

# NTDCZSi 中辐照施主的研究\*

任丙彦 李伟

(河北工学院材料研究中心,天津)

**摘要** 本文对中子嬗变掺杂直拉硅 (NTDCZSi) 中辐照施主 (ID) 的退火行为和性质进行了研究,并探讨了不同中子辐照剂量和氧、碳含量对辐照施主形成的影响。首次报道了低于 750°C 热处理所产生的“施主平台”现象,并分别利用低温 Hall 测量和透射电镜对其进行了研究。结果表明, ID 在禁带中产生 ~20meV 的浅施主能级,其电活性起源于硅和二氧化硅沉淀的界面态。

**关键词** 中子辐照直拉硅;辐照施主;施主平台

## 1. 引言

随着超大规模集成电路 (VLSI) 的集成度不断提高,对直拉硅 (CZ Si) 单晶的质量要求也愈来愈苛刻。中子嬗变掺杂技术由于掺杂均匀、精度高等优点,近年来得到广泛应用<sup>[1]</sup>。由于 CZ Si 中含有大量的氧等杂质,在中子辐照和退火过程中,辐照缺陷与氧等杂质相互作用使其退火行为非常复杂。经 ~800°C 短时间退火产生大量的施主 (本文称为辐照施主 (ID))<sup>[2]</sup>。随着 VLSI 技术向低温工艺发展,对 ID 的研究已成为 NTDCZSi 技术成功应用的关键。

近年来,人们对 NTD CZ Si 的退火行为进行了一些工作<sup>[3]</sup>,但对 ID 的性质了解甚少。本文采用四探针、FTIR、低温 Hall 测量和透射电镜 (TEM),对 ID 的形成机理进行了详细的研究。

## 2. 实验方法

测试样品采用直径为 50mm 的 N-⟨111⟩ 直拉硅单晶,电阻率为 300Ω·cm,在轻水反应堆中进行中子嬗变掺杂 (辐比为 10)。样品具体参数如表 1 所示。样品经切、磨、

表 1 样品参数

样品 参数	1	2	3	4	5
[O <sub>2</sub> ] (cm <sup>-3</sup> )	1.10×10 <sup>18</sup>	1.10×10 <sup>18</sup>	8.30×10 <sup>17</sup>	7.35×10 <sup>17</sup>	1.10×10 <sup>18</sup>
[C <sub>2</sub> ] (cm <sup>-3</sup> )	/	/	/	1.08×10 <sup>17</sup>	/
热中子剂量 (ncm <sup>-2</sup> )	6.0×10 <sup>18</sup>	5.1×10 <sup>17</sup>	2.6×10 <sup>18</sup>	6.0×10 <sup>18</sup>	0

ASTM81 标准

1989年9月26日收到,1990年6月29日修改定稿。

\* 国家自然科学基金资助项目。

抛和严格清洗后,在 L4513II-12/ZM 双管扩散炉中进行热处理。红外光谱测量在 FTIR 谱仪上进行。电学测量使用 STZ8501 四探针电阻率测量仪。分别利用低温 Hall 测量和 TEM 等手段对 ID 的电子能态和相关的缺陷进行了较为深入的研究。

### 3. 实验结果

(1) ID 的特征 图 1 为样品 1 在 600—1200°C 等时退火 1h 的电阻率和间隙氧含量的变化曲线。由图可见,在 700—900°C 范围内,电阻率明显低于中子掺杂目标电阻率,这说明硅体内生成了大量施主——ID;随着 ID 的生成,间隙氧浓度降低。这表明,间隙氧原子直接参与了 ID 的形成。当退火温度高于 600°C 时,低温 FTIR 测量未观察到与缺陷有关的红外吸收峰。

