

大直径直拉硅单晶中的氧关缺陷

吴若楷¹, 余学功^{1,2}, 杨德仁^{1,2}

(1. 浙江大学硅及先进半导体材料国家重点实验室和材料科学与工程学院, 杭州 310027;

2. 上虞半导体研究院, 浙江 绍兴 312300)

摘 要: 大直径直拉单晶硅(Cz-Si)已成为微电子器件和太阳能电池的主流衬底材料。作为直拉单晶硅中最不可避免的杂质, 氧杂质倾向于在晶体生长以及后续制程中形成氧关缺陷, 这极大地影响了器件性能。目前, 产业对大直径直拉单晶硅质量提出了更高的要求, 这亟须对大直径直拉单晶硅中氧关缺陷有更深入的认知。本文围绕大直径直拉单晶硅中最为主要的几种氧关缺陷(氧关复合体、氧热施主、氧沉淀)研究现状, 综述了氧关缺陷的形成机制以及电学性质。讨论了大直径直拉单晶硅中氧关缺陷的研究展望以及控制策略, 以期为高质量大直径直拉单晶硅的生长和氧关缺陷控制提供理论指导。

关键词: 大直径直拉单晶硅; 氧关复合体; 氧热施主; 氧沉淀; 电学性质

中图分类号: TN304.12; TM914.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3506-14

网络出版时间: 2025-10-16



直拉单晶硅(Cz-Si)一直以来是集成电路产业和光伏产业的支柱性衬底材料。直拉单晶硅中杂质缺陷的研究对于硅片质量的提升和器件性能的优化至关重要, 时至今日仍然是学术界和产业界关注的重点。氧作为直拉单晶硅中最不可避免的杂质之一, 其来源于晶体生长过程中石英坩埚的侵蚀。对于直拉硅中氧及氧关缺陷的研究一直伴随着晶体硅材料的发展。时至今日, 科学家们对于氧关缺陷做了大量系统的研究, 这使得对氧关缺陷有了深入的认知。

当前, 300 mm 大直径直拉单晶硅已经成为集成电路产业的主流材料。并且在光伏产业中, 300 mm 直拉单晶硅也开始取代 200、250 mm 的直拉单晶硅, 逐渐占据硅光伏市场份额。因此, 对于 300 mm 直拉单晶硅中氧关缺陷的研究具有重大的学术价值以及产业意义。此前, 关于氧关缺陷的研究大多集中于 6 英寸以及 8 英寸直拉单晶硅中, 鲜有 300 mm 直拉单晶硅中氧关缺陷的研究。本文主要综述了研究者在直拉单晶硅中氧关缺陷的研究成果, 主要包含氧热施主、氧沉淀、氧关复合体。最后讨论了在 300 mm 直拉单晶硅中氧关缺陷的研究方向以及热

点问题, 旨在为大直径直拉单晶硅的质量提升和缺陷控制提供理论指导。

1 直拉单晶硅中氧的基本性质

氧是直拉单晶硅中最不可避免的杂质之一, 其源于晶体生长过程中熔体对石英坩埚的侵蚀作用。熔融硅与石英坩埚反应生成 SiO₂, 大部分的 SiO₂ 以气态的形式从熔体中挥发, 而剩余小部分 SiO₂ 进入晶体硅体内^[1-2]。氧在晶体硅中的平衡浓度由其固溶度决定, 其固溶度如式(1)所示^[2]:

$$C(O) = 9 \times 10^{22} \exp(-1.52 \text{ eV} / kT) \text{ cm}^{-3} \quad (1)$$

式中: $C(O)$ 为单晶硅中氧的浓度; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。氧的固溶度随温度的升高而上升, 在硅熔点温度下, 直拉硅中氧的平衡浓度约为 $2.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

氧的扩散系数如式(2)所示^[3]:

$$D(O) = 0.13 \times 10^{22} \exp(-2.53 \text{ eV} / kT) \quad (2)$$

式中: $D(O)$ 为硅中氧的扩散系数, 该公式适用于 300~450 °C 和 700~1300 °C 温度范围内氧扩散系数的

收稿日期: 2025-03-28。 修订日期: 2025-04-23。

基金项目: 国家自然科学基金(62025403)。

第一作者: 吴若楷(2000), 男, 博士研究生。

通信作者: 余学功(1978), 男, 博士, 教授;

杨德仁(1964), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-03-28. Revised date: 2025-04-23.

First author: WU Ruokai (2000-), male, Doctoral candidate.

E-mail: 12226030@zju.edu.cn

Correspondent author: YU Xuegong (1978-), male, Ph.D., Professor.

YANG Deren (1964-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuxuegong@zju.edu.cn; mseyang@zju.edu.cn

计算。在 500~700 °C 的温度区间内, 其扩散系数不再符合式(2)。研究者通过氧内外扩散结合热施主形成速度的方法, 研究发现氧的扩散速率相较于式(2)提高了 4~6 个数量级^[4-5]。因此, 研究者提出了氧异常扩散模型, 包括双氧原子(O_{2i})、氧-空位模型、氧-自间隙模型等^[6-8]。

研究证实, 本征点缺陷对氧的扩散影响较小, 计算结合实验结果表明, 双氧原子模型扩散激活能相较于间隙氧模型降低了 0.8 eV^[9], 这较好地解释了氧异常扩散的现象。

氧在直拉硅单晶晶棒中的分布呈现头部高、尾部低的趋势, 其平衡分凝系数一般取 1.25^[10]。氧原子在硅晶格中一般以间隙态存在, 主要特征为红外吸收峰位于 1107 cm^{-1} , 对应硅-氧键的拉伸振动, 其信号峰值最强, 一般利用其峰值强度计算硅中间隙氧的浓度。间隙氧本身并不具备电活性, 而由于晶体硅在晶体生长冷却以及器件制程中经历了不同的热历史, 间隙氧原子扩散而发生聚集形核以及生长, 从而形成氧关复合体、热施主、氧沉淀这几类氧关缺陷。氧关缺陷根据其电学活性的不同, 会对器件性能造成不同程度的影响, 因此, 对于氧关缺陷的研究和进一步的认知一直以来是科学界和产业界关注的问题。

2 直拉单晶硅中的氧关缺陷

2.1 热施主

在 1954 年, Fuller 等^[11]首次在高氧直拉硅中发

现了施主效应的缺陷, 即热施主(TDs)。经过几十年的研究, 热施主被认为主要是氧原子团相关缺陷。热施主形成于 400~500 °C 的温度范围内的热处理, 450 °C 是热施主形成最有效的温度。热施主的初始形成速率与氧浓度的 4 次方成正比, 其最大浓度与氧浓度的 3 次方成正比^[12-13]。研究发现, 650 °C 热处理 30 min 可以消除绝大部分热施主。热施主是具有双施主态性质的缺陷, 霍尔效应测试(Hall)和深能级瞬态谱(DLTS)证明了其能级位置分别位于^[14-16]:

$$E(0/+)=E_c-(0.06-0.07)\text{eV} \quad (3)$$

$$E(+/++)=E_c-(0.15-0.16)\text{eV} \quad (4)$$

因此, 在室温下热施主完全电离, 贡献 2 个电子。高浓度热施主的形成直接改变了晶体硅中载流子浓度, 使得 n 型硅中载流子浓度提升并且电阻率下降。在 p 型硅中导致空穴被复合从而使电阻率升高, 进一步甚至导致晶体硅由 p 型向 n 型的转变。研究者通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)以及霍尔效应测试证明了热施主存在 16 种状态(TD1~TD16)^[17-18]。其中, TD1 和 TD2 是热处理过程最先出现的热施主, 它们具备双稳定性的特征, 即可存在 2 种构型, 依据能级位置深浅可分为 H 构型和 X 构型。H 构型通常引入双浅能级施主态。而 X 构型其电子电离能更高, 在禁带中引入杂质能级更深。在 n 型硅中位于室温费米能级以下, 因此, 在室温状态下不电离, 呈现出电中性。高温霍尔效应测试证明部分热施主引入能级位置在导带以下 0.32 eV 甚至更接近价带^[19]。

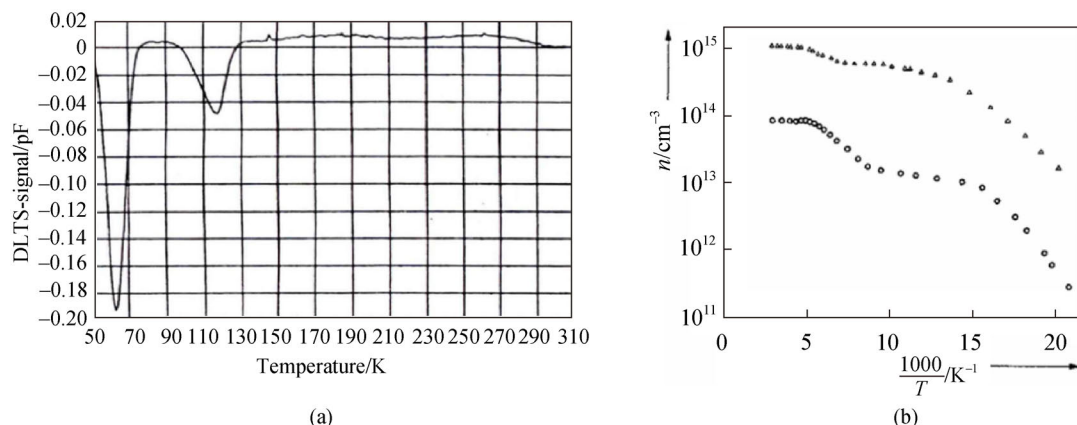


图 1 (a)含热施主样品的 DLTS 谱^[16]; (b)含不同浓度热施主样品载流子浓度随温度变化曲线^[14]

Fig. 1 (a) DLTS spectrum of samples containing thermal donors^[16]; (b) Temperature dependence of carrier concentration for samples with various content of thermal donors^[14]

除了对热施主基本电学性质的研究, 也有大量研究工作聚焦热施主的形成机理以及结构模型, 包括 Kaiser 模型^[12]、HS 模型^[20]、GT 模型^[21]等。Kaiser

等^[12]最早于 1958 年提出 SiO_4 是电活性热施主的主要结构, 即 4 个间隙氧原子包围着 1 个硅原子, 随着氧原子继续扩散至其周围, 热施主电活性消失。

然而它不能解释氧在 450 °C 极低的扩散系数与较高热施主浓度之间的矛盾,也不能解释存在 16 种不同状态的热施主的性质。HS 模型克服了间隙氧扩散速率慢的问题,提出了间隙氧与空位形成复合体,其作为热施主的主要结构模型。然而在辐照硅中,氧空位复合体在 835 cm⁻¹ 处有强烈的吸收峰,而在经过热施主处理的直拉硅中并没有该峰的出现,并且在硅中引入额外的空位并未显著提升热施主的浓度。GT 模型认为氧在直拉硅中以分子态 O₂ 形式扩散,2 个 O₂ 分子形成 O₄ 团簇,形成热施主的核心。尽管存在对于热施主形成机理和结构模型的大量研究工作,仍然没有一个能够完美解释所有热施主特性的模型。

