

CWCO₂ 激光在硅中引入的位错深能谱研究

张新宇 鲍希茂

(南京大学物理系)

1985年8月7日收到

用高功率密度的 CWCO₂ 激光扫描在硅中引入了较单纯清洁的位错，并利用 DLTS 技术对其深能级谱进行了测量。在 P 型和 n 型硅中分别测到 $E_v + 0.33\text{eV}$ 和 $E_c - 0.37\text{eV}$, $E_c - 0.50\text{eV}$ 三个深能级谱峰。实验结果表明，位错线上的断键是重构的，重构后只有少部分位错态是电活性的。氢等离子体退火对电活性的位错态有显著的钝化作用。

位错是半导体中最常见的缺陷之一。长期以来，人们对位错的结构和力学性质进行了深入研究。但是随着半导体材料和器件的发展，特别是微波器件、低噪声器件及光电器件的迅速发展，要求对位错的电学性质和光学性质有更深入的了解。

在位错研究中，目前大家最感兴趣的问题之一，是位错的深能级谱。1953 年，Shockley^[1] 首先提出了位错的悬挂键模型。根据这一模型，对于刃位错来说，沿着位错线有一排悬挂键。由于相邻悬挂键的波函数是相互交叠的，所以应当在禁带内产生半满的一维能带^[2]。对于半导体中位错的深能级，多年来从实验方面开展了大量的研究工作，但是不同作者的结果一致性较差^[3]。除了因实验方法不同而导致结果的不同之外，另一个重要原因是引入位错的方法。通常引入位错的方法是高温范性形变法。用这种方法引入位错的同时还会引入其它各种点缺陷或点缺陷团，长时间高温加热会使环境中或晶体内部原有的杂质向位错线扩散和沉积，也就是说，用这种方法难以得到一个单纯的清洁的位错。

CWCO₂ 激光退火有许多优点^[4,5,6]，它可以在一定功率密度范围内有效地消除离子注入损伤而本身不引入新的缺陷。但是高功率密度激光辐照，可以在样品内引入滑移位错。这里我们把 CWCO₂ 激光辐照作为引入位错的新方法，引入的位错比较干净也比较单纯，避免了高温范性形变法的不足之处。DLTS 技术是一项正在迅速发展的深能级测试技术，它对测定位错在禁带中引入的深能级是方便的有效的。

当前位错研究中的一个重要的问题是，位错线上断键的存在方式如何，即断键是重构的还是仍然是悬空的所谓悬挂键，这是与位错模型和核区结构密切相关的基本问题。目前 TEM、EBIC 等直接观察手段还不能解决这一问题。由于氢对悬挂键有饱和作用，所以位错的氢等离子体退火研究，能够给出一些有关位错态的重要信息。

本文把 CWCO₂ 激光辐照作为引入位错的方法，用 DLTS 技术测量了 n 型和 p 型硅中的位错深能级谱，为了消除离子注入是否会有某些影响的疑虑，本文采用肖特基势垒作为 DLTS 测试样品。此外用氢等离子体对位错的钝化作用初步探索和分析了位错核区的某些特点。

一、实验方法

实验所用样品为 P 型(掺硼 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) 和 n 型(掺磷 $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) 无位错硅单晶抛光片, 厚度约 $300\mu\text{m}$, 部分 P 型样品在室温下注入 As 离子, 注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, 能量为 150keV .

用扫描方法对样品正面作 CWCO₂ 激光辐照, 激光功率密度选为 740W/cm^2 , 激光扫描速度为 1mm/s , 两次交叠 50%, 辐照在室温下进行. 对激光辐照的样品进行了金相显微镜观察和 TEM 分析. 为了进行 DLTS 测量, 用真空镀膜技术在激光辐照的样品上制作铝-硅肖特基势垒结, 对 As 注入样品则利用其注入形成的 p-n 结制成台面二极管, 用 DLTS 技术对位错的深能级进行测量.

