

硅中的氮氧复合物和碳氧复合物*

刘培东[†] 余思明

(中南工业大学应用物理系,长沙,410083)

李立本 张锦心 阙端麟

(浙江大学半导体材料研究所,杭州,310027)

1991年7月4日收到, 1992年2月10日修改定稿

前文[1]指出, 硅中的氮氧复合物实质上是氮对-硅-氧复合体。本文运用这一结构模型预测了新的实验事实, 并用实验进行了验证, 同时分析了硅中的碳氧复合物, 提出了硅中碳与氧, 氮与氧相互作用的新见解。

PACC: 6170, 7830; EEACC: 2520, 7230

一、引言

关于硅中氮与氧的作用有过不少报道。Suezawa 等^[2]在掺氮的 CZ 硅(以下简称 NCZ Si)的低温红外光谱上, 发现 $180 \sim 300\text{cm}^{-1}$ 光谱之间存在着对应于氮氧复合物的五条伴生峰。进一步指出文献[3]这些氮氧复合物在 1100°C 以上会消失, 氮氧复合物最主要的形式是一个氧原子和两对或三对氮原子的络合体。Wagner^[4]等发现常温和低温($\lesssim 16\text{K}$)下的红外光谱上, 在两个氮峰附近出现五条伴生峰, 并把这些伴生峰的形成归于硅中的氮对受附近的氧原子的干扰或者是氮的氧化物, 但是 Wagner 的模型不能对两个弱峰 NA_2 、 NB_2 作出解释, 更不能解释与氮有关的吸收峰的热处理行为。祁明维等^[5]通过研究 NCZ Si 的热退火行为, 认为氮氧复合物实质上是 $\text{N}-\text{N}-\text{O}$ 络合体。他们所观察到的三条强的伴生峰 NA_1 、 NA_3 、 NB_1 与 Wagner 的实验结果很好的吻合, 所提出的 $\text{N}-\text{N}$ 对和 $\text{N}-\text{N}-\text{O}$ 络合体的平衡关系能解释 $\text{N}-\text{N}$ 对的等时热处理结果。然而却无法说明 $\text{N}-\text{N}$ 对的吸收峰以及有关伴生峰的强度随热处理时间的变化。

以上模型都有其局限性, 它们仅能解释一定范围内的实验事实, 究其原因, 他们都认为硅中的氮与氧是直接相互作用的, 而忽视了晶格硅原子的存在。

作者在前文^[6]运用理论分析的方法, 提出了氮氧复合物的微观结构模型, 该模型圆满解释了氮氧复合物的五条伴生峰的位置和强度分布, 以及含氮 CZ 硅的热处理行为。我们认为氮氧复合物实质上是在氮对-硅四面体(N_2Si_4)上发展而成的氮对-硅-氧复合体

* 浙江大学高纯硅及硅烷国家重点实验室资助。

† 现在通讯处: 浙江大学高纯硅及硅烷国家重点实验室, 浙江大学半导体厂(杭州, 310027)。

($N_2Si_4O_x$)，与氮有关的吸收峰分别来源于不同键合硅原子(与氮原子直接相连的4个硅原子)上的N-Si键的伸缩和弯曲振动(见表1)。本文进一步用实验来证明我们的模型。同时提出硅中氮与氧、碳与氧的微观作用机制。

表1 与氮有关的吸收峰的来源及其稳定性

	$N-Si^0$	$N-Si^1$	$N-Si^2$	$N-Si^3$
伸缩振动	NA	NA ₁	NA ₂	NA ₃
弯曲振动	NB	NB ₁	NB ₂	与NB重合
稳定性	较稳定	较稳定	不稳定	较稳定

* 硅原子右上角数字代表键合硅上连接的氧原子数

二、理论预测

对于同一中心的两种不同的振动的吸收峰，其强度的比率应是一常数。业已证明，间隙氧在 515cm^{-1} 和 1107cm^{-1} 处两峰的强度成线性关系^[6]，掺氮的FZ硅中氮对的两个吸收峰NB、NA的强度比率在一个相当宽的强度范围内近似不变，并且它不因热处理而变化^[7]。

