

对单晶硅里双碳中心经退火后的光谱研究

郭达勤[†]

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

元文杰

(复旦大学电子工程系, 上海 200433)

(1995年2月21日收到; 1995年7月3日收到修改稿)

对区熔和直拉单晶硅中双碳中心的热退火行为进行研究, 并观测到新的硅光致发光谱线. 这些谱线与硅中的碳、氧等点缺陷有关. 实验已发现, 双碳中心化学键断裂不是双碳中心退化的唯一原因, 其他缺陷也会产生影响. 我们认为双碳中心位于 951.16(7671), 952.98(7686), 956.91 meV(7717 cm⁻¹) 的子带谱线是由于间隙硅原子而不是由空位造成的.

PACC: 6170A; 7855; 6170E; 6180F

1 引 言

能量 2 MeV 的电子束轰击可在硅中产生大量点缺陷^[1]. 它可以将硅原子碰撞到间隙位置形成自间隙原子(I), 同时形成空位(V)^[1]. 在室温下, 自间隙原子(I)和空位(V)是可动的. 若硅单晶中含有大量的替位碳原子(C_s)和间隙位氧原子(O_i), 将发生如下反应: 自间隙原子 I 将取代替位碳原子 C_s 而产生间隙碳原子 C_i, 即 $I + C_s \rightarrow C_i$. 而间隙碳原子 C_i 室温下可动, 将与其他杂质发生反应. 间隙碳原子 C_i 可以与一晶格位碳原子 C_s 反应从而形成双碳中心 $G^{[1]}$: $C_i + C_s \rightarrow [C_i C_s] \rightarrow G$. 间隙氧原子也可与间隙碳原子反应形成碳氧 C 中心: $C_i + O_i \rightarrow CO^{[1]}$. 另一方面, 空位的存在也可使反应存在几种可能, 如与间隙氧原子 O_i 形成 A 中心, 或者与另一个空位形成空位对, 即 $V + O_i \rightarrow VO$, $V + V \rightarrow V_2$. 如果硅经过 Li 扩散, 空位 V 将与 4 个 Li 原子反应形成 Q 中心: $4Li + V \rightarrow 4Li - V^{[2]}$.

在光致发光和吸收实验中, 双碳中心将产生零声子线位于 969 meV 或 7818 cm⁻¹ 的 G 带^[3]. 该中心在光致发光、光吸收、碳同位素扩散、ODMR 及 EPR 的实验中有广泛研究. 对于其结构、稳定性及其不同带电状态的性质都有许多报道^[4-7]. 我们曾观测了其位于 7239, 7275 cm⁻¹ 的局域子带^[3]. 局域子带的产生与强化学键或波动系统的小的有效质量有关. 其声子能量大于硅的晶格截止能量, 65 meV^[3]. 局域子带的电子跃迁不同于零声子线. 零声子线只是基态到激发态的跃迁产生的, 而对局域子带, 该跃迁通过一个声子进行^[8] (如: 吸收过程该中心从基态跃迁到激发态并吸收一个声子, 在光致发光过程中, 该中心从激发态到基态并释放一个声子). 因为在光致发光和吸收过程中, 局域子带所需

[†] 通讯地址: 香港科技大学物理系, 香港九龙清水湾道.

的声子的能量不同,所以在光致发光测量时不会出现自吸收现象,而对零声子线则常常发生这种情况.因此,不同中心的局域子带的强度可以更准确地表征它们的浓度.

与双碳中心有关的四个零声子线分别位于 951.16(7671), 952.98(7686), 953.96(7694)和 956.91(7717)^[9].已有的报道认为这四条谱线是由于辐射损伤缺陷,如自间隙原子或空位俘获在 G 中心附近而造成的^[10].退火研究表明这些能级具有与 G 线相同的稳定性,除了位于 953meV(7686 cm⁻¹)的能级在高温(325℃)下消失^[10].但也有人报道当 G 线被退火时,953meV(7686 cm⁻¹)能级强度增加.

热退火对 G 中心的影响在区熔单晶硅中已有报道.退火中可以发生 4 个反应,即 1) 双碳中心断裂,从而产生一个间隙碳原子;2) 间隙碳原子的多次被重新俘获;3) 原子扩散到双碳中心,使其断裂,其速率正比于辐射剂量;4) 退火过程中的重新生长^[11].在含有较高氧含量的直拉单晶硅中, G 中心的退火速率要比区熔单晶硅快得多^[11].

