

CZ-Si 辐照缺陷的红外研究

祁明维 施天生 蔡培新

(中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050)

报道了高碳 CZ-Si 经中子和电子辐照后产生氧-缺陷复合体的研究结果。电子辐照产生的 830 cm^{-1} 峰在退火时转化成 889 、 904 、 969 、 986 、 1000 及 1006 cm^{-1} 峰的退火曲线支持了 Corbett 和 Stein 提出的多重氧-缺陷复合体的模型。中子辐照产生的 830 cm^{-1} 峰在退火时出现宽化现象是由于存在与 830 cm^{-1} 峰组态相似的 842 、 834 和 827 cm^{-1} 等卫星峰所致, 并提出了对应于这些卫星峰的可能的缺陷模型。

关键词: 红外光谱, 辐照效应, 硅(Si)。

1 引言

氧和碳原子是直拉硅单晶(CZ-Si)中的主要杂质, 在红外光谱中分别呈现 1106 和 607 cm^{-1} 吸收峰。高能粒子轰击使 CZ-Si 中产生缺陷, 其中空位或间隙原子可以与硅中氧和碳原子互作用, 形成杂质-缺陷复合体, 同样可以产生相应的红外吸收峰。硅的很多性质与缺陷相关, 因而它是硅研究中重要的领域之一。

对于经过辐照的 CZ-Si, 其 830 和 862 cm^{-1} 吸收峰最为重要, 有关研究亦最多。 830 cm^{-1} 峰是空位-氧位, 又称 A 中心^[1]。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。 862 cm^{-1} 峰是间隙碳-间隙氧复合体又称 C(3)中心^[2]。这两个峰, 特别 830 cm^{-1} 峰, 在退火时产生一系列杂质-缺陷复合体转化, 呈现一系列多重氧-缺陷吸收峰。Corbett^[3] 首先提出 830 cm^{-1} 峰转化成多重氧-缺陷吸收峰原子模型的皱型。最近 Lindström^[4] 及 Stein^[5] 分别对这种原子模型进行了补充和完善, 但至今未见有关这种原子模型的完整的退火行为曲线。中子辐照^[6] 及离子注入^[5] 硅有关工作虽指出 830 cm^{-1} 峰有宽化现象, 但没有作进一步的研究。

研究硅中辐照产生缺陷的手段有深能级瞬态能谱仪、顺磁共振、光致发光及红外光谱等, 其中用红外光谱结合恒时或恒温退火研究硅中辐照缺陷的形成及其转化是行之有效的方法。本工作报道高碳 CZ-Si 经电子辐照后 830 cm^{-1} 峰的转化和中子辐照后 830 cm^{-1} 峰宽化原因的研究结果。

2 实 验

将含氧 $9.2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 含碳 $1.9 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 的 P 型、 $\langle 111 \rangle$ 取向、电阻率 $8 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 高碳 CZ-Si 晶体切割成厚 2 mm 的样品, 两面均抛光成镜面。然后分别在 2 MeV 轻水反应堆和 1.5 MeV 范德瓦直线加速器中进行室温中子和电子辐照, 剂量分别为 $3.69 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 和 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 。为避免电子轰击时样品过热, 将样品置入用水冷却的铜套中, 并采用低的束流 $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。中子辐照时试样温度保持在 40°C 左右, 并将试样包在锡片内以减少热中子的影响。辐照后, 将试样置入纯氮保护气氛的管形炉内, 进行 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ 恒时 30 min 的退火处理。每次处理后用 NIO-7199 C 型 FTIR 光度计进行红外光谱测试, 测试时用等厚真空区熔硅片减谱。