根据我们所提出的模型可以作出如下推测：

- 由表1可见，NCZ Si的红外光谱中的NB₁和NA₁，NB₂和NA₂来自于同一中心的两种不同的振动，因此，吸收峰强度的比率NB₁/NA₁，NB₂/NA₂应是一常数，并且它们不因热处理而变化。
- 由于弯曲振动的第三条件生峰NB₃附加在NB上，所以，NB/NA的强度比率应大于掺氮FZ硅中NB/NA的强度比率。只有当NB₃=0，亦即NA₃=0时，它们的值才相等。
- 吸收峰NB的强度对应于NA和NA₃，按某种权数的加和，所以，NB/NA的值与NA₃/NA的值应成直线关系。其直线的斜率反映了NB与NA₃的关系，而截距反映了NB与NA的关系。
- 不同的热处理条件，可能会改变各种键合硅原子间的平衡，即 $Si^0 \rightleftharpoons Si^1 \rightleftharpoons Si^2 \rightleftharpoons Si^3$ 。因此，随着热处理条件的变化，NB/NA和NA₃/NA的强度比率可能会有较大的变化，但它们之间的线性关系并不随热处理而变化。
- N-Si键与间隙氧的作用形成不同的键合硅原子，它们在一定的条件下达到平衡，用简单的化学式表示为： $Si^0 + Oi \rightleftharpoons Si^1$ ， $Si^0 + 2Oi \rightleftharpoons Si^2$ ， $Si^0 + 3Oi \rightleftharpoons Si^3$ 。而不同的键合硅原子的浓度可以用NA、NA₁、NA₂、NA₃表示。从化学平衡的理论可知： $[Si^1] = K_1[Si^0][O_i]$ ， $[Si^2] = K_2[Si^0][O_i]^2$ ， $[Si^3] = K_3[Si^0][O_i]^3$ 。因此，NA₁/NA、NA₂/NA、NA₃/NA的强度比率应分别与间隙氧浓度的1、2、3次方成正比。

三、实验证实

任取不同单晶炉拉制的不同晶锭的尾部样品，切成4mm厚，双面抛光后进行红外测

试。部分原生样品再切成几块，不同的条件下热处理后再进行红外测量。测量在常温下进行，分辨率选用 4cm^{-1} ，为差去晶格吸收，使用4mm厚的高纯FZ硅作参比样品，并调节FCR系数，直至将晶格在 610cm^{-1} 处的最大吸收峰差去。

本实验对吸收峰NA、 NA_1 、 NA_3 、NB、 NB_1 的强度、相互关系、以及它们随热处理条件和间隙氧浓度的变化进行了定量研究。两条弱的吸收峰 NA_2 、 NB_2 的强度很小，通常淹没于噪音峰中，本文未予讨论。

吸收峰 NB_1 和 NA_1 的关系示于图1，其中“·”为原生样品的数据点，“×”为热处理后样品的数据点。由图可见， NB_1 与 NA_1 成很好的线性关系，这与预测事实1是吻合的，直线的斜率为0.657，由此推知 $\text{NB}_1 = 1.52\text{NA}_1$ 。

原生样品的NB/NA和 NA_3/NA 之间的关系示于图2。直线外推到 $\text{NA}_3/\text{NA} = 0$ 时，与文献[8]图1(C)的数据相当吻合，这一样品是用离子注入的方式在FZ硅中注入氮，并以激光热处理充分消除晶格损伤后得到的，它体现了掺氮的FZ硅的特征。由图2中直线的斜率和截距可推知，NCZ Si中 $\text{NB} = 0.60\text{NA} + 1.13\text{NA}_3$ 。这一结果充分证实了预测事实2和3。