本文表明,双碳中心其中三条子谱线形成的原因是由于自间隙原子.同时当双碳中心被破坏后,与碳、氧有关的不同类型的点缺陷产生.这些点缺陷可通过光致发光效应观测,它们的存在取决于硅中碳、氧的比例.双碳中心退火过程中,还有另两个反应可能发生,而对区熔和直拉单晶硅来说,双碳中心的退火行为是不同的.

2 实 验

实验中采用了两组样品.第一组有 5 块直拉单晶硅片(其中两块给¹³C 掺杂)和 3 块区熔单晶硅片.样品的厚度不大于 2 mm,面积不大于 1 cm².区熔单晶硅片含碳浓度 2×10^{17} cm⁻³,氧浓度小于 10^{16} cm⁻³.3 块未做¹³C 掺杂的样品的碳和氧含量为 2×10^{17} cm⁻³ 及 9×10^{17} cm⁻³.2 块做了¹³C 掺杂的样品的碳含量为 1×10^{17} cm⁻³,¹³C 与¹²C 的比例约 9:1,氧含量为 8×10^{17} cm⁻³.样品在一个竖直圆柱形的退火炉中退火,温度为 300℃.退火后,样品直接浸入位于退火炉下端的液氮内.最后,样品被冷却至液氮温度进行光致发光测量.退火的时间不超过 4 min.

第二组样品包括 5 块区熔单晶和 2 块直拉单晶,主要用于等温退火实验.此时,用光吸收方法来检测双碳中心.该结果已发表^[9].2MeV 电子束辐射剂量在 0.5 到 3.13×10^{17} e⁻·cm⁻²之间.样品的碳、氧含量不同,退火温度为 200℃.退火时间在 6—70 h 之间.通过两组样品的对比,可以证实一些新的点缺陷不是由于特殊的快速退火处理产生,而且,我们证实许多点缺陷是与氧原子有关的.

所有样品经过抛光并用 10% HF + 90% HNO₃ 溶液腐蚀.0.2W 的 Ar⁺ 激光器(514.5 nm)用来激发发光光谱.用 Nicolet 快速傅里叶转换谱(FTIR)来分析发光光谱,光致发光探测器采用 North Coast Ge 探测器.

3 结 果

图 1 所示为硅双碳中心的光致发光谱,硅片为区熔单晶硅,碳浓度为 2×10^{17} cm⁻³,氧浓度小于 10^{16} cm⁻³.2MeV.电子束辐射剂量为 1×10^{17} e⁻·cm⁻².图中可以看到位于

7818 cm^{-1} 的零声子“G”线及它的局域态子带(位于 $7239, 7275\text{ cm}^{-1}$). 然而, 实验中只观测到三个子带, 而位于 953.96 meV 或 7694 cm^{-1} 的子带没有出现. 位于 7523 cm^{-1} 的谱线过去未见报道. 但是, 如图 2 所示, 对于直拉单晶硅样品, 当碳的浓度为 $2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 而氧的浓度为 $9 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 时, 所有的这些子带谱线都没有出现. 图 2 样品 2 MeV 电子束辐射的剂量也是 $1 \times 10^{17}\text{ e}^{-} \cdot \text{cm}^{-2}$, 7418 和 7661 cm^{-1} 处谱线也未见报道. 我们将对这几条位于 $7418, 7661$ 和 7523 cm^{-1} 的谱线加以讨论.

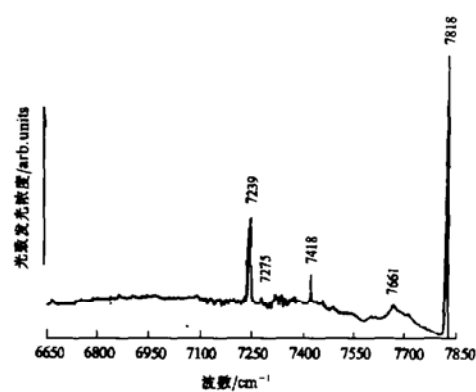
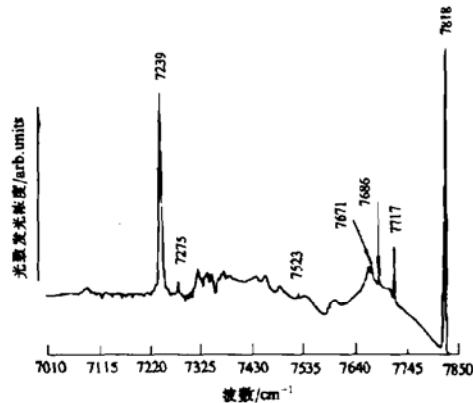


