

氢气气氛区熔硅单晶热处理缺陷形成机理

蒋柏林 盛世雄 肖治纲

(北京钢铁学院金属物理教研室)

包 剑 英

(冶金工业部有色金属研究总院)

1979 年 11 月 22 日收到

提 要

本文用 X 射线衍射形貌法、红外吸收光谱法和金相腐蚀坑法,探讨了氢气气氛区熔硅单晶热处理缺陷的形成机理。

在生长态晶体中存在着三种 Si—H 键,对应的红外吸收峰波长分别为 4.55 微米、4.75 微米和 5.13 微米。随着加热过程的进行, Si—H 键逐渐分解而消失。5.13 微米吸收峰的消失温度是 450℃, 4.55 微米吸收峰的消失温度是 600℃, 4.75 微米吸收峰的消失温度是 700℃。

晶体中的热处理缺陷是由于氢沉淀造成的,沉淀过程首先是 Si—H 键分解,然后是氢的扩散和聚集。沉淀过程的激活能是 2.4 电子伏特 (56000 卡/克分子)。

- 随着氢沉淀的产生,在一定温度下 (600—700℃) 会在沉淀物周围发射棱柱位错环。

引 言

Sugita^[1] 曾用金相法和 X 射线衍射形貌法研究了氢氩混合气氛区熔硅单晶的晶体缺陷。发现这种晶体经化学腐蚀后,表面会出现很多大的蚀坑,并且在大蚀坑处可观察到成对的位错蚀坑排,其方向沿着 $\langle 220 \rangle$ 方向。这种缺陷的产生和晶体生长条件有关,特别是和氢气的流量有关,当氢气的流量小于某个临界值时,这种缺陷就不会产生。崔树范等^[2] 研究了纯氢气气氛下区熔硅单晶的热处理缺陷。晶体在生长态时,用 X 射线衍射形貌法一般观察不到缺陷,但晶体经 1000℃ 热处理 1 小时后,用 X 射线衍射形貌法或化学腐蚀法都可观察到大量“雪花”状的位错群。他们认为这种缺陷的形成和 Si—H 键有关。

实 验 方 法

本实验所用晶体均为氢气气氛区熔无位错 n 型硅单晶,电阻率约 50—100 欧姆·厘米,生长方向沿 $\langle 111 \rangle$ 方向,含氧量约 1×10^{16} 原子/厘米³,含碳量约 1×10^{17} 原子/厘米³,金属杂质含量小于 5×10^{15} 原子/厘米³。

1. 用 X 射线衍射形貌法和金相腐蚀坑法观察晶体在热处理过程中晶体缺陷的形成过

程。试样取自同一晶体,沿垂直于 $\langle 111 \rangle$ 方向切割,厚度为 6 毫米。试样经王水煮沸后,置于石英管中,分别在 500℃, 550℃, 600℃, 700℃, 800℃, 1000℃ 进行热处理。热处理工艺均系室温入炉,随炉升温到所需温度后,保温 1 小时,然后随炉降温。将处理后的试样用切片机在其中心部位截取 0.7 毫米厚的薄晶片作为 X 射线衍射形貌和金相试样。X 射线衍射形貌照相之前,晶片用氢氟酸、硝酸混合液进行化学抛光,以除去表面形变层。试样的最终厚度约 0.5 毫米。为了进行金相观察,试样再用标准腐蚀液浸蚀以显示位错。X 射线衍射形貌照相采用 Lang 法^[3],用 MoK_α 辐射,衍射晶面选用 $\{220\}$ 晶面。

2. 晶体经低温热处理后,在 X 射线衍射形貌相上,可观察到大量沉淀物所对应的晶格畸变区,用晶格畸变区的大小作为参量,测定沉淀过程的激活能。热处理温度选用 545℃, 560℃, 575℃, 590℃。每个温度选用四块试样,试样厚度均为 6 毫米,所有试样取自同一晶体。热处理工艺为四块试样同时入炉,经不同等温停留时间后,出炉空冷。用 X 射线衍射形貌法测定沉淀物晶格畸变区的尺寸随等温停留时间的变化,求出相应温度下的沉淀速度。根据沉淀速度随温度的变化求出沉淀过程的激活能。

