

氢气和氩气中区熔生长的中子嬗变掺杂硅退火行为的研究

王正元 林兰英

(中国科学院半导体研究所)

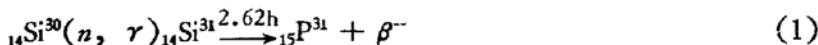
1981年10月4日收到

提 要

通过电阻率及霍尔系数的测量,定出了分别在氢气和氩气中区熔生长的中子嬗变掺杂硅单晶经不同温度退火后的电学参数。发现在350—600℃退火温度范围内,二者的退火行为明显不同。指出这是由于在氢气中区熔生长的NTD硅中形成了“氢-缺陷络合物”施主所致。测得其激活能为:450℃退火后是(26±1)meV;500℃退火后是双能级——(26±1)meV和(37±1)meV。

一、引言

利用在硅中呈均匀分布的同位素 Si^{30} (丰度为3.09%)吸收热中子而嬗变为磷的核反应,



可以实现对硅单晶(特别是大直径的)均匀掺杂和精确控制掺杂。这促进了硅材料和相应器件的发展。但是,原始硅单晶在反应堆中进行中子掺杂的同时,放出 γ 射线、 β 射线,致使嬗变生成的磷原子被反冲到晶格的间隙中去,失去施主性质。另一方面,这些射线,特别是反应堆放出的快中子,具有很高能量,同晶格原子发生碰撞,造成大量原子移位,从而形成严重的辐照损伤。通过退火,它们跟晶体中的其他缺陷、杂质一起运动,发生分解和重新组合。于是,在不同温度退火后,材料的导电类型、电阻率、载流子浓度等都会发生变化。

迄今为止,对于在氩气氛及真空中区熔生长的,以及直拉生长的中子嬗变掺杂(NTD)硅单晶,已经开展了很多的工作。但是,对氢气中区熔生长的NTD硅的退火行为,尚未详细报道。本文考察了分别在氢气和氩气中区熔生长的中子掺杂硅的退火行为,指出在350—600℃退火温度范围内,在氢气中区熔生长的NTD硅里形成了“氢-缺陷络合物”施主,使这种材料表现出独特的行为。

二、实验和结果

采用分别在氢气和氩气中区熔生长的原始硅单晶,其参数为:n型,电阻率高于

1000 $\Omega \cdot \text{cm}$, 少子寿命约为 1000 μs , 含氧量低于 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 含碳量低于 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (利用标样参比的红外吸收法测量). 把这样的硅锭分别切成两段, 称为 A 段和 B 段 (氢气)、A' 段和 B' 段 (氩气). A 和 A' 放在重水堆中掺杂, 其热快 (中子通量) 比 R ~ 100; 热中子积分通量 $\phi_{th}t$ 为 $9.7 \times 10^{16} n/\text{cm}^2$; 目标电阻率 $\rho_t \sim 190 \Omega \cdot \text{cm}$. B 和 B' 放在轻水堆中掺杂, R ~ 5—10; $\phi_{th}t = 1.8 \times 10^{17} n/\text{cm}^2$; $\rho_t \sim 150 \Omega \cdot \text{cm}$. 然后, 样品被切成 2mm 左右厚.