图 1 区熔单晶样品的光致发光光谱(4.2K)(辐射剂量为 $1 \times 10^{17}\text{ e}^{-} \cdot \text{cm}^{-2}$)

图 2 直拉单晶样品的光致发光光谱(4.2K)(辐射剂量为 $2 \times 10^{17}\text{ e}^{-} \cdot \text{cm}^{-2}$)

样品经退火后, G 中心被破坏, 在区熔单晶和直拉单晶中都检测到过去未见报道的光致发光谱线. 如图 3 所示, 区熔单晶经 300°C , 3.5 min 退火后, 位于 $7661, 7542, 7418\text{ cm}^{-1}$ 的谱线分别被观测到. G 带位于 7239 cm^{-1} 的局域态子带强度大大减弱. 位于 7112 cm^{-1} 的微弱峰是位于 7686 cm^{-1} 的子带的局域态子能级^[9], 子带的强度有所增加. 并且, 位于 7523 cm^{-1} 的谱线于退火后消失. 然而, 如图 4 所示, 另一直拉单晶样品在经 300°C , 2

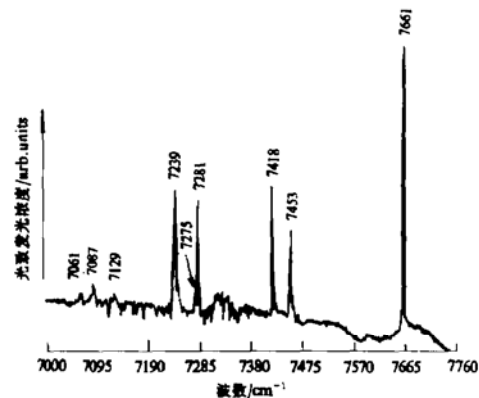
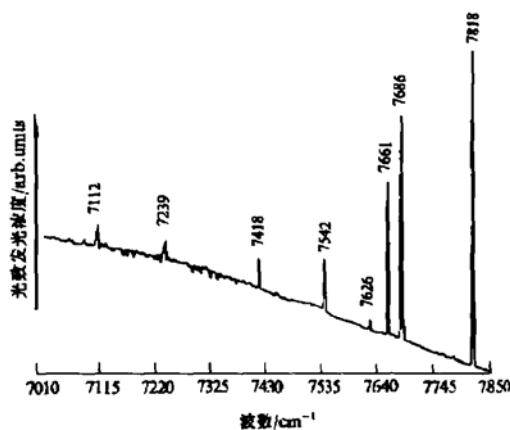


图 3 图 1 样品经 300°C , 3.5 min 退火后的光致发光光谱(4.2K)

图 4 直拉单晶样品经 300°C , 2 min 退火后的光致发光光谱(4.2K)(辐射剂量 $1 \times 10^{17}\text{ e}^{-} \cdot \text{cm}^{-2}$)

min 退火后观测到的光致发光谱不同于图 3. 除了观测到新的位于 7661 和 7418 cm^{-1} 的谱线外, 7453 和 7281 cm^{-1} 的谱线也被观测到, 图中 7818 cm^{-1} 的 G 线并未标出, 因为存在极强的自吸收效应. 样品的碳含量为 $2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$, 氧含量为 $9 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$. 2 MeV 电子束辐射剂量为 $1 \times 10^{17}\text{ e}^{-} \cdot \text{cm}^{-2}$. 位于 $7129, 7087, 7061\text{ cm}^{-1}$ 的谱线对应新的 7661 cm^{-1} 谱线的局域态子带. 它们的声子能量大于 65 meV (524 cm^{-1}), 也就是硅单晶的晶格截止能量. 实际上, 任何局域态子带都具有超过晶格截止频率的声子能量^[3].

