

中子辐照含氢硅单晶低温 Si-H 吸收峰的研究*

祁明维 施天生 蔡培新 白国仁 谢雷鸣

(中国科学院上海冶金研究所)

高集金 李石岭

(中国科学院原子能研究所)

摘要——本文用傅里叶变换红外吸收低温(10K)光谱研究中子辐照氢气区熔硅单晶的 Si-H 吸收峰。发现比室温光谱有更多的与氢有关的吸收峰,观察到 1980 cm^{-1} 吸收峰的精细结构。确定 1839 cm^{-1} 与 817 cm^{-1} 吸收峰的相关性,观察到低温峰有比室温更明确的退火行为。对一些吸收峰的组态进行了讨论。

一、引 言

NTD 硅单晶的广泛应用,要求了解中子辐照在硅中所引入缺陷的性质和行为。硅中氢可以饱和缺陷处的悬键,形成 Si-H 键,引起相应的红外吸收峰。近年来,中子辐照含氢硅单晶中 Si-H 红外吸收峰的研究受到了注意^[1,2]。

本文报导中子辐照含氢区熔硅单晶的低温(10K)下红外吸收光谱的研究结果。与室温光谱的研究相比,发现了更多的与氢有关的吸收峰,观察到室温 1980 cm^{-1} 峰的精细结构。确定了一些吸收峰之间的相关性,得到比室温更明确的退火行为。在本实验结果的基础上对一些吸收峰的组态进行了讨论。

二、实 验 方 法

将 $\langle 111 \rangle$ 晶向、电阻率 $\rho > 400\ \Omega\text{cm}$ 的含氢 N 型区熔硅单晶切割成 5 mm 厚的试样,两面抛光成镜面,在轻水堆中辐照。剂量为 $3.69 \times 10^{17}\text{ n/cm}^2$,辐照时试样温度约为 40°C ,辐比为 10:1。辐照后将试样在 $100\sim 600^\circ\text{C}$ 间纯氮气氛下进行各温度下的等时退火。退火温

本文 1987 年 1 月 9 日收到。

中国科学院科学基金资助课题。

度间隔 25~50°C,保温时间 30 min。试样经氢氟酸去氧化层后,装入微型循环致冷器冷却到 10K,保温 10 min,在 NIC-71990 傅里叶变换红外光谱仪中进行红外吸收测试。采样次数为 400,分辨率为 0.7 cm⁻¹。

三、实验结果

含氢样品辐照前后的伸缩和弯曲振动区的低温 (10K) 光谱示于图 1。从图中可以看

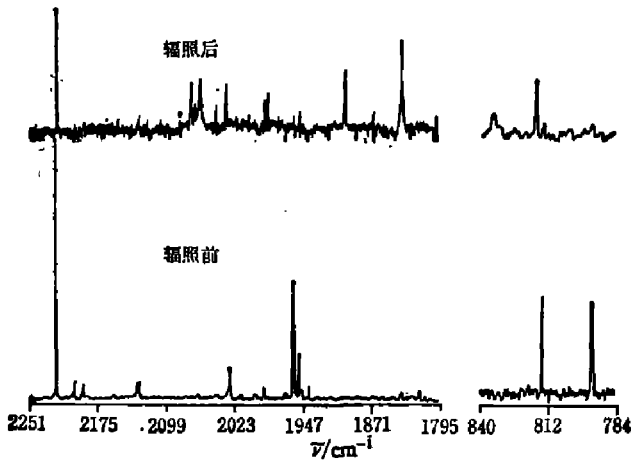


图 1 含氢试样在中子辐照前后的低温 (10K) 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of the sample containing hydrogen before and after neutron irradiation at a low temperature (10K).

出在 Si-H 伸缩振动区有 13 个吸收峰: 2223 (2210)、2132 (2123)、2085 (2078)、2072 (2066)、2062 (2054)、2045 (—)、2033 (2026)、1990 (1980)、1987 (1980)、1959 (1952)、1952 (1946)、1901 (1894)、1839 (1831) cm⁻¹ (括号内是相应的室温吸收峰的位置)。其中 1990、1987 cm⁻¹ 两个吸收峰是 1980 cm⁻¹ 室温吸收峰分裂出来的。在 Si-H 弯曲振动区除氧空位对引起的 836 (826) cm⁻¹ 峰外, 尚有 817 (814)、814 (812) 及 794 (791) cm⁻¹ 三个 Si-H 吸收峰。比较图 1 中子辐照前后的光谱可以看出, 辐照前原有与氢有关的本征吸收峰在辐照后都有明显的降低, 其中 2202 (2191)、

2192 (2191) cm⁻¹ 等吸收峰因强度太弱, 淹没在噪声中, 无法分辨。

用氧代替氢的中子辐照样品在上述区域中均无吸收峰出现。但在 1339 cm⁻¹ 处发现了对应于强峰 1839 cm⁻¹ 的由于同位素位移引起的吸收峰, 表明这些吸收峰都是 Si-H 振动峰。