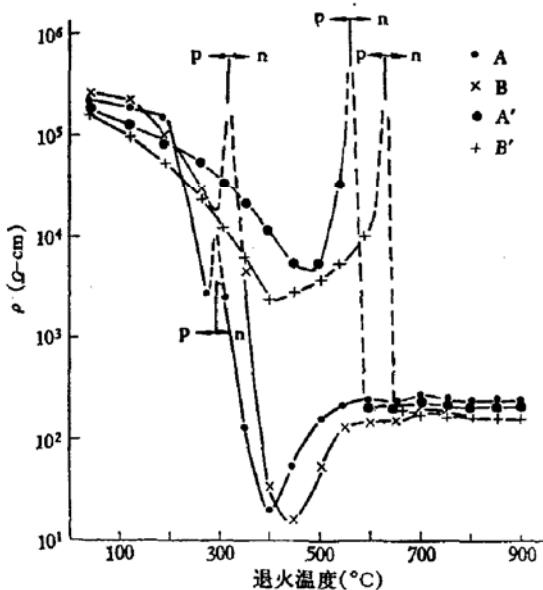


图 1 NTD 硅的电阻率随退火温度的变化

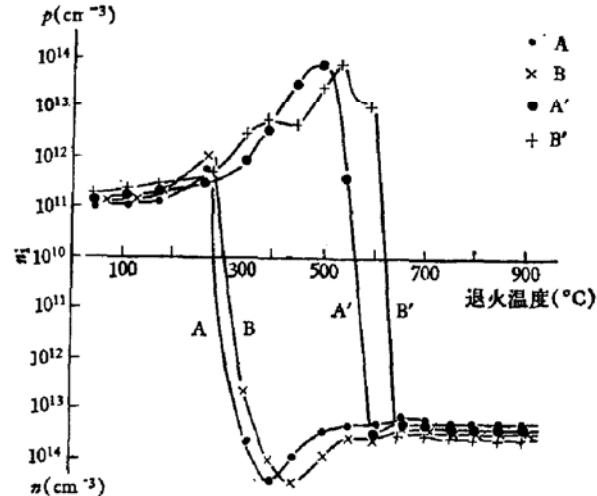
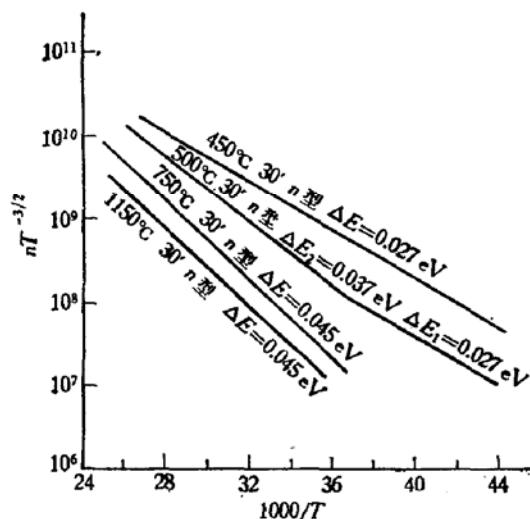
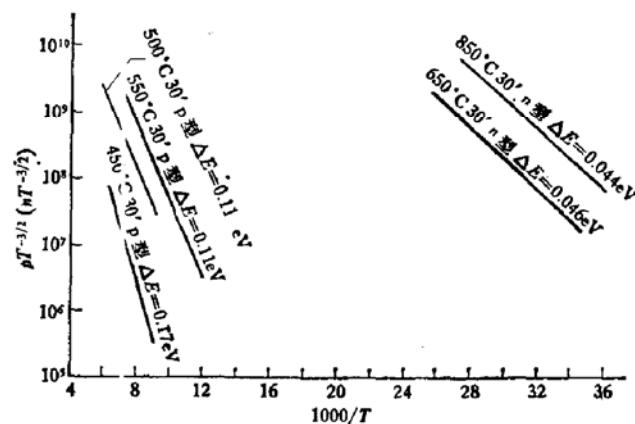


图 2 NTD 硅的载流子浓度随退火温度的变化

图 3 H₂ 中区熔生长的 NTD 硅在不同温度退火后 $nT^{-\frac{3}{2}}$ 随 $\frac{1000}{T}$ 的变化
(变温霍尔测量)图 4 Ar 中区熔生长的 NTD 硅在不同温度退火后 $nT^{-\frac{3}{2}}$ (或 $pT^{-\frac{3}{2}}$) 随 $\frac{1000}{T}$ 的变化
(变温霍尔测量)

A、B、A'、B' 各取 16 块样品, 分别在室温、110°C、190°C、270°C、350°C、400°C、450°C、500°C、550°C、600°C、650°C、700°C、750°C、800°C、850°C、900°C 温度下退火,

各恒温 30 分钟。退火是利用自动控温的扩散炉，样品放在通过高纯氮气(99.999%)的石英管里进行的。在 650℃ 以下退火时，

样品恒温后直接拉至炉口；高于 650℃ 退火时，样品恒温后在炉内随炉降温到 650℃，再拉至炉口。

用四探针仪测量样品的电阻率。用霍尔测量仪在室温下测量样品的电阻率、霍尔系数，得到载流子浓度及霍尔迁移率。A、B、A'、B' 样品的电阻率、载流子浓度随退火温度的变化分别示于图 1 和图 2。对经某些退火温度处理后的 B、B' 样品进行变温霍尔测量、定出决定材料导电行为的施主(或受主)中心的激活能(能级位置)。结果分别示于图 3 和图 4。用 HITACHI 340 型近红外自动记录分光光度计在室温下测量 B、B' 样品的近红外吸收光谱(空气参比)示于图 5，

