

快中子辐照直拉硅中受主和施主的研究*

李养贤¹⁾ 杨 帅¹⁾ 陈贵峰¹⁾ 马巧云¹⁾ 牛萍娟²⁾ 陈东风³⁾ 李洪涛³⁾ 王宝义⁴⁾

¹⁾ (河北工业大学材料学院, 天津 300130)

²⁾ (天津工业大学信息与通信学院, 天津 300160)

³⁾ (中国原子能科学研究院, 北京 102413)

⁴⁾ (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

(2005 年 1 月 3 日收到, 2005 年 2 月 5 日收到修改稿)

通过傅里叶红外光谱、正电子湮没寿命谱和 Hall 技术研究了高剂量快中子辐照直拉硅的辐照缺陷、电阻率、载流子迁移率、载流子浓度随退火温度的变化. 经快中子辐照, 直拉硅样品的导电类型由 n 型转变为 p 型. 在 450 和 600 °C 热处理出现两种受主中心, 分别由 V_2O_2 , V_2O , VO_2 , $V-O-V$ 及 V_4 型缺陷引起. 这些缺陷态的出现使得样品中空穴浓度迅速增加, 大于 650 °C 热处理这些受主态缺陷迅速消失. 样品的载流子迁移率及载流子类型开始恢复, 并出现一种与辐照相关的施主态缺陷, 导致样品的电子浓度增加, 电阻率迅速下降. 这种施主态缺陷的浓度在 750 °C 热处理达到最大, 并在随后大于 900 °C, 1 h 热处理很快被消除.

关键词: 快中子辐照, 空位型缺陷, 受主, 施主

PACC: 7280C, 6180H, 6170B

1. 引 言

直拉硅受到高能粒子(如中子)辐射时, 可以通过位移效应和级联效应使晶格原子离开正常位置, 产生大量的空位 (V) 和硅自间隙原子 (I). 一部分空位和硅自间隙原子可直接复合而恢复硅晶格的完整性, 另一部分空位在随后的扩散过程中相互结合形成双空位 (V_2) 及多空位团^[1]. 同时这些运动的空位和间隙原子还能与硅中其他缺陷或杂质(特别是氧、碳)相互作用形成空位型或间隙型辐照缺陷. 空位主要与间隙氧作用形成空位氧复合体, 而间隙原子主要与替位碳作用 ($I + C_s \rightarrow C_I$)^[2], 空位还可以与直拉硅中的掺杂杂质磷、硼等作用生成复合体^[3]. 位移损伤缺陷的引入, 使硅晶体中原有的周期性势场受到破坏, 从而在硅的禁带中引入能级, 呈现出不同的电荷状态, 对硅的电学性能产生影响, 使直拉硅的少子寿命、多子浓度和迁移率退化. 一般而言, 辐照缺陷密度越大对硅单晶电学性能的影响也越大. 辐照缺陷对硅单晶原有电学性能的影响与其在硅禁带中引入能级的位置及辐照缺陷密度有关^[4]. 呈受主态(或

施主态)能级的辐照缺陷主要影响 n(或 p)型硅单晶的载流子浓度、导电类型. 作为载流子的有效复合和散射中心是深能级缺陷和缺陷团, 即辐照缺陷在禁带中央附近引入的能级是载流子有效的复合中心, 主要对硅单晶的寿命产生影响. 浅能级缺陷只是载流子俘获中心, 一般对电参数的影响不大. 据半导体能带理论, 浅能级缺陷的大量积累, 也可使费米能级明显移动导致非线性关系的出现. 另外, 由于辐照缺陷对载流子的散射作用, 还会导致迁移率的下降. 我们知道, 辐照缺陷对硅电学性能影响与硅原有的费米能级有关, 而硅的费米能级与其中掺杂杂质的种类及数量有关. 硅的导电类型不同, 电阻率不同, 经高能粒子辐射所受的影响也不同. 一般情况下^[5], p 型硅的电阻率变化相对较小, n 型硅的电阻率变化相对较为显著, 寿命明显减少.