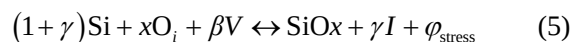
650 °C 热处理可以消除绝大部分热施主,然而研究者发现,在 600~900 °C 温度区间内长时间热处理,在高氧硅片中会形成一种新的氧施主缺陷,称为新施主(NDs)^[22]。新施主与热施主有着相近的性质,然而新施主的形成存在着 1 个孕育期,其形成大约需要 10 h 以上的热处理时间。新施主的形成被认为与氧沉淀的形核密切相关,Ohsawa 利用相变动力学理论,发现新施主的形成过程是扩散控制的沉淀长大过程^[23]。

新施主的形成与许多因素密切相关。初始氧浓度极大影响新施主的特性,ND 的生成速率与最大浓度随氧含量的提升而增大。退火温度也影响着 ND 的形成,退火温度越高,最大 ND 浓度越低,750 °C 被认为是 ND 生成速率最大的温度。研究者也发现

ND 的形成与单晶热历史密切相关,450 °C 低温的预处理会缩短孕育期,促进 ND 的生长^[24]。此外,杂质原子碳能够促进 ND 的生长。在其余条件相同的情况下,碳含量越高,最大 ND 浓度越高,初始生成速率越快,且 ND 高温稳定性提升^[23,25]。关于新施主的形成机理,研究者们提出大量模型,Kanamori 等认为 ND 的形成分为 2 个阶段,其包含前驱体的形成以及后续的生长,碳在其中起到催化作用^[24]。Lerouelle 等认为 ND 是由碳氧复合体转变而来^[26]。Yasutake 等发现在 ND 生成的同时,透射电子显微镜下可以观察到 1 种 SiO₂ 的高压相,认为该沉淀相具有施主性质^[27]。Henry 等提出了 ND 与 Si/SiO₂ 界面上悬挂键电子激活过程有关,这可以较好地解释有关热施主的实验现象^[28]。

2.2 氧沉淀

2.2.1 氧沉淀的形核生长 由间隙氧在直拉硅中的固溶度可知^[3],直拉硅中氧在大部分情况下处于过饱和状态,因此,在后续热处理过程中,过饱和的氧原子易发生氧的沉淀过程。氧沉淀的形成过程如下式所示:



式中: V 为空位; I 为自间隙硅原子。由式(5)可知,氧沉淀的形成过程是吸收空位、发射自间隙原子的过程。一般认为,相较于硅基体,氧沉淀相 SiO_x 体积膨胀 2.25 倍,这在沉淀相与硅基体之间引入了压应力 φ_{stress} 。随着沉淀相体积进一步膨胀,氧沉淀容易诱生出 2 次缺陷(如位错、层错)以释放应力^[29]。

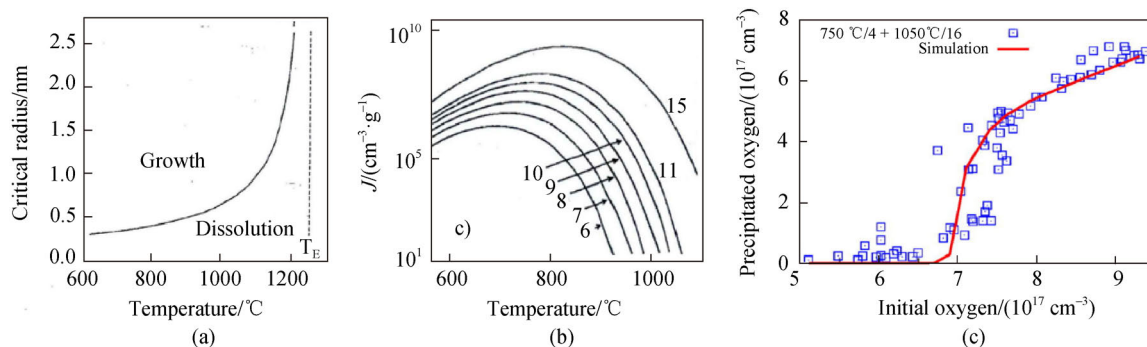


图 2 (a) 氧沉淀临界形核半径与温度关系曲线^[2]; (b) 氧沉淀形核速率与温度和氧浓度关系曲线^[2]; (c) 氧沉淀浓度与间隙氧浓度关系曲线^[34]

Fig. 2 (a) Relationship between critical nucleation radius of oxygen precipitate and temperature^[2]; (b) Temperature and oxygen concentration dependence of nucleation rate^[2]; (c) Effect of oxygen concentration on oxygen precipitates^[34]

氧沉淀的形核过程可分为同质形核和异质形核,同质形核指过饱和氧原子自身的团聚形成核心,异质形核指氧原子在硅中缺陷处或异质形核中心聚集。氧沉淀形核过程的主要驱动力为该温度下氧的

过饱和度,而氧沉淀与硅基体之间的界面能则是氧沉淀形核过程的阻力,两者共同构成了氧沉淀形核过程中吉布斯自由能的变化^[30]。Vanhellemont 等人在将形核过程中的压应力考虑在内后,得出了氧沉淀

临界形核半径与温度的表达式^[31]。在某一温度下, 大于临界形核半径的氧沉淀核心将会进一步长大, 而小于临界形核半径的核心会消融。氧沉淀的形核过程与温度和氧浓度密切相关, 温度越低, 过饱和度越大, 形核驱动力越大, 此时一般以同质形核为主, 然而低温下氧的扩散速率较慢。高温下氧过饱和度小, 一般以异质形核为主, 此时, 氧的扩散速率较快^[2]。氧沉淀形核过程是驱动力与氧扩散共同作用的结果, 因此, 存在一个形核速率最大的温度区间, 实验上证明了 650~750 °C 为氧沉淀形核速率最大区间^[2,32-33]。氧沉淀的形核生长与氧浓度是正相关的关系, 只有当初始氧浓度超过一定值, 才会有氧沉淀的生成^[34]。对于直拉单晶硅, 由于分凝作用导致氧浓度从头到尾逐步降低, 因此, 直拉单晶硅头部容易形成氧沉淀。

氧沉淀的长大过程通常在 850~1050 °C 进行, 形核过程中产生的氧沉淀核心在后续高温热处理过程中长大。氧沉淀的生长过程是典型的扩散控制过程, 热处理温度越高, 氧沉淀生长速率越快, 氧沉淀尺寸也随着热处理时间延长而增大。氧沉淀的形貌与其热处理温度密切相关, 其形貌取决于应变能和界面能的共同作用^[35-40]。

棒状沉淀通常形成于低温(600~700 °C)长时间的

退火, 沉淀被认为是由 SiO₂ 的高压石英相构成, 其形成与新施主的形成有一定的联系^[27]。棒状沉淀由于其形成温度低, 在此温度下, 氧扩散速率低, 通常需要长时间热处理以形成棒状沉淀^[41]。

片状沉淀通常形成于中温(700~900 °C)的热处理过程中。此时应变能占主导地位, 氧沉淀必须形成有利的形貌来降低应变能, 此时, 倾向于形成片状的氧沉淀^[36,38]。沉淀位于(100)晶面内, 四边平行于<110>晶向, 呈片状正方形, 其尺寸一般在 30~50 nm, 厚度约为 1~4 nm。

多面体沉淀, 多面体沉淀通常形成与高温(900~1100 °C)的热处理过程中, 此时, 容易通过诱生缺陷来降低应变能, 因此, 界面能成为决定氧沉淀形貌的主导因素。硅晶格中(100)晶面界面能最低, 由(100)晶面构成的晶面族为正八面体, 因此, 高温退火下八面体氧沉淀是主要的氧沉淀形貌^[38]。受氧沉淀形成过程热历史、杂质原子等因素的共同作用, 有时八面体氧沉淀也会演变为多面体, 包括树枝状、海星状氧沉淀^[37,39]。图 3 为不同热处理温度下氧沉淀形貌的透射电子显微镜(TEM)照片。除了 TEM 以外, 傅里叶红外光谱(FTIR)也可以用于氧沉淀形貌的识别, 1095 cm⁻¹ 和 1225 cm⁻¹ 处的特征峰分别被认为是与多面体氧沉淀和片状氧沉淀相关^[37,40]。

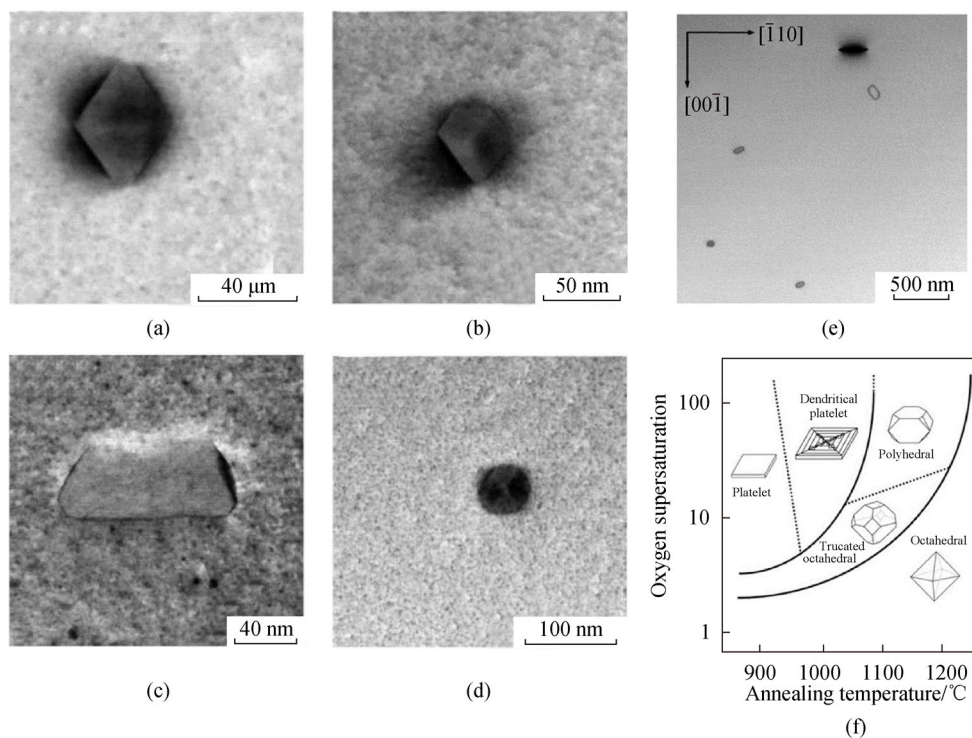


图 3 (a)~(d) 八面体氧沉淀透射电子显微镜照片^[37]; (e) 带有位错环的片状氧沉淀透射电子显微镜照片^[37]; (f) 氧沉淀形貌与热处理温度和氧过饱和度关系曲线^[35]

