

## 硅单晶中硅氢键的存在及其影响\*

崔树范 葛培文 赵雅琴 吴兰生

(中国科学院物理研究所)

### 提 要

通过红外吸收光谱的测定,证实了氢气气氛区硅单晶中存在硅氢键,三个特征吸收峰在4.51, 4.68和5.13 $\mu\text{m}$ 波长处。根据有关的理论计算报道<sup>[3,4]</sup>分析,认为氢原子在硅晶格中处于几种间隙位置。研究表明这种在晶体生长中形成的硅氢键对晶体完整性隐含着影响,并发现硅单晶中氢致缺陷的形成与硅氢键在高温下的断裂有密切关系。

### 一、引 言

由于氢在硅材料中的重要作用,氢在硅中的位置和状态引起了不少作者的重视。Sakurai 和 Hagstrum<sup>[1]</sup>报道了氢在清洁硅表面上吸附的键性质。Stein<sup>[2]</sup>用红外吸收测定了质子注入后硅单晶表面层的硅氢键。Singh<sup>[3,4]</sup>等人发表了硅中氢缺陷的理论计算结果,给出氢原子在硅晶格中稳定位置的各种可能模式。本文通过红外吸收光谱的分析,证实了氢气气氛区硅单晶中硅氢键的存在;测定了此硅氢键的热稳定性;并研究了它与硅单晶中氢致缺陷形成的关系。

### 二、硅氢键的实验测定和分析

实验在红外光栅光谱仪上进行。为提高灵敏度,样品厚度取70mm以上;在仪器增益放大五倍时,也用过22mm厚的样品。样品两端平行光洁。图1为氢气气氛区硅单晶的红外透过率随波长变化的曲线。三个吸收峰分别在4.51, 4.68和5.13 $\mu\text{m}$ 波长(即2219, 2131和1949 $\text{cm}^{-1}$ 波数)处。不同气氛浮区和Czochralski硅单晶的红外吸收曲线示于图2。显然,除氢气气氛区硅单晶外均未出现上述三个吸收峰。对氢气气氛区硅单晶样品,进行了不同温度热处理后的红外吸收曲线测定(见图3)。如前所述,热处理前出现三个吸收峰;从室温到660 $^{\circ}\text{C}$ ,除4.68 $\mu\text{m}$ 峰略有增长外,其他两个峰基本没有变化;680 $^{\circ}\text{C}$ 时,所有的峰都已明显变小;704 $^{\circ}\text{C}$ 时,4.68 $\mu\text{m}$ 峰还留有残迹,其他两峰已消失。图4为与4.51和5.13 $\mu\text{m}$ 两峰相应的线吸收系数随温度变化的曲线。在660—704 $^{\circ}\text{C}$ 之间吸收系数陡然下降至零。

