

硅、锗中氧的低温红外吸收

许振嘉 陈玉璋 江德生 宋春英

(中国科学院半导体研究所)

李贺成 宋祥芳 叶亦英

(冶金工业部有色金属研究院) (武汉大学物理系)

1979年9月3日收到

提 要

在6—300 K下,利用红外傅里叶光谱仪研究了400—4000 cm^{-1} 间的硅、锗中氧的红外吸收。采用高分辨条件时,分辨率可达0.5 cm^{-1} 。

研究了在低温下利用硅的1106 cm^{-1} 吸收峰和锗的855 cm^{-1} 吸收峰探测硅和锗氧含量的探测限和误差。若样品厚度为2 cm,估计在20 K下,硅中氧含量探测限 $\sim 9.6 \times 10^{14}$ 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$,锗中氧含量探测限 $\sim 3.0 \times 10^{14}$ 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 。同时,对不同生长条件下直拉锗单晶的氧含量进行了研究,并与用锂沉淀法所求得的锗中氧含量加以比较。

对不同氧含量的硅样品的1106 cm^{-1} 吸收峰在6—300 K的变化进行了观察和讨论。

氧在硅、锗中是一种常见杂质。它在晶体中的含量和所处状态与晶体生长条件、热历史有密切关系,同时对晶体的性质、器件工艺和质量也有重要影响。因此,研究氧在硅、锗中的作用多年来一直是一个重要课题^[1]。

对硅、锗的室温红外吸收研究表明,硅在1106 cm^{-1} ($\sim 9 \mu\text{m}$),锗在855 cm^{-1} ($\sim 11.7 \mu\text{m}$),存在氧的特征吸收峰。这些峰可分别归因于晶格填隙氧产生的Si-O键^[2]和Ge-O键^[3]的反对称伸张振动 ν_3 。利用这些特征吸收峰,目前已建立了非破坏性鉴定硅、锗中溶解填隙氧含量的常规方法^[4,5]。

用于制作低能粒子硅、锗探测器的单晶材料,氧含量必须很低;同时随着超大规模集成电路的发展,也要求硅中氧含量尽可能低。因此,希望鉴定氧含量的方法简易而又具有较高的灵敏度。本文目的是利用液氮和液氦温度的高分辨红外吸收光谱,研究硅、锗中氧的低温特征红外吸收,同时讨论用低温红外吸收方法测定氧含量的极限和误差。

一、实验方法

用IFS 115傅里叶光谱仪进行红外吸收测量。波长范围为2.5—25 μm 。在测量硅、锗中氧的特征吸收和晶格吸收时,一般选用2 cm^{-1} 的较低分辨率;在研究低温下氧吸收峰的精细结构时,选用了干涉图进行切趾处理后为0.5 cm^{-1} 的高分辨率。

在光路内置入低温恒温器进行低温测量。样品架用流动液氮或液氦致冷,同时可用

电阻加热器变温并可自动控温。

为了减少空气中的水气和二氧化碳对测量的干扰,我们用液氮蒸发出来的干氮或经空气干燥器干燥的空气清洗光路。从实验可见,单光束光谱中二氧化碳和水的吸收明显减少,符合实验要求。

样品的温度除用样品架上的热敏电阻测量外,还用金铁-镍铬热偶直接在样品上进行测量。为了减少由引线传入的热量干扰,热偶预先在样品架上缠绕几圈,然后再与样品接触。样品与样品架之间垫以铝箔,以便增加热导,减少温差。

所用样品,按形状可分为两种:方形样品厚度为0.05—0.2 cm,面积约为 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 。柱形样品直径约为1.2 cm,高度约为1—2 cm。对高纯硅、锗测量时,用柱形样品。样品按光学实验要求,进行两面机械抛光。所有样品面积都比光斑斑点面积大。

在测量中,我们主要用空气参比法,有时也用厚度相同的“无氧”样品作为参比,即样品参比法。在计算氧的特征吸收系数,采用透过率基线法和用完整透射公式计算两种方法。

基线法采用的公式为

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{T_0}{T_m} \text{ cm}^{-1}, \quad (1)$$

式中 α 为吸收系数(cm^{-1}), d 为样品厚度(cm), T_m 为吸收峰的最小透过率, T_0 为 T_m 相对应波数处基线上的透过率。

完整透射公式采用

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (2)$$

式中 T 为透过率, R 为反射率。

对高阻(电阻率大于几—几十 $\Omega \cdot \text{cm}$)硅、锗,在波长 $< 25 \mu\text{m}$ 范围内,(2)式中的 R 可视为常数^[6]。对 R 值,我们也曾用很薄的样品进行验证,与文献[5]的结果相符。对硅,我们取 $R = 0.30$;对锗,取 $R = 0.36$ 。用计算机列出(2)式的($T-\alpha d$)关系表。根据测量的 T 值,从表算出 α 值。

二、实验结果

1. 锗中氧的低温红外吸收

1) 855 cm^{-1} ($\sim 11.70 \mu\text{m}$) 吸收带

按生长条件,所用锗样品包括三类,如表1所示。第一类是用石墨坩埚,在流通的纯氩或纯氢中生长。第二类是用石英坩埚,在流通的纯氩或纯氢中生长。第三类是用石墨坩埚,在通过水鼓泡瓶的氢或氩中生长。

