

硅中的辐照点缺陷

杜永昌 张玉峰

(北京大学物理系)

点缺陷是指晶体中一个原子尺度的缺陷。半导体中的点缺陷包括晶格空位、间隙原子、化学杂质以及它们的复合物。由于这些缺陷的存在,使半导体晶格周期性的规则排列遭到破坏,因而往往在禁带中引入能级。半导体的许多重要性质与杂质和缺陷紧密相关,因而它们是半导体研究中基本的和重要的课题之一。

近一二十年来,硅中点缺陷的研究有了显著进展。这是因为电子顺磁共振技术、结谱法以及光学测量等得到成功的应用。用电子顺磁共振技术(EPR)可以测定具有顺磁性的点缺陷的原子组态、电子结构及其点群对称性,在此基础上又发展了电子-核磁双共振(ENDOR)等双共振技术^[1];结谱法,特别是深能级瞬态谱(DLTS),可以精确测量深中心的浓度、激活能、载流子发射率及俘获截面等重要参数^[2];光学测量包括红外吸收光谱(IR)^[3]和光荧光(PL)等技术,它们也是研究半导体中点缺陷的重要手段。

辐照技术在半导体中有许多重要应用,如离子注入、中子嬗变掺杂以及电子或 γ 射线辐照等。高能粒子辐照能在半导体中产生多种类型的点缺陷,对此已进行了广泛和深入的研究。

本文仅就硅中辐照产生的点缺陷分类加以介绍,包括它们的组态模型、激活能、缺陷的迁移、退火行为以及点缺陷之间的相互作用等,并对硅中点缺陷研究的一些重要问题,如“负-U”现象、高温自扩散机制、复合增强迁移等作简单介绍。

一、空位型缺陷

晶格空位是一种本征缺陷,而且是最简单和最重要的缺陷之一。

一个原子从它的晶格位置上移出,就形成了一个单空位(V),单空位有许多种不同的荷电状态,其中荷一个正电(V^+)及荷一个负电(V^-)都具有自旋不配对电子,因此 V^+ 和 V^- 是具有顺磁性的缺陷,可用顺磁共振技术来研究它们。相应于 V^+ 和 V^- 分别测到Si-G₁和Si-G₂两个EPR谱。 V^+ 、 V^0 和 V^- 三种不同荷电状态的组态模型见图1^[4]。图中四个圆圈表示位于四面体顶角位置上的四个硅原子,它们包围着一个空位。黑的部分表示自旋不配对电子的分布。如果不发生晶格畸变,单空位不改变原有的点群对称性,但点缺陷的引入会引起在它周围的原子的位移,发生畸变或弛豫,使系统的总能量降低到极小值。图1中箭头表示原子位移的方向。晶格畸变使缺陷的对称性降低。 V^+ 和 V^0 两种荷电态中原子的位移造成晶格的“四方”畸变,使点群对称性降低到四方晶系的 D_{2d} 。 V^- 荷电态中不配对电子散布在 a, d 两个近邻硅原子之间,导致 a, d 两个原子彼此推开,而 b, c 两原子彼此拉近,有更低的对称性,变为正交晶系的 C_{2v} 。

单空位在禁带中有四个能级,分别是: $E_c - 0.09\text{eV}$; $E_c - 0.12\text{eV}$; $E_v + 0.13\text{eV}$; $E_v + 0.05\text{eV}$ 。它们相应于五种荷电状态: V^{++} , V^+ , V^0 , V^- 和 V^{--} (见图2)。