3. 用红外吸收光谱观察了 Si—H 键的吸收峰随退火温度的变化,试样的直径约 40 毫米,长度约 50 毫米。退火温度选用 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃, 650℃, 700℃。退火工艺为高温入炉,经一定保温时间后,出炉空冷。在室温下用岛津 IR-450 型红外光谱计采用空气参考法测量吸收光谱。

实 验 结 果

1. 热处理温度对晶体缺陷的影响

(1) 晶体经 500℃ 热处理 1 小时后的 X 射线衍射形貌相如图 1 所示,可观察到圆形的晶格畸变区,而用金相腐蚀法没有发现缺陷。

(2) 晶体经 550℃ 热处理 1 小时后的 X 射线衍射形貌相如图 2 所示。比较图 1 和图 2 可以看出,随着热处理温度升高,晶格畸变区长大,形成了近似圆形的双弧斑,中间有一个无衬度区,其方向沿着 $\langle 220 \rangle$ 方向。用金相腐蚀法可观察到大的腐蚀坑,它是由于沉淀物的晶格畸变造成的,没有观察到位错所对应的腐蚀坑(图 3)。

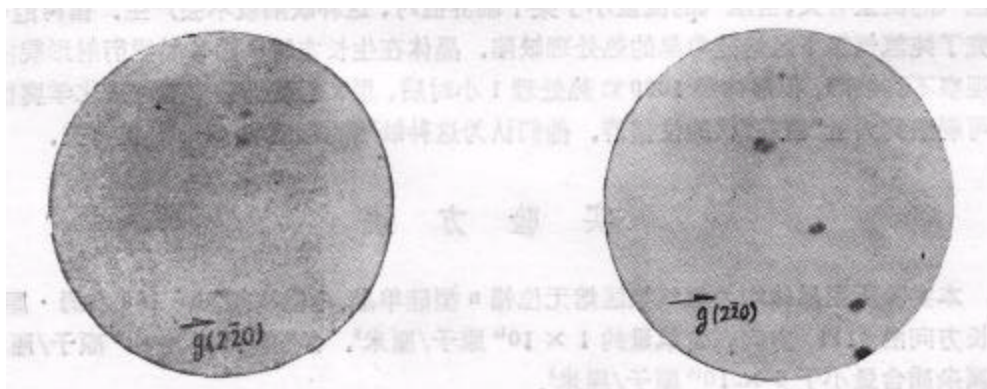


图 1 硅晶体经 500℃ 退火 1 小时后的 X 射线衍射形貌相 ($\times 50$)

图 2 硅晶体经 550℃ 退火 1 小时后的 X 射线衍射形貌相 ($\times 50$)

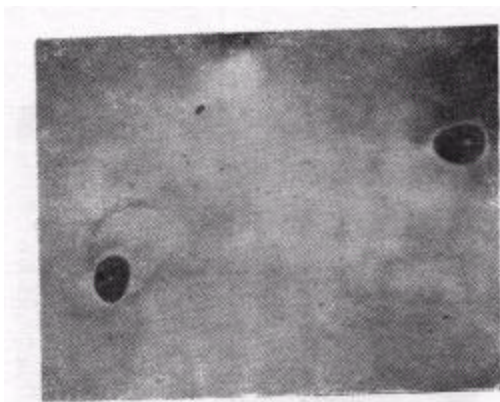


图3 硅晶体经 550℃ 退火 1 小时后的金相图
(×100)

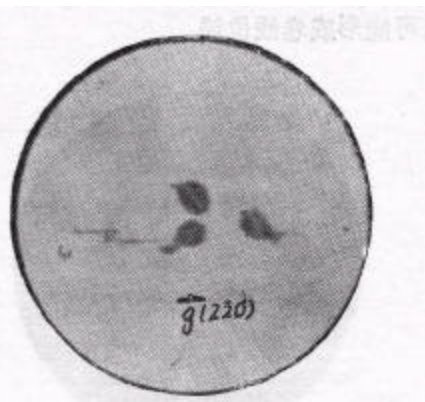


图4 硅晶体经 600℃ 退火 1 小时后的
X 射线衍射形貌相 (×50)