Fig. 3 (a)~(d) octahedral oxygen precipitates in TEM images^[37]; (e) Plate-like oxygen precipitates containing dislocation loops in TEM images^[37]; (f) Effect of annealing temperature and oxygen supersaturation on the morphology of oxygen precipitates^[35]

2.2.2 氧沉淀的电学性质 存在于器件有源区的氧沉淀会极大影响器件的性能。氧沉淀展现出强的载流子复合活性,使得硅片少子寿命降低,或是在反偏器件中作为载流子产生中心,增大器件的漏电流。Murakami 等研究发现氧沉淀及其诱生缺陷是pn 结反向漏电流增加的主要因素^[42]。Hu 等发现含有大量原生氧沉淀核心的直拉单晶硅表现出低少子寿命的特征^[43]。Chen 等研究了通过低-高两步人为引入的氧沉淀对太阳能电池性能的影响,研究发现,随着氧沉淀密度的增加,电池效率、开路电压、短路电流以及填充因子均展现出降低趋势^[44]。

尽管氧沉淀影响器件性能已经被广泛报道,然而关于氧沉淀电学复合活性的来源仍然缺乏定论。Murphy 等通过热处理形成不同形貌以及应力状态的氧沉淀,研究发现,无应力状态的原生氧沉淀核心的复合活性较弱,有应力的氧沉淀展现出较强的复合活性。同时研究发现硅片少子寿命与氧沉淀形貌与密度无关,而主要与氧沉淀表面积或应力大小正相关^[45–46]。Hwang 等通过 DLTS 检测氧沉淀的电学性能,报道了 2 个深能级缺陷 $E_c - 0.45\text{ eV}$ 和 $E_v + 0.3\text{ eV}$,认为其源于硅和氧沉淀界面上的悬挂键^[47]。Koizuka 等报道了一个氧沉淀相关的能级 $E_c - 0.25\text{ eV}$,其态密度分布呈现 U 形分布,与 Si/SiO₂ 界面态类似,因此认为氧沉淀与硅的界面态是氧沉淀复合活性的主要来源^[48]。电子顺磁共振(EPR)也证明了氧沉淀复合活性的信号源于八面体氧沉淀顶角的悬挂键^[49]。

也有部分研究者认为氧沉淀电学活性来源于氧沉淀诱生缺陷。Vanhellemont 等通过光致荧光测试(PL)检测到含氧沉淀样品中位错相关的发光峰,对应 DLTS 信号的深度分布与 TEM 下位错的深度分布类似,因此,认为冲出型位错是氧沉淀电学活性的来源^[50]。Schmalz 等也通过 DLTS 证实了含有氧沉淀样品中的位错相关信号^[51–52]。Seifert 等通过电子束诱生电流测试(EBIC)发现氧沉淀的 EBIC 衬度信号随温度上升而下降,通常这是浅能级缺陷的特征。而在晶体硅中洁净位错一般被认为是浅能级,而氧沉淀能级位置相对较深,因此,认为氧沉淀复合活性源于诱生位错^[53]。然而该结论却不能排除金属杂质的影响,金属杂质同样是晶体硅中难以避免的杂质之一,它们通常源于多晶硅原材料中或在高温热处理过程中引入^[54]。金属杂质倾向缀饰于位错、层错等结构缺陷上,因此,氧沉淀诱生缺陷极易被金属杂质沾污,从而影响研究者对于氧沉淀

复合活性来源的进一步判断^[55–56]。而目前鲜有关于金属杂质沾污氧沉淀与硅基体界面的研究。总之,氧沉淀与其诱生缺陷相伴相生,它们共同组成了氧沉淀电学复合活性的来源,需要更先进的表征手段来探究其复合活性的来源。同时,在这其中金属杂质的影响不可忽略,亟须更深入地研究它们的相互作用以及电学行为。

2.3 氧-硼复合体

2.3.1 氧-受主复合体 p 型掺杂直拉单晶硅中硼氧复合体(B-O)受到了研究者的广泛关注,B-O 复合体是晶硅太阳能电池光致衰减的主要因素。以下将主要综述 B-O 复合体的相关研究现状,进一步扩展到其他氧-受主复合体的研究中。

p 型直拉单晶硅中的光致衰减现象早在 1973 年就受到了研究者的报道^[57]。直到 1997 年, Schmidt 等对光致衰减的成因进行大量的探索。研究发现,只有在硼元素与氧元素同时存在的情况下,光致衰减现象才会出现^[58]。由硼氧复合体引起的光致衰减有以下特征:1)200 °C/10 min 的退火可以消除衰减,然而光照后又会再次出现该现象,光致衰减现象的产生和消除是双向过程^[58];2)多余载流子才是引起衰减的关键,因此在黑暗条件下施加正向偏压注入载流子也能引发衰减^[59–60];3)其衰减过程包括快过程和慢过程,激活能分别为 0.2 eV 和 0.4 eV,回复过程激活能约为 1.3 eV^[61–63]。研究人员利用变温和变注入浓度的寿命测试(ITDLS),拟合得出硼氧复合体能级位置位于 $E_c - 0.41\text{ eV}$,对电子空穴俘获截面比值为 9.3,推测可能是带正电的缺陷^[64]。

基于以上特性,研究者们提出了各种硼氧复合体的结构模型。包括 B₂O₄ 模型^[58]、B₃O_{2i} 模型^[61]、B₂O_{2i}^[65]模型、第三态模型^[66]等。大量工作证明了硼氧复合体归一化浓度与硼浓度成正比,与氧浓度的 2 次方成正比。因此,目前普遍接受 1 个硼原子与双氧原子组成复合体的构型。B₃O_{2i} 模型如图 4 所示,其存在 2 种不同电学复合活性的构型,分别对应原生态和衰减态,在过剩载流子的作用下实现 2 种状态的转变^[67]。该模型解释了 p 型掺硼硅太阳能电池中的衰减行为。2010 年, Voronkov 等提出 B₂O_{2i} 模型,该模型认为,氧沉淀发射自间隙原子踢出替位硼原子形成间隙硼原子,在非平衡载流子作用下与双氧原子相互作用形成 B₂O_{2i} 结构,该模型将适用面推向了硼磷补偿掺杂硅太阳能电池中^[65]。第三态模型的提出使得研究者们对硼氧复合体的本质有了更深入的认识,该模型并没有对硼氧复合体的构型进

行新的设想, 而是通过实验发现除了原生态和衰减态, 硼氧复合体存在着第三态——回复态^[66,68-70]。2006 年, Herguth 发现将完全光致衰减后的电池置于光照环境下进行 100~160 °C 的热处理, 其开路电压能够回复到衰减前的初始值。回复后的电池再经过光照或正向偏压处理后并不会发生衰减现象^[70]。此后, 研究人员对三态转换的动力学进行深入的研究, 图 4 总结了三态转换的热力学激活能, 包括同族元素替代 B^[71]、降氧^[72]、四族元素掺杂^[73-74]、预热处理^[75]等。

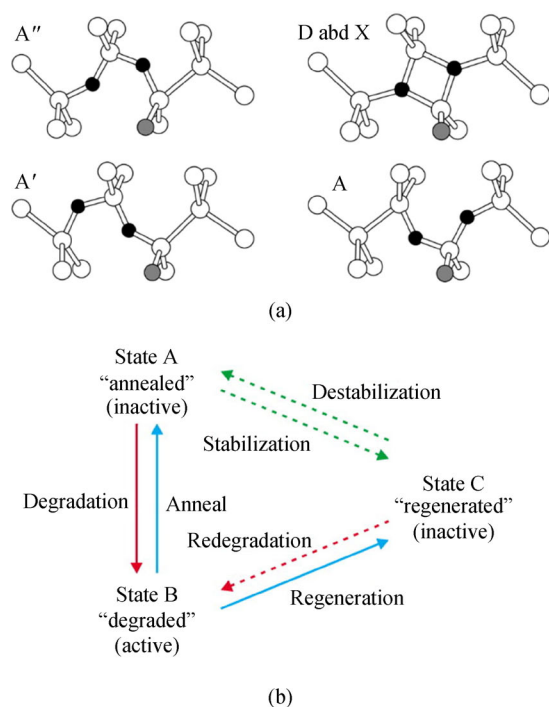


图 4 (a) B_5O_{2i} 结构球棍模型, 黑色代表氧原子, 灰色代表硼原子, 白色代表硅原子, 其中: D、X 构型指代原生态, (A、A'、A'') 为理论计算所得衰减态不同构型^[67]; (b) B-O 三态转变模型^[70]

Fig. 4 (a) Configuration coordinate diagram and structures of the B_5O_{2i} defect, black balls represent oxygen atoms, grey balls represent boron atoms, white balls represent silicon atoms, D and X structures are assigned to "annealed" state and A structure is assigned to "degraded" state^[67]; (b) Three states transformation model for B-O^[70]

与硼同族的三族元素 Al、Ga、In 也会与氧原子形成复合体。De Guzman 等通过结电容技术, 系统研究了三族元素掺杂 p 型硅中深能级电学性质^[76]。研究发现受主-氧复合体展现出相似的电学性质, 理论计算表面受主-氧复合体可能的结构模型为 A_5O_{2i} , 其对于载流子的俘获与发射源于非平衡载流

子作用下 2 种构型的转变。不同于硼氧复合体会引起体寿命的衰减, Al、Ga、In 掺杂形成的 A_5O_{2i} 并不会在光照下发生衰减。进一步理论计算表明 B_5O_{2i} 的相对结合键能约为 1 eV, 而 A_5O_{2i} (A: Al、Ga、In) 的相对结合键能约为 1.4~2.2 eV。 B_5O_{2i} 引入的能级位置更浅, 而 A_5O_{2i} (A: Al、Ga、In) 所引入的能级位置位于禁带上半部分, 在 p 型硅中时刻处于未填充状态。也有部分研究者认为 Al、Ga、In 由于其原子半径更大, 所引入的压应力导致其与双氧原子结合能力弱^[67]。尽管目前掺 Ga 直拉单晶硅常用于替代掺 B 直拉单晶硅以抑制光致衰减, 关于 A_5O_{2i} (A: Al、Ga、In) 的相关性质目前仍缺少系统的研究。