从图2上看到单空位的两个施主能级($E_v + 0.13\text{eV}$ 和 $E_v + 0.05\text{eV}$)与通常的顺序相

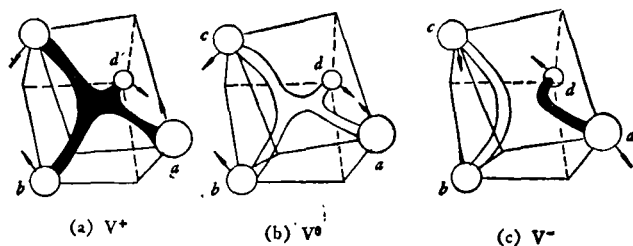


图1 硅中几种不同荷电状态的单空位结构模型

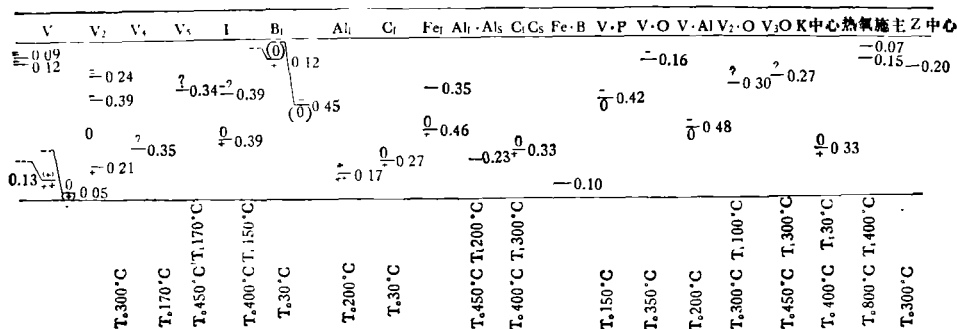


图2 硅中点缺陷的能级图

(T_i 和 T_o 分别表示该缺陷出现和消失的退火温度)

反, 这种能级的反转现象称为负-U^[5]. 半导体中有些杂质和缺陷在禁带中引入两个以上能级, 例如我们假设缺陷D在禁带中有两个能级: 受主能级 E_A 和施主能 E_D. 该缺陷将有三种不同的荷电状态: 荷正电态 D⁺、中性态 D⁰ 和荷负电态 D⁻. D⁺ 俘获一个电子变为 D⁰, 该电子能级为 E_D, D⁰ 再俘获一个电子变为 D⁻, 第二个电子能级为 E_A. 通常第二个电子因受到前一个电子的库仑排斥力作用而使能级 E_A 在 E_D 之上, 这种现象叫正-U. 如果俘获第二个电子之后, 由于电子和晶格之间的耦合, 导致大的晶格畸变或晶格弛豫发生, 引起系统能量降低, 若抵消电子之间排斥能还有余, 则使该缺陷的受主能级降低到施主能级之下, 这种现象就是负-U. 在 E_D 高于 E_A 的情况下, 中性荷电态是不稳定的, 两个孤立的 D⁰ 热接触会电离成 D⁺ 和 D⁻.



若费密能级 $E_F > \frac{E_A + E_D}{2}$, 平衡时全部缺陷

处于负荷电状态 D⁻; 反之, 当 $E_F > \frac{E_A + E_D}{2}$ 时, 全部处于正荷电状态 D⁺.

固体中负-U 的概念首先是 Anderson 提出的, Watkins 等^[9]已证明硅中的单空位和间隙硼都有负-U 现象.

由于高能粒子辐照 P 型硅时, 间隙硅原子可以取代替位的硼、铝或镓原子, 产生间隙硼、间隙铝或间隙镓. 空位则因缺少间隙硅原子与之复合而剩余下来, 故在 P 型硅中单空位生成率远大于 n 型硅中单空位的生成率. 2.4MeV 电子辐照 P 型硅, 单空位的生成率为 0.1cm⁻¹, 而 3MeV 电子辐照 n 型硅, 单空位的生成率仅为 0.001cm⁻¹. V⁰ 的迁移激活能是 0.33eV, V⁻ 的迁移激活能是 0.18eV, 它们分别在温度 150—180K 和 70—80K 退火时消失. 由此我们可以看到缺陷的迁移性质随不同荷电状态而改变. 硅中各种点缺陷的退火行为见图 3. 单空位在迁移过程中, 若被杂质原子俘获, 则生成(空位-杂质)对, 若被另一个空位俘获, 则生成