为了进一步研究 CWCO₂ 激光辐照引入的位错能谱, 还作了各种条件下的退火实验:

1. 等时高温热退火 目的是消除其他缺陷, 在普通高温炉中进行, 用氮气保护.
2. 氢等离子体退火 目的是观察氢等离子体退火对位错深能级的钝化作用, 氢等离子体是利用射频电磁场使电热炉中的氢气发生辉光放电形成的.
3. 真空热退火 对氢等离子体退火后的样品作真空热退火, 了解掺入的氢逸出后, 位错深能级复激活的情况. 经过上述几种处理以后的样品, 用同样的方法制作肖特基结或台面二极管, 作 DLTS 测试, 深能级测试条件为, 偏压 -4V 脉冲幅度 4V , $\tau = 2.0\text{ms}$.

二、金相显微镜和透射电子显微镜 (TEM) 观察

样品在经高功率密度 CO₂ 激光辐照后, 在低倍折反式显微镜下就可观察到整齐而均匀的滑移线. 用 Sirtl 腐蚀液制备金相样品. 其显微像显示出均匀的滑移线, 1000 倍下可看到明显的三角腐蚀坑, 剖面(解理面)显微像显示位错线穿透整个样品(厚度 ~ 300

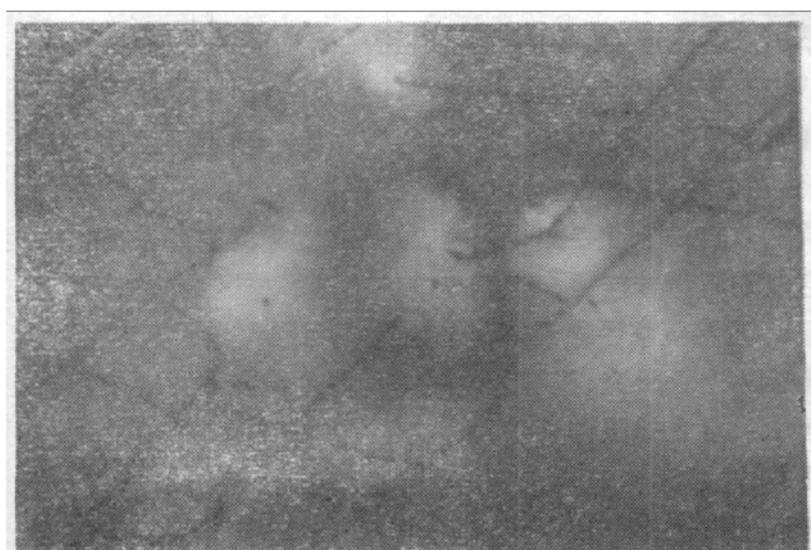


图 1 位错的 TEM 衍衬像 ($\times 20000$)

μm)^[3]。TEM 衍射像观察表明,位错线比较规则,密度比较均匀,由消光条件确定,引入的位错主要是 60° 位错(图 1)。位错线的走向在 [110] 方向有一定的择优性,并组成位错网络,但很少看到象范性形变引入的相互缠绕的位错网络,此外有时可以观察到一些小位错环。位错密度 $\sim 2 \times 10^7/\text{cm}^2$ 。

三、位错深能级谱的研究

1. 位错深能级谱和热退火行为

图 2 中曲线 (b) 为 P 型硅抛光片在经过高功率激光辐照后测得的深能级谱。共发现 $H_1(E_c + 0.18\text{eV})$ 、 $H_2(E_c + 0.24\text{eV})$ 、 $H_3(E_c + 0.33\text{eV})$ 和 $H_4(E_c + 0.56\text{eV})$ 四个谱峰,其中 H_3 的能级位置和其它参数与 As 注入硅中的 H 峰完全一致^[3]。图 3 曲线 (b) 是经过高功率 CO₂ 激光辐照的 n 型硅抛光片里测到的 DLTS 谱,观察到 $E_1(E_c - 0.37\text{eV})$ 、 $E_2(E_c - 0.50\text{eV})$ 和 $E_3(E_c - 0.67\text{eV})$ 三个峰,其中 E_1 峰态密度最高, E_2 其次。从图 2 曲线 (a)、图 3 曲线 (a) 可以看到,在未经激光辐照或经低功率密度激光辐照的 P 型和 n 型 Si 里,均未发现任何深能级谱峰。

