

# 高纯硅低能粒子辐照 $E'$ 色心形成动力学研究<sup>\*</sup>

肖中银 罗文芸 王廷云

( 上海大学通信与信息工程学院 上海 200072 )

( 2006 年 8 月 25 日收到 2006 年 11 月 3 日收到修改稿 )

考虑固有点缺陷形成  $E'$  色心的情况 建立了  $E'$  色心形成的动力学模型 得到了高纯硅低能粒子辐照  $E'$  色心浓度与辐照剂量的关系式 结果表明 在低辐照剂量下  $E'$  色心浓度随剂量的变化呈线性增长 随着辐照剂量的增加  $E'$  色心浓度随剂量的变化呈饱和趋势 如果进一步考虑  $E'$  色心和其他物质反应形成新的稳定结构  $E'$  色心浓度随剂量的变化呈双指数关系  $E'$  色心浓度随剂量的变化不再趋于饱和状态 而是偏离饱和状态 理论结果和实验结果很好地符合 说明建立的模型是有效的.

关键词: 高纯硅,  $E'$  色心, 辐照剂量, 动力学模型

PACC: 4270E, 6170D, 6180

## 1. 引 言

高纯硅是构成光纤、金属氧化物半导体和其他光学元器件的重要材料, 已经被广泛地应用于民用和军用领域. 然而, 在辐照环境下, 其特性会受到很大的影响, 从而会直接影响相关器件的性能<sup>[1-3]</sup>. 通常的辐照环境是指带电粒子, 如电子、质子和离子以及具有一定能量的光子, 如 X 射线、 $\gamma$  射线和紫外光等等. 高纯硅受到这些粒子辐照后会产生顺磁点缺陷, 这是引起其性能退化的主要原因. 自从 1956 年 Weeks<sup>[4]</sup> 报道了二氧化硅受到辐照后会产生  $E'$  色心以后, 人们对这种基本缺陷的形成机理进行了广泛地研究, 普遍认为中性氧空位是形成  $E'$  色心的主要原因<sup>[5,6]</sup>. 这些氧空位可能直接存在于二氧化硅网格结构中<sup>[7]</sup>, 或者通过辐照产生<sup>[8]</sup>. 对于能量较低的辐照粒子,  $E'$  色心主要由二氧化硅网格固有点缺陷形成. 这些固有点缺陷在二氧化硅本征能级中形成缺陷能级, 在辐照情况下, 通过电离效应引起缺陷能级电子电离, 形成  $E'$  色心. 对于能量较高的辐照粒子, 辐照会使二氧化硅晶格中氧移位, 产生位移效应, 从而形成  $E'$  色心.  $E'$  色心的浓度与辐照剂量有关, 同时与材料的组成也有关系. 一般情况下, 固有点缺陷形成  $E'$  色心的浓度与辐照剂量呈饱和指数关系<sup>[9]</sup>,

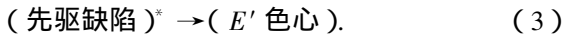
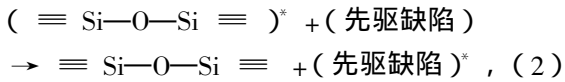
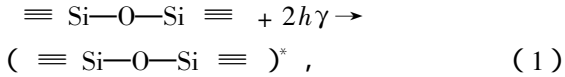
但是也有一些情况下  $E'$  色心浓度随剂量的变化偏离饱和状态<sup>[10]</sup>, 而后一种情况理论上还少有阐述. 针对上述问题, 本文考虑固有点缺陷形成  $E'$  色心的情况, 建立了  $E'$  色心形成的动力学模型, 得到了高纯硅辐照  $E'$  色心浓度与辐照剂量的关系式, 理论结果和实验结果很好地符合, 说明建立的模型是有效的.