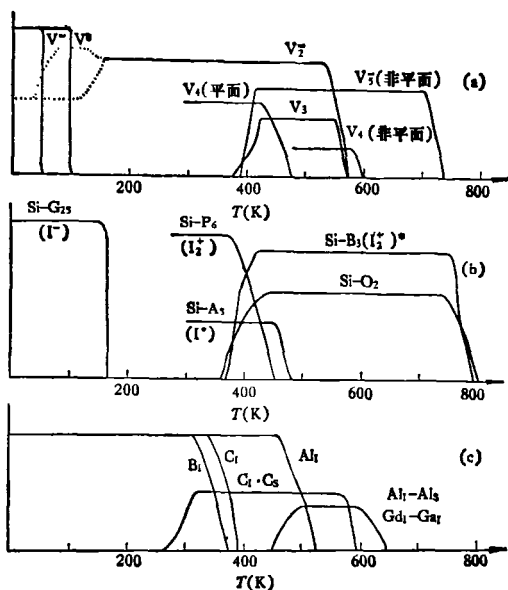


图3 硅中各类点缺陷的退火曲线

双空位。

两个相邻的晶格原子被移出，形成一个双空位。双空位在禁带中有三个能级：两个受主能级 $E(0.24\text{eV})$ 和 $E(0.39\text{eV})$ ；一个施主能级 $H(0.21\text{eV})$ ²⁾，相应于四种荷电状态： V_2^+ ， V_3^0 ， V_3^- 和 V_2^- （见图2），其中荷正电态双空位 V_2^+ 和荷负电态的双空位 V_2^- 各自有自旋不配对的电子，它们分别产生 Si-G_6 和 Si-G_7 两个 EPR 谱。双空位的组态模型见图4⁶⁾。其中 c 和 c' 是 $\langle 111 \rangle$ 方向上的两个相邻的晶格空位。六个近邻硅原子上产生了六个悬键，其中 a 与 d ， a' 与 d' 两对原子的悬键双双结合成键，并因此发生晶格畸变。剩下的一对近邻硅原子 b 与 b' 跨过两个晶格空位结合成键。 V_2^+ 和 V_2^- 分别对应于此轨道上有一个电子和三个电子的情况。无畸变的双空位点群对称称为三角晶系的 D_{3d} ，发生畸变后降为单斜晶系的 C_{2h} 。室温下各种类型高能粒子辐照单晶硅都能产生双空位。这些双空位对硅材料的电阻率及少子寿命产生重要影响。双空位在 $1.8\mu\text{m}$ 处引起一个宽的吸收谱带。依赖不同的费米能级，还在 $3.3\mu\text{m}$ 和 $3.9\mu\text{m}$ 处产生红外吸收带。双空位的深能级瞬态谱，在 n 型样品中出现 $E(0.24\text{eV})$ 和 $E(0.39\text{eV})$ 两个多子峰。在 p 型样品中出现

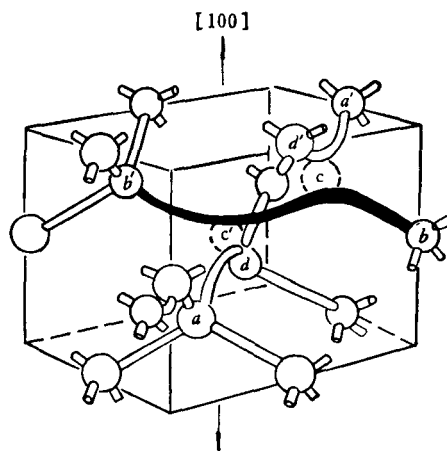


图4 双空位的组态模型

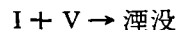
$H(0.21\text{eV})$ 一个多子峰。从图3看到双空位约在 300°C 退火时消失，它的迁移激活能是 1.25eV 。

