

硅单晶中氮-氧复合体的红外吸收研究*

杨德仁 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 浙江, 杭州, 310027)

Koji Sunimo

(Insitute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980, Japan)

摘要 对不同条件下含氮和不含氮的硅单晶, 在 300K 和 8K 下进行红外吸收研究. 实验结果表明: 含氮硅单晶和氮-氧复合物相关的红外吸收峰为 1030cm^{-1} , 1000cm^{-1} 和 806cm^{-1} .

关键词 硅, 氮-氧复合物, 红外吸收.

引言

在硅单晶中掺氮能够提高硅晶片的高温抗变形能力和抑制硅单晶中的漩涡缺陷^[1,2], Wagner^[3]曾利用红外吸收方法研究氮-氧复合体的性质, 他认为, 1030cm^{-1} , 1021cm^{-1} , 1000cm^{-1} , 815cm^{-1} 和 806cm^{-1} ($\leq 15\text{K}$) 吸收峰和硅中氮-氧复合体的振动吸收相关, 是氧杂质对硅中的双原子氮的微扰; Qi 等人^[4]在室温下测量了 1026cm^{-1} , 996cm^{-1} 和 801cm^{-1} 吸收峰强度的变化规律, 认为它们是硅中氮-氧复合体的产物; 除此而外, Yang 等人^[5]曾发现, 含氮硅单晶在热处理时, 有新的 839cm^{-1} 红外吸收峰(室温下)和氮-氧复合物对应. 本文对不同条件下含氮和不含氮的区熔(FZ)和直拉(CZ)硅单晶, 在室温(300K)和低温(8K)下进行红外吸收研究, 获得了与含氮硅单晶中氮-氧复合物相关的红外吸收峰.

1 实验

利用减压充氮生长直拉硅单晶技术生长具有不同氮浓度的含氮硅单晶样品, 样品氧浓度为 $8 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 氮浓度为 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$; 样品为 n 型掺磷, $\langle 111 \rangle$ 晶面, 电阻率为 $5 \sim 20 \Omega \text{cm}$; 样品双面化学抛光, 其厚度为 $2 \sim 3 \text{mm}$. 对条件基本相同的含氮区熔硅单晶和普通氩气生长无氮单晶作对比实验研究. 样品先在 5DX 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)上进行室温(300K)测量, 然后在 JIR100-FTIR 型红外光谱仪上作验证, 同时作低温(8K)红外吸收测量, 部分样品还在 Nic-7199C 型红外光谱仪上作低温重复试验, 以排

* 国家自然科学基金资助项目
本文 1994 年 8 月 12 日收到, 修改稿 1994 年 9 月 26 日收到

除可能的实验噪声影响. 实验利用低氧低碳高纯区熔硅单晶作标样; 热处理的样品经过 1[#] 液 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 4$) 和 2[#] 液 ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1 : 4$) 严格清洗, 并用去离子水反复冲洗后, 分别在氮气和氩气氛中热处理.

2 实验结果

2.1 含氮区熔硅单晶的红外吸收

在保护气氛中加入一定量的氮气, 区熔生长含氮区熔硅单晶, 其中氧碳杂质浓度都低于红外探测极限, 可以忽略. 图 1 是含氮区熔硅单晶的低温 (8K) 红外吸收光谱图, 图 1 中 967cm^{-1} 和 770cm^{-1} 吸收峰是和氮杂质相关, 被认为是硅晶体中双原子氮对的振动吸收^[6]. 在室温测量时, 这两个峰分别为 963cm^{-1} 和 766cm^{-1} .

2.2 不含氮直拉硅单晶的红外吸收

在直拉生长硅单晶时, 由于石英坩埚的影响, 将不可避免地引入氧杂质, 它们在硅晶格中处于间隙位置, 浓度一般在 10^{18}cm^{-3} 数量级. 图 2 是不含氮直拉硅单晶的低温 (8K) 红外光谱图, 图 2 中 1136cm^{-1} 峰是间隙氧的反对称伸缩振动吸收峰, 同时还有 1104cm^{-1} 和 1085cm^{-1} 两个较弱的吸收峰存在, 其中 1104cm^{-1} 峰和碳-氧复合体相关^[7], 而 1084cm^{-1} 吸收峰在以前的研究中未见报道. 在室温 (300K) 下测量红外吸收光谱时, 间隙氧的吸收峰在 1107cm^{-1} 处, 但峰形变宽, 1104cm^{-1} 和 1085cm^{-1} 吸收峰不能分辨.