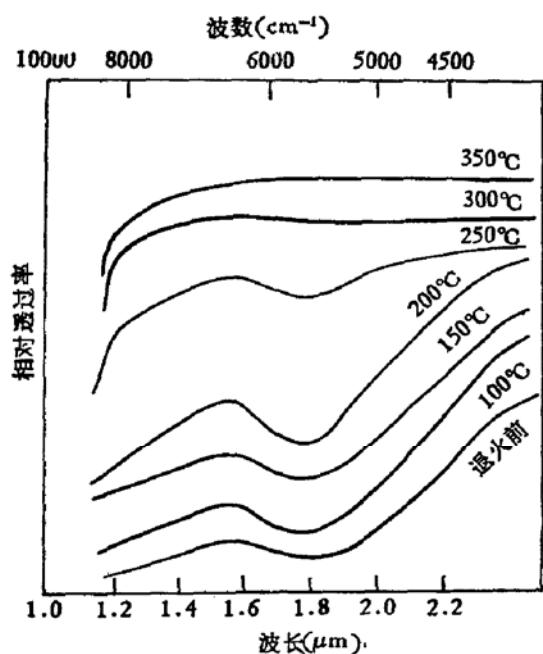


图 5 NTD 硅的近红外吸收光谱

波长范围为 1—2.6 μm。

三、讨 论

从测量结果看到，根据这些样品的导电类型、电阻率、载流子浓度随退火温度的演变情况，可以把区熔生长的 NTD 硅的等时退火过程分成若干不同的阶段。我们来说明并分析它们在各退火阶段的行为特点。

1. 从室温到 150℃ 退火

由图 2 看到，在该退火阶段的各样品中，室温载流子(空穴)浓度基本上都是 $p = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 。但是，

$$p = N_v \exp \left[-\frac{E_F - E_v}{kT} \right] \quad (2)$$

其中， $N_v = 1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($T = 300 \text{ K}$ 时)，是价带顶的有效态密度。 E_F 和 E_v 分别是材料的费米能级和价带顶能级的能量。 k 是玻尔兹曼常数。

由此可以求出在这种条件下费米能级同价带顶相距

$$E_F - E_v = kT \ln \frac{N_v}{p} = 0.48 \text{ eV}$$

硅在 300 K 下的禁带宽度 $E_g = 1.10 \text{ eV}$ ，即禁带中心位于价带顶以上 0.55 eV 处。可见，这时，费米能级移到禁带中心附近，材料呈现类本征的特点。

原始材料本来是 n 型，又通过中子嬗变进行了 n 型施主掺杂(这里，由中子掺杂提供

了约为 $(3-5) \times 10^{13} \text{ p/cm}^3$ 浓度的磷原子)，结果反而呈现出偏于 P 型的类本征导电性质。正如所见到的，这种现象跟原始晶体的生长气氛(氢气或氩气)关系不大。而且，据文献介绍，不管原始硅单晶是 n 型，还是 P 型；不管是区熔生长的，还是直拉的^[1]；不管晶体的原始电阻率是几千 $\Omega \cdot \text{cm}$ ，还是几个 $\Omega \cdot \text{cm}$ ^[2]；即使热中子积分通量由 $10^{16}-10^{19} \text{n}/\text{cm}^2$ ，相差 3 个数量级（相当于嬗变掺入的磷原子从 10^{12} 变到 $10^{15}/\text{cm}^3$ ^[1]），在中子掺杂之后，进行退火之前，都观察到此种现象。只是该阶段的退火温度上界跟辐照时快中子的剂量有关：快中子剂量越低，该温度范围就越窄。这种现象的出现，不是用样品的含磷浓度或载流子迁移率的变化所能解释的。这是辐照产生的缺陷中心引起硅材料中费米能级位移的结果。