热中子辐照在硅中只引入纯施主杂质^{31P}, 热中子的位移损伤主要是晶格原子俘获热中子后发射 γ 射线引起的反冲和具有 β 衰变性的反应物发射 β 粒子引起的反冲形成的. 而在半导体的中子嬗变掺杂过程中辐照损伤主要是其中的快中子成分引起的. 本文研究了快中子辐照的 n 型直拉硅在不同温度热

* 国家自然科学基金(批准号 50032010, 50472034)和河北省自然科学基金(批准号 601017, E2005000048)资助的课题.

† E-mail: admat@jssmail.hebut.edu.cn

处理下载流子浓度、电阻率、载流子迁移率的变化. 进而分析辐照引入的各种缺陷对直拉硅电学性能的影响.

2. 实验过程

将晶向为 $\langle 111 \rangle$ 、n 型、初始电阻率为 40—60 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、原始间隙氧含量 $[O_i] = 1.03 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的直拉硅单晶锭在中国原子能科学研究院轻水堆上进行快中子辐照, 辐照温度为 45 $^\circ\text{C}$. 反应堆产生的中子流中有热中子(能量为 0.025 eV)和快中子(0.1—500 MeV). 热中子的剂量率为 $2.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 热中子和快中子之比为 20. 为了实现快中子辐照, 设法屏蔽掉慢中子, 将样品用镉金属薄片包裹放在反应堆中子孔道中, 这样绝大部分热中子就被金属镉吸收, 从而使得只有快中子辐照样品, 金属镉薄片内外的热中子之比为 $1.2 \times 10^{-5} : 1$, 由此获得的快中子剂量率为 $6.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 样品最终辐照剂量为 $1.17 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. 辐照后将单晶锭切割成厚度约为 550 μm 、半径为 2 mm 的样片, 并进行反复的清洗及化学表面抛光. 样品在单管扩散炉中进行 200—1150 $^\circ\text{C}$, 1 h Ar 气氛退火, 热处理后样品用 HF 液处理, 以除去热处理过程中硅表面的氧化层. 然后进行了正电子湮没寿命谱(PAS)、常温傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试(测试仪器为 WQF-410 型 FTIR 仪)以及 Hall 测试.

正电子湮没实验在中国科学院高能物理研究所进行, 实验仪器中 ^{22}Na 封存在两片 Mylar 膜之间作为正电子源, 正电子源夹在两片样品之间测量. 每个谱累计数达 1×10^6 以上, 所用 PAS 具有 250 ps 的时间分辨率. 寿命谱用 Positron Fit Extend 程序分析, 采用简单解谱模式, 用两寿命成分拟合, 拟合优度小于 1.1. 正电子穿入样品深度近似为 200 μm , 样品厚度大约 550 μm , 已大于正电子的贯穿深度, 这样可以保证测量的准确.

3. 结果与讨论

图 1 所示为样品在 200—1100 $^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 后电阻率、载流子迁移率及载流子浓度随退火温度的变化. 从图 1 可见, 热处理温度低于 600 $^\circ\text{C}$ 时样品电阻率很高, 并且多数载流子为空穴, 即导电类型为 p 型. 由于在此温度范围内辐照造成的晶格损伤还不

能恢复, 因此样品载流子的迁移率很低. 热处理温度在 450 和 600 $^\circ\text{C}$ 时样品中载流子浓度出现两个峰值, 表明在此温度下热处理辐照样品中出现了一定量的受主中心, 这些受主中心既包括浅能级也包括深能级而导致载流子浓度和迁移率的变化. 当热处理温度高于 650 $^\circ\text{C}$ 时样品电阻率迅速由 p 型转为 n 型, 载流子类型、浓度及载流子迁移率恢复到未辐照水平. 当退火温度达到 750 $^\circ\text{C}$ 样品的电子浓度为最大, 电阻率达到最小值, 这是由于在此温度下生成了与辐照相关的施主态缺陷. 当退火温度高于 900 $^\circ\text{C}$, 样品的电阻率、载流子浓度、迁移率不再变化.