2.3 含氮直拉硅单晶的红外吸收

在氮保护气氛中生长直拉硅单晶, 其中含有氧、氮杂质, 由于晶体长成后在炉内的冷却过程类似于一种热处理过程, 在这期间, 部分氮原子和氧原子将相互作用, 形成氮-氧复合体. 图 3 是含氮直拉硅单晶样品的低温 (8K) 红外吸收光谱图, 图 3 中有 1136cm^{-1} , 1104cm^{-1} , 1085cm^{-1} , 1030cm^{-1} , 1012cm^{-1} , 1000cm^{-1} , 967cm^{-1} , 806cm^{-1} 和 770cm^{-1} 吸收峰. 而在室温 (300K) 测其红外吸收峰时, 杂质引起的吸收峰分别为 1107cm^{-1} , 1026cm^{-1} , 1014cm^{-1} , 996cm^{-1} , 963cm^{-1} , 801cm^{-1} 和 766cm^{-1} , 其中 1104cm^{-1} 和 1085cm^{-1} 所对应的峰形由于 1107cm^{-1} 的变宽, 依然不能观察到.

2.4 含氮硅单晶在氮气氛中退火的红外吸收

将含氮硅单晶放在氮保护气氛中, 在 $700\sim 1050^\circ\text{C}$ 温度间进行等时和等温处理, 发现红外吸收光谱中的各相关峰线的强度会发生不同的变化. 在 700°C 以上较长时间退火时, 1136cm^{-1} , 1030cm^{-1} , 1012cm^{-1} , 1000cm^{-1} , 967cm^{-1} , 806cm^{-1} 和 770cm^{-1} (8K) 等峰的强度, 都有不同程度的降低, 其中 1030cm^{-1} , 1012cm^{-1} 和 1000cm^{-1} 吸收峰会迅速消失, 而新的吸收峰 843cm^{-1} 将会出现, 当达到一定强度后将不再增加. 图 4 表示含氮硅单晶在氮气氛中在

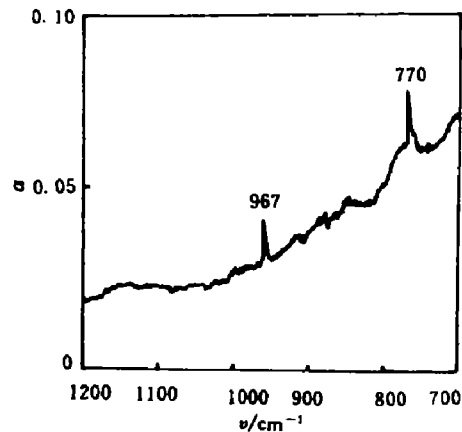


图 1 含氮区熔 (FZ) 硅单晶的红外吸收光谱
Fig. 1 IR spectrum of N-doped FZ silicon

700℃ 温度下退火 4h 后的低温(8K)红外光谱,和原始样品相比,大部分吸收峰的强度都降低,但有新的 839cm^{-1} 峰以较强的强度出现. 在室温测量其红外吸收光谱时,新增加的吸收峰也在 839cm^{-1} 处.