我们知道，半导体材料的费米能级可以这样来决定：设系统中电子能够占据的第一个能级的能量是 E_i ，态密度是 N_i ，系统中的电子总数是 N_e ，则有

$$\sum_i \frac{N_i}{\exp\left[\frac{E_i - E_F}{kT}\right] + 1} = N_e \quad (3)$$

为了定性地考察，不妨设 $E_i - E_F \gg kT$ ，这时可用玻尔兹曼分布函数代替费米分布函数，于是式(3)可简化为

$$\sum_i \left[N_i \exp\left(-\frac{E_i - E_F}{kT}\right) \right] = N_e \quad (4)$$

则有

$$\exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) = \frac{N_e}{\sum_i \left[N_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right]}$$

故

$$E_F = kT \ln \left\{ \frac{N_e}{\sum_i \left[N_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right]} \right\} \quad (5)$$

当 N_e 是常数时，可见 E_F 主要由浓度(态密度)最大的杂质(或缺陷)的能级所决定。例如，在常规掺杂的 n 型单晶中，浅施主浓度占优势， E_F 就由它的浓度 N_D 及能级位置 E_D 所决定，位于靠近导带底的地方。但是，在NTD掺杂之后的硅中，嬗变引入的磷原子都被反冲到间隙中，呈中性状态。同时还产生了大量的辐照缺陷。从近红外吸收光谱(图 5)可以辨认出，这时的缺陷主要是双空位 V_2 ，其特征吸收峰就是峰值位于波长为 $1.8 \mu\text{m}$ 处的宽峰^[3]。从该峰所围的面积能推算出双空位的密度：对于不同的快中子辐照剂量，其数值高达 $10^{16}-10^{19}/\text{cm}^3$ ^[4]。这样，它远大于材料中的浅中心浓度。这时 E_F 就由双空位中心来决定。可是，硅中非荷电状态的双空位 V_2^0 的能级位置恰是 $E_c - 0.54 \text{ eV}$ ，就在禁带中心附近，而且它具有受主性质^[5]。所以，在这种情况下，材料的费米能级被移向禁带中心。这样一来，尽管原始晶体中还有一些浅杂质，它们也被深中心所补偿，载流子浓度就很低。故室温下的电阻率高达 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ，材料具有类似于本征硅的特征。这和 Кузнецов 等人^[6]的结果——在被中子辐照过的硅中，费米能级被钉在禁带中心附近——是一致的。

2. 150—300°C 退火

在此阶段，材料的 P 型电导有所增加，而且跟原始单晶的生长气氛(氢或氩)关系不

大。我们认为,这是由于退火温度增高,使双空位逐步电离为 V_2^+ 和 V_2^- 的状态所造成的。结果价带中的空穴浓度增加了。

3. 300°C 左右退火

从图 5 看到,表征双空位的 $1.8\mu\text{m}$ 特征峰(波数为 5650 cm^{-1}),在 300°C 以上退火后就消失了。这同文献[7]等的报道,硅中的双空位缺陷在 300°C 左右退火即被消除相符。随之,导电行为将由新的主导中心来决定。

4. 350—600°C 退火

在氩气中区熔生长的 NTD 硅里(图 1, 2), 经过 350 — 600°C 退火, 材料仍然是 P 型的。不过, 变温霍尔测量的结果(图 4)表明, 对应于不同的退火温度, 决定材料行为的受主是不同的: 在 450°C 退火之后, 一种受主的电离能为 0.17 eV ; 在 500°C 和 550°C 退火之后, 另一种受主的电离能变成 0.12 eV 。文献[5]有类似的结果。同已经确认的数据相比, 前者对应于 A 中心(氧-空位络合物), 后者是结构尚未弄清的某受主中心。随退火温度的升高, 空穴浓度增加, 电阻率下降。