在中子辐照和离子注入硅中，产生了另外两个具有顺磁性的空位型缺陷，它们是平面四空位 (Si-P_3 中心) 和五空位 (Si-P_1 中心)⁷⁾。 Si-P_3 中心即 $\{110\}$ 平面四空位，它在室温下辐照后就出现，约在 170°C 时退火消失，与此同时出现了另外三个空位型缺陷——三空位、非平面四空位和五空位。五空位的电荷电态是顺磁性缺陷，产生 Si-P_1 谱。五空位约在 450°C 时退火消失，是已知空位型缺陷中最稳定的。

二、自间隙

自间隙是另一种重要的本征缺陷，但它的行为比晶格空位要复杂得多。

在 4.2K 的低温下辐照掺铝的 p 型硅，检测不到自间隙硅，却检测到了与晶格空位浓度相同的间隙铝 (Al_i)²⁾ 这表明在低于 4.2K 的温度下，由于自间隙硅 (I) 的迁移发生了如下反应：



在掺硼或掺镓的 p 型硅中也发生类似反应。在

1) E 表示导带以下的电子陷阱能级， H 表示价带以上的空穴陷阱能级。

2) 角标 i 表示间隙原子，角标 s 表示替位杂质。

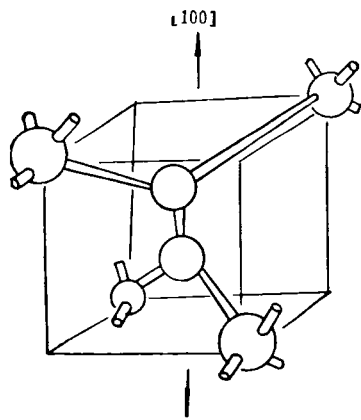


图5 硅自间隙在[110]方向上的哑铃组态模型

n型硅中观测到的 Si-G₂ 电子顺磁共振谱可能是自间隙 (I⁻) (见图5)。它在约 150K 退火时消失(图3)。Si-P₀ 和 Si-B₃ 两个 EPR 谱可能是双间隙硅。另外,深能级瞬态谱测量认为,自间隙硅在下半禁带可能有一个施主能级 H(0.39eV)。

在高温热平衡条件下,晶格空位与自间隙中哪一个占优势的本征缺陷,目前尚无一致的结论。由硅的自扩散系数的热激活性质可以求出熵 S,如果假设自扩散是由空位机制产生,则 S 就是空位的迁移熵 S_m 与形成熵 S_F 之和。由实验可求出 S 的范围是 8—16k (其中 k 是玻耳兹曼常数),这个熵值比金属中测到的大得多,这导致人们推测半导体不同于金属,自扩散不是由简单的空位机制发生。Frank 等^[8]认为在高温热平衡条件下,自间隙硅是硅中占优势的本征缺陷,自扩散是由间隙机制发生。而 Fair^[9] 考虑到单空位的各种荷电状态,用空位机制解释了自扩散和替位杂质扩散的各种实验数据。

Frank 等^[8]给出了一个对自间隙硅的各种复杂行为的统一解释。他们认为,自间隙硅在不同条件下的行为不仅依赖于它们的不同的几何结构,而且依赖于不同的荷电状态,在低温区,辐照引起的迁移率增强效应可能导致过饱和自间隙的退火消失。硅中的复合增强迁移效应已为 Troxell 等所证实。Frank 还认为自间隙硅具有哑铃形组态(图5),它们在 n 型、p 型

和近本征硅中分别具有负、正和中性的荷电状态。因而各自有着不同的迁移激活能。

三、间隙杂质与[杂质-杂质]对

间隙铝处于四面体间隙 (T_d) 位置,它的第二施主态 Al¹⁺ 为顺磁性缺陷,产生 Si-G₁₈ 的 EPR 谱^[10],它的能级为 H(0.17eV) (见图2)。间隙铝约在 200℃ 时退火消失(见图3),但是它有明显的复合增强迁移现象。Troxell 等^[11] 测出在无少数注入条件下间隙铝的退火率是 $\tau^{-1} = 3 \times 10^9 \exp\left(-\frac{1.2\text{eV}}{kT}\right) \text{s}^{-1}$,而在少数饱和注入条件下,由于电子空穴对在缺陷处的无辐射复合释放出的能量转变为局域振动能,使缺陷的退火率变为

$$\tau^{-1} = 70 \times \exp\left(-\frac{0.27\text{eV}}{kT}\right) \text{s}^{-1}.$$