经 ^{13}C 和 ^{18}O 掺杂的直拉单晶硅样品, 在 4.2 K 测量得到的光致发光谱, 与通常的直拉单晶和区熔单晶样品进行了对比. 位于 7542 cm^{-1} 的谱线未观测到, 因为这条谱线只存在于区熔单晶样品, 而区熔单晶样品均未经碳和氧的同位素掺杂. 图 5(a) 至图 5(d) 给出了 ^{13}C 掺杂样品的 4 条光致发光谱线的能量偏移. 其能量偏移列于表 1(a) 和表 1(b). 在表 1(b) 中, 能量偏移的比例指波动能量, 如局域态子带与其零声子线间的能量差异. 能谱证实了是碳原子造成的缺陷产生了这 4 条光致发光谱线.

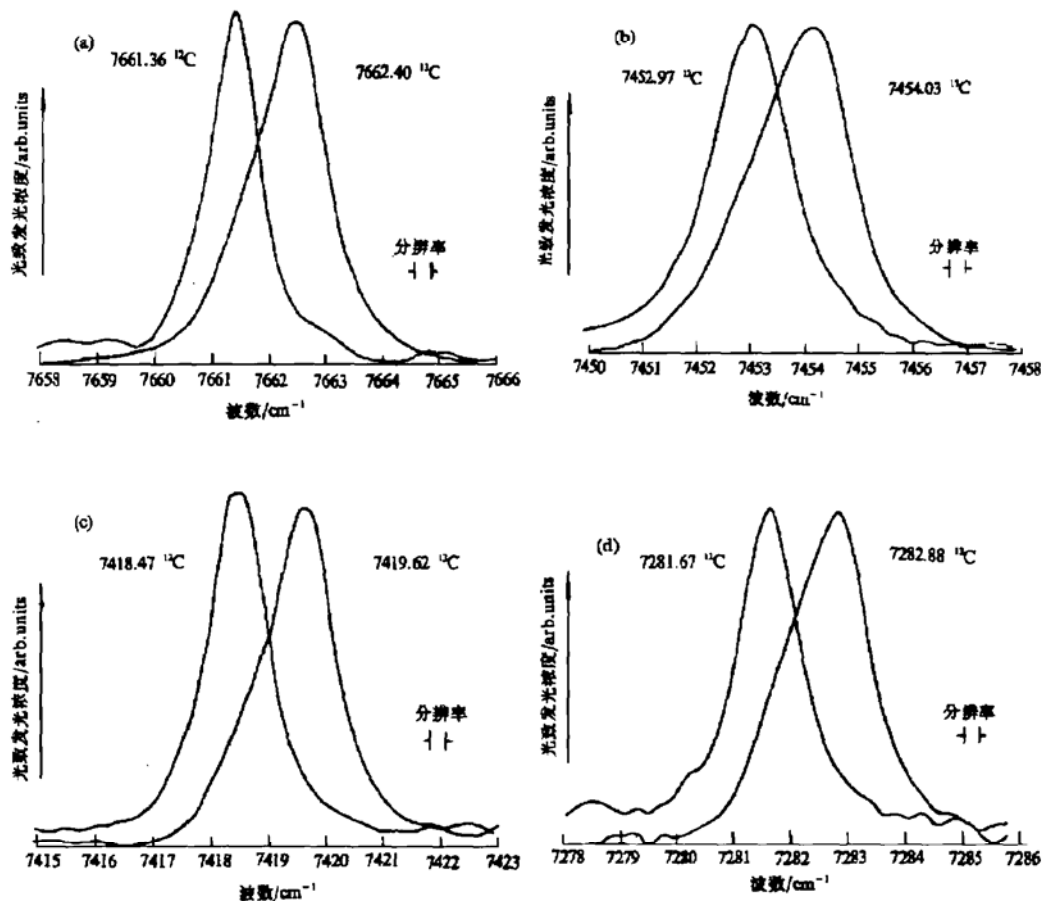


图 5 经 ^{13}C 掺杂后, 在(a) 7661 , (b) 7453 , (c) 7418 和 (d) 7281 cm^{-1} 处谱线的偏移, 分辨率为 0.25 cm^{-1}

表 1(a) 线宽和波数偏移

谱线/ cm^{-1}	线宽/ cm^{-1}	波数偏移 ^{13}C
7281	1.7 ± 0.5	$+1.2 \pm 0.1$
7418	2.0 ± 0.5	$+1.2 \pm 0.1$
7453	2.2 ± 0.5	$+1.1 \pm 0.1$
7542	1.4 ± 0.5	—
7661	2.2 ± 0.5	$+1.0 \pm 0.1$

注:7542 cm^{-1} 线与碳原子的依赖关系尚不清楚.