\* 1978年10月5日收到。

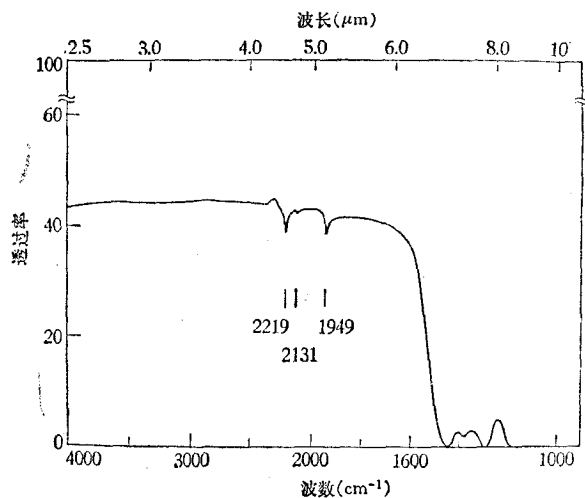


图1 氢气氛浮区硅单晶的红外透过率随波长变化的曲线  
样品厚度 78mm

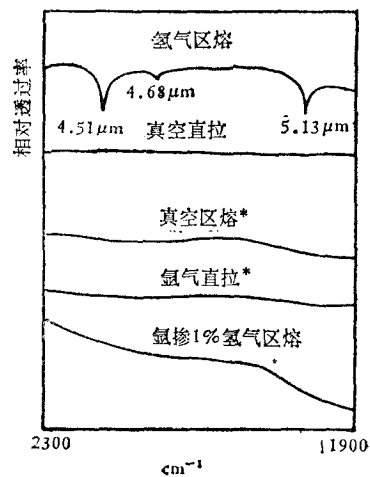


图2 各种不同条件生长的硅单晶的红外吸收曲线

\* 该两条曲线系中国科学院上海冶金研究所实验结果

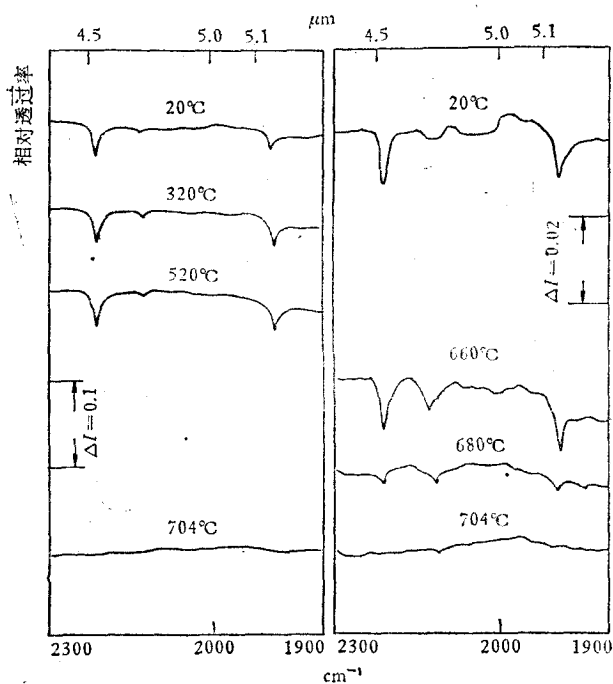


图3 氢气氛浮区硅单晶不同温度热处理后的红外吸收曲线

热处理条件:  $N_2$  保护, 恒温 20 分钟; 左半图样品厚 78mm; 右半图样品厚 22mm, 仪器增益  $\times 5$ ; 两样品系同一单晶的相邻部分。

Stein<sup>[2]</sup> 报道, 经  $400 \text{ keV } 10^{16} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  注入后的 1mm 厚硅单晶, 红外吸收曲线上, 在  $4.5-5.5 \mu\text{m}$  间有七个吸收峰。退火后吸收峰的位置有所移动, 但在  $300-550^\circ\text{C}$  间稳定的是  $4.53$ ,  $4.63$  和  $5.11 \mu\text{m}$  三个吸收峰。这与我们在氢气氛浮区硅单晶上测得的三个吸收

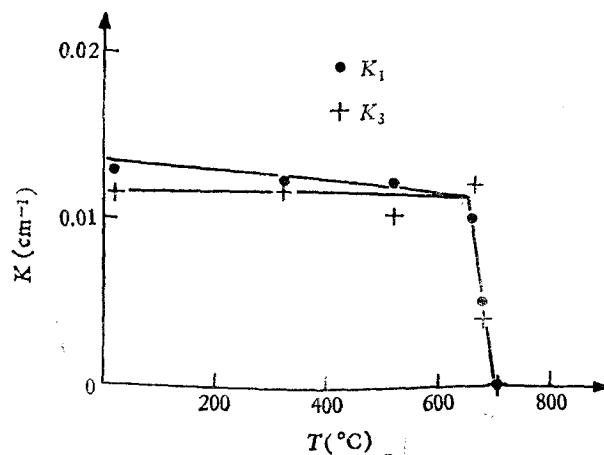


图4 线吸收系数 $K$ 随温度变化的曲线  
 $K_1$ 和 $K_3$ 分别根据 $4.51$ 和 $5.13\mu\text{m}$ 吸收峰计算

峰是相当一致的。

表1列出了前述我们实验测得的三个吸收峰相应的原子分子振动频率,与Singh等人<sup>[3,4]</sup>理论计算结果的比较,相差分别为0.5%,0.1%和2%。

