

中子辐照含氢硅中的与氢有关的 深能级缺陷*

杜永昌 张玉峰 秦国刚

(北京大学物理系)

孟祥提

(清华大学核能研究所)

1983 年 3 月 16 日收到

提 要

利用深能级瞬态谱(简称 DLTS)、恒温下瞬态电容技术及红外吸收光谱,研究了中子辐照氢气氛中生长的 n 型区熔硅。相应于间隙氢的红外吸收谱带中子辐照后强度减弱。首次观察到未经退火就出现了能级为 $E_c - 0.20\text{eV}$ 的一个新的缺陷——Z 中心,由于该中心的能级很接近于 A 中心,而浓度又较 A 中心低得多,通过改变中子剂量使费密能级处于 A 中心以下几个 kT 处,才能精确地测定 Z 中心的 DLTS 峰所在的温度。根据实验判断 Z 中心很可能是氢与空位的复合物,讨论了它的可能电子结构。

一、引 言

因为氢可以钝化半导体中的电活性缺陷,从而影响材料和器件的性能,因而近年来硅中氢的行为引起人们很大兴趣。为研制廉价太阳能电池而飞速发展的非晶硅,由于掺入了大量的氢饱和了悬键而大大降低了它的隙态密度。多晶硅的晶界有类似的悬键,也可以用原子氢钝化它们^[1]。Benton 等人^[2]在 200°C 下用等离子氢有效地钝化了激光损伤硅产生的点缺陷。因而用原子氢钝化有害的电活性缺陷以改善器件性能有着应用的前景。

尽管半导体缺陷研究有了很大进展,而且对单晶硅中辐照缺陷的研究比任何其它材料都深入,但对硅中与氢有关缺陷的了解还是不多的。至今还未见到硅中氢有关缺陷的电子顺磁共振研究的结果,有关的深能级瞬态谱研究也很少。Stein^[3]首先观察了质子注入硅的红外吸收光谱,发现了在 4.5—5.5 μm 之间大量锐的吸收谱带,他认为不同的带相应于不同的与氢有关的缺陷。崔树范等人^[4]与蒋柏林等人^[5]对氢气氛区熔硅的红外吸收光谱研究也发现了 4.5—5.5 μm 之间的吸收带。Ohmura 等人^[6]与王正元、林兰英^[7]则观察到与氢有关的浅施主。

* 本工作得到中国科学院科学基金委员会的部分资助。

在低剂量的热中子辐照氢气氛生长 n 型区熔硅中, 我们发现它的深能级瞬态谱不同于各种高能粒子辐照不含氢硅的谱, 在未经退火时就存在一个能级在导带以下 0.20eV 的新缺陷——Z 中心. 本文提出如何把 Z 中心从与它能量接近而浓度要高得多的 A 中心区分开来. 测量了 Z 中心的能级和它的退火行为, 并讨论了它的可能电子结构.

二、样品的制备与测试

原始材料为氢气氛生长与氩气氛生长的两种 n 型区熔硅. 晶向为〈111〉, 电阻率约为 $50\Omega \cdot \text{cm}$, 用电容电压法测得浅施主浓度为 $(1-1.2) \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$. 样品制备详见文献[8]. 中子辐照剂量从 $7 \times 10^{13} \text{neutron/cm}^2$ 到 $1 \times 10^{16} \text{neutron/cm}^2$ 之间使用几种剂量以得到所要求的费密能级 (E_F). 将 $7 \times 10^{13} \text{neutron/cm}^2$ 辐照的氢气氛生长区熔硅、氩气氛生长区熔硅和经 $650^\circ\text{C}/30 \text{min}$ 预退火处理的氢气氛生长区熔硅三种样品分别标为 A, B 和 C. 将 $3 \times 10^{15} \text{neutron/cm}^2$ 辐照的上述三种样品分别标为 A', B' 和 C'. 管心直径分别为 1mm 与 0.6mm 两种, 前一种辐照剂量用大管心 (直径 1mm) 测量, 后一种辐照剂量用小管心测量.

深能级瞬态谱技术已成为研究半导体中深能级杂质缺陷的有力工具^[9]. 通过 DLTS 测量可以获得陷阱浓度, 载流子热发射率, 激活能及俘获截面等重要参数. 实验装置可参考文献[10]. 为了更精确地测定陷阱激活能, 采用恒温瞬态电容技术.

