

中子辐照含氢 FZ-Si 的红外吸收研究

张正南 许振嘉

(中国科学院半导体研究所)

1981年11月14日收到

提 要

对于中子辐照的 $n\text{-FZSi}(\text{H}_2)$, 利用红外吸收光谱研究了由于辐照所产生的各种与氢有关的缺陷态。在未辐照的样品和辐照的样品中分别发现了未曾报道的 1992cm^{-1} 和 1857cm^{-1} 吸收峰。对于在 $n\text{-FZSi}(\text{H}_2)$ 所引起的本征吸收峰和辐照损伤吸收峰, 进行了讨论和指派。 2150cm^{-1} 吸收峰则被认为是由于氢施主所引起的。

近年来, 关于 $a\text{-Si}$ 中氢的状态有许多工作。但结合硅太阳能电池在太空经受太阳风中质子轰击后所产生的状态研究, 目前又开始了在单晶硅中形成的氢与辐照损伤的各种组成的研究课题。Stein 等^[1]测量了注氢单晶硅的红外吸收光谱, 确认在 $4.5\text{--}5.5\mu\text{m}$ 范围内的吸收带是由硅氢键的伸张振动所引起的。崔树范等^[2]、蒋柏林等^[3]测量了 $\text{FZSi}(\text{H}_2)$ 的红外吸收光谱, 发现 $4.51\mu\text{m}$, $4.68\mu\text{m}$ 和 $5.13\mu\text{m}$ 的三个特征吸收峰, 证实 $\text{FZSi}(\text{H}_2)$ 中存在着硅氢键。本文比较了经中子辐照前后 $\text{FZSi}(\text{H}_2)$ 的红外吸收光谱, 研究了单晶硅中氢所固有的“本征吸收峰”和由于辐照损伤而引入的“损伤吸收峰”; 并根据不同热退火阶段所出现的“损伤吸收峰”, 分析了硅中的不同缺陷状态和相应的 SiH_x 结构。

一、实 验

本工作所用的样品是 $\langle 111 \rangle$ $n\text{-FZSi}(\text{H}_2)$ 单晶。电阻率约 $1100\Omega \cdot \text{cm}$ 。中子辐照条件如表 1 所示。

表 1 样 品 参 数

样品编号	类 型	$\Phi_{th}(\text{cm}^{-2})$	$\Phi_f(\text{cm}^{-2})$	R	$t(^{\circ}\text{C})$	$d(\text{mm})$	$L(\text{mm})$
A-Si(H)	未经辐照	—	—	—	—	36	56.6
B-Si(H)	重水堆辐照	9.7×10^{16}	$\sim 9.7 \times 10^{14}$	~ 100	~ 140	36	43
C-Si(H)	轻水堆辐照	1.8×10^{17}	$\sim 3.6 \times 10^{16}$	~ 5	~ 40	36	43.6

Φ_{th} 为热中子剂量; Φ_f 为快中子剂量; R 为反应堆热快中子比; d 为样品直径; L 为样品长度;
 t 为进行中子辐照时样品的温度。

作光吸收实验, 样品 A, B, C 厚度为 $(40\text{--}50)\text{mm}$, 薄样品 a, b, c 厚度为 4.62mm 。样品经研磨、抛光, 达到光学实验的要求。在室温下, 用空气参比法测量样品 A, B, C 在 $(3850\text{--}10000\text{cm}^{-1})$ ($2.6\text{--}1\mu\text{m}$) 和 $(1820\text{--}2220\text{cm}^{-1})$ ($5.5\text{--}4.5\mu\text{m}$) 的近红外吸收光谱; 同

时用样品参比法测量样品 a, b, c 在 $(600-700\text{cm}^{-1})(16.7-14.3\mu\text{m})$ 的中红外吸收光谱。

热处理是在通用的扩散炉中进行。用高纯 (5N) 氩保护。达到热处理规定时间后, 样品在氩气氛中骤冷。之后, 用腐蚀法去除表面层, 保证实验所得信息是体内信息。等时退火为 30min