第一类样品的室温红外吸收谱,只在 $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 11.63 \mu\text{m}$)附近观察到一个半宽大于 8 cm^{-1} 的吸收峰,在其高频侧($\sim 880 \text{ cm}^{-1}$)吸收很小,如图1所示。温度降低到20 K,该吸收峰仍为一个半宽大于 8 cm^{-1} 的宽吸收峰,形状与300 K的吸收峰完全一样,频

表1 锗样品特性

样品编号	样品厚度 (cm)	型号	300 K 电阻率 ($\Omega\text{-cm}$)	晶体生长条件	红外吸收温度 (K)	氧含量 (原子· cm^{-3}) (红外吸收法)	氧含量 (原子· cm^{-3}) (锂沉淀法)
Ge-78-1	2.42	p	~47	石墨坩埚, 流动氩在水中鼓泡	20	5.9×10^{15}	6×10^{15}
Ge-78-5 上	2.28	p	15.8	石墨坩埚, 流动氩在水中鼓泡 (20ml/min)	78	5.8×10^{15} *	4.28×10^{15}
Ge-78-5 下	2.23	p	19.5	石墨坩埚, 流动氩在水中鼓泡 (160ml/min)	23	6.5×10^{15}	4.92×10^{15}
Ge-78-2	2.38	p	26	石墨坩埚, 一次抽真空 (10^{-2} torr), 充氩	12.5	$< 3 \times 10^{14}$	7×10^{13}
Ge-78-3	2.05	p	~47	石英煨碳坩埚, 三次抽真空 (10^{-2} torr), 通氢	20	8.7×10^{14}	2×10^{15}
Ge-78-4	2.34	p	40	石墨坩埚, 一次抽真空 (10^{-2} torr), 通氢	18	$< 3 \times 10^{14}$	

* 根据公式, $[O] = 4.85 \times 10^{16} \alpha$ 氧原子· cm^{-3} .

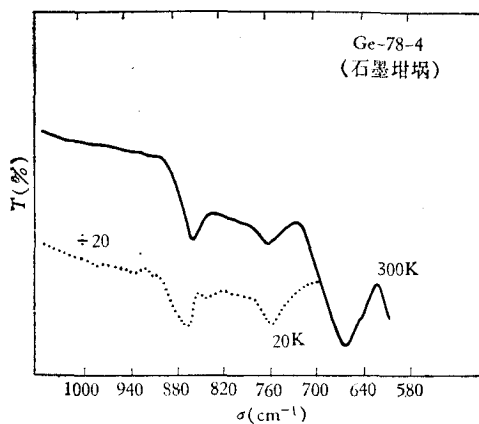


图 1

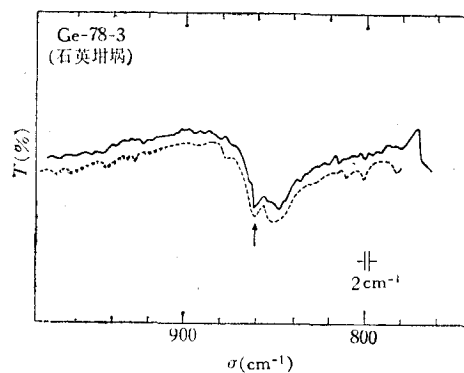


图 2

— 为 14 K; - - 为 16 K

移很少。降温到 12.5 K, 仍然如此。由此可见, 我们在这类样品未观察到氧的特征吸收, 所观察到的是晶格吸收峰。

第二类样品的室温红外吸收谱与第一类样品相似, 但随温度的降低, 例如 ~16 K, 氧的特征吸收逐渐可从晶格吸收的背景中分辨出来。氧特征峰的半宽度随温度降低而变窄, 峰值吸收系数相应增大, 如图 2 所示。用波数打印程序显示的准确波数位置为 862.0 cm^{-1} , 即从 300 K 下的 855 cm^{-1} 频移到 862.0 cm^{-1} 。

第三类样品的室温红外吸收谱, 除在 860 cm^{-1} 附近观察到一个半宽大于 8 cm^{-1} 的宽吸收峰外, 在高频侧 (~ 880 cm^{-1}) 还有一个不易分辨的吸收“肩”, 如图 3(a) 所示。但据此吸收峰无法作出氧含量的估计。随着温度的降低, 氧的特征吸收峰在 80 K 逐渐可从晶格吸收的背景中分辨出来。此时, 氧的特征吸收峰波数位置为 861.1 cm^{-1} 。氧峰的半宽随温度的降低而变窄, 峰值吸收系数相应增大, 如图 3(b) 所示。在 20 K 下, 用波数打印程序显示的准确位置为 862.0 cm^{-1} , 半宽小于 2 cm^{-1} 。该样品的吸收系数随温度的变化如