红外吸收样品和前述 DLTS 样品的电学参数相同, 切割成 $15 \times 15 \text{mm}$ 的方块, 厚度为 4mm, 每块样品厚度误差小于 1.5%. 样品双面抛光成镜面. 未经中子辐照的样品, 及经中子辐照的样品以及经热退火的未辐照样品作对比, 在 Nicolet 7199 B 型傅里叶变换光谱仪上测量室温下的红外吸收光谱.

三、实验结果

未经退火的 $7 \times 10^{13} \text{neutron/cm}^2$ 辐照 A, B 和 C 三种样品的 DLTS 谱参阅文献[8]中图 1. 本文图 1 中给出了 B 样品的 DLTS 谱. E_1 相应于 A 中心即 $[\text{O}-\text{V}]^-$ 的电子发射^[11,12], E_2 相应于双空位的双负电荷态 V_2^- 的电子发射^[11,13], E_3 为双空位的单负电荷态 V_2^- 与 E 中心即 $[\text{P}-\text{V}]^-$ 电子发射的混合峰^[14,15].

在文献[8]的图 1 中, A 样品的 E_1 峰高温一侧上翘, 表明在与 A 中心能级相近处存在另一电子陷阱, 但因两者能级相当接近而 A 中心的浓度又高得多, 因而未能与 E_1 峰分开. 下面讨论如何将它从 A 中心的谱峰中分出来.

1. 控制费密能级的位置观测 Z 中心

A 样品未经退火的 DLTS 谱中 E_1 峰比不含氢样品的 DLTS 谱中高温一侧上翘, 等时退火到高于 200°C , 或 230°C 等温退火时间超过 10min 后, A 中心浓度下降, 与此同时 E_1 峰向高温方向移动. 至等时退火 250°C 以上 E_1 峰移动已十分明显^[8], 表明这时“ E_1 ”已不是 A 中心, 我们把这个新的电子陷阱标为 Z 中心.

为了把Z中心与A中心区分开来,我们变化中子辐照剂量来控制费密能级的位置,使得在DLTS谱上不出现A中心从而精确测定Z中心. 由于中子辐照主要产生受主型缺陷,当增加中子剂量时,因补偿作用使费密能级随之下降. 通过实验确定,当中子剂量增至约 3×10^{15} neutron/cm²时,不经退火的A'样品的费密能级在温度为100K左右正好位于A中心之下几个 kT 处. 这样,在注入脉冲期间,A中心在费密能级之上,填充不上电子,在DLTS谱上就不出现与A中心相应的峰. 但Z中心的能级低于A中心,费密能级略高于或近似等于Z中心的能级时,DLTS谱上就出现Z中心相应的峰. 虽然A中心与Z中心能级较接近,且A中心的浓度比后者高得多,仍可使A中心不出现,而精确测定Z中心. A', B' 和 C' 三种样品未经退火的DLTS谱及B样品的DLTS谱示于图1. 从

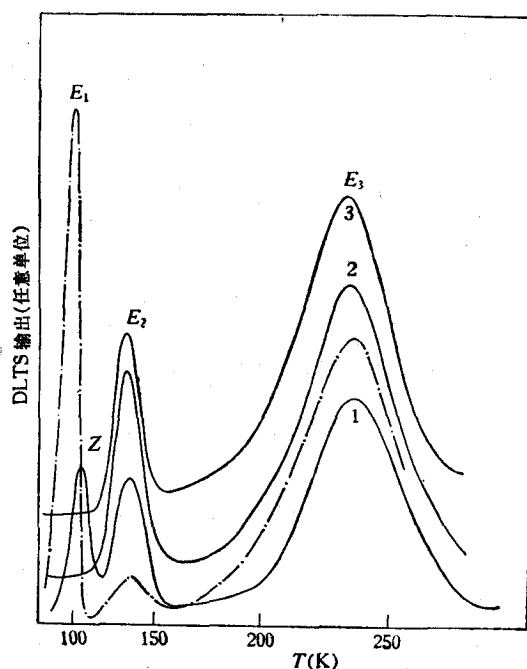


图1 虚线为B样品,管心直径为1mm;实线1,2,3分别为A', B', C'样品,管心直径为0.6mm;偏置电压为-5V;脉冲幅度为5V;发射率为 $e_n = 511\text{sec}^{-1}$;脉冲宽度为1.5ms

图1可见,B样品因中子剂量低, E_1 , E_2 和 E_3 都出现. 而B'和C'两个样品,因为中子剂量增大了近40倍,费密能级下降,DLTS谱上都只出现 E_2 和 E_3 两个峰. 可以推断B', C'样品A中心的浓度一定远高于B样品,但 E_1 峰并不出现. 和B', C'样品不同的是,含氢硅样品A',出现了新的中心——Z中心. 显然Z中心是不同于A中心的一个新的电子陷阱.