二、结 果

1. $(1-2.6\mu\text{m})$ 的吸收光谱

图 1(a), (b) 为样品 A, B, C 的近红外吸收光谱。由图可见, 样品 B, C 都存在 1.77

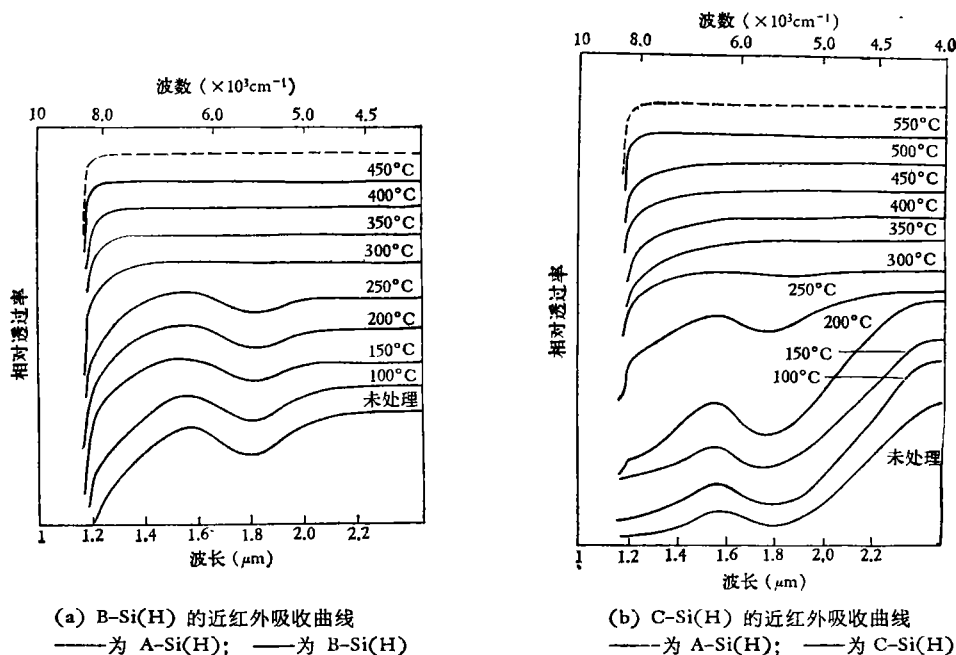


图 1

μm 的宽吸收峰, 而未经辐照的样品 A 则没有该吸收峰。这表明 1.77 μm 峰与辐照损伤有关。该峰曾被认为是由双空位所引起的^[4]。从图 2 可看出, 样品 C 的 1.77 μm 峰的半高宽约为样品 B 的 1.6 倍。经 300°C 退火后, 样品 B 的 1.77 μm 吸收峰消失, 而样品 C 的相应吸收峰需经 350°C 退火后才消失。这说明样品 C 的损伤比 B 要严重。

从图 1 可见, 样品 A 的吸收曲线其吸收边是陡直的, 而未经热处理的样品 B, C 的吸收边则下塌, 呈斜肩状。样品 C 的吸收边下塌更为严重。样品 B 经 450°C 退火, 样品 C 经 550°C 退火后, 吸收边恢复正常。显然, 吸收边的下塌是由于中子辐照损伤而引入的带

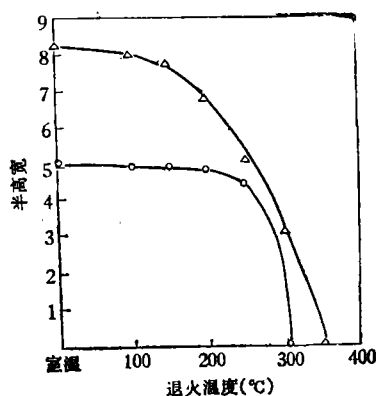


图 2 1.77 μm 峰半高宽随退火温度的变化
○ 为 B-Si(H); △ 为 C-Si(H);
纵坐标 $\times 0.05\mu\text{m}$

尾态所引起的.

