

# FTIR 研究快中子辐照直拉硅中的 $VO_2$ \*

杨 帅<sup>1)</sup> 李养贤<sup>1)</sup> 马巧云<sup>1)</sup> 徐学文<sup>1)</sup> 牛萍娟<sup>2)</sup> 李永章<sup>3)</sup> 牛胜利<sup>3)</sup> 李洪涛<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

<sup>2)</sup> 天津工业大学信息与通信学院, 天津 300160)

<sup>3)</sup> 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

(2004 年 10 月 18 日收到)

快中子辐照直拉硅(CZ-Si)经 400—450℃热处理后,空位-双氧复合体( $VO_2$ )是其主要的缺陷.在 300—500℃热处理快中子辐照的 CZ-Si 后,IR 光谱中有 919.6 $cm^{-1}$ 和 1006 $cm^{-1}$ 两个吸收峰伴随  $VO_2$ (889 $cm^{-1}$ )出现,这两个 IR 吸收峰是  $VO_2$  的一种亚稳态缺陷(O-V-O)引起的,此缺陷态是由一个 V(A 中心)与次临近的一个间隙氧原子( $O_i$ )相互作用所形成的.在 300℃延长退火时间或升高退火温度,都会使(O-V-O)转变为稳态  $VO_2$ .辐照剂量在  $10^{19}$  数量级,经 400—450℃热处理所形成的缺陷主要为多空位型,而  $VO_2$  被抑制.

关键词:快中子辐照,辐照缺陷,直拉硅,  $VO_2$ , A 中心

PACC: 7280C, 6180H, 6170B

## 1. 引 言

CZ-Si 中间隙氧是空位有效的俘获中心.高能粒子辐照和后续的热处理过程中间隙氧( $O_i$ )因俘获空位而形成各种  $V_nO_m$  复合体.在这些  $V_nO_m$  中首先得到鉴别的是 VO 复合体,它是由空位 + 氧(A 中心)组成的络合物.这种络合物在禁带中引入  $E_c - 0.17eV$  的受主能级.在一定的温度下, n 型及 p 型导电的硅中观测到了这种缺陷,而且已经得到了详细的研究.实验表明<sup>[1]</sup>在高温热处理过程中 VO 复合体在氧沉淀的形成上起了很大的作用,其中  $VO_2$  的作用是至关重要的. A 中心在 600—650K 以下是稳定的,它的低温变异以及包括多个氧原子或多个空位的络合物都得到了鉴别,一般来说络合物越复杂,其退火消除温度就越高.

由于不同剂量的辐照在受辐照样品种中沉积与位移过程的能量不同,产生的空位和间隙原子浓度有差别.因而辐照产生的位移缺陷的类型、浓度和其他性质都与辐照参数及被辐照样品种初始特征有很大

关系.但无论哪种情况,由初始位移产生的只能是 [ $V$ ][ $V_2$ ][ $V_3$ ]和 [ $VO$ ]以及空位-杂质复合体等简单缺陷<sup>[2]</sup>.具有长链结构的复杂缺陷都是在以后的热处理过程使得简单缺陷解体后,重新组合而形成的.

在大约 300℃热处理 A 中心开始消失<sup>[3]</sup>,同时空位双氧( $VO_2$ )复合体就会出现,它会在红外(IR) 889 $cm^{-1}$ (室温)或 895.5 $cm^{-1}$ (15K)引起振动吸收峰.在不同氧含量的样品中都发现 889 $cm^{-1}$ 吸收峰,并且它吸收峰的强度与间隙氧浓度的平方成正比<sup>[4]</sup>.这表明在此缺陷复合体中有两个氧原子参与形成.1960 年 Corbett 和 Watkins 在他们以前的工作基础上提出了  $VO_2$  的原子模型:认为两个氧原子处于同样的状态,并通过四个饱和的悬空键束缚一个空位,并分别与两个硅原子相连.不同剂量快中子辐照对硅中的各种缺陷复合体的形成及类型都有很重要的影响.