我们认为对于两个能级彼此靠近,其DLTS峰难以分开的情况,往往可以借助于控制费密能级位置的方法,使其中较深的能级单独显示出来. 以两个彼此靠近的电子陷阱为例,控制费密能级使之处于较浅的能级以下几个 kT 或更多(这里 T 近似等于这两个能级DLTS峰所在的温度),则较浅的能级在DLTS谱上不出现,从而可以单独地观测较

深的能级。

通过 $\ln(c_n/T^2) - \frac{1}{T}$ 直线斜率, 求出 E_1 , E_2 , E_3 和 Z 中心四个电子陷阱的能级, 同时对比几个已发表的结果, 一并列于表 1。

表 1 高能粒子辐照硅产生的电子陷阱能级

作 者		本工作	Kimerling ^[11]	Brotherton ^[14]	Meese ^[16]
辐照类型与 原始材料		中子辐照 氢气氛 FZ-Si	电子辐照 CZ-Si	电子辐照 FZ-Si	中子辐照 FZ-Si
E_1	$E_c - E_T$ (eV)	0.16	0.18	0.169	0.16
E_2	$E_c - E_T$ (eV)	0.24	0.23	0.246	0.24
E_3	$E_c - E_T$ (eV)	0.44	0.39	0.413	0.42
Z 中心	$E_c - E_T$ (eV)	0.20			

从表 1 可见, E_1 中心的能级在 Z 中心之上 0.04eV 处, 本工作率窗取 $c_n = 511s^{-1}$ 时, E_1 和 Z 中心约出现在 100K 左右, 因此, E_1 和 Z 中心能级差 $(4-5)kT$ 。用前述控制费密能级单独观测 Z 中心的方法是可行的。

未经退火的 A' 样品的 DLTS 谱出现了 Z 中心, 而 E_1 峰不出现, 但随着退火温度的升高, 费密能级上升, E_1 峰随之逐渐出现, 图 2 给出 A' 样品 20min 等时退火到 180°C 和 210°C 的 DLTS 谱以及 C' 样品等时退火到 300°C 的 DLTS 谱。从图 2 可见, A' 样品

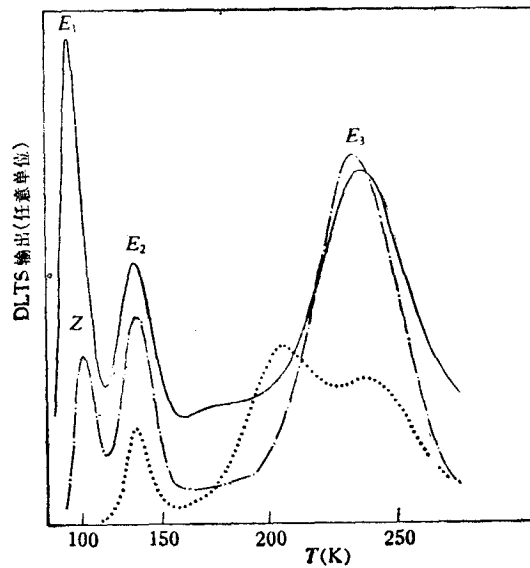


图 2 实线为 A' 样品, 210°C/20min; 点虚线为 A' 样品, 180°C/20min; 点线为 C' 样品, 300°C/20min; 其余同图 1

等时退火到 180°C, E_1 峰尚不出现, 但退火到 210°C, DLTS 谱中低温端的那个峰明显变高且向低温方面移动, 这正是 E_1 峰出现的结果。说明因缺陷的部份退火, 费密能级上升

了.

同一图上给出了等时退火到 300°C 的 C' 样品的 DLTS 谱. 在整个退火过程中, B' 和 C' 样品始终不出现 E_1 峰, 这表明在 A 中心消失之前的温度下, B' 和 C' 样品不含氢而剩有更多的受主型缺陷, 费密能级始终处于 A 中心能级的几个 kT 之下. 而 A' 样品中的氢在高于 200°C 显著地帮助辐照缺陷退火, 使费密能级上升比 B', C' 样品多. 这再一次证明文献[8]中的结论.