在退火过程中, 辐照产生的缺陷经过复杂的聚集和分解反应会演变为新的二次缺陷, 导致旧的 H— 缺陷复合体的消失和新的 H— 缺陷复合体的产生, 相应地, 原有的 Si-H 吸收峰会逐渐演变为新的 Si-H 吸收峰。

等时退火过程中 Si-H 吸收峰的消失、产生和转化的情况示于图 2。为清楚起见, 图 2 按中子辐照产生的吸收峰消失温度分成三类, 分别示于图 2(a)、2(b) 及 2(c) 中。为明确起见, 在图 2(b) 及 2(c) 中只画出强峰的退火曲线。第一类是在 175~300°C 间消失的红外吸收峰, 除 1932 cm⁻¹ 峰外它们都是中子辐照后立即出现的吸收峰, 包括 2085、2062、2045、2033、1990、1987、1932、1901、1839 cm⁻¹ 等峰。第二类红外吸收峰在 350~400°C 间退火, 属于这一类的有 2072、2068 cm⁻¹ 二个峰。第三类在 550°C 左右退火, 包括 1971、1972、1977、1980、1985、1987、1990、1993、2016 cm⁻¹ 等吸收峰。

中子辐照试样在伸缩振动区除原有本征 Si-H 吸收峰外, 呈现 Si-H 吸收峰共有 44 个, 比室温光谱呈现的峰要多一倍以上^[2]。其中部分峰的出现和退火温度综合在表 1 中。

低温 (10K) 下, 从室温峰 1980 cm⁻¹ 分裂出来的两个峰 (1990、1987 cm⁻¹) 的强度有较高的相关性, 相关系数 $R=0.89$, 看来来源于同一振动中心。它们在 300°C 退火消失, 而后又