2. (4.5—5.5) μm 及 (16.7—14.3) μm 的吸收光谱

(1) (1820—2220 cm^{-1}) 带

图 3 为样品 A, B, C 经不同温度热处理后在(1820—2220 cm^{-1})范围内的吸收光谱.

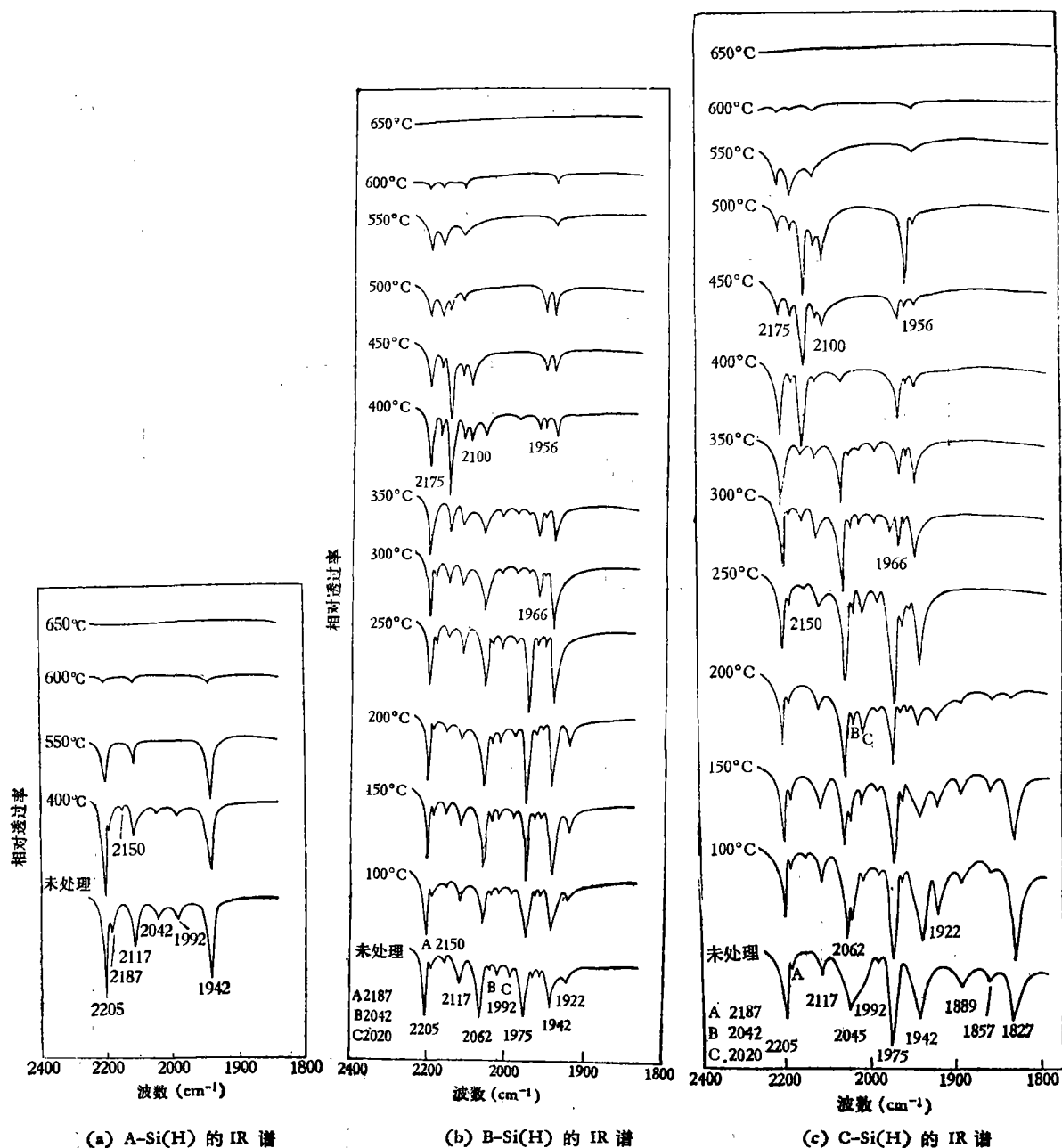


图 3

表 2 样品 C 经不同温度退火后
在 1820—2500 cm^{-1} 内出现的吸收峰(单位: cm^{-1})