通过增加辐照剂量使费密能级下降导致 E_1 不出现而 Z 中心单独出现, 继而随退火温度上升使费密能级升高导致 E_1 再次出现, 这充分证明了 Z 中心是能级位于 A 中心之下的一个新的电子陷阱.

2. Z 中心的退火变化

用 3×10^{15} neutron/cm² 辐照的样品, 深中心浓度接近甚至高于浅施主浓度, 又因 Z 中心能级很接近费密能级需要考虑载流子占据率. 为了简单, 我们仍用 7×10^{13} neutron/cm² 这个较低的辐照剂量来求得 Z 中心浓度随退火温度变化的定量结果. 在 A 样品中 E_1 峰与 Z 中心重叠在一起, 从中减去标准的 E_1 峰就得到了 Z 中心的谱峰.

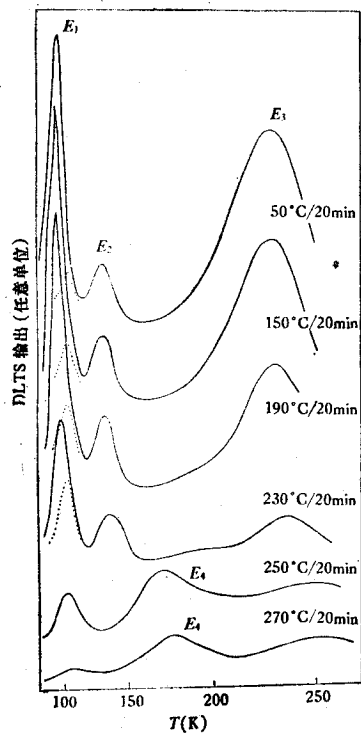


图 3 虚线表示 Z 中心的谱峰; 其余同图 1

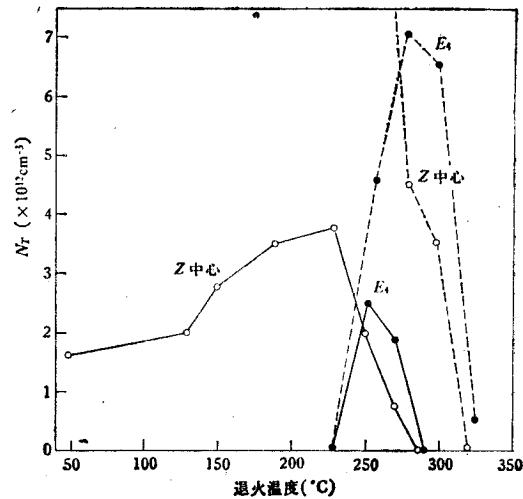


图 4 实线为 A 样品; 虚线为 A' 样品

图 3 给出了 A 样品 20min 等时退火的 DLTS 谱. 减去标准的 E_1 峰后得到虚线所示的 Z 中心的谱峰. 从图 3 还可看到等时退火到 250°C 时出现的二次缺陷 E_4 .

A 和 A' 样品中 Z 中心和 E_4 两个电子陷阱的等时退火曲线示于图 4. 随着退火温

度的升高,开始Z中心浓度不断升高,到230°C达到极大值,而后迅速下降,至290°C退火消失. Z中心的退火温度比该样品中A中心的退火温度高.

3. 关于 E_4 中心

由电子热发射率作为温度函数的数据确定 E_4 中心的激活能为 $E_c - E_T = 0.35\text{eV}$. 从图4可见, E_4 中心出现后很快便随退火温度升高而消失. 随着中子剂量从 7×10^{13} neutron/cm² 增至 3×10^{15} neutron/cm², E_4 中心的浓度从 $2.5 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ 增至 $7 \times 10^{12}/\text{cm}^3$, 而且Z中心和 E_4 中心的退火曲线都向高温方向移动.