3 结果和讨论

3.1 辐照后的红外光谱

中子辐照样品的室温红外光谱中呈现 1020、991、961、953、936、862 和 830 cm^{-1} 吸收峰, 10 K 低温光谱中呈现 (1116), (1104), (1084), (1059), (1024), (1011), (997), (989), (966), (959), (939), (865) 和 $(835) \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰; 电子辐照样品的室温红外光谱中呈现 1020, 877, 862 和 830 cm^{-1} 吸收峰, 10 K 低温光谱中呈现 (1116), (1104), (1085), (885), (865) 和 $(835) \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰, 这里括号内表示 10 K 时的峰值。在两种辐照情况下, A 中心 $830(835) \text{ cm}^{-1}$ 和 C(3) 中心 $862(865) \text{ cm}^{-1}$ 俱为强峰。830 和 877 cm^{-1} 峰是荷电态不同的 A 中心, 对中子辐照的样品无 $877(885) \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰, 这是因为在 $3.69 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 剂量的中子轰击下, 费密能级移向能隙中间, 使所有的 A 中心成为中性。862 cm^{-1} 峰是 C(3) 中心, 它是辐照时产生的间隙原子与置代碳置换成间隙碳, 但间隙碳在室温下可动, 被间隙氧俘获而成为稳定的间隙碳-间隙氧复合体, 即 $\text{Si}_i + \text{C}_s \rightarrow \text{C}_i$, $\text{C}_i + \text{O}_i \rightarrow (\text{C}_i - \text{O}_i) \cdot \text{C}(3)$ 中心有两个吸收峰, 862 cm^{-1} 峰是它的弯曲振动, 1110 cm^{-1} 峰是伸缩振动, 室温时隐埋于间隙氧峰中。在 10 K 下, 间隙氧峰移向高频且狭化, 故 $(1116) \text{ cm}^{-1}$ 峰明显可见。我们曾用低碳 CZ-Si 在同样条件下进行中子和电子辐照, 均无 862 cm^{-1} 峰出现, 说明 C(3) 中心出现的条件是高氧和高碳含量。其余一些弱峰, 由于它们的退火温度在 200°C 以下, 且不是本工作研究内容, 故不作讨论。

3.2 830 cm^{-1} 峰的转化

Corbett^[3] 只进行到 600°C 以下氧-缺陷吸收峰的退火实验, 并提出了相应的原子模型。Lindström^[4] 等只对这些氧-缺陷复合体转化机构进行了研究。最近, Stein^[5] 在 Corbett^[3] 的基础上研究了氧离子注入硅中, 830 cm^{-1} 峰转化成一系列多重氧-缺陷复合体的退火行为。该模型基于并完善了 Corbett 的模型。

我们将电子辐照试样进行到 700°C 的恒时退火结果示于图 1, 从图中可见, 所有缺陷中心确是从 A 中心即 830 cm^{-1} 峰演变的。电子辐照时产生的空位被间隙氧原子俘获而成 A