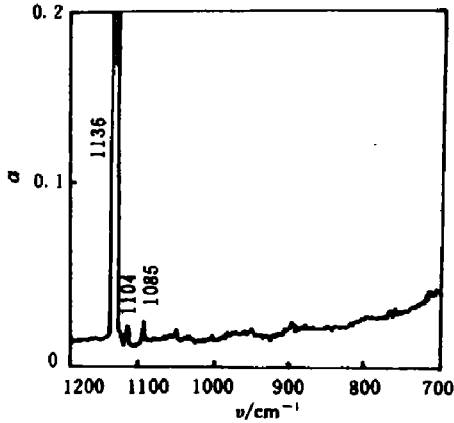


图 2 不含氮直拉(CZ)硅单晶的红外吸收光谱
Fig. 2 IR absorption spectrum of N-undoped CZ silicon

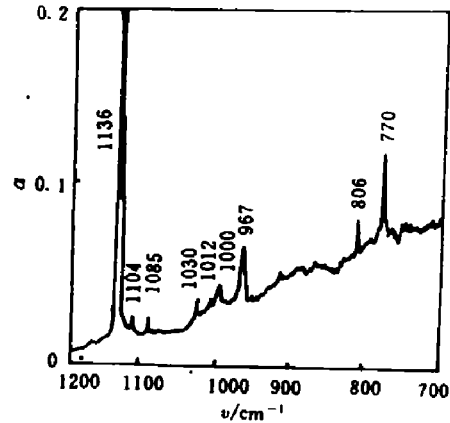


图 3 含氮直拉(CZ)硅单晶的红外吸收光谱
Fig. 3 IR absorption spectrum of N-doped CZ silicon

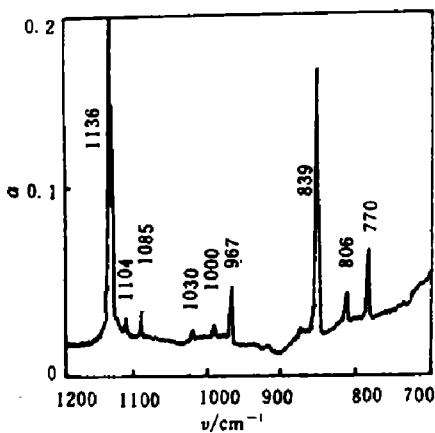


图 4 含氮直拉(CZ)硅单晶氮气氛 700℃ 退火 4h 的红外吸收光谱
Fig. 4 IR absorption spectrum of N-doped CZ silicon annealed at 700℃ for 4h in nitrogen ambient

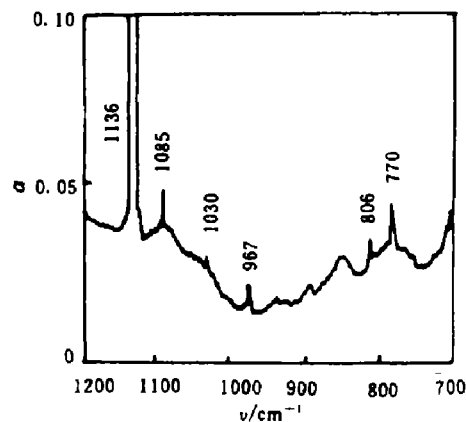


图 5 含氮直拉(CZ)硅单晶氩气氛 800℃ 退火 2h 的红外吸收光谱
Fig. 5 IR absorption spectrum of N-doped CZ silicon annealed at 800℃ for 2h in argon ambient

2.5 含氮硅单晶在氩气氛中退火的红外吸收

将含氮硅单晶在氩气氛中等时和等温热处理,退火温度为 $500\sim 1000\text{℃}$,实验发现,和氮气氛中退火相同,在 700℃ 以上退火时, 1030cm^{-1} , 1012cm^{-1} , 1000cm^{-1} 和 806cm^{-1} 吸收峰逐渐降低,最终趋于消失.但是,在低温红外光谱中没有发现新的 843cm^{-1} 峰或其它吸收峰.图 5 是含氮硅单晶在氩气氛中在 800℃ 温度下退火后的低温红外光谱,和图 3 相比,显然没

有更多的吸收峰. 在室温下红外吸收谱测量时, 也没有发现新的 839cm^{-1} 吸收峰.

3 讨论

根据不同条件下含氮和不含氮硅单晶在 300K 和 8K 的红外吸收实验, 与硅单晶中氧、氮杂质相关的红外吸收峰见表 1 和表 2.

表 1 室温(300K)硅单晶的红外吸收光谱线
Table 1 Infrared absorption lines of silicon at 300K

样品	含氮 FZ 硅	不含氮 CZ 硅	含氮 CZ 硅	氮气退火 含氮硅	氩气退火 含氮硅	备注
峰位 (cm^{-1})	—	1107	1107	1107	1107	氧
	—	—	1026	1026	1026	N-O
	—	—	1012	—	—	N-O
	—	—	996	996	996	N-O
	963	—	963	963	963	氮
	—	—	—	839	—	Si_3N_4
	—	—	801	801	801	N-O
	766	—	766	766	766	氮

表 2 低温(8K)硅单晶的红外吸收光谱线
Table 2 Infrared absorption lines of silicon
at low temperature (8K)

样品	含氮 FZ 硅	不含氮 CZ 硅	含氮 CZ 硅	氮气退火 含氮硅	氩气退火 含氮硅	备注
峰位 (cm^{-1})	—	1136	1136	1136	1136	氧
	—	1104	1104	1104	—	C-O
	—	1085	1085	1085	—	氧沉淀
	—	—	1030	1030	1030	N-O
	—	—	1012	—	—	N-O
	—	—	1000	1000	1000	N-O
	967	—	967	967	967	氮
	—	—	—	839	—	Si_3N_4
	—	—	806	806	806	N-O
	770	—	770	770	770	氮

从表 2 可知, 含氮区熔硅单晶中仅有 $967(\text{cm}^{-1})$ 和 $770(\text{cm}^{-1})$ 两个吸收峰(见图 1)和氮原子直接相关, 这和 Stein^[6] 的结论相同. 而不含氮氩气氛生长硅单晶主要含有氧杂质, 其间隙氧的红外吸收峰为 $1136(\text{cm}^{-1})$ (见图 2), 而 $1104(\text{cm}^{-1})$ 峰则属于碳-氧(C-O)复合体的吸收, 但 $1085(\text{cm}^{-1})$ 吸收峰则是首次报道, 这个峰同样存在于含氮直拉硅单晶的原始样品中(见图 3), 当在氮气或氩气中热退火时, 该峰强度有增加(见图 4, 图 5), 这和其它峰强度都大为减少大不相同, 所以 $1085(\text{cm}^{-1})$ 很可能是氧沉淀的特征吸收峰之一.

