

氢离子注入对硅单晶电子辐照缺陷 和氢泡形成的影响

高 愈 尊

(北京有色金属研究总院)

大贯惣明 高桥平七郎 佐藤義一 竹山太郎

(日本北海道大学金属研究所)

1987 年 2 月 2 日收到

提 要

以 50 keV 和 100 keV 能量的氢离子注入 p 型 (100) 直拉硅单晶薄膜。注入剂量为 10^{14} — 2×10^{17} H^+/cm^2 。试样在 HU-1300 型超高压透射电子显微镜中进行电子辐照和原位加热动态观察。结果表明在 20—300℃ 温度范围内与未注氢硅相比, 注氢硅在相同的电子辐照条件下产生的电子辐照缺陷较少, 电子辐照缺陷形成所需的潜伏时间较长。在电子显微镜中加热试样时于 190℃ 开始观察到氢泡, 190—220℃ 范围内氢泡逐渐产生并长大。氢泡呈扁平凸透镜型。对应 1×10^{17} H^+/cm^2 注入量, 200℃ 下生成氢泡密度为 $1 \times 10^{17}/\text{m}^2$ 。氢泡的形成与硅中氢缺陷的分解有关。

一、引 言

对于含氢硅单晶中氢存在的状态, 一般认为有硅氢键^[1,2]存在。氢离子注入硅单晶后所产生的硅氢键组态比较复杂, Stein^[3]和 Gerasimenko^[4]用红外吸收光谱法研究了氢离子注入硅单晶中的硅氢键, 他们认为硅氢键的热稳定性差。Stein 发现注氢后红外吸收光谱中于波长 4.5—5.5 μm 之间出现 7 个硅氢键的吸收峰, 再经 100—300℃ 退火后其中的 5 个吸收峰逐渐消失。Gerasimenko 认为有好几种组态的硅氢键存在, 并发现退火到 270℃ 时以上 5 个红外吸收峰已变得比较弱, 对应于波长为 5.5 和 12 μm 的两个吸收峰于 185℃ 退火时已经消失。Botvin^[5]也研究过注氢硅单晶中的硅氢键。Gerasimenko^[6]认为注入氢离子时硅基体中产生出新的空位和双空位, 氢原子与这些空位和双空位相互作用并减少其它二次缺陷的形成。硅与一个或数个氢原子形成的硅氢键与空位相互作用而导致比较复杂的红外吸收谱。此外多晶硅晶界的氢可以除去晶界的多数载流子陷阱^[7]。氢注入硅后可以改善硅太阳能电池的光电转换效率^[8]。

本文采用超高压透射电子显微镜动态加热原位观察的方法, 研究在室温下注氢的硅单晶中硅氢键在加热过程中的不稳定性, 观察其缺陷形貌的变化, 并研究氢注入对直拉硅单晶的电子辐照缺陷的影响。

二、实验方法

实验所用 p 型 (100)CZ-Si 单晶, 其氧含量为 $5 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$, 电阻率为 $10 \Omega \cdot \text{cm}$.

氢离子注入采用 WEC-300 keV 型日本离子注入机. 注入氢离子能量分别为 50 和 100 keV. 注入浓度为 10^{15} , 10^{16} , 3×10^{16} , 5×10^{16} , 9×10^{16} , 1×10^{17} , $2 \times 10^{17} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. 离子注入所用试样即是电子显微镜薄膜试样, 是用机械抛光和化学抛光的方法减薄为 $1-2 \mu\text{m}$. 化学抛光液为 $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH} = 7:1:1$. 氢注入试样在 HU-1300 型日立 HVEM 中进行电子辐照, 电子辐照剂量为 0.1 dpa/min .

三、实验结果

注入硅中的氢离子沿表面法线的分布按理论计算如图 1 所示. 当试样厚度小于 500 nm 时, 50 和 100 keV 的氢离子大部分可以穿透过试样, 这样的区域注入损伤也比较小. 注入量大于 $1 \times 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ 时用透射电子显微镜可以观察到在试样较厚区域 ($>1 \mu\text{m}$) 中的氢离子辐照缺陷 (如图 2 暗场像所示). 图 2 (见图版 I) 中缺陷的无衬度线均垂直于衍射矢量 $[220]$. 缺陷的尺寸为 20 nm 左右. 电子显微镜中加热到 300°C 保温 1 h 后的缺陷形貌见图 3 (见图版 I).

