

# 高剂量 Ar 离子辐照 Si 缺陷产生及其退火行为 EPR 研究\*

刘昌龙 侯明东 程松 朱智勇  
王志光 孙友梅 金运范 李长林

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

**摘要** 112MeV Ar 离子在 50K 以下的低温辐照 Si 到  $8 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  剂量, 室温下采用电子顺磁共振技术分析了由辐照引起的缺陷产生及其退火行为. 结果表明: Ar 离子辐照在 Si 中引起了中性四空位 (Si-P3 心)、带正电荷的  $\langle 100 \rangle$  劈裂的双间隙子 (Si-P6 心) 以及连续的非晶层 3 种缺陷的形成. 在 200°C 的退火温度, Si-P3 心和 Si-P6 心消失, 这时带负电荷的五空位 (Si-P1 心) 开始生长, Si-P1 心可以保持到 550°C 左右的退火温度. 在 350°C 时, 可以明显地观测到另一个含有更多空位的顺磁缺陷心 (Si-A11 心). 连续非晶层的再结晶需要 600°C 以上的温度, 并且在整个退火过程中, 非晶顺磁共振线的线型和线宽保持不变. 定性地讨论了结果.

**关键词** Ar 离子辐照 缺陷产生 电子顺磁共振 等时退火

## 1 引言

离子辐照半导体 Si 可以导致各种各样的缺陷产生和杂质掺入. 产生的缺陷浓度一般随离子的辐照剂量增加而增加, 并在一定的辐照剂量 (临界剂量) 以上, 会形成连续的非晶层. 辐照在 Si 中引起的缺陷产生与多种因素有关, 如离子的种类、离子的能量、离子的剂量、剂量率以及辐照温度等<sup>[1]</sup>. 目前已建立和发展了多种分析技术来研究 Si 中缺陷的形成及其原子结构, 这些技术主要有光吸收、电子顺磁共振 (EPR)、卢瑟福背散射 (RBS)、X 射线衍射 (XRD) 等. 在诸多分析技术中, 由于 EPR 技术不但能得到样品中缺陷浓度的信息, 而且还能准确地判断缺陷的结构特征, 因此, 它常被用来研究各类粒子辐照 Si 引起的顺磁缺陷的属性<sup>[2-4]</sup>.

用离子辐照半导体 Si 研究缺陷的产生已开展很多年, 早期的工作主要局限在低能离

1997-07-11 收稿

\* 国家自然科学基金 (19475051), 甘肃省自然科学基金 (ZR-96-025) 和中科院重点基金资助

子的注入研究,缺陷的产生都包含了一个核弹性碰撞的机制.随着加速器技术的发展,尤其是 GeV 能量的重离子加速器的出现,研究快重离子辐照半导体材料引起缺陷产生和深层杂质掺入效应逐渐受到人们的关注.快重离子在固体材料中主要以电子阻止的方式损失其能量,电子阻止的能损机制在 Si 中将如何导致缺陷产生,这正是目前人们十分感兴趣的研究课题.本工作利用兰州重离子加速器提供的 112MeV 的 Ar 离子在低温下辐照了单晶 Si,室温下采用 EPR 技术研究了辐照缺陷的产生以及缺陷的等时退火行为.

## 2 实验过程

采用兰州重离子加速器(HIRFL)的 SFC 提供的 112MeV Ar 离子,在 50K 以下的低温辐照了单晶 Si,辐照剂量为  $8 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ .用 TRIM-91 程序计算得到的该能量的 Ar 离子在 Si 中沿非沟道方向的平均投影射程约为 27.0 $\mu\text{m}$ ,它远小于样品的厚度(320 $\mu\text{m}$ ).辐照后的样品在室温下进行 EPR 谱分析.EPR 分析操作于 X-波段( $\sim 9.5\text{GHz}$ ),所加主磁场平行于样品的  $\langle 111 \rangle$  方向,谱图以一次微商的形式给出.用 DPPH 的顺磁共振信号( $g = 2.0036$ )作为标准来确定各种缺陷共振峰 EPR 参量.样品的等时退火在  $8 \times 10^{-3}\text{Pa}$  的高真空下进行,退火温度从 100 $^{\circ}\text{C}$  到 700 $^{\circ}\text{C}$ ,温度变化间隔为 50 $^{\circ}\text{C}$ ,退火时间 30min.