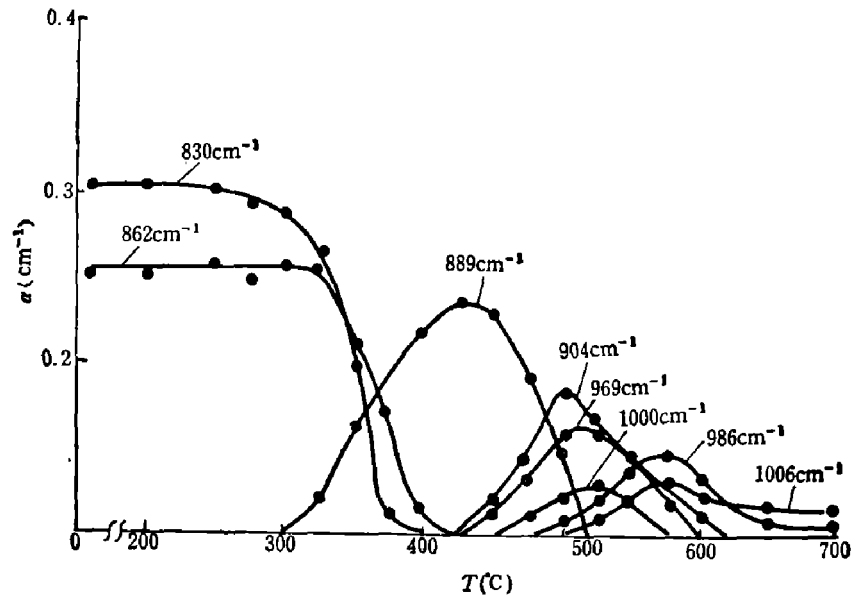


图 1 CZ-Si 样品经电子辐照及恒时退火后各吸收峰的吸收系数(α)变化
 Fig. 1 Absorption coefficients (α) vs annealing temperature of the various bands (as designated) observed in an isochronally annealed CZ-Si sample irradiated with the dose of 2×10^{17} electrons/cm² prior to annealing

中心, 即 $V + O_i \rightarrow VO$, 此时氧原子和空位的两个近邻的硅原子结合成 $Si-O-Si$ 键, 余下两个硅原子组成 $Si-Si$ 键. 325°C 时由于可动的 VO 中心被间隙氧俘获成 VO_2 , 即 $VO + O_i \rightarrow VO_2$, 889 cm^{-1} 峰开始出现, 它是两个氧原子分享一个空位的结构. 必须指出, Stein^[7] 曾用氧同位素 O^{16} 及 O^{18} 注入硅中来研究 889 cm^{-1} 峰, 退火实验结果无中间频率出现, 说明相距极近的两个氧原子间无 $O-O$ 键存在. 从 Cortter 的多重模型^[8] 和图 1 可见, 这两个氧原子的振动方向是相互正交, 且与近邻硅成键是等价的, 因此只有一个 889 cm^{-1} 频率. 随退火温度升高, 830 cm^{-1} 峰在 400°C 时消失, 而 889 cm^{-1} 峰不断增强. 温度高于 400°C 时硅中间隙氧原子开始可动, 当它与 VO_2 中心相遇时, 产生 $VO_2 + O_i \rightarrow (VO_2 + O_i)$. 由于附近间隙氧原子使 VO_2 中心组态变成不等价, 因而在 425°C 左右出现 905、969 及 1000 cm^{-1} 三个吸收峰. 这三个吸收峰的强度同样随 889 cm^{-1} 峰强度的降低不断增强. CZ-Si 中存在足够可动的间隙氧, 当间隙氧与 $(VO_2 + O_i)$ 中心相遇, 则 $(VO_2 + O_i) + O_i \rightarrow (VO_2 + 2O_i)$. 此时两个氧原子各自分别分配在 VO_2 组态结构的腿部与硅原子成键, 使整个 $(VO_2 + 2O_i)$ 组态又变成等价, 因此只有 986 及 1006 cm^{-1} 两个吸收峰. 这两个峰出现在 500°C 左右, 575°C 时达到极大, 至 700°C 仍不消失. 从上述结果可见, 电子辐照 CZ-Si 样品的由 830 cm^{-1} 峰演变的多重氧-缺陷中心与 Stein 的多重氧-缺陷模型完全符合. 图 1 还表明随着缺陷中心内氧原子增加, 组态环境愈拥挤, 吸收峰频率升高, 强度变弱, 退火消失温度升高这一规律. O(3) 中心的退火消失温度是 425°C, 从图 2 可见, 置代碳并不参与上述多重氧-缺陷中心, 因此无额外的吸收峰出现.