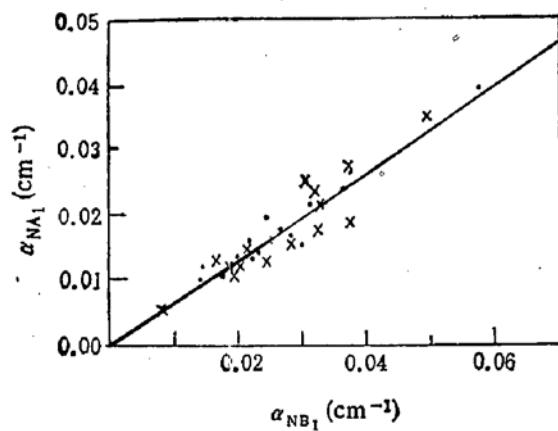


图1 NA_1 与 NB_1 的相关性

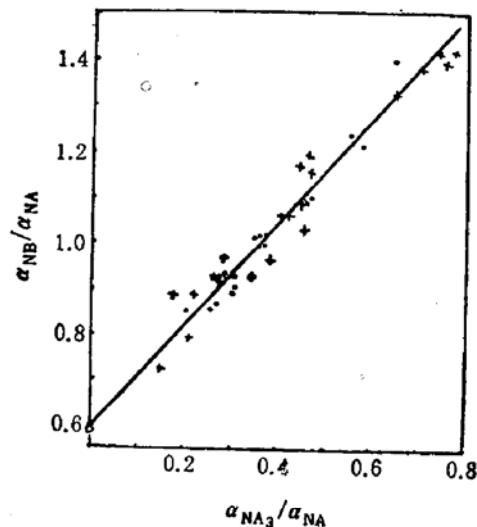


图2 NB/NA与 NA_3/NA 之间的对应关系
图中“·”为原生样品的数据点，“×”为热处理后样品的数据点，“○”为NFZ Si的数据点

样品经过短时间热处理后，有关吸收峰的变化列于表2。由表2可见，样品经过短时间的热处理，都可以观察到NA峰强度的明显回升，而所有伴生峰的强度都下降，这与Wagner^[4]所观察到的770°C下的短时间的热处理效果是一致的。而当NA的强度回升时，NB的强度不一定增加，有时甚至下降（如456°C下），这一结果还未见文献报道。

样品长时间热处理后的效果列于表3，由表3可见，长时间热处理后，所有的吸收峰的强度都下降。850°C下64小时热处理，几乎观察不到与氮有关的吸收峰。

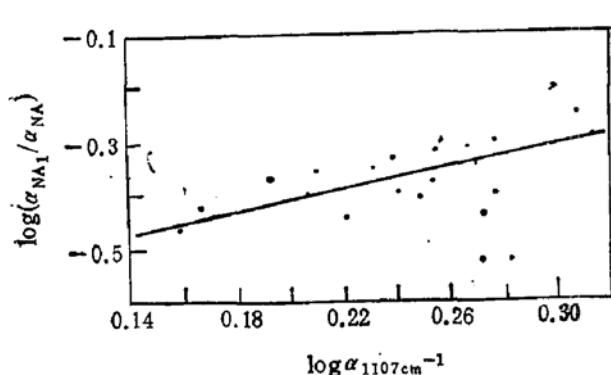
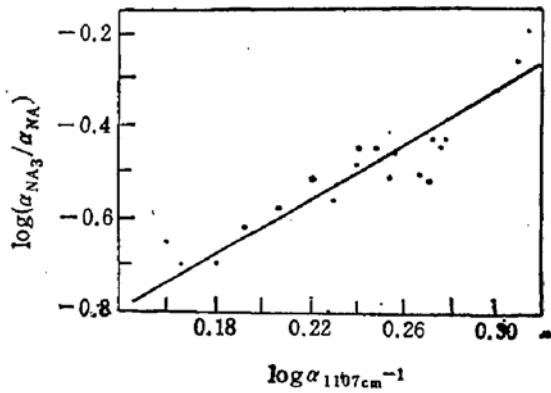
由表2、表3还可以看出，样品在不同的条件下热处理后，可以引起NB/NA、 NA_3/NA 的很大的变化，但它们之间的线性关系仍然符合得很好（图2中标明的“×”点为热处理后样品的数据点）。这一结果与预测事实4是吻合的。

表 2 NCZ Si 短时间热处理后的效果

样品条件	峰强,吸收系数 (cm^{-1})				NB/NA	NA ₃ /NA
	NA	NA ₁	NA ₃	NB		
原生样品	0.0189	0.0095	0.0121	0.0265	0.904	0.306
+456°C, 20min	0.0220	0.0030	0.0033	0.0159	0.723	0.150
+950°C, 10min	0.0231	0.0091	0.0108	0.0282	1.22	0.468

表 3 NCZ Si 长时间热处理后的效果

样品条件	峰强,吸收系数 (cm^{-1})				NB/NA	NA ₃ /NA
	NA	NA ₁	NA ₃	NB		
原生样品	0.0268	0.0095	0.0082	0.0242	0.904	0.306
+463°C, 64 小时	0.0209	0.0091	0.0065	0.0173	0.828	0.311
+750°C, 64 小时	0.0054	0.0045	0.0030	0.0068	1.26	0.555

