饱和．因此即使空位已进入氢，只要空位中悬键未达到某种饱和程度，正电子显然也能进入其中进行湮没．由于进入空位中的氢是定域在悬键位置形成 Si-H 键．那么可以把不顾空位中是否进入氢和进入多少，正电子在双空位湮没的寿命不改变的原因，归结为进入空位的正电子也是定域在悬键位置并在此处发生湮没的结果．

在 530—800℃ 的温度范围 324ps 寿命组分的重现，表明在这个温度范围双空位又为正电子探测到，是由于 Si-H 键断裂，空位中未饱和悬键又出现，空位重新成为正电子陷阱．这一事实有力地支持了低于 450℃ 的退火，氢聚集于空位，形成 Si-H 键，使空位稳定，并最后阻止空位捕获正电子的结论．

(3) 中子辐照和氢在高温退火对硅晶格的影响

根据简单捕获模型[18]，可得到如下关系式

$$\bar{\tau} = \sum_{i=1}^{n} \tau_i I_i, \tag{1}$$

$$\tau_b = 1 \Big/ \sum_{i=1}^{n} I_i \tau_i^{-1}. \tag{2}$$

这里 n 为寿命组分数．

用观测的各组分寿命 τ_i 和强度 I_i 的值由(1)和(2)式求得平均寿命 $\bar{\tau}$ 和基块寿命 τ_b，并分别对退火温度 T_a 作图得图 5 和图 6．

平均寿命 $\bar{\tau}$ 和 S 参数一样都是正电子与价电子湮没几率的一种量度．图 5 的 $\bar{\tau}$-T_a 曲线与图 4 的 S-T_a 曲线比较，两曲线形状很相似，温度高于 450℃ 两曲线都出现一个峰．并且曲线 $\bar{\tau}$-T_a 的这个峰与图 3b 中 I_2-T_a 曲线在这个温度范围出现一个峰的结

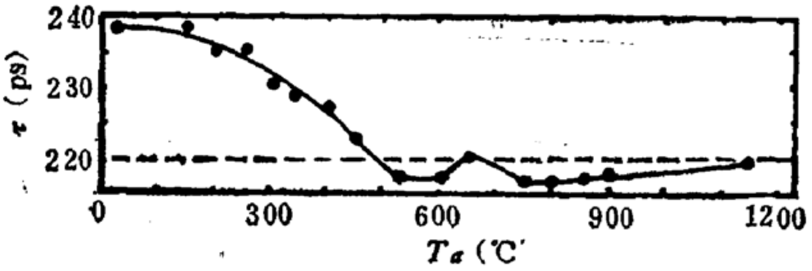

图 5 平均寿命 $\bar{\tau}$ 随退火温度 T_a 的变化

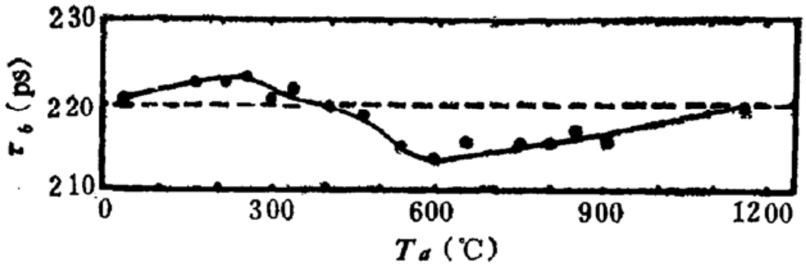

图 6 基块寿命 τ_b 随退火温度 T_a 的变化

果是吻合的. 这些结果进一步支持了在这个温度范围空位的重现. 表明按捕获模型计算结果与实验结果一致.

由图 6 知,τ_b 不是常数而是随退火温度的增高而有规律的变化.用剂量为 $10^{16}/cm^2$ 的质子(70keV)注入硅的退火研究表明，在注入层诱导结晶无序[19]. 本工作用 $1\times10^{16}/cm^2$ 的快中子剂量辐照,得到低于 300℃ 的退火温度范围内 τ_b 大于正常的基块寿命值,温度达 300℃ 以后 τ_b 又恢复到正常值的结果，与[19]在退火中观测到许多低频红外吸收带的出现和消失所显示的结晶无序的存在和消失的温度范围是一致的. 本工作这个结果与用 $4\times10^{15}/cm^2$ 和 $1.7\times10^{17}/cm^2$ 的快中子剂量辐照，分别在低于 270℃ 和低于 500℃ 退火温度范围得到 τ_b 超过硅晶体正常基块寿命(经充分退火得到的) 值的结果吻合. 所使用的中子剂量越大，使 τ_b 达到正常值所需的退火温度越高. 对这一现象的解释，上述作者认为是一个比基块寿命值稍大的寿命组分与基块寿命混合的缘故. 本工作的结果表明 τ_b 在上述退火温度范围超过正常值的增大是归因于中子辐照诱导的结晶无序.

