

# 热处理硅中缺陷对室温光致发光的影响

(详细摘要\*)

宗祥福 翁渝民 高建荣 邵 玲

(复旦大学材料科学研究所)

**摘要**——用室温光致发光方法研究了经 450~950°C 热处理后硅中的热缺陷行为。光致发光强度密切地依赖于热处理的温度条件。在 450°C 时,光致发光强度增强,热缺陷减少了非辐射复合中心。高于 550°C 时,光致发光强度减弱,热缺陷增加了非辐射复合中心。光致发光强度与热缺陷腐蚀斑密度有关。

## 一、引 言

近年来,随着微米级器件工艺日趋成熟,人们对微米级和亚微米级的缺陷予以更大的重视,对无位错直拉硅单晶在晶体生长过程及器件工艺的热过程中引起的缺陷及其变化规律作了进一步的研究。在此基础上,我们拟定了一系列缺陷的控制和利用的实验方案,并开展了这方面的研究工作,对提高器件的合格率和可靠性取得了良好的效果<sup>[1,2]</sup>。

光致发光是一种非破坏性的、非常灵敏的测量手段。近年来人们用此方法在低温 (4.2 K) 及室温条件下研究了硅中一些热缺陷行为,以及硅中旋涡缺陷和吸杂效应<sup>[3~6]</sup>。

光致发光的基本原理是:当激发光源发出的光子(其能量  $h\nu$  大于  $E_g$ ) 照射到被测样品的表面时,引起本征吸收,从而在半导体内产生大量非平衡电子空穴对。这些电子和空穴将发生复合。在辐射复合情况下,电子、空穴通过复合发光。对于单晶硅而言,在室温条件下,复合发光主要是导带上非平衡电子与价带上非平衡空穴复合发光。

我们用光致发光方法研究了经过 450~950°C 各种温度热处理后硅中热缺陷及硅中间隙氧的变化与室温光致发光的关系。

## 二、实 验

实验中使用的样品是无位错直拉硅单晶,具体参数见表 1。其中电阻率用四探针法测量,氧含量是用 PERKIN ELMER 983 型双光束红外光谱仪,通过红外吸收法测量的,片内氧含量均匀性在 2% 以内。样品先经器件工艺 1# 清洗液和 2# 清洗液清洗。而后在  $N_2$

本文 1984 年 12 月 25 日收到。

\* 全文将发表于《红外研究》英文版(1985)。

表1 硅样品的特性参数

Table 1 Characteristic Parameters of Si sample

样 品	导电类型	晶 向	电 阻 率 ( $\Omega\text{-cm}$ )	氧 含 量 [O] ( $\text{cm}^{-3}$ )	直 径 (mm)
S-A	P	$\langle 111 \rangle$	5.9	$1.58 \times 10^{18}$	76
S-B	P	$\langle 111 \rangle$	5.6	$1.55 \times 10^{18}$	76
S-C	P	$\langle 111 \rangle$	6.9	$1.50 \times 10^{18}$	76
S-F	P	$\langle 111 \rangle$	6.0	$1.54 \times 10^{18}$	76
S-N	P	$\langle 100 \rangle$	8.5	未测量	50

气氛中进行  $450 \sim 950^\circ\text{C}$  各种温度下的热处理。

在光致发光测量前, 各组样品都用 10% 浓度的 HF 酸去掉氧化层, 所有样品都经相同条件化学处理。光致发光测量用  $\text{Ar}^+$  激光器的  $5145 \text{ \AA}$  单线作为激发光源, 功率为 500 mW。入射到样品上的光斑直径为 2.5 mm 左右。光致发光信号由 44 W 平面光栅单色仪分光, 经液氮致冷的 S-1 型光电倍增管检测, 再经 5206 型锁相放大器放大。实验中必须保证相对照的同组样品在相同条件下进行光致发光测量。