注氢与未注氢试样在 HVEM 中电子辐照后所产生辐照缺陷类型相同. 选取在电子显微镜中未观察到氢离子辐照损伤的薄区作电子辐照实验. 室温下电子辐照损伤缺陷如图 4 (见图版 I) 所示呈小棒状. 300°C 下的电子辐照缺陷除了棒状缺陷之外还有间隙型位错环, 其柏氏矢量为 $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$, 如图 5 (见图版 I) 所示. 室温和

300°C 下棒状缺陷的密度随辐照剂量的变化如图 6 和图 7 所示. 对应图 6 和图 7 氢离子能量为 100 keV 注入量为 $1 \times 10^{17} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. 在相同的电子辐照条件下, 注氢试样

中产生的电子辐照缺陷较少, 而且电子辐照缺陷形成所需潜伏时间也较未注氢试样更长.

在电子显微镜中加热时氢在硅基体中的结合状态可能发生变化. 当注氢量等于或大于 $9 \times 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ 时, 加热到 200°C 左右, 在试样比较厚的区域 ($>1 \mu\text{m}$) 产生氢泡并观察到氢泡的迅速长大. 加热到 205°C 形成的氢泡如图 8 (见图版 II) 所示. 200°C 下加热时, 从 1 万倍明场下观察到氢泡, 直到生长成 $2 \mu\text{m}$ 直径的氢泡所需时间大约为 1 min. 加热到不同温度时氢泡的生长示于图 9. 500°C 以下加热过程中观察到大多数氢泡的生成温度范围在 $190-220^\circ\text{C}$ 之间. 已长大到直径为 $3 \mu\text{m}$ 的氢泡从 300°C 保温 35 min 后再加热到 400°C 热处理过程中氢泡的尺寸变化如图 10 所示.

