

单晶硅中硅氢键和氢致缺陷的 电子自旋共振研究

苏 昉

C. LEE P. C. TAYLOR

(中国科学技术大学基础物理中心)

(美国犹他大学物理系)

1987 年 8 月 11 日收到

本文先后用光致发光、核磁共振和电子自旋共振研究了单晶硅中硅氢键和氢致缺陷的性质。光致发光谱表明硅氢键引起了大量非辐射中心。观测和探讨了电子自旋共振测量与样品平均厚度的关系。

本文克服了真空热处理中氢从表面扩散的困难,并避免了样品平均厚度大于 1.00mm 和小于 0.85mm 给电子自旋共振带来的困难,测得分别在纯氢气氛和氩气氛生长的单晶硅每立方厘米电子自旋数。对比二者,我们估算出氢的数量为 $4 \times 10^{16}/\text{cm}^3$,而硅氢键分离激活能约为 0.1eV。前者与文献[6]和[10]符合得很好,后者比文献[11]测定的沉淀激活能低一个数量级。

一、引 言

由于氢显著地影响了硅材料的电学和光学性质,这已引起越来越多的研究。Stein^[1]用质子注入法首先研究了晶态硅中硅氢键。Brodsky 等人^[2]研究了非晶硅所含的大量硅氢键。崔树范等人^[3]首次证明生长态的硅单晶中存在硅氢键,曾先后在氢气区熔单晶硅中测得 12 个硅氢红外吸收峰^[4,5]。由于氢气区熔单晶硅中氢在晶体生长时引入,不存在注入损伤,更容易观察氢对硅的电学性质作用、以及硅中固有杂质和缺陷对硅氢红外吸收谱的影响。

崔树范等人^[6]又进一步用红外吸收光谱、电学测量、X 射线形貌术、红外显微术和扫描电子显微镜观测氢气区熔单晶硅,发现在热处理温度 500°C 以上产生氢致点状缺陷,在 700°C 出现杆状缺陷,在 1000°C 显示出雪花状缺陷;并提出氢致缺陷的形成机制是热驱动使硅-氢键断裂、发生氢沉积。但他们仍然期待进一步观察研究更小的早期缺陷及其更多的细节。

为了探索单晶硅中氢的早期行为,我们先后改用光致发光、核磁共振(NMR)和电子自旋共振(ESR)等近代物理实验手段再次研究了氢气区熔单晶硅以及氩气氛生长的单晶硅,得到一些重要结果。

二、实验方法

1. 样品制备

为了比较,准备了两种硅材料——在氩气氛生长的单晶硅 [Si] 和在纯氢气氛中生

长的N型氢气区熔单晶硅 [Si(H)], 后者有较多硅氢键。

根据X射线形貌术观测结果^[7], 薄于1 mm的晶片, 由于氢的外扩散距离短, 内部的氢可认为是有限源而被耗尽, 退火后不产生氢致缺陷; 而大块单晶硅, 氢的外扩散仅在暴露表面进行, 氢可认为是无限源, 既向外扩散又向成核中心聚集和沉淀而产生氢致缺陷。因此, 我们在热处理前切成许多长方块单晶硅。石英玻璃管先抽真空至 1×10^{-6} Torr, 并在 992°C 保温 2.5 h 除杂质。每块放入后抽真空至 1×10^{-6} Torr, 再充氮气到 0.5 atm, 然后在不同的预定温度保温 30 min。控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。热处理后长方块单晶硅各面均被切去 3—5 mm 厚, 得到中央部分即我们的样品。每个样品尺度为 $17.0 \times 4.0 \times 1.0 \text{ mm}^3$ [Si(H)] 和 $15.0 \times 4.0 \times 1.0 \text{ mm}^3$ [Si], 均在高纯酒精中用超声波清洗半小时。