依据红外吸收谱带频率、强度和形状,可以确定缺陷的类型、结构及浓度.红外光谱(IR)作为分子指纹已被用于辐照损伤缺陷的研究.

\* 国家自然科学基金(批准号:50032010,50472034)和河北省自然科学基金重点项目(批准号:601047, E2005000048)资助的课题.

† E-mail: admat@jmail.hebut.edu.cn

## 2. 样品及实验方法

样品(S1, S2)均取自同一根无位错 CZ-Si 单晶锭, n 型 <111> 晶向. 在中国原子能科学研究院轻水堆上进行辐照, 温度为 45℃. 反应堆产生的中子束热中子的剂量率为  $2.6 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 热中子和快中子之比为 20. 快中子辐照是将样品用镉金属薄片将样品包裹, 放在反应堆中子孔道中, 这样绝大部分热中子就被金属镉吸收, 从而使得只有快中子辐照样品, 金属镉薄片内外的热中子之比为  $1.2 \times 10^{-5}:1$ , 快中子剂量率为  $6.6 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 通过不同的辐照时间得到不同的辐照剂量. 样品号及其对应辐照剂量如表 1 所示:

表 1 所用样品及相应的快中子剂量

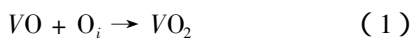
样品	[O <sub>i</sub> ] ( $10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ )	电阻率 / $\Omega\text{cm}$	快中子剂量 ( $10^{17} \text{ n/cm}^2$ )
S1	10.3	50	5
S2	10.3	50	107

辐照后样品 S1, S2 分别切割成厚度约为 550 μm 样片, 之后进行反复的清洗及化学表面抛光, 抛光液配比 HNO<sub>3</sub>:HF = 7:1 (V/V). 对 S1, S2 样品在单管扩散炉中 300—500℃, Ar 气氛下进行 2h 退火, 对所有热处理后的样品用 HF 液处理以除去热处理过程中硅表面的氧化层, 然后在常温下进行 FTIR 测试(仪器型号为 WQF-410 型傅里叶变换红外光谱仪).

## 3. 结果与讨论

### 3.1. VO<sub>2</sub> 复合体的退火行为

VO 复合体(A 中心)是快中子辐照 CZ-Si 中的主要缺陷, 一般认为 300℃ 热处理生成大量的 A 中心. 并且在 275℃ 热处理 A 中心可以获得足够的能量在硅中迁移, 从而容易被 O<sub>i</sub> 所俘获形成 VO<sub>2</sub> 复合体



Londos 等人<sup>[5]</sup>认为空位(V)通过俘获两个 O<sub>i</sub> 而形成空位双氧复合体的雏形(O-V-O), 此时(O-V-O)中的两个 O<sub>i</sub> 并不处于同一能量状态, 分别引起 914cm<sup>-1</sup>和 1000cm<sup>-1</sup>两个红外(IR)吸收峰. 同时 Linstrom 等人<sup>[6]</sup>在电子辐照的硅中发现, 存在

928.4cm<sup>-1</sup>(15K)和 1003.8cm<sup>-1</sup>(15K)两个 IR 吸收峰, 都会最终形成 889cm<sup>-1</sup>吸收峰, 并认为 O-V-O 是一种介于 VO 和 VO<sub>2</sub> 的中间态.

