

# 热处理 NTD CZ Si 的红外吸收光谱

孟祥提 阮 竹

(清华大学核能技术研究所)

**摘要**——本文报道 NTD CZ Si 从室温到 1200°C 退火的红外吸收光谱, 研究了 600~1300  $\text{cm}^{-1}$  波数区的一些中子辐照缺陷和氧与碳的红外吸收峰的退火行为和本质, 以及中子辐照缺陷与间隙氧随退火温度变化的关系。

## 一、引 言

中子嬗变掺杂单晶硅(NTD Si)的红外吸收光谱受到材料状况(如杂质浓度, 导电类型等)、中子能谱与剂量、辐照温度、退火及测量温度等因素的影响。由于直拉单晶硅(CZ Si)中含有高浓度氧、碳等杂质, 所以在辐照和退火过程中, NTD CZ Si 中的辐照缺陷可以和这些杂质, 特别是氧发生作用, 形成氧-缺陷复合体, 使其退火行为更为复杂; 在退火过程中也会有氧施主形成<sup>[1~3]</sup>。这些都会影响材料性能和器件质量。因此, 研究 NTD CZ Si 的室温红外吸收光谱对弄清辐照缺陷的退火行为, 确定 NTD CZ Si 的退火工艺和提高产品质量是很有帮助的。

本文报道了室温至 1200°C 退火的 NTD CZ Si 在 600~1300  $\text{cm}^{-1}$  波数区的红外吸收光谱测量结果, 并与 CZ Si 和 NTD FZ Si 对照, 讨论了 NTD CZ Si 中主要辐照缺陷的退火行为及其本质。

## 二、实 验

我们选用的 CZ Si 为 N 型, 电阻率  $\rho_0 \sim 400 \Omega\text{cm}$ , 氧含量  $[\text{O}]$  为  $1.25 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。对照样品 FZ Si 的成品气氛分别为氢气和氩气,  $\rho_0$  分别约为  $1700 \Omega\text{cm}$  和  $1400 \Omega\text{cm}$ ,  $[\text{O}]$  分别为  $1.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  和  $1.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。样品厚度为 1 mm, 经双面抛光, 在轻水堆中进行常温中子掺杂, 热中子辐照剂量为  $6.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ , 辐比为 12.4。样品清洗后在高纯氮中进行室温到 1200°C 的 20 分钟等时退火, 也进行 450~1200°C 的 1 小时等时退火。测量是用 Nicolet 5DX 傅里叶变换红外吸收光谱仪在室温下进行的。

### 三、结果与讨论

#### 1. 未退火 NTD CZ Si 的红外吸收光谱

OZ Si 在中子掺杂后有 829、862、954、964 和  $1019\text{ cm}^{-1}$  等红外吸收峰。与 NTD FZ Si 不同, NTD CZ Si 中的 829 和  $862\text{ cm}^{-1}$  吸收峰是十分明显的, 这说明它们和氧有关。 $829\text{ cm}^{-1}$  峰是 [V—O] 缺陷, 即 A 中心<sup>[4]</sup>, 在液氮温度测量时峰值向高波数方向移动到  $\sim 835\text{ cm}^{-1}$ <sup>[15, 6]</sup>。Liaw 等<sup>[7]</sup> 在 NTD CZ Si 中测到了  $12\mu\text{m}$  和  $11.5\mu\text{m}$  吸收峰。在 80 K 测量的中子辐照 CZ Si 中有 1021、966、960 和  $865\text{ cm}^{-1}$  吸收峰<sup>[6]</sup>。