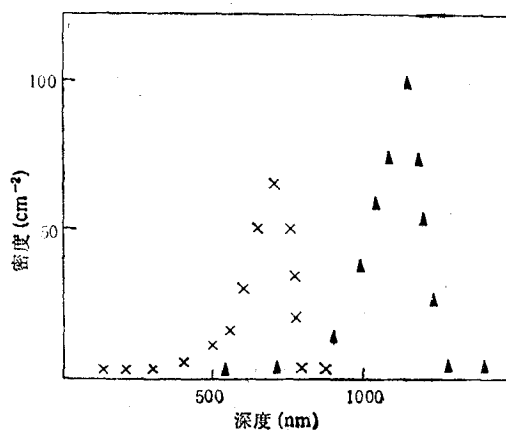


图 1 注入氢离子在硅中的分布
× 为 50 keV; ▲ 为 100 keV

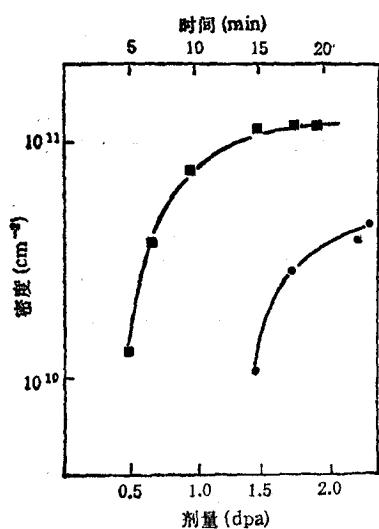


图6 棒状缺陷数密度与室温电子辐照剂量的关系

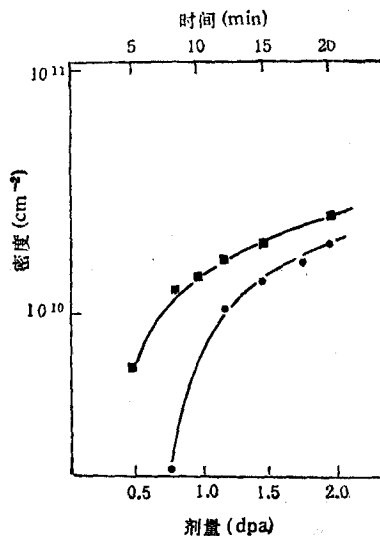


图7 棒状缺陷与300°C电子辐照剂量的关系

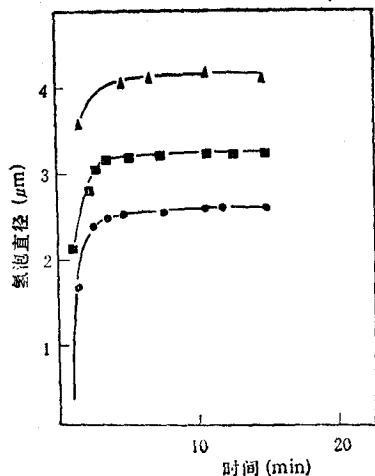


图9 100 keV, 10^{17} H⁺/cm² 注氢硅在加热过程中氢泡直径的变化 ▲ 为 300°C; ■ 为 260°C; ● 为 190°C

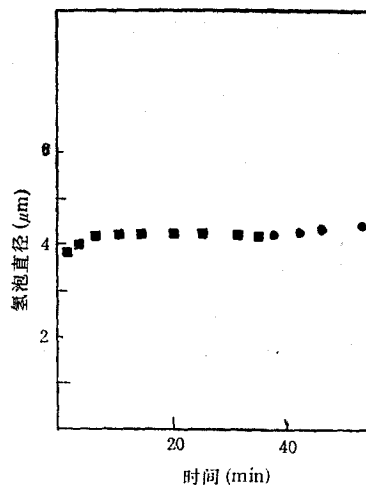


图10 加热过程中氢泡直径的变化 ■ 为 300°C; ● 为 400°C

氢泡生长的原位观察如图 11 (见图版 II) 所示。这些氢泡是在 200°C 形成的。200°C 保温 1 min 后的形貌如图 11(a) 所示。此时氢泡 1, 2 破裂, 1, 2 的位置上有消光条纹并能产生硅单晶电子衍射花样, 因而氢泡是在薄膜的一侧破裂。200°C 加热 15 min 后升温到 280°C 保温 2 min 后氢泡 3, 4 破裂, 并可见到氢泡 5, 6 长大, 如图 11(b) 所示。再加热到 290°C 保温 1 min 后氢泡全都破裂, 如图 11(c) 所示。随后再加热到 365°C 保温 5 min 后又形成新的氢泡, 如图 11(d) 所示。

所观察到的氢泡直径超过试样薄膜厚度, 故氢泡不呈球状。图 12(a) (见图版 II) 中氢泡上出现四次对称的等倾消光条纹, 试样倾转 1.5° 后消光条纹对称中心的移动如图 12(b) (见图版 II) 所示。从对称中心移动的距离计算出此氢泡的曲率半径为 38 μm, 表明氢泡呈扁平凸透镜型^[9]。

对于 50 和 100 keV, $1 \times 10^{17} \text{H}^+/\text{cm}^2$ 注入后 200℃ 下加热 1 小时后, 电子显微镜观察所得氢泡的数密度为 $1 \times 10^{17}/\text{m}^2$.

当电子衍射满足双束条件时氢泡呈现双瓣状, 如图 13 (见图版 II) 所示. 此时衍射矢量垂直于氢泡的无衬度线, 表明泡中有氢压. 氢泡直径一般为 $1-4 \mu\text{m}$, 对这样大尺寸的氢泡按 Hill 关于金属薄膜变形理论推导出的压强公式来计算^[10]:

$$P = \sigma_s \frac{4ht}{R^2} \left[1 + \frac{1}{2} (3H - 5) \frac{h^2}{a^2} \right],$$

式中 σ_s 为屈服强度, t 为膜厚, h 为从泡中心到膜表面的距离, R 为氢泡半径, H 为加工硬化系数. 近似假设 $\sigma_s = 5 \text{ kg/mm}^2$, $H = 3$, 上式可写为

$$P = 4 \sigma_s ht / (a^2 + h^2).$$

计算出氢泡的压强如表 1 所示.

表 1 泡内的氢压

$2R (\text{nm})$	300	1000	3000	5000	9000
$P (\text{atm})$	2200	1600	615	276	94

小氢泡中氢压很大, 容易引起氢泡的长大, 最后大部分氢泡破裂.

产生氢泡所需的临界注入量为 $9 \times 10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$. 在此注入量以上的硅薄膜在电子显微镜中加热时, 均能观察到氢泡.

四、讨 论

CZ-Si 单晶中注入氢后, 与未注氢试样比较, 在相同的电子辐照条件下注氢试样中产生的电子辐照缺陷较少, 且缺陷形成所需的潜伏时间较长. 其原因可能与硅-氢键有关, 硅-氢结合体的存在, 使原来的硅自间隙原子在硅中移动较困难. 由于硅-氢结合体的移动激活能较大, 因而由硅自间隙原子形成辐照缺陷的可能性减小. 此外氢与空位结合形成氢-空位对, 使空位迁移也比较困难, 因此棒状缺陷和位错环形成的可能性减小.