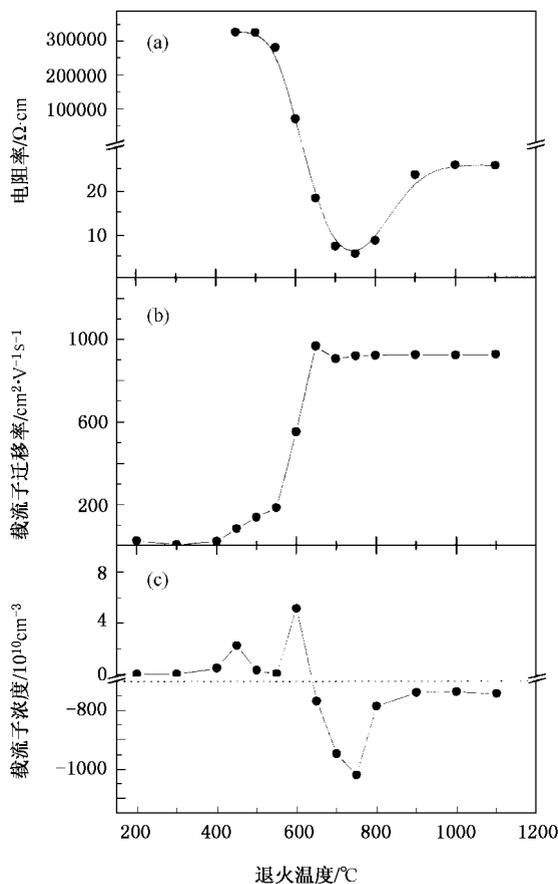


图 1 快中子辐照样品在不同温度退火后的电阻率(a)、载流子迁移率(b)和载流子浓度(c)随退火温度的变化

快中子辐照后, 硅晶体中大量的晶格原子发生离位, 从而形成了大量的空位和间隙原子. 这些离位原子和空位在室温条件下很容易发生扩散, 并与硅中的原有杂质和缺陷发生复合. 空位容易和氧原子结合形成各种形式的空位-氧复合体, 空位还容易和硅中的掺杂剂磷发生复合, 从而使磷原子失去施主原子的作用. 有文献报道^[6]辐照缺陷中最简单的缺

陷就是单空位和双空位.单空位可能处于 4 种荷电状态,即二重负电荷、一重负电荷、中性以及一重正电荷.当 $T > -210\text{ }^\circ\text{C}$ 时(负电荷)在 n 型硅中它是可动的,而在 p 型硅中则要在 $T > -110\text{ }^\circ\text{C}$ 时(中性态)它才可动.另外双空位也有 4 种荷电状态^[7],在用重粒子、中子或高能(大于 1 MeV)电子辐照时,它有可能作为一次缺陷而引入.在 250—300 °C 的温度下双空位被消除,如果辐照剂量较高以及在本位错材料中,退火温度应有所提高.双空位在禁带中占据的能级为 $E_c - 0.4\text{ eV}$, $E_v + 0.27\text{ eV}$ 以及接近禁带中心这样三个位置^[8].由三个空位组成的络合物是当辐照硅在 $T > 150\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火出现的^[9],当 $T > 280\text{ }^\circ\text{C}$ 时消失.这些辐照缺陷都会在禁带中引入受主能级.样品中大量存在的游离单空位、双空位等,同时表现出一重或两重的正电荷态,因此成为电子的有效俘获中心,表现出一种受主状态.从图 1(b)载流子迁移率的变化中可知,当退火温度小于 600 °C 时样品中的载流子迁移率很小,表明由于辐照引起的硅单晶的晶格位移还没有得到很好的恢复,虽然在 450 和 600 °C 样品中的载流子浓度很高,由于迁移率很低从而导致样品的电阻率仍然很高.同时由 Gossick^[10]的缺陷团空间电荷模型可以知道,缺陷团中心缺陷密集的损伤区是由俘获多子而形成的净电荷区域,损伤区外面被另外一个具有与少子符号相同的净电荷区域所包围,这两个电荷区与 pn 结的耗尽区类似.由于缺陷团的空间电荷区是俘获多子形成的,它的电场是多子势垒和少子势阱,因此使得电子在缺陷团之间发生散射而使得载流子的迁移率退化.当退火温度高于 650 °C 时,样品的载流子迁移率基本上得到了恢复,其电阻率与载流子浓度同步变化.