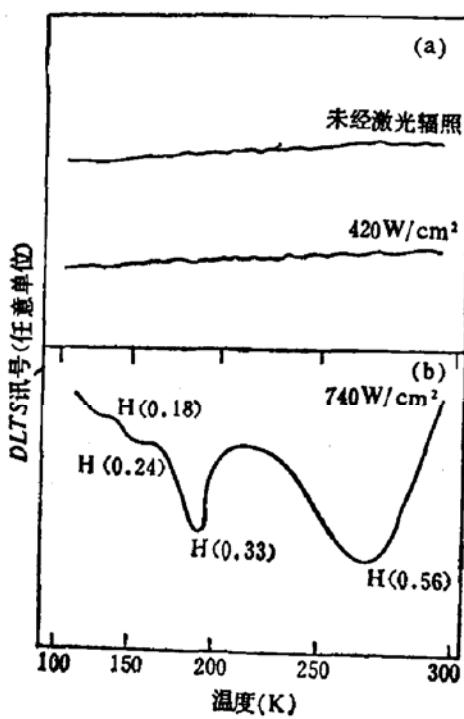


图 2 P 型硅抛光片中的 DLTS 谱
(a) 未经激光辐照和经过低功率密度辐照后样品的 DLTS 谱
(b) 样品经高功率密度激光辐照后的 DLTS 谱

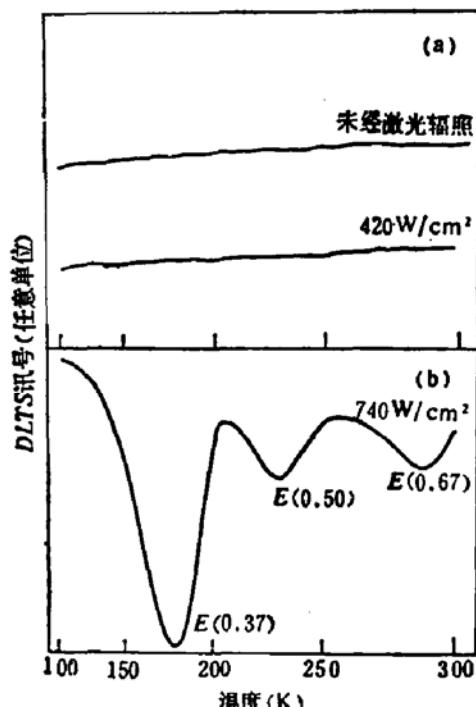


图 3 n 型硅抛光片中的 DLTS 谱
(a) 未经激光辐照和经过低功率密度辐照样品的 DLTS 谱
(b) 样品经高功率密度激光辐照后的 DLTS 谱

对经过激光辐照后的样品分别做了 550°C、700°C、850°C、1000°C 的恒温热退火。图 4 和图 5 分别为经过热退火的 P 型和 n 型 Si 中测到的 DLTS 谱。在 550°C 和 700°C 退火后,有些谱峰的高度有所下降,退火温度增加到 850°C 和 1000°C 时,除 P 型 Si 中的 H_3 峰和 n 型 Si 中的 E_1 、 E_2 两峰还稳定存在外,其余谱峰全部消失。

根据上面的结果,可以认为,P型硅中的H₃峰和n型硅中的E₁及E₂峰是由位错引起的深能级,这是因为:

(1) 在未经激光辐照但经历了所有其它工艺的陪片中未测到明显的DLTS谱峰,这就排除了由于样品本身杂质或缺陷以及样品制备工艺过程等引入深能级的可能性。

(2) 在低功率激光辐照样品时,也未观察到任何明显的DLTS谱峰,随着激光功率密度增高到600W/cm²以上,从TEM和金相显微镜观察表明已出现滑移位错,同时也出现了DLTS谱峰。

(3) 一般认为,位错深能级不能用热退火消除,对经过不同温度退火后样品的DLTS测量表明,在P型Si中H₃,在n型Si中E₁和E₂始终存在,而且这些谱峰在低温550℃

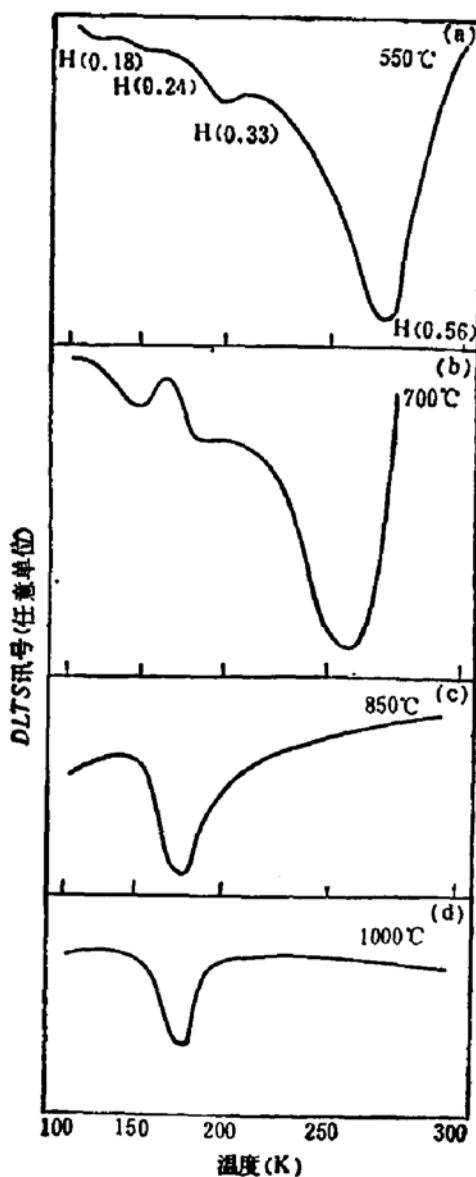


图4 P型硅抛光片的DLTS谱

样品先经功率密度为740W/cm²的激光辐照,然后在氮气保护下做热退火

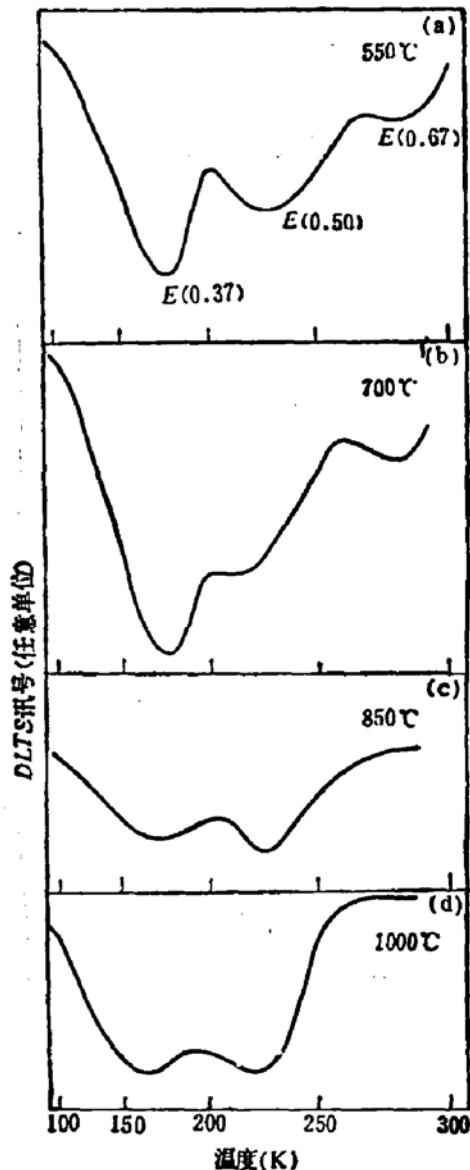


图5 n型硅抛光片的DLTS谱

样品先经功率密度为740W/cm²的激光辐照,然后在氮气保护下做热退火

到高温 1000℃ 的热处理中都是稳定的。本文测得的位错深能级谱与 Kimerling 等人的结果基本上是一致的^[6]。而 H₁、H₂、H₄ 和 E₃ 在热处理中不稳定，在 850℃ 以上的热退火中消除。关于这几个峰下面将另作讨论。表 1 列出了 H₃、E₁、E₂ 三个位错深能级的参数。

表 1

	P型 Si H ₃	n型 Si	
		E ₁	E ₂
能级位置	$E_v + 0.33\text{eV}$	$E_c - 0.37\text{eV}$	$E_c - 0.50\text{eV}$