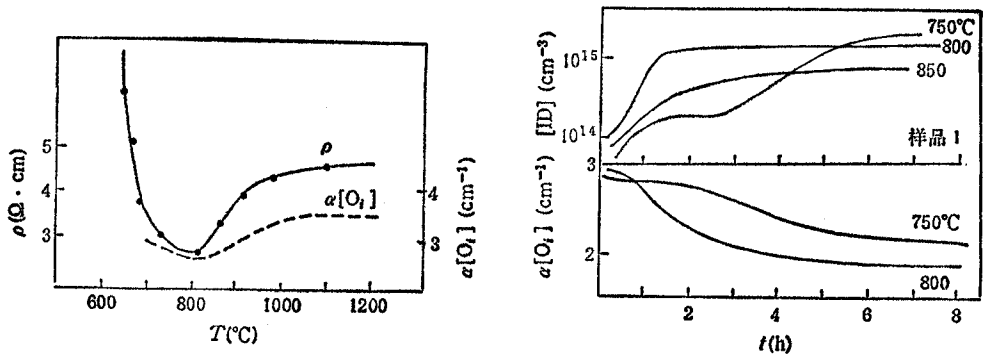


图 1 电阻率和  $9\mu\text{m}$  带吸收系数随退火温度的变化 图 2 辐照施主浓度和  $9\mu\text{m}$  带吸收系数与退火时间的关系

图 2 为不同退火温度下 ID 浓度随退火时间的变化曲线。在 750°C 退火曲线上出现了一个“平台”(未见文献报道,本文称“施主平台”),图中还画出了间隙氧含量随退火时间的变化曲线。由图可见,800°C 退火, ID 的生成速率高,间隙氧的下降速率快;而 750°C 退火的施主饱和浓度较高。这表明 ID 的生成受退火温度和时间的影响。另外,随着退火的进行,红外光谱上观察到  $9\mu\text{m}$  吸收带变宽,这说明硅体内生成了  $\text{SiO}_2$  沉淀。为了便于比较,对样品 5 也进行了退火实验,由于新施主产额较低而未列入。

(2) 中子辐照剂量和氧、碳含量对 ID 形成的影响 图 3 为不同辐照剂量的样品 1, 2 的等温退火曲线。由图可见, ID 的生成速率强烈地依赖于中子辐照剂量。不同辐照剂量的样品“施主平台”的陡峭程度也不同,但 ID 浓度的饱和值却相同。换句话说, ID 的饱和值与辐照剂量大小无关。这个结果表明,辐照缺陷主要影响退火初期施主的形成。

图 4 为高碳样品 4 的等温退火曲线。与图 2 比较发现,初始氧含量高的样品的 ID 生成速率快;而碳含量较高的样品所生成 ID 的饱和值较高。另外,样品 4 的退火曲线未观察到“施主平台”现象。

(3) 低温 Hall 测量 对选择的试样从室温到 15K 进行 Hall 测量,(见图 5),从 Hall 系数实验值的理论拟合得到 ID 的电离能见表 2。由此可见, ID 为一浅能级

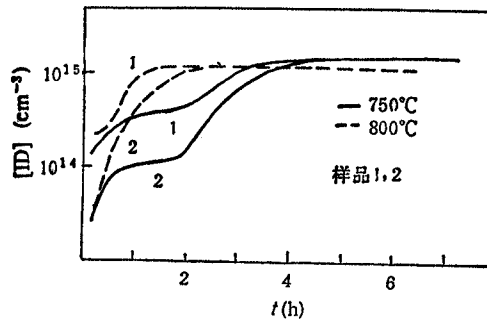


图 3 在 750 和 800°C 下辐照施主浓度与退火时间的关系

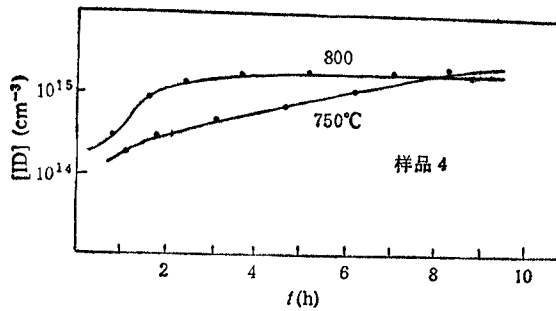


图 4 辐照施主浓度随退火时间的变化关系

表 2

样品 3 处理条件	$E_c - E_o$ (meV)
H1 750°C 2h	23.5
H2 750°C 4h	21.1
H3 800°C 30min	24.6
H4 800°C 1h20min	24.1
H5 850°C 1h	26.2

