

高温电子辐照硅中缺陷的研究*

陆 昉 孙恒慧 黄 蕴 盛 旒
(复旦大学物理系)

张增光 王 梁
(上海整流器总厂)
1986年7月29日收到

提 要

本文对高温电子辐照硅中产生的缺陷进行了研究,发现缺陷的引进率随电子辐照温度的增加而增加,在达到极值温度 T_m 后,缺陷的引进率将随之而下降, T_m 值与缺陷的退火激活能有关。 E_3 缺陷($E_c - 0.36\text{eV}$)浓度在高温电子辐照中显著增加,在 330°C 高温电子辐照时, E_3 缺陷浓度为室温电子辐照的6倍。研究结果表明, E_3 缺陷的可能结构为与多空位和氧有关的复合体。

一、引 言

电子辐照硅的深能级缺陷的研究已有大量文献报道,在n型硅中主要的缺陷为氧空位、双空位以及V族元素与空位的复合体。这些缺陷的存在,降低了少子寿命,使电子辐照在高频整流器及晶闸管生产工艺中得到广泛应用。在研究缺陷的退火特性时,有一些新的缺陷出现,其中较感兴趣的是缺陷浓度增加较大的未知缺陷 E_3 ,其能级位置为 $E_c - 0.36\text{eV}$ 。已有一些文献报道了这一缺陷^[1-3],但都未见过系统的研究报道,缺陷的结构情况亦不清楚。

从室温电子辐照硅的研究中^[1,3],已经知道这一未知缺陷(E_3)的能级位置比氧空位(E_1)深,浓度(在 300°C 退火后)比双空位(E_2)大,退火消失温度比氧空位、双空位都高,更重要的是它为一个有效的复合中心,对少子寿命起主要控制作用^[3]。从 E_3 缺陷浓度在退火过程中有较明显增加这一特点,可以预计,如果提高电子辐照时的样品温度,则 E_3 缺陷浓度将会更显著增加,同时通过高温电子辐照,还可以研究辐照缺陷的浓度随样品温度的变化情况,从而有助于对该缺陷结构的认识。已有不少文献^[4,5]报道了电子辐照缺陷引进率随辐照温度的变化,但是他们所研究的温度范围是在低于室温的低温范围内,他们所提出的空位间隙对的亚稳态模型显然不适用于高温辐照时的情形。在高频整流器及晶闸管制造中,高温电子辐照的技术已得到应用,所得器件特性优于室温电子辐照,可见对高温电子辐照在硅中产生的缺陷进行系统的研究,不仅能对缺陷的性质和结构进行深入了

* 中国科学院科学基金资助的课题。

解,而且还具有一定的应用价值。

为此本文研究了高温电子辐照硅中产生的缺陷,测量电子辐照硅中各缺陷的引进率随辐照时样品温度变化的曲线,发现未知缺陷 E_3 的浓度变化极为显著,还具体分析了曲线变化的原因,根据此曲线并从应用角度提出了一个理想的辐照温度。另外,通过比较高温与室温电子辐照所产生的缺陷的退火特性,观察未知缺陷 E_3 的浓度随辐照温度及在退火过程中的变化情况,对照有关的已知实验结果,分析和提出该缺陷的可能结构。

二、缺陷的引进率及少子寿命随辐照温度的变化

本文所用的样品为氩气区熔 n 型硅单晶,电阻率约为 $70\Omega \cdot \text{cm}$,用常规扩散工艺制成 p^+nn^+ 二极管样品,电子辐照是在上海整流器总厂的电子加速器上进行的,电子辐照的能量为 2MeV ,电子束的束流为 $100\mu\text{A}$,辐照时间为 12min ,辐照剂量为 $1 \times 10^{14}\text{e}/\text{cm}^2$ 。辐照时的样品温度范围为 240°C 到 360°C ,间隔 30°C 。作为比较,对相同样品进行室温电子辐照,深能级缺陷的检测用计算机控制的 DLTS 测试系统^[6],用二极管反向时间恢复法测量少子寿命^[7]。