态密度(cm^{-3})	2.0×10^{12}	3.0×10^{12}	1.4×10^{12}

2. 氢等离子体退火和真空热退火

氢等离子体退火对半导体中许多缺陷有钝化作用，而随后的真空热退火又能使被钝化了的缺陷的电活性恢复。我们对带有位错的硅样品也作了氢等离子体退火和真空热退火研究。

氢等离子体退火条件是，样品室气压 ~ 0.5 托射频功率 175W，样品在 300℃ 下保持 4 小时。

图 6 为两种 P 型 Si 样品在经过氢等离子体退火后的 DLTS 谱，图 6 曲线 (b) 清楚地表明，两种样品的位错深能级 H₃ 均消失，P 型 Si 抛光片里的一些点缺陷也被钝化，经氢等离子体退火后在整个 DLTS 温度扫描范围内和不同的偏压下都未发现任何明显的谱峰。图 6 曲线 (c) 是把经过氢等离子体退火后已经消除位错深能级的样品，再经过温度为 400℃、真空中度为 $\sim 10^{-4}$ 托、2 小时真空热退火后的 DLTS 谱，可以看到，原来已经消失的位错能级又重新出现，被钝化了的位错深能级又被激活。

四、讨 论

1. 关于用 CWCO₂ 激光引入位错

一般在固体中引入位错的方法最常用的是范性形变法。由于硅的脆性很强，引入位错必须在较高的温度下进行，这样就不可避免地引起杂质的扩散和在位错附近的沉积。由于要在高温炉内对样品施加应力，其大小和方向都不易控制，引入的位错方向也不易控制，它们往往是相互缠绕的位错网络^[7]，同时还会引入大量的点缺陷、缺陷团和其他缺陷。上述杂质与缺陷，将与位错相互作用，所以范性形变引入的位错其 DLTS 谱往往是平秃的多峰，在高温退火

