

# 氮气气氛下生长的 Si 单晶中 N—O 浅热施主的光热电离光谱研究

石晓红<sup>1)</sup> 刘普霖<sup>1)</sup> 张溪文<sup>2)</sup> 陈张海<sup>1)</sup> 史国良<sup>1)</sup> 沈学础<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海, 200083;

<sup>2)</sup>浙江大学硅材料国家重点实验室, 浙江, 杭州, 310027)

**摘要** 利用光热电离光谱方法研究了氮气气氛下生长的含氮 Si 单晶中浅热施主的热退火行为。结果表明, 氮气气氛下生长的 Si 单晶, 原生样品中就存在与 N、O 有关的浅热施主(STD)。在 450°C 退火条件下, STD 浓度最大; 650°C 退火后, 部分 STD 消失; 在 900°C 高温下作较长时间退火, 由于氮的浓度降低, STD 完全消失。

**关键词** 浅热施主, 含氮 Si 单晶, 光热电离光谱。

## 引言

由于氮气在工业上经常被用作 Si 晶体生长、材料制备及热处理工艺中的保护性气体, 因此对氮在 Si 晶体中行为的研究就显得异常重要。近来人们对这种 Si 单晶的热稳定及与 N、O 相关的杂质行为作了大量的研究工作。研究表明, 高温下氮在 Si 中能迅速扩散并容易与氧原子结合, 形成电活性的浅热施主<sup>[1,2]</sup>。K. L. Brower<sup>[3]</sup>等人研究了经过氮离子注入的 Si 中的杂质行为; Suezawa 等人<sup>[4]</sup>在把 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 加到熔体中进行氮掺杂的 Cz-Si 中发现了 5 种与 N—O 复合体相关的浅热施主; A. Hara 等人<sup>[5,6]</sup>在氮气气氛下高温退火后淬火的 Cz-Si 中发现了类似 Suezawa 观察到的几种 STD; C. M. Hu 等人及 C. S. Chen 等人分别利用光热电离光谱及红外吸收光谱方法在氮气气氛下生长的 Cz-Si 中发现了与 N、O 有关的浅热施主 D(N—O)<sup>[7]</sup>及热施主<sup>[8]</sup>。

我们利用高灵敏度的光热电离光谱(PTIS)研究了在氮气气氛下生长的 Cz-Si 中与 N—O 复合体相关的浅热施主的退火行为。这主要是因为在这种含氮 Si 单晶的生长过程中, Si 中与 N、O 相关的杂质含量较低, 通过吸收光谱很难观察到一些浓度极低的杂质的谱线及有关 D(N—O)的高激发态谱线, 而 PTIS 与吸收光谱比有更高的灵敏度和分辨率, 因而它能观察到含量极低的与 N、O 相关施主, 从而有效地研究退火过程中有关浅杂质的产生与消失。

## 1 实验

实验所用含氮 Si 样品是从同一片利用减压充氮工艺拉制的 n 型直拉 Si 单晶经切割、退火得到。作为比较, 样品 Ar-1 是在氮气保护气氛下生长的 n 型无氮杂质 Si 单晶, 所有样品晶向均为〈111〉。各样品参数及退火条件如表 1 所示, 样品中的 N、O 含量是通过测定样品

在  $963$  和  $1106\text{cm}^{-1}$  处的红外吸收强度而算得, 其它标因子分别为  $1.83 \times 10^{17}$  和  $2.45 \times 10^{17}$ .

表 1 样品参数  
Table 1 The parameters of samples

样品	退火温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	退火时间 (h)	室温电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	氧浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	氮浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )
N-1	As-grow		23.3	$7.8 \times 10^{17}$	$3.6 \times 10^{15}$
N-2	450	1	8.5	$7.8 \times 10^{17}$	$3.6 \times 10^{15}$
N-3	650	5	11.5	$7.3 \times 10^{17}$	$3.4 \times 10^{15}$
N-4	900	2	20.6	$1.2 \times 10^{17}$	$3.3 \times 10^{15}$
Ar-1	As-grow			$7.8 \times 10^{17}$	

制备样品的欧姆电极是测量电离光谱的关键, 我们首先在样品的两个制备电极之处进行磷离子注入, 再在约  $950^{\circ}\text{C}$  进行快速热退火, 退火时间为  $30\text{s}$ , 然后制成在液氮温度下保持欧姆特性的电极.

光热电离光谱的测量采用 Bruker IFS-113V 型快扫描红外傅里叶光谱仪和 Oxford 104F 型流动式光学低温杜瓦瓶进行, 样品被安装在一个冷屏式紫铜样品架上, 样品架与低温杜瓦瓶冷端间垫有铜片以增加热导, 样品温度通过  $10\mu\text{A}$  恒流条件下经过定标的  $107\Omega$  碳电阻温度计测量, 样品的光热电离信号首先经 113 型低噪声前置电压放大器放大, 再输入傅里叶光谱仪数据处理系统.