2. ESR 测量

所有 ESR 谱测量都是在美国犹他大学物理系同一台 ESR 谱仪上进行。磁场强度为 3.313 kG, 微波功率均为 -30 dB。采用 4 G 小振幅磁场调制, 直接测得吸收谱的一级导数曲线。标准样品取 weak pitch (KCl 含 0.00033% Pitch), 其自旋总数为 $5 \times 10^{13} / \text{cm}^3$ 。利用炭化右旋糖 (charred dextrose) 在宽度 $\geq 0.6 \text{ G}$ 时 $g = 2.0023$, 通过测其与样品迭加的 ESR 谱来测定样品的 g 因子。

三、结果与讨论

1. 红外吸收光谱测量

我们用 NICOLET 仪器公司 6000 SB 型红外光谱仪 (带 7000 系列计算机) 测量了直径 28 mm 厚 37 mm 的氢气区熔单晶硅, 结果见图 1, 有两个强吸收带, 其波数为 2209 和 1945 cm^{-1} 。崔树范等人^[6]也得到在 2210 和 1949 cm^{-1} 的两个强吸收带, 以及在 2124 和 2178 的两个弱吸收带。前者来自硅氢键的伸缩振动, 与我们的结果相当符合, 由此证实硅氢键的存在。但后者因其太弱未被我们的仪器测出, 估计样品厚度达到他们的 70 mm 或更厚时吸收增强才能被明显观测到。比较后确认: 我们的氢气区熔单晶硅是与崔树范的样品相同的材料。

2. 光致发光谱测量

我们在液氮温度 (77K) 分别测量了两种硅的光致发光谱。结果发现: 对氢气区熔单晶硅, 在各波长范围内没有测到任何信号; 对氢气氛生长的单晶硅, 却得到正常的光致发光谱。两者差别甚大。此结果意味着: 硅氢键引起了大量非辐射中心, 它们更容易俘获电子并让它靠发射多个声子而落入价带, 以至于严重地破坏了通常光致发光谱的能级跃迁。

3. NMR 测量

NMR 谱已用于测量非晶硅中大量的硅氢键, 其中氢的数量为 $5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 。尽管我们试用 $\phi 28 \times 100 \text{ mm}^3$ 的整根氢气区熔单晶硅作样品, 并泡在液氮中, 使信噪比提高四

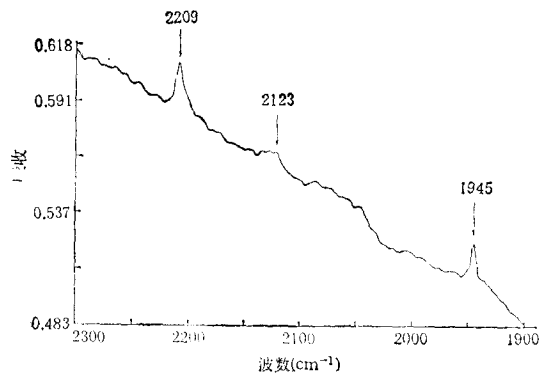


图1 氢气区熔单晶硅的红外吸收光谱

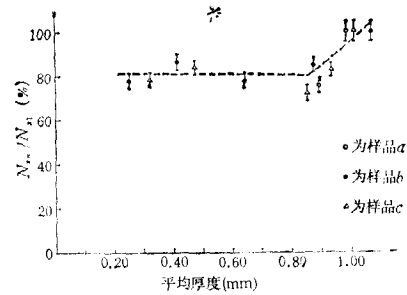


图2 ESR 测量结果与样品平均厚度的关系

倍, 仍然难以得到 NMR 信号。据估算: Si(H) 中氢的数量如果是 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 则较容易测到; 如果是 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 还能勉强测出。本结果表明: 氢的数量比这两种情况小得多。

4. ESR 测量与样品厚度的关系

每当一个氢脱离硅氢键时, 硅就剩下一个悬挂键, 含有不配对的电子, 能被 ESR 测出。因而离开硅氢键的氢的数目就等于硅悬挂键的数目, 即不配对的电子自旋的数目。既然用 NMR 因灵敏度不够而无法测出氢, 我们就改用灵敏度比 NMR 高 1000 倍的 ESR 去测硅悬挂键。