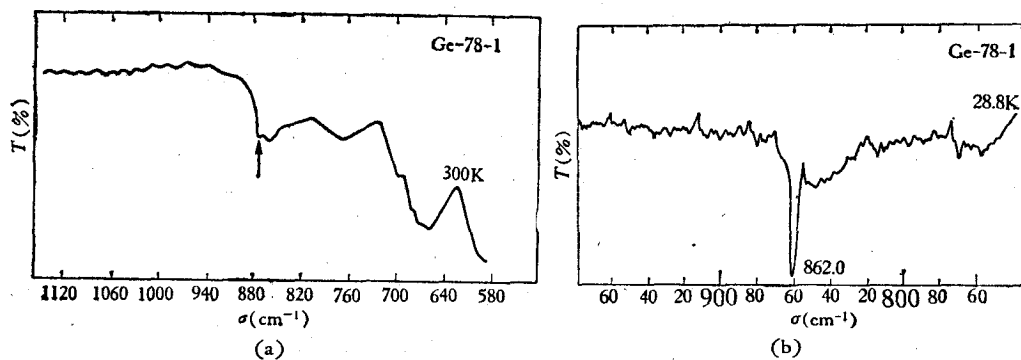


图 3

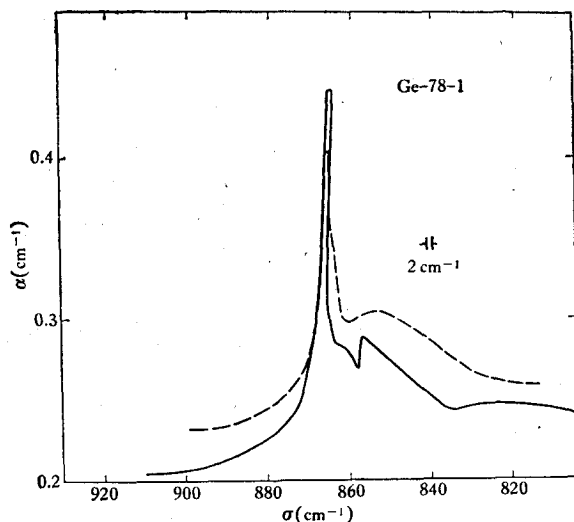


图 4

— 为 12.5 K; - - 为 43 K

图 4 所示。

从以上结果可见，锗在 855 cm^{-1} 的氧特征吸收峰，当温度降低后，是一个半峰很狭 ($<2\text{ cm}^{-1}$) 的单一锐峰，未发现任何精细结构。

2) 不同生长条件的锗单晶的氧含量

根据以下公式^[5]，计算锗中的氧含量，

$$300\text{K}, [\text{O}] = 1.25 \times 10^{17} \alpha \text{ 氧原子} \cdot \text{cm}^{-3}, \quad (3)$$

$$20\text{K}, [\text{O}] = 3.1 \times 10^{16} \alpha \text{ 氧原子} \cdot \text{cm}^{-3}. \quad (4)$$

对不同生长条件的锗单晶，所得的氧含量如表 1 所示。表中同时列出利用扩散锂后电阻率随时间变化的锂沉淀法所确定的氧含量，以资比较。从表 1 还可看出，带有水气氛中生长的锗单晶，氧含量较高， $\sim 10^{16}$ 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 。在纯氩与纯氢中生长的锗单晶，两者氧含量无差别。但用石墨坩埚或石英坩埚，则氧含量有显著不同。用熏碳石英坩埚生长的锗单晶，氧含量 $\sim 9 \times 10^{14}$ 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$ ，而用石墨坩埚生长的锗单晶，其氧含量在探测限之下。

2. 硅中氧的低温红外吸收

1) 1106 cm^{-1} 吸收带

所用硅单晶样品包括三类: 第一类是在高真空($\sim 10^{-6}$ torr)下的无坩埚区熔硅单晶; 第二类是在氢气中生长的无坩埚区熔硅单晶; 第三类是在氩气中从石英坩埚直拉的硅单晶. 条件如表 2 所示.

表 2 硅样品特性

样品编号	生长方法	型号	300 K 电阻率 ($\Omega\text{-cm}$)	样品厚度 (mm)	低温红外吸收测量情况	300 K 测定氧含量 (原子 $\cdot\text{cm}^{-3}$)
Si-78-1	10^{-6} torr 真空无坩埚区熔	p	~ 18000	10.6	12 K 下未观察到 1106 cm^{-1} 吸收峰的精细结构	未测出
Si-78-7	10^{-6} torr 真空无坩埚区熔	n	~ 39000	11.7	14.5 K 未观察到 1106 cm^{-1} 吸收峰的精细结构	未测出
Si-78-7	10^{-6} torr 真空无坩埚区熔	p	~ 14000	9.9	同上	未测出
Si-78-2	氢气中无坩埚区熔	p	5000	9.8	20 K 下观察到 1106 cm^{-1} 吸收峰的精细结构	1.20×10^{17}
Si-78-4	日本无坩埚区熔单晶	p	56000	6.0	观察了 $\sim 98\text{K}$ 以下温度的 1106 cm^{-1} 吸收峰的变化	3.39×10^{17}
Si-78-3	日本单晶	n	4.5	4.0	观察了 300—105 K 间 1106 cm^{-1} 吸收峰的变化	6.06×10^{17}
Si-79-1	石英坩埚, 氩气中直拉	p	~ 8	2.0	4—6 K 下观察了 1106 cm^{-1} 吸收峰的精细结构	1.17×10^{18}
Si-79-4	石英坩埚, 氩气中直拉	p	~ 8	1.8	4—6 K 下观察了 1106 cm^{-1} 吸收峰的精细结构	1.99×10^{18}