2.3.2 本征点缺陷-氧复合体 晶体硅中本征点缺陷包含空位和自间隙硅原子, 本征点缺陷通常在晶体硅生长以及高温热处理过程中引入, 在中低温下空位与自间隙原子复合, 使得其平衡浓度较低。以空位为例, 其平衡浓度在 10^{12} cm^{-3} 以下^[77]。而氧原子作为直拉单晶硅中的主要杂质, 是空位的主要俘获中心, 两者形成氧-空位复合体 VO_n 。尽管氧原子对空位的俘获使得空位平衡浓度有一定的提升, 但是其平衡浓度仍然在 10^{13} cm^{-3} 的数量级^[78]。此前研究者发现通过粒子辐照处理, 在晶体硅中引入大量非平衡空位, 被氧原子俘获后能够形成大量 VO_n ^[79-80]。直拉单晶硅中被报道的氧-空位复合体主要有 VO 、 VO_2 、 VO_3 、 VO_4 、 VO_5 、 VO_6 。其中 VO , 即 A 缺陷, 是一种受主型的电活性缺陷, 其能级位置位于 $E_c-0.17 \text{ eV}$, 对晶体硅中载流子的复合产生较大影响^[81-83]。 VO_2 被认为是晶体硅快速热处理 (RTA) 后的主要复合体, VO_2 被认为是氧沉淀的主要异质形核核心, 在微电子器件内吸杂工艺中起到重要的作用^[84]。研究者们发现在更高的 RTA 温度 (1250~1400 °C) 条件下, VO_4 是主要的氧-空位复合体^[85]。图 5 为氧-空位复合体的 FTIR 特征谱^[86], 目前, 对于 VO_5 和 VO_6 2 种复合体的特征吸收峰并没有准确的报道, 理论计算表面是高温 RTA 下氧-空位复合体的主要存在形式^[85]。

研究者们发现, 杂质原子对氧-空位复合体的形成有着较大的影响^[86-88]。如硅同族元素 Ge、Sn、Pb 的掺杂会使得 VO 向 VO_2 的转变比例降低, 这与大直径原子的引入导致自由空位浓度降低, 同时使得自间隙原子浓度升高有关。此外, 同族元素也会与氧-空位复合体结合, 形成更为复杂的复合体, 如研究者们报道的 Ge-O-V 复合体^[89]、Sn-O-V 复合体^[88]、N-O-V 复合体^[90]等。

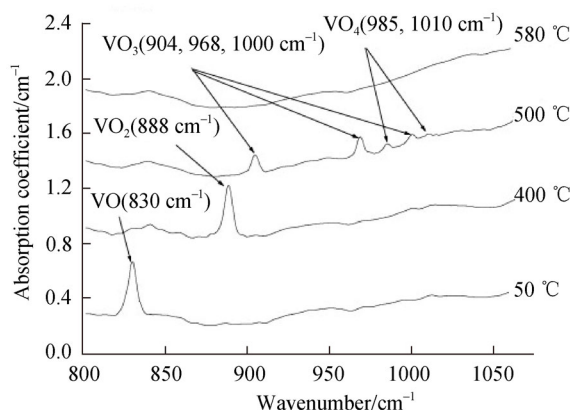


图5 辐照后直拉单晶硅不同温度热处理下的红外吸收谱^[86]
Fig. 5 Infrared absorption spectra of irradiated Cz-Si under various temperature annealing^[86]

2.3.3 轻杂质-氧复合体

2.3.3.1 氮-氧复合体 N 原子作为晶体硅“杂质”

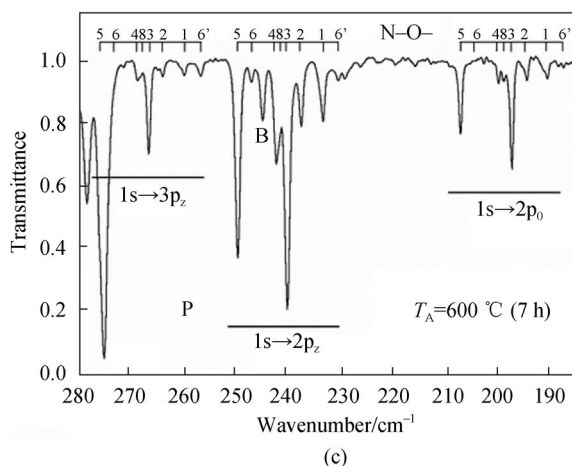
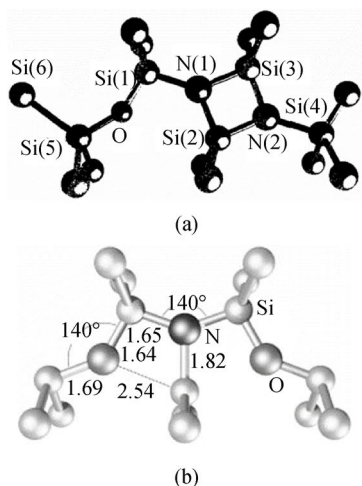


图6 (a) N_2O 的结构模型^[97]; (b) NO_2 的结构模型^[103]; (c) N-O 浅施主的低温(10 K)红外透射光谱^[101], 吸收峰由 Suezawa 等^[99]和 Wagner 等^[102]标定

Fig. 6 Structural model of (a) N_2O ^[97] and (b) NO_2 ^[103]; (c) Low-temperature (10 K) infrared absorption spectra of N-O shallow donors^[101], absorption peaks are labeled by Suezawa *et al.*^[99] and Wagner *et al.*^[102]

此外,部分氮原子也会与氧形成 NO_x 复合体^[99–100],它们通常是电活性的浅施主,电离能在 $34\sim 37\text{ meV}$ ^[101–102]。 NO_x 复合体在 $190\sim 270\text{ cm}^{-1}$ 范围内展现出红外吸收特性,其多个特征峰被认为源于氮-氧复合体相关的 $1s-2p_0$ 、 $1s-2p_{\pm}$ 、 $1s-3p_{\pm}$ 3个能级轨道跃迁。下图展示了多种氮-氧复合体的相关红外吸收峰^[100,102]。

研究者们试图对 NO_x 的构型进行更深入系统的研究,发现图6c中N-O-X(X: 1、2、3、5)对应的吸收峰与氮浓度的0.5次方成正比,由于氮在硅中主要以氮对形式存在,间隙氮的浓度与氮浓度的0.5

工程”故意引入的杂质原子之一,在优化内吸杂工艺、降低大尺寸空洞、提升硅片机械性能等方面展现出优越性^[91–92]。目前掺N技术已经成为高质量直拉单晶硅中普遍使用的技术之一,氮与氧原子的相互作用已经受到研究者的广泛报道。

在硅熔点温度附近,氮的固溶度约为 10^{15} cm^{-3} ^[10],氮在晶体硅中主要以氮对的形式存在,氮对为非电学活性杂质,其红外吸收峰位于 963 cm^{-1} 和 766 cm^{-1} ^[93–95]。在直拉单晶硅中,氮对会与氧结合形成非电活性的 N_2O 或 N_2O_2 复合体^[94]。Qi等通过实验发现,在掺N直拉硅中,随着热处理时间延长,在FTIR谱中, 1026 、 996 、 801 cm^{-1} 3个吸收峰强度逐渐增加。推测其源于 N_2O 的不同振动模式^[96]。Jones等通过计算证明了该结论,并提出了 N_2O 的结构模型,如图6a所示^[97]。 N_2O 倾向于进一步俘获氧原子形成 N_2O_2 ,研究者们报道的 1018 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 的红外吸收峰与 N_2O_2 有关^[98]。

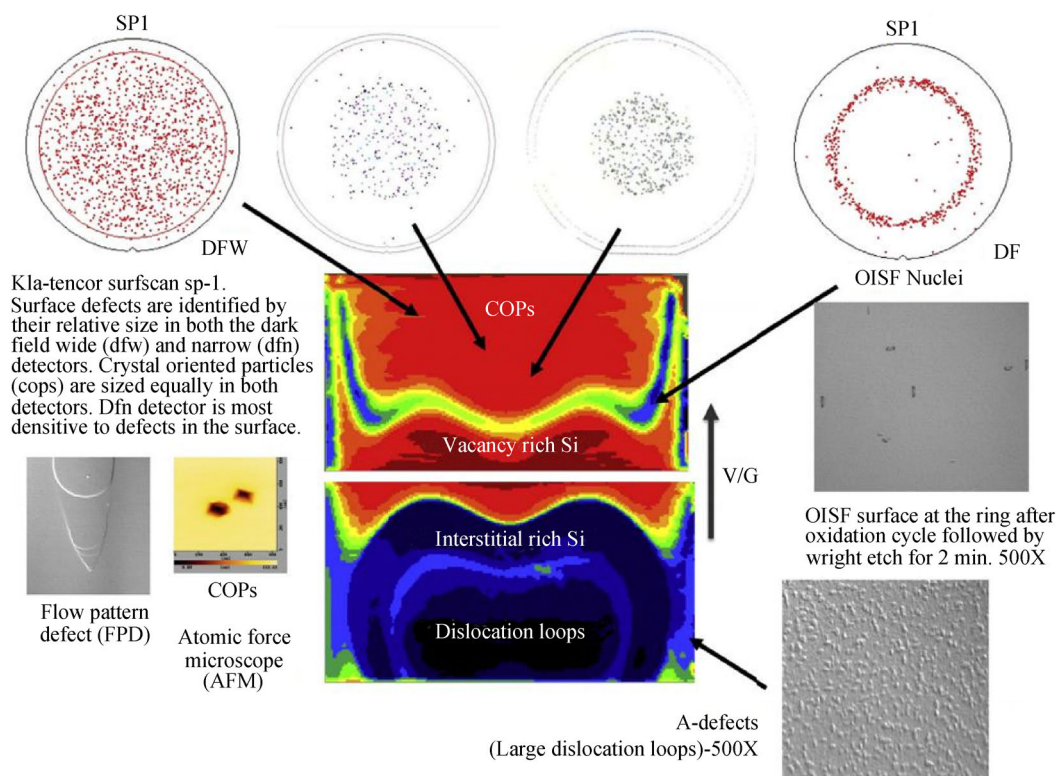
次方成正比^[104]。因此,研究者认为N-O-X(X: 1、2、3、5)复合体中只包含1个氮原子。同样,研究者们对氮-氧复合体与氧浓度的关系进行了探索。Wagner等发现N-O-X(X: 4、5、6')中相关吸收峰强度与氧浓度成正比,由此推断,这几种构型含有1个氧原子^[102]。而N-O-3相关吸收峰与氧浓度2次方成正比,推断此构型包含2个氧原子。N-O-X(X: 1、2、8)则与氧浓度3次方成正比,推断此构型包含3个氧原子。Ewels等通过理论计算说明1个氮原子与2个氧原子形成的 NO_2 构型最为稳定,其构型如图6b所示,并且认为氮-氧复合体能级位置随