开始, 我们无法用 ESR 测量一些厚于 1 mm 的样品, 因为调节微波的最小反射时总遇到大量麻烦, 估计是样品的电学特性影响了阻抗之间的临界耦合。后来, 我们制备了许多略薄于 1 mm 的样品才能测 ESR。当样品厚度变得更加薄时又将得到什么结果呢? ESR 测量结果示于图 2。图 2 中所有样品来自同一根氢气区熔单晶硅, 样品 a 取自在 600°C 热处理 30 min 的大块单晶硅的中央, 样品 b 是与 a 相邻稍微靠近表面的一层, 样品 c 取自在 700°C 热处理 30 min 的另一块单晶硅的中央。我们保持每个样品的长度和宽度不变, 仅逐次减小它的厚度(即体积), 并作 ESR 测量。如果把同一样品在 1.00 mm 厚的自旋总数视为 100%, 则三样品中自旋总数的相对变化如图 2 所示。

(1) 在平均厚度 1.00—0.85 mm 范围内, 这三个样品中电子自旋的总数都随它的体积减小。这一厚度范围看来属于体效应。

(2) 但在平均厚度 0.85—0.25 mm 范围内, 当样品的体积继续减小时, 电子自旋的总数却基本不变, 同时样品的表面积亦无改变, 故此厚度范围内似有明显的面效应。

为了进一步证实薄硅片的面效应, 我们做了另一组 ESR 实验。先分别单独测量样品 Si(H) 600 和 Si(H) 700, 然后把这两片样品叠放在一起再测量, 此时的表面总面积是单个的两倍, 测得自旋总数也差不多是二者之和, 结果详见表 1。在此厚度范围内, 电子自旋总数主要随样品表面积改变, 而不随样品体积改变, 确认是面效应。

如何理解硅单晶的面效应呢? 根据 Philip 等人^[8]的研究, 在空气中 30 s 后硅表面将充分氧化。氧化硅约 50 \AA , 很牢固, 仅在 1800°C 高温下消失。在硅-二氧化硅界面, 硅表

表1 检验 ESR 实验中薄样品的面效应和 g 因子

样品名称	平均厚度 (mm)	电子自旋的总数 (cm^{-3})	g 因子	表面偏离 (111)轴的角度($^{\circ}$)
weak pitch		5.0×10^{13}		
Si(H) 600	0.25	4.3×10^{14}	2.0052	9
Si(H) 700	0.32	7.2×10^{14}	2.0053	12.5
Si(H)600 + Si(H)700	0.57	10.5×10^{14}		

面原子的外向键大部分与氧结合,但仍可存在少量悬挂键,所测面效应至少可能与硅/二氧化硅系统及界面态有关。

为了对照比较,我们又分别测定样品 Si(H) 600 和 Si(H) 700 的 g 因子,发现它们几乎相同。Philip 的结果表明硅/二氧化硅系统的 g 因子是各向异性的,从平行于 (111) 轴的 $g_{\parallel} = 2.0012$ 变化到垂直于 (111) 轴的 $g_{\perp} = 2.0081$ 。我们样品的 $g = 2.0052$,恰在两者之间。

为了寻找原因,我们分别拍摄样品 Si(H)600 与 Si(H)700 的 X 射线衍射劳厄相,得知它们的表面偏离 (111) 轴 9° 和 12.5° 。由于偏离角度较大, g 因子落在 g_{\parallel} 与 g_{\perp} 之间是合理的。 g 因子的测定支持面效应来自硅/二氧化硅系统的看法。

据上结果,因我们希望测到样品中电子自旋总数随体积的变化,并考虑到切片时厚度不均匀,应尽可能减小体积的相对误差,所以严格控制所有样品的平均厚度在 0.91—1.00 mm 之间。