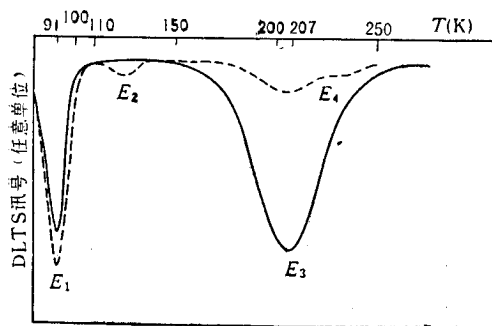


图1 反偏电压 -8V ;锁相频率 100Hz ;实线为高温辐照;虚线为室温辐照

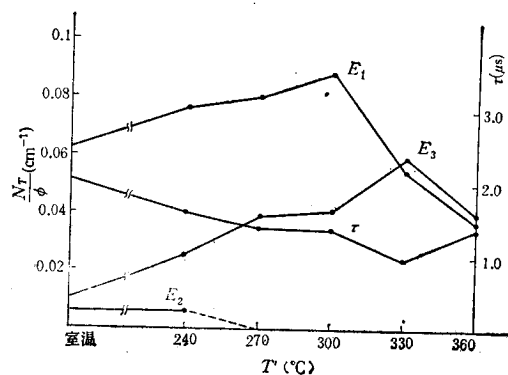


图 2

图1为室温电子辐照和 330°C 高温电子辐照后的DLTS图.在 330°C 高温电子辐照样品中,双空位 E_2, E_4 已消失,氧空位 E_1 浓度也有所下降,而未知缺陷 E_3 浓度却显著增加.为了研究这些缺陷浓度随辐照温度的变化规律,电子辐照在不同的高温下进行.图2给出了各缺陷的引进率(即缺陷浓度 N_T 与电子辐照剂量 ϕ 之比)、少子寿命随辐照时样品温度的变化.其中 E_1 缺陷随辐照温度增加而增加,在 300°C 以后迅速减小. E_2 缺陷在 240°C 辐照时略有增加,在 270°C 时已消失. E_3 缺陷随辐照温度的上升而显著增加,在 330°C 达到极值并大于 E_1 缺陷浓度.从图2中可得出这一结论:各缺陷的浓度都随辐照温度增加而增加,在达到极值所对应的温度 T_m 后,各缺陷浓度将随辐照温度的上升而下降,由于各缺陷的特性不同,使它们随辐照温度的变化也各不相同.表1列出了在高温电子辐照中各缺陷浓度的最大值 $N_T(T_m)$ 与室温辐照时的浓度 $N_T(\text{室温})$ 的比值。

电子辐照在硅中生成的缺陷,一般是与空位有关的复合体,其引进率除了与在电子

表 1 各缺陷浓度的相对变化

缺陷种类	极值温度 T_m (°C)	浓度相对变化 $N_T(T_m)/N_T(\text{室温})$
E_1	300	1.4
E_2	240	1.2
E_3	330	6.0

辐照过程中产生的空位浓度以及有关的杂质原子浓度有关外,还与复合体的生成速率与退火消失速率有关。以氧空位为例,其形成过程如下:



其中 $[x]$ 表示 x 的浓度, k_c 为生成速率, k_d 为退火消失速率。在辐照过程中,单位时间内氧空位浓度的变化为

$$\begin{aligned} \frac{d[v-O]}{dt} &= k_c[v][O] - k_d[v-O] \\ &= \text{产生率} - \text{消失率}. \end{aligned} \quad (2)$$

