

原子氢、氟钝化以及质子注入 掺杂硅的红外吸收

杜永昌 晏懋洵 张玉峰 郭 海

(北京大学物理系)

胡 克 良

(中国科学技术大学结构分析中心)

1986 年 12 月 15 日收到

提 要

用 FTIR 研究了原子氢、原子氟钝化掺硼硅以及质子注入掺杂单晶硅。当原子氟钝化条件不同时分别产生了 1360cm^{-1} 和 1263cm^{-1} 的 [BD] 对局域振动模红外吸收带。这表明氟在单晶硅的硼受主邻近有两种可能的状态。质子注入掺杂硅的红外吸收光谱与不掺杂硅的明显不同。氢原子优先结合于硼的附近。注入氢仅约 1% 生成光效的缺陷,而绝大部分生成无光效的中心,它们可能是氢分子。

一、引 言

氢存在于单晶硅中会引起材料的光学性质和电学性质发生显著变化。质子注入,在氢等离子体中热处理以及在氢气氛围中生长单晶都可将氢引入单晶硅中。用不同的方法、不同的条件所引入的氢杂质的位置、状态也不相同。它们对材料的光学、电学性质的影响也不一样。已知氢可以钝化硅中的浅受主及其它多种电激活的点缺陷^[1,2],氢可以降低辐照缺陷的产生率并产生与氢有关的深中心^[3],在质子注入硅和氢气氛围生长单晶硅中观测到了一系列的 Si—H 局域振动模红外吸收带^[4,5],在原子氢钝化掺硼硅中也观测到波数为 1873cm^{-1} 的红外吸收带^[6,7]。这些不同的红外吸收带起源于氢与不同类型的缺陷的结合。Johnson^[8] 在氟等离子体钝化注硼硅中观测到了位于 1360cm^{-1} 的 [BD] 对的局域振动模红外吸收带,正是 [BH] 对的 1873cm^{-1} 吸收带同位素频移的结果。我们在不同的衬底温度下用原子氟钝化扩硼的单晶硅,所得结果有的和 Johnson 的相同,有的则不同。为了研究单晶硅中的杂质对质子注入硅产生的红外吸收带的影响,我们用扩散和离子注入法在单晶硅中掺入硼,用扩散法掺入镓和磷,而后质子注入,并使注入质子和掺入杂质有类似的分布。用 FTIR 观测了红外吸收带对杂质的依赖关系。

二、样 品 制 备

1. 等离子体钝化扩硼硅

厚 0.5mm 的商用高阻区熔硅片,两边均抛光成镜面,然后扩硼。扩硼的条件为预扩

950℃, 30min, 主扩 1050℃, 20min. 扩硼后表面的方块电阻是 $10\Omega/\square$. 原子氢钝化条件如文献[6]中所述. 用了和氢等离子体钝化一样的条件作了水汽等离子体钝化. 氘等离子体钝化选取了两种不同的衬底温度, 一种是 140℃, 另一种是 200℃. 因为在我们实验中经原子氘钝化后电阻率变化还不够大, 故自由载流子吸收较强. 为了便于红外光谱测量, 在原子氘钝化后接着在衬底温度 140℃ 情况下进行原子氢钝化 20h. 钝化后经氢氟酸漂洗, 除去氧化层. 在 Nicolet 170 型 FTIR 光谱仪上测室温下的红外吸收光谱.

2. 质子注入掺杂硅

质子注入样品有掺硼, 扩镓, 扩磷和不掺杂的四种对比样品, 均为 0.5mm 厚两面抛光的高阻区熔硅片. 掺硼样品先扩硼. 扩硼的条件和等离子体钝化用的样品相同. 扩硼后用能量为 200keV, 剂量为 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ 的硼离子注入. 注入后经 1000℃ 退火 20min, 使从表面到体内约 $0.5\mu\text{m}$ 深的一层内硼受主分布较均匀. 扩磷和扩镓样品表面浓度各约 10^{20}cm^{-3} 和 10^{19}cm^{-3} , 扩镓样品结深 $10\mu\text{m}$. 这三种不同的掺杂样品加上不掺杂的对比样品同时作质子注入. 为了使注入质子和硼受主的深度分布大体一致, 并使注入质子有较宽的射程偏差, 在掺杂硅待注入样品上分别覆盖了一层非晶硅或铝. 非晶硅层厚 $0.9\mu\text{m}$, 铝层厚 $0.8\mu\text{m}$. 注入质子的能量和剂量分别为

能量 (keV)	剂量 (cm^{-2})
90	2.5×10^{16}
100	3×10^{16}
110	3×10^{16}
120	3.5×10^{16}
135	4×10^{16}
150	4×10^{16}

总剂量为 $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$, 注入时束流为 9—15 μA , 样品温度略高于室温. 注入后铝层用磷酸腐蚀掉, 非晶硅层用机械抛光去掉. 仍用 FTIR 光谱仪测室温下的红外吸收光谱.