施主,施主电离能随退火温度的升高而增大,随退火时间的增长而降低。

(4) TEM 观察 对两种条件下退火的样品 3 进行 TEM 观察发现,在 750°C 退火 5h 的样品中存在密度很高 ( $\sim 10^{13}\text{cm}^{-3}$ ) 的缺陷衬度(见图 6(a)), 尺寸估计为几十埃; 图 6(b) 为经 (800°C, 2h) + (1000°C, 2h) 退火处理的样品中沉淀粒子衬度, 密度  $\sim 10^{14}\text{cm}^{-3}$ , 尺寸为几百埃。结合红外光谱的测量结果, 表明中子辐照引入的缺陷强烈地促进了硅中氧沉淀的生成。

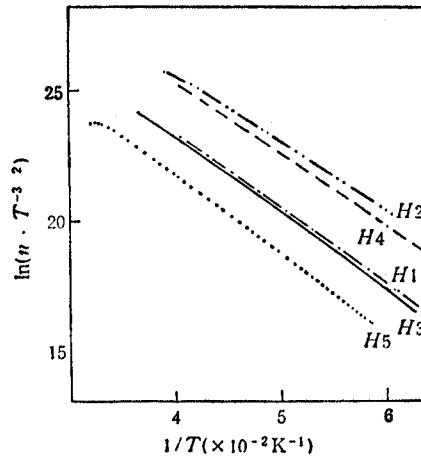
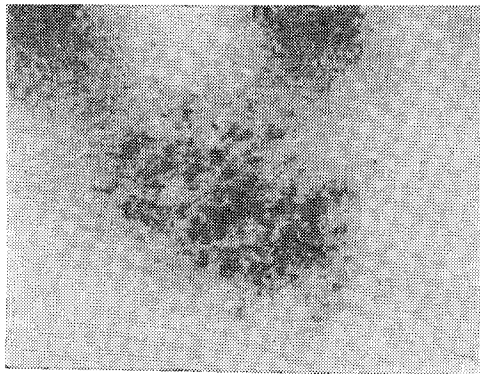
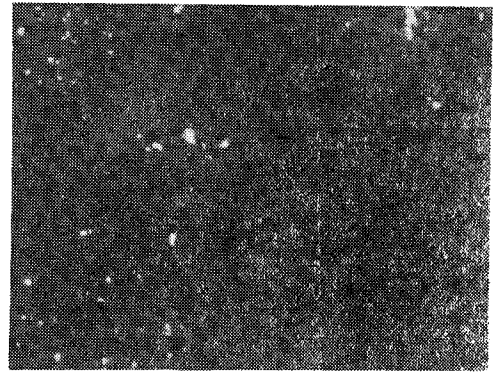


图 5 Hall 测量结果



(a)

加速电压 200kV,  $20 \times 10^4$  倍

(b) 暗场像

暗场像加速电压 200kV,  $5 \times 10^4$  倍

图 6

#### 4. 讨论

(1) NTD CZ Si 中的辐照缺陷 中子辐照掺杂所引入的缺陷主要是由快中子与硅晶格原子间的相互作用产生的。快中子在散射时,把足够高的能量转移到硅基体原子,结果发生级联位移,从而在硅体内产生众多缺陷: A 中心、E 中心、双空位、空位团,空位氧团和双自间隙  $I_2$  等<sup>[4]</sup>,甚至形成无序区。考虑到硅间隙原子在任何温度下都是可动的,一方面与空位复合或被陷阱俘获;另一方面可扩散到硅表面<sup>[5]</sup>。结果导致很难在 NTDCZSi 中检测到空位间隙对或自间隙团,NTDCZSi 中的辐照缺陷主要为无序区以及空位型缺陷和杂质与空位形成的复合体。另外,在中子辐照剂量低于  $10^{19} \text{n/cm}^2$  时,辐照缺陷密度正比于中子辐照剂量<sup>[6]</sup>。