用 Wright 腐蚀液<sup>[7]</sup> 腐蚀热处理后的样品, 再用光学显微镜观察热缺陷对应的腐蚀坑。

### 三、结果与讨论

#### 1. 光致发光强度与退火温度关系

图 1 表明室温下单晶硅光致发光谱的峰较宽, 其强度除与激发光功率有关外, 还与禁带中各种非辐射复合中心数目等因素有关。

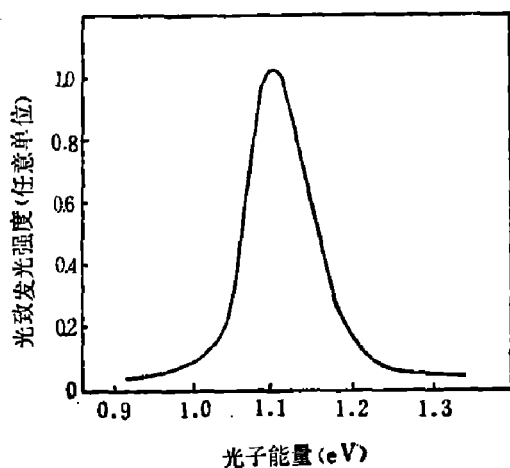


图 1 室温下硅光致发光谱  
Fig. 1 PL spectra of Si at room temperature

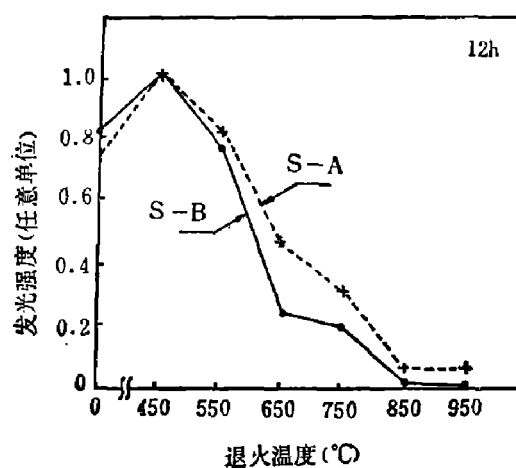


图 2 不同温度 12 小时热处理后, 光致发光强度与退火温度关系  
Fig. 2 Dependence of room temperature PL intensity on annealing temperature (12 hours)

图 2 为 S-A、S-B 两种样品经过 12 小时不同温度热处理后、光致发光强度与退火温度的关系, 表明室温光致发光强度对热处理条件很敏感。除了  $450^\circ\text{C}$  外, 光致发光强度随热处

理温度增高而减弱, 450°C 的情况将在后文作详细讨论。

无位错直拉硅单晶含有相当高浓度处于间隙状态的氧, 在普通高温下, 氧含量高于它的固溶度<sup>[8]</sup>。因此, 经 550°C 以上温度热处理后, 在硅中会导致氧沉淀及其诱生缺陷。这些热缺陷能成为非辐射复合中心, 与光致发光强度密切相关。

## 2. 光致发光强度与氧含量变化关系

有实验证实<sup>[9]</sup>, 热处理过程中产生的沉淀物可分成两类, 一类是由原生晶体中存在的微沉淀生长的沉淀物, 另一类是由以后热处理过程中成核的核心生长的沉淀物, 它们都与原始硅单晶中处于间隙态的过饱和氧有关。

图 3 表明: 经热处理的样品的光致发光强度随退火温度升高而减弱, 而氧含量变化有相似的变化趋势。这是由于随着退火温度的升高, 单晶硅样品中会不断产生氧沉淀等热缺陷, 氧含量减少, 同时这些热缺陷作为非辐射复合中心使光致发光强度减弱。当退火温度在 850°C 左右时, 间隙氧含量又逐步回升。原因是硅本身固溶度增加以及沉淀物随温度升高而呈现“溶解”的趋势。故在 850°C 以上, 与氧有关的热缺陷产生率减小, 从而非辐射复合中心数目趋于饱和, 对应的光致发光强度也趋于饱和。

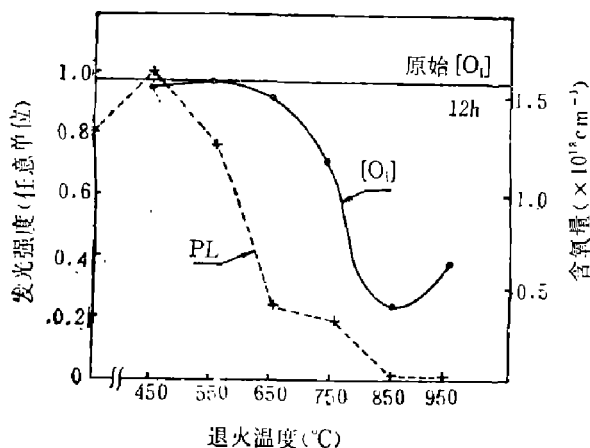


图 3 氧含量和光致发光强度与退火温度关系(样品 S-A)

Fig. 3 Dependence of room temperature PL intensity and concentration of oxygen on annealing temperature (S-A)