(3) 晶体经 600℃ 热处理 1 小时后的 X 射线衍射形貌相如图 4 所示, 双弧斑长大, 沿着 $\langle 220 \rangle$ 方向明显地拉长。用金相腐蚀法除了观察到大的腐蚀坑外, 仍没有观察到位错蚀坑。

(4) 晶体经 700℃ 热处理 1 小时后的 X 射线衍射形貌相有以下特点: 一些双弧斑沿 $\langle 220 \rangle$ 方向拉得很长, 其周围出现了很多位错 (图 5 中 A 处)。有些小的双弧斑则沿二组 $\langle 220 \rangle$ 方向发射出位错环 (图 5 中 B 处)。图 6 是位错环的金相形貌。曾将图 6 所对应的金相试样逐层腐蚀, 观察位错蚀坑分布的变化, 发现位错蚀坑排在试样表面的位置基本不变, 位错蚀坑排之间的距离也不变。腐蚀到一定深度后, 位错蚀坑消失, 而位错蚀坑的分布是沿着 $\langle 220 \rangle$ 方向, 因此基本上可以肯定这些位错是在 $\{111\}$ 晶面内、运动方向是 $\langle 220 \rangle$ 方向的棱柱位错环, 其柏氏矢量应是 $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ 。

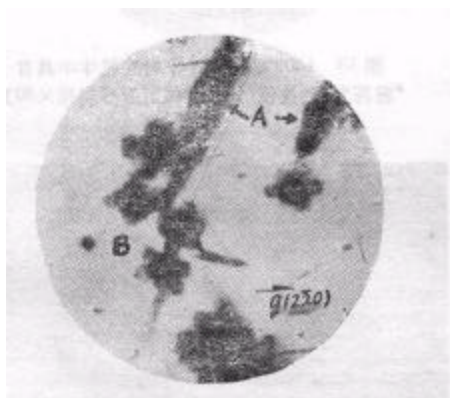


图5 硅晶体经 700℃ 退火 1 小时后的
X 射线衍射形貌相 (×50)

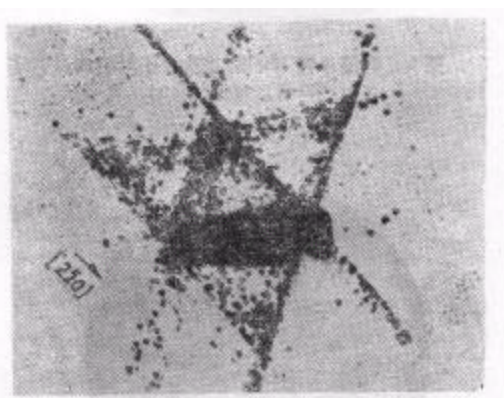


图6 图 5 中 B 处对应的金相图 (×200)

(5) 晶体经 800℃ 热处理后的 X 射线衍射形貌相如图 7 所示。在晶格畸变区周围发出了明显的棱柱位错环, 和 700℃ 热处理试样相比较, 棱柱位错环间隔大, 位错环的传播距离远。图 8 是金相照片。可以看出, 有一组 $\langle 220 \rangle$ 方向的棱柱位错环在传播过程中明显地扩大, 这表明 800℃ 时棱柱位错环已有明显的攀移运动, 并且在位错滑移运动过程中还

有可能形成卷线位错。



图7 硅晶体经 800°C 退火 1 小时后的 X 射线衍射形貌相 ($\times 50$)

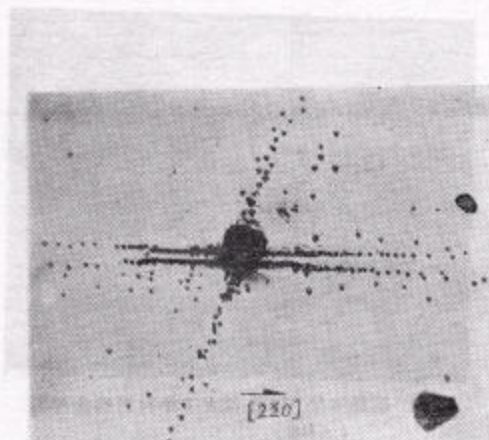


图8 硅晶体经 800°C 退火 1 小时后的金相图 ($\times 100$)