图 3 NA₁、NA 和氟峰之间的相关性图 4 NA₃、NA 和氟峰之间的相关性

为证实预测事实 5, 我们将不同原生样品的 $\log [a_{996\text{cm}^{-1}}/a_{963\text{cm}^{-1}}]$ 和 $\log [a_{1026\text{cm}^{-1}}/a_{963\text{cm}^{-1}}]$ 对 $\log a_{1107\text{cm}^{-1}}$ 作图, 得到图 3 和图 4 所示的二条直线。

由图 3 和图 4 得二条直线的斜率分别为 1.04 和 2.96, 这与预测事实 5 是相当吻合的。我们还看到图 3 和图 4 中各点的线性关系不很好。这一结果是可以理解的。因为严格地说, 只有当样品在相同的条件下达到平衡时, 预测事实 5 才能成立, 但我们不能保证每一块样品都有相同的热历史。

以上对 5 条预测事实的实验证实, 充分说明了我们所提出的氮氧复合物微观结构模型的正确性。

四、硅中氮与氧、碳与氧的相互作用

高碳 CZ 硅中同样存在着碳氧复合物, 表现在红外谱图上在 607cm^{-1} 的碳峰附近也出现五条伴生峰[6,9,10], 其五条伴生峰的强度和位置分布与氮对的五条伴生峰极为相似。不仅如此, Watanabe^[6] 还证实伴生峰 CA₁(637cm^{-1}) 与替位碳和间隙氧的浓度乘

积成正比，这与 Wagner^[4] 观察到的伴生峰 NA_1 、 NB_1 与氮对和间隙氧浓度的乘积成正比的结果也极其相似。氮氧复合物和碳氧复合物的相似的性质，可能是它们微观结构相似的反映，对此我们已有过理论阐述^[11]。

就目前来说，我们感兴趣的问题是，硅中同时存在的碳、氮、氧，它们的行为如何？这是一个很实际的问题，因为氮气氮直拉硅中同样不可避免地存在着碳。

图 5 是高碳、高氮、中氧硅片的红外光谱图。由图 5 可见，谱图上同时存在着氮氧复合物和碳氧复合物的伴生峰，且这些伴生峰的位置并没有改变，它表明氮氧复合物和碳氧复合物之间没有相互影响。我们还看到，尽管样品中碳的浓度要比氮的浓度高得多，但氮氧复合物的伴生峰的强度却比碳氧复合物的伴生峰的强度高得多，这表明氮氧复合物要比碳氧复合物来得稳定。