5. 氢气区熔单晶硅的 ESR 测量

我们在室温测量了 11 个 Si(H) 样品的 ESR 谱,样品已分别在 104, 151, 201, 301, 401, 501, 602, 701, 803, 902 和 975°C 热处理 30 min。如果将硅在 150°C 热处理 30 min 后在室温测量到的自旋总数 ($7.0 \times 10^{15}/\text{cm}^3$) 视为 100%, 可得单位体积内自旋总数的相对变化如图 3 中 a 。

(1) 在 100, 150 和 200°C 较低温度下, 硅氢键中的氢没有得到足够大的能量脱离硅氢键, 所以单位体积内的自旋总数几乎不变化。

(2) 随着热处理温度增高, 硅氢键中的氢得到越来越大的能量, 越来越容易脱离硅氢键, 因此硅悬挂键越来越多, 每立方厘米的自旋总数亦增加, 并在 500 和 600°C 达最大值, 明显比第(1)节高得多。

(3) 当热处理温度继续上升时, 每立方厘米的自旋总数急剧减小, 并在 803, 902 和 975°C 达最小值, 约是第(1)节值的一半。根据崔树范的结果¹⁶⁾, 氢相当可观地影响了少数载流子的寿命, 寿命随着硅氢键的断裂减小了 97%, 从室温下 $800 \mu\text{s}$ 降到 700°C 下的 20—30 μs 。他们和我们的样品都是 n 型, 少数载流子是空穴。显然, 硅氢键断裂后暴露出的硅悬挂键和继后产生的氢致缺陷都可能形成空穴的复合中心。因为复合, 大量硅悬挂键急剧变化, 自旋总数亦随之减少, 正如所测。

(4) 另一有趣的问题是: 当氢离开硅氢键后, 它究竟作为原子还是分子存在? 如果

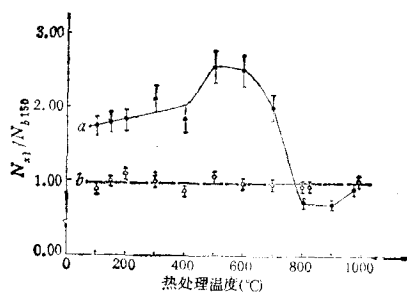
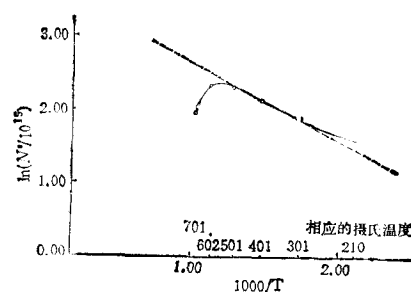


图3 单位体积相对自旋数随热处理温度的变化

图4 $\ln[(N_a - N_b)/10^{15}]$ 对 $1000/T$ 的曲线

样品有氢原子,在 ESR 谱中将能观测到一对线,它们保持约 506.8 G 的距离^[9].对分别在 200 和 450°C 热处理的两片 Si(H) 样品,在 3.0027 和 3.6527 kG 之间 ($H_0 = 3.3127$ kG) 我们没有观测到任何信号.该结果表明:氢原子互相吸引,立即形成氢分子.

6. 氩气氛中生长的单晶硅的 ESR 测量

用同一台 ESR 谱仪,我们测量了 10 个硅样品.它们分别在 103,151,201,301,402,500,601,700,800 和 991°C 热处理 30 min.根据与上节相同的标准去计算,如果考虑误差范围,就可画出图 3 的直线 *b*.它表明:单位体积内相对自旋数并不随热处理温度变化.因为氩气氛中生长的单晶硅不含有大量硅氢键,故当热处理温度增高时没有被大量硅氢键和氢致缺陷引起自旋总数变化.

7. 估算氢的数量及硅氢键分解激活能

设 N 为每立方厘米内硅氢键上的氢原子总数, N^* 为每立方厘米内离键的氢原子数目.在得到硅氢键分离激活能 E_0 后,它处于能级 E_2 .

$N - N^*$ 是每立方厘米内仍束缚在硅氢键上的氢原子数目.它们具有能量 E_1 ,故 $E_0 = E_2 - E_1$.

