

## 研究简报

用扩散法向单晶硅中引入稀土元素 Yb  
及其若干物理性质的研究

傅春寅 鲁永令

(北京大学物理系)

1984年1月14日收到

稀土元素 Yb 在 1050℃ 扩散 30 分钟, 已被引进硅中。它在 P 型硅中形成两个空穴陷阱  $E_V + 0.38\text{eV}$  和  $E_V + 0.49\text{eV}$ , 在 N 型硅中形成一个电子陷阱  $E_C - 0.33\text{eV}$ 。它们的电激活浓度都在  $10^{13}\text{cm}^{-3}$  量级。

## 一、引言

稀土元素在半导体中的行为一直为人们所关注, 但迄今人们对它们的了解却很少<sup>[1]</sup>。一些稀土元素如 Ce、Nd、Tb、Eu、Yb 等曾用离子注入技术引入硅中去, 但它们的性质往往同注入技术本身在硅中引起的缺陷联系在一起不易分辨<sup>[2]</sup>。最近有人用扩散技术 (1250℃, 3 小时以上) 向硅中引入了钇, 但由于高温长时间扩散实际上引起了系统对样品的污染<sup>[3]</sup>, 因此有人认为, 不易用扩散法把稀土元素引入硅中, 并且指出稀土元素在硅中电激活浓度比较低, 如钐和钇在硅中做为深能级的浓度仅为  $10^{13}\text{cm}^{-3}$  量级<sup>[2,4]</sup>。

有人做过离子注入 Yb 后的激光退火行为的研究<sup>[4]</sup>, 但没有涉及到它在硅中做为深能级的行为。本文报道用扩散法把 Yb 引入硅中去, 并采用二次离子质谱 (SIMS)<sup>[5]</sup> 技术, 电容-电压 (C-V) 技术和深能级瞬态谱 (DLTS)<sup>[6]</sup> 技术研究了 Yb 在硅中的若干物理性质。

## 二、实验与结果

## 1. 样品制备

直拉  $1\Omega\text{cm}\langle 110 \rangle$  取向 N 型硅片和  $7\Omega\text{cm}\langle 111 \rangle$  取向 P 型硅片, 经单面抛光和常规清洗, 取一部分做对比片, 利用真空淀积技术把金属 Yb (99.99%) 淀积到另一部分硅片的抛光面 (正面)、真空度为  $3.5 \times 10^{-5}$  托。所有样品都低温淀积上  $\text{SiO}_2$  层做保护。

对比片及 Yb 淀积片在低真空下做 1050℃、30 分钟的热处理, 然后淬冷到室温, 再分别用氢氟酸、盐酸和王水去掉正面的残存物。

样片中取一部分做 SIMS 分析, 另一部分在正面制成单边突变 PN 结。

## 2. SIMS 测试结果

对比片与 Yb 扩散片在相同条件下做 SIMS 测试,首先做 SIMS 全谱,发现 Yb 扩散片在质量数为 174 附近出现一个特征谱群,如图 1 所示。经分析表明,这正是 Yb 元素的谱群。对比片则没有出现这样的特征谱群。