可见,由于复合使缺陷的迁移激活能降低了近 0.9eV,所以使在室温下 (T = 300K) 缺陷的退火率增大了近 10⁸ 倍。这种现象称为复合增强迁移。

间隙硼在禁带中有两个能级,受主能级在 E_c - 0.45eV,施主能级在 E_c - 0.12eV,这是硅中又一个具有负-U 行为的缺陷(见图2)^[12]。它有将近 0.3eV 的负-U 值。三个荷电状态分别为 B₁⁺, B₁⁰ 和 B₁⁻,其中中性荷电态 B₁⁰ 为不稳定状态。B₁⁺ 为 <111> 键中心间隙, B₁⁻ 具有 <100> 方向的硅-硼哑铃组态,而 B₁⁰ 具有更低的点群对称性,属于单斜晶系的 C_{1s} 点群。间隙硼在约 300K 退火消失,迁移激活能为 0.6eV (见图3)。

碳是硅中重要的和有害的杂质,通常以替位形式存在 (C_s)。替位碳是没有电活性的,它产生波数为 605cm⁻¹ 的红外吸收谱带^[12]。在 100—300K 温度下,高能粒子辐照含碳硅产生间隙碳 (C_i)^[13]。间隙碳具有 <100> 方向硅-碳哑铃形组态。荷正电的间隙碳 (C_i⁺) 具有顺磁性,产生 Si-G₁₂ 的 EPR 谱。间隙碳在 H(0.27 eV) 有一个施主能级(见图2),并在约 65℃ 时

退火消失,相应地产生 [C₁-C₅] 对(见图 3)。

氧是硅中又一个重要杂质。硅中氧通常占据折起的键中心间隙位置[见图 6(a)],两个近邻硅原子的共价键断开而和氧原子成键。点群对称属正交晶系的 C_{2v} 群。间隙氧既无电活性也无顺磁性, EPR 和 DLTS 方法都测不到它。

Si-O-Si 中心的局域模振动产生波数为 1106cm⁻¹ 的强红外吸收谱带^[42]。和 1205cm⁻¹、515cm⁻¹ 两个弱的吸收谱带。过饱和间隙氧经热处理后,发生凝聚和沉淀,引起复杂的电学和光学效应。其中之一就是 300—500℃ 退火后出现热氧施主,并在 800℃ 消失。最近 DLTS 及 Hall 效应测得氧有关的施主能级为 E(0.07 eV) 和 E(0.15eV)^[44]。近几年来,对氧的本征吸杂的机理和应用开展了广泛的研究。硅中间隙氧是单空位的陷阱,它俘获单空位后生成 [氧-空位]对,即众所周知的 A 中心。

硅中的 3d 过渡族金属杂质有着类似的电学性质。Ludwig 等^[45]在他们的先驱的 EPR 工作中,观测到了 V, Cr, Mn, Fe, Ni 等元素在四面体间隙位置的谱。与辐照缺陷不同,它们是在 1250℃ 高温扩散后淬火得到的。最近,对硅中 3d 过渡族金属杂质的研究有了新的兴趣, Kimerling^[46] 等系统地测量了这些杂质的陷阱能级。Lee 等^[47]证明间隙铁 (Fe_i) 是一个重要的热淬火缺陷。Fe_i 处在硅四面体间隙位置上并引入一个位于 E_v + 0.40eV 的施主能级。