3.3 830 cm^{-1} 峰的退火行为

中子辐照产生的损伤缺陷比电子辐照严重而复杂, 尽管两者剂量相近, 但中子辐照产生的 830 cm^{-1} 峰的强度要比电子辐照强 3 倍. 此外, 中子辐照样还出现 2770 和 2898 cm^{-1} 与双空位 (V_2) 有关的吸收峰, 因此这两种辐照产生的 830 cm^{-1} 峰的退火行为有所不同. 从

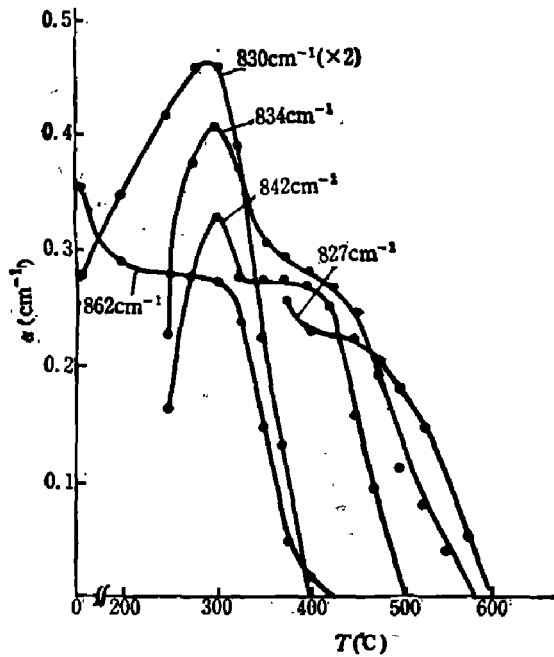


图2 CZ-Si 样品经中子辐照和恒时退火后各吸收峰的吸收系数(α)的变化

Fig. 2 Absorption coefficients (α) vs annealing temperature of the various bands (as designated) observed in an isochronally annealed CZ-Si sample irradiated with the dose of 3.69×10^{17} neutron/cm² prior to annealing

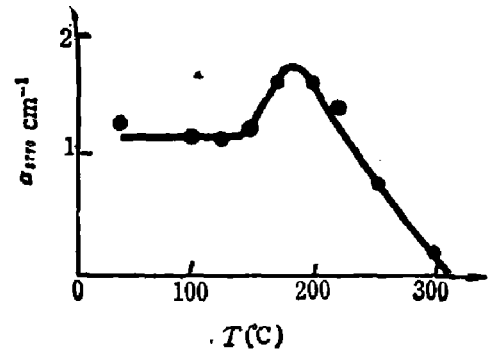


图3 与双空位有关的 2770 cm^{-1} 峰的恒时退火行为

Fig. 3 The isochronal annealing behavior of the divacancy-associated band 2770 cm^{-1}

图1可见, 电子辐照产生的 830 cm^{-1} 峰在退火时, 强度基本不变, $\sim 300^\circ\text{C}$ 时开始下降, 400°C 时消失, 而对于中子辐照, 由于双空位存在, 使 830 cm^{-1} 峰在退火时强度不断增加, 300°C 时达峰值, 400°C 时消失, 参见图2. 双空位的退火曲线见图3, 从图可见, 在 $\sim 175^\circ\text{C}$ 双空位强度开始上升, 这可能是硅点阵中四空位 (V_4) 分解成两个双空位的结果, 即 $V_4 \rightarrow V_2 + V_2$. 200°C 以上时, 双空位强度下降, 至 300°C 消失, 这是由于 $V_2 \rightarrow V + V$ 反应使双空位不断消失. 这些额外的单空位不断地被间隙氧俘获, 形成新的 A 中心, 使 830 cm^{-1} 峰在 300°C 达到峰值.