NTD CZ Si 的  $1107$ 、 $515$  和  $610\text{ cm}^{-1}$  峰是未辐照 CZ Si 中就有的, 它们分别是间隙氧

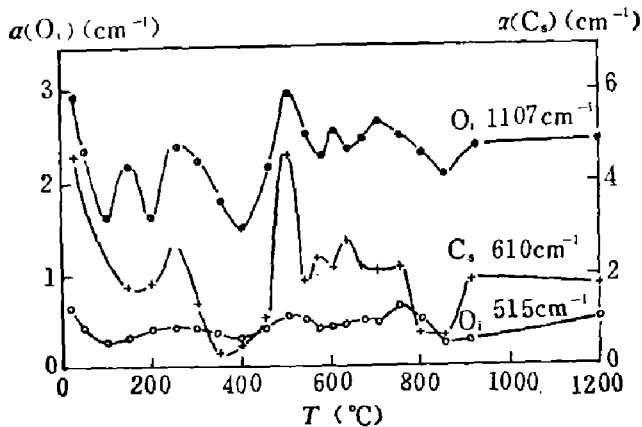


图1  $\alpha(\text{O}_i)$ 和 $\alpha(\text{C}_s)$ 的 20 分钟等时退火曲线

( $\text{O}_i$ )的硅—氧键反对称伸缩振动、弯曲振动和替位碳( $\text{C}_s$ )的特征吸收峰, 常用作硅中氧、碳含量的测量。

#### 2. 红外吸收峰的退火行为

间隙氧和替位碳吸收峰 图1是间隙氧和替位碳的吸收系数 $\alpha$ 随退火温度的变化曲线, 其中 $\alpha(\text{O}_i)$ 是用差谱方法得到的。图2是  $1107\text{ cm}^{-1}$  吸收峰的退火谱; 实验表明, NTD CZ Si 与 CZ Si 中的  $\text{O}_i$  和  $\text{C}_s$  的退火行为并不相同。

由图2可见, 在  $500^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  退火时,  $1107\text{ cm}^{-1}$  峰强度显著减小, 并表现为严重宽化, 半高宽由室温的  $36\text{ cm}^{-1}$  分别变为  $120\text{ cm}^{-1}$  和  $96\text{ cm}^{-1}$ , 峰值也分别变为  $1120\sim 1131\text{ cm}^{-1}$  和  $1124\text{ cm}^{-1}$ 。红外差谱表明, 在  $500^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  退火时  $1107\text{ cm}^{-1}$  峰几乎完全退掉, 只剩下一浓度较低的晶格振动吸收峰, 造成宽化和频移。

图1所示的  $\text{O}_i$  的退火曲线与参考文献[5]、[7]中不同, 本文曲线变化较为明显, 尤其1小时等时退火时变化更为明显。这些变化与电学性能所反映的两个氧施主、一个浅受主的产生和退火对应得相当好。退火曲线的差别与选用的材料、辐照和退火状况不同有关。

Liaw 等<sup>[7]</sup> 报道未退火的 NTD CZ Si 中没有  $\text{C}_s$  峰。我们的结果表明,  $\text{C}_s$  峰从辐照后就一直存在。我们使用的中子剂量比文献[7]的低, 因而变成间隙碳的  $\text{C}_s$  数目要少。

[V—O] 缺陷峰 由图3可见,  $829\text{ cm}^{-1}$  峰 [V—O] 缺陷, 即 A 中心的吸收峰在未退火时浓度较大。A 中心是中子、电子或  $\gamma$  射线等高能粒子辐照硅共有的辐照缺陷。由于 [V—P] 缺陷等退火释放出的空位与氧结合, A 中心浓度在  $\sim 200^\circ\text{C}$  退火后上升, 它甚至会掩盖邻近的  $817\text{ cm}^{-1}$  晶格吸收峰。在  $350^\circ\text{C}$  退火时 A 中心急剧减少,  $817\text{ cm}^{-1}$  峰才又变得明显。A 中心在  $600^\circ\text{C}$  退火掉; 低中子剂量辐照的 CZ Si 的深能级瞬态谱测得 A 中心浓度在  $450^\circ\text{C}$  后急剧下降<sup>[8]</sup>。我们还看到, 随着 A 中心浓度的减小, 在  $250\sim 300^\circ\text{C}$  退火时开始出现  $\sim 841\text{ cm}^{-1}$  弱峰, 它在  $400^\circ\text{C}$  时为  $\sim 845\text{ cm}^{-1}$ , 在  $550^\circ\text{C}$  时消失。这可能与硅-氧复合体有关。