## 3 结果和讨论

在未退火的辐照样品上,EPR 分析揭示了三种主要的顺磁共振心,如图 1 所示.它们分别是中性的四空位(Si-P3心)、带正电荷的  $\langle 100 \rangle$  劈裂的双间隙子(Si-P6心)以及非晶层的形成.来源于非晶信号的共振线表现为各向同性的、对称的、洛仑兹型的线型,其  $g$  因子为 2.0058,线宽(两峰极值间的宽度)约为  $4.5 \times 10^{-4}\text{T}$ .这些特征表明了辐照在 Si 中引起了连续的非晶层的形成.

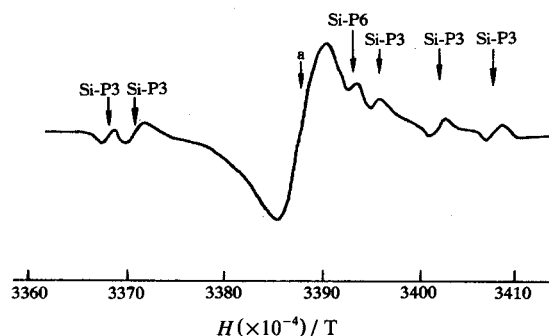


图1 112MeV Ar离子辐照Si到 $8 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ 剂量时测量到的EPR谱

在各种不同的退火温度下记录到的 EPR 谱表示在图 2 中.从图中可以看到,100 $^{\circ}\text{C}$  的退火温度不引起任何缺陷心的产生和消失,而 150 $^{\circ}\text{C}$  的退火温度则引起其中一条 Si-P3 心的共振吸收线消失.当退火温度增加到 200 $^{\circ}\text{C}$  时,Si-P3 心和 Si-P6 心被完全退火掉,同时

$g$  因子 ( $H//\langle 111 \rangle$ ) 为 2.0113 共振吸收信号的浓度明显地增加. 它来源于带负电荷态的五空位, 以 Si-P1 心标志. 在室温及室温以下的离子辐照的 Si 中很难观测到 Si-P1 缺陷心, 只有在较高的温度 ( $> 150^\circ\text{C}$ ) 辐照或通过  $170^\circ\text{C}$  的温度退火才能明显地显现出来<sup>[5]</sup>. 较高的温度辐照或一定温度的退火会使得辐照产生的较为简单的空位型缺陷, 如 Si-P3 心等产生迁移和聚集, 有助于含有更多空位的缺陷 (Si-P1 心) 形成和生长. Si-P1 缺陷心的退火需  $550^\circ\text{C}$  左右的温度. 此外, 在退火过程中,  $350^\circ\text{C}$  左右的温度还出现了一个新的缺陷心, 其  $g$  因子 ( $H//\langle 111 \rangle$ ) 约为 2.0033. 它可能是一个包含了多个空位的空位团, 一般以 Si-A11 来标志. Si-A11 心可以保持到  $500^\circ\text{C}$  的退火温度. 在  $600^\circ\text{C}$  的高退火温度, 来源于各种简单缺陷的共振峰都消失, 仅非晶共振信号保留了下来. 连续非晶层的完全再结晶则发生在  $600^\circ\text{C}$  到  $700^\circ\text{C}$  的退火温度之间.

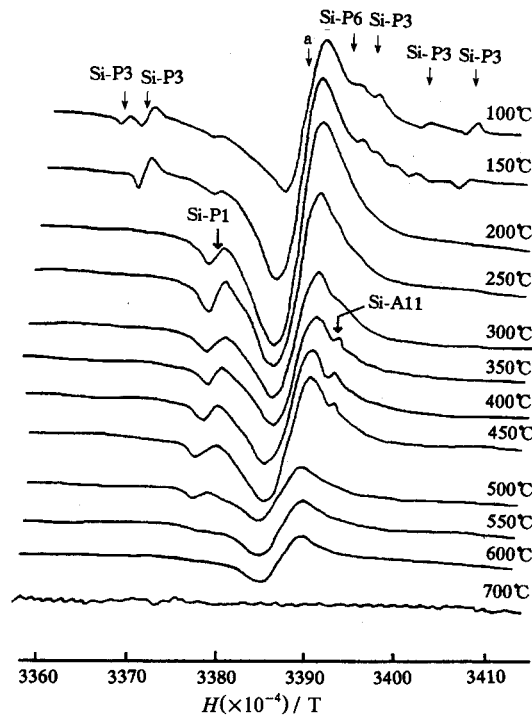


图2 经不同温度退火的Si样品在室温下测量到的EPR谱

在相同的测试条件下, 根据退火状态下测得的 Si 样品的 EPR 谱及标样 DPPH 共振吸收谱, 计算了各种缺陷心的浓度与标样浓度的相对值随退火温度  $T$  的变化, 结果表示在图 3 中. 计算中假设了相同的线型, 并利用了以下的关系式<sup>[6]</sup>:

$$N_1 / N_2 = A_1(\Delta H_1)^2 / A_2(\Delta H_2)^2$$

式中,  $N$  为顺磁缺陷心的浓度,  $A$  是缺陷心共振幅度,  $\Delta H$  则为缺陷心的共振线宽. 下标 1 和 2 分别指辐照产生的某种缺陷和标样 DPPH 中的自由基. 根据图 3 中各缺陷心相对浓度随退火温度的变化, 可以设想如下的缺陷迁移、聚集和湮没过程, 即: 辐照引起的空位型

缺陷 (Si-P3心) 的退火以及空位从非晶层中的逃逸导致了含有更多空位的 Si-P1心的形成, 且其浓度在 250°C 的退火温度时达到最大. Si-P1心的迁移和聚集又导致了另一种缺陷 Si-A11心的形成. 由于 Si-A11出现在 Si-P1心之后, 且 Si-P1心浓度的减小导致了 Si-A11心的生长, 由此可以判断该种缺陷可能包含了比 Si-P1心更多的空位. 因此, 退火直接导致了简单的缺陷向较为复杂的缺陷的转变.

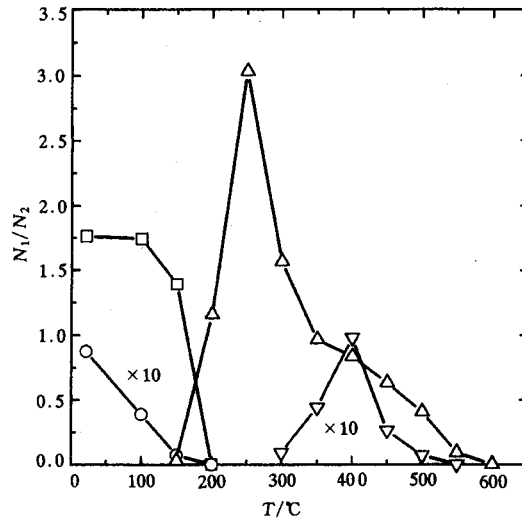


图3 各种简单缺陷的相对浓度随退火温度的变化

○ Si-P6心, △ Si-P1心, □ Si-P3心, ▽ Si-A11.

非晶结构的浓度随退火温度的变化较为复杂如图 4(a) 所示. 在室温到 200°C 和 250°C—400°C 两个退火温度区间, 非晶浓度随退火温度的增加而增加. 这种由退火引起的非晶信号的反常变化可能与两种含有更多空位的空位团 (Si-P1、Si-A11心) 的形成有关. 大的空位团的形成可以增加局域的晶格无序程度, 这种无序的产生会对非晶线的共振强度有贡献, 并导致非晶共振线强度的增大. 在整个退火过程中, 非晶共振线的线宽  $\Delta H_{pp}$  随退火温度几乎不发生变化, 约为  $4.5 \times 10^{-4} T$ , 如图 4(b) 所示. 不但如此, 非晶线的线型也几乎不变, 即保持为对称的、洛仑兹型的线型. 连续非晶层的形成主要由各向同性的  $g$  因子 (约为 2.0058), 固定的线型 (对称的、洛仑兹型的) 和固定的线宽来标志. 由此说明在整个退火过程中辐照引起的非晶层在完全再结晶发生前始终保持着连续的特性. 连续的非晶层再结晶可以用以下的图象来描述: 连续的非晶层再结晶从非晶层与其底部的晶态层的交界面处开始, 并随退火温度的增加逐渐向表面方向移动, 当退火温度足够高时, 最后一层非晶层发生再结晶, EPR 谱上相应的非晶共振信号消失<sup>[7]</sup>.