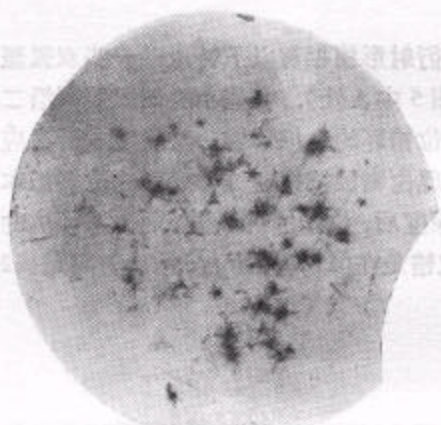


图9 硅晶体经 1000°C 退火 1 小时后的 X 射线衍射形貌相 ($\times 2$)



图10 1000°C 退火 1 小时的晶体中具有“雪花”型的位错群(X 射线衍射形貌相 $\times 50$)



图11 1000°C 退火 1 小时晶体中的三角形位错群棱柱位错环具有菱形 (X 射线衍射形貌相 $\times 50$)



图12 1000°C 退火 1 小时, 晶体中的三角形位错群表明棱柱位错环具有菱形 (金相图, 表面平行 (111) 晶面 $\times 100$)

(6) 在经 1000℃ 热处理后的 X 射线衍射形貌相上, 几乎每个沉淀物的周围都能沿着几个 $\langle 220 \rangle$ 方向同时激发出棱柱位错环(图 9), 形成了“雪花”型位错群(图 10)和三角形分布的位错群(见图 11, 12)。

2. 红外吸收光谱吸收峰随退火温度的变化

红外吸收光谱吸收峰随退火温度的变化如图 13 所示。由生长态晶体测到了三个吸收峰, 其波长分别是 4.55 微米、4.75 微米和 5.13 微米, 其中 4.75 微米吸收峰极小。晶体经 400℃ 退火 4 小时后, 4.55 微米和 5.13 微米两个吸收峰略有减小, 而 4.75 微米吸收峰开始长大; 又经 450℃ 退火 4 小时后, 4.55 微米吸收峰进一步减小, 5.13 微米吸收峰则完全消失, 而 4.75 微米吸收峰继续长大; 再经 500℃ 退火 2 小时后, 4.55 微米吸收峰继续减小, 4.75 微米吸收峰继续增大; 再经 550℃ 退火 2 小时后, 4.55 微米吸收峰变得很小, 而 4.75 微米吸收峰继续增大; 再经 600℃ 退火 2 小时后, 4.55 微米吸收峰完全消失, 4.75 微米吸收峰也开始减小; 再经 650℃ 退火 2 小时后, 4.75 微米吸收峰继续减小; 再经 700℃ 退火 2 小时后, 4.75 微米吸收峰完全消失。

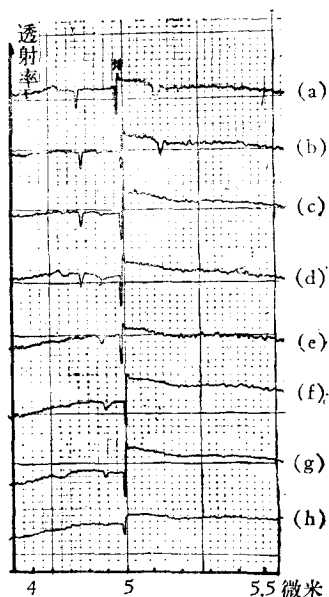


图 13 硅晶体红外吸收光谱吸收峰随退火温度的变化(*处的峰系交换滤片时产生的仪器因素)

(a) 为生长态晶体; (b) 为 400℃ 退火 4 小时; (c) 为 400℃ 退火 4 小时 + 450℃ 退火 4 小时; (d) 为 400℃ 退火 4 小时 + 450℃ 退火 4 小时 + 500℃ 退火 2 小时; (e) 为 400℃ 退火 4 小时 + 450℃ 退火 4 小时 + 500℃ 退火 2 小时 + 550℃ 退火 2 小时; (f) 为 400℃ 退火 4 小时 + 450℃ 退火 4 小时 + 500℃ 退火 2 小时 + 550℃ 退火 2 小时 + 600℃ 退火 2 小时; (g) 为 400℃ 退火 4 小时 + 450℃ 退火 4 小时 + 500℃ 退火 2 小时 + 550℃ 退火 2 小时 + 600℃ 退火 2 小时 + 650℃ 退火 2 小时; (h) 为 400℃ 退火 4 小时 + 450℃ 退火 4 小时 + 500℃ 退火 2 小时 + 550℃ 退火 2 小时 + 600℃ 退火 2 小时 + 650℃ 退火 2 小时 + 700℃ 退火 2 小时