按以下公式^[4,5]计算硅中的氧含量:

$$300 \text{ K, 空气掺比法, } [\text{O}] = 4.81 \times 10^{17}(\alpha - 0.4) \text{ 氧原子} \cdot \text{cm}^{-3}, \quad (5)$$

$$78 \text{ K, 空气掺比法, } [\text{O}] = 2.40 \times 10^{17}(\alpha - 0.2) \text{ 氧原子} \cdot \text{cm}^{-3}, \quad (6)$$

$$20 \text{ K, 已扣除晶格吸收, } [\text{O}] = 9.6 \times 10^{16}\alpha \text{ 氧原子} \cdot \text{cm}^{-3}, \quad (7)$$

$$8 \text{ K, 已扣除晶格吸收, } [\text{O}] = 2 \times 10^{16}\alpha \text{ 氧原子} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (8)$$

第一类样品(如 Si-78-1)的室温红外吸收谱,在 1106 cm^{-1} 有一个半宽大于 32 cm^{-1} 的吸收峰. 如图 5 所示. 若据此峰,用空气掺比法,按(5)式计算,所得氧含量 $\sim 8 \times 10^{16}$ 氧原子 $\cdot\text{cm}^{-3}$. 但事实上,当温度降到 12 K,如图 5 所示,可清楚看见该吸收峰的形状和宽度变化不大,只是频率位置随温度降低向高频方向略有移动,同时吸收明显降低. 显然,这是早已证实的硅的三声子晶格吸收,而不是填隙氧作为局部晶格缺陷所引起的特征吸收峰.

第二和第三类样品的氧含量一般在 10^{17} cm^{-3} 以上,用样品掺比法,可得到半宽 $\sim 32 \text{ cm}^{-1}$ 的 1106 cm^{-1} 吸收峰,基线是平坦的. 因此,利用(5)式可以方便地算出硅中的氧含量.

2) 1106 cm^{-1} 吸收带在低温下的变化

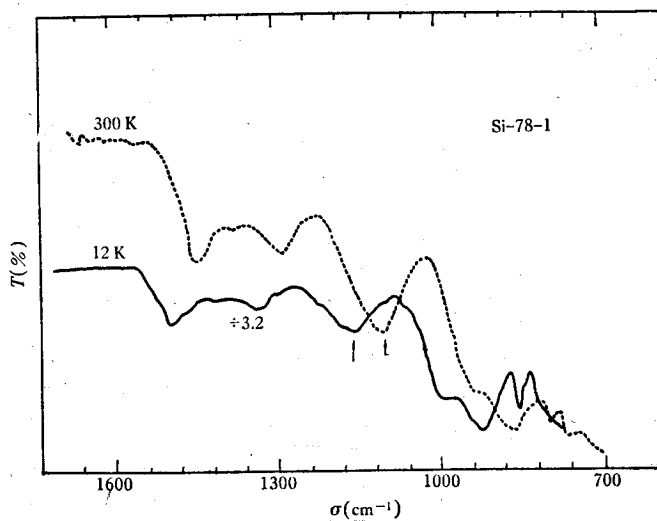


图 5

(1) 300—78 K

样品 Si-78-3 (含氧量 $\sim 6.06 \times 10^{17}$ 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$) 在室温下的 1106 cm^{-1} 吸收带, 随温度降低向高频方向移动。达 $\sim 150 \text{ K}$ 时, 在 $\sim 1136 \text{ cm}^{-1}$ 处开始出现吸收“肩”, 达 $\sim 120 \text{ K}$ 或稍低温度, 这吸收“肩”明显地成为一个锐峰。此时可以清楚地看见, 1106 cm^{-1} 吸收

峰分裂为 $\sim 1127 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1136 \text{ cm}^{-1}$ 两个吸收峰。随温度下降, 两个峰的半宽有所变窄, 峰值增大, 峰变锐。频移主要发生在 300 K 至 120 K 之间。当温度继续下降, 频移量较小。 1106 cm^{-1} 吸收带在 $300-78 \text{ K}$ 间的变化, 如图 6 所示。在 80 K , 用 0.5 cm^{-1} 高分辨率作光谱图, 如图 7 所示。可以清楚看见两个