3.4 830 cm^{-1} 峰的宽化

我们的电子辐照退火实验表明 830 cm^{-1} 峰无宽化现象, 但在中子辐照^[6]及离子注入^[5]情况下出现宽化现象. 我们发现中子辐照后产生的 830 cm^{-1} 峰的半宽度与电子辐照后同样是 10 cm^{-1} , 但在 250°C 时, 该峰的底部已宽化, 明显出现 842 和 834 cm^{-1} 肩峰的痕迹, 随退火温度升高, 肩峰上移. 275°C 时 830 cm^{-1} 峰的半宽度增大到 $\sim 12.7 \text{ cm}^{-1}$, 325°C 时增大到 14 cm^{-1} , 350°C 时为 19 cm^{-1} . 至 375°C , 830 cm^{-1} 峰反而处于肩峰地位, 842 和 834 cm^{-1} 两个峰则明显呈现为主峰, 此时半宽为 24 cm^{-1} . 425°C 时, 830 cm^{-1} 峰消失, 出现 827 cm^{-1} 肩峰. 以后, 842 和 834 cm^{-1} 峰的强度不断降低, 成为 827 cm^{-1} 峰的肩峰, 半宽度减小到 20 cm^{-1} , 直至 600°C 全部消失. 这三个峰的退火曲线见图2. 室温下中子轰击后并不存在宽化现象, 而在 250°C 及 375°C 时才出现. 842 和 834 cm^{-1} 峰的退火行为与 830 cm^{-1} 峰一样, 先随退火温度而升高, 在 300°C 达极大值. 但它们 (包括 827 cm^{-1} 峰) 的退火消失温度均大于 830 cm^{-1} 峰, 分别为 500 、 550 及 575°C . 高的退火温度表明这三个峰

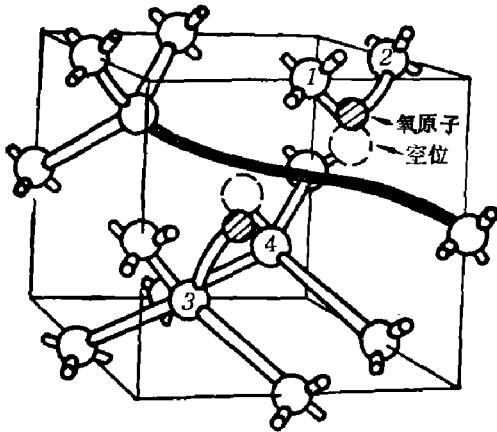


图 4 双空位组态模型

Fig. 4 The model for the divacancy configuration

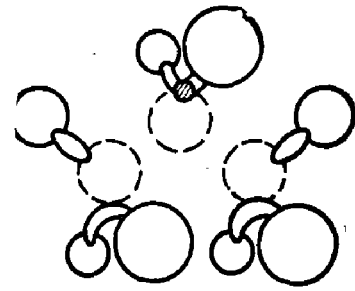
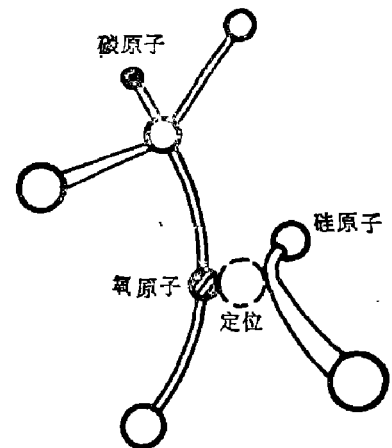


图 5 三空位组态模型

Fig. 5 The model for the trivacancy configuration

的组态不同于 A 中心,而是比 A 中心复杂,但与 830 cm^{-1} 峰相近的频率却表明这三个峰的组态和 A 中心十分类似。

根据上述结果和讨论,我们认为 830 cm^{-1} 峰的宽化是由于存在三个附加卫星峰所致,这三个峰的结构应类似于 830 cm^{-1} 峰。我们设想如下模型:在中子辐照或离子注入试样中存在双空位和四空位等缺陷,在 $\sim 300^\circ\text{C}$ 退火时,它们会分解而释放出单空位,这些空位如被已有的 A 中心俘获将形成多重空位-氧缺陷复合体,例如 $V_2\text{-O}$ 和 $V_3\text{-O}$,分别示于图 4 和图 5。在这种缺陷复合体中的氧和 A 中心中的氧一样占有接近点阵的位置,所以其振动频率和 A 中心中的氧十分接近,但由于周围环境不同,使频率向高频方向稍移,因而出现 842 和 834 cm^{-1} 峰。这种频率位置移动可能是由于多重空位周围的硅原子向内的弛豫量比单空位大而使 Si-O-Si 键变短而引起的。 827 cm^{-1} 峰则相反,其频率比 A 中心低,这可能是 A 中心次近邻的空位俘获间隙碳而成为置换碳,使与氧键合的近邻硅原子向反方向移动、弛豫量变小、 Si-O-Si 键变长的结果。 827 cm^{-1} 峰出现在 O(3) 中心的消失阶段的实验结果与我们建议的模型是一致的, 827 cm^{-1} 峰的可能组态模型见图 6。我们的这些模型是假设性的,尚有待进一步证实。