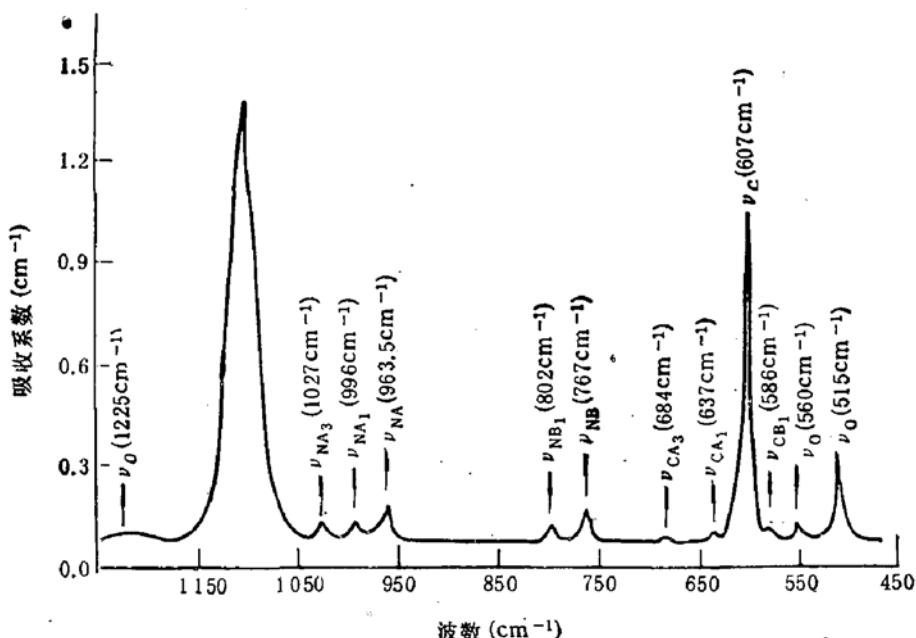


图 5 高碳、高氮、中氧硅片的红外差示光谱

硅中的碳、氮、氧都是慢扩散杂质，而一般情况下，氧的扩散速度又要比碳和氮快好几倍，因此，相对于氧来说，碳、氮是相对不动的活性中心。活性中心具有吸引间隙氧在其上聚集的能力^[11]，它们与间隙氧的相互作用分别形成了碳氧复合物和氮氧复合物。由于氮比碳的电负性大得多，因此，氮对-硅四面体的活性中心具有更强的吸引间隙氧的能力。

由以上分析可以看出，硅中碳、氮、氧的相互作用主要是碳与氧、氮与氧的分别作用。它们与间隙氧作用后生成的碳-硅-氧复合体和氮对-硅-氧复合体在与硅基体脱溶时，可能产生不同的电学特性，两者可能分别对应于新施主和热受主^[12]，脱溶于基体的氮对-硅-氧、碳-硅-氧复合体进一步长大，将成为氧沉淀的异质形核中心，体现了氮和碳对氧沉淀的促进作用。

五、结 论

1. 硅中的氮对-硅四面体和碳-硅四面体作为活性中心，具有吸引间隙氧在其上聚集

的能力, 氮对-硅四面体具有更强的吸引能力。

2. 所谓的氮氧复合物和碳氧复合物实质上是氮对-硅-氧复合体和碳-硅-氧复合体。

3. 根据键合硅原子上连接的氧原子数, 可将它们分为四种不同的振动中心 Si^0 、 Si^1 、 Si^2 、 Si^3 , 不同中心的 N-Si 键和 C-Si 键的伸缩和弯曲振动构成了红外光谱上与氮、与碳有关的吸收峰。

4. 硅中的碳、氮、氧之间的作用主要是碳与氧、氮与氧的分别作用。

参 考 文 献

- [1] 刘培东, 余思明, 廖平婴, 董萍, 中南矿冶学院学报, 22, 696(1991).
- [2] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25, L859 (1986).
- [3] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, 62(1988).
- [4] P. Wagner, R. Oeder and W. Zulehner, *Appl. Phys.*, A46, 73(1988).
- [5] 祁明维, 谭淞生, 朱斌, 蔡培新, 顾为芳, 许学敏, 施天生, 阚端麟, 李立本, 半导体学报, 12, 218(1991).
- [6] M. Watanabe and K. Kashima, *应用物理*, 56, 883(1987).
- [7] H. J. Stein, *Electrochim. Soc. Extended Abs.*, 84-1, 175 (1984) and Submitted to *J. Electrochem. Soc.*
- [8] H. J. Stein, *Appl. Phys. Lett.*, 43, 296(1983).
- [9] R. C. Newman and R. S. Smith, *J. Phys. Chem. Sol.*, 30, 1493(1969).
- [10] A. R. Bean, R. C. Newman, *J. Phys. Chem. Sol.*, 33, 255(1972).
- [11] 刘培东, 余思明, 施锦行, 高朝旭, 彭超群, 董萍, *Phys. Scr.*(待发表).
- [12] 杨德仁, 吕军, 李立本, 半导体学报, 12, 509(1991).

Nitrogen-Oxygen Complexes and Carbon-Oxygen Complexes in Silicon

Liu Peidong She Siming

(Department of Applied Physics, Central South University of Technology, Changsha, 410083)

Li Liben Zhang Jinxin Que Duanlin

(Semiconductor Materials Research Institute, Zhejiang University Hangzhou, 310027)

Abstract

A previous paper of the auther [1] indicated that the N-O complexes in silicon were in fact $\text{N}_2\text{-Si}-\text{O}$ compounds. This model is used in this paper to predict new facts which are then verified by experiments. The C-O complexes in Silicon are also analysed and a new idea concerning the interactions between carbon or nitrogen and oxygen is put forward.

PACC: 6170, 7830; **EEACC:** 2520, 7230