根据退火动力学研究。对于一级退火动力学,退火时缺陷浓度 $N_T(t)$ 随时间的变化关系为^[10]

$$\frac{dN_T(t)}{dt} = -k_d N_T(t). \quad (3)$$

解此方程可得

$$N_T(t) = N_{T0} \cdot \exp(-k_d t). \quad (4)$$

而退火消失速率 k_d 随退火温度 T 的变化关系为^[10]

$$k_d = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{U}{KT}\right),$$

其中 k_0 为频率因子, U 为缺陷的激活能。其数值在 1—2eV 范围内,退火速率 k_d 随温度增加而指数上升。

当辐照温度比较低时,退火速率 k_d 很小(对氧空位, 300K 时, $k_d = 2.1 \times 10^{-17}/\text{min}$ ^[3])可忽略其影响,缺陷浓度随辐照温度的变化,主要取决于缺陷产生率 $k_c[v][O]$ 随温度的变化。 k_c 也可认为是氧原子俘获空位的速率,因此可写成

$$k_c = \sigma v_v = 4\pi r^2 v_v. \quad (5)$$

σ 为氧俘获空位形成 $v-O$ 缺陷的俘获截面, r 为氧对空位的俘获半径。 v_v 为空位在晶体中的迁移速度, $v_v \propto \exp\left(-\frac{E_M}{KT}\right)$ E_M 为空位的迁移势能,硅中空位的迁移势能 $E_M = 0.33\text{eV}$ ^[8],因此,空位的迁移速度随温度的增加而增加。在高温电子辐照中,空位浓度 $[v]$ 也随温度增加而增加,这是由于温度升高,使得由电子碰撞出的空位和填隙原子重新复合的几率减小。俘获半径 r 与杂质和空位的相互作用能有关,一般随温度升高而减小。^[9] 综合这三个与温度有关的因素,使产生率 $k_c[v][O]$ 随辐照温度的增加而增加。

随辐照温度的不断增加,退火速率 k_d 显著上升;使消失率也迅速增加,结果总的缺陷

表 2

缺陷种类	激活能 U (eV)	频率因子 k_0 ($10^9 \times s^{-1}$)	极值温度 T_m (°C)
E_1	1.68	4.0	300
E_2	1.47	1.1	240
E_3	1.70	2.8	330

浓度随辐照温度的上升而下降。因此,缺陷浓度开始下降的辐照温度一般与缺陷的激活能和频率因子有关。表 2 列出了 E_1 , E_2 和 E_3 的激活能 U 、频率因子 k_0 ^[3,10],以及由图 2 得出的缺陷浓度达到最大值时的辐照温度 T_m 。

值得注意的是图 2 中双空位在 270°C 高温辐照时就已消失,这一温度比室温电子辐照的双空位退火消失温度要低。用以上的分析不能解释这一现象,在下面的分析中将会看到这一现象与 E_3 缺陷在高温辐照中显著增加有关。

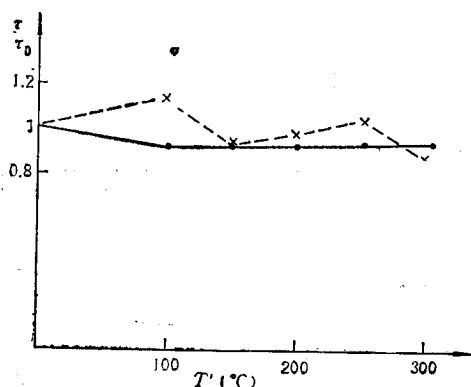


图 3 实线为 300°C 高温电子辐照;虚线为室温电子辐照

图 2 还显示了少子寿命随辐照温度的变化情况,少子寿命随辐照温度的增加而减少,在 330°C 达到极小,与 E_3 缺陷有对应的变化规律,这进一步说明 E_3 缺陷是控制少子寿命的主要缺陷。从图 2 及应用角度来看 330°C 是一个比较理想的辐照温度,其原因如下:

1. 在相同剂量下, 330°C 高温电子辐照使控制少子寿命的主要缺陷 E_3 浓度增加到最大值,为室温辐照的 6 倍,因此其效率最

表 3

辐照温度(°C)	室温	240	270	300	330	360
$[E_1]/[E_3]$	7.3	3.0	2.1	2.2	0.94	0.96

高。由后面的图 4(b) 可知,室温电子辐照加 300°C 热退火后仅能使 E_3 浓度增加 3 倍。

2. 在这个温度辐照时,氧空位 E_1 浓度开始显著下降,并低于室温辐照时的浓度, E_1 与 E_3 浓度之比 $[E_1]/[E_3]$ 从室温辐照的 7.3 下降为 0.94, 表 3 给出了 $[E_1]/[E_3]$ 随辐照温度的变化。 E_1 浓度的降低对少子寿命变化无大影响,但可以减小电子辐照后对器件的其它电学特性的不利变化。

3. 在室温电子辐照样品中,双空位与 E_3 同时控制少子寿命^[1,3,11],但双空位开始退火消失的温度较低,退火过程中双空位减小和 E_3 缺陷的增大,是使少子寿命发生波动的一个主要原因。而在高温电子辐照中,双空位已消失,少子寿命仅由 E_3 控制,这样在 E_3 缺陷开始退火消失之前少子寿命比较稳定。图 3 显示了高温辐照和室温辐照样品,在 300°C

温度范围内相对少子寿命 τ/τ_0 随退火温度的变化。 τ_0 为未退火时的少子寿命。 可见高温辐照能提高器件的热稳定性。

利用各缺陷的热稳定性的差别, 高温辐照能提高所需缺陷的浓度, 降低或消失不利缺陷的浓度, 从而改善器件的电学特性参数, 这就是高温电子辐照优于室温电子辐照的主要原因。

三、 E_3 缺陷的退火特性和结构

图 4 给出了室温电子辐照和 300℃ 高温电子辐照后缺陷的等时退火曲线, 退火时间为 20min, 退火温度范围从 100℃ 到 500℃。

从图 4 中可以看到, 在室温辐照样品中 E_3 缺陷在 300℃ 退火时有明显增加, 此时浓度约为未退火时的 3 倍, 而高温辐照样品, 在 300℃ 退火时增加幅度很小, 由此来分析 E_3 缺陷的可能结构情况。 电子辐照在硅中产生大量的空位, 这些空位相互结合形成多空位, 这些多空位的浓度随退火温度或辐照温度而变化。 Corbett 等人^[9]用 EPR 研究了室温电子辐照硅中, 各种多空位在退火过程中的变化示意图如图 5 所示, 它们相互转化、分解并释放大量的空位。 由图 4 所示的实验结果分析可以推测缺陷 E_3 是与空位有关的复合体。 在室温辐照样品中, 由于多空位的分解使 E_3 缺陷在退火后有显著的增加。 而在 300℃ 高

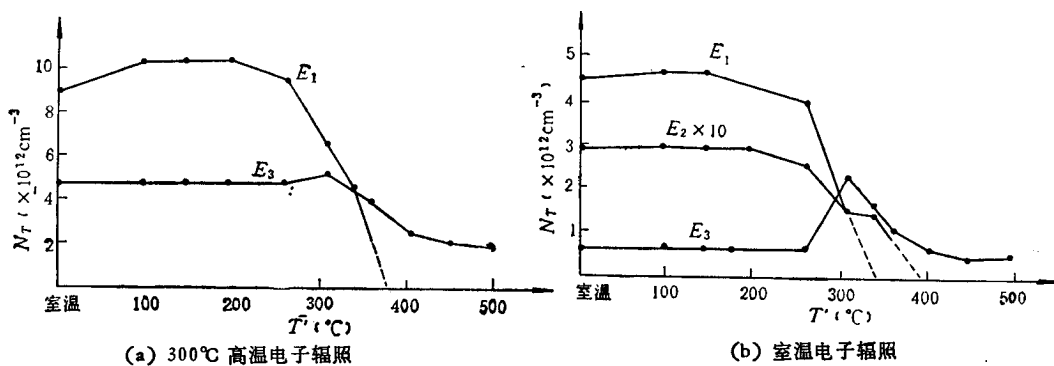


图 4

温辐照样品中, 由于多空位在辐照过程中大部分已退火消失, 因此多空位的浓度少于室温辐照的样品, 使 300℃ 退火后 E_3 浓度的增加要少得多。 如果在 330℃ 高温进行电子辐