4. 红外吸收测量结果

崔树范等人^[4]在氢气氛生长区熔硅中观察到波数为2219, 2131和1949cm⁻¹的吸收带. 与Singh等人^[26,27]的理论计算对比之后,认为这三个吸收带分别对应于:两个氢原子处于六角间隙,一个氢原子处于四面体间隙和一个氢原子处于反键位置. 我们用傅里叶变换红外光谱仪,以800°C预热退火的氢气氛区熔硅作参比,也在氢气氛生长区熔硅中观测到了这三个吸收带,波数分别为2210, 2123和1946cm⁻¹. 图5c, b和a分别为未经中子辐照、经 1×10^{16} neutron/cm² 辐照和 4×10^{17} neutron/cm² 辐照的氢气氛生长区熔硅在

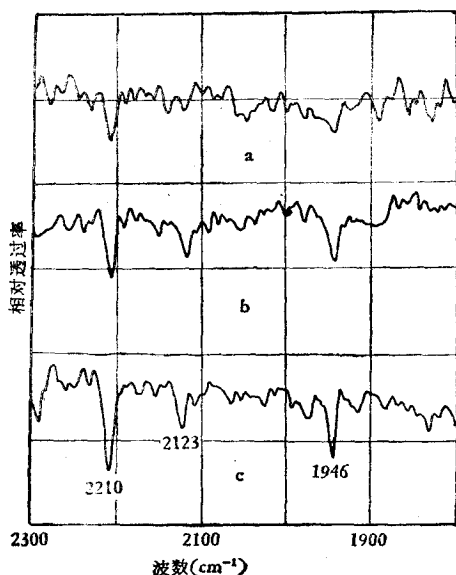


图 5

1800—2300cm⁻¹波段的红外吸收光谱. 我们特别注意到在中子辐照之后,这三个吸收峰的高度都有所下降,中子剂量愈高,下降的愈明显. 我们认为这一事实与前述A样品中A中心的生成率比B样品明显降低的事实^[8]是直接联系的.

四、讨 论

1. Z中心的可能结构

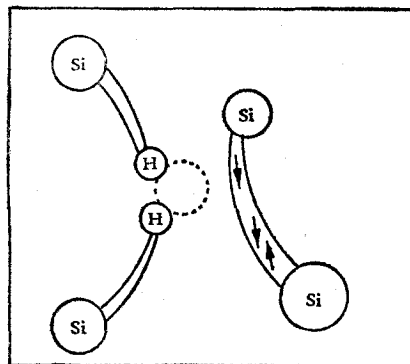
和电子辐照单晶硅的缺陷相比,中子辐照硅产生的缺陷及其退火行为要复杂得多. 电子顺磁共振测量^[17,18]发现中子辐照硅产生P-1中心, P-3中心等多种缺陷. 深能级瞬态谱测量^[19,20]给出了高剂量中子辐照硅400°C以上热退火后出现的许多深中心缺陷. 尽管

如此,室温下低剂量中子辐照n型硅未经退火的DLTS谱还是只有三个电子陷阱 E_1 , E_2 和 E_3 ^[16,21]. 电子辐照n型 CZ-Si^[11] 与 FZ-Si^[11,22] 以及低剂量离子注入 FZ-Si^[23] 等大量已发表的高能粒子辐照掺磷的n型硅的未经退火的DLTS谱中,也都只有上述三个电子陷阱. 本工作在低剂量中子辐照含氢区熔硅中首次在不退火的DLTS谱中观察到Z中心,而Z中心只出现于高能粒子辐照含氢硅样品中,这证明Z中心一定是与氢有关的深中心.

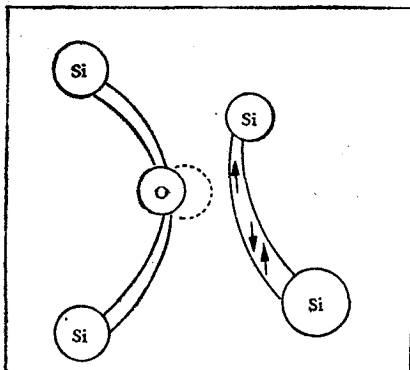
在做 EPR 实验之前, 要确定 Z 中心的结构是困难的. 但是, 由于它的激活能只有 0.20eV, 和 A 中心的激活能相当接近; 而且它在辐照后未经热退火就存在, 其退火行为和 A 中心也相似. 中子辐照含氢硅导致间隙氢减少同时 A 中心的生成率也下降. 以上所有这些实验事实提供了讨论 Z 中心结构的线索和依据. 首先, Z 中心激活到导带的激活能为 0.20eV, 这就肯定了它不可能直接与 Si—H 键联系. Kimerling^[24] 在讨论氢施主时指出, Si—H 键的长度只有 Si—Si 键的一半, 因而 Si—H 键中电子束缚很紧, 激活能可能在价带顶以下, 因而氢施主不可能来自 Si—H 键, 这个理由同样适于本文讨论的 Z 中心.