III 族间隙原子的迁移扩散被其代位原子所俘获,生成 [间隙-代位杂质]对。Al_i⁺ 在 200℃ 退火消失,同时生成了 [Al_i-Al_s] 对。在辐照掺杂硅的退火过程中也观察到了 [Ga_i-Ga_s] 对。前面提到的间隙碳 (C_i) 在约 65℃ 退火后生成 [C_i-C_s] 对。

四、[空位-杂质]对

A 中心,即 [空位-氧]对,是间隙氧俘获一个空位生成的,它的组态模型示于图 6(b)^[48]。

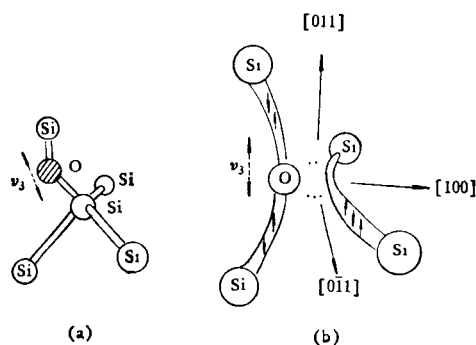


图 6

(a) 间隙氧的组态模型; (b) [空位-氧]对的组态模型

氧原子和空位的两个近邻硅原子结合成 Si-O-Si “分子”,余下的两个硅原子组成 Si-Si 键, A 中心在禁带中引入 E_c - 0.16eV 受主能级。有中性和荷负电两种荷电状态。在 Si-Si 键上附加一个电子成为荷负电状态,具有顺磁性。氧是硅中的重要杂质,各种高能粒子辐照硅都产生 A 中心。A 中心作为电子陷阱和有效的复合中心,影响辐照硅的电阻率和少子寿命。A 中心的局域模振动引起波数为 829cm⁻¹ 的红外吸收谱带。A 中心又是已知 [空位-杂质]对中最稳定的缺陷,它在 600K 退火消失。

磷及其它 V 族元素的砷、锑作为替位杂质也可以俘获一个单空位而生成 [空位-V 族杂质]对。它们的微观组态模型示于图 7^[49],其中一个 V 族杂质占据在空位的一个近邻位置上,它们都有一个受主能级(约 E_c - 0.4eV)。中

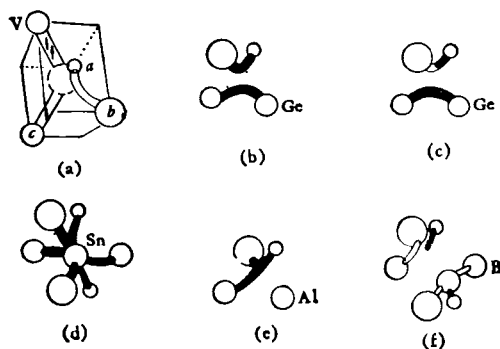


图 7 [空位-杂质]对的缺陷组态

(a) [V-V 族杂质]⁰; (b) [V-Ge]⁺; (c) [V-Ge]⁻;
(d) [V-Sn]⁰, s = 1; (e) [V-Al]⁺, s = 1;
(f) [V-B]⁰

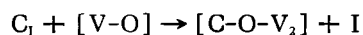
性荷电状态有顺磁性,其中两个硅原子形成 Si-Si 键,第三个硅原子上有一个不配对电子.上述三个缺陷退火范围都在 400—500K 之间,按磷、砷、锑的次序逐次升高.

[空位-锑]对的正、负两种荷电状态的组态模型如图 7 所示^[20],它们很象单空位的正负两种荷电状态,只是四个近邻硅原子中的一个为锑所取代.

与锑同属于 IV 族元素的锡,俘获一个空位后生成的[空位-锡]对,却与锑不同.锡原子占据在两个晶格位置中间,同所有六个近邻硅原子的悬键组合成键^[21].

[空位-铝]对和[空位-硼]对更为复杂,因而未得到肯定的证实.可能的组态示于图 7^[22].其中[空位-硼]对中硼原子处在空位的一个次近邻位置上,点群对称称为 C_{1s} .