氧原子的增加而逐渐向浅能级移动^[103]。

2.3.3.2 碳-氧复合体 碳杂质是直拉单晶硅中不可避免的轻元素杂质之一, 通常源于多晶硅原材料中或源于晶体生长过程中石墨加热器的沾污^[105]。碳杂质在晶体硅中有替位碳 C_s 和间隙碳 C_i 2 种存在形式, 这取决于晶体硅本征点缺陷的种类。碳杂质主要以替位态为主, 碳作为硅的同族元素不具备电活性, 其浓度由常温下峰位于 605 cm^{-1} 的红外吸收峰标定^[106-107], 在直拉硅中浓度通常低于 $5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 。有研究者认为, 在自间隙原子存在的情况下, 替位碳倾向于向间隙碳转变, 从而使得碳的扩散速率大大提升^[108]。间隙碳极易被间隙氧所俘获, 形成碳氧复合体 C_iO_i , 通常称为 C3 中心。 C_iO_i 被证明是施主态电活性缺陷, 在禁带中引入的能级为 $E_v + 0.36\text{ eV}$ ^[109]。研究者报道了几个 C_iO_i 相关的 FTIR 吸收峰, 分别位于 1115 、 862 、 742 、 586 、 550 、 528 cm^{-1} ^[110]。研究者发现, 掺 C 能够促进直拉单晶硅中的氧沉淀, 将这种促进作用归因于 C_iO_i 。 C_iO_i 的构型包含 1 个碳

原子和几个氧原子, 其被认为是氧沉淀低温异质形核中心^[111-112]。由于替位碳 C_s 也能够俘获间隙碳形成 C_sC_i 复合体, C_iO_i 的浓度也与替位碳浓度相关。低碳浓度下, 间隙氧浓度远大于替位碳, 因此, C_iO_i 占据主导。随着碳浓度的升高, C_i 会被 C_s 俘获, 此时 C_sC_i 占据主导^[113]。

在光伏用晶体硅中, 碳杂质与间隙氧的相互作用受到了研究者的广泛关注。Tachibana 等^[114]和 Kinoshita 等^[115]发现, 碳促进了原生氧沉淀的形成, 缩短了少子寿命以及硅电池的表现。同时他们通过改善直拉单晶硅工艺和热历史, 有效降低了碳氧杂质对电池性能的危害。Miyamura 等^[116]报道了铸造晶体硅太阳能电池性能与氧碳杂质的关系, 发现电池性能与氧杂质密切相关, 而与碳杂质并没有明显的依赖性, 即碳杂质对硅太阳能电池的性能影响较小, 而主要通过其对氧沉淀的促进作用危害电池性能, 通过调整晶体生长工艺以及选择低碳的多晶硅原材料可以减少这种促进作用。



Note: Diameter of crystal ingot is 300 mm, OISF refers to oxidation-induced stacking fault, COP refers to crystal oriented partial.

图 7 直拉单晶硅中不同 V/G 调控下各种缺陷的表征^[120]

Fig. 7 Variation of point-defect-originated regions in Cz-Si with diverse V/G parameters^[120]

3 大直径直拉单晶硅中氧关缺陷研究展望

直拉单晶硅晶体生长过程中原生缺陷的形成已

经有着接近 50 年的研究历史。目前, 学界和业界普遍接受最早由 Voronkov 提出的 V/G 理论^[117-119], 其中: V 指代拉晶速率; G 指代温度梯度。当 V/G 的值在 1 个临界值附近时, 可以生长出完美晶体; 当

V/G 值小于临界值时, 倾向于生长出富自间隙原子型的晶体, 其容易诱生出位错环等缺陷; 而当 V/G 的值大于临界值时, 倾向于生长出富空位型的晶体, 其原生缺陷种类主要为空洞型缺陷。在小尺寸(< 200 mm)直拉单晶硅中, 研究者们可以通过控制拉速和热场调控, 获得高质量完美晶体或富空位型的晶体。通常情况下, 直拉单晶硅拉晶速率随着直径的增加而降低, 此外, 大直径直拉硅热场尺寸更大, 对温度梯度的调节更严格。因此, 在大直径直拉单晶硅中, 通过调整 V/G 参数以获得高质量晶体面临着巨大的挑战。大直径直拉单晶硅通常在径向上形成富空位区到富自间隙区的过渡, 这导致了本征点缺陷在径向上的不均匀分布; 而在过渡区域, 由于氧原子与空位之间的异常行为, 形成了原生氧关缺陷(P 带)。

晶体硅中的本征点缺陷对氧关缺陷的形成有着重要的影响。在大直径直拉单晶硅中, 必然存在氧关缺陷径向上的不均匀分布, 原生氧关缺陷倾向大量形成于过渡区内部的富空位区域。在后续的热处理制程中造成氧沉淀的非均匀分布, 进而导致硅片翘曲以及影响内吸杂工艺。目前, 已有部分研究者对各种大直径直拉单晶硅中氧关缺陷的不均匀分布进行了报道^[121–123]。Kissinger 等调整后热处理工艺, 实现了大直径直拉单晶硅中氧沉淀的均匀分布, 通过将硅片从较低的温度(500 °C)开始以 1 °C/min 的升温速率升温至 1000 °C, 从而实现了氧沉淀径向上的均匀分布^[123]。目前, 仍需要从晶体生长的角度对其控制策略进行深入的研究。

此外, 有研究者发现, 在大直径直拉单晶硅中氧沉淀的形核生长过程有着异常现象, Ono 等发现, 在大直径直拉单晶硅中存在氧沉淀形核迟滞的现象, 即氧沉淀的密度随低温热处理时间呈现出先大幅下降后回复的过程, 同时还通过 TEM 发现了迟滞和恢复过程氧沉淀形貌以及诱生缺陷发生了改变, 认为晶体生长过程中的热历史以及低的拉晶速率是影响氧沉淀形核动力学的主要因素^[122]。对于大直径直拉单晶硅中氧沉淀基本形核生长机理的研究, 对于实现优异内吸杂功能、提升硅片质量至关重要, 这其中需要着重考虑本征点缺陷以及晶体生长热历史的影响。

目前, 集成电路用大直径直拉硅通常使用氮掺杂, 作为杂质工程的重要元素之一, 氮掺杂在提升硅片机械强度、减小空洞型缺陷尺寸、促进氧沉淀内吸杂工艺等方面有着不可替代的优越性^[91–92]。氮

可以在各种热处理过程中促进氧沉淀的形成, 从而促进与之相关的内吸杂。Yu 等通过对消除热历史的 CZ 硅片和 NCZ 硅片进行 1150 °C 热处理, 发现 NCZ 硅片中氧沉淀的量更为显著^[91], 推测氮在高温过程与空位形成 N_2V_2 复合体, 在降温过程中该复合体与氧原子结合形成 $N_2V_2O_m$ 复合体, 该类复合体可以促进氧沉淀的形核。Nakai 等研究了不同氮浓度在不同温度下对氧沉淀形成的影响, 发现氧沉淀的量与密度随氮浓度的增大而增加, 推测掺氮提升了氧沉淀核心的高温稳定性^[124]。Aihara 等研究了 Ramping 退火工艺下掺氮对氧沉淀的行为, 研究发现氮可以在 800 °C 以上促进氧沉淀的形核从而促进氧沉淀形成^[125]。Rozgonyi 等对 NCZ 中氧沉淀进行了扫描透射电子显微镜(STEM)观察, 电子能量损失谱(EELS)结果表明氮杂质可能在氧沉淀表面聚集, 推测氮降低了氧沉淀的界面能从而促进氧沉淀的形成^[126]。在大直径直拉单晶硅中, 氮杂质的浓度与原生氧关缺陷的尺寸和定量关系还未完整建立, 深入研究氮杂质、氧杂质、本征点缺陷三者在不同热历史下的相互作用, 是解决该问题的关键。此外, 为了拓宽杂质工程的调控手段, 还需系统研究同族元素 C、Ge、Sn 与氧杂质和本征点缺陷的相互作用规律。

由于集成电路用多晶硅原材料以及相应石英坩埚和石墨加热器都采用超高纯的材料, 集成电路用大直径直拉单晶硅中金属杂质的影响几乎可以忽略不计。然而, 金属杂质的影响在光伏用大直径直拉单晶硅中不可避免, 目前, 光伏用直拉单晶硅中金属杂质浓度可达 10^{13} cm^{-3} 。氧关缺陷如氧沉淀等通常被认为是金属杂质的吸杂中心, 在集成电路用硅片中, 金属杂质被吸杂于内部氧沉淀, 表面洁净区作为器件的有源区不受其影响。不同于集成电路用硅片, 晶体硅太阳能电池是体材料器件, 其载流子输运贯穿硅材料整体, 势必受到载流子复合中心的影响。大直径直拉单晶硅中金属杂质的缀饰极大增强了氧关缺陷的电学复合活性^[127–128], 这不利于硅太阳能电池降本增效的进一步发展。因此, 深入研究光伏用大直径直拉单晶硅中氧关缺陷与过渡族金属杂质的相互作用机理, 对于制定控制策略、推进硅太阳能电池进一步走向效率极限有着指导意义。

在晶体生长端, 大直径(300 mm)直拉单晶硅通常选用尺寸 34~37 in 的石英坩埚, 300~450 kg 的多晶硅投料, 这对坩埚内热场的分布提出了更高的要求。通过调整大直径直拉单晶硅生长热场结构, 可

以实现低氧高质量大直径直拉单晶硅的生长。Liu 等结合数值模拟, 采用双加热器配置的同时优化加热器功率, 实现了 300 mm 直拉单晶硅氧浓度从 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 降至 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 同时抑制了氧关缺陷的形成^[129]。Yang 等通过缩短热场作用区域、降低坩埚高宽比、添加隔热环, 结合数值模拟优化生长参数, 成功实现了低氧浓度 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 高质量大直径直拉单晶硅的生长^[130]。同时, 为了抑制熔体对流造成的不稳定性, 大直径直拉硅的生长通常辅助以磁场。Lou 等通过实验结合数值模拟研究了垂直磁场在 300 mm 直拉单晶硅中的作用。研究发现磁场高度对于降氧有着重要影响, 并提出了避免磁场与高温熔体的重合以抑制额外氧杂质的溶解^[131]。Liu 等研究了横向磁场对 300 mm 直拉单晶硅氧浓度的影响, 实验结合数值模拟研究发现, 无法同时实现低氧浓度和氧浓度径向均匀性分布, 并且相较于坩埚温度, 氧浓度更依赖熔体的流动^[132]。

总之, 大直径直拉硅的生长是热场、电磁场等多场耦合下的结果, 这对石英坩埚中氧杂质的行为产生了巨大的影响^[126-128]。因此, 研究大直径直拉硅中坩埚内熔体氧杂质在多场耦合作用下的行为, 对于大直径直拉单晶硅生长过程氧关缺陷的控制有着重要的指导意义。