表 1(b) 线宽、波数偏移和能量偏移的比例

谱线/ cm^{-1}	线宽/ cm^{-1}	波数偏移 ^{13}C	能量偏移的 比例 ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$)
7129 ^a	4.0 ± 1.0	—	—
7087 ^a	4.0 ± 1.0	$+10.0 \pm 1.0$	1.016 ± 0.003
7061 ^a	4.0 ± 1.0	$+11.0 \pm 1.0$	1.017 ± 0.003
6969 ^a	3.0 ± 1.0	$+22.0 \pm 1.0$	1.031 ± 0.003
6894 ^b	5.0 ± 1.0	—	—
6859 ^c	3.0 ± 1.0	$+5.0 \pm 1.0$	1.005 $\pm 0.003^{1)}$ 1.007 $\pm 0.003^{2)}$

a 为 7661 cm^{-1} 谱线的局域态子带; b 对应 7453 cm^{-1} 之子带; c 为 7661 或 7418 cm^{-1} 之子带对能量偏移的计算. 1) 谱线 7661 cm^{-1} , 2) 谱线 7418 cm^{-1} .

我们没有观测到由于 ^{18}O 原子掺杂而造成的光致发光谱线的能量偏移. 但这并不意味着这些新观测到的谱线与氧原子无关. 如图 6 所示, 经 $3.13 \times 10^{17} \text{e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$ 辐照, 并退火 70h 的区熔单晶样品中, 没有观测到以上任何谱线. 这些样品中, 氧含量小于 $1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 碳含量为 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 因此, 我们相信产生 7281, 7418, 7453, 7542 和 7661 cm^{-1} 这 5 条谱线的光学缺陷中心含有一个或多个氧原子.

4 讨 论

实验中我们没有观测到双碳中心(7694 cm^{-1})的一个子带, 即位于 953.96meV 的谱线. 其原因尚不清楚. 对于直拉单晶硅样品, 无论在退火前或后, 双碳中心的任何子带都没有观测到. 对所有样品, 辐照均在室温或高于室温的条件下进行, 应该有足够的可动自间隙原子或空位能够产生这些光致发光谱线. 在直拉单晶样品中, 氧含量较高. 有报道指出, 氧原子可以与空位反应而形成氧-空位 A 中心^[1]. 氧原子在辐照时不与自间隙原子反应, 但碳氧 C 中心可以俘获一个自间隙硅原子形成碳氧自间隙硅原子的原子团^[1]. 这样,

当氧原子形成别的俘获中心时,子带谱线就难以产生.然而,自间隙原子或空位都有可能被俘获在双碳中心.

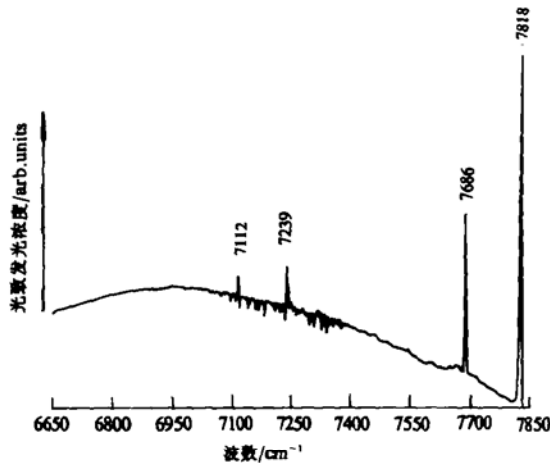


图6 区熔单晶样品经 200℃, 70h 退火后的光致发光光谱(4.2K)
(辐射剂量 $3.13 \times 10^{17} \text{e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$, 氧含量低于 $1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)