## 2 实验结果及讨论

图 1 和 2 分别给出了氩气氛下生长的 Cz-Si 样品 Ar-1 的光热电离谱及  $450^{\circ}\text{C}$  退火条件下含氮 Cz-Si 样品 N-2 的光热电离谱, 光谱分辨率为  $0.5\text{cm}^{-1}$ . 图 3 是不同退火条件下含氮 Cz-Si 样品在  $225 \sim 300\text{cm}^{-1}$  光谱范围的光热电离光谱. 样品温度均为  $28\text{K}$ . 从图中我们可以看出, 在氩气氛条件下生长的 Cz-Si 单晶的光热电离谱中, 除观察到 P 施主的一组谱线外,

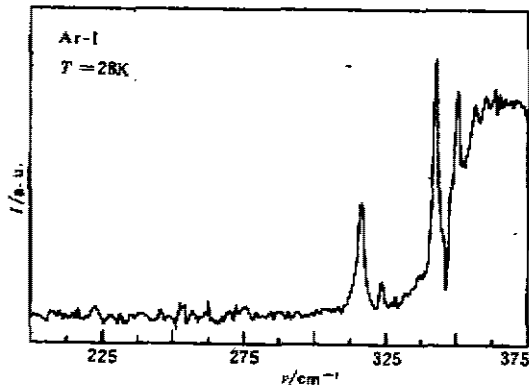


图 1 样品 Ar-1 的光热电离光谱  
Fig. 1 The photothermal ionization spectroscopy of sample Ar-1

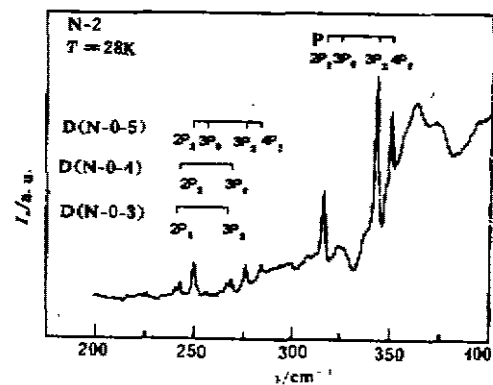


图 2 样品 N-2 的光热电离光谱  
Fig. 2 The photothermal ionization spectroscopy of sample N-2

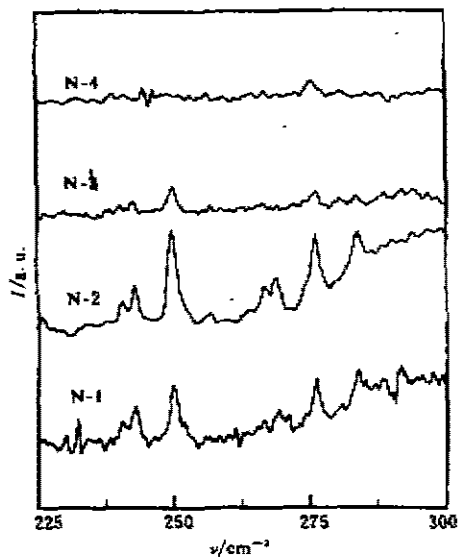


图3 不同退火条件下含氮硅样品的光热电离光谱  
Fig. 3 The photothermal ionization spectroscopy of samples in different annealing conditions

没有观察到其它杂质谱线, 而含氮 Si 单晶的样品中除 P 施主外, 原生样品 N-1 中即存在 3 种浅热施主, 这说明这种 Si 单晶在生长过程中, 氮就已进入 Si 中并形成了与氮相关的浅热施主, 当 450°C 退火后, 3 种浅热施主浓度增大, 其各激发谱线也最为明显. 由图 2 可明显看到, 除了 P 的一组谱线外, 在 240~310 $\text{cm}^{-1}$  之间有一些较弱的谱线, 这些谱线可以分为 3 组, 见表 2, 它们分别对应于 3 个不同的 N-O 浅热施主态, 标记为 D(N-O-3)、D(N-O-4) 和 D(N-O-5), 这些谱线的位置与 C. M. Hu 等人<sup>[7]</sup>报道的 (N-O) 复合浅热施主的光热电离谱线位置一致, 通过有效质量近似 (EMA) 模型计算的各 STD 的电离能也列于表 2.

当样品进行 650°C 退火后, 只有 2 种浅热施主 D(N-O-4) 和 D(N-O-5) 存在, 且浅热施主的浓度大为下降. 而经过 900°C 高温较长时间退火, 所有浅热施主均消失. 因为高温退火将会减少氧施主, 这一结果又证实了 3 种浅热施主

与氧相关. 结合上述结果, 说明了浅热施主的形成需要两种元素 N 和 O, 从而进一步证实了 D(N-O-3)、D(N-O-4) 和 D(N-O-5) 是与 N-O 复合体相关的浅热施主, 也表明在 650~900°C, 含氮 Si 单晶的电学性质是比较稳定的.