但是, 在氩气中区熔生长的 NTD 硅里, 电离能分别为 $\Delta E = 0.17\text{ eV}$ 和 0.12 eV 的受主支配导电行为的阶段并未出现。在 300°C 左右, 双空位消除之后, 材料就表现为 n 型了。显然, 这是因为在这种材料里, 在该温度下退火, 出现了一种浓度比它们更高的施主, 把这些受主的作用覆盖了。从图 1 和图 2 看到, 在 400°C 左右退火后, 这种材料的 n 型电阻率急剧下降到某个极小值。此时电子浓度比掺入的磷浓度高出几乎一个数量级。说明这不可能是磷的贡献。我们测出(图 3), 450°C 退火后, 该施主的激活能 $\Delta E = (26 \pm 1)\text{ meV}$; 500°C 退火后, 呈现两个能级: $\Delta E_1 = (26 \pm 1)\text{ meV}$, $\Delta E_2 = (37 \pm 1)\text{ meV}$ 。这比磷施主的激活能还要低。我们认为, 这是“氢-缺陷络合物”施主在起作用。关于这一点, 我们将在另文中详细讨论。

5. 650°C 以上退火

在高于 650°C 的温度下退火, 从图 1、图 2 可见, 无论是在氩气中, 还是在氢气中区熔生长的 NTD 硅, 它们的导电行为都是由磷施主来决定了。此时测得电离能为 44 — 45 meV (图 3, 4)。

对于氩气中区熔的 NTD 硅样品, 在 550°C 和 650°C 退火后, 分别测得是 P 型(受主电离能为 0.12 eV)和 n 型(施主电离能为 0.045 eV)。我们还测量了 600°C 退火后的样品, 其低温下的霍尔参数值(ρ_H 、 R_H 等)的变化规律十分混乱, 甚至导电类型都在反复改变。看来它是处于高补偿的转型过渡状态。由此可见, 这种材料的退火转型温度就在 600°C 左右。这正表明磷原子已经从间隙状态回到格点, 变成替位状态而成为施主, 其浓度已超过了逐渐减少的深(受主)中心, 占据了支配地位。

650°C 退火之后, 那些曾经对电导起过主导作用的非磷中心消失了。在 750 — 850°C 退火之后, 虽然还有一些残存的辐照缺陷存在^[4, 8], 但它们的浓度很低, 不足以影响材料的导电类型和其他电学参数。于是该材料性能趋于稳定了。

把以上关于在两种不同气氛中区熔生长的NTD硅的退火过程，综合对比列入表1之中。

表1 分别在氩气和氢气中区熔生长的NTD硅退火行为的比较

材料 项 目 退火温度	Ar 中区熔生长的 NTD 硅			H ₂ 中区熔生长的 NTD 硅		
	导电类型	决定电导的中心	激活能(eV)	导电类型	决定电导的中心	激活能(eV)
室温—150℃	类本征	双空位 V_2^0	0.54	类本征	双空位 V_2^0	0.54
150—300℃	p	双空位 V_2^-, V_2^+		p	双空位 V_2^-, V_2^+	
300℃ 左右	p			由 p 转 n		
350—600℃	p	A中心 ($V - 0$) ⁻ 某受主中心	0.17* 0.12**	n	“氢-缺陷络合物”施主中心	0.026* 0.026*** 0.037
600℃ 左右	由 p 转 n			n		
650℃ 以上	n	磷施主 P ⁺	0.044—0.045	n	磷施主 P ⁺	0.044—0.045

* 在 450℃ 退火后测得； ** 在 500—550℃ 退火后测得； *** 在 500℃ 退火后测得。

比较图1、图2和表1给出的曲线或数据，可以清楚地看到这两种材料的退火行为的异同点。在 300℃ 以下及 650℃ 以上退火后，二者基本相同，体现了掺杂时中子辐照对材料行为的影响。但在 350—600℃ 之间退火时，二者迥然不同，表现出由于原始材料在不同气氛中生长所带来的特点。具体地说，硅中氢原子的存在，引起氢同硅中某种缺陷相结合。在一定的条件下，它们形成了激活能比磷更低的浅施主中心，而且浓度更高，从而使这种NTD硅的转型温度下降大约 300℃。并且在转型之后，电子浓度比掺磷浓度还高出一个数量级。

对比图3和图4，从变温霍尔测量的结果明显地看到，从 450℃ 退火开始（由于在样品上制备电极时，温度不低于 450℃，所以在 450℃ 以下退火的样品没有做变温霍尔测量），随着退火温度升高，对于在氩气中区熔的NTD硅， $pT^{-\frac{1}{2}} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ 曲线从左向右挪动，主导能级由较深的受主中心逐次向磷施主转变；而对于在氢气中区熔的NTD硅，类似的曲线却从右向左挪动，主导能级则由更浅的施主中心向磷施主过渡。在高温退火（参数稳定）之后，在同样的NTD掺杂条件下，两种材料的 $nT^{-\frac{1}{2}} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ 曲线有逐渐靠拢的趋势。这种现象充分显示出，在 350—600℃ 退火后，这两种不同的材料中，决定导电行为的活性中心是完全不同的。