## 2. 色心动力学模型

我们知道, 非晶体硅玻璃具有无规则网络结构, 硅氧四面体结构单元通过顶角相互连接, 短程有序, 范围约 10 nm. 和晶体硅相比, 非晶体硅玻璃在制备过程中就可能含有中间体、悬挂键和过氧连接等缺陷结构. 在辐照情况下, 由于玻璃网格结构的变化或固有点缺陷结构俘获电子或空穴, 在玻璃材料中形成新的吸收中心, 这将影响硅玻璃的物理化学性能. 高祀建等人<sup>[11]</sup> 研究了  $\gamma$  射线照射对电熔石英玻璃的吸收光谱和介电谱的影响. 结果表明, 由于色心的存在使玻璃网络形变, 从而改变了它的介电常数. 文献<sup>[12]</sup> 的研究表明, 玻璃在 800 nm 激光辐照后, 照射区的玻璃在可见光范围的吸收明显增加, 这是由于照射区的玻璃通过多光子吸收产生色心的结果. 因此, 点缺陷结构的形成是影响硅玻璃抗辐射能力

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金( 批准号 60577043 ) 和上海市教委发展基金( 批准号 217608 ) 资助的课题.

的重要因素.已有工作表明<sup>[13-15]</sup>, $E'$ 色心是硅玻璃中最为重要也是人们了解得最多的一种辐照点缺陷.Nishikawa<sup>[7]</sup>用氟化氙准分子激光器(6.4 eV)辐照高纯硅玻璃,结果表明, $E'$ 色心的缺陷主要来自于硅玻璃中固有的点缺陷粒子,其形成过程如下:



其中 $h\gamma$ 是单光子能量,\*表示激发态 $(\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv)^*$ 表示处于激发态的电子、空穴对,当它们复合时将释放激发能,此时,硅玻璃中的固有点缺陷粒子吸收这个激发能后引起键断裂或者电离,从而形成 $E'$ 色心.这也可以用以下 $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ 能带图表示<sup>[16]</sup>.

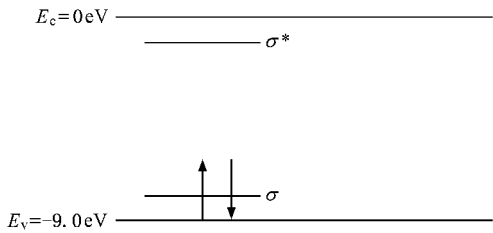
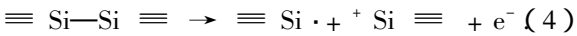
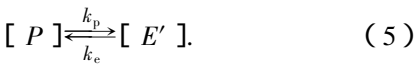


图1 非顺磁中心 $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ 能带图

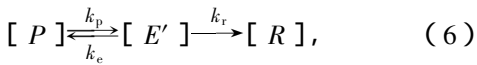
从图1中可以看出,当电子、空穴对的能量足够大时,激发 $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ 中 $\sigma$ 轨道电子到导带,这样 $E'$ 色心可以通过中性氧空位的电离产生,其结果如下:



假设方程(4)是一个可逆过程,即固有氧空位通过电离产生 $E'$ 色心,而 $E'$ 色心再俘获一个电子复合成固有缺陷粒子.如果用 $[P]$ 表示先前固有点缺陷,用 $[E']$ 表示 $E'$ 色心, $k_p$ 和 $k_e$ 分别表示由先前固有点缺陷形成 $E'$ 色心和由 $E'$ 色心复合形成先前固有点缺陷粒子的概率,则上述过程可表示如下:



方程(5)只考虑 $E'$ 色心复合形成先前固有点缺陷粒子的一种情况,没有考虑 $E'$ 色心形成其他的粒子.然而考虑到实际情况,如由于制作工艺的原因,可能含有杂质如氢、氟等等,它们和 $E'$ 色心结合形成稳定的结构.因此,更一般的情况如下:



其中 $k_r$ 是由 $E'$ 色心形成其他粒子的概率, $[R]$ 为这种粒子的浓度.假设 $k_p$ , $k_e$ 和 $k_r$ 与剂量或时间无关,则产生 $E'$ 色心浓度 $N$ 和先前固有点缺陷浓度 $N_p$ 的关系可表示为

$$\frac{dN}{dt} = k_p \dot{N}_p - k_e \dot{N} - k_r \dot{N}, \quad (7)$$

$$\frac{dN_p}{dt} = k_e \dot{N} - k_p \dot{N}_p, \quad (8)$$

其中 $\dot{D}$ 是剂量率.设 $t \rightarrow 0$ 时, $N = N(0) = 0$ , $N_p = N_p(0)$ ,则由方程(7)(8)可得

$$N(D) = \frac{k_p}{r_1 - r_2} N_p(0) (e^{r_1 D} - e^{r_2 D}), \quad (9)$$

式中

$$r_{1,2} = \frac{-(k_p + k_e + k_r) \pm \sqrt{(k_p + k_e + k_r)^2 - 4k_p k_r}}{2}$$