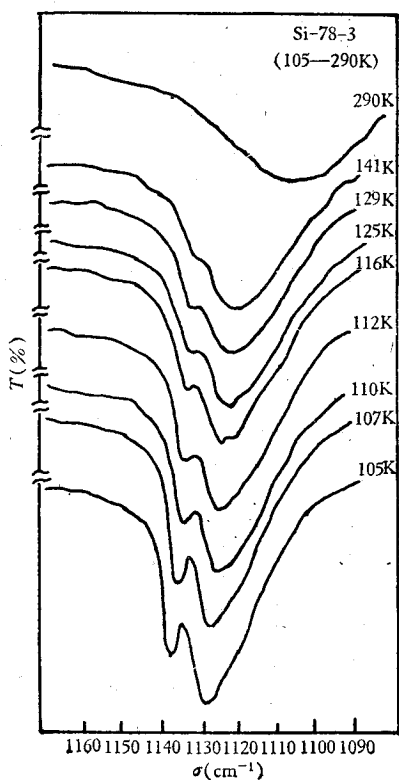


图 6

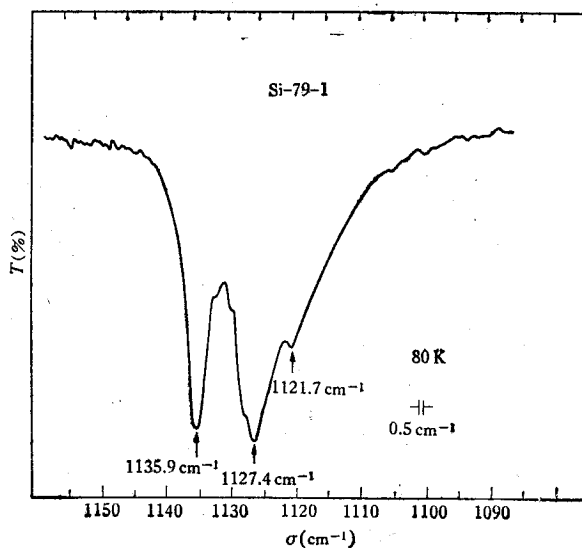


图 7

吸收峰 (1135.9 cm^{-1} , 1127.4 cm^{-1}) 和一个吸收肩 (1121.7 cm^{-1})。

我们对 1127.4 cm^{-1} 和 1135.9 cm^{-1} 两个峰的吸收系数 α_{1127} 和 α_{1136} 进行了观察。对氧含量为 10^{17} — 2×10^{18} 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 的单晶样品, 我们发现 α_{1127} 在 $\sim 78 \text{ K}$ 总是比 α_{1136} 大。 $\alpha_{1127}/\alpha_{1136}$ 的变化范围为 1.20—1.04。对氧含量为 2×10^{18} 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 的硅样品, 在真空 (10^{-4} torr) 下进行 1350°C , 1100°C , 860°C , 450°C , 各四小时以上的热处理, 也得相类似结果, 即 $\alpha_{1127} > \alpha_{1136}$, $\alpha_{1127}/\alpha_{1136}$ 在 1.22—1.10 之间变化。若以 α_{1127} 与室温下 1106 cm^{-1} 吸收峰的吸收系数 α_{1106} 相比较, $\alpha_{1127}/\alpha_{1106}$ 的比值对上述热处理样品, 变化范围为 1.99—2.26; 对不同氧浓度 10^{17} — 2×10^{18} 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 的样品, 变化范围是 2.61—2.18。与文献 [5] 的结果相似, $\alpha_{1127}/\alpha_{1106}$ 的比值似乎与样品的氧含量有关。这方面结果尚待深入研究。

(2) 78—4 K

对样品 Si-79-1, 从液氮温度继续降温, 可以看出 1127.4 cm^{-1} 和 1135.9 cm^{-1} 两吸收峰的峰值不断增强。从约 40 K 开始, 1127.4 cm^{-1} 吸收峰随温度进一步降低, 峰值不断减弱; 相反, 1135.9 cm^{-1} 吸收峰的峰值则不断增强。 1121.7 cm^{-1} 吸收峰的温度与强度变化规律类似于 1127.4 cm^{-1} 吸收峰。对氧含量 $\sim 2 \times 10^{18}$ 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 的样品, 我们得到

$$\frac{\alpha_{1136}(8\text{K})}{\alpha_{1106}(300\text{K})} \geq 18.$$

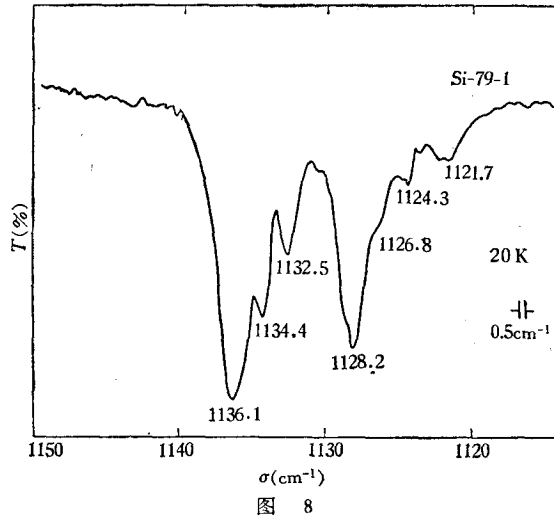
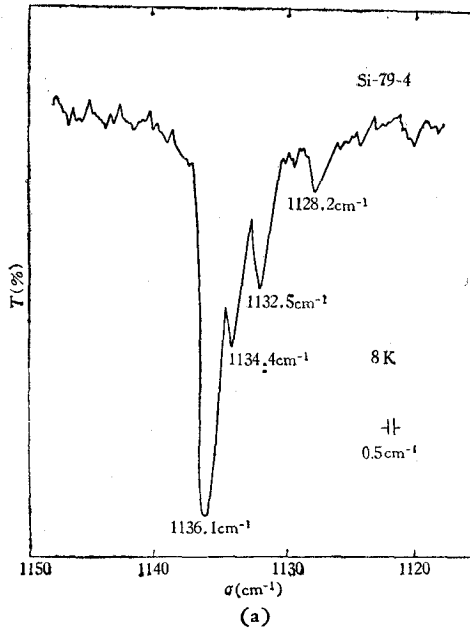
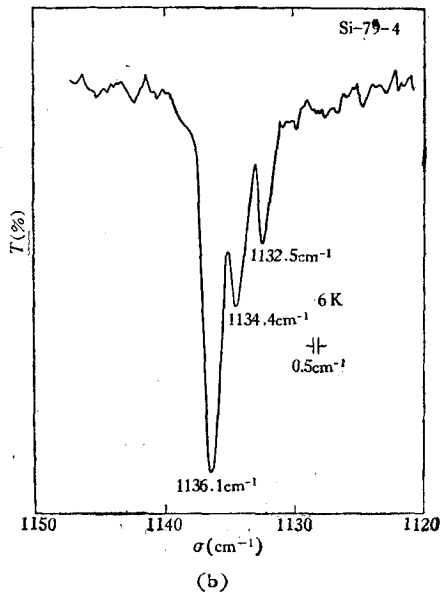