参考文献:

- [1] TILLI M, MOTOOKA T, AIRAKSINEN V M, et al. Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies, 2nd Edition[M]. New York: William Andrew Publishing, 2015: 18–55.
- [2] BORGHESI A, PIVAC B, SASSELLA A, et al. Oxygen precipitation in silicon[J]. J Appl Phys, 1995, 77(9): 4169–4244.
- [3] MIKKELSEN J C. The diffusivity and solubility of oxygen in silicon[J]. MRS Online Proc Libr, 1985, 59(1): 19–30.
- [4] MCQUAID S A, JOHNSON B K, GAMBARO D, et al. The conversion of isolated oxygen atoms to a fast diffusing species in Czochralski silicon at low temperatures[J]. J Appl Phys, 1999, 86(4): 1878–1887.
- [5] Lee S T, FELLINGER P, CHEN S. Enhanced and wafer-dependent oxygen diffusion in CZ-Si at 500–700 °C [J]. J Appl Phys, 1988, 63(6): 1924–1927.
- [6] GÖSELE U, AHN K Y, MARIOTON B P R, et al. Do oxygen molecules contribute to oxygen diffusion and thermal donor formation in silicon?[J]. Appl Phys A, 1989, 48(3): 219–228.
- [7] OURMAZD A, SCHRÖTER W, BOURRET A. Oxygen-related thermal donors in silicon: A new structural and kinetic model[J]. J Appl Phys, 1984, 56(6): 1670–1681.
- [8] GÖSELE U, TAN T Y. Oxygen diffusion and thermal donor formation in silicon[J]. Appl Phys A, 1982, 28(2): 79–92.
- [9] COUTINHO J, JONES R, BRIDDON P R, et al. Oxygen and dioxygen centers in Si and Ge: Density-functional calculations[J]. Phys Rev B, 2000, 62(16): 10824–10840.
- [10] YATSURUGI Y, AKIYAMA N, ENDO Y, et al. Concentration, solubility, and equilibrium distribution coefficient of nitrogen and oxygen in semiconductor silicon[J]. J Electrochem Soc, 1973, 120(7): 975.
- [11] FULLER C S, DITZENBERGER J A, HANNAY N B, et al. Resistivity changes in silicon single crystals induced by heat treatment[J]. Acta Metall, 1955, 3(1): 97–99.
- [12] KAISER W, FRISCH H L, REISS H. Mechanism of the formation of donor states in heat-treated silicon[J]. Phys Rev, 1958, 112(5): 1546–1554.
- [13] FULLER C S, LOGAN R A. Effect of heat treatment upon the electrical properties of silicon crystals[J]. J Appl Phys, 1957, 28(12): 1427–1436.
- [14] WRUCK D, GAWORZEWSKI P. Electrical and infrared spectroscopic investigations of oxygen-related donors in silicon[J]. Phys Status Solidi A, 1979, 56(2): 557–564.
- [15] HOFFMANN H J, NAKAYAMA H, NISHINO T, et al. Differential evaluation of the Hall effect in silicon with oxygen-related donors[J]. Appl Phys A, 1984, 33(1): 47–50.
- [16] 李继阳. 光伏用直拉硅中氧相关缺陷的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018. LI Jiyang. Study on oxygen-related defects in Czochralski silicon for photovoltaic applications[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [17] HALLBERG T, LINDSTRÖM J L. Infrared vibrational bands related to the thermal donors in silicon[J]. J Appl Phys, 1996, 79(10): 7570–7581.
- [18] GÖTZ W, PENSL G, ZULEHNER W. Observation of five additional thermal donor species TD12 to TD16 and of regrowth of thermal donors at initial stages of the new oxygen donor formation in Czochralski-grown silicon[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1992, 46(7): 4312–4315.
- [19] WAGNER P, HAGE J. Thermal double donors in silicon[J]. Appl Phys A, 1989, 49(2): 123–138.
- [20] HUFF H R, SIRTLE E, DIVISION E S E, et al. Semiconductor Silicon 1977: Papers Presented at the Third International Symposium on Silicon Materials Science and Technology, Held 9-13, May, 1977 in Philadelphia[M]. 1977: 169–181.
- [21] TAN T Y, GÖSELE U. Point defects, diffusion processes, and swirl defect formation in silicon[J]. Appl Phys A, 1985, 37(1): 1–17.
- [22] HÄBLER C, HÖFS H U, KOCH W, et al. Formation and annihilation of oxygen donors in multicrystalline silicon for solar cells[J]. Mater Sci Eng B, 2000, 71(1/3): 39–46.
- [23] OHSAWA A, TAKIZAWA R, HONDA K, et al. Influence of carbon and oxygen on donor formation at 700 °C in Czochralski-grown silicon[J]. J Appl Phys, 1982, 53(8): 5733–5737.
- [24] KANAMORI A, KANAMORI M. Comparison of two kinds of oxygen donors in silicon by resistivity measurements[J]. J Appl Phys, 1979, 50(12): 8095–8101.
- [25] CAZCARRA V, ZUNINO P. Influence of oxygen on silicon resistivity[J]. J Appl Phys, 1980, 51(8): 4206–4211.
- [26] LEROUEILLE J. Relationship between carbon and oxygen nucleation in C Z silicon[J]. Phys Status Solidi A, 1982, 74(2): K159–K163.
- [27] YASUTAKE K, UMENO M, KAWABE H, et al. Oxygen-related donors stable at 700–800 °C in CZ-Si crystals[J]. Jpn J Appl Phys, 1982, 21(1R): 28.
- [28] HENRY A, PAUTRAT J L, SAMINADAYAR K. “New donors” in silicon: An interface effect due to internal oxidation[J]. J Appl Phys, 1986, 60(9): 3192–3195.
- [29] VANHELLEMONT J. Diffusion limited oxygen precipitation in silicon:

- Precipitate growth kinetics and phase formation[J]. *J Appl Phys*, 1995, 78(6): 4297–4299.
- [30] YOSHIDA Y, LANGOUCHE G. Defects and Impurities in Silicon Materials: An Introduction to Atomic-Level Silicon Engineering [M]. Tokyo: Springer Tokyo 2015: 273–341.
- [31] VANHELLEMONT J, CLAEYS C. A theoretical study of the critical radius of precipitates and its application to silicon oxide in silicon[J]. *J Appl Phys*, 1987, 62(9): 3960–3967.
- [32] KELTON K F. Diffusion-influenced nucleation: A case study of oxygen precipitation in silicon[J]. *Philos Trans R Soc Lond Ser A Math Phys Eng Sci*, 2003, 361(1804): 429–446.
- [33] KISSINGER G, DABROWSKI J. Oxide precipitation via coherent seed-oxide phases[J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 155(6): H448.
- [34] TRZYNADLOWSKI B C, DUNHAM S T. A reduced moment-based model for oxygen precipitation in silicon[J]. *J Appl Phys*, 2013, 114(24): 243508.
- [35] FUJIMORI H. Dependence on morphology of oxygen precipitates upon oxygen supersaturation in czochralski silicon crystals[J]. *J Electrochem Soc*, 144(9): 3180–3184.
- [36] SUEOKA K, IKEDA N, YAMAMOTO T, et al. Morphology and growth process of thermally induced oxide precipitates in Czochralski silicon[J]. *J Appl Phys*, 1993, 74(9): 5437–5444.
- [37] KOT D, KISSINGER G, SCHUBERT M A, et al. Morphology of oxygen precipitates in RTA pre-treated czochralski silicon wafers investigated by FTIR spectroscopy and STEM[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2014, 3(11): P370–P375.
- [38] BERGHOLZ W. Chapter 12 grown-in and process-induced defects[J]. *Semicond Semimet*, 2006, 42: 513–575.
- [39] AOKI S. Morphology of oxide precipitates in silicon crystals [J], *Mater Transact Jim*, 1993, 34: 746–752.
- [40] BORGHESI A, SASSELLA A, GERANZANI P, et al. Infrared characterization of oxygen precipitates in silicon wafers with different concentrations of interstitial oxygen[J]. *Mater Sci Eng B: Adv Funct Solid State Mater*, 2000, 73: 145–148.
- [41] 阙端麟. 硅材料科学与技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2000.
- [42] MURAKAMI Y, SATOH Y, FURUYA H, et al. Effects of oxygen-related defects on the leakage current of silicon p/n junctions[J]. *J Appl Phys*, 1998, 84(6): 3175–3186.
- [43] HU Y, SCHØN H, ØVRELID E J, et al. Investigating thermal donors in n-type Cz silicon with carrier density imaging[J]. *AIP Adv*, 2012, 2(3): 032169.
- [44] CHEN L, YU X G, CHEN P, et al. Effect of oxygen precipitation on the performance of Czochralski silicon solar cells[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95(11): 3148–3151.
- [45] MURPHY J D, BOTHE K, OLMO M, et al. The effect of oxide precipitates on minority carrier lifetime in p-type silicon[J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(5): 053713.
- [46] MURPHY J D, AL-AMIN M, BOTHE K, et al. The effect of oxide precipitates on minority carrier lifetime in n-type silicon[J]. *J Appl Phys*, 2015, 118(21): 215706.
- [47] HWANG J M, SCHRODER D K. Recombination properties of oxygen-precipitated silicon[J]. *J Appl Phys*, 1986, 59(7): 2476–2487.
- [48] KOIZUKA M, YAMADA-KANETA H. Gap states caused by oxygen precipitation in Czochralski silicon crystals[J]. *J Appl Phys*, 1998, 84(8): 4255–4258.
- [49] LANG V, MURPHY J D, FALSTER R J, et al. Spin-dependent recombination in Czochralski silicon containing oxide precipitates[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111: 013710.
- [50] VANHELLEMONT J, SIMOEN E, KANIAVA A, et al. Impact of oxygen related extended defects on silicon diode characteristics[J]. *J Appl Phys*, 1995, 77(11): 5669–5676.
- [51] SCHMALZ K, -G KIRSCHT F, TITTELBACH-HELMRICH K. DLTS study of deep level defects in Cz n-Si due to heat treatment at 600 to 900 °C[J]. *Phys Status Solidi A*, 1988, 109(1): 279–294.
- [52] SCHMALZ K, KIRSCHT F -G, TITTELBACH-HELMRICH K. DLTS study of deep level defects in Cz n-Si due to heat treatment at 600 to 900 °C[J]. *Phys Status Solidi A*, 1988, 109(1): 279–294.
- [53] SEIFERT W, KITTLER M, VANHELLEMONT J. EBIC study of recombination activity of oxygen precipitation related defects in Si[J]. *Mater Sci Eng B*, 1996, 42(1/3): 260–264.
- [54] ISTRATOV A A, HIESLMAIR H, WEBER E R. Iron contamination in silicon technology[J]. *J Appl Phys A*, 2000, 70(5): 489–534.
- [55] GAO S W, YUAN S, HU Z C, et al. Electrical property of iron-related defects in n-type dislocated Czochralski silicon crystal used for solar cells[J]. *J Appl Phys Express*, 2021, 14(3): 035502.
- [56] WU R K, HU Z C, YANG L, et al. Electrical properties of Fe-contaminated oxidation-induced stacking fault in n-type czochralski silicon[J]. *Phys Status Solidi RRL*, 2025: 2400380.
- [57] FISCHER H. Investigation of photon and thermal changes in silicon solar cells [J]. Conference Record of the 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1973.
- [58] SCHMIDT J, ABERLE A, HEZEL R. Investigation of lifetime instabilities in CZ-grown silicon[M]. 1997.
- [59] BOTHE K, HEZEL R, SCHMIDT J. Recombination-enhanced formation of the metastable boron–oxygen complex in crystalline silicon[J]. *J Appl Phys Lett*, 2003, 83(6): 1125–1127.
- [60] KNOBLOCH J, GLUNZ S, BIRO D, et al. Solar cells with efficiencies above 21% processed from Czochralski grown silicon[M]. Washington: IEEE, 1996: 405–408.
- [61] SCHMIDT J, BOTHE K. Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon[J]. *Phys Rev B*, 2004, 69(2): 024107.
- [62] LIM B, BOTHE K, SCHMIDT J. Impact of oxygen on the permanent deactivation of boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(12): 123707.
- [63] BOTHE K, SCHMIDT J. Fast-forming boron–oxygen-related recombination center in crystalline silicon[J]. *J Appl Phys Lett*, 2005, 87(26): 262108.
- [64] REIN S, GLUNZ S W. Electronic properties of the metastable defect in boron-doped Czochralski silicon: Unambiguous determination by advanced lifetime spectroscopy[J]. *J Appl Phys Lett*, 2003, 82(7): 1054–1056.
- [65] VORONKOV V V, FALSTER R. Latent complexes of interstitial boron and oxygen dimers as a reason for degradation of silicon-based solar cells[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(5): 053509.
- [66] HERGUTH A, HAHN G. Kinetics of the boron-oxygen related defect in theory and experiment[J]. *J Appl Phys*, 2010, 108(11): 114509.
- [67] VAQUEIRO-CONTRERAS M, MARKEVICH V P, COUTINHO J, et al. Identification of the mechanism responsible for the boron oxygen light induced degradation in silicon photovoltaic cells[J]. *J Appl Phys*, 2019, 125(18): 185704.
- [68] HERGUTH A, SCHUBERT G, KAES M, et al. A new approach to prevent the negative impact of the metastable defect in boron doped CZ silicon solar cells[C]//2006 IEEE 4th World Conference on