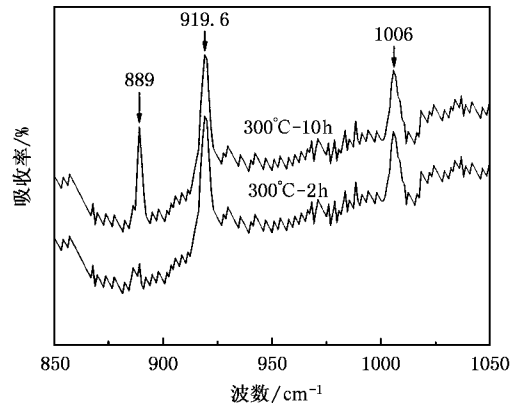


图 1 S1 样品在 300℃ 热处理 2h 和 10h 的 FTIR 光谱图

图 1 给出 S1 样品在 300℃ 2h 和 10h 热处理后的 IR 吸收谱. 可以发现热处理 2h 后在 919.6cm<sup>-1</sup>和 1006cm<sup>-1</sup>有两个 IR 吸收峰. 在 300℃ 延长退火时, 当时间达到 10h, 伴随 919.6cm<sup>-1</sup>和 1006cm<sup>-1</sup>两个 IR 吸收峰强度的增加, 在 889cm<sup>-1</sup>出现 VO<sub>2</sub> 的吸收峰.

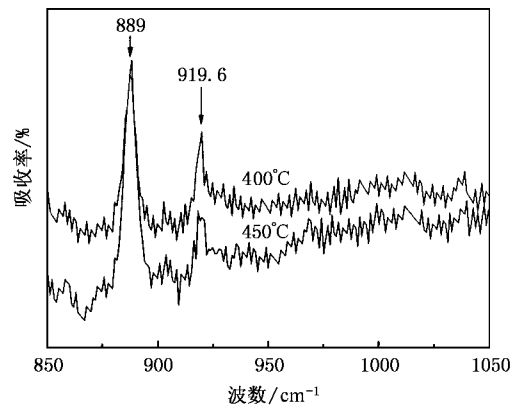


图 2 S1 样品在 400℃ 和 450℃ 热处理 2h 的 FTIR 光谱图

图 2 为样品分别在 400℃ 和 450℃ 热处理 2h 的 IR 吸收谱. 在 400℃ 889cm<sup>-1</sup>吸收峰的强度开始增加, 同时 919.6cm<sup>-1</sup>吸收峰的强度开始减弱, 而 1006cm<sup>-1</sup>吸收峰则开始消失. 退火温度升高到 450℃, 889cm<sup>-1</sup>吸收峰的强度达到最大, 在这个温度下 919.6cm<sup>-1</sup>已经成为一个很弱的吸收峰.

分析认为 VO<sub>2</sub> 复合体是一个双稳态的缺陷态, 当热处理温度较低(300℃)或退火时间较短, 它的亚稳态(O-V-O)就会出现, 并会在 IR 谱上出现 919.6cm<sup>-1</sup>和 1006cm<sup>-1</sup>两个红外吸收峰.

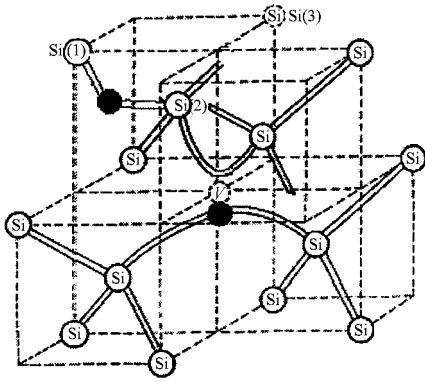


图3 O-V-O的原子模型 ●氧原子 ○硅原子

当热处理时间延长,这种亚稳态的复合体就会逐渐转变成稳态的 $VO_2$ 。分析认为这种亚稳态缺陷(O-V-O)是由VO吸附次临近的一个 $O_i$ 所引起的局部振动(如图3所示为(O-V-O)的原子模型),从而导致了VO和 $O_i$ 中氧原子振动能量的迁移。这种影响使得VO中Si—O—Si的键能增加,由 $889\text{cm}^{-1}$ 增大到 $919.6\text{cm}^{-1}$ ,而间隙氧中的Si—O—Si键能降低,由 $1107\text{cm}^{-1}$ 降到 $1006\text{cm}^{-1}$ 。导致能量改变的因素可以认为是VO周围的硅原子由于次临近的氧原子的存在使其弛豫量增大,从而使VO中的Si—O—Si键变短而引起键能增加;同理,由于间隙氧原子次近邻的VO复合体存在,使与间隙氧接合的硅原子向反方向移动而使弛豫量变小,使间隙氧中Si—O—Si键变长、键能减小,从而引起 $1006\text{cm}^{-1}$ 峰。