这里还可补充这样一个实验事实, 据 Pauling^[25] Si—Si 键单键的键能为 42.2kcal/mol (即 1.83eV/键), 而 Si—H 键单键的键能为 70.4kcal/mol (即 3.05eV/键), 后者比前者高出 67%. 另外, Z 中心也不能和间隙中的氢原子相联系, 因为 Z 中心只有经辐照过的含氢硅中才出现, 而间隙氢原子在辐照前就存在.

Z 中心的能级及退火行为和 A 中心相似, 暗示它的结构和 A 中心有类似之处. Singh 等人^[26,27]曾提出, 一个空位的四个悬挂键可与一到四个氢原子形成 Si—H 键. 我们认为在两个悬键为两个氢原子饱和之后, 为了降低能量, 另外两个悬键成键如图 6(a) 所示的可能性很大. 为了比较, 图 6(b) 同时给出了 A 中心的结构^[12]. 在 A 中心上, 有一个未配对的电子, 它处在 Si—Si 键上的几率为 68%. 在图 6(a) 中同样有一个未配对的电子, 设想它处在 Si—Si 键上同样有大的几率是合理的. 图 6(a) 和 (b) 的结构十分相似, 唯一

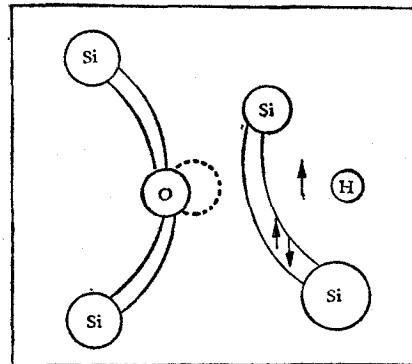


(a)

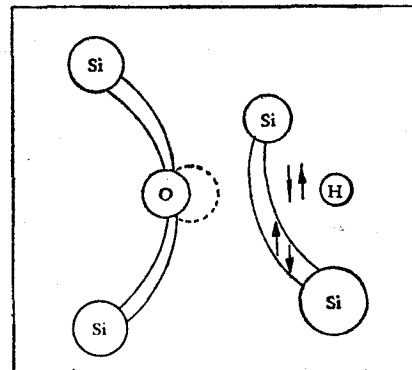


(b)

图 6 Z 中心(a)和 A 中心(b)的电子结构



(a)



(b)

图 7

的差别是两个氢原子代替了 A 中心中的氧原子, 两个 Si—H 键代替了 A 中心的 Si—O—Si 键. Si—O 键的键能为 88.2kcal/mol (即 3.83eV/键) 与 Si—H 键的键能是比较接近的. 假设图 6(a) 中未配对的电子也主要分布在 Si—Si 键上, 则图 6(a) 所示的缺陷中心的激活能和退火行为与 A 中心就相差不大. 因而 Z 中心可能就是与图 6(a) 这种十分可能的结构相对应. 它是两个间隙氢原子结合一个空位所形成. 这也就解释了中子辐照单晶硅中的间隙氢的减少这样一个重要实验结果, 也解释了相同的中子辐照含氧量较高的氢气氛区熔硅 A 中心的生成率反而低于不含氢硅这样一个重要的实验结果.

2. E_4 中心的可能结构

由于硅中氢原子的存在加速了 A 中心的退火, 使其退火温度由 350°C 下降到 250°C, 这表明氢对 A 中心的钝化作用; 另一方面, E_4 中心的出现正好相应于 A 中心的退火, 而 E_4 中心是含氢硅所特有的. 这容易地联想到 E_4 中心可能就是氢钝化 A 中心后的产物. 如果确是如此, 则 E_4 中心对应的结构应为图 7(a) 或 (b) 所示. 通过 A 中心的未配对电子把 A 中心与氢原子核结合起来 (如图 7(a)) 或是 A 中心的未配对电子与氢原子的电子成键而结合在一起 (如图 7(b)). 不论上述哪一种情况, 其激活能都应高于 A 中心. 实际测量 E_4 中心的激活能为 0.35eV, 它确是明显地高于 A 中心的激活能 (0.16eV). Stein^[5] 从 Si—H 键振动吸收的多个谱带及它们的不同的退火行为推断了氢与缺陷结合的多样性. Z 中心与 E_4 中心为不同的氢有关缺陷复合物是与他的推断一致的.