(2) ID 模型 在退火初期,随着无序区和空位团的分解以及 A 中心等简单的辐照缺陷被退火掉,氧原子与空位型缺陷相互作用形成含有多个 O-Si-O 键的亚稳态结构。亚稳态结构中未键合的硅悬挂键起施主作用,并在禁带产生浅的能级。在退火的某个阶

段,所形成的中间亚稳相转化为  $\text{SiO}_2$  沉淀相,表观上施主浓度不再增加,导致“施主平台”现象的产生。此阶段 ID 的电活性起源于  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  沉淀的界面态。随着退火的进一步进行,氧沉淀增长,间隙氧含量降低,施主浓度继续增加。但由于在  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  界面形成的多子积累层和费米能级钉扎效应, ID 的电离浓度不会很高而逐渐趋于饱和。

对高于  $750^\circ\text{C}$  退火处理,考虑到硅晶格弛豫过程较短,相变过程很快结束,因而未观察到“施主平台”现象。

硅中碳可以作为氧沉淀的成核中心或“松弛”  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  界面,因而促进了相变的进行,结果样品 5 处理未观察到“平台”现象。

利用量子化学方法 MNDO 和原子簇模型晶体,经过粗略计算发现,空位型集团愈大,氧原子与之结合的能量愈高。这表明,硅基体中氧原子倾向于与空位型缺陷结合。辐照剂量较高的样品,由于辐照缺陷尺寸大、密度高,因而施主的生成速率较快。这样可较圆满地解释本实验的结果。

综上所述, ID 的生成机理非常复杂,它与中子辐照剂量、样品的初始氧、碳含量和退火温度等因素有关。

## 5. 结论

(1) ID 生成与中子辐照剂量、样品的初始氧、碳含量和退火温度有关。ID 在禁带中产生浅的施主能级  $\sim 20\text{meV}$ 。

(2) 中子辐照引入的缺陷强烈地促进了硅中氧沉淀的生成。稳定的 ID 的电活性起源于  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  沉淀的界面态。

## 参 考 文 献

- [1] 徐岳生等, NTDCZSi 的本征吸除效应, 1988 年硅材料学术会议论文集, 河北北戴河, 第 524 页。
- [2] 孟祥提, 电子学报, 1986 年, 第 2 期, 第 15 页。
- [3] R. T. Young, et al., *J. Appl. phys.*, **49** (1978), 4752.
- [4] Л. С. Смирнов 著, 王正元, 杜光庭译, 半导体的反应方法掺杂, 科学出版社, 1981 年, 第 73—120 页。
- [5] J. Bourgoin, et al., *Point Defects in Semiconductors II*, Germany, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1983), P. 247.
- [6] 曹建中等, 电子技术与测试, 1986 年, 第 1 期, 第 25 页。

## INVESTIGATION OF IRRADIATION DONOR IN NTD CZ SI

Ren Bingyan Li Wei

(Hebei Institute of Technology, Tianjin)

**Abstract** The annealing behaviour and property of irradiation donor (ID) in NTDCZSi have been studied by using the Hall effect measurements and TEM. In addition, the effects of a variety of neutron doses and impurity (oxygen and carbon) concentrations on the formation of ID are discussed. The phenomenon of Donor plateau is discovered for the first time. The experimental results show that ID creates about a  $20\text{meV}$  donor level in the forbidden band, which originates from the interface states of precipitated  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ .

**Key words** NTD CZ Si; Irradiation donor; Donor plateau