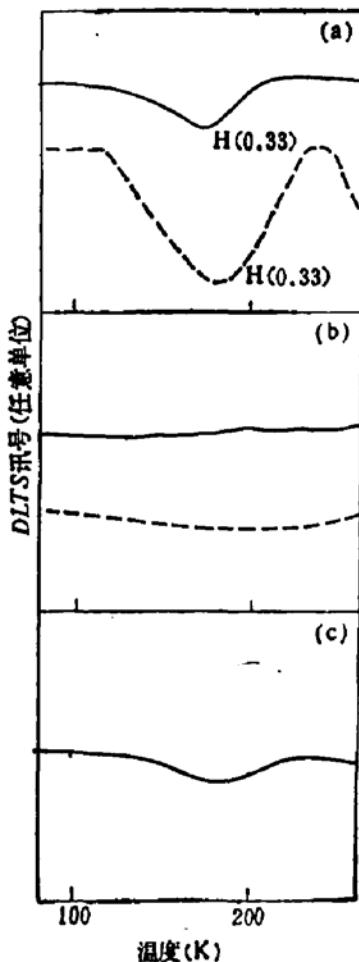


图 6 氢等离子体退火后 P 型 Si 样品的 DLTS 谱

- a. 样品经激光辐照，功率密度为 740 W/cm^2
 - b. 样品经激光辐照后，再经氢等离子体退火。
 - c. 样品经氢等离子体退火后，再经真空热退火
- P 型注 As 样品, --- P 型抛光片

后其它缺陷的谱峰虽然可以消除，但留下的位错谱峰也是很宽的。如果按 $\sim 20k\Delta T$ 来估算谱峰的半宽度可达 $0.25\text{eV}^{[8]}$ 。

用 CWCO_2 激光扫描可以在硅中引入均匀的比较单纯和清洁的位错。 CO_2 激光波长为 $10.6\mu\text{m}$ ，可以穿透整个硅片。当激光光斑照射到样品上时，沿着激光照射的方向，即沿着样品的厚度温度的分布可以认为是均匀的，而在垂直于激光方向的样品表面上则将形成较大的温度梯度因而产生较大的热应力，将引起位错的产生和滑移。此外，可以用激光功率，扫描速度和交迭，控制位错密度和均匀性，用激光扫描的方向与样品的晶向相互配合控制位错的取向，因而用 CWCO_2 激光扫描可以得到均匀的比较单纯的有一定择优取向的位错网络。由于激光辐照是短时间的局部加热，限制了杂质的扩散和沉积，因而得到的位错是比较干净的。在 DLTS 测量中获得了比较干净比较锐利的位错谱峰，其半宽度较窄，按 $\sim 20k\Delta T$ 估计，半宽度约为 0.042eV ，而且其它缺陷的谱峰也比较少，这对提高 DLTS 的测量精度是有利的。

抛光片经激光扫描后，除位错峰外还测到了可用热退火消除的谱峰。但是在 As 注入 P 型 Si 上却只有一个位错峰，这可能是由于在这两种样品中，DLTS 测量的区域不同所致，对抛光片制备的是肖特基势垒结，因而所测区域是表面层，而高功率密度激光辐照在表面引起的损伤可能反映到测量中，而 As 注入后形成的 p-n 结离表面有一定距离，排除了表面损伤的影响。注 As 样品测量中除 H_3 峰外未发现任何其它谱峰，这是一个干净的位错峰。所以，可以认为 H_1 、 H_2 、 H_4 以及 E_3 等谱峰是由激光辐照对表面的损伤引起的。P 型抛光片在高温退火后得到单一的 H_3 峰，说明用肖特基势垒结和注入 p-n 结测出的结果是一致的，而且用 p-n 结测试不出现其它缺陷峰，所以无需热退火，测试更简便，结果也更精确^[9]。

2. 位错的氢等离子体退火

氢在硅中主要以原子态固溶和扩散^[9]，这种间隙式杂质是硅中扩散最快的杂质之一。当有缺陷存在时氢首先倾向于饱和缺陷处的悬挂键而形成 Si-H 键，因为这一过程可以降低系统的自由能。氢等离子体退火对位错能级有明显的钝化作用，而真空热退火后位错能态复激活，这些性质与 Shockley 的悬挂键模型是一致的。