3. 沉淀过程激活能的测量

为了探讨沉淀过程和沉淀物的本质, 我们用热处理过程中沉淀物所对应的晶格畸变

区的大小作为参量(在我们的测量范围内,晶格畸变区基本上呈圆形双弧斑)。通过同一热处理温度下晶格畸变区大小随等温时间的变化,测定该温度下沉淀过程的速度,然后以不同热处理温度下沉淀过程速度的变化测定沉淀过程的激活能。不同温度下晶格畸变区大小随等温时间的变化均有线性关系,如图14所示。如果用 $V = V_0 \exp(-Q/RT)$ 来描述沉淀速度和温度的关系(其中 Q 是沉淀过程的激活能, R 是气体常数, T 是绝对温度, V 是沉淀速度, V_0 是与温度无关的常数),那么沉淀速度的对数 $\ln V$ 和温度的倒数 $1/T$ 应有直线关系(图15),从而可以算出沉淀过程的激活能。根据实验数据得出 Q 值为 56000 ± 3000 卡/克分子(约 2.4 电子伏特/原子)。

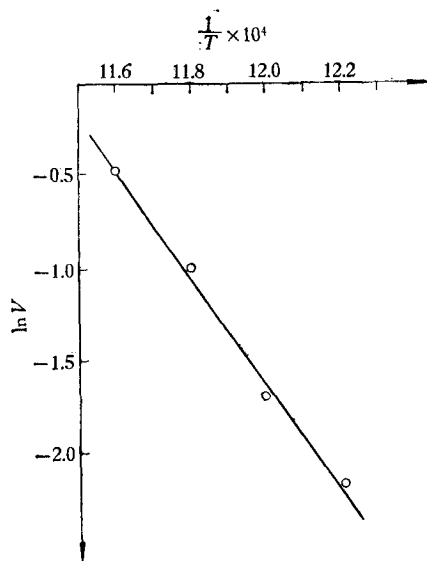


图 14 不同温度下晶格畸变区尺寸随等温时间的变化

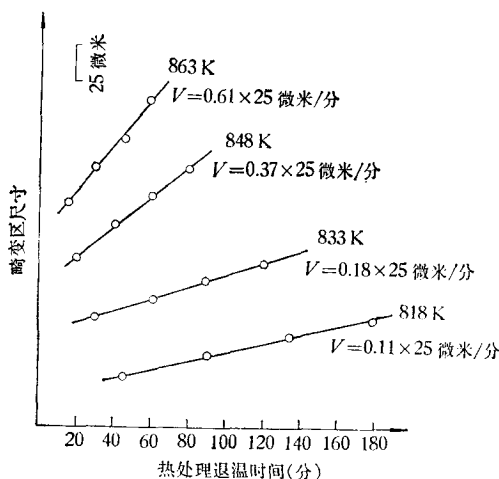


图 15 $\ln V - 1/T$ 的关系

结 果 讨 论

1. 氢气氛区熔硅单晶热处理缺陷的形成过程

通过热处理实验可以看出,随着热处理温度的变化,晶体中的晶格缺陷也发生变化。在低温热处理时,晶体中首先出现杂质原子的沉淀。随着热处理温度升高(或等温时间加长),沉淀物逐渐长大,在 X 射线衍射形貌相上,沉淀物造成的晶格畸变区呈现为双弧斑(图2)。热处理温度低于 600°C 时,晶体中的主要晶格缺陷是杂质原子的沉淀以及它所产生的应力场。热处理温度达 700°C 时,大多数沉淀物的周围都激发出了大量位错,位错的形态和热处理温度有关。高温时,沉淀物周围主要是由稜柱位错环构成的“雪花”型位错群。