三、测量结果

1. 等离子体钝化扩硼硅

我们在氢等离子体钝化扩硼硅中观测到位于 1873cm^{-1} 的 [BH] 对的局域振动模吸收带, 同时得到其光吸收截面为 $6 \times 10^{-18}\text{cm}^2$. 这些结果已在文献[6]中报道.

水汽等离子体钝化的红外吸收光谱以及氢、氘等离子体钝化掺硼硅的红外光谱示于图 1 中. 水汽和氢等离子体钝化两者的局域振动模吸收都在 1873cm^{-1} , 这表明两者钝化硼受主的机制是完全一样的. Johnson 等人^[10]已用 SIMS 技术证明无论是只用氢等离子体钝化, 还是先用氧后用氢等离子体钝化, 硼受主都只产生 [BH] 对, 而不产生 [BOH] 对^[11]. 我们的结果说明水汽等离子体钝化硼受主也只是产生了 [BH] 对.

氘等离子体钝化产生红外吸收带与钝化条件有关. 当衬底温度为 140℃ 时, [BD]

对的局域振动模吸收带位于 1360cm^{-1} , 这和 Johnson^[8] 的结果相同, 但我们的谱带较弱, 未在图 1 中给出. 当衬底温度改为 200°C 时, [BD] 对的局域振动模吸收带变为 1263cm^{-1} , 相差了近 100cm^{-1} . 同时出现 1873cm^{-1} 带是因为氘钝化后又进行了氢等离子体钝化, 以使自由载流子吸收尽量减弱. 1263cm^{-1} 吸收带明显地不对称, 这在下一节讨论.

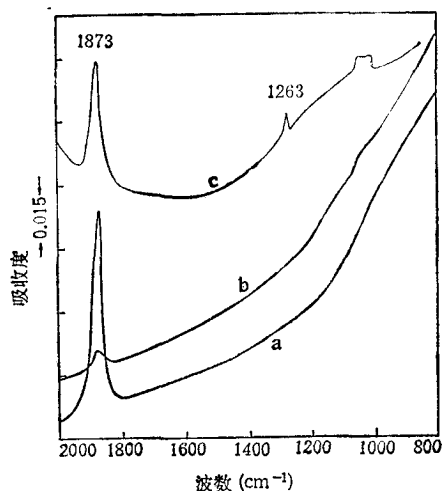


图 1 等离子体钝化扩硼硅的红外吸收光谱
曲线 a 为氢等离子体钝化; 曲线 b 为水汽等离子体钝化; 曲线 c 为衬底温度为 200°C 的氘等离子体钝化

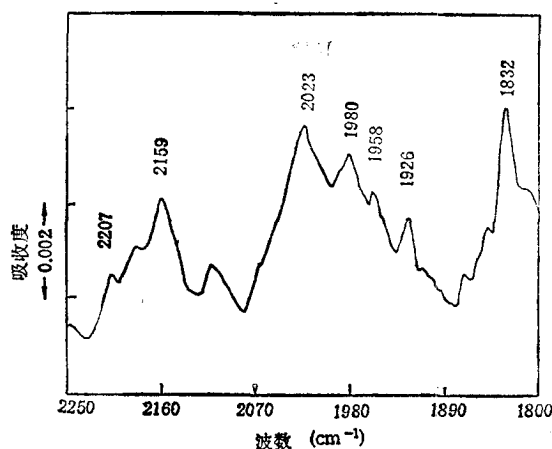


图 2 $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 质子注入不掺杂硅样品的红外吸收光谱

2. 质子注入掺杂硅

$2 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 质子注入硅的红外吸收谱带很弱, 其中最强的 1832cm^{-1} 带的吸收度也仅有 0.002. 而且在 $1800-2000\text{cm}^{-1}$ 频段附近背景水汽干扰很强. 为了提高信噪比, 我们选用 MCT 红外探测器代替通常使用的 TGS 探测器, 这在我们感兴趣的 $1800-2300\text{cm}^{-1}$ 范围内探测器的灵敏度可提高一个数量级以上, 而且加快了扫描速度. 为了减少背景水汽的干扰, 采用每次只扫描 50 次, 样品与背景交叉多次扫描而后叠加. 总共样品与背景各扫描 800 次. 这样作的结果比样品和背景各一次扫描 800 次大大降低了背景水汽干扰, 得到了满意的结果. 图 2 为质子注入不掺杂硅样品的红外吸收光谱.