四、结 论

关于NTD硅的退火行为可概括如下：

1. 在NTD硅中，由于引入了中子辐照损伤——嬗变生成的磷被反冲到间隙，电活性的辐照缺陷及其络合物起着作用，致使这些材料在不同退火阶段的导电行为，分别由一些

不同的受主和施主中心所决定。随着退火温度的升高，其导电类型经历了“类本征-P型-n型”的演变，电阻率值可有四、五个数量级的变化。这是常规掺杂的硅单晶退火时很少见到的。

2. 在300℃以下和650℃以上的温度退火后，分别在氢气和氩气中区熔生长的NTD硅表现出的行为相似。在这两个退火阶段中，都分别是双空位受主和磷施主在起主导作用，材料分别呈P型和n型。

3. 从实验判断，嬗变磷原子基本上复归晶格，呈替位状态，并对电导起支配作用，发生在600℃左右退火之后。待750—850℃退火之后，这些材料的电学参数都趋于稳定。

4. 在350—600℃之间退火时，上述两种材料表现出完全不同的退火行为：氩气中生长的材料仍呈P型，它转为n型的转型温度大约是600℃；氢气中生长的材料则呈n型，转型温度在300℃左右，而且这种材料经过400℃左右退火，导带中的电子浓度比嬗变掺入的磷浓度高出一个数量级。这种区别是由于在后面这种材料中存在着“氢-缺陷络合物”施主，并在该退火阶段中起了决定性作用的缘故。我们测出这种施主的激活能是：450℃退火后为(26±1)meV；500℃退火后为(26±1)meV和(37±1)meV。

5. 对“氢-缺陷络合物”施主的行为、参数，以至它的结构、组态，有必要进行深入的研究。

本文所用的原始硅单晶由洛阳单晶硅厂和上海电子器材厂提供。中子嬗变掺杂由中国科学院原子能研究所和清华大学核能技术研究所进行。北京变压器厂元件车间在样品加工方面提供了方便。实验得到王万年、单磊、周远、徐学敏等同志的帮助。对此仅表衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] P. J. Glairon and J. M. Meese, Proc. Conf. on Neutron Transmutation Doping in Semiconductors 2-d, 291 (1979).
- [2] B. J. Baliga and A. D. Ewwaraye, Proc. Conf. on Neutron Transmutation Doping in Semiconductors 2-d, 317 (1979).
- [3] Н. Н. Герасименко и К. Б. Тыштыкбаев, *ФТП*, **14**, 1673 (1980).
- [4] B. C. Larson, R. T. Young and J. Narayan, Proc. Conf. on Neutron Transmutation Doping in Semiconductors 2-d, 281 (1979).
- [5] Н. У. Исаев, М. Ш. Карсыбаев и В. Д. Ткачев, *ФТП*, **9**, 1172 (1975).
- [6] В. И. Кузнецов, Т. А. Лотвиненко, П. Ф. Лугаков и В. Д. Ткачев, *ФТП*, **9**, 749 (1975).
- [7] L. J. Cheng and M. L. Swanson, *J. Appl. Phys.*, **41**, 2627 (1970).
- [8] J. Guldberg, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **11**, 2043 (1978).

Study of Annealing Behaviour of NTD FZ-Si Grown both in Hydrogen and in Argon

Wang Zhengyuan and Lin Lanying
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The electrical parameters of NTD FZ-Si grown both in hydrogen and in argon after annealing at variant temperature are determined by measurements of resistivity and Hall coefficient. It is found that within the annealing temperature range (350—600°C) their annealing behaviour is obviously different. It is indicated that this is due to formation of the donor, "hydrogen-defects" complex, in NTD FZ-Si grown in hydrogen. Its activation energy is: (26±1) meV after annealing at 450°C; (26±1) meV and (37±1) meV, double shallow donor energy levels, after annealing at 500°C.