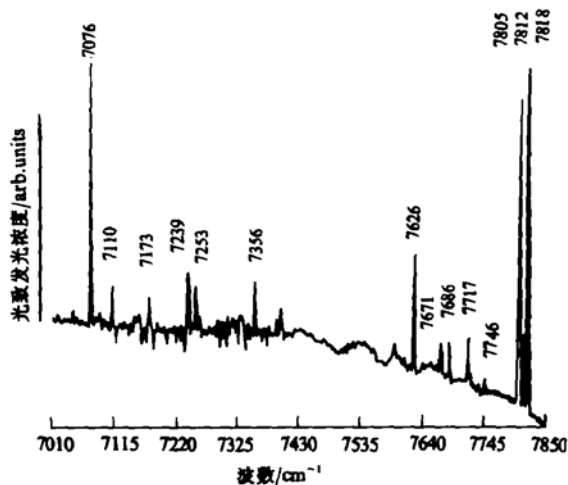


图7 Li 掺杂的高碳含量样品的光致发光光谱(4.2K)(碳含量
 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 辐射剂量为 $4.0 \times 10^{17} \text{e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$)

可用掺有高浓度碳和锂的区熔单晶硅的光致发光谱对这一问题进一步研究. Li 原子与空位反应形成 $4\text{Li} - \text{V}^{\text{Q}}$ 中心, 其零声子线位于 $1045 \text{meV}^{[2]}$. 因此, 如果是空位被俘获在双碳中心, 在掺杂大量的锂原子的单晶硅中, 双碳中心的子带线将会很弱. 图 7 为 Li 和碳掺杂的区熔单晶样品经剂量为 $4.0 \times 10^{17} \text{e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$ 辐射后的光致发光谱. 7671, 7686 和 7717cm^{-1} 处的谱线明显地被检测到. 样品的碳含量为 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 因此, 可以认为, 不是空位作用形成了这 3 条谱线, 而是自间隙原子的影响. 图 7 所示的光致发光线可能对应 Li 原子和碳原子的作用, 详细的结果将稍后发表.

另一个有趣的现象是, 在区熔单晶样品, 图 3 所示的 7112cm^{-1} 谱线在退火后更为显著. 而局域子带的强度是正比于零声子线的强度^[3], 所以可以断定在 G 中心被退火破坏时, 相应的 7686cm^{-1} 谱线反而增强.

综上所述, 位于 7661, 7626, 7542, 7523, 7453, 7418 和 7281cm^{-1} 处的谱线被观测到, 而位于 7129, 7087, 7061, 6962, 6859, 6894cm^{-1} 等处的谱线是以上谱线的局

域态子谱线. 7523cm^{-1} 谱线只在区熔单晶样品中能观测到, 并且易于被退火消除. 7626cm^{-1} 谱线在高温退火下仍存在. 在其他样品中, 这谱线在 200°C 退火后未曾观测到. 但在 Li 和碳掺杂的区熔单晶样品中(图 7)也能观测到这谱线. 与此谱线有关的缺陷中心不含 Li, 碳或氧. 在 ^{13}C 掺杂的直拉单晶硅样品中, 没有观测到 7542cm^{-1} 谱线. 因此, 该谱线是否与碳原子有关仍未确定.

无论区熔单晶或直拉单晶样品, 位于 7661 和 7418cm^{-1} 的谱线在退火后都被观测

到. 而对于 $7542, 7453, 7281 \text{ cm}^{-1}$ 处谱线, 如表 2 所示, 它们的存在与样品中碳和氧原子的比例有关. 氧原子含量越高, 退火后能观测到 7453 和 7281 cm^{-1} 谱线的可能性越大. 除了位于 7542 cm^{-1} 的谱线, 其他都与碳和氧原子有关. 导致这些谱线的缺陷中心可能是在氧原子处俘获了间隙碳原子.