在快中子和重带电粒子辐照的硅中,主要是通过级联碰撞形成局部损伤区,其中主要缺陷是一些空位团。在低温( $300^\circ\text{C}$ )退火时,空位会从解体的简单缺陷中释放出来,形成空位“云”,这些空位很快被间隙氧原子俘获形成VO复合体。同时一些VO在这个温度下发生迁移,两个小时热处理大部分的间隙氧还未来得及将VO俘获就被冻结在它的次临近位置,因而形成了(O-V-O)。在 $300^\circ\text{C}$ 延长热处理时间,一部分(O-V-O)就会转变成 $VO_2$ ,VO继续扩散最终使得次临近的 $O_i$ 进入与VO中氧原子相对应的位置,从而形成了较为稳定的缺陷 $VO_2$ 。因此可以认为在 $300^\circ\text{C}$ 热处理 $VO_2$ 的形成分为两个阶段,第一个阶段,VO在 $O_i$ 的背景下迁移,并扩散到 $O_i$ 的次临近位置;第二个阶段,VO被 $O_i$ 俘获形成稳态的 $VO_2$ 。在 $VO_2$ 有效的形成温区( $400\text{—}450^\circ\text{C}$ ), $889\text{cm}^{-1}$ IR吸收峰会很快的增强而 $919.6\text{cm}^{-1}$ 和

$1006\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰强度会变得很弱。这是因为在这个温度范围内, $O_i$ 处于异常扩散温区,有很快的扩散速度,比 $300^\circ\text{C}$ 时扩散速度要高出好几倍<sup>[7]</sup>,并认为此时氧是以 $O_i-O_i$ (氧对)形式在硅中扩散的。因此 $O_i-O_i$ 很容易被V所俘获形成 $VO_2$ 。

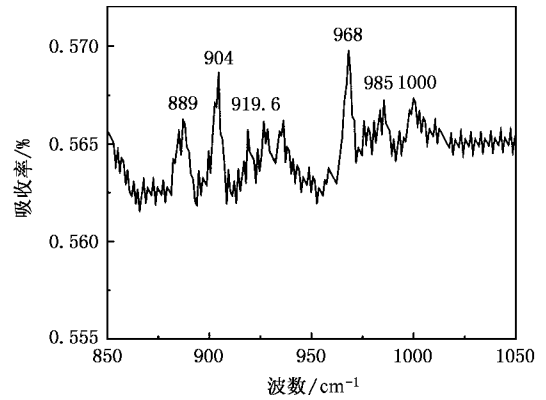
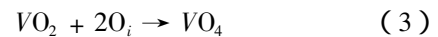
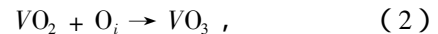


图4 Si样品在 $500^\circ\text{C}$ 热处理2h的FTIR光谱图

$VO_2$ 在氧沉淀成核过程中起了很重要的作用<sup>[1]</sup>,高于 $500^\circ\text{C}$ 热处理会有大量的间隙氧原子被其俘获,从而形成氧沉淀的成核中心。



在图4中 $500^\circ\text{C}$ 热处理, $VO_2$ 的吸收峰的强度迅速降低,并出现了一系列更复杂缺陷复合体的吸收峰,其中 $904\text{cm}^{-1}$ 和 $968\text{cm}^{-1}$ 为 $VO_3$ 复合体, $985\text{cm}^{-1}$ 和 $1000\text{cm}^{-1}$ 为 $VO_4$ 复合体<sup>[8]</sup>。

同时 $VO_2$ 俘获 $O_i$ 还可以通过(O-V-O)来完成:



由于(O-V-O)结构比较松散,所以它在硅中的扩散速度要大于 $VO_2$ ,这样就更有利于 $VO_3$ 及 $VO_4$ 的形成,在很短的时间内形成大量氧沉淀的核心,因此在后续的高温热处理过程中辐照会极大促进氧的沉淀,此时氧沉淀的核心主要是空位型缺陷为主。这与快中子辐照CZ-Si的高温一步退火加快氧沉淀的机理有所不同,在高温一步退火下主要是以辐照引入的间隙型缺陷为沉淀核心<sup>[9-11]</sup>而促进硅中氧的沉淀。

### 3.2. 高剂量快中子辐照对 $VO_2$ 的抑制

图5为S2样品在 $300\text{—}450^\circ\text{C}$ 分别热处理2h后的FTIR谱图,在 $300^\circ\text{C}$ 出现 $919.6\text{cm}^{-1}$ 和 $1006\text{cm}^{-1}$

的吸收峰,随退火温度升高它的吸收峰强度逐渐降低,在  $400^\circ\text{C}$  热处理会出现很弱的  $\text{VO}_2$  ( $889\text{cm}^{-1}$ ) 吸收峰,并且在  $450^\circ\text{C}$  消失. 这表明快中子辐照的 CZ-Si 中随辐照粒子剂量的增加,辐照缺陷的退火行为也随之发生了改变. 随辐照剂量的增加,缺陷与间隙氧原子结合的概率增加,形成主要的缺陷-氧复合体为  $\text{VO}$ , 因此随辐照剂量的增加间隙氧的含量会下降,当辐照大于某一剂量后 ( $6 \times 10^{18} \text{ n/cm}^3$ ) 硅中间隙氧的浓度达到了一个极小值<sup>[12]</sup>,同时辐照也会引入大

量的游离空位和空位团,由于空位和  $\text{VO}$  有较快的扩散速度,这样在后续热处理过程中,由于  $\text{O}_i$  的浓度较低,所以  $V$  与  $A$  中心的复合占有主导地位,因此大量的空位( $V$ )与  $\text{VO}$  发生团聚,主要形成多空位型的缺陷态:  $\text{V}_2\text{O}_2$ ,  $\text{V}_3\text{O}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}$  等. 在实验中  $450^\circ\text{C}$  热处理会有很强的  $825\text{cm}^{-1}$  ( $\text{V}_2\text{O}_2$ ) 的出现,因此  $\text{VO}_2$  复合体被抑制.

## 4. 结 论

较低剂量 ( $5 \times 10^{17} \text{ n/cm}^3$ ) 快中子辐照的 CZ-Si 通过  $300\text{—}500^\circ\text{C}$  热处理在 FTIR 光谱中有  $919.6\text{cm}^{-1}$  和  $1006\text{cm}^{-1}$  两个吸收峰伴随  $\text{VO}_2$  ( $889\text{cm}^{-1}$ ) 而出现,认为这两个 IR 吸收峰是  $\text{VO}_2$  的一种亚稳态缺陷形式 ( $\text{O-V-O}$ ) 引起的,为一个  $\text{VO}$  ( $A$  中心) 与次临近的一个间隙氧原子 ( $\text{O}_i$ ) 相互作用而形成的,在  $300^\circ\text{C}$  延长退火时间或升高退火温度,都会使 ( $\text{O-V-O}$ ) 转变为稳态  $\text{VO}_2$ . 辐照剂量在  $10^{19}$  数量级由于大量的单空位的存在,退火后会抑制  $\text{VO}_2$  的形成,这时生成的缺陷主要为多空位型.