由 FTIR 测试结果分析可知,快中子辐照直拉硅中存在大量的空位型缺陷.图 2 所示为样品在 200—450 °C 热处理红外吸收光谱的变化.其中主要缺陷为 VO 复合体(A 中心),这种络合物在禁带中引入 $E_c - 0.17\text{ eV}$ 的受主能级^[11].由图 3 可知,正电子湮没实验结果给出低于 400 °C 热处理最主要的空位型缺陷为单空位型缺陷,这些分立的单空位和双空位对电子的去除率很高,因此快中子辐照后样品的电子浓度很低.随着 VO 复合体的消除,会有更复杂的空位-氧复合体产生:退火温度升到 300 °C 时 829 cm^{-1} (VO)迅速降低, 825 cm^{-1} (V_2O_2), 833 cm^{-1} (V_3O_2)和 840 cm^{-1} (V_2O)吸收峰迅速出现^[12],同时 919 cm^{-1} (O-V-O)吸收峰的强度迅速增加到最大.这

些多空位-氧复合体浓度不是很高($I \approx 0.3$),但它们都有很高的正电子湮没寿命($\tau_2 \approx 400\text{ ps}$),它们会在硅的禁带中央和价带附近引入受主能级,因此大量的电子被俘获在缺陷处.由于辐照剂量很大,缺陷的浓度也很高,导致电子浓度的耗尽,受主态缺陷释放出空穴,使样品的导电类型发生了转变.

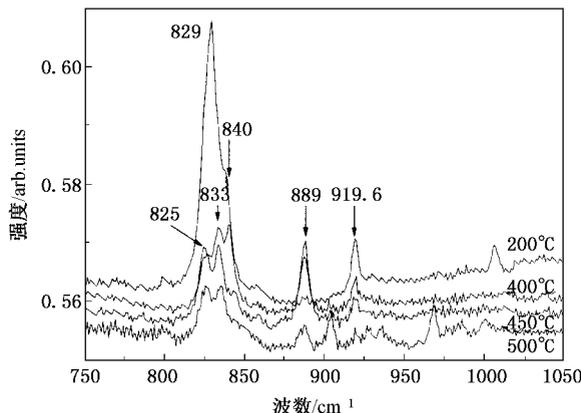


图 2 快中子辐照样品在 200—450 °C 退火红外吸收光谱的变化

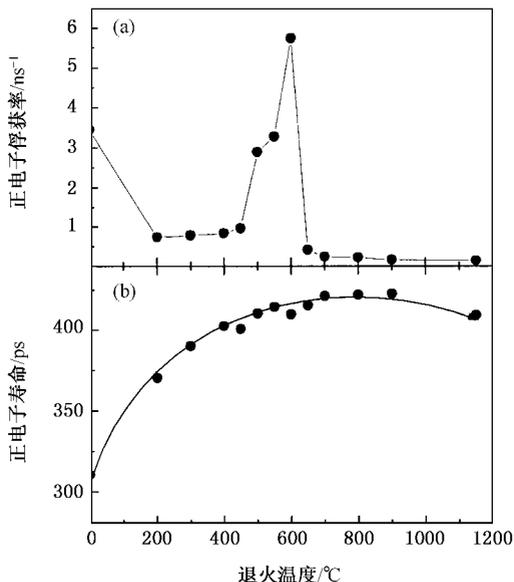


图 3 快中子辐照样品在 200—1100 °C 退火后正电子湮没寿命(a)和正电子俘获率(b)随退火温度的变化

当退火温度升高到 450 °C 时受主浓度进一步增加.文献^[13]指出,在 450 °C 很窄的温区热处理电子辐照的直拉硅会有热受主的生成,从而导致了硅片表面到体内电阻的不均匀分布,甚至使导电类型转变,而且热受主的生成与辐照剂量的大小直接相关,只有在电子辐照剂量大于 10^{16} cm^{-2} 时才能形成.在

本实验中, 450 °C 很短的时间退火, 样品的空穴浓度有了很大的提高. FTIR 测试结果表明 450 °C 退火有 825 cm^{-1} (V_2O_2), 833 cm^{-1} (V_2O), 889 cm^{-1} (VO_2) 和 919.6 cm^{-1} (O-V-O) 吸收峰的存在, 而且 889 cm^{-1} (VO_2) 吸收峰的强度达到最大, 正是由于这些空位-氧复合体的存在导致了硅中空穴浓度的增加.