表 2 碳、氧含量比例与新光致发光谱线的关系

样品	碳含量/ cm^{-3}	氧含量/ cm^{-3}	比例 C:O	谱线/ cm^{-1}
F.Z.	2.0×10^{17}	$< 1.5 \times 10^{15}$	133:1	none
F.Z.	2.0×10^{17}	$< 10^{16}$	20:1	7661, 7542, 7418
F.Z.	1.1×10^{16}	2.7×10^{15}	4.1:1	7661, 7542, 7418
F.Z.	1.6×10^{17}	—	—	7661, 7542, 7418, 7281
F.Z.	3.3×10^{16}	1.5×10^{16}	2.2:1	7661, 7453, 7418, 7281
C.Z.	$1.25\text{—}1.35 \times 10^{18}$	0.9×10^{18}	1.4—1.5:1	7661, 7418, 7281
^{18}O C.Z.	1.65×10^{17}	2.0×10^{17}	1:1.2	7661, 7453, 7418, 7281
C.Z.	2.0×10^{17}	9.0×10^{17}	1:4.5	7661, 7453, 7418, 7281
^{13}C C.Z.	1.0×10^{17}	8.0×10^{17}	1:8	7661, 7453, 7418, 7281

5 结 论

双碳中心之研究已有 30 余年历史. 但对热退火损伤双碳中心的过程尚不清楚. 除了本文提到的 4 个过程外, 还可能有另外两个过程发生, 即双碳中心俘获一个间隙硅原子形成 7686 cm^{-1} 谱线, 以及释放的间隙碳原子与其他氧原子作用形成位于 $7661, 7418 \text{ cm}^{-1}$ 的谱线. 第二个反应可以解释区熔单晶和直拉单晶中双碳中心的退化速率不同, 因为在氧原子的作用下, 释放的间隙碳原子很难再被替位碳原子所俘获. 所以, 在氧含量很高的直拉单晶硅样品中, 双碳中心的退化速率要快得多. 缺陷间相互作用的完整图像只有在这些新的光致发光谱线的产生机理, 对应原子结构弄清楚后才能给出. 进一步工作将氧、碳、辐照剂量、退火温度等对双碳中心的退火行为的影响进行研究. 本文也证实 3 条子谱线的产生是由于间隙硅原子被俘获在双碳中心附近而不是正在双碳中心上. 最后, 实验证实光致发光方法是一种检测双碳中心退化机制的有效手段.

- [1] G. Davies, E. C. Lightowlers, R. C. Newman and A. S. Oates, *Semicond. Sci. Technol.*, **2**(1987), 524.
- [2] L. T. Canham, G. Davies and E. C. Lightowlers, *J. Phys. C*, **13** (1980), L757.
- [3] G. Davies, *Physics Reports*, **176**(1989).
- [4] C. P. Foy, M. C. do Carmo, G. Davies and E. C. Lightowlers, *J. Phys. C*, **14** (1981), L7.
- [5] G. Davies and M. C. do Carmo, *J. Phys. C*, **14**(1981), L687.
- [6] K. P. O'Donnell, K. M. Lee and G. D. Watkins, *Physica*, **116B**(1983), 258.
- [7] L. W. Song, X. D. Zhan, B. W. Benson and G. D. Watkins, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 5765.
- [8] D. B. Fitchen, W. Beall Fowler. *Physics of Color Centers*, (Academic Press, New York and London, 1968), 5.
- [9] G. Davies, E. C. Lightowlers and M. do Carmo, *J. Phys. C*, **16**(1983), 5503.
- [10] G. Davies, E. C. Lightowlers, D. Griffiths and J. G. Wilkes, *Semicond. Sci. Technol.*, **2** (1987), 554.
- [11] G. Davies, Kwok T. K. and T. Reade, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 12146.

OPTICAL SPECTRA OF DI-CARBON CENTER AFTER ANNEALING IN SILICON MONOCRYSTAL

GUO DA-QIN¹⁾

(Surface Physics Laboratory Fudan University, Shanghai 200433)

QI WEN-JIE

(Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 21 February 1995; revised manuscript received 3 July 1995)

ABSTRACT

We've investigated the annealing behaviour of the di-carbon centre (zero-phonon line at 969 meV or 7818 cm^{-1}) in float zone and Czochralski silicon crystals. The break-up process is not the only way to destroy the di-carbon centres and it is shown that the presence of other defects may affect the annealing process. After the thermal destruction of the di-carbon centre, we've discovered many previously unreported carbon and oxygen related point defects. Their photoluminescence lines are observed. We suggest that the interstitial silicon atom is the defect trapped near but not 'at' the di-carbon centre forming the satellite sublines at 951.16 (7671), 952.98 (7686), and 956.91 meV (7717 cm^{-1}).

PACC: 6170A; 7855; 6170E; 6180F

¹⁾Present address: Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Hong Kong.