$D = \dot{D}t$ 表示辐照剂量.方程(9)就是辐照产生 $E'$ 色心浓度随辐照剂量的变化关系.从方程(9)可以看出, $E'$ 色心浓度不仅与辐照剂量有关,还和初始粒子浓度、固有点缺陷形成 $E'$ 色心的概率、 $E'$ 色心复合形成固有点缺陷粒子的概率以及由 $E'$ 色心变成稳定结构的概率有关.如果不考虑由 $E'$ 色心变成稳定结构的概率,即 $k_r = 0$ ,则由(9)式可得

$$N(D) = \frac{k_p}{k_p + k_e} N_p(0) [1 - e^{-(k_p + k_e)D}], \quad (10)$$

这和文献[12]给出的表达式形式上完全相同.

### 3. 计算结果和讨论

为了进一步研究 $E'$ 色心浓度随辐照剂量的变化关系,根据方程(10)我们分别调查了在低辐照剂量和高辐照剂量下 $E'$ 色心浓度的变化情况.在低辐照剂量下,设 $k_p$ 和 $k_e$ 分别为0.005和0.0025 cm<sup>2</sup>/mJ, $E'$ 色心浓度随剂量的变化关系如图2所示.

图中方形、三角形和圆形线分别表示固有点缺陷粒子的浓度 $N_p(0) = 4.5 \times 10^{17}$ ,  $5.0 \times 10^{17}$ ,  $5.5 \times 10^{17}$ /cm<sup>3</sup>时 $E'$ 色心浓度的变化情况.从图2中可以看出,在低辐照剂量下, $E'$ 色心浓度随剂量的变化关系呈线性增长.这说明在此过程中 $E'$ 色心快速积累,这和文献上给的实验结果是一致的<sup>[17]</sup>.随着先前固有缺陷粒子浓度的增加, $E'$ 色心浓度也跟着增加,且 $E'$ 色心浓度小于固有缺陷粒子浓度.这是因为固有点缺陷粒子还没有完全转化为 $E'$ 色心,同时

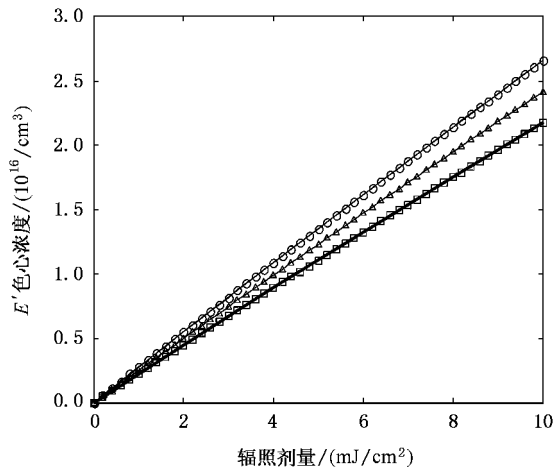


图2 低辐照剂量下  $E'$  色心浓度的变化(图中方形、三角形和圆形线分别表示固有点缺陷粒子的浓度  $N_p(0) = 4.5 \times 10^{17}$ 、 $5.0 \times 10^{17}$ 、 $5.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ )

由于可逆过程,也有部分  $E'$  色心复合还原成先前固有点缺陷粒子.