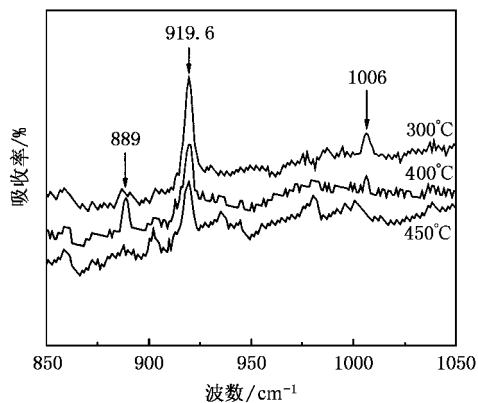


图 5 S2 样品在  $300\text{—}450^\circ\text{C}$  热处理 2h 的 FTIR 光谱图

[ 1 ] Voronkov V V and Falster R 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5802  
 [ 2 ] Gebauer J *et al* 1997 *Appl. Surf. Sci.* **116** 215  
 [ 3 ] Kuhnke M, Fretwurst E and Lindstrom G 2002 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **186** 144  
 [ 4 ] Fytros L G, Georgiou G J and Londos C A 1999 *Phys. B* **273** – **274** 312  
 [ 5 ] Londos C A 1996 *Phys. Rev. B* **53** 6900  
 [ 6 ] Lindstrom J L, Murinb L I, Svensson B G, Markevich V P and Hallberg T 2003 *Phys. B* **340** – **342** 509  
 [ 7 ] Shui Q, Fan R X, Yang D R and Que D L 1999 *Semiconductor*

*Technology* **6** [ 税 琼、樊瑞新、杨德仁、阙端麟 1999 半导体技术 **6** ]

[ 8 ] Burma B *et al* 2003 *Materials and Engineering B* **102** 339  
 [ 9 ] Li Y X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2407 [ in Chinese ] 李养贤等 2002 物理学报 **51** 2407 ]  
 [ 10 ] Li Y X *et al* 2003 *J. Crystal. Growth* **253** 6  
 [ 11 ] Li Y X *et al* 1996 *J. Crystal Growth* **160** 250  
 [ 12 ] Yang S *et al* 2004 *Funct. Mater.* **35** 3356 [ in Chinese ] 杨 帅等 2004 功能材料 **35** 3356 ]

# FTIR study an $VO_2$ defect in fast neutron irradiated Czochralski silicon<sup>\*</sup>

Yang Shuai<sup>1)</sup> Li Yang-Xian<sup>1)†</sup> Ma Qiao-Yun<sup>1)</sup> Xu Xue-Wen<sup>1)</sup> Niu Ping-Juan<sup>2)</sup> Li Yong-Zhang<sup>3)</sup>  
Niu Sheng-Li<sup>3)</sup> Li Hong-Tao<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>*School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*

<sup>2)</sup>*School of Information and Communication, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China*

<sup>3)</sup>*China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*

( Received 18 October 2004 )

## Abstract

The vacancy-dioxygen complex ( $VO_2$ ) is one of the main defects formed in fast neutron irradiated CZ-Si during annealing in the temperature range 400—500 °C. In this defect, two oxygen atoms share a vacancy, each of which is bonded to two silicon neighbors. With the increase of the  $889\text{cm}^{-1}$  ( $VO_2$ ), two infrared absorption bands at 919.6 and  $1006\text{cm}^{-1}$  will arise in neutron irradiated CZ-Si after annealed in the temperature range 300—500 °C. IR vibrational bands at 919.6 and  $1006\text{cm}^{-1}$  can be assigned to the metastable defect (O-V-O) that is composed of a V (A center) and a neighboring interstitial oxygen ( $O_i$ ) atom. By prolonging the annealing time from 2h up to 10h or increasing the annealing temperature, the metastable defect (O-V-O) will be converted into  $VO_2$ . During annealing in the temperature range 400—500 °C, the main defects formed in the high dose ( $10^{19}$ ) neutron irradiated CZ-Si is the multi-vacancy type of defects and the formation of the  $VO_2$  will be depressed.

**Keywords** : fast neutron irradiation, irradiated defects, Czochralski silicon,  $VO_2$ , A center

**PACC** : 7280C, 6180H, 6170B

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China Province ( Grant Nos. 50032010, 50472034 ) and the Natural Science Foundation of Hebei Province ( Grant Nos. 601047, E2005000048 ).

<sup>†</sup>E-mail : admat@jssmail.hebut.edu.cn