

氢气区熔硅单晶中的新红外吸收谱峰

轩振国 张美蓉

(峨嵋半导体材料研究所)

游志朴

(四川大学物理系)

1985年5月6日收到

在氢气区熔硅单晶中观测到一个 2688cm^{-1} 的新 Si-H 红外吸收峰。该谱峰不能由文献 [2], [4] 提的模型来解释。

一、引言

氢在硅中的存在主要是通过红外吸收谱来检测的^[1,2]。单晶硅中的红外谱相当复杂,单就伸缩振动模式而言,在质子注入硅中已观测到近三十个 Si-H 吸收峰^[3];在氢气区熔硅单晶中也已发现了八个 Si-H 吸收峰^[2]。对这些谱峰进行解释和计算时,在基本观点上还存在着相当大的分歧^[4-6]。这些事实表明,为获得单晶硅中氢的状态和结构的正确认识,尚须进行深入的实验研究工作。

本文报道我们在氢气区熔硅单晶研究中的一点实验结果,主要是新观测到一个在 2688cm^{-1} 处的与氢有关的红外吸收峰。

二、实验结果

本实验所用的单晶硅材料由峨嵋半导体材料研究所提供。所用氢气区熔单晶的电阻率多在 $1000\Omega \cdot \text{cm}$ 以上,最低为 $300\Omega \cdot \text{cm}$;氧含量为 $1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$;碳含量为 $1 \times 10^{16} - 1.6 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。

用 Perkin-Elmer 577 型红外谱仪在室温下作硅单晶锭的差示光谱,参比样品为经过多次真空区熔的高纯硅单晶,其厚度与被测样品完全一致,为 5—10cm 之间。各谱峰的位置用 Nicolet 7199B 型傅里叶红外谱仪进行校正。

1. 氢气区熔硅单晶的红外吸收谱

测量了 40 余个氢气区熔硅单晶,在 $1900 - 2300\text{cm}^{-1}$ 范围内共测到八个 Si-H 红外吸收峰为: 2210, 2183, 2177, 2160, 2123, 2047, 1990 和 1950。这些谱峰并不是同时出现于一个样品中,每个样品中只能测到其中一部份,且各谱峰的相对强度也因样品而异,这与文献 [2] 的实验结果是一致的。除了这八个谱峰外,本实验在 36 个样品中都观测到

一个未见报道的新红外吸收峰,其位置为 2688cm^{-1} 。一个典型的吸收谱如图 1 所示。在不同的样品中 2688cm^{-1} 峰的强弱不同,表 1 列出了几个样品的比较。

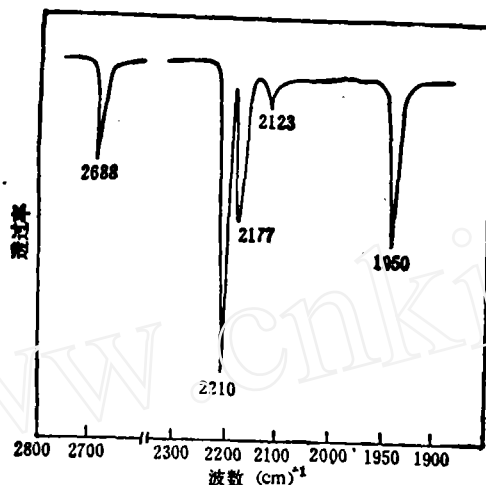


图 1 表 1 中 3 号样品的红外吸收谱
观测到较强的 2688cm^{-1} 峰

2. 其它气氛

硅单晶的红外吸收谱

测量了十余个氩气区熔、真空区熔和氩气直拉硅单晶样品,在 1800 至 3000cm^{-1} 范围内未观测到任何特征吸收峰。

3. 2688cm^{-1} 峰的退火特性

将样品进行热处理,同已知的 Si-H 吸收峰情况相似, 2688cm^{-1} 峰经 450°C 一小时退火后开始减弱;经 600°C 二小时退火后,该谱峰同其它 Si-H 红外吸收峰一起消失。

4. 2688cm^{-1} 峰与硅中氧,碳的关系

表 1 列出了 2688cm^{-1} 峰与硅中氧,碳含量关系的一些测试结果。由于无法测定样

表 1 2688cm^{-1} 峰与氧,碳含量的关系

样 品 序 号	K_{2688}	氧 含 量 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$	碳 含 量 $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$
1	0.23	8.6	12.8
2	0.27	4.2	14.5
3	0.20	3.9	16.3
4	0.06	3.7	1.5
5	0.12	1.6	1.5
6	0.09	<1	<1