[V— $\text{O}_2$ ] 和 [V— $\text{O}_3$ ] 缺陷峰 我们实验中 NTD CZ Si 有  $888\text{ cm}^{-1}$  峰, 它在  $300^\circ\text{C}$  退火后浓度增大,  $\sim 500^\circ\text{C}$  退火掉。文献报导 NTD CZ Si 在未退火时就有  $11.5\mu\text{m}$  峰, 它在

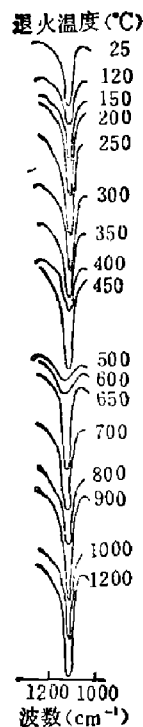


图2 1107  $\text{cm}^{-1}$  峰的退火谱(450°C 以上, 退火时间为 1 小时)

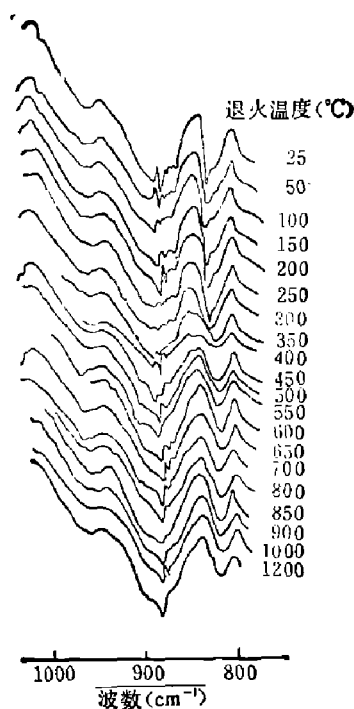


图3 NTD CZ Si 的 20 分钟等时退火红外吸收谱

350°C 后开始增大, 450°C 最大, 620°C 退火掉<sup>[5]</sup>。在液氮温度测量时, 300°C 退火的中子辐照硅和电子辐照硅中分别有  $\sim 895 \text{ cm}^{-1}$  峰<sup>[5, 6]</sup> 和  $\sim 897 \text{ cm}^{-1}$  峰<sup>[4]</sup>, 它被归之于  $[\text{V}-\text{O}_2]$  复合体<sup>[4]</sup>。

随着  $888 \text{ cm}^{-1}$  峰的退火, 出现了  $904 \text{ cm}^{-1}$  弱峰, 它在 550°C 时较明显,  $\sim 700^\circ\text{C}$  时消失。在电子辐照硅中, 曾将其归之于  $[\text{V}-\text{O}_3]$  复合体的一个与空位相邻的硅—氧键的局域振动模<sup>[4]</sup>。在 500~700°C 退火时有  $968 \text{ cm}^{-1}$  峰出现, 它曾被归之于  $[\text{V}-\text{O}_3]$  的一个硅—氧键的伸缩振动吸收峰<sup>[4]</sup>。其退火行为也与  $904 \text{ cm}^{-1}$  峰大致相同。

**862  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰**  $862 \text{ cm}^{-1}$  峰是 NTD CZ Si 又一个明显的辐照损伤峰, 它在 350°C 退火时浓度下降很快,  $\sim 450^\circ\text{C}$  退火掉。在中子或电子辐照硅中, 80 K 测量时有  $865 \text{ cm}^{-1}$  峰<sup>[6, 9]</sup>。从 CZ Si 和 NTD FZ Si 中均无此吸收峰来看, 它可能是一种含氧与碳的缺陷, 比如是  $[\text{O}_i-\text{O}_i]$  复合体<sup>[10]</sup>; 因为它辐照后就存在, 且与 A 中心的退火行为有些相同, 也可能它与 A 中心来自同一初始缺陷; 文献[9]推断  $865 \text{ cm}^{-1}$  峰可能是由空位或间隙原子陷在氧原子或原子团上所组成。