当退火温度升到 600 °C 时, 空穴浓度迅速增加. 此时样品电阻率的数量级由原来的 $10^5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 迅速下降到 $10^3\ \Omega\cdot\text{cm}$, 样品导电类型仍为 p 型. 由正电子湮没结果可知, 此时样品中存在大量四空位缺陷^[14,15] 其正电子寿命 $\tau_2 \approx 420\text{ ps}$, 浓度为 $I_2 \approx 0.75$. 这种缺陷在硅中引入的是受主能级, 且它在 600 °C 退火时浓度很高, 使空穴成为了多数载流子. 可以推测由于高剂量的中子辐照, 硅中大量存在的单空位及双空位高温热处理时它们在硅中扩散加快, 很容易被比较稳定的 VO 复合体俘获, 而间隙氧原子与空位扩散的速度相比却很慢, 因此四空位缺陷会在此温度下大量形成, 这种四空位缺陷是一种受主态缺陷.

当退火温度大于 650 °C 时载流子浓度迅速下降, 其导电类型转化成 n 型, 同时载流子的迁移率迅速上升, 并且随退火温度的升高不再发生变化. 这表明硅体内以四空位为主要缺陷的受主中心很快消失, 同时缺陷团中心释放出电子, 使样品中电子浓度迅速增加. 750 °C 退火时电子浓度达到最大值, 样品电阻率低于目标电阻率, 说明出现了与辐照相关联的施主态缺陷. 当退火温度高于 900 °C 时, 样品电阻率恢复到原始电阻率并保持在一个稳定值. 650 °C 热处理间隙氧的迁移率进一步提高, 辐照引入的缺陷俘获大量扩散的空位和间隙氧原子形成了一种施主态, 这种施主态是与辐照缺陷相联系, 同时与间隙氧原子的偏聚也有密切的关系. 退火温度达到 750 °C 时辐照样品的电阻率达到最低, 也就意味着这种与辐照相联系的施主态浓度达到了最大值. 可以认为中子辐照退火后形成氧施主-缺陷复合体, 这种复

合体需要在较高温度下激活, 并且消除温度也应有所提高.

在本文实验中经 750 °C 热处理, 快中子辐照引入的较大体积的缺陷会俘获硅中扩散的间隙氧原子, 同时由于大量游离空位的存在, 使得间隙氧的偏聚速度加快, 形成氧沉淀的成核核心, 从而导致局部 Si/SiO₂ 界面态的出现. 这种界面态是个很复杂的区域. 首先这是个由氧化物至非氧化物的过渡区, 会出现由于缺氧或氧化不足而形成的弯曲键 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ (缺氧位中心), 它是一种弱键, 很容易断裂成悬挂键 $\equiv\text{Si}-$ (三价硅中心), 愈接近界面附近这种弱键的浓度愈高. 同时界面附近氧沉淀中荷电离子存在的库仑势和界面附近中杂质的聚集等都会在禁带中产生浅施主能级, 即形成了施主态缺陷. 由于辐照硅中大量的悬挂键和浅施主能级的存在导致了样品载流子浓度的增加. 高于 900 °C 热处理以辐照缺陷为核心的氧沉淀核心便失去了电活性, 悬挂键消失, 氧沉淀核心中的荷电离子消失, 样品的电学性能得到恢复.

4. 结 论

低于 600 °C 热处理快中子辐照在直拉硅中引入的缺陷是电子有效的陷阱, 大部分处于受主态, 导致 n 型硅导电类型的转变. 在 450 °C 热处理出现的 V_2O_2 , V_2O , VO_2 和 V-O-V 具有很高的俘获电子能力, 它们均在禁带中央引入受主能级. 600 °C 热处理由于出现了大量的四空位缺陷, 使得硅中空穴浓度达到最大, 电阻率很快下降. 大于 650 °C 热处理样品中空穴缺陷很快消失, 样品导电类型开始恢复, 并在 750 °C 热处理出现电子浓度最大值. 我们认为, 这种电阻率的迅速下降是由于辐照缺陷长大后所形成的界面态呈现施主态而引起的. 这种界面态施主会在高于 900 °C 热处理时消除.