图 6 827 cm^{-1} 峰的可能组态模型
Fig. 6 The possible configuration model for the 827 cm^{-1} band

4 结 论

(1) O(3) 中心是辐照 CZ-Si 中仅次于 A 中心的一个强峰,从电子辐照后的恒时退火实验可见 O(3) 中心的退火对多重氧-缺陷复合体的形成及其转化无明显关系。

(2) 中子辐照产生的 830 cm^{-1} 峰的退火行为与电子辐照不同,其原因在于中子辐照样品中存在双空位,双空位在 $\sim 200^\circ\text{C}$ 开始分解释放单空位,从而使中子辐照产生的 830 cm^{-1}

峰在 300°C 有一峰值。

(3) 电子辐照产生的 830 cm^{-1} 峰在恒时退火时出现有规律的多重氧-缺陷复合体的转化,其退火行为曲线进一步证实 Corbett 和 Stein 提出的多重氧-缺陷复合体模型合理性。

(4) 中子辐照或离子注入产生的 830 cm^{-1} 峰在退火时的宽化与存在同 830 cm^{-1} 峰相似的三个卫星峰有关,我们根据卫星峰的退火行为初步提出: 842 和 834 cm^{-1} 两个峰是多重空位-氧缺陷复合体的组态模型, 827 cm^{-1} 峰是 A 中心的次近邻存在置代碳有关的缺陷复合体组态模型。我们将通过进一步研究证实上述模型。

参 考 文 献

- 1 Wathins G D, Corbett J W. *Phys. Rev.*, 1964; **121**: 1001; Corbett J W, Watkins G D, Chrenko E M et al. *Phys. Rev.*, 1961; **121**: 1015
- 2 Davies G, Oates A S, Newman R C et al. *J. Phys C: Solid State Phys.*, 1986; **19**: 841
- 3 Corbett J W, Watkins G D, McDonald R S. *Phys. Rev.*, 1964; **135**: A 1381
- 4 Lindström J Lennart, Svensson Bengt G. *Mat. Res. Soc. Symp.*, 1986; **59**: 45
- 5 Stein H J. *Materials Science Forum.*, 1986; **10/12**: 935
- 6 Ramdas A K, Fan H Y. *J. Phys. Soc. Japan.*, 1963; **18**: 33
- 7 Stein H J. *Appl. Phys. Lett.*, 1986; **48**: 1540

INFRARED STUDY ON RADIATION DEFECTS IN CZ-Si

QI MINGWEI, SHI TIANSHENG, CAI PEIXING

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050, China)

The infrared study on oxygen-defect complexes in electron-irradiated and neutron-irradiated CZ-Si containing high carbon are reported. The annealing behavior of electron irradiation induced 830 cm^{-1} band transforming to 889, 904, 969, 986, 1000 and 1006 cm^{-1} bands supports the multiple oxygen-defect complexes model previously proposed by Corbett and Stein. The broadening of neutron irradiation induced 830 cm^{-1} band during annealing is due to the presence of satellite bands 842, 834, and 827 cm^{-1} whose configuration is similar to that of 830 cm^{-1} band. Three defect models are tentatively proposed to account for these satellite bands.

Key words: infrared spectra, radiation effects, silicon (Si).