- Photovoltaic Energy Conference. Waikoloa, HI, USA. IEEE, 2006: 940–943.
- [69] HERGUTH A, SCHUBERT G, KAES M, et al. Investigations on the long time behavior of the metastable boron–oxygen complex in crystalline silicon[J]. *Prog Photovolt Res Appl*, 2008, 16(2): 135–140.
- [70] HERGUTH A, SCHUBERT G, KAES M, et al. Avoiding boron–oxygen related degradation in highly boron doped Cz silicon[C]. Twentyfirst European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich: WIP-Renewable Energies, 2006: 530–537.
- [71] GLUNZ S W, REIN S, KNOBLOCH J, et al. Comparison of boron- and gallium-doped p-type Czochralski silicon for photovoltaic application[J]. *Prog Photovolt Res Appl*, 1999, 7(6): 463–469.
- [72] SCHMIDT J, BOTHE K, MACDONALD D, et al. Electronically stimulated degradation of silicon solar cells[J]. *J Mater Res*, 2006, 21(1): 5–12.
- [73] YU X G, WANG P, YANG D R. Effect of germanium on the kinetics of boron–oxygen defect generation and dissociation in Czochralski silicon[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(16): 162107.
- [74] WU Y C, YU X G, HE H, et al. Suppression of boron–oxygen defects in Czochralski silicon by carbon co-doping[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(10): 102105.
- [75] CABALLERO L J, DEL CAÑIZO C, SÁNCHEZ-FRIERA P, et al. Influence of P gettering thermal step on light-induced degradation in Cz Si[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2005, 88(3): 247–256.
- [76] DE GUZMAN J A T, MARKEVICH V P, HAWKINS I D, et al. Acceptor–oxygen defects in silicon: The electronic properties of centers formed by boron, gallium, indium, and aluminum interactions with the oxygen dimer[J]. *J Appl Phys*, 2021, 130(24): 245703.
- [77] KARG D, CHARIFI H, PENSL G, et al. Determination of the Oxygen, Carbon and Vacancy Concentration in Solar-grade Silicon and Correlation with the Hydrogen Diffusivity[C]. Nineteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich: WIP, 2004: 709–712.
- [78] KISSINGER G, DABROWSKI J, KOT D, et al. Modeling the early stages of oxygen agglomeration[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(4): H343.
- [79] QUEMENER V, RAEISSI B, HERKLOTZ F, et al. Kinetics study of the evolution of oxygen-related defects in mono-crystalline silicon subjected to electron-irradiation and thermal treatment[J]. *J Appl Phys*, 2015, 118(13): 135703.
- [80] QUEMENER V, RAEISSI B, HERKLOTZ F, et al. Kinetics study of vacancy–oxygen-related defects in monocrystalline solar silicon[J]. *Phys Status Solidi B*, 2014, 251(11): 2197–2200.
- [81] CASALI R, RÜCKER H, METHFESSEL M. Interaction of vacancies with interstitial oxygen in silicon[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 913–915.
- [82] PESOLA M, VON BOEHM J, MATTILA T, et al. Computational study of interstitial oxygen and vacancy–oxygen complexes in silicon[J]. *Phys Rev B*, 1999, 60(16): 11449–11463.
- [83] CORBETT J W, WATKINS G D, CHRENKO R M, et al. Defects in irradiated silicon. II. infrared absorption of the Si-a center[J]. *Phys Rev*, 1961, 121(4): 1015–1022.
- [84] VORONKOV V V, FALSTER R. Intrinsic point defects and impurities in silicon crystal growth[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(3): G167.
- [85] KOT D, KISSINGER G, DABROWSKI J, et al. VO_n complexes in RTA treated czochralski silicon wafers investigated by FTIR spectroscopy[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2018, 7(12): P707–P710.
- [86] LONDOS C A, ANDRIANAKIS A, SGOUROU E N, et al. IR studies of the impact of Ge doping on the successive conversion of VON defects in Czochralski-Si containing carbon[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(3): 033508.
- [87] LONDOS C A, SGOUROU E N, CHRONEOS A. Defect engineering of the oxygen–vacancy clusters formation in electron irradiated silicon by isovalent doping: An infrared perspective[J]. *J Appl Phys*, 2012, 112(12): 123517.
- [88] LONDOS C A, ALIPRANTIS D, SGOUROU E N, et al. Formation and evolution of oxygen–vacancy clusters in lead and tin doped silicon[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(12): 123508.
- [89] MARKEVICH V P, PEAKER A R, MURIN L I, et al. Electronic properties of vacancy–oxygen complexes in SiGe alloys[J]. *Phys B Condens Matter*, 2003, 340–342: 790–794.
- [90] GOSS J P, HAHN I, JONES R, et al. Vibrational modes and electronic properties of nitrogen defects in silicon[J]. *Phys Rev B*, 2003, 67(4): 045206.
- [91] YU X G, YANG D R, MA X Y, et al. Grown-in defects in nitrogen-doped czochralski silicon[J]. *J Appl Phys*, 2002, 92(1): 188–194.
- [92] YU X G, CHEN J H, MA X Y, et al. Impurity engineering of czochralski silicon[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2013, 74(1/2): 1–33.
- [93] JONES R, ÖBERG S, BERG R F, et al. Identification of the dominant nitrogen defect in silicon[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 72(12): 1882–1885.
- [94] WAGNER P, OEDER R, ZULEHNER W. Nitrogen–oxygen complexes in czochralski–silicon[J]. *Appl Phys A*, 1988, 46(2): 73–76.
- [95] ITOH Y, NOZAKI T, MASUI T, et al. Calibration curve for infrared spectrophotometry of nitrogen in silicon[J]. *Appl Phys Lett*, 1985, 47(5): 488–489.
- [96] QI M W, TAN S S, ZHU B, et al. The evidence for interaction of the N–N pair with oxygen in Czochralski silicon[J]. *J Appl Phys*, 1991, 69(6): 3775–3777.
- [97] JONES R, EWELS C, GOSS J, et al. Theoretical and isotopic infrared absorption investigations of nitrogen–oxygen defects in silicon[J]. *Semicond Sci Technol*, 1994, 9(11): 2145–2148.
- [98] LI M, YANG D R, MA X Y, et al. Evolution of nitrogen pairs and nitrogen–oxygen complexes in nitrogen-doped Czochralski silicon[J]. *Phys Status Solidi C*, 2007, 4(8): 3090–3094.
- [99] SUEZAWA M, SUMINO K, HARADA H, et al. Nitrogen–oxygen complexes as shallow donors in silicon crystals[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1986, 25(10A): L859.
- [100] SUEZAWA M, SUMINO K, HARADA H, et al. The nature of nitrogen–oxygen complexes in silicon[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27(1R): 62.
- [101] ALT H C, WAGNER H E. Piezospectroscopy of nitrogen–oxygen shallow donor complexes in silicon[J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(11): 115203.
- [102] WAGNER H E, ALT H C, VON AMMON W, et al. N–O related shallow donors in silicon: Stoichiometry investigations[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(15): 152102.
- [103] EWELS C P, JONES R, ÖBERG S, et al. Shallow thermal donor defects in silicon[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(5): 865–868.
- [104] ALT H C, GOMENIUK Y V, BITTERSBERGER F, et al. Far-infrared absorption due to electronic transitions of N–O complexes in Czochralski-grown silicon crystals: Influence of nitrogen and oxygen concentration[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(15): 151909.
- [105] KOLBESEN B O, MÜHLBAUER A. Carbon in silicon: Properties and impact on devices[J]. *Solid State Electron*, 1982, 25(8): 759–775.
- [106] NEWMAN R C, WILLIS J B. Vibrational absorption of carbon in silicon[J]. *Solid State Commun*, 1964, 2(12): 373–379.