此外, 未退火的 NTD CZ Si 和 NTD FZ Si 中均有  $1019 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰, 说明它的存在可能与氧无关; 它在 200°C 退火掉。可以推断, 与之相关的缺陷结构是不会复杂的。

### 3. 氧-空位复合体的形成与间隙氧浓度变化间的关系

氧-空位复合体的形成与退火会在间隙氧浓度  $[\text{O}_i]$  的变化上得到反映。如在 200°C 退火时 A 中心浓度上升, 即替位氧浓度  $[\text{O}_s]$  应增加, 这时  $[\text{O}_i]$  有所下降; 在 450°C 时  $[\text{V}-\text{O}]$  和  $[\text{V}-\text{O}_2]$  等缺陷大部分退火掉,  $[\text{O}_i]$  也升高。应该指出, 由于在 300°C 以上退火有热氧施主(硅-氧复合体)开始形成, 会使  $[\text{O}_i]$  减小, 因而, 表观  $[\text{O}_i]$  的变化应取决于这一过程和 A 中心退火时  $[\text{O}_i]$  增加过程的竞争结果。

此外, 最大  $[\text{V}-\text{O}_2]$  缺陷浓度是出现在  $[\text{V}-\text{O}]$  缺陷急剧退火的温度, 而  $[\text{V}-\text{O}_3]$  缺陷

的出现和浓度增加是发生在[V—O]和[V—O<sub>2</sub>]缺陷基本消失之后的。

#### 4. 损伤峰的退火与电学性能的回复

NTD CZ Si 中氧-空位复合体等主要损伤峰 829、862、888 和 904 cm<sup>-1</sup> 峰均在 700°C 以下退火掉, 其自由载流子迁移率和少子寿命的回复温度分别约在 650°C 和 750°C; 可见, 这些是影响 NTD CZ Si 迁移率和寿命等电学性能的主要缺陷。

致谢——在工作中我们得到了本校核能技术研究所八室的帮助, 徐世江等同志审阅了本文在此深表感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] 孟祥提、刘开敏、杜光庭, 清华大学核能技术研究所年报, 1980, 90.
- [2] 刘开敏、孟祥提, 半导体技术, (1982), 2: 14.
- [3] 孟祥提、张秉忠, 第三届全国集成电路和硅材料学术年会论文集, 1983, 100.
- [4] Corbett J. W. et al., *Phys. Rev.*, **135**(1964), A1881.
- [5] Fukuoko N. and Cleland J. W., *Rad. Effects*, **51**(1980), 215.
- [6] Ramdas A. K. and Rao M. G., *Phys. Rev.*, **142** (1966), 451.
- [7] Liaw H. M. and VarKer C. J., *J. Electrochem. Soc.*, **PV-77-2**(1977), 116.
- [8] Meese J. et al., *Neutron Transmutation-Doped Silicon*, Ed. Jens Guldberg, Plenum Press, New York and London, 1981, 101.
- [9] Whan R. E. and Vook F. L., *Phys Rev.*, **153**(1967), 814.
- [10] Totterdell D. H. J. and Newman R. G., *J. Phys., C. Solid State Phys.*, **8** (1975), 589.

## INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF ANNEALED NTD CZ SI

MENG XIANGTI, RUAN ZHU

(Qinghua University)

### ABSTRACT

The infrared absorption spectra of NTD CZ Si annealed from room temperature to 1200°C are reported. The annealing behavior and nature of the neutron radiation defects, and the infrared absorption peaks of oxygen and carbon in 600~1300 cm<sup>-1</sup> wavenumber region, and the temperature dependence of the defects and interstitial oxygen are studied.