2. 关于沉淀的讨论

1) 沉淀物中的主要杂质元素 氢气氛区熔硅单晶有以下特点:

(1) 对于生长态晶体,用通常的 X 射线衍射形貌法和金相腐蚀坑法,一般观察不到晶

格缺陷,只有经过热处理后才出现晶格缺陷。

(2) 晶体切成薄片(厚度小于 1 毫米)进行高温($\sim 1200^{\circ}\text{C}$)热处理时,不形成热处理缺陷。对于同一晶体,只要薄片厚度超过一定值,就会出现热处理缺陷。将整根单晶锭高温热处理时,热处理缺陷主要集中在晶锭的中心部分,而晶锭的边缘部分几乎没有热处理缺陷。

(3) 晶体的热处理缺陷和晶体的生长气氛密切相关,当晶体生长采用真空或纯氩气氛时,上述形态的热处理缺陷立即消失。

这些特点表明,氢气氛围熔硅单晶的热处理缺陷和氢是密切相关的。

氢在固态硅中的溶解度随温度的变化由下式决定^[4]: $c = 2.4 \times 10^{21} \exp \left[-\frac{43000}{RT} \right]$ (分子/厘米³)。因为它有高的溶解热,因而随着温度的下降,它的溶解度将要急剧减小。根据上式计算,在硅的熔点处,氢的溶解度为 6.3×10^{15} 分子/厘米³,而在 500°C 时,则为 1.7×10^7 分子/厘米³。在区熔生长时,晶体的冷却速度是相当大的,因此氢气氛围下生长的区熔硅单晶实际上是氢的过饱和固溶体。这种固溶体在热力学上是不稳定的,在一定条件下会发生氢的脱溶,造成富氢沉淀。

2) 沉淀过程 Stein^[5] 曾用红外吸收光谱法研究了离子注入氢在硅晶体中的形态(氢离子能量为 70—400 千电子伏特,密度为 10^{16}H^+ /厘米²),在红外谱的 4.5—5.5 微米之间出现了七个吸收峰,证实了吸收峰是由 Si—H 键造成的。这些 Si—H 键是热不稳定的,在 300°C 进行热处理时,吸收峰开始变化,有的吸收峰已开始减小,当在 700°C 进行热处理后,吸收峰全部消失,即 Si—H 键全部分解。

崔树范等^[2] 利用红外吸收光谱在氢气氛围熔硅单晶中测到了波长分别为 4.51 微米、4.68 微米和 5.13 微米三个吸收峰。

Vijay A. Singh 等^[6] 发表了硅晶体中氢缺陷的理论计算结果,给出了氢原子在硅晶格中各种可能的稳定位置,其中二个氢原子处于六角间隙(本文中暂称第一种 Si—H 键)、一个氢原子处于四面体间隙(本文中暂称第二种 Si—H 键)、一个氢原子(带一个空位)处于反键间隙(本文中暂称第三种 Si—H 键)等三种位置所对应的红外吸收峰的波长分别是 4.53 微米、4.69 微米和 5.00 微米,这三个吸收峰的波长与我们的实验结果以及文献[2]中的结果极为符合,这表明在氢气氛围熔硅晶体中,氢原子确系处于上述三种稳定位置,分别与硅原子形成键能不等的三种 Si—H 键。

根据本文红外吸收光谱的实验结果,可以认为,晶体在生长后的冷却过程中,氢原子主要形成第一种 Si—H 键和第三种 Si—H 键,第二种 Si—H 键极少。晶体在热处理过程中,第一种和第三种 Si—H 键首先开始分解;在 450°C 时,第三种 Si—H 键完全分解; 600°C 时,第一种 Si—H 键完全分解,而第二种 Si—H 键在热处理过程中逐渐增多;直至 600°C 以后,才开始分开, 700°C 分解完毕。结果表明,三种 Si—H 键的热稳定性不同,而第二种 Si—H 键的形成与第一种和第三种 Si—H 键相比更需要一定的动力学条件。我们和崔树范、葛培文等人经过讨论,认为关于 Si—H 键热稳定性方面的差别主要是由于热处理条件不同造成的。在崔、葛等人的工作中,在各种温度下进行热处理时,保温时间只有 20 分钟,因此 Si—H 键有可能不被分解。