在测量掺杂样品时还遇到一个困难, 由于样品掺入了高浓度的浅能级杂质, 导致很强的自由载流子吸收, 自由载流子吸收近似与波长的平方成正比. 虽然经质子注入后自由载流子吸收减弱了, 但在 $1800-2300\text{cm}^{-1}$ 频段内, Si—H 局域振动模吸收带仍被湮没在斜的自由载流子吸收背景中, 不能清楚地显示出来. 因为局域振动模吸收峰都很锐, 可以采用基线校正的方法, 将斜的背景吸收拉平, 然后经放大, 局域振动模吸收带就可观测了. 图 3 和图 4 分别为质子注入掺硼硅和质子注入扩镓与扩磷硅的红外吸收光谱. 从图 3 和图 4 可以看出掺杂硅与不掺杂硅经质子注入后的红外吸收光谱是不一样的, 图 3 上出现了很强的 [BH] 对 1873cm^{-1} 吸收带.

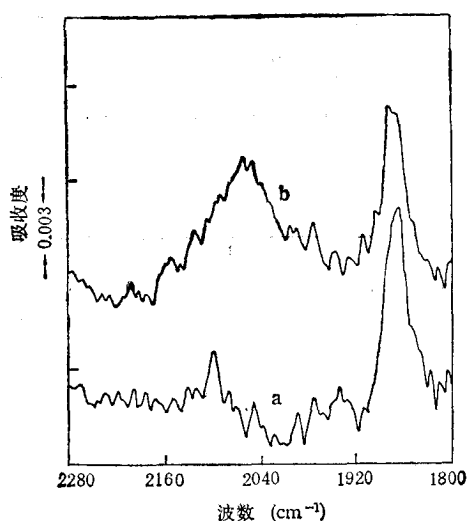


图 3

曲线 a 为质子注入掺硼硅的红外吸收光谱；
曲线 b 为经 150°C 3h 退火后的吸收光谱

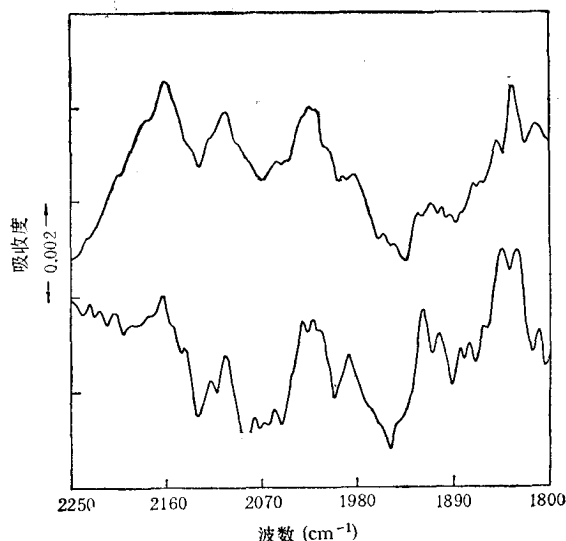


图 4 质子注入扩镓硅和扩磷硅的红外吸收光谱

四、讨 论

1. 不同的作者在不同条件下用原子氢钝化掺硼硅都仅观测到 1873cm^{-1} 这一红外吸收带^[6-8]. (Pankove 等人^[7]的结果是 1875cm^{-1} , Johnson^[8]的结果是 1870cm^{-1} .) 这表明在 [BH] 对中氢的位置是唯一确定的. Pankove 等人^[7]和 Johnson^[8]都认为在 [BH] 对中氢原子与具有悬挂键的硅原子成键, 而不是与硼原子成键. 当衬底温度为 140°C 时, 氦等离子体钝化掺硼硅得到波数为 1360cm^{-1} 的 [BD] 对局域振动模红外吸收带. Stein^[4]在氢注入硅和氦注入硅的红外吸收研究中得到 Si—H/Si—D 频率比的观测值为 1.375, 与约化质量的平方根反比的计算值 (1.394) 很相近. 而原子氢和原子氦钝化掺硼硅频率比的实验值为 1.377, 与 Stein^[4]的结果精确一致. 由此 Johnson^[8]指出同位素频移结果表明氢原子与硅原子成键而不是与硼原子成键, 但与硼有弱的相互作用, 使 Si—H 伸缩振动频率不是 1985cm^{-1} 而是 1873cm^{-1} . 但是 [BH] 对的分解温度仅约 200°C , 比一般硅氢键的分解温度低得多, 因此我们认为 [BH] 对是一种弱键^[12].