表1 测试结果与Singh等人理论计算的比较

| 本工作结果                      |                                           | Singh等人的计算结果 |              |                                        | 相 差<br>(%) |
|----------------------------|-------------------------------------------|--------------|--------------|----------------------------------------|------------|
| 吸收峰波长<br>( $\mu\text{m}$ ) | 相应的振动频率<br>( $\text{Hz} \times 10^{14}$ ) | 状 态 模 式      |              | 振动频率<br>( $\text{Hz} \times 10^{14}$ ) |            |
|                            |                                           | 有无空位         | 氢原子位置        |                                        |            |
| 4.51                       | 4.18                                      | 无            | 两个氢原子处于六角间隙  | 4.156                                  | 0.5        |
| 4.68                       | 4.03                                      | 无            | 一个氢原子处于四面体间隙 | 4.025                                  | 0.1        |
| 5.13                       | 3.68                                      | 一个空位         | 一个氢原子处于反键间隙  | 3.77                                   | 2          |
|                            |                                           | 无            | 一个氢原子处于六角间隙  | 3.164                                  |            |
|                            |                                           | 一个空位         | 一个氢原子进入空位    | 3.263                                  |            |
|                            |                                           | 一个空位         | 两个氢原子进入空位    | 4.430                                  |            |
|                            |                                           | 一个空位         | 三个氢原子进入空位    | 5.547                                  |            |
|                            |                                           | 一个空位         | 四个氢原子进入空位    | 6.640                                  |            |
|                            |                                           | 两个空位         | 六个氢原子进入空位    | 6.390                                  |            |

由此可以确认,我们在氢气氛浮区硅单晶上测得的 $4.51$ 、 $4.68$ 和 $5.13\mu\text{m}$ 三个红外吸收峰,是氢处在硅晶格中三个不同间隙位置与硅形成硅氢键的吸收峰。氢气氛浮区硅单晶中确实存在硅氢键。根据我们测定,此硅氢键开始断裂的温度为 $660^\circ\text{C}$ 左右,其最高存在温度与Stein测定的结果相同,在 $700^\circ\text{C}$ 左右。

### 三、硅氢键对硅单晶完整性的影响

硅单晶中氢致缺陷的研究,早期和近期都有些报道<sup>[5,6]</sup>。由于样品的热历史不尽一致,所见缺陷的形状也不尽相同。我们用X射线Lang透射形貌法,观察到了经一小时 $1000^\circ\text{C}$ 热处理后氢气氛浮区硅单晶的缺陷,发现许多“雪花”形缺陷(图5,见图版II)。

对利用各种不同晶面衍射,及其法线构成直角坐标系的 $(111)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 和 $(11\bar{2})$ 三种晶片的X射线形貌照片的分析表明:典型的“雪花”形缺陷由核心和向六个 $\langle 110 \rangle$ 方向延伸出去的位错线组成,从照片上来看,位错可能有的是蜷线位错,有的是同轴棱柱位错圈组。位错的Burgers矢量与 $\langle 110 \rangle$ 轴线一致。

为了确定氢气氛浮区硅单晶中缺陷的形成温度,在大样品Lang相机上(X射线源是60kV、1000mA的转靶X光机),用Vidicon电视系统,对2mm厚样品的透射形貌进行了动态观察。在电视屏幕上调出 $AgK_{\alpha_1}$ 和 $K_{\alpha_2}$ 两条衍射图象后,逐渐升高样品的温度。从室温上升没有见到什么缺陷痕迹。直到660℃左右屏幕上突然出现大量亮点,接着不断长大,个别亮点有移动或彼此合并的现象,这样的弛豫过程持续到800℃以上就逐渐稳定下来。从850℃冷却到室温,缺陷图象再没有变化。图6(见图版I)是缺陷出现前后的两张电视屏幕的照片。样品动态观察前后的Lang扫描透射形貌照片示于图7(见图版II)。