品中总的含氢量,只因在各样品中都观测到 2210cm^{-1} 谱峰最强,故选择该峰为准定义

$$K_{2688} = \frac{\alpha_{2688}}{\alpha_{2210}} \quad (1)$$

来表示不同样品中新谱峰的相对强度,式中 α 为对应谱峰的吸收系数:

$$\alpha = \frac{1}{D} \ln \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

其中 D 为样品厚度; I_0 为基线透过率。

三、讨 论

1. 本实验得到, 2688cm^{-1} 峰只在氢气区熔硅中出现; 其退火特性又与已知的 Si-H 红外谱峰一致。这符合以往判断 Si-H 红外峰的两个主要实验根据^{[7],[8]}, 可以确认新发现的 2688cm^{-1} 谱峰是属于 Si-H 红外峰。

2. 由表 1 中可见,在氧,碳含量都高的样品中, 2688cm^{-1} 峰相对要强一些。我们最初用的样品是仅经过一次或两次区熔的试样,氧,碳含量都较高,观测到如图 1 所示的,较强的 2688cm^{-1} 谱峰。一旦确知谱峰位置后就较容易将较弱的谱信号同噪声信号区别开来。高阻区熔硅单晶的正规产品都经过了数次提纯,氧,碳含量都较低^[8]; 已发表的氢区熔单晶中 Si-H 红外谱多只测到 2300cm^{-1} 左右^[2,7,8]。以上两点可能解释为什么 2688cm^{-1} 峰在以前的实验中未被发现的原因。

应该指出,单晶硅中氢的问题是复杂的,例如表 1 中 6 号样品的氧,碳含量都低于 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$,但仍测到了 2688cm^{-1} 谱峰,因此远不能得出 2688cm^{-1} 这个峰来源于 O, C, Si-H 复合体的判断。

3. 文献[4]对含氢单晶硅的红外吸收谱提出了一种解释,认为单晶硅中由共价键结成的 Si 体心四面体原子团的四周 Si 原子被 C, O, H, P, B 和 d (代表悬键) 按各种组合方式替代,得到的每个组态就对应于一个红外吸收峰。这个思想为文献[2]接受并推广,但文献[6]对这套模型提出了异议。我们注意到,按照这套模型在单晶硅中波数最高的红外吸收峰相应结构为 $(000)\text{SiH}^{[4]}$,位置仅为 2285cm^{-1} 。本实验中观测到的 2688cm^{-1} Si-H 红外吸收峰显然是不可能用这套模型来解释的。

本实验在氢气区熔硅中发现 2688cm^{-1} 新 Si-H 红外谱峰这一结果表明,对单晶硅中 Si-H 红外谱峰所反映的本质还须进行深入的实验和理论研究工作。

感谢北京大学物理系杜永昌同志的有益讨论和帮助。

参 考 文 献

- [1] S. T. Picrux, F. L. Vook and J. H. Stein, in *Defects and Radiation Effects in Semiconductors*, Ed. J. H. Albany, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 46, 31(1979).
- [2] 崔树范, 姜振洪, 钱临星, *中国科学, A*, No. 11, 1033 (1983).
- [3] B. N. Mukashev, K. H. Nussupov and M. F. Tamendarov, *Phys. Lett.*, **72A**, 381(1979).
- [4] T. S. Shi, S. N. Shan, G. S. Oehrlein, A. Hiraki and J. W. Corbett, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **74**, 329 (1982).
- [5] B. N. Mukashev, K. H. Nussupov, M. F. Tamendarov and V. V. Frolov, *Phys. Lett.*, **87A**, 376(1982).
- [6] 顾本源, 许政一, 葛培文, *中国科学, A*, No. 1, 68(1985).

- 【7】 崔树范,葛培文,赵雅琴,吴兰生,物理学报,28,791(1979).
【8】 王正元,林兰英,半导体学报,3,440(1982).

A New Infrared Absorption Band in FZ Silicon Grown in Hydrogen

Xuan Zhenguo, Zhang Meirong
(Emie Institute of Semiconductor Materials)

You Zhipu
(Department of Physics, Sichuan University)

Abstract

A 2688 cm^{-1} infrared absorption band is observed in FZ silicon grown in hydrogen. This new band can not be explained by the models described in references [4] and [2].