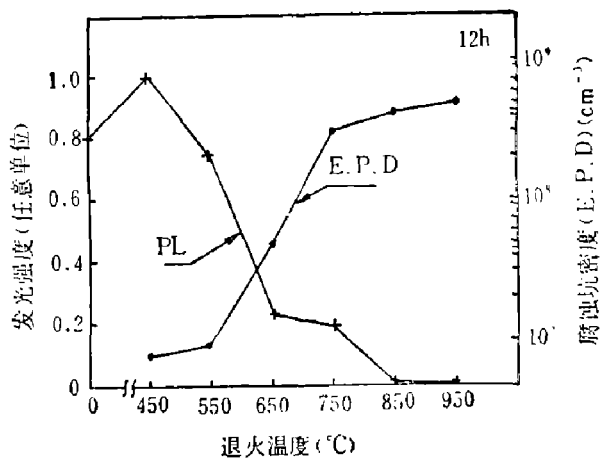


图 4 光致发光强度与腐蚀坑密度的对应关系

Fig. 4 Relation between etch pit density and PL intensity

## 3. 光致发光强度与腐蚀坑密度对应关系

图 4 是经 450~950°C 热处理后, 样品的光致发光强度与热缺陷腐蚀斑点之间的关系曲线, 表明两者之间有良好的对应关系, 高密度热缺陷腐蚀斑点对应较弱的光致发光。

## 4. 450°C 光致发光强度变化反常现象

由图 2 知道, 经过 450°C、12 小时长时间热处理后, 光致发光强度大于原始硅单晶的值, 这一现象我们还未见有报道。为了进一步证实 450°C 的反常光致发光现象, 我们又取了 S-N 样品分割成许多小片, 每两到三片经 450°C、一定时间的热退火, 得到图 5 的结果。证实了在 450°C 条件下进行热处理, 在 12 小时以内, 光致发光强度随时间增加而增强。

进一步实验表明: 经 450°C 热处理后光致发光强度增强的样品, 再经 600°C 左右短时间热处理, 其光致发光强度会变弱。

1954年已报道过无位错直拉硅单晶经450°C热处理后出现的“热施主”现象<sup>[10]</sup>。用

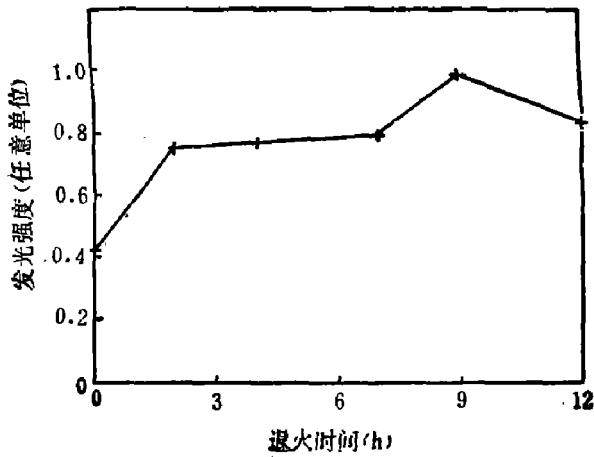
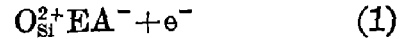


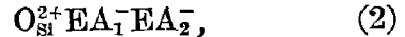
图5 450°C热处理光致发光强度与时间关系

Fig. 5 Dependence of room temperature PL intensity on annealing time at 450°C

Helmreich 提出的“热施主”模型可以很好地解释上述反常现象<sup>[11]</sup>。在硅单晶中 Frenkel 无序是基本结构, 硅空位  $[V]_{Si}$  和硅间隙原子  $[Si]_i$  浓度的乘积是常数, 即  $[V]_{Si}[Si]_i = K_T$  ( $K_T$  是与温度有关的常数)。在此基础上, Helmreich 提出了“热施主”络合物组成的原子模型为:



或



式中 EA 代表电子受主, 如  $Si$ 、 $Cu_{Si}$ 、 $Al_{Si}$  等等。

原始单晶硅中含有铜、铁等金属杂质, 它们在禁带中形成有代表性的深能级复合中心。这些复合中心会影响单晶硅中带与带之间的跃迁复合, 使复合发光强度减弱。在450°C进行热处理, 硅中氧与这些金属杂质作用形成“热施主”。按上述模型, 这些“热施主”就是类似于  $O_{Si}^{2+}Cu_{Si}$  或  $O_{Si}^{2+}Fe_{Si}$  氧络合物, 这些络合物使处于单原子状态的金属杂质数目减少, 经过450°C热处理, 在硅中产生“热施主”。这些“热施主”减少了深能级复合中心, 使光致发光强度增强。热处理温度高于450°C时, 这些络合物会分解, 光致发光强度又会减弱”光致发光强度在450°C热处理后的增强现象与450°C热处理少子寿命增加的现象是一致的<sup>[12]</sup>。