- [1] Levalois M, Marie P 1999 *Nucl. Instrum. Meth. B* **156** 64
 [2] Kuhnke M, Fretwurst E, Lindstroem G 2002 *Nucl. Instrum. Meth. B* **186** 144
 [3] Eremin V, Ivanov A, Verbitskaya E et al 1999 *Nucl. Instrum. Meth. A* **426** 120
 [4] Li Y X, Guo H Y, Liu B D et al 2003 *J. Cryst. Growth* **253** 6

- [5] Prakash O, Upreti N K, Singh S 1998 *Mater. Sci. Eng. B* **52** 180
 [6] Li Y X, Liu H Y, Niu P J et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2407 (in Chinese) [李养贤, 刘何燕, 牛萍娟等 2002 物理学报 **51** 2407]
 [7] Makarenko L F, Lapchuk N M, Latushko Y I 1999 *Physica B* **273-274** 296
 [8] Jin X, Yang D R, Que D L et al 2003 *Physica B* **339** 204

- [9] Li Y X , Ju Y L , Liu C C *et al* 1996 *J. Cryst. Growth* **160** 250
- [10] Cao J Z 1993 *The Irradiation Effect in Semiconductor Materials* (Beijing : Science Press) pp163—165 (in Chinese) [曹建中 1993 半导体材料的辐射效应 (北京 : 科学出版社) 第 163—165 页]
- [11] Prakash O , Singh S 1999 *J. Phys. Chem. Sol.* **60** 353
- [12] Men X T 2000 *J. Synth. Cryst.* **29** 247 (in Chinese) [孟祥提 2000 人工晶体学报 **29** 247]
- [13] Yang D R , Klevermann M , Murin L I 2001 *Physica B* **302—303** 193
- [14] Antonova I V , Gulyev M B , Safronov L N *et al* 2003 *Microelectron. Eng.* **66** 385
- [15] Neustroev E P , Antonova I V , Popov V P *et al* 2000 *Physica B* **293** 44

Investigation of the acceptor and donor in fast neutron irradiated Czochralski silicon^{*}

Li Yang-Xian^{1)†} Yang Shuai¹⁾ Chen Gui-Feng¹⁾ Ma Qiao-Yun¹⁾ Niu Ping-Juan²⁾
Chen Dong-Feng³⁾ Li Hong-Tao³⁾ Wang Bao-Yi⁴⁾

¹⁾(School of Material Science and Engineering , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China)

²⁾(School of Information and Communication , Tianjin Polytechnic University , Tianjin 300160 , China)

³⁾(China Institute of Atomic Energy , Beijing 102413 , China)

⁴⁾(Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

(Received 3 January 2005 ; revised manuscript received 5 February 2005)

Abstract

Variations of the irradiated defects , resistivity , carrier mobility ratio and carrier concentration in high-dose neutron-irradiated n-type Czochralski silicon have been investigated by means of Fourier transform infrared spectrometer , positron annihilation spectroscopy and Hall effect. After irradiated with fast neutron , the sample transformed from n to p-type. Two types of acceptor centers that contribute to the V_2O_2 , V_2O , VO_2 , $V-O-V$ and V_4 -type defects will appear after annealing at temperature of 450 and 600 °C , respectively. After annealing at temperatures above 650 °C , with the elimination of acceptors , the carrier mobility ratio and the carrier-type began to recover and a type of donor related to the irradiated defects will appear. The effective annealing temperature is 750 °C at which the donor is formed , and annealing above 900 °C for 1 h will eliminate the donor.

Keywords : fast neutron irradiation , vacancy-type defects , acceptor , donor

PACC : 7280C , 6180H , 6170B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50032010 , 50472034) and the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant Nos. 601017 , E2005000048).

[†]E-mail : admat@jmail.hebut.edu.cn