表 2 光热电离谱线位置 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 及各施主杂质的电离能  $E_i$  (meV)  
Table 2 PTIS line position ( $\text{cm}^{-1}$ ) and the ionization energy  $E_i$  (meV) of donor impurities

Transition	D(N-O-3)	D(N-O-4)	D(N-O-5)	P
1s-2p $_{\pm}$	240.58	242.98	249.74	316.27
1s-2p $_o$			256.49	323.99
1s-3p $_{\pm}$	266.61	269.02	276.26	342.79
1s-4p $_{\pm}$			283.97	350.02
$E_i$ (meV)	36.18	36.47	37.37	42.50

与 C. M. Hu 的结果一致, 我们没有观察到 Suezawa 等人利用红外吸收光谱观察到的 D(N-O-1) 和 D(N-O-2) 谱线. Suezawa 等人<sup>[9]</sup>认为不同的 D(N-O) 有不同的热稳定性, 样品在 900°C 退火 10min D(N-O-1) 和 D(N-O-2) 会消失, 而我们的样品经过了 950°C 和 30s 的快速退火, 因而不能观察到 D(N-O-1) 和 D(N-O-2). 另外, H. Nararro<sup>[10]</sup>的结果表明, Cz-Si 样品在经过 450°C 短时退火后, 氧将聚集并形成 9 种不同的与氧相关的热施主中心, 而我们的含氮 Si 样品经过 450°C 短时退火却没有观察到热施主. C. S. Chen<sup>[9]</sup>的结果表明含氮 Si 单晶上的 TD 热施主的产生需经过 300~550°C 的很长时间热退火才能较多形成 (约 90h 以上),

而且所形成的热施主浓度在高温 900℃ 约 2min 退火后, 将迅速减少. 这些结果说明含氮 Si 单晶中的氮原子很可能具有抑制 Si 中与氧相关的热施主的形成能力. 这可能是因为含氮 Si 单晶中的氧与氮结合形成 N-O 浅热施主, 从而减少了与氧相关的热施主的形成.

### 3 结语

用 PTIS 方法研究了含氮 Si 单晶中 N-O 复合型浅热施主的退火行为, 在氮作为保护性生长气体时, 一定数量的 N-O 复合型浅热施主在原生样品中即已存在. 退火温度高于 650℃ 时, STD 逐渐消失. 此外, 氮原子可能对 Si 中与氧相关的热施主的形成具有抑制作用. 含氮 Si 单晶的电学性质是较稳定的.

### 参考文献

- 1 Itob T Abe. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**:39
- 2 Steele A G, Lenchyshyn I C, Thewalt M L W. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**:148
- 3 Brower K L. *Phys. Rev.*, 1982, **B26**:6040
- 4 Suezawa M, Sumino K, Harada H. *et al. Jpn. J. Appl. Phys.*, 1986, **25**:L859
- 5 Hara A, Fukuda T, Miyabo T, *et al. Jpn. J. Phys.*, 1989, **28**:142
- 6 Hara A, Fukuda T, Miyabo T, *et al. Appl. Phys. Lett.* 1989, **54**:626
- 7 Hu C M, Huang Y X, Ye H J, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:2260
- 8 Chen C S, Li C F, Ye H J, *et al. J. Appl. Phys.*, 1994, **76**:3347
- 9 Suezawa M, Sumino K, Harada H, *et al. Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**:62
- 10 Nararro H, Griffin J, Weber J, *et al. Solid State Commun.*, 1986, **58**:151

## STUDY ON N-O SHALLOW THERMAL DONORS IN Cz-Si GROWN IN N<sub>2</sub> ATMOSPHERE BY MEANS OF PHOTOTHERMAL IONIZATION SPECTROSCOPY

Shi Xiaohong<sup>1)</sup> Liu Pulin<sup>1)</sup> Zhang Xiwen<sup>2)</sup> Chen Zhanghai<sup>1)</sup>  
Shi Guoliang<sup>1)</sup> Shen Xuechu<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

<sup>2)</sup>National Laboratory for Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

**Abstract** The annealing behavior of shallow thermal donors (STD) in Cz-Si grown in N<sub>2</sub> atmosphere was investigated by means of photothermal ionization spectroscopy. The results indicate the STDs have been formed during the Cz-Si growth. The concentration of STD has its maximum value after 450℃ annealing. A part of STD disappears after 650℃ annealing. All of the STD disappear after a long time annealing at 900℃.

**Key words** shallow thermal donors, N-doped Si crystal, photothermal ionization spectroscopy.