Si—H 键的存在表明,在硅晶体中有大量的氢是以原子态的形式存在。值得注意的是,在 Si—H 键开始分解的同时,在 X 射线形貌相上可观察到沉淀物所对应的晶格畸变区。并且沉淀物的长大与 Si—H 键的分解有对应关系,即在红外吸收光谱上, Si—H 键吸收峰的减小伴随着沉淀物的长大。这直接表明,硅晶体中的沉淀是一种氢沉淀。在热处理过程中, Si—H 键分解后,原子氢处于自由状态,而氢原子在硅晶体中又处于过饱和态,因而必然要发生氢沉淀,使晶体中的原子氢减少,从而使 Si—H 键的红外吸收峰减小,直至消失。如果没有氢沉淀的发生,热处理过程中不应该引起 Si—H 键红外吸收峰的变化,它的分解和形成应具有可逆性。因为我们所用的试样很厚,不可能造成大量原子氢的逸出。

氢沉淀过程的细节目前尚不清楚,与其有关的可能过程是 Si—H 键的分解、氢原子的扩散、空位的扩散以及硅的自间隙原子的扩散等。氢在硅中的扩散激活能是 0.48 电子伏特^[4],单空位的扩散激活能是 0.33 电子伏特,双空位的扩散激活能小于 1.3 电子伏特^[7],硅的自间隙原子的扩散激活能约 0.51 电子伏特^[8]。本实验所测得的沉淀过程激活能为 2.4 电子伏特,它很可能是 Si—H 键的分解激活能。关于这三种 Si—H 键的形成及其分解过程以及氢沉淀过程的详细研究,有待进一步工作。

3) 沉淀物的几何形态 按照沉淀物的形核理论^[9],新相总是通过形核产生,在一定热处理温度下,只有大于一定临界尺寸的“核”才能继续长大。沉淀核的出现,一方面导致过饱和固溶体自由能下降,另一方面则增加了界面能和弹性应变能。这两部分能量之和就是沉淀核的形成功。因此,沉淀的起始阶段,球状核是最容易出现的几何形态。随着沉淀物的长大,由于沉淀物和基体间体积差而形成的弹性能就要增大。Nabarro^[10]指出,这种弹性能可以通过球状沉淀物转变成片状沉淀物而降低。在以 (111) 晶面作为投影面、{220} 型晶面作为衍射面的 X 射线衍射形貌相中, 500℃, 550℃ 热处理试样,沉淀物的形貌相是近似圆形的双弧斑(图 2), 600℃ 热处理试样,沉淀物的形貌是沿着〈220〉方向拉长的椭圆形双弧斑(图 4)。按照形貌相的成相原理^[11],这些沉淀物的几何形态应是扁椭圆盘,盘面平行于{111}面,椭圆长轴沿着〈220〉方向。随着沉淀过程的进行,沉淀物几何形态的变化过程可能是由球状沉淀物变为扁椭圆盘状沉淀物,最后变成沿〈220〉方向拉长的片状沉淀物。

3. 沉淀和位错

Seitz^[12]曾经指出,当用一个压头压向晶体时,除了在晶体表面产生压痕外,还会在晶体内部产生稜柱位错环。Mitchell 等^[13]把含有小玻璃球的 AgCl 晶体加热再冷却时,发现在小玻璃球的周围释放出位错环。Eikum^[14]研究 Al—Mg 合金时,发现随着沉淀过程的进行,会在沉淀物的周围发射出稜柱位错环。Tan 和 Tice^[15]在直拉硅单晶的热处理过程中,观察到了富氧沉淀以及沉淀物周围的稜柱位错环的发射。

我们的实验表明,当热处理温度低于 600℃ 时,晶体中只出现沉淀物以及它所伴随的弹性应力场。当热处理温度达到 700℃ 时,在 X 射线衍射形貌相和金相照片上,都可在沉淀物的周围观察到稜柱位错环。因此,晶体中沉淀物周围稜柱位错环的发射,除了要有内应力源外,还必须要有足够高的温度,产生位错的温度大约在 600—700℃ 之间。