在氧、碳含量较高的硅中,高能粒子辐照产生 K 中心^[23].设想它是在大约 300K 时,间隙碳迁移扩散并为 A 中心所俘获,产生一个自间隙 [I],同时生成一个 K 中心:



一个碳原子和一个氧原子位于双空位的位置,点群对称称为 C_{1s} .在 P 型硅中,DLTS 测得 K 中心的能级为 $E_v + 0.33eV$.K 中心约在 400°C 退火消失.

多空位和氧的复合物如 $[V_2-O]$ 、 $[V_2-O_2]$ 、 $[V_3-O]$ 、 $[V_3-O_2]$ 和 $[V_3-O_3]$ 都有一个自旋 $S = 1$ 的顺磁性荷电状态,可用 EPR 观测.DLTS 确定其可能的能级是: $[V_2-O]$ 为 $E_c - 0.3eV$, $[V_3-O]$ 是 $E_c - 0.27eV$,以上缺陷的退火温度比 A 中心还要高.

除上述硅中点缺陷之外,还有大量未能识别的 EPR 谱,在中子辐照和离子注入硅中,以及经热退火和激光退火后,DLTS 测到了很多未知的陷阱能级,红外吸收和光荧光技术也观测到了许多未知的吸收和发射谱带,都有待进一步的研究.例如对硅中氢的研究,在质子注入硅和氢气氛生长硅中观测到许多的硅-氢振动红外吸收谱带,表明氢在硅中可能有多种位置和组成多种[氢-缺陷]复合物^[24,25],在中子辐

照的氢气氛生长硅中,还观测到与氢有关的深中心^[26].所有这一切都有待进一步研究.

我校秦国刚、晏懋洵、吴恩、姚秀琛同志,清华大学孟祥提同志,中国科学院物理研究所麦振洪、崔树范、葛培文同志对初稿提出过宝贵意见,在此致谢.

参 考 文 献

- [1] J. W. Corbett et al., *Defects in Semiconductors*, ed. by J. Narayan and T. Y. Tan, North-Holland, (1978), 1.
- [2] G. L. Miller et al., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7** (1977), 377.
- [3] R. C. Mewman, *Defects and Their Structure in Nonmetallic Solids*, ed. by B. Henderson and A. E. Hughes, Plenum Press, New York, (1976), 221.
- [4] G. D. Watkins et al., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **46** (1979), 16.
- [5] G. D. Watkins et al., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **59** (1981), 199.
- [6] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **138** (1965), A543; J. W. Corbett and G. D. Watkins, *Phys. Rev.*, **138**(1965), A555.
- [7] Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **B**, **9** (1974), 4351.
- [8] W. Frank et al., *Defects in Semiconductors*, ed. by J. Narayan, and T. Y. Tan. North-Holland (1981), 31.
- [9] R. B. Fair, *Semiconductor Silicon 1977* ed. by H. R. Huff, and E. Sirtl, p. 968.
- [10] K. L. Brower, *Phys. Rev. B*, **1**(1970), 1908.
- [11] J. R. Troxell et al., *Phys. Rev.*, **B**, **19** (1979), 5336.
- [12] R. C. Newman, *Advances in Phys.*, **18** (1969), 545.
- [13] G. D. Watkins, and K. L. Brower, *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 1329.
- [14] L. C. Kimerling, *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981), 410.
- [15] G. W. Ludwig and H. H. Woodbury, *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, **13** (1962), 236.
- [16] L. C. Kimerling et al., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **59** (1981), 217.
- [17] Y. H. Lee, et al., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **46** (1979), 52.
- [18] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **121** (1961), 1001. J. W. Corbett et al., *Phys. Rev.*, **121** (1961), 1015.
- [19] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **134** (1964), A1359. E. L. Elkin and G. D. Watkins, *Phys. Rev.* **174** (1968), 881.
- [20] G. D. Watkins, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-16**, (1969), 13.

(下转第 20 页)