图 8



(a)



(b)

图 9

随温度从 78 K 向下降低,在主吸收峰 1127.4 cm^{-1} 和 1135.9 cm^{-1} 的低频侧有弱峰出现。在 20K 下,如图 8 所示,可以清楚地看见有 7 个峰。温度从 20K 进一步降低,在 8K, 1128.2 cm^{-1} 吸收峰很弱,在 6 K, 1128.2 cm^{-1} 吸收峰则完全看不见,只剩下 1136.1 cm^{-1} 吸收峰及两个相差 2 cm^{-1} 的侧峰,如图 9 (a) 和 (b) 所示。吸收峰精细结构随温度变化情况,如图 10 所示。按照温度变化规律,这些吸收峰可分为三组: A 组, B 组和 C 组。如表 3 所示。

应当指出,不同氧含量的硅样品,在不同温度下所出现的主、侧峰及其强弱不尽相同。例如有些样品在 20 K 下可观察到 7 个峰,但有些样品则不然。关于吸收峰精细结构的吸

表 3*

$T(\text{K}) \backslash \sigma(\text{cm}^{-1})$	6K	8K	22K	32K	40K	53K	72K
A	1136.1	1136.1	1136.1	1136.1	1136.1	1136.1	1135.9
A ₁	1134.4	1134.4	1134.4	1134.4	1134.4	1134.4 (肩)	
A ₂	1132.5	1132.5	1132.5	1132.5	1132.5	1132.5 (肩)	
B		1128.2	1128.2	1128.2	1128.2	1127.9	1127.4
B ₁			1126.8	1126.8 (弱肩)	1126.8 (弱肩)		
B ₂			1124.3	1124.9	1124.5 (肩)	1124.5 (肩)	
C			1121.4	1121.7	1121.7	1121.7	1121.7 (肩)

* 6K: 样品 Si-79-4; 8K: 样品 Si-79-4, Si-79-1; 22K, 32K, 40K, 53K, 72K: 样品 Si-79-1.

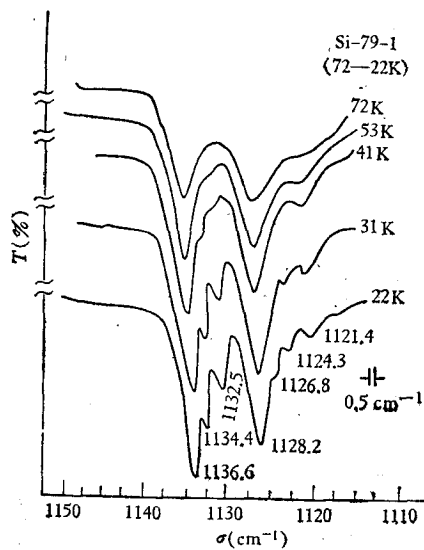


图 10

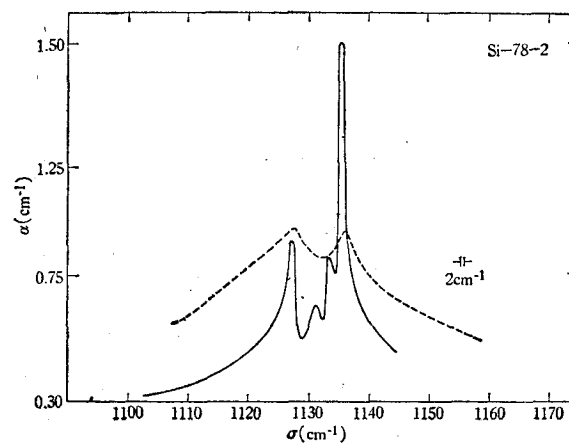


图 11

—为 20.00—23.5 K; ---为 81—84 K

收系数,我们进行了计算,如图 11 所示.

三、 讨 论

1. 低温测量与提高探测灵敏度

由以上实验结果可见,低温测量可以大大提高硅、锗中氧含量的探测限. 硅、锗等具有金刚石结构的晶体,在我们感兴趣的氧的特征吸收波长范围,属于电矩允许的双声子或三声子过程. 但晶格振动感应的电矩所引起的晶格红外吸收,基本上与原子的均方热位移有关^[7]. 当样品温度降低时,均方热位移减小,晶格吸收随之也减小,如图 1 和图 5 所示. 但硅、锗中的填隙氧,作为局部性的晶格缺陷所引起的特征吸收峰,随温度降低,半宽大大减小,吸收峰变锐,峰值波数处的吸收系数大大增加. 这样有可能较容易地同低温下减弱的宽带晶格吸收背景区分开来,如图 3 和图 9 所示. 这是低温测量对提高探测灵敏度的意义.