值得注意的是,氢气氛浮区硅单晶缺陷开始形成的温度与硅氢键断裂临界温度十分一致。缺陷的形成和硅氢键的断裂不但是同时发生的,而且有相同的动力学特点,都是突发性的。这说明氢气氛浮区硅单晶热处理中缺陷的形成,与硅氢键的断裂有关。事实上,在704℃硅氢键基本消失的样品中,已经出现大量缺陷。

#### 四、讨 论

我们的结果,同质子注入样品的结果是有差异的。首先,室温时Stein测得七个吸收峰,而我们只有三个吸收峰。其次,Stein测得的峰退火时位置多变,而我们测得的峰在660℃前则较稳定。这很可能是氢进入硅的条件不同所致。氢气氛浮区硅单晶中的氢,是在晶体生长的高温下,通过热扩散进入样品,尔后冷却“冻结”下来的;而质子注入硅片中的氢,显然是挤进去的,必然要引入一些缺陷。相对地说,前者更接近平衡态,后者则易形成不稳态和亚稳态。在红外吸收曲线上,前者只出现热稳定性较好的峰,后者除稳定的峰外还会形成一些热稳定性差的峰。当然,吸收峰的热稳定性同热处理条件也有一定关系。

从表1可见,Singh等计算得出的氢原子稳定位置的模式,除与我们实验很好地符合的三种外,还有六种。尽管Stein测得的吸收峰(包括高温下存在的峰)很多,理论计算与其相符的也只是同样三种模式。这表明在晶体生长和质子注入的条件下,进入硅中的氢原子,在Singh等报道的模式中,只取三种间隙态(一个氢原子处于四面体间隙、两个氢原子处于六角间隙和一个氢原子处于反键间隙)模式,其他许多模式实现的可能性不大。也就是说,氢原子在硅晶格中,处于间隙位置较稳定。

氢气氛浮区硅单晶,在热处理中因硅氢键断裂出现氢致缺陷。这种缺陷的性质,以及氢在其形成中的作用还不甚清楚。关于这方面的研究目前正在进行。

本工作是在钱临照教授指导下进行的;汤定元教授、李月珍、谭松生、王正元、徐长富和魏妙根等同志曾给予帮助,谨此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] Toshio Sakurai and Homer D. Hagstrum, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13** (1976), 807.
- [2] H. J. Stein, *J. Electron. Mat.*, **4** (1975), 159.
- [3] Vijay A. Singh, C. Weigel, J. W. Corbett and L. M. Roth, *Phys. Stat. Sol.*, **B81** (1977), 637.
- [4] Vijay A. Singh, C. Weigel, J. W. Corbett and L. M. Roth, *Phys. Letters*, **65A** (1978), 261.
- [5] Yoshimatsu Sugita, *J. J. A. P.*, **4** (1965), 963.
- [6] M. J. Hill, P. M. van Iseghem, R. Sittig and G. Popp, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **23(C)** (1975), 522.

## THE PRESENCE OF Si-H BONDS IN Si SINGLE CRYSTALS AND ITS INFLUENCES

CUI SHU-FAN GE PEI-WEN

ZHAO YA-QIN WU LAN-SHENG

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The presence of Si-H bonds in hydrogen FZ silicon single crystals was confirmed by measurements of infrared absorption spectrum. Three characteristic absorption peaks were found at 4.51, 4.68 and 5.13  $\mu\text{m}$ . By analysing theoretical calculations<sup>[3,4]</sup>, it is believed that hydrogen atoms in silicon lattice are situated on several interstitial sites. Investigation showed that the Si-H bonds formed in crystal growth influences implicitly on the crystal perfection, and it was discovered that there exists a close relationship between the production of defects by hydrogen and the breakdown of hydrogen-associated bonds at high temperature.