根据玻耳兹曼分布律, $\frac{N^*}{N - N^*} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-E_0/kT}$, 此处 $k = 1.3806 \times 10^{-16}$ erg/

K, 为玻耳兹曼常数.

我们可估计 N^* 的大小. E_0 近似值取 0.5 eV, 在 627°C, $N^*/N - N^* \approx e^{-6.7} = 1.23 \times 10^{-3}$, 故 N^* 至少比 N 小三个数量级.当 $N^* \ll N$ 时,我们有如下对数关系:

$$\ln(N^*/10^{15}) = \ln(N/10^{15}) - (E_0/1000k) \times (1000/T)$$

$\ln(N^*/10^{15})$ 对 $1000/T$ 的曲线将是一条直线,因为截矩 $\ln(N/10^{15})$ 和斜率 $E_0/1000k$ 都是常数.

图 3 中曲线 *a* 的自旋数 N_a 变化来自 Si(H), 直线 *b* 的自旋数 N_b 来自硅.我们试画出 $\ln[(N_a - N_b)/10^{15}]$ 对 $1000/T$ 的曲线(如图 4), 发现仅在 300—500°C 范围内保持一条直线关系.由此推断:在此温度范围内, $N_a - N_b = N^*$, 即主要被离开硅氢键的氢引起.

(1) 从图 4 的几何关系和截矩,我们算出该氢气区熔单晶硅中氢的总数 $N = 4 \times$

$10^{16}/\text{cm}^3$. 它与文献 [6] 和 [10] 提供的数值符合得很好.

(2) 从这条直线的斜率, 我们算出硅氢键分离激活能 E_0 约为 0.1 eV. 它比文献 [11] 测定的沉淀激活能低一个数量级.

本工作受到钱临照教授的指教和帮助, 尤其是他为我们及时提供了两种单晶硅, 在此深表感谢.

- [1] H. J. Stein, *Elec. Mat.*, **4**(1975), 159.
- [2] M. H. Brodsky *et al.*, *Phys. Rev.*, **B16** (1977), 3556.
- [3] 崔树范等, 物理学报, **28**(1979), 791.
- [4] 麦振洪等, *Acta. Cryst.*, **A37**(1981), *Suppl.*, C-254.
- [5] 崔树范等, 科学通报, **26**(1981), 848; *KEXUE TONGBAO*, **27**(1982), 382.
- [6] 崔树范, 麦振洪, 钱临照, 中国科学A辑, (11)(1983), 1033; *SCIENTIA SINICA*, (Series A), **2**(1984), 213.
- [7] 何贤昶, 物理学报, **33**(1984), 694.
- [8] J. C. Philip *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **9**(1979), 5847.
- [9] E. W. John and R. B. James, Electron spin resonance, chapter 3, Nuclear Hyperfine Interaction, p. 40.
- [10] 张玉峰等, 物理学报, **34**(1985), 849.
- [11] 蒋柏林等, 物理学报, **29**(1980), 1283.

ELECTRON SPIN RESONANCE INVESTIGATION ON Si-H BONDS AND H-INDUCED DEFECTS IN SINGLE CRYSTALS OF SILICON

SU FANG

(Center of Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

C. LEE P. C. TAYLOR

(Department of Physics, University of Utah, U.S.A.)

ABSTRACT

The properties of Si-H bonds and H-induced defects in single crystal silicon were investigated by means of photoluminescence, nuclear magnetic resonance and electron spin resonance. The results of photoluminescence indicate that the Si-H bonds induced a lot of non-radiative centers. The relation of average thickness of samples to electron spin resonance measurement was observed and discussed.

Our work overcomes the difficulties in association with diffusion of H through the surface during annealing in vacuum and with ESR measurement when the thickness of the samples was over 1.00 mm or less than 0.85 mm. In comparing the ESR results for single crystal silicon grown in hydrogen and that in argon atmosphere, we got the amount of hydrogen to be $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ and the activation energy to be about 0.1 eV. The former agrees quite accurately with references [6], [10]. The later is one order lower than the activation energy of precipitation reported in reference [11].