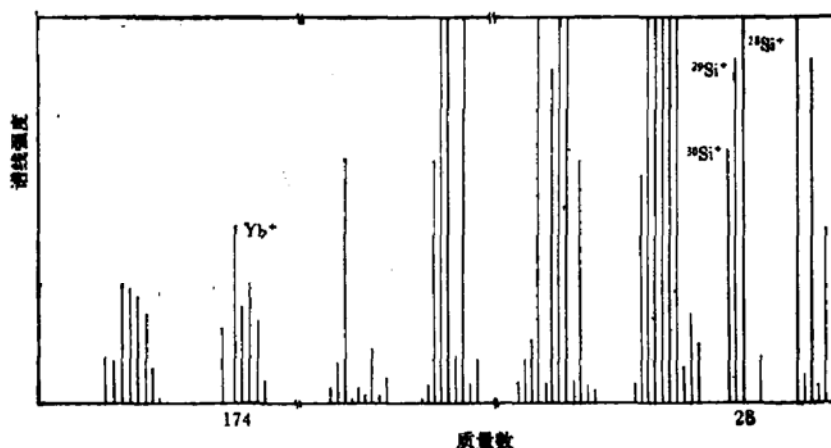


图 1 扩散片 SIMS 全谱。质量数为 174 处出现 Yb 特征谱群

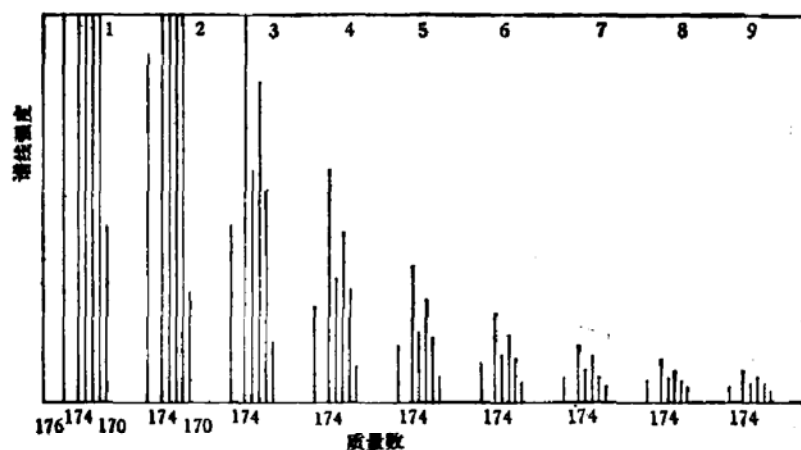


图 2 扩 Yb 片纵向剥离 Yb<sup>+</sup> 的 SIMS 谱

做 Yb 扩散片的纵向剥离 SIMS 谱(只收质量数为 174 附近的特征谱群),每间隔 25 秒钟收谱一次,于是得到这个谱群的纵向分布,如图 2 所示。其中头两次谱线已过载,其相对强度根据衰减十倍的谱线强度计。

用干涉显微镜测得总的剥离深度为  $1.7\mu\text{m}$ 。SIMS 测试条件为一次离子是  $\text{O}^+$ ,束流为  $10^{-6}\text{A}$ ,能量是  $16\text{keV}$ ,真空度为  $10^{-6}$  托。

### 3. C-V 测试结果

Yb 扩散片与对比片做 C-V 测试。单边突变结中低浓度一侧的浅杂质浓度由公式

$$N_i(x) = \frac{1}{A^2 q \epsilon_0 \epsilon_r} C^3 \left( \frac{dV}{dC} \right) \quad (1)$$

给出。其中  $N_i(x)$  为电离杂质浓度,  $A$  为 PN 结面积,  $q$  为电子电荷,  $\epsilon_0 \epsilon_r$  为硅的介电常数,  $C$  为结电容。图 3 给出了 N 型硅电离浅杂质浓度分布。Yb 扩散片与对比片比较可以估计 Yb 对硅中电离杂质的影响。

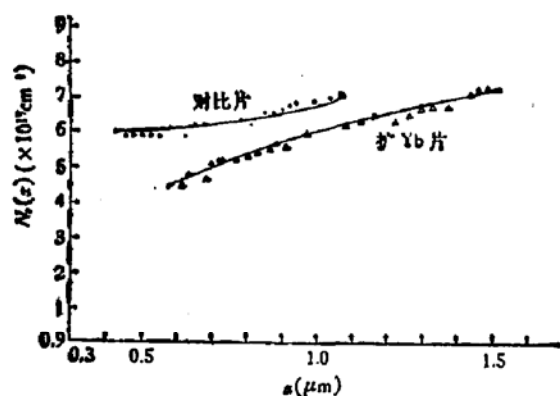
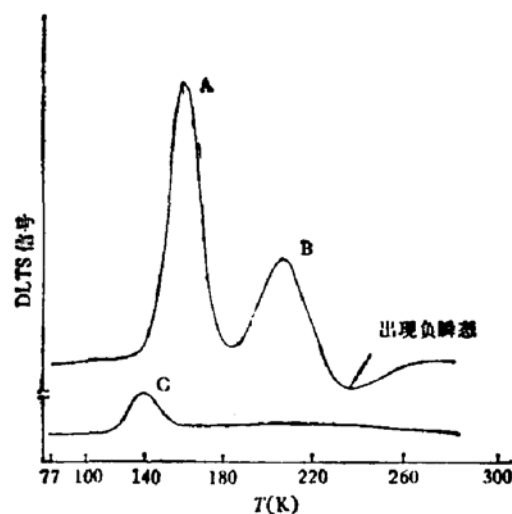


图3 N型硅片浅杂质浓度分布图

图4 N型和P型扩Yb片的DLTS测试曲线,  $t_2/t_1 = 10\text{ms}/1\text{ms}$ . A、B为P型Yb扩散片, C为N型Yb扩散片

#### 4. DLTS 测试结果

在相同条件下分别对 Yb 扩散片和对比片做 DLTS 测试。在多数脉冲下, 对比片没有出现可检测到的深能级杂质或缺陷存在, 而 Yb 扩散片中 P 型片出现两个 DLTS 信号峰 A 和 B, N 型片出现一个峰 C。这表明 Yb 至少在 P 型硅中形成两个空穴陷阱, 在 N 型硅中形成一个电子陷阱, 如图 4 所示。