### 5. 750°C 长时间热处理的光致发光

图6表明样品在经受750°C热处理时, 其光致发光强度随时间增加而减小, 大约在35小时后趋于饱和。

在750°C有“新施主”效应<sup>[13]</sup>, 然而室温光致发光测量并未发现类似于450°C处理后的

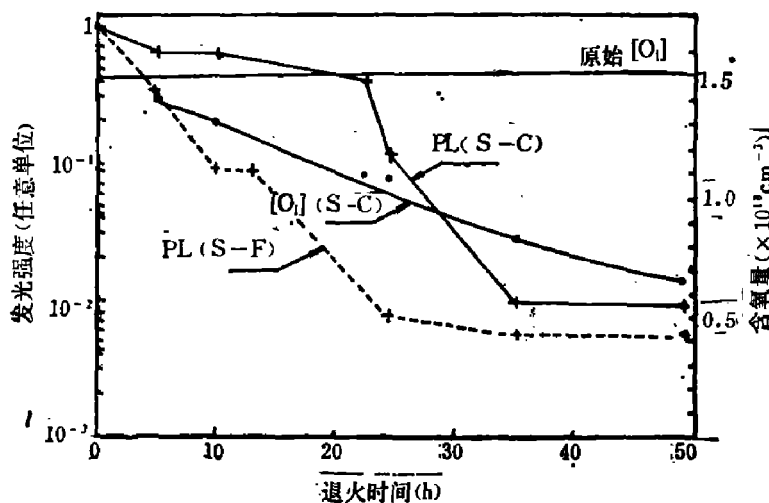


图6 750°C长时间热处理光致发光强度和氧含量随退火时间变化关系

Fig. 6 Dependence of room temperature PL intensity and concentration of oxygen on annealing time at 750°C

反常现象。这表明在 450°C 和 750°C 两种不同温度下形成的热缺陷,即对应的非辐射复合中心有很大差别。

我们的研究表明,室温光致发光强度与热处理后的热缺陷有很强的依赖关系。经 450°C 热处理后形成的热缺陷减少了非辐射复合中心,光致发光强度增强。而 550~950°C 热处理后形成的热缺陷增加了非辐射复合中心,光致发光强度减弱。光致发光强度与形成的热缺陷数目有关。经 850°C 左右、长达 12 小时热处理后,光致发光强度趋于饱和。我们将利用透射电子显微镜结合低温光致发光方法更进一步研究硅的热缺陷行为。

致谢——本工作得到上海无线电七厂费卡敏同志和本校胡鑫根同志的许多帮助,在此表示衷心感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 宗祥福等,电子学报, **13**(1985), 1: 80.
- [2] 宗祥福,电子与自动化, (1982), 5: 1.
- [3] Tajima M., Masui T. et al., *Semiconductor Silicon*, eds., Huff H. R., Kriegler R., et al., Electrochem. Soc., 1981, p. 72.
- [4] Nakayama H., Katsura J., et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(1980), 9: L 547.
- [5] Nakashima H. and Shiraki Y., *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 3: 257.
- [6] Katsura J., Nakayama H., et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(1982), 5: 712.
- [7] Wright M. J., *J. Electrochem. Soc.*, **124**(1977), 5: 757.
- [8] Bond W. L. and Kaiser W., *J. Phys. Chem. Solids*, **16**(1960), 1/2: 44.
- [9] 井上直久、大坂次郎和田一实,应用物理, **48**(1979), 12: 1126.
- [10] Fuller C. S., Ditzenberger J. A., et al., *Phys. Rev.*, **96**(1954), 1: 833.
- [11] Helmreich D. and Sirtl E., *Semiconductor Silicon*, eds., Huff H. R. and Sirtl E., Electrochem. Soc., 1977, p. 626.
- [12] Graff K., Pieper H., et al., *Semiconductor Silicon*, eds., Huff H. R. and Burgess R. R., Electrochem. Soc., 1973, p. 170.
- [13] Cazcarra V. and Zunino P., *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 8: 4206.

# INFLUENCE OF THERMALLY-INDUCED DEFECTS ON THE ROOM-TEMPERATURE PHOTOLUMINESCENCE IN CZ-Si

ZONG XIANGFU, WENG YUMIN, GAO JIANRONG, SHAO LING

*(Institute of Material Science, Fudan University)*

## ABSTRACT

The defects induced by annealing in the temperature range of 450~950°C in CZ silicon crystals are investigated by photoluminescence (PL) at room-temperature. The PL intensity of the sample depends on annealing temperature. The PL intensity at 450°C increases as compared with that of the as-grown CZ-Si and the thermally-induced defects increase nonradiative carrier-recombination centers. The PL intensity decreases beyond 550°C and the thermally-induced defects increase the nonradiative carrier-recombination centers. The PL intensity at room-temperature is dependent on the density of defects induced in the annealing process.