对锗而言,从我们的实验可见,在低温下,氧的特征吸收峰很锐,半宽 $< 2 \text{ cm}^{-1}$; 对不同样品,特征频率位置固定,即使引起的相对透过率变化很小,仍很容易与晶格吸收峰区分开来. 我们在多次实验中发现,此峰完全重复. 当温度从低温升高时,氧特征吸收峰仍有规律地出现,频率位置与强度有规律地变化,与噪音背景可以明显区分. 因此,利用低温测量,可以提高锗的氧含量探测限是显然的,同时也是容易处理的. 若在 20 K 进行测量,对吸收光谱进行放大后,认为 $(T_0/T_m) = 1.03$ 的峰仍可靠地被识别,则 $\alpha d = \ln 1.03 = 0.0295$. 取样品合理厚度, $d = 2 \text{ cm}$, 则 $\alpha = 0.01 \text{ cm}^{-1}$. 这相当于锗中氧的 20 K 探测限可达 3×10^{14} 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$.

对硅而言,情况比较复杂. 从我们的实验可见,室温下的 1106 cm^{-1} 氧特征吸收峰,在 $\sim 78 \text{ K}$ 下分裂为三个峰,而在更低温度下,逐步出现精细结构. 一般规定^[4,5], 选用 1136 cm^{-1} 和 1127 cm^{-1} 两个峰中较强吸收峰的吸收系数来计算氧含量. 我们发现,在 78 K 下, 1127 cm^{-1} 吸收峰总是比 1136 cm^{-1} 吸收峰强; 而在 20 K 以下,则相反, 1136 cm^{-1} 吸收峰总是比 1127 cm^{-1} 吸收峰强. 从初步观察, $\frac{\alpha_{1127}(78 \text{ K})}{\alpha_{1106}(300 \text{ K})}$ 似乎在一定范围中变化,这与文献 [5] 的初步结果是一致的. 同样, $\frac{\alpha_{1127}(78 \text{ K})}{\alpha_{1136}(78 \text{ K})}$ 对不同样品也不同. 如果该两峰均为填隙氧引起,吸收应与两峰的积分吸收之和成正比. 因此,根据一个强峰计算氧含量必然引入误差. 误差大小取决于相对强度变化范围. 这方面还有待更多的工作去论证. 由此可见,对硅而言,虽然低温测量可提高氧的探测灵敏度,但氧含量的计算精度受到限制. 若与上述对锗的考虑相似. 认为 $(T_0/T_m) = 1.03$ 的峰仍可靠地被识别, $\alpha d = \ln 1.03 = 0.0295$. 样品取合理厚度, $d = 2 \text{ cm}$, 则 $\alpha = 0.01 \text{ cm}^{-1}$. 由此可算出 20 K 硅的氧含量探测限为 9.6×10^{14} 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$.

2. 按 300 K 氧特征吸收峰计算氧含量的误差

在计算硅、锗中的氧含量时,目前广泛使用基线法. 此法的优点是比较直接、简便.

但此法引入一些误差,应予重视。

(1) 在 300 K 下测量低氧含量 ($<10^{17}$ 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$) 样品,若采用空气参比法,如前所述已证明容易产生错误结果,在晶格吸收峰和氧特征吸收峰之间发生混淆。因此,应当采用样品参比法。若使用低温红外吸收谱加以比较,有助于提高探测限和判别真伪。

(2) 如 (1) 式, $T_m = T_0 e^{-\alpha d}$ 未计入光在样品中的多次内反射。根据文献 [5], α 愈大, d 愈薄,则该近似公式引入误差愈大。

(3) 基线选取具有不确定性。基线位置、斜率和邻近背景吸收峰的大小,样品厚度都有关系。选取基线有变化,计算氧含量也就有变化。采用样品参比法,基线比较平坦,可减少误差。

3. 硅的 1106 cm^{-1} 吸收峰在低温下的变化

对硅的 1106 cm^{-1} 吸收峰在低温下精细结构的高分辨吸收光谱有过一些研究,但不多^[2]。我们观察到的结果,如图 8—10 和表 3,与 Pajot 和 Bosmworth 等的结果基本一致。图 7 表明,在 $\sim 78 \text{ K}$ 下,从高分辨吸收光谱可清楚看见 1135.9 cm^{-1} , 1127.4 cm^{-1} 和 1121.7 cm^{-1} 三个吸收峰。 1121.7 cm^{-1} 吸收峰在同类图谱中是分辨得最清楚的。这三个峰是以后在更低温度下形成三组峰的主峰。如表 3 所示,以 1136 cm^{-1} 为主峰的 A 组吸收峰有两个相距 $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ 的弱侧峰;以 1127 cm^{-1} 为主峰的 B 组吸收峰也有两个相距 $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ 的弱侧峰; 1121 cm^{-1} 的 C 峰目前我们只观察到一个峰。从液氮温度开始升高温度, A 组吸收峰的强度不断减弱, B 组吸收峰和 C 峰的强度开始是增强,然后在 $\sim 40 \text{ K}$ 后再减弱。因此,三组吸收峰的温度依赖关系是不同的。