正如 Stein 等人指出硅氢键的热稳定性差, 100—300℃ 退火过程中红外吸收谱中在 $4.5-5.5 \mu\text{m}$ 波长范围内的 7 个吸收峰中的 5 个逐渐消失, 并且退火到 175℃ 对应于波长为 4.87 和 $5.45 \mu\text{m}$ 的吸收峰完全消失. Gerasimenko 发现在 185℃ 退火时与氢有关的波长为 5.5 和 $12 \mu\text{m}$ 的两个吸收峰已经消失. 他们的结果都表明不同组态的硅氢键逐渐消失, 可能发生氢的逸出. 我们实验中的注氢条件和以上二人的注氢条件相近. 对于 100 keV, $1 \times 10^{17} \text{H}^+/\text{cm}^2$ 氢注入的硅层, 实际上表层中的氢浓度高达 $10^{21} \text{H}^+/\text{cm}^3$ 左右. 所观察到 190℃ 开始出现泡的衍射衬度与 Stein 和 Gerasimenko 观察到的硅氢键的部分红外吸收峰分别于 175℃ 和 185℃ 消失的现象从温度来说是很接近的. 表明此时在超高压透射电子显微镜下所观察到的泡是氢泡或是与氢有关的硅烷气泡是合理的. 随着退火温度的升高到 270℃ 时, Gerasimenko 观察到对应波长为 $4.5-5.5 \mu\text{m}$ 之间的硅氢键的 5 个红外吸收峰愈来愈弱, 相应地在电子显微镜动态原位观察中氢泡在不断地长大. 原位动态加热观察中加热到 365℃ 还出现新的氢泡, 说明氢在此温度尚未完全逸出, 可能也表明了硅氢键的结构有好几种. 注氢所致的辐照缺陷如空位, 双空位与硅氢的结合体可能作为氢泡的成核中心.

五、结 论

1. p 型 (100) CZ-Si 中分别注入能量为 50 和 100 keV, 剂量为 $1 \times 10^{16} - 2 \times 10^{17} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ 的氢离子, 与未注氢硅相比, 注氢硅在相同的电子辐照条件下产生的电子辐照缺陷较少, 电子辐照缺陷形成所需的潜伏时间较长。
2. 室温至 500℃ 电子显微镜中加热试样时产生氢泡的温度为 190—220℃。大部分氢泡在此温度范围内生成和长大。
3. 产生氢泡的临界注入量为 $9 \times 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ 。
4. 氢泡成扁平凸透镜型。对应 $1 \times 10^{17} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ 注入量, 200℃ 下 1 小时后生成氢泡密度为 $1 \times 10^7/\text{m}^2$ 。200℃ 下稳定的氢泡尺寸为 1—5 μm 。

参 考 文 献

- [1] 崔树范等, 物理学报, **28**(1979), 791.
- [2] 李永洪、田凤祚、刘安生,
First Chinese-Japanese Electron Microscopy Seminar (Dalian Conf., 1981), Science Press, Beijing, China, (1982), p. 138.
- [3] H. J. Stein, *J. Electr. Materials*, **4**(1975), 159.
- [4] N. N. Gerasimenko et al., *Phys. Stat. Sol.*, (B), **90**(1978), 689.
- [5] V. A. Botvin, Yu. V. Gorelkin, V. A. Kudryashev, *Fiz. Tekh. Poluprov.*, **8**(1974), 1614.
- [6] N. N. Gerasimenko, K. B. Tnyshtykbaev, *Fiz. Tekh. Poluprov.*, **14**(1980), 1673.
- [7] C. H. Seager, D. S. Ginley, *J. Appl. Phys.* **522**(1981), 1050.
- [8] D. J. Sharp, J. K. G. Panitz, C. H. Seager, *Thin Solid Films*, **95**(1982), 369.
- [9] 鎌田耕治, 日本物理学会誌, **35**(1980), 133.
- [10] 鎌田耕治, 日本原子力学会誌, **17**(1975), 517.

THE EFFECT OF HYDROGEN IMPLANTATION ON ELECTRON IRRADIATED DEFECTS AND BLISTER FORMATION IN SILICON SINGLE CRYSTAL

GAO YU-ZUN

(General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing)

S. OHNUKI H. TAKAHASHI Y. SATO T. TAKEYAMA

(Metals Research Institute, Faculty of Engineering, Hokaido University, Sapporo 060, Japan)

ABSTRACT

The B-doped (100) CZ-Si single crystal films were implanted with 50 and 100 keV hydrogen ions in the concentration range of $10^{15} - 10^{17} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. The implanted specimens were electron irradiated at 1000 keV in HU-1300 HVEM. It was found that the electron irradiated defect density was higher in Si with no hydrogen than in hydrogen implanted Si at the same irradiation condition within the temperature range 298—573 K. When hydrogen implanted Si films were heated insitu in HVEM from room temperature to 823 K, The hydrogen blisters were formed in it at about 473 K. The critical hydrogen concentration in Si for the formation of blister was $9 \times 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. Hydrogen blisters had the form of convex lens with diameter 1000—5000 nm. The blister number density was about $10^{17}/\text{m}^2$ in the $10^{17} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ implanted Si. The formation of blister is related with the dissociation of silicon-hydrogen bond in Si.