使用低能离子 (keV 能量级) 注入的方式, 人们已经较为详细地研究了由辐照引起的缺陷产生及其退火行为. 目前已经对多种缺陷的微观原子结构有了准确的认识, 如 Si-P3心<sup>[6]</sup>、Si-P6心<sup>[8]</sup>等, 但尚有些缺陷的微观原子结构至今无定论, 如 Si-A11心等<sup>[9]</sup>. 低能离子的注入, 离子的能量主要以核弹性碰撞的方式转移到了靶的原子上, 因此原子的位移直接

导致了样品中缺陷的形成. 当低能离子辐照 Si 到高的辐照剂量, 会在 Si 中产生一定厚度的非晶层, 该非晶层的形成会在 EPR 谱上显示一条对称的、洛仑兹型的共振吸收线, 而来源于各种简单缺陷的共振吸收信号消失. 并且随后的等时退火仅是非晶层的再结晶, 不再出现新的共振吸收信号<sup>[2]</sup>. 运用 112MeV Ar 辐照 Si, 我们得到了明显不同的结果. 其主要差异表现在: (1) 辐照在 Si 形成了连续的非晶层的同时, 来源于其它简单缺陷的共振吸收信号仍然存在; (2) 退火导致一部分简单缺陷消失的同时, 另一些缺陷心会产生. 这些差异主要来源于离子能量不同. 对于 112MeV Ar 离子的辐照, 其大部分能量通过电子阻止的方式消散在辐照区域中, 只有少部分的能量通过核弹性碰撞沉积在接近离子射程的末端. 正是这极少部分的能量沉积导致了 Si 中连续非晶层的形成 (电子能损不会引起非晶化效应<sup>[10]</sup>). 对于低能离子注入, 在一定的辐照剂量, 整个辐照区域会非晶化, 其结果在 EPR 谱上只显示一条非晶共振线. 然而对于 112MeV 的 Ar 离子辐照, 尽管形成了简单缺陷和一定厚度的非晶层, 但大部分辐照区域仍保持为晶态. 分布在晶态辐照区域中的简单缺陷贡献了 EPR 谱中除非晶共振信号以外的其它共振信号, 并且这些简单缺陷主要由电子阻止的能损机制产生. 简单缺陷主要分布在电子能损占主导地位的辐照区域, 已为深度分辨的 EPR 谱测量所证实<sup>[11]</sup>.

#### 4 结论

通过对  $8 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  Ar 离子辐照的 Si 样品缺陷产生及其退火行为的 EPR 谱分析, 可以得到以下几点结论:

- (1) Ar 离子低温辐照单晶 Si 到高的辐照剂量, 主要引起中性四空位 (Si-P3 心)、带负电荷的  $\langle 100 \rangle$  劈裂的双间隙子 (Si-P6 心) 和连续的非晶层的形成.
- (2) 伴随着 Si-P3 心和 Si-P6 心在 200℃ 的退火温度消失, Si-P1 缺陷心开始生长, Si-