从应用角度看，在半导体材料和器件制备中，氢等离子体退火，可以作为消除位错深能级的方法，但是它也有其它缺陷所具有的缺点，即钝化的热稳定性较差。

3. 关于位错核结构的讨论

实验中测出平均位错密度为 $\bar{n}d = 2 \times 10^7/\text{cm}^2$ ，假如沿着位错线的断键是未重构的，每个断键都提供了一个深能级态，则单位体积内位错所提供的态密度应为：

$$\begin{aligned} N &= \bar{n}d/a = 2 \times 10^7 / \sqrt{2/2a_0} = 2 \times 10^7 / \sqrt{2/2 \times 5.43 \times 10^{-8}} \\ &= 5.2 \times 10^{14}/\text{cm}^3. \end{aligned} \quad (1)$$

a_0 为硅的晶格常数，计算中考虑到位错线走向一般为 [110] 方向。

但从 DLTS 测出的位错态密度平均为 $\bar{N}_s = 2.0 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ ，此值远远小于式 (1) 计算出来的态密度，这表明并不是所有断键都对态密度有贡献。假如位错线上两个对态

密度有贡献的断键相距为 x , 代入(1)式即:

$$\bar{N}_* = \bar{n}d/x \quad \text{式中 } \bar{N}_* \text{ 为实验测出的态密度}$$

$$\text{则 } x = \bar{n}d/\bar{N}_* \simeq 2 \times 10^7 / 2.0 \times 10^{12} \simeq 1000 \text{ \AA}.$$

可见位错线上仅有少量的电活性中心, 对态密度有贡献。根据这一事实, 作如下推论似乎是合理的: 即位错核是重构的, 重构后只保留少量的电活性位错态。

五、结 论

总结上述结果, 我们把 CWCO₂ 激光扫描作为新的更方便的位错引入方法, 用于位错研究。用 DLTS 测量了 p-Si 和 n-Si 的位错能谱, 由于位错引入方法的改进和采用了较先进的测试技术, 因而提高了位错能谱的测量精度。氢等离子体退火能有效地钝化位错态的电活性。虽然对位错核的分析需要提供更多的实验事实, 但我们把退火研究与位错能态密度测量结合起来, 可以得到这样的结论, 硅中 60° 位错的断键是重构的, 重构后只有一小部分位错态是电活化, 氢等离子体对电活性位错态有钝化作用。

在 DLTS 测试中得到了郑祥钦、孙勤生同志给予的支持, 样品制备过程中得到电子工业部五十五所龚帮瑞、中国科学院半导体所卢励吾、本系平面工艺实验室李联珠、高维忠、李德宽、杨敏、马言殿以及其他同志的协助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] W. Shockley, *Phy. Rev.*, **91**, 228(1953).
- [2] R. Labusch, W. Schröter, 1980, *Dislocation in Solids*, Vol. 5, edited by F. N. R. Nabarro, p. 127.
- [3] 张新宇, 南京大学硕士学位论文, (1985).
- [4] 卢励吾、许振嘉、蔡田海、阮圣央, 半导体学报, **4**, 455(1983).
- [5] 鲍希茂、张新宇、柳承恩, 半导体, **1**, 11(1985).
- [6] 邹世昌、林成鲁, 物理学报, **31**, 1038(1982).
- [7] L. C. Kimerling, J. R. Pater, J. L. Benton, and P. E. Freeland, *Defects and Radiation Effects in Semiconductors*, 1980, p. 401.
- [8] L. C. Kimerling, and J. R. Pater, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 73(1979).
- [9] 施天生 S. N. Sahu, J. W. Corbett, L. C. Snyder, 中国科学, A 镙, **12**, 1121(1983).

DLTS Spectrum of Dislocation Introduced by CW CO₂ Laser in Silicon

Zhang Xinyu and Bao Ximao

(Department of Physics, Nanjing University)

Abstract

The rather simple and clean dislocations in silicon were introduced by CWCO₂ laser at high power density. Deep level parameters of the dislocations were measured by DLTS technique, one peak $E_v +0.33$ eV in p-Si and two peaks $E_v -0.37$ eV and $E_v -0.50$ eV in n-Si have been obtained respectively. Experimental results indicate that the most broken bonds in the dislocation core are reconstructed and only a small part of dislocation state are electrically active. They can be passivated with hydrogen plasma annealing and reactivated by subsequent thermal annealing in vacuum.