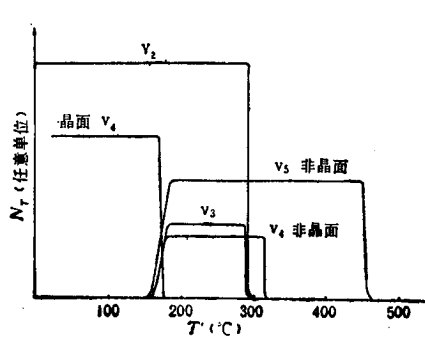


图 5

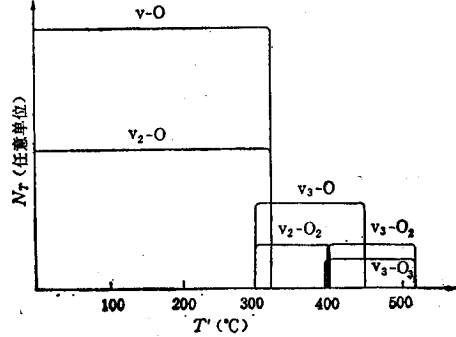


图 6

照,由图 5 可知在辐照后 v_2, v_3, v_4 都已消失,这样在退火过程中 E_3 浓度将不再增加。为此,对 330℃ 高温辐照样进行了 300℃ 的退火,发现 E_3 浓度确实没有变化,这说明 E_3 浓度的增加与多空位的分解有关,它的结构是与空位有关的复合体。

Brotherton 等人^[2]曾对两种样品进行室温电子辐照的研究,一种是在区熔硅上扩散 p-n 结,这时有大量氧在高温扩散时进入样品;另一是区熔硅的蒸铝 Schottky 势垒(含氧量较小)。前一种样品的 E_3 缺陷在 300℃ 退火时明显增大,后一种样品则没有,这说明 E_3 可能是与氧有关的缺陷。

Corbett 等人^[9,12]用 EPR 对空位与氧的复合体进行了研究,图 6 给出了在室温电子辐照硅中各种多空位-氧复合体在退火过程中的变化示意图。对照图 4 至图 6 可以看出, E_3 缺陷的产生和退火消失温度与 v_3 -O 缺陷相类似,因此 E_3 缺陷的具体结构可能为 v_3 -O。

从图 5 中可以看到 v_3 出现在 170—300℃ 温度范围内,因此在高温辐照中可以形成大量的 v_3 , v_3 的形成通过双空位 v_2 捕获一个空位后产生,而 v_3 一旦捕获氧原子后就形成较稳定的 v_3 -O 复合体,实际上也就是使 v_2 逐步转换成 v_3 -O。这较好地解释了在高温辐照的图 2 中, E_3 缺陷随辐照温度增加的同时,双空位迅速消失的原因。

在室温辐照样中,在 300℃ 退火时, E_3 缺陷有明显增加,这与图 6 中, v_3 -O 在退火中出现的温度一致。尽管在低于 200℃ 退火时 v_3 就已形成,但 v_3 -O 的形成还需要一个氧原子,而在 300℃ 退火时 v -O 的分解,为 v_3 -O 的形成提供了这一条件。