未退火	100℃	200℃	300℃	400℃	450℃	500℃	600℃	参 考
1827	1827	1827						1830
1857**	1857**	1857**						
1889*	1889*	1889*						1892
	1922	1922						1925
1942**	1942**	1942**	1942**	1942**	1942**	1942**	1942**	
		1956	1956	1956	1956	1956		1957
	1966	1966	1966	1966	1966			1965
1975	1975	1975	1975					1980
1992**	1992**	1992**	1992**					
	2020	2020	2020					2028
		2042**	2042**					
2045								2056
2062	2062	2062	2062	2062				2066
					2100	2100		2105
2117*	2117*	2117**	2117**	2117**	2117**	2117**	2117**	2116
								(2125)
								(2142)
2150	2150	2150	2150	2150	2150	2150		2160
				2175**	2175**	2175**	2175**	
2187*	2187*	2187*	2187*	2187*				2185
2205	2205	2205	2205	2205	2205	2205	2205	2218

* 代表 Stein 没有报道过的峰。

** 代表 Stein, Gerasimenko 没有报道过的峰。

() 代表本工作没有观察到的峰。

最后一列的参考数值是根据 Gerasimenko 等^[11]给出的相应吸收峰频率。

表 2 列出了样品 C 的退火温度与吸收峰的关系,同时列出了 Stein 等^[1]与 Gerasimenko 等^[6]的结果,以资比较。除了我们未能分辨出 2125 cm^{-1} 和 2142 cm^{-1} 峰外,几乎观察到 Stein 等^[1]所报道的全部吸收峰。我们观察到的 2175 cm^{-1} , 2042 cm^{-1} , 1992 cm^{-1} , 1942 cm^{-1} , 1857 cm^{-1} 等吸收峰,则是 Stein 等^[1]所未报道的,但是最近崔树范等^[7]在 510keV, 10^{16} H^+/cm^2 注入的 c-Si:H 中观察到了 2176 cm^{-1} , 2048 cm^{-1} 和 1946 cm^{-1} 等红外吸收峰。

(2) 630 cm^{-1} 带

用样品参比法测量厚度为 4.62mm 样品 a, b, c, 都可以观察到 630 cm^{-1} 附近的吸收峰。据认为是由硅氢键的摇摆振动所引起^[5]。图 4 为样品 a, c 在 630 cm^{-1} 附近的吸收峰。

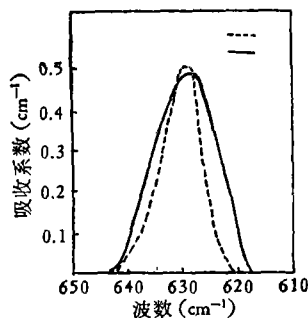


图 4
——为样品 c; ——为样品 a

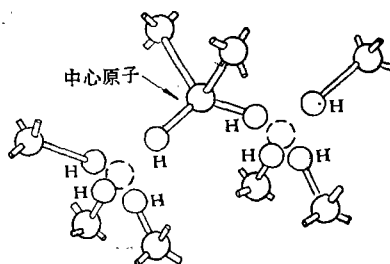


图 5

三、讨 论

比较未经中子辐照的样品 A 与经中子辐照的样品 B, C 的红外吸收光谱, 可以清楚地区分出 $\text{FZSi}(\text{H}_2)$ 中特有的吸收峰和由于辐照损伤而引入的吸收峰. 从注氢硅单晶样品的红外吸收谱中则无法区别这两类不同的吸收峰. 根据这样的特点, 作以下讨论:

1. 本征峰

以样品 A 的吸收峰作为参考, 这些吸收峰在样品 B, C 中同样存在, 这类吸收峰称为本征峰. 比较以后, 我们认为 2205 cm^{-1} , 2187 cm^{-1} , 2042 cm^{-1} , 2117 cm^{-1} , 1992 cm^{-1} , 1942 cm^{-1} 等吸收峰为本征峰. 这些吸收峰具有较高的热稳定性, 其中三个较强的吸收峰: 2205 cm^{-1} , 2117 cm^{-1} , 1942 cm^{-1} , 经在 550°C 退火后才明显变弱. 经 650°C 退火后, 所有吸收峰才消失. 崔树范等^[7]最近报道曾观察到原生氢气氛 FZ-Si 的 1949 cm^{-1} , 2124 cm^{-1} , 2178 cm^{-1} 和 2120 cm^{-1} 四个吸收峰, 同时还观察到 812 cm^{-1} , 791 cm^{-1} , 634 cm^{-1} 和 548 cm^{-1} 四个吸收峰.

2205 cm^{-1} 和 2117 cm^{-1} 是两个较强的本征吸收峰, 与 Singh 等^[8]计算的振动模 2205 cm^{-1} , 2135 cm^{-1} 很相近, 因而可以认为在完整晶格中氢原子主要存在于四面体间隙和六角间隙位置上.

Singh 等^[9]的计算还进一步指出, 当有空位存在时, 氢原子饱和空位后可能进入反键间隙位置, 相应的伸张振动模频率为 2000 cm^{-1} , 与本征峰 1992 cm^{-1} 相近. 1992 cm^{-1} 峰是一个弱峰. 因为处于反键间隙的氢原子相对比较少, 所以与理论上的预计也是相符的. 另一个较强的 1942 cm^{-1} 峰可能对应进入空位与悬挂键键合的氢原子所形成的 Si-H 伸张振动. 这是单晶生长过程中产生的点缺陷与氢原子相互作用的结果.

2. 损伤峰

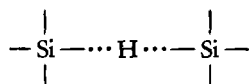
对样品 B, C, 除了共有的本征峰外, 还有由中子辐照所引入的损伤峰. 这是由氢原子与硅中缺陷的各种组态 SiH_x 所引起的. 由于氢原子的存在, 使损伤缺陷在 $(4.5\text{—}5.5\mu\text{m})$ 的红外区域内可以观察到.

与本征峰不同,这些损伤峰的热稳定性很差,通过较低温度退火,可以使其消失. 根据热退火特性,可分为三组:

(1) 经 200℃ 退火就消失的低频吸收峰

$$1827\text{cm}^{-1}, 1857\text{cm}^{-1}, 1889\text{cm}^{-1}, 1922\text{cm}^{-1}.$$

这组吸收峰可能是由于氢键结构



的伸张振动所引起的. 这些吸收峰主要存在于损伤严重的样品 C 中. 经 200℃ 退火, 低频吸收峰消失, 表明氢键已断裂. 这与较低的氢键键能(\sim 数 kcal/mol^[10])是相符的.

(2) 1975cm⁻¹, 2062cm⁻¹ 吸收峰

这组吸收峰经 300—400℃ 退火后, 随双空位峰消失而消失. 因此, 这些峰可能是与双空位相连系的. 图 5 所示的分裂双空位^[11], 其中心硅原子组成了 Si—H₂ 结构. 2062 cm⁻¹ 和 1975cm⁻¹ 吸收峰可能分别对应 Si—H₂ 和 Si—H 结构.

(3) 2175cm⁻¹, 2150cm⁻¹, 2100cm⁻¹, 1966cm⁻¹, 1956cm⁻¹ 吸收峰

这组吸收峰经 400℃ 退火后才逐渐增强. 其中 2175cm⁻¹, 2150cm⁻¹, 2100cm⁻¹ 等较高频率的吸收峰可能是由 SiH₃ 所引起的. 在热退火过程中, 由于空位的聚集, 在分裂的双空位中心原子近邻再附加上一个空位, 这样导致 SiH₃ 组态的出现^[11].