- [107] REGOLINI J L, STOQUERT J P, GANTER C, et al. Determination of the conversion factor for infrared measurements of carbon in silicon[J]. *J Electrochem Soc*, 133(10): 2165–2168.
- [108] TIPPING A K, NEWMAN R C. The diffusion coefficient of interstitial carbon in silicon[J]. *Semicond Sci Technol*, 1987, 2(5): 315–317.
- [109] MOONEY P M, CHENG L J, SÜLI M, et al. Defect energy levels in boron-doped silicon irradiated with 1-MeV electrons[J]. *Phys Rev B*, 1977, 15(8): 3836–3843.
- [110] LONDOS C A, SGOUROU E N, CHRONEOS A. Oxygen–vacancy defects in electron-irradiated Si: The role of carbon in their behavior[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2014, 25(2): 914–921.
- [111] YANG D R, MOELLER H J. Effect of heat treatment on carbon in multicrystalline silicon[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2002, 72(1–4): 541–549.
- [112] SHIMURA F. Carbon enhancement effect on oxygen precipitation in Czochralski silicon[J]. *J Appl Phys*, 1986, 59(9): 3251–3254.
- [113] LAVROV E, BECH NIELSEN B, BYBERG J, et al. Local vibrational modes of two neighboring substitutional carbon atoms in silicon[J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(1): 158–165.
- [114] TACHIBANA T, NAKAMURA K, OGURA A, et al. Effects of thermal budget in n-type bifacial solar cell fabrication processes on effective lifetime of crystalline silicon[J]. *AIP Adv*, 2017, 7(4): 045111.
- [115] KINOSHITA K, KOJIMA T, KOBAYASHI H, et al. Evaluation of oxygen precipitation behavior in n-type Czochralski-Si for photovoltaic by infrared tomography: Effects of carbon concentration and annealing process conditions[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2018, 57(8S3): 08RB01.
- [116] MIYAMURA Y, HARADA H, JIPTNER K, et al. Advantage in solar cell efficiency of high-quality seed cast mono Si ingot[J]. *Appl Phys Express*, 2015, 8(6): 062301.
- [117] VORONKOV V V, FALSTER R. Vacancy and self-interstitial concentration incorporated into growing silicon crystals[J]. *J Appl Phys*, 1999, 86(11): 5975–5982.
- [118] VORONKOV V V. Grown-in defects in silicon produced by agglomeration of vacancies and self-interstitials[J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310(7/9): 1307–1314.
- [119] VORONKOV V V, FALSTER R. Vacancy-type microdefect formation in Czochralski silicon[J]. *J Cryst Growth*, 1998, 194(1): 76–88.
- [120] Furuya H, Harada K, Park J G. Defect reduction and improved gettering in CZ single-crystal silicon [J]. *Solid State Technology*, 2001, 44: 109–114.
- [121] TIAN D X, YANG D R, MA X Y, et al. Crystal growth and oxygen precipitation behavior of 300mm nitrogen-doped Czochralski silicon[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 292(2): 257–259.
- [122] ONO T, ROZGONYI G A, AU C, et al. Oxygen precipitation behavior in 300 mm polished czochralski silicon wafers[J]. *J Electrochem Soc*, 146(10): 3807–3811.
- [123] KISSINGER G, VANHELLEMONT J, LAMBERT U, et al. Uniform precipitation of oxygen in large diameter wafers[J]. *Microelectron Eng*, 1999, 45(2/3): 155–160.
- [124] NAKAI K, INOUE Y, YOKOTA H, et al. Oxygen precipitation in nitrogen-doped Czochralski-grown silicon crystals[J]. *J Appl Phys*, 2001, 89(8): 4301–4309.
- [125] AIHARA K, TAKENO H, HAYAMIZU Y, et al. Enhanced nucleation of oxide precipitates during Czochralski silicon crystal growth with nitrogen doping[J]. *J Appl Phys*, 2000, 88(6): 3705–3707.
- [126] ROZGONYI G A, KAROUI A, KVIT A, et al. Nano-scale analysis of precipitates in nitrogen-doped Czochralski silicon[J]. *Microelectron Eng*, 2003, 66(1–4): 305–313.
- [127] BOTHE K, HERLUFSEN S, MURPHY J D. Impact of iron on the room temperature luminescence efficiency of oxygen-containing precipitates in silicon[J]. *Semicond Sci Technol*, 2019, 34(3): 035430.
- [128] MURPHY J D, MCGUIRE R E, BOTHE K, et al. Competitive gettering of iron in silicon photovoltaics: Oxide precipitates versus phosphorus diffusion[J]. *J Appl Phys*, 2014, 116(5): 053514.
- [129] LIU P D, HU Z C, YANG Y, et al. Reduction of oxygen concentration in 300 mm diameter n-type Czochralski silicon crystal growth using an optimized heating zone with dual side-heaters[J]. *CrystEngComm*, 2024, 26(29): 3920–3928.
- [130] YANG Y, LI H M, HU Z C, et al. Study on oxygen control of large diameter N-type monocrystalline silicon with large thermal field[J]. *Silicon*, 2024, 16(2): 753–763.
- [131] LOU Z S, XUE Z X, YUAN S, et al. Effects of horizontal magnetic field position on oxygen control in 12-inch Czochralski silicon[J]. *J Cryst Growth*, 2024, 646: 127861.
- [132] LIU W K, CHEN S S, JIANG F M, et al. Numerical and experimental investigation of oxygen transport in 300 mm Czochralski silicon crystal growth with transverse magnetic fields[J]. *Vacuum*, 2025, 233: 113994.

Oxygen-Related Defects in Large-Diameter Czochralski Silicon

WU Ruokai¹, YU Xuegong^{1,2}, YANG Deren^{1,2}

(1. State Key Lab of Silicon and Advanced Semiconductor Materials and School of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Shangyu Institute of Semiconductor Materials, Shaoxing 312300, Zhejiang, China)

Extended Abstract

Large-diameter Czochralski silicon (Cz-Si), particularly 300 mm wafer, becomes a dominant substrate material for integrated circuits (ICs) and replaces smaller diameters in the photovoltaic (PV) industry. Oxygen, introduced primarily through quartz crucible erosion during crystal growth, is one of the most inevitable and technologically critical impurity in Cz-Si. During crystal growth cooling and subsequent device processing, interstitial oxygen (O_i) atoms aggregate to form various electrically active oxygen-related defects, significantly degrading device performance. Oxygen precipitates contribute to a crucial role of internal gettering (IG) in IC industry. Understanding and controlling these defects are paramount for advancing both microelectronic and solar cell technologies. This review comprehensively analyzes the formation mechanisms, electrical properties, and control strategies for major

oxygen-related defects in large-diameter Cz-Si.

This review firstly represents the fundamental properties of oxygen impurities in Cz-Si, including the equilibrium solubility and the diffusion coefficient derived from plenty of works. Enhanced diffusion phenomenon was reported at 500–700 °C. Some models like the dioxygen (O_{2i}), oxygen–vacancy ($O-V$), and oxygen-self-interstitial ($O-I$) complexes were proposed to explain this phenomenon.

Thermal donors (TDs) generate at 400–500 °C via oxygen clustering. The formation kinetics are comprehensively investigated. TDs exhibit double donor properties and have an impact on the carrier concentration of Cz-Si. TDs can be annealed out at 650 °C, while prolonged annealing can originate new donors (NDs).

The agglomeration of oxygen can generate oxygen precipitates (OPs). Some nucleation peaks at 650–750 °C appear in high $[O_i]$ and crystal head regions. The growth (at 850–1050 °C) is diffusion-limited. The morphology depends critically on annealing temperature and supersaturation. For the electrical properties, OPs serve as strong recombination centers, drastically reducing minority carrier lifetime and increasing reverse leakage current in devices. In IC industry, OPs and their secondary defects serve as internal gettering sites, which play a crucial role on the formation of denude zone.

Oxygen-related complexes consist of oxygen atoms and other impurity atoms. For the acceptor-oxygen complexes, the Boron–Oxygen (B–O) complex is a primary cause of light-induced degradation (LID) in p-type Cz-Si solar cells. It requires both B and O, which exhibits a metastable degradation (*i.e.*, activated by excess carriers, activation energy of 0.2–0.4 eV) and a stable recovery (*i.e.*, activation energy of 1.3 eV). The widely accepted B_5O_{2i} model features bistable configurations ("Annealed" and "Degraded" states). A "Third State" (fully recovered, immune to further degradation) is also identified. Al_5O_{2i} , Ga_5O_{2i} and In_5O_{2i} are identified, exhibiting no obvious degradation. Thus, Ga doping is widely adopted as impurities in engineering to suppress LID.

For the intrinsic point defect-oxygen complexes, oxygen effectively traps vacancies and forms vacancy–oxygen (VO_n , $n=1-6$) complexes. VO (A-center, $E_C-0.17$ eV) and VO_2 are significant recombination centers. VO_4 dominates after high-temperature RTA (at 1250–1400 °C). VO complexes, especially VO_2 , act as potent heterogeneous nucleation sites for oxygen precipitates, which are crucial for internal gettering in ICs. Isoelectronic dopants (Ge, Sn, Pb) and nitrogen affect VO_n formation and stability.

Light impurities-oxygen complexes mainly focus on Nitrogen–Oxygen (N–O) and Carbon–Oxygen (C–O) complexes. Nitrogen forms electrically inactive complexes like N_2O and N_2O_2 . N also forms a shallow donor NO_x (*i.e.*, ionization energy 34–37 meV, IR peaks 190–270 cm^{-1}). Carbon enhances oxygen precipitate, which can originate from the formation of C–O complexes.

Summary and Prospects The key formation mechanisms and electrical properties of oxygen-related defects remain some challenges. The crystal growth for 300 mm wafers involves complex multi-physics (*i.e.*, thermal, flow, electromagnetic fields) in large systems (*i.e.*, 34–37 in crucibles, 300–450 kg charge). Maintaining radial uniformity is difficult due to the V/G criterion (where V is pull rate, and G is axial temperature gradient). Deviations lead to vacancy-rich (V) or interstitial-rich (I) regions, with a transition zone prone to forming a ring of "P-band" native oxygen-related defects. This causes a radial non-uniformity in oxygen clustering during device processing, concerning the radial defect non-uniformity and nucleation anomalies in 300 mm crystals. We should also focus on the interaction between oxygen-related defects and metallic impurities in Cz-Si used for solar cells.

We can benefit from effective control of oxygen-related defect in Large-diameter Cz-Si. The effective control requires a multi-pronged approach, *i.e.*, sophisticated crystal growth optimization (thermal/flow fields, magnetic fields, doping), strategic impurity engineering (nitrogen, isovalent dopants), and tailored thermal processing. A further research into defect interactions, advanced characterization, and multi-scale modeling is essential for pushing the performance limits of next-generation silicon devices.

Keywords large-diameter Czochralski silicon; oxygen-related complex; thermal donor; oxygen precipitate; electrical properties