测试条件: 反向偏压  $-4\text{V}$ , 多数脉冲  $4\text{V}$ , 脉冲宽度  $2\text{ }\mu\text{s}$ 。

在不同率窗下做 DLTS 测试, 得到 A、B、C 三个陷阱上能级不同温度下的多数载流子的热发射率。对 A 和 B 两个空穴陷阱做  $\ln\left(\frac{c_p}{T^2}\right) \sim \frac{1}{T}$  曲线, 对于 C 这个电子陷阱做  $\ln\left(\frac{c_n}{T^2}\right) \sim \frac{1}{T}$  曲线, 采用传统数据处理方法<sup>[7]</sup>得到这三个陷阱能级。并用公式<sup>[6]</sup>

$$N_T = 2 \frac{\Delta C}{C_\infty} N_i \quad (2)$$

估计了它们各自的浓度。  $N_T$  为陷阱浓度,  $\Delta C$  为瞬态结电容峰值与静态结电容  $C_\infty$  之差,  $N_i$  为浅杂质浓度。

表1 Yb 在硅中形成的深能级

| 半导体类型 | $E_C - E_T$ (eV) | $E_T - E_V$ (eV) | $N_T$ ( $\text{cm}^{-3}$ ) |
|-------|------------------|------------------|----------------------------|
| P 型   | 0.33             | 0.38             | $5.1 \times 10^{18}$       |
|       |                  | 0.49             | $2.0 \times 10^{13}$       |
| N 型   |                  |                  | $3.0 \times 10^{13}$       |

### 三、分析与讨论

#### 1. Yb 扩散片 SIMS 特征谱的确认

把图 1 中质量数为 174 附近的特征谱群中各条谱线强度同 Yb 元素诸同位素丰度<sup>[8]</sup>

做对比,由表 2 给出. 表 2 中质量数 168 处,谱线强度很小,这可能是由于  $^{168}\text{Yb}$  丰度太低所致. 质量数 169 和 175 两处均未显谱,对应的同位素丰度为 0. 其他各质量数下的谱线强度比与 Yb 的同位素丰度比较,两者的一致性是很好的. 因而可以断定,图 1 中质量数为 174 附近的 SIMS 谱群是 Yb 的特征谱. 这表明 Yb 已被用扩散法引入到硅中去了.

表 2 图 1 中质量数 174 附近的特征谱群与 Yb 的诸同位素丰度对照

| 质 量 数                   | 168   | 169 | 170  | 171  | 172  | 173  | 174  | 175 | 176  |
|-------------------------|-------|-----|------|------|------|------|------|-----|------|
| SIMS 谱相对强度,令 174 为 100. | ~0    | 0   | 12   | 46   | 68   | 54   | 100  | 0   | 42   |
| SIMS 谱相对强度与总强度* 比, %    | ~0    | 0   | 3.7  | 14.3 | 21.1 | 16.8 | 31.1 | 0   | 13.0 |
| Yb 同位素丰度, %             | 0.135 | 0   | 3.14 | 14.4 | 21.9 | 16.2 | 31.6 | 0   | 12.6 |

\*总强度指特征谱群中诸谱相对强度之和.

## 2. Yb 在硅中浓度的估计

由 SIMS 理论有<sup>[9]</sup>

$$\frac{C_M}{C_N} = \left( \frac{i_{M \cdot r}}{i_{N \cdot R}} \right) \left( \frac{a_r}{a_R} \right) \left( \frac{S_N^+}{S_M^+} \right) \quad (3)$$

其中  $C_M$ 、 $i_{M \cdot r}$ 、 $a_r$ 、 $S_M^+$  分别为元素 M 的浓度, 同位素  $r$  的谱线强度、同位素  $r$  的丰度, M 的相对二次正离子产额. 同理有关于元素 N 相应的诸物理量.

本文利用标准样品<sup>[10]</sup>及文献[11]得到  $S_{\text{Yb}}^+/S_{\text{Si}}^+$  为 15, 由图 1 得到  $^{174}\text{Yb}$  与  $^{28}\text{Si}$  两者谱线强度比, 借助(3)式得到 Yb 在硅中表面浓度为  $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ . Yb 的原子密度为  $2.4 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ , 硅的原子密度为  $5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ , 在  $1050^\circ\text{C}$  扩散进入硅中的 Yb 原子数在表面处占硅样品中硅原子数的 0.4%. 深入到体内到  $1.7 \mu\text{m}$  处的 Yb 原子浓度为  $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