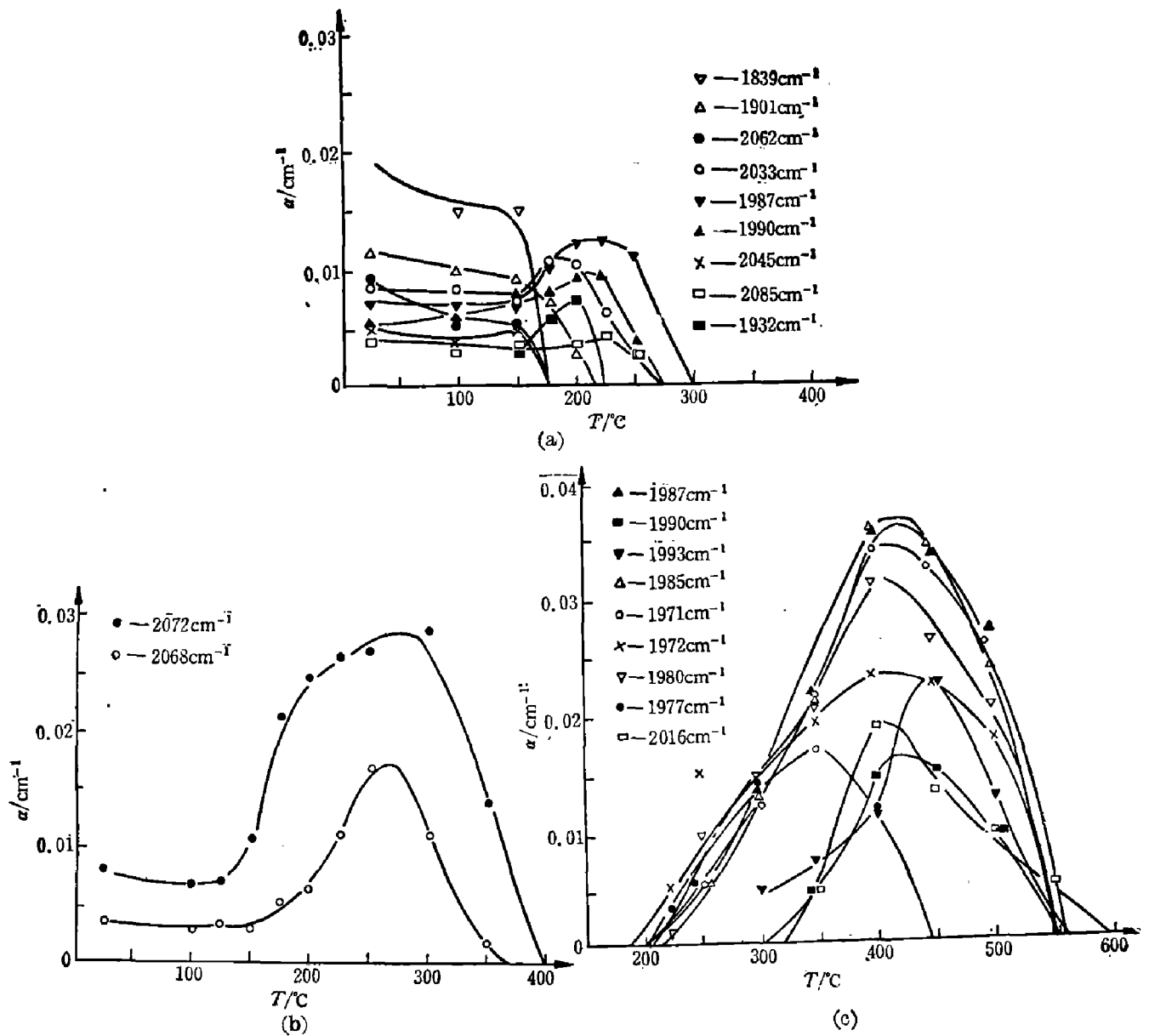


图 2 吸收系数 α 随退火温度 T 的变化。

Fig. 2 Variation of IR absorption coefficient α with annealing temperature T .

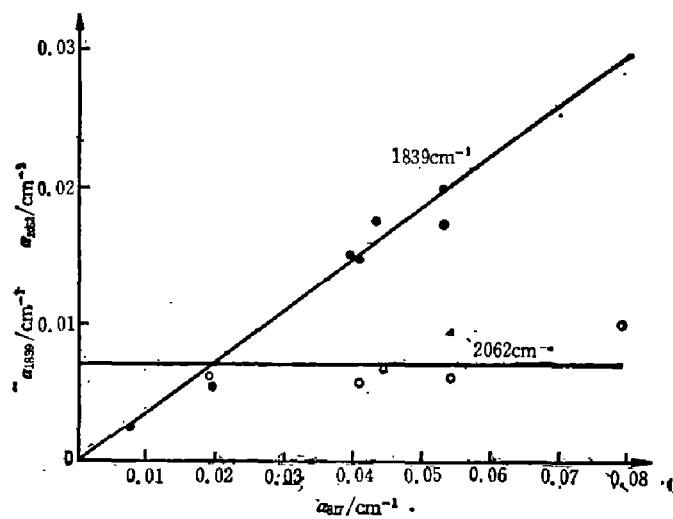


图 3 1839、2062 cm^{-1} 吸收峰的吸收系数与 817 cm^{-1} 吸收峰的相关关系

Fig. 3 IR absorption coefficients with respect to peaks at 1839 and 2062 cm^{-1} vs peak at 817 cm^{-1} .

表1 Si-H 伸缩振动区的部分吸收峰及其退火温度

Table 1 Annealing temperatures and several absorption peaks in the Si-H stretching vibration region.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	温 度 $T(^{\circ}\text{C})$															类别	
	R. T.	100	125	150	175	200	225	250	300	350	400	450	500	550	600		
1839†	*	*	*	*	*												I
1901†	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓										
1932†				✓	✓	✓	✓										
1987†	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓								
1990†	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓								
2033†	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓									
2045	✓	✓	✓	✓	✓												
2062†	✓	✓	✓	✓	✓												
2085	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓									
2068	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*							
2072†	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*						
1971							*	*	*	*	*	*	*	*		III	
1972							*	*	*	*	*	*	*	*			
1977†							*	*	*	*	*	*	*	*			
1980							*	*	*	*	*	*	*	*			
1985							*	*	*	*	*	*	*	*			
1987									*	*	*	*	*	*			
1990										*	*	*	*	*			
1993†									*	*	*	*	*	*			
2016										*	*	*	*	*			

*——强峰,

✓——弱峰,

†——对应于文献[2]中发表的吸收峰。

出现两个频率类似的峰 1990 和 1987 cm^{-1} , 但热稳定性比前者高得多, 在 550 $^{\circ}\text{C}$ 才消失。

Si-H 伸缩振动区的 1839 cm^{-1} 峰与弯曲振动区的 817 cm^{-1} 峰密切相关, 相关系数 $R=0.98$ (参见图 3), 说明它们属于同一振动中心。另一个吸收峰 2062 cm^{-1} 与它们之间没有相关性, 表明该峰对应于另一个振动中心。

四、讨论和小结

1. 快中子的能量高、质量大, 辐照时传递给点阵原子的能量大大超过离位阈能, 因此产生的缺陷比较复杂。同时因辐照是在室温进行的, 间隙原子、单空位等初级缺陷可以自由移