随着辐照剂量的增大,由方程(10)可知, $E'$  色心浓度逐渐趋于饱和,这是由于高纯硅玻璃固有点缺陷粒子趋向饱和.随着辐照剂量的进一步增大,辐照色心的生成与湮没处于一个动态平衡过程,最终表现为色心浓度增加趋于一个饱和极限.图3表示了这种变化情况, $k_p$  和  $k_e$  分别为  $0.005$  和  $0.0025 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ ,图中曲线从实线至点线分别表示固有缺陷粒子浓度为  $N_p(0) = 4.5 \times 10^{17}$ 、 $5.0 \times 10^{17}$ 、 $5.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  时  $E'$  色心浓度的变化.从图3中可以看出, $E'$  色心浓度随着固有点缺陷粒子浓度的增加而增加;同时,随着辐照剂量的增加, $E'$  色心浓度随剂量的变化关系趋于饱和.

以上我们只考虑固有点缺陷形成  $E'$  色心和由  $E'$  色心复合形成固有点缺陷粒子的情况,没有考虑由  $E'$  色心变成稳定结构这种情况.实际上,高纯硅材料中,总存在一些杂质,这些杂质可能和  $E'$  色心结合形成新的物质而具有稳定结构.这就要用到方程(9),方程(9)也可以看成是方程(10)的推广.因此,进一步研究方程(9)的特性,具有更一般的意义.

设先前固有缺陷粒子浓度为  $N_p(0) = 5.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ , $k_p$  和  $k_e$  分别为  $0.005$  和  $0.0025 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ ,对不同的  $k_r$ , $E'$  色心浓度随剂量的变化关系,如图4所示.曲线从上到下分别表示  $k_r = 0.0001$ 、 $0.0002$ 、 $0.0004$ 、 $0.0008$ 、 $0.0016$ 、 $0.0032$ 、 $0.0064 \text{ cm}^2/\text{mJ}$  时  $E'$  色心浓度的变化情况.从图4可以看出,随着  $k_r$  的

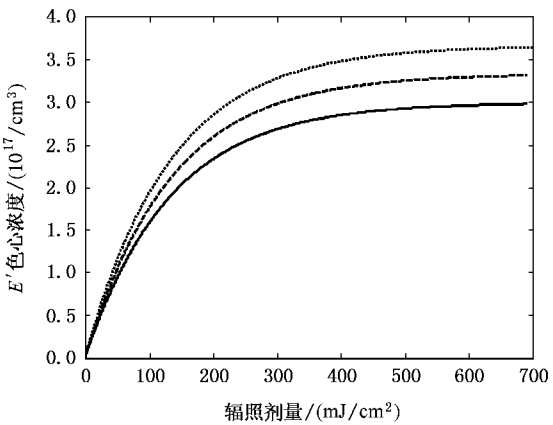


图3  $E'$  色心浓度随辐照剂量的变化关系(图中曲线从实线至点线分别表示固有缺陷粒子浓度为  $N_p(0) = 4.5 \times 10^{17}$ 、 $5.0 \times 10^{17}$ 、 $5.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ )

增加, $E'$  色心浓度随剂量的变化不再趋于饱和状态,而是偏离饱和状态且逐渐减小.同时,随着  $k_r$  的增加,存在一个最大  $E'$  色心浓度,并且峰值向低辐照剂量方向移动.

根据文献[18]结果,在高纯硅光纤中掺加氢可以降低色心浓度,从而提高光纤的抗辐射能力.这可以理解为图4中的情形, $E'$  色心和氢结合形成了稳定结构,从而使  $E'$  色心浓度降低.

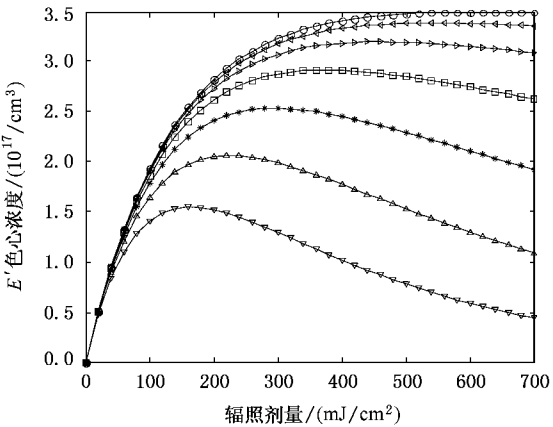


图4 不同的  $k_r$  下  $E'$  色心浓度随辐照剂量变化(曲线从上到下分别表示  $k_r = 0.0001$ 、 $0.0002$ 、 $0.0004$ 、 $0.0008$ 、 $0.0016$ 、 $0.0032$ 、 $0.0064 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ )

图5是在不同  $k_e$  值的情况下, $E'$  色心浓度随辐照剂量的变化关系. $k_p$  和  $k_r$  的值分别为  $0.006$  和  $0.005 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ ,图中曲线从实线到点线分别表示  $k_e = 0.0025$ 、 $0.0035$ 、 $0.0045 \text{ cm}^2/\text{mJ}$  时  $E'$  色心浓度的变化情况,其他参数和图4相同.

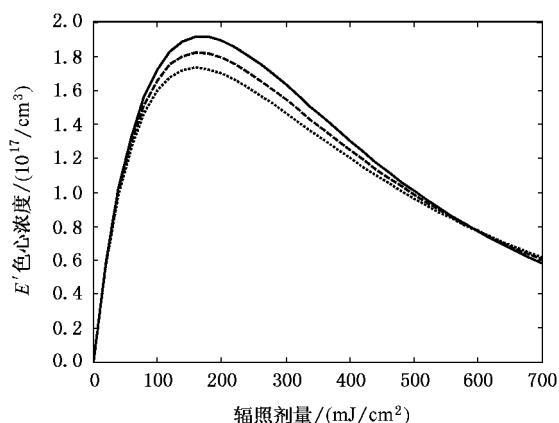


图5 不同的  $k_e$  下  $E'$  色心浓度随辐照剂量变化(图中曲线从实线到点线分别表示  $k_e = 0.0025, 0.0035, 0.0045, 0.0055 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ )

从图5可以看出,随着辐照剂量的增加, $E'$ 色心浓度开始逐渐增加,当增加到最大值后逐渐减小;同时,随着  $k_e$  的增加, $E'$ 色心浓度的峰值减小,且最大峰值向剂量减小的方向有个小的偏移.这和文献[18]给出的相关结果也是一致的.

为了进一步验证方程(9)的有效性,我们对所给文献的实验结果进行了拟合,结果如图6所示.

图中实验数据取自文献[10],文献[10]从实验上研究了高纯硅  $E'$ 色心浓度随辐照剂量的变化关系.根据方程(9),拟合数据为  $N_p(0) = 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $k_p$ ,  $k_e$  和  $k_r$  分别为  $8.6 \times 10^{-3}$ ,  $3.5 \times 10^{-3}$  和  $1.25 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{J}$ .图中正方形点是实验结果,实线是根据方程(9)拟合的结果.从图6可以看出,拟合结果和实验结果非常符合,这说明本文建立的动力学模型是有效的.

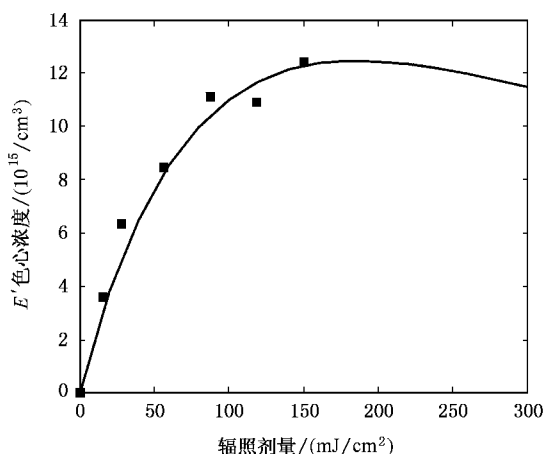


图6  $E'$ 色心浓度随辐照剂量变化的实验和拟合数据的比较(图中正方形点是实验结果,实线是根据方程(9)拟合的结果,拟合数据为  $N_p(0) = 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $k_p$ ,  $k_e$  和  $k_r$  分别为  $8.6 \times 10^{-3}$ ,  $3.5 \times 10^{-3}$  和  $1.25 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{J}$ )