3. 氢施主

Ohmura 等^[12]报道, 在 300℃ 退火的注氢硅中, 发现 0.026eV 的浅施主能级. 最近, 观察到经中子辐照的 FZSi(H₂) 在 400℃ 退火后, 呈现出异常低的电阻率, 被认为是由于氢施主所引起的. 在红外吸收光谱中, 随退火温度的升高, 对应电阻率的最低点, 同时出现了 2150cm⁻¹ 峰的最大值, 反映了载流子浓度与吸收峰强度的同步变化. 因此, 我们认为氢施主是与热退火过程中所形成的某种 SiH₃ 结构相关连的. 若 2150cm⁻¹ 峰确实是 SiH₃ 的伸张振动所引起, 则 SiH₃ 的缺陷结构就可能是形成氢浅施主的来源.

4. 本工作所采用的 FZSi(H₂) 样品, 经估计, 氢的浓度 $[H] \sim (10^{15} - 10^{17})\text{cm}^{-3}$. 因此, 研究所用的样品都比较厚. 但是, 作为研究硅中孤立氢原子的行为, 这种低氢浓度的厚样品则比厚度仅为 μm 数量级的氢化非晶硅 ($[H] \sim 10^{24}\text{cm}^{-3}$) 和注氢 ($10^{16}\text{H}^+\text{cm}^{-2}$) 硅样品 ($[H] \sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$) 更为有利. 特别是注氢硅样品, 当注入剂量较高时, 会产生气泡.

工作中得到中国科学院半导体研究所理化室许多同志的帮助, 特别是孙伯康、蒋四南、王玉田、高维宾、张泽华、徐学敏同志. 王正元同志提供了样品. 对此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] H. J. Stein, *J. Elec. Mater.* 4(1975), 159.
- [2] 崔树范、葛培文、赵雅琴、吴兰生, 物理学报, 28(1979), 791.
- [3] 蒋柏林、盛世雄、肖治纲、包剑英, 物理学报, 29(1980), 1283.
- [4] H. J. Stein *et al.*, Proc. 1st Int. Conf. On Ion Implantation, Eds. L. Chadderton and F. Eisen, (1971). p. 17.
- [5] M. H. Brodsky *et al.*, *Phys. Rev. B*, 16(1977), 3556.

- [6] N. N. Gerasimenko *et al.*, *Phys. State Solid (b)*, **90**(1978), 689.
- [7] 崔树范等, 科学通报, **14**(1981), 848.
- [8] V. A. Singh *et al.*, *Phys. State Solid (b)*, **81**(1977), 637.
- [9] V. A. Singh *et al.*, *Phys. Lett. A*, **65**(1978), 261.
- [10] M. D. Joesten, J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Dekker, (1974).
- [11] I. L. Kleinhenz *et al.*, *The International Conference on Defect and Radiation Effects in Semiconductors*, (1978), p. 200.
- [12] Y. Ohmura *et al.*, *Solid State Comm.* **11**(1972), 263.

INFRARED ABSORPTION STUDIES ON NEUTRON IRRADIATED FZ-Si CONTAINING HYDROGEN

ZHANG ZHENG-NAN XU ZHEN-JIA

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Hydrogen related defect states generated in n-FZ Si(H₂) single crystal after neutron irradiation have been studied by IR absorption. We observed some new absorption peaks that have not yet been reported. These peaks appear at 1992 cm⁻¹ and 1857 cm⁻¹ in non-irradiated and irradiated specimens respectively. All absorption peaks arising from hydrogen and hydrogen related defects of n-FZ Si(H₂) before and after neutron irradiation have been both discussed and assigned. And the 2150 cm⁻¹ absorption peak is attributed to the hydrogen donor.