图 6 与图 3b 比较可知,在 450—900℃ 的高温退火，τ_b 随温度增高系统地偏低于正常值的变化与双空位浓度 (I_2) 随温度增高的变化是相应的. 如上所述双空位在高温度退火的重现是 Si-H 键断裂的结果，这样 τ_b 低于正常值的变化显示出与 Si-H 键断裂有关. 氢气区熔硅单晶热处理研究表明 Si-H 键断裂与热处理缺陷密切相关[5,20]. 氢致缺陷周围晶格受到压缩性应变[5]. τ_b 系统低于正常值的事实所表明的晶体基块为正电子所'看见'的电子密度增大,支持晶格产生压缩性畸变. 这样在高温退火条件下,晶体基块寿命低于正常值归因于 Si-H 键断裂所引起的晶格压缩性畸变. 在 600—650℃ 退火,探测到双空位浓度最高,表明这时 Si-H 键断裂最多,晶格受到压缩性畸变最大,因此 τ_b 低于正常值的偏离也最大. 温度高于 650℃，τ_b 逐渐增大，直到 1150℃τ_b 才恢复到正常值,显示出晶格畸变严重以及晶格畸变的缓慢恢复的特征.

四、结　　论

(1) 中子辐照氢气区熔硅单晶等时退火，在 25—400℃ 和 530—800℃ 的温度范围观测到 324±12ps 寿命组分是正电子在双空位的湮没寿命，在 200—250℃ 温度范围观测到 450±14ps 寿命组分是正电子在四空位湮没寿命。

(2) 在 25—150℃ 退火温度范围，Si 间隙迁移与部分空位复合。在低于 450℃ 的退火温度范围内，随温度增高氢原子逐渐与空位作用，被束缚到悬键位置形成 Si-H 键使空位稳定，在 200—250℃ 这种作用变得十分显著。随温度继续增高氢逐渐聚集于空位中形成更多的 Si-H 键，使空位达到某种饱和状态，阻止空位捕获正电子。高于 450℃，随温度增高 Si-H 键逐渐断裂，出现未饱和悬键，空位重新成为正电子陷阱，最后被完全退火。

(3) 在不同温度退火得到的晶体基块寿命 τ_b 不是常数而是退火温度的函数。经充分(1150℃)退火的 τ_b 值是 220±1ps (正常值)。退火温度低于 300℃，τ_b 大于正常值是归因于中子辐照诱导的结晶无序。高于 450℃，τ_b 低于正常值是归因于 Si-H 键断裂氢放出引起晶格压缩性畸变所致。

感谢原子能所李耀鑫、徐远超和李凤霞同志提供样品和协助，并感谢中国科学院研究生院李名复同志的有益讨论。

参　考　文　献

[1] H. A. Papazian and S. P. Wolsky, *J. Appl. Phys.*, **27**, 849(1956).
[2] T. K. Kostina, B. A. Baum and K. T. Kurochkin, *Inorg. Mater.*, **6**, 94(1970).
[3] A. Von Wieringer and N. Wasmoltz, *Physica*, **22**, 849(1956).
[4] 杨传铮，朱建生，物理学报，**31**，278(1982).
[5] 麦振洪，崔树范，林健，吕岩，物理学报，**33**，921(1984).
[6] J. I. Pankove, M. A. Lampert and M. L. Tarng, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 439(1978).
[7] S. T. Picraux, F. L. Vook and H. J. Stein, in Defects and Radiation Effects in Semiconductors, 1978 (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 46) p. 31.
[8] J. L. Benton, C. J. Doherty, S. D. Ferris, D. L. Flamm, L. C. Kimerling and H. J. Ieamy, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 670(1980).
[9] S. Dannefeay, G. W. Dean, D. P. Kerr and B. G. Hogg, *Phys. Rev.*, **B14**, 2709 (1976).
[10] W. Fuhs, U. Holzhauer, S. Mantl, F. W. Richter, R. Sturm, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **89**, 69(1978).
[11] 熊兴民，核技术，**5**，11(1983).
[12] K. Petersen, N. Thrane and R. M. J. Cotterill, *Phil. Mag.*, **29**, 9(1974).
[13] A. Seeger, H. Föll and W. Frank, Defects and Radiation Effects in Semieonductors, 1976 (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 31), p. 31.
[14] N. Owada, K. Hinode, S. Tanigawa, M. Doyama and S. Okuda, in Positron Annihilation, eds. by R. R. Hasiguti and K. Kujwara p. 457 (1979).
[15] W. K. Chu, R. H. Kastl, R. F. Lever, S. Mader and B. Master, Ion Implantation in Semiconductors, eds. F. Chernow, J. A. Borders and D. K. Brice (New York: Plenum), p. 483 (1977).
[16] P. B. Johnson, *Radiat. Effects*, **32**, 159(1977).
[17] E. Ligeon and A. Guivarch, *Radiat. Effects*, **27**, 129(1976).
[18] R. N. West, *Adv. Phys.*, **22**, 263(1973).

[19] H. J. Stein, *J. Electronic Mat.*, **4**, 159(1975).
[20] 蒋柏林，盛世雄，肖治纲，包剑英，物理学报，**29**，1283(1980).

Study of Isochronal Annealing Behavior of Neutron Irradiated Hydrogen FZ Silicon by Positron Annihilation

Xiong Xingmin
(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica)

Abstract

The isochronal annealing behavior of hydrogen floating-zone silicon irradiated by neutron has been studied by positron annihilation. The component τ_2 having a constant value of 324±12 ps is found to be the lifetime of the positron annihilated in divacancies, and the component τ_3 having a constant value of 450±14 ps to be the lifetime in tetravacancies. The constant lifetime τ_2 is a dominant long lifetime component. It occurs again by a high intensty in the temperature range 530—800°C after the one is completely annealed out around 450°C. The bulk lifetimes obtained at various annealing temperatures are not contant, but change regularly with the temperature. These unusual annealing behaviors are attributed to the interaction of hydrogen with defects and to its effect on crystal lattice.