## 4. 结 论

本文考虑固有点缺陷形成  $E'$ 色心的情况,建立了  $E'$ 色心形成的动力学模型,得到了高纯硅辐照  $E'$ 色心浓度与辐照剂量的关系式.结果表明,在低辐照剂量下, $E'$ 色心浓度随剂量的变化关系呈线性增长,这说明在此过程中  $E'$ 色心快速积累.随着辐照剂量的增加, $E'$ 色心浓度随剂量的变化关系呈饱和的趋势.如果考虑  $E'$ 色心进一步结合形成新的物质而成为稳定结构, $E'$ 色心浓度随剂量的变化呈双指数关系, $E'$ 色心浓度随剂量的变化不再趋于饱和状态,而是偏离饱和状态.拟合数据和实验结果完全符合,说明建立的模型是有效的.这些结论为进一步研究辐照环境对高纯硅玻璃等光学材料的影响机理具有一定的意义.

- [1] Zhang E X, Qian C, Zhang Z X, Lin C L, Wang X, Wang Y M, Wang X H, Zhao G R, En Y F, Luo H W, Shi Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 0792
- [2] Ma Q Y, Li Y X, Chen G F, Yang S, Liu L L, Niu P J, Chen D F, Liu H T 2005 *Chin. Phys.* **14** 1882
- [3] Chen X Q, Zu X T, Zheng W G, Jiang X D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1201 [in Chinese] [陈习权、祖小涛、郑万国、蒋晓东 2006 物理学报 **55** 1201]
- [4] Weeks R A 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 1376

- [5] Nagasawa H, Hoshi Y, Ohki Y 1987 *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** 554
- [6] Imai H, Arai K 1988 *Phys. Rev. B* **38** 12772
- [7] Nishikawa H, Nakamura R, Tohmon R 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7828
- [8] Bersuker G, Korkin A, Jeon Y 2002 *IEEE 02ch37320. 40th Annual international reliability physics symposium, Dallas, Texas* **2002** 417
- [9] Imai H, Arai K, Isoya J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 3116
- [10] Nishikawa H, Nakamura R, Ohki Y 1993 *Phys. Rev.* **48** 15584
- [11] Gao S J, Ouyang S X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1292 [in Chinese]

[ 高祀建、欧阳世翕 2003 物理学报 **52** 1292 ]

[ 12 ] Jiang X W ,Qiu J R ,Zhu C S ,Ouyang S X ,Hirao K ,Gan F X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 871( in Chinese ) [ 姜雄伟、邱建荣、朱从善、欧阳世翕、Hirao K、干福熹 2001 物理学报 **50** 871 ]

[ 13 ] Griscom D L , Friebele E J 1982 *Radiation Effects* **65** 63

[ 14 ] Christopher D. Marshall , Joel A 1997 *J. Non Crystalline Solids* **212**59

[ 15 ] Gulamova R R , Gasanov E M , Alimov R 1997 *Nuclear Instruments and Methods* **127** 497

[ 16 ] O 'Reilly E P ,Robertson J 1983 *Phys. Rev. B* **27** 3780

[ 17 ] Hosono H , Ikuta Y , Kinoshita T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 1

[ 18 ] Karlitschek P , Hillrichs G , Klein K F 1998 *Optics Communication* **155** 386

Kinetic study of  $E'$  center formed by radiation with low energy particles in high purity silica<sup>\*</sup>

Xiao Zhong-Yin   Luo Wen-Yun   Wang Ting-Yun

( School of Communication and Information Engineering , Shanghai University , Shanghai   200072 , China )

( Received 25 August 2006 ; revised manuscript received 3 November 2006 )

Abstract

In this paper , a kinetic model for the radiation-induced production of the intrinsic point defect  $E'$  center is proposed. The results show that  $E'$  center concentration increases linearly with dose in low dose regions , and it tends to saturate in high dose regions. Further , it is found that  $E'$  center is dual exponential function of dose , and the saturate state collapses if the second reaction is considered. The theoretical result is in good agreement with the experiment.

**Keywords :** high purity silica ,  $E'$  center , radiation dose , kinetic model

**PACC :** 4270E , 6170D , 6180

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No.60577043 ) , and the Development Foundation of Shanghai Education Committee ( Grant No.217608 ).