Hrostowski^[2] 认为,溶于硅中的填隙氧沿 [111] 轴以键角 $2\alpha = 90^\circ$ 形成三角形的 Si-O-Si 键,其中反对称伸张振动 ν_3 ,引起硅中氧的 1106 cm^{-1} 吸收峰。关于在低温下用高分辨光谱观察到的弱侧峰, Pajot^[2] 用同样的模型,但考虑了同位素效应,即 $^{28}\text{Si}(92.3\%)$, $^{29}\text{Si}(4.7\%)$, $^{30}\text{Si}(3.0\%)$ 所产生的 $^{28}\text{Si}_2\text{O}(\sim 1136 \text{ cm}^{-1})$, $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiO}(\sim 1134 \text{ cm}^{-1})$, 和 $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiO}(\sim 1132 \text{ cm}^{-1})$ ν_3 振动说明了所观察的结果。Bosmworth 等^[2] 利用受有心力势场微扰的二维谐振子模型,计算了填隙氧在硅中的各振动能级。对 1106 cm^{-1} 吸收峰在低温下的温度依赖关系,可以利用上述能级模型,以不同温度下在不同量子态的热居布发生变化来解释。我们认为这些解释是比较合理的。但是,这些解释还不能说明在低温下两组峰的相对强度随不同样品而变化的现象。我们认为,由于样品热历史不同,氧原子和样品中其它点缺陷在晶格中有不均匀分布,氧原子的近邻状态也不尽相同,使氧原子处于对称性不同的微扰势场之中,有可能引起激发态热居布的不同,因而产生这种两组峰的相对强度随不同样品而变化的现象。最近有人根据热处理结果,把 1136 cm^{-1} 峰归因为 SiO_2 沉淀相,而 1128 cm^{-1} 峰归因为溶解填隙氧所形成的 $\text{Si}_2\text{O}^{[8]}$ 。我们认为,这种解释不够合理。因为 SiO_2 吸收峰没有上述温度依赖关系,所以不能说明低温下 1106 cm^{-1} 峰的精细结构和温度依赖关系;也不能设想远低于氧在硅中固溶度 ($\sim 2 \times 10^{18}$ 氧原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$) 的样品,仍可看见很强的由 SiO_2 二相沉淀的 1136 cm^{-1} 吸收峰。

在低温实验中,我们得到良柏林、赵庆瀛和周远同志的许多帮助和支持,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] D. Helmreich *et al.*, "Semiconductor Silicon", (1977), p. 626. Eds H. R. Hatf and E. Sirtel; J. R. Patel, *ibid.*, p. 521;
H. M. Liaw, "Semiconductr Characterizati on Techniques", (1978), p. 190, Eds Peter. A. Barnes and George. A. Rozgoni; L. P. Adda *et al.*, *IEEE Trans.*, NS15(3) (1968), 347.
- [2] H. J. Hrostowski *et al.*, *Phys. Rev.*, 107, (4) (1957), 966; B. Pajot, *J. Phys. Chem. Solids*, 28 (1967), 73; D. R. Bosmworth *et al.*, *Proc. Roy. Soc. London A*, 312(1970), 133.
- [3] W. Kaiser *et al.*, *Phys. Rev.*, 101(1956), 1264; Bloem. J. *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, 12(1959), 22; W. Kaiser, *J. Phys. Chem. Solids*, 23(1962), 255.
- [4] ASTM 121-70T, Annual Book of ASTM Standards (1972); ASTM 122-70T, *ibid.*
- [5] W. R. Thurber, NBS Technical Note (1970), 529.
- [6] M. P. Albert *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 109(1962), 709.
- [7] R. J. Collins *et al.*, *Phys. Rev.*, 93(1954), 643.
- [8] E. M. Pyzhkova *et al.*, *Sov. Phys. Semiconductors*, 11, (6) (1977), 628.

INFRARED ABSORPTION OF OXYGEN IN SILICON AND GERMANIUM AT LOW TEMPERATURES

Xu Zhen-jia Chen Yu-zhang Jiang De-sheng Song Chun-ying

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Li He-cheng Song Xiang-fang

(Institute of Nonferrous Metals, Ministry of Metallurgy)

Ye Yi-ying

(Department of Physics, Wuhan University)

ABSTRACT

Infrared Absorption measurements of oxygen in silicon and germanium were made with IR Fourier Transform Spectrometer at temperatures between 6 K and 300 K in the region of 400—4000 cm^{-1} . Resolution was up to 0.5 cm^{-1} when high resolution conditions were adopted.

Detection limit and sources of error on oxygen concentration of silicon and germanium determined by infrared absorption measurement at low temperature were identified. Using a 2 cm thick sample, the lower limit of detectability for oxygen at 20 K is estimated to be 9.6×10^{14} oxygen atom. cm^{-3} and 3.0×10^{14} oxygen atom. cm^{-3} in silicon and germanium respectively. The oxygen concentration of CZ germanium single crystals with different growth conditions was also studied and these results determined by IR measurements have been investigated and discussed at temperature-precipitation technique.

Temperature—dependent fine structure of 1106 cm^{-1} absorption band of silicon with different oxygen concentration have been investigated and discussed at temperatures between 6 K and 300 K.