动、相互复合或组合成较复杂的缺陷,更增加了问题的复杂性。

2. 与 γ 辐照^[3]、电子辐照^[4]的情况相类似, 1839 cm^{-1} 峰也是中子辐照后最强的吸收峰,它与 817 cm^{-1} 峰密切线性相关,说明它们属于同一振动中心。在含氘试样中,它的频率移到 1339 cm^{-1} ,而在含氘氢试样中, 1839 cm^{-1} 峰不分裂,表明它确是含有一个氢原子的振动峰。关于它的具体结构在文献中曾有过很多讨论,但至今没有一致的意见。Mukashev等^[5]认为它是由四空位旁边处反键位置的间隙氢原子引起的。施天生等^[6]和张玉峰等^[2]则认为是由四空位中的氢构成的(Sidd)SiH结构引起的。杜永昌等^[3]最近提出是由单空位中

一个氢引起的,这与张正南等^[1]所提出的 $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—H} \cdots \text{Si—} \\ | \end{array}$ 结构一致。我们认为要得出明确的结论还需作进一步的研究。

3. 辐照后试样中出现的 1980 cm^{-1} 峰在低温下分裂成相关的 1990 和 1987 cm^{-1} 两个峰,这个结果与电子辐照^[4]的结果完全一致,表明它们来源于同一振动中心,且含有两个氢。杜永昌等^[3]和施天生等^[4]据根它的退火行为、精细结构和频率位置,把它指派为空位加两个氢,看来是适当的。这两个峰在 $\sim 300^\circ\text{C}$ 消失后又出现频率位置相似的两个峰 1990 和 1987 cm^{-1} ,其热稳定性高到 550°C 才消失,看来与前者在本质上是不同的。

4. 中子辐照后含氢硅单晶中出现的Si-H吸收峰在频率位置和退火行为上都与质子注入的硅单晶十分类似,表明两者有类似的辐照缺陷结构。这类峰有一个共同的特点,即稳定性差,在 300°C 以下即消失。

5. 等时退火时,当第一类吸收峰消失时,第二类吸收峰增强,并在 $\sim 275^\circ\text{C}$ 达到巅值。同样,当第二类吸收峰迅速下降时,在 $\sim 420^\circ\text{C}$ 处第三类吸收峰达到巅值。表明它们之间有一定的演变关系。这种演变现象在我们的低温红外光谱中表现得特别清楚。

含氢非晶硅^[7]和质子注入单晶硅^[8]在退火时,随着Si-H吸收峰强度的衰减伴随着氢的释放。如果假定吸收峰强度降到巅值一半处为释氢峰的位置,则对应于第二类和第三类吸收峰下降的释氢峰的位置分别为 350 和 520°C 左右。这个结果恰与Brodsy^[7]在a-Si:H中所观察的结果相一致。Tsai等^[9]曾将a-Si:H膜中低温和高温的释氢峰归之于氢从SiH₂和SiH上消除,这点与第二类和第三类Si-H吸收峰所对应的振动频率是一致的,使这两类吸收峰的组态得到比较合理而简明的解释。

参 考 文 献

- [1] 张正南、许振嘉,物理学报, **31**(1982), 994.
- [2] 张玉峰、杜永昌、翁诗甫、孟祥提、张秉忠,物理学报, **34**(1985), 849.
- [3] 杜永昌、张玉峰、孟祥提、沈宏扬,中国科学A辑, (7)(1986), 767.
- [4] Shi T. S. et al., Paper presented at The 14th International conference on defects in semiconductors, Paris, 1986.
- [5] Mukasev S. N. et al., Physics Letter, **87**(1979), 376.
- [6] Shi T. S. et al., Phys. Stat. Sol., (a)**74**(1982), 329.
- [7] Brodsky M. H. et al., Appl. Phys. Lett., **30**(1977), 561.
- [8] Picraux S. T. et al., Defects and Radiation effects in Semiconductor 1978, Institute of Physics Conference Series, No. 46, p. 31.
- [9] Tsai C. C. et al., Proc. of 7th Int. conf. on Amorphous and liquid Semicond, Ed. W. Spear, 1977.

INVESTIGATION OF Si-H IR ABSORPTION PEAKS IN NEUTRON-IRRADIATED FZ-Si CRYSTAL CONTAINING HYDROGEN AT LOW TEMPERATURE

QI MINGWEI SHI TIANSHENG CAI PEIXING BAI GUOREN XIE LEIMING

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

GAO JIJING LI SHILING

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica)

ABSTRACT

The Si-H IR absorption peaks in the neutron-irradiated FZ-Si crystal containing hydrogen are investigated using the low-temperature (10 k) Fourier transform infrared absorption spectroscopy. More Hydrogen-related IR peaks than those in the case of room-temperature spectroscopy including the fine structure of the 1980 cm^{-1} peak and the correlation between the 1839 cm^{-1} and 817 cm^{-1} peaks have been found. The annealing behavior of above-mentioned low-temperature peaks is shown more definitely than that at room temperature. The configurations of these peaks are discussed.