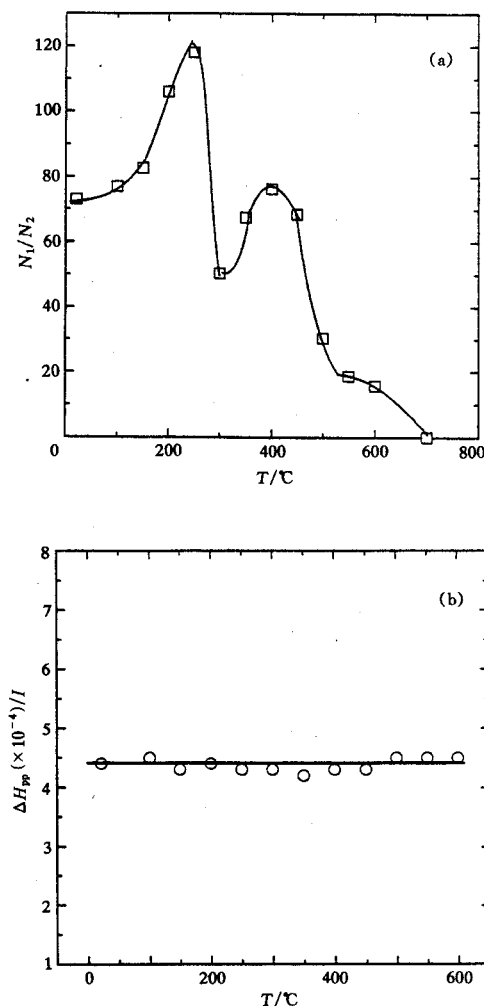


图4 非晶结构相对浓度(a)和其共振线宽  $\Delta H_{pp}$  (b) 随退火温度的变化

P1 心的迁移、聚集又可以导致含有更多空位的 Si-A11 心出现。Si-P1 心和 Si-A11 心在 500℃ 的退火温度消失。

(3) 连续非晶层的再结晶发生在 600℃ 到 700℃ 之间。在整个退火过程中, 非晶共振线的线宽以及线型都不发生明显的变化, 说明在退火中, 非晶层的连续特性不变。各退火阶段简单缺陷的迁移、聚集会使得非晶浓度随退火温度发生反常的变化。

感谢兰州重离子加速器运行组的全体同志在 Si 样品的 Ar 离子辐照过程中给予的大力协助。感谢中科院化学物理研究所分析测试中心的冯良波高级工程师对样品进行了 EPR 谱分析测试, 并对实验结果提出了许多启发性的意见。

### 参 考 文 献

- [1] Dennis J R, Hale E B. J. Appl. Phys., 1978, **49**(3):1119—1127
- [2] Murakami K, Masuda K, Gano K et al. Japan J. Appl. Phys., 1973, **12**(9):1307—1316
- [3] Cheng L J, Corelli J C, Corbett J W et al. Phys. Rev., 1966, **152**(2):761—774
- [4] Varichenko V S, Zaitsev A M, Melnikov A A et al. Nucl. Instrum. Meths., 1994, **B94**:259—265
- [5] Nisenoff N, Fan H Y. Phys. Rev., 1962, **128**(4):1605—1613
- [6] Wun Jung, Newell G S. Phys. Rev., 1963, **132**(2):648—662
- [7] Ohdomari I, Ikeda M, Yoshimoto H et al. Proc. Inter. Conf. on Ion Implantation in Semiconductor, Boulder Colorado:1976, P39—46
- [8] Lee Y H, Gerasimenko N N, Corbett J W. Phys. Rev., 1976, **B14**:4506—4519
- [9] Lee Y H, Brosious P R, Corbett J W. Rad., Effs., 1974, **22**:169—172
- [10] Bogdanski P, Mary P, Toulemonde M. Nucl. Instrum. Meths., 1992, **B62**: 388—390
- [11] Liu Changlong, Hou Mingdong, Zhu Zhiyong et al. High Energy Physics and Nuclear Physics, (in Chinese), 1998, **22**(9)  
(刘昌龙, 侯明东, 朱智勇等. 高能物理与核物理, 1998, **22**(9))

## EPR Studies on Defect Production and Its Annealing Behavior in Silicon After High Fluence Ar Ion Irradiation \*

Liu Changlong    Hou Mingdong    Cheng Song    Zhu Zhiyong  
Wang Zhiguang    Sun Youmei    Jin Yunfan    Li Changlin

*(Institute of Modern Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)*

**Abstract** Silicon samples were irradiated below 50K with 112MeV Ar ions to a fluence of  $8 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ . Defect production and its isochronal annealing behavior have been investigated at room temperature by Electron Paramagnetic Resonance technique. Neutral 4-vacancy (Si-P3 center), positively charged  $\langle 100 \rangle$  splitted di-interstitial (Si-P6 center) and the continuous amorphous layer have been detected in the as-irradiated sample. At an annealing temperature of 200°C, the Si-P3 and Si-P6 centers were annealed out and five vacancy cluster in negative charge state (Si-P1 center) began to grow. The Si-P1 center disappeared at about 550°C. For the temperature above 350°C, Si-A11 center (a center may include several vacancies) has been observed, which was stable up to 550°C. The temperature for recrystallization of the continuous amorphous layer is higher than 600°C. During the annealing process, the line shape and line width for amorphous center were not changed. The results are qualitatively discussed.

**Key words** Ar ion irradiation, defect production, Electron Paramagnetic Resonance, isochronal annealing

---

Received 11 July 1997

\* Supported by The National Natural Science Foundation of China (19475051), Natural Science Foundation of Gansu Province (ZR-96-025) and the Chinese Academy of Sciences.