从图 4 还可以看出,高温辐照和室温辐照的 E_3 缺陷在 300℃ 以后的退火特性基本相同,在 450℃ 以后浓度又基本不变。对照图 6 的退火特性, E_3 缺陷有可能从 v_3 -O 转换成 v_3 -O₂ 或其它缺陷。在进行 DLTS 测试中发现,对于相同的测试条件,在 450℃ 退火后, E_3 缺陷的 DLTS 讯号的峰值位置所对应的温度从 207K 移动到 219K。测量结果发现能级位置并没有变化,而俘获截面却变小了一个数量级,从 $1.0 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ 变化为 $1.5 \times 10^{-16} \text{cm}^2$,这说明 450℃ 退火后 E_3 缺陷结构发生了变化。

从以上分析可以看出, E_3 缺陷是与多空位和氧有关的复合体,具体结构有可能为 v_3 -O。进一步证实还需对同一样品材料用 EPR, DLTS 或其它方法同时观察 E_3 缺陷与 v_3 -O 在各种条件下的变化情况。

四、结 论

电子辐照在硅中产生的缺陷浓度一般随辐照的温度升高而增加,但到了一定的温度范围后,由于缺陷的退火速率随温度增加急剧上升,使缺陷浓度随之而下降,缺陷浓度达到极值所对应的辐照温度一般与缺陷的激活能有关。实验发现氧空位浓度在 300℃ 高温辐照时达到最大值,为室温辐照的 1.5 倍。 E_3 缺陷($E_c - 0.36 \text{eV}$),在高温辐照中显著增加,在 330℃ 时达到极值,浓度为室温辐照的 6 倍。双空位在 270℃ 高温辐照时就已经消失,其原因是由于在高温辐照中,双空位已转换成其它更稳定的缺陷。由于 E_3 缺陷对少子寿命起主要控制作用。因此 330℃ 的高温辐照可提高辐照效率,改善器件的热稳定性及其它电学参数。通过研究 E_3 缺陷随辐照温度的变化及其退火特性,对照 EPR 的研究结果,得出 E_3 缺陷是与多空位和氧有关的复合体,具体结构有可能为 v_3 -O。

参 考 文 献

- [1] A. O. Ewvaraye *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 124(1977), 913.
- [2] S. D. Brotherton and P. Bradley, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982), 5720.
- [3] 王放平等, 复旦学报(自然科学版)待发表.
- [4] J. W. Corbett and J. C. Bourgoin, *Point Defect in Solids*, (1975), Vol. 2 P. 142.
- [5] F. L. Vook and H. J. Stein, "Radiation Effects in Semiconductors" Ed. F. L. Vook. (Plenum Press, N. Y., (1968), P. 99.
- [6] 陆昉、盛晓、孙恒慧, 复旦学报(自然科学版), 24(1985), 307.
- [7] D. C. Lewis, *Solid State Electron.*, 18(1975), 87.
- [8] G. D. Watkins, *Radiation Damage in Semiconductors*, (1965), p. 97.
- [9] J. W. Corbett *et al.*, *Radiation Effects in Semiconductors*, (1976), P 8.
- [10] A. O. Ewvaraye, *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 3776.
- [11] 吴凤美等, 物理学报, 35(1986), 638.
- [12] Y. H. Lec and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, B13(1976), 2653.

STUDY OF THE DEFECTS IN SILICON PRODUCED BY HIGH TEMPERATURE ELECTRON IRRADIATION

LU FANG SUN HENG-HUI HUANG YUN SHENG CHI

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

ZHANG ZENG-GUANG WANG LIANG

(Rectifier General Factory of Shanghai)

ABSTRACT

A study of defects in silicon produced by hightemperature electron irradiation was carried out. It was found that the introduction rate of defect increased with the temperature at which the samples were irradiated by electron. After the temperature reached an "extreme" value T_m , the introduction rate of defect began to decrease. The T_m value was related to the annealing activation energy of defect. It was also found that the density of E_s ($E_s=0.36$ eV) defects greatly increased in hightemperature electron irradiation. When electron irradiation was carried out at 330°C, the density of E_s defects was about 6 times as large as that at room temperature. The possible structure of the E_s defect is multivacancy-oxygen complex.