在含氮硅单晶样品的低温红外光谱图(图 3)中除了和氧相关的 1136cm^{-1} , 1104cm^{-1} 和 1085cm^{-1} 吸收峰, 以及氮原子的 967cm^{-1} 和 770cm^{-1} 吸收峰外, 还有 1030cm^{-1} , 1012cm^{-1} , 1000cm^{-1} 和 806cm^{-1} 吸收峰存在, 显然这些峰的存在是和硅中氮-氧复合体相关. 其中有关 1030cm^{-1} , 1000cm^{-1} 和 806cm^{-1} 吸收峰是氮-氧复合体振动吸收的结论和 Wagner^[3] 及 Qi^[4] 是一致的. 本实验中还发现了 1012cm^{-1} 吸收峰和 N-O 复合体相关, 在室温下和 1014cm^{-1} 吸收峰相对应, 但是该吸收峰强度很弱, 在硅单晶热处理后, 该峰迅速消失, 在 Wagner^[3] 等人的低温红外研究中却没有发现这个峰的存在, 所以 1012cm^{-1} 吸收峰是否肯定和 N-O 复合体相关, 有待进一步论证.

当含氮硅单晶分别在氮气氛中和氩气氛中作相应的热退火时, 发现在氮气氛中退火的含氮硅单晶的红外吸收有新的 839cm^{-1} (8K) 峰出现, 而在氩气氛中退火的同一样品, 则没有此吸收峰线形成(见图 4 和图 5), Yang 等人^[5] 的实验也是在氮气氛中退火发现该吸收峰的, 因此, 可以认为该吸收峰的出现是和退火时氮保护气氛有关, 而和硅中氮-氧复合体没有直接联系, 该吸收峰显然是中高温退火时氮气和硅表面反应形成 Si_3N_4 层所导致.

Wagner 等人^[3] 曾报道在低温 ($\leq 15\text{K}$) 红外吸收谱中, 1021cm^{-1} , 815cm^{-1} 吸收峰也和 N-O 复合体相关, 其它研究者在室温红外测量研究中都没有证实^[4,5], 我们在 NiC-7199 和 JIR100 型红外光谱仪上作了大量低温实验, 也没有发现这两峰的存在; Wagner^[3] 报道这两个峰强度极弱, 分别叠加在 1030cm^{-1} 和 806cm^{-1} 吸收峰上, 根据我们的实验, 我们相信这可能是测量中的噪声, 而和 N-O 复合体无关.

4 结论

经过测量不同条件下的含氮和不含氮直拉、区熔硅单晶的室温 (300K) 和低温 (8K) 红外吸收光谱, 证实在含氮硅单晶中 1030cm^{-1} , 1000cm^{-1} 和 806cm^{-1} 吸收峰 (8K) 和 N-O 复合体相关, 839cm^{-1} 吸收峰则是氮气氛中退火硅表面形成的硅氮化物的吸收, 而 1021cm^{-1} 和 815cm^{-1} 吸收峰可能是测量噪声, 这和 N-O 复合体无关.

参考文献

- 1 Sumino K, Imai M. *Philos. Mag.*, 1983, **A43**:753
- 2 Sumino K, Yonenaga I, Imai M, et al. *J. Appl. Phys.* 1983, **54**:5016
- 3 Wagner P, Oeder R, Zuulwhner W, et al. *Appl. Phys.*, 1986, **A46**:73
- 4 Qi M W, Tan S S, Zhu B, et al. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**:3775
- 5 Yang D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:1227
- 6 Stein H J. *Mat. Res. Soc Symp.*, 1986, **59**:523
- 7 Shirakawa Y, Yamada-kaneta H, Ogawa T. *Mat. Sci. Froum*, 1993, **117~118**:201

INFRARED ABSORPTION STUDY OF NITROGEN-OXYGEN COMPLEX IN SILICON *

Yang Deren Que Duanlin

(National Laboratory of Silicon Materials Science, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

Koji Sunimo

(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980, Japan)

Abstract The N-doped and N-undoped single crystal silicon under different conditions was investigated by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) at room temperature (300K) and low temperature (8K). The experiments pointed out that the 1030cm^{-1} , 1000cm^{-1} and 806cm^{-1} optical absorption lines are related to the nitrogen-oxygen complex in nitrogen-doped CZ silicon.

Key words silicon, nitrogen-oxygen complex, infrared absorption

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China