五、结 论

在中子辐照含氢区熔硅中, 未经退火的 DLTS 谱首次观察到一个新的电子陷阱—— Z 中心. 其激活能为 $E_c - E_T = 0.20\text{eV}$. 变化辐照剂量使费密能级位于 A 中心以下几个 kT 处, 可单独观测 Z 中心而不出现 E_1 峰. Z 中心的十分可能结构是 $[2\text{H}-\text{V}]$, 硅中氢钝化 A 中心使之退火相应产生了激活能为 $E_c - E_T = 0.35\text{eV}$ 的 E_4 中心, 它的可能结构是 $[\text{O}-\text{H}-\text{V}]$.

清华大学核能研究所徐小琳、张秉忠同志为我们作了中子辐照, 本教研室程秋丽同志协助制作样品, 峨眉半导体材料研究所和洛阳单晶硅厂提供了硅材料, 在此一并致谢. 本工作得到了黄昆教授的关心并和他进行了有益的讨论, 作者深表感谢.

参 考 文 献

- [1] C. H. Seager and D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 337.
- [2] J. L. Benton *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **36**(1980), 670.
- [3] H. J. Stein, *J. Electro. Mater.*, **4**(1975), 159.
- [4] 崔树范等, 物理学报, **28**, (1979), 791.
- [5] 蒋柏林等, 物理学报, **29**(1980), 1283.
- [6] Y. Ohmura *et al.*, *Phys. Stat. Sol. A*, **15**(1973), 93.
- [7] 王正元、林兰英, 半导体学报, **3**(1982), 282.
- [8] 杜永昌、张玉峰、秦国刚, 半导体学报, **5**(1984), 7.
- [9] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 3023.

- [10] 杜永昌、晏懋洵, 物理, **10**(1981), 169.
- [11] L. C. Kimerling, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **31**(1977), 221.
- [12] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **121**(1961), 1001.
- [13] J. W. Corbett and G. D. Watkins, *Phys. Rev. Lett.*, **7**(1961), 314.
- [14] S. D. Brotherton and P. Bradley, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 5720.
- [15] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev. A*, **134**(1964), 1359.
- [16] J. M. Meese, Defects in Semiconductors, ed. by T. Narayan and T. Y. Tan, (1981), p. 225.
- [17] J. W. Corbett *et al.*, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **31**(1977), 1.
- [18] J. M. Meese *et al.*, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-26**(1979), 4858.
- [19] J. Guldberg, *J. Phys. D*, **11**(1978), 2043.
- [20] B. J. Baliga and A. O. Ewvaraye, Neutron Transmutation Doping in Semiconductors, ed. by J. M. Meese, (1979), p. 317.
- [21] Y. Tokuda and A. Usami, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-28**(1981), 3564.
- [22] A. O. Ewvaraye and B. J. Baliga, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(1977), 913.
- [23] K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **36**(1980), 48.
- [24] L. C. Kimerling and J. M. Poate, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **23**(1975), 126.
- [25] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press. (1960).
- [26] V. A. Singh *et al.*, *Phys. Stat. Sol. B*, **81**(1977), 637.
- [27] V. A. Singh *et al.*, *Phys. Lett. A*, **65**(1978), 261.

DEEP LEVEL DEFECTS RELATED TO HYDROGEN IN NEUTRON IRRADIATED SILICON CONTAINING HYDROGEN

DU YONG-CHANG ZHANG YU-FENG QIN GUO-GANG

(Department of Physics, Peking University)

MENG XANG-TU

(Institute of Nuclear Energy, Tsinghua University)

ABSTRACT

The interaction between hydrogen and defects in neutron irradiated n-type FZ silicon has been studied with deep level transient spectroscopy, transient capacitance at constant temperature and infrared absorption spectroscopy. It has been observed that the absorption peaks of infrared spectroscopy corresponding to the interstitial hydrogen reduce after neutron irradiation. In the unannealed neutron irradiated n-type FZ silicon grown in hydrogen, a new defect—Z center has been observed for the first time. Because the energy level of the Z center ($E_c-0.20$ eV) is very close to the energy level of the A center ($E_c-0.16$ eV) and the concentration of the former is much lower than that of the latter. In order to detect the Z center, neutron dose has been selected so that the Fermi level locates at several kT below the energy level of A center. In all probability the Z center is a hydrogen-vacancy complex. The possible electron structure of this center is discussed.