2. 衬底温度为 200°C 时的原子氦钝化扩硼硅得到了如图 1 中 c 所示的 1263cm^{-1} 处有一个较强的 [BD] 对局域振动模吸收带. 这表明氦不同于氢, 在硼受主附近至少有两个不同的能量极小值位置, 各自相应于 1360cm^{-1} 带和 1263cm^{-1} 带. 另外, 1263cm^{-1} 带是不对称的, 图 5 给出放大的 1263cm^{-1} 谱带. 在高波数一侧出现一个“肩膀”, 我们认为这表明 1263cm^{-1} [BD] 对吸收带是硼氦键或硼有显著影响的结果. ^{11}B 和 ^{10}B 同位素丰度比约为 4:1, 同位素 ^{10}B 和 D 的伸缩振动将较 [$^{11}\text{B}\text{D}$] 振动频率的高波数一边产生约 10cm^{-1} 的频移, 而幅度为 1263cm^{-1} 带的 1/4. 1263cm^{-1} 谱带的半高宽约 10cm^{-1} , 这一

同位素频移必将导致 1263cm^{-1} 带的不对称。这也表明 1263cm^{-1} 带相应于氘与硼原子成键而不是与硅原子成键。我们用了 2cm^{-1} 分辨率观测未能分开为两个带, 故此上述看法仍需进一步实验证实。

3. 图 2 所示的质子注入不掺杂硅的红外吸收光谱与以前的质子注入硅的工作相同^[4,13], 最强的吸收峰为 1832cm^{-1} , 吸收度为 0.002, 此外尚有 1926, 1958, 1980, 2023, 2159 和 2207cm^{-1} 等谱带。但在质子注入掺硼硅的样品中, 以上谱带均不出现, 而只产生了强吸收带 1873cm^{-1} 和一弱吸收带 2100cm^{-1} 。显然 1873cm^{-1} 即 [BH] 对的局域振动模吸收带, 而 2100cm^{-1} 带可能与辐照产生的间隙硼 (B_i) 有关的硅氢中心振动吸收带。在质子注入扩镓硅和扩磷硅中没有出现 1873cm^{-1} 带那么强的氢-

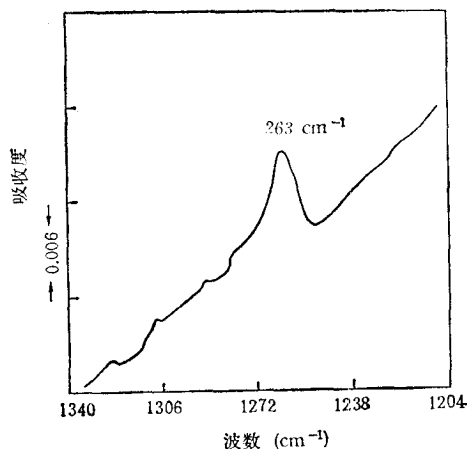


图 5 1263cm^{-1} [BD] 对局域振动模红外吸收带

杂质对吸收带, 但是它们的吸收光谱不同于质子注入不掺杂硅的, 1832cm^{-1} 等谱带减弱或消失了, 并出现了一些新的谱带。因为我们样品中镓杂质的浓度比硼约低一个数量级, 故未能确切辨认出哪一条相应于 $[\text{G}_i\text{H}]$ 对的吸收带。磷杂质的存在同样导致 1832cm^{-1} 带的下降, 而出现的新的谱带不知是与代位磷 (P_i) 有关, 还是与辐照产生的磷空位 $[\text{P}\cdot\text{V}]$ 有关。施天生等人^[9]计算了硼和磷等的杂质效应。我们的实验表明注入氢结合在硼近邻的硅悬键上而不是形成文献 [9] 中给出的那种结构。