结 论

1. 氢气氛围熔硅晶体中存在着三种 Si—H 键对应的红外吸收峰,其波长分别是 4.55 微米、4.75 微米和 5.13 微米。在热处理过程中,它们的消失温度各不相同,5.13 微米吸收峰的消失温度是 450℃;4.55 微米吸收峰的消失温度是 600℃;4.75 微米吸收峰的消失温度是 700℃。

2. 氢气氛围熔硅晶体的热处理缺陷主要是由氢沉淀造成的。沉淀过程首先是 Si—H 键的分解,然后是氢的扩散聚集。沉淀过程的激活能约 2.4 电子伏特(56000 卡/克分子)。沉淀物的析出面是{111}晶面,其几何形态起始呈扁圆盘状,以后是沿<220>方向拉长的片状物。

3. 随着沉淀物的长大,在一定温度(约 600—700℃)下,会在沉淀物的周围发射稜柱位错环,其分布形态与热处理温度有关。

本工作是在钱临照教授和柯俊教授指导下进行的,肖纪美教授也曾给予指教,崔树范和葛培文同志参加了讨论,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Y. Sugita, *Japan. J. Appl. Phys.*, **4** (1965), 962.
- [2] 崔树范等,物理学报,**28**(1979),791.
- [3] A. R. Lang, *J. Appl. Phys.*, **29** (1958), 597; *Acta. cryst.*, **12** (1959), 249.
- [4] A. Von Weirngen and N. Wasmolte, *Physica*, **22** (1956), 849.
- [5] H. J. Stein *J. Electro. Mater.*, **4** (1975), 159.
- [6] Vijay A. Singh, C. Weigel, J. W. Corbett and L. M. Roth, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **81** (1977), 637; *Phys. letters*, **A65** (3) (1978), 261.
- [7] A. R. J. de Kock, *Philips. Res. Suppl.*, (1) (1973).
- [8] K. H. Bennemann, *Phys. Rev.*, **A137** (1965), 1497.
- [9] A. H. Hardy, T. J. Heal. *Progress in Metal Physics.*, **5** (1954), 143.
- [10] F. R. N. Nabarro, "Symp on Internal Stress in Metals and Alloys", (1948), 237.
- [11] Katsushisa, Furusho, *Japan. J. Appl. Phys.*, **3** (1964), 203.
- [12] F. Seitz, *Phys. Rev.*, **79** (1950), 723.
- [13] D. J. Barber, K. B. Har Vey, J. W. Mitchell, *Phil. Mag.*, **2** (1957), 704; D. A. Jones, J. W. Mitchell, *ibid.*, **3** (1958), 1.
- [14] A. Eikum, G. Thomas, *Acta Met.*, **12** (1964), 537.
- [15] T. Y. Tan, W. K. Tice, *Phil. Mag.*, **34** (1976), 615.

MECHANISM OF THE FORMATION OF THE DEFECTS DURING HEAT TREATMENT IN SINGLE SILICON CRYSTAL GROWN BY FLOATING ZONE METHOD UNDER PURE HYDROGEN

JIANG BAI-LIN SHENG SHI-XIONG XIAO ZHI-GANG

(Department of Metal physics, Peking Institute of Iron and Steel Technology)

BAU JIN-YING

(General Research Institute of Non-Ferrous Metals, Ministry of Metallurgical Industry)

ABSTRACT

The mechanism of the formation of the defects during heat treatment in single silicon crystal, which had been grown by floating zone method under pure hydrogen, have been studied by means of X-ray topography, infrared absorption spectrography and chemical etching method.

Three kinds of Si—H bonds were observed in the as-grown crystal, their infrared absorption peaks were at 4.55 μm , 4.75 μm and 5.13 μm respectively. During heating these Si—H bonds were broken up gradually and disappeared at last. The disappearing temperature of 5.13 μm , 4.55 μm , and 4.75 μm absorption peaks were 450°C, 600°C and 700°C respectively.

The heat-treatment defects were originated from hydrogen precipitation in the crystal. The sequence of the precipitation process was found to be as follows: Si—H bonds were broken at first, and then hydrogen diffused and coalesced together. The activation energy of the precipitation process was found to be 2.4 eV (56000 cal/mol).

Due to hydrogen precipitation, the prismatic dislocation loops were formed around hydrogen precipitates at definite temperature (about 600—700°C).