4. 在文献 [6] 中我们用 FTIR 结合 Hall 技术测量了 [BH] 对的浓度及它产生的 1873cm^{-1} 带的强度, 从而计算出它的吸收截面为 $6 \times 10^{-18}\text{cm}^2$ 。从图 3 可算出 $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 质子注入掺硼硅产生的 [BH] 对的单位面积浓度为 $2.3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$, 这相当于掺入硼 (约 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$) 的 1/10, 相当于注入质子剂量的约 1/100。此时已完全测不到 1832cm^{-1} 等谱带了。其余的约 99% 的注入氢原子一定是形成了无光的中心。若无硼受主存在, 估计约 1/100 的氢原子生成 1832cm^{-1} 等谱带。我们在文献 [5] 中提出 1832cm^{-1} 谱带是 $[\text{V} + \text{H}]$ 产生的, 它的光吸收截面约为 $7 \times 10^{-19}\text{cm}^2$, 可以推算出 1/100 的生成光效中心的注入氢原子中, 约 1/3 产生 1832cm^{-1} 谱带, 其余的 2/3 生成 1926, 1958, 1980, 2023, 2159 及 2207cm^{-1} 等谱带。注入质子中有多少百分比生成光效中心, 依赖于注入质子的剂量和能量。Stein^[4] 用剂量为 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$, 能量为 100keV 的质子注入硅, 注入浓度约为 $10^{14}\text{H 原子}/\text{cm}^3$ 。本工作注入浓度约为 $4 \times 10^{14}\text{H 原子}/\text{cm}^3$ 。而照我们的估算, 所生成的光效中心前者比后者高 2—3 倍。这就说明氢的浓度愈高, 生成的无光效中心百分比就愈大。由此我们认为无光效中心可能就是两个氢原子结合而成氢分子的结果。

参 考 文 献

- [1] J. I. Pankove, D. E. Carlson, J. E. Berkeyheiser and R. O. Wance, *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983), 2224.
- [2] A. J. Tavendale and S. J. Pearton, *J. Phys. C*, **16**(1983), 1665.
- [3] 杜永昌、张玉峰、秦国刚、孟祥提, 物理学报, **33**, (1984), 477.

- [4] H. J. Stein, *J. Electro. Mater.*, 4(1975), 159.
- [5] 杜永昌、张玉峰、孟祥提、沈宏扬, 中国科学 A 辑, (7)(1986), 767.
- [6] Du Yong-chang, Zhang Yu-feng, Qin Guo-gang and Weng Shi-fu, *Solid State Comm.*, 55 (1985), 501.
- [7] J. I. Pankove, P. J. Zanzucchi, C. W. Magee and G. Lucovsky, *Appl. Phys. Lett.*, 46 (1985), 421.
- [8] N. M. Johnson, *Phys. Rev.*, B31 (1985), 5525.
- [9] T. S. Shi, S. N. Sahu, G. S. Oehrlein, A. Hiraki and J. W. Corbett, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 74 (1982), 329.
- [10] N. M. Johnson and M. D. Moyer, *Appl. Phys. Lett.*, 46 (1985), 787.
- [11] W. L. Hansen, S. L. Pearton and E. E. Haller, *Appl. Phys. Lett.*, 44(1984), 606.
- [12] Qin Guo-gang, Du Yong-chang, Wu Jin and Yao Xiu-sen, "X IV International Conference On Defects in Semiconductors", (1986).
- [13] N. N. Gerasimenko, M. Rolle, L. J. Cheng, Y. H. Lee, J. C. Corelli and J. W. Corbett, *Phys. Stat. Sol.* (b) 90 (1978), 689.

INFRARED ABSORPTION OF DOPED SILICON PASSIVATED BY ATOMIC HYDROGEN, DEUTERIUM AND IMPLANTED BY PROTON

DU YONG-CHANG, YAN MAO-XUN, ZHANG YU-FENG, GUO HAI

(Department of Physics, Peking University)

HU KE-LIANG

(The Center of structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

FTIR was employed to study doped silicon passivated by atomic hydrogen, deuterium and implanted by proton. The localized vibrational modes of [BD] pairs, 1360 cm^{-1} and 1263 cm^{-1} , were excited with different passivation conditions of atomic deuterium. This shows that there are at least two possible positions for deuterium atoms around acceptor B. IR absorption spectra of doped silicon implanted by proton are different from that of undoped silicon, the hydrogen atoms prefer bonding around B acceptors. Only 1% implanted hydrogen atoms were turned into photoactive centers, most of implanted hydrogen atoms formed non-photoactive centers, they might be hydrogen molecules, H_2 .