## 3. Yb 在硅中的扩散分布

本文条件下的扩散, 可按恒定表面浓度的扩散来处理. 由扩散理论, 相应的扩散分布是余误差函数分布, 即扩散浓度做为位置与扩散时间的函数有

$$N(x, t) = N_0 \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right],$$

$$N(x > 0, t = 0) = 0,$$

$$N(0, t \geq 0) = N_0. \quad (4)$$

表面浓度为  $N_0$ , 扩散系数为  $D$ , 扩散时间为  $t$  时, 体内  $x$  处的浓度为  $N(x, t)$ . 根据图 2 做 Yb 分布的归一化曲线, 并同理论分布函数  $\operatorname{erfc}(x)$  比较, 得到 Yb 在  $1050^\circ\text{C}$  在硅中扩散系数在  $4 \sim 14 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$  的范围之内. 把它同在硅中的一些典型杂质元素如 Al、B、P 的扩散系数做一对比由表 3 给出. 可见 Yb 在硅中的扩散系数与 Al 或 P 相近.

表 3 Al、B、P<sup>[12]</sup>、Yb 在硅中的扩散系数 ( $1050^\circ\text{C}$ )

| 元 素                                        | Al | B   | P   | Yb   |
|--------------------------------------------|----|-----|-----|------|
| $D(\text{cm}^2/\text{s}, \times 10^{-13})$ | 8  | 0.6 | 4—7 | 4—14 |

## 4. Yb 在硅中对浅杂质电离的影响及深能级

Yb 对 N 型硅(掺磷)浅施主有一定影响, 使磷在硅中的电激活浓度降低, 这可能是 Yb

与磷形成了某种复合体而使部分磷原子发生“沉淀”所致。P 型样片中则没有看到 Yb 对硼的电离作用有明显影响。

Yb 在硅中形成的深能级,其电激活浓度都在  $10^{13}\text{cm}^{-3}$  量级,表明 Yb 做为硅中载流子的深中心的电激活浓度是很低的。这一点也可以从样品制备过程中,Yb 扩散片的 PN 结是在含有高浓度的 Yb 原子的硅片正面制成而得到证明。这一点同文献上关于稀土元素在硅中有比较低的激活浓度的议论是一致的。从深能级发射率的测量中对诸深能级的多子俘获截面的估计指出,Yb 在硅中做为深能级有比较大的多子俘获截面。

三个深能级在浓度上的差别,很可能是由于 Yb 在硅中的不同形态所致。

结论: 稀土元素 Yb 在  $1050^\circ\text{C}$  扩散 30 分钟可被引入硅中,表面浓度可达  $2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ,距表面  $1.7\mu\text{m}$  处浓度为  $4 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。

Yb 在 P 型硅中形成两个空穴陷阱,  $E_v + 0.38\text{eV}$  和  $E_v + 0.49\text{eV}$ ; 在 N 型硅中形成一个电子陷阱  $E_c - 0.33\text{eV}$ 。它们的电激活浓度都在  $10^{13}\text{cm}^{-3}$  量级。

本工作是在中国科学院科学基金资助下进行的。承蒙秦国刚同志指导。本系工程师郭维新同志为真空淀积 Yb, 科仪厂王理等同志为进行 SIMS 测试,常锦莲、程秋立、武兰青、金泗轩同志为样品制备及 DLTS 测试提供了热情帮助,作者在此一并表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] S. J. Pearton, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 109, K135(1982).
- [2] J. W. Chen and A. G. Milnes., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 10, 157(1980).
- [3] A. A. Певедев, Н. А. Султанов, П. Юсупов, *Физика и Техника Полупроводников*, 14, 578(1980).
- [4] S. U. Campisano and M. G. Grimaldi, *Lettere. Al. Nuovo. Cimento.*, 29, 413(1980).
- [5] 尾形仁士,质量分析, 28, 9(1980).
- [6] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, 45, 3023(1974).
- [7] S. D. Brotherton et al., *J. Appl. Phys.*, 49, 667(1978).
- [8] 饭田修一等,物理学常用数表张质贤等译, 38(1979).
- [9] 染野檀等,表面分析(郑伟谋译), 62页 (1980).
- [10] 中国科学院科学仪器厂二室标准样品。
- [11] 染野檀等,表面分析(郑伟谋译), 132(1980).
- [12] R. M. Burger and R. P. Donovan. *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology*, 189 (1967).

## Studies of Yb Doped into Single Crystals of si by Diffusion and of Its Several Physical Properties

Fu Chunyin and Lu Yongling  
(Department of Physics Peking University)

### Abstract

Rare-earth Yb has been introduced into silicon single crystal by means of diffusion for 30 minutes at  $1050^\circ\text{C}$ . Two hole traps of  $E_v + 0.38\text{eV}$  and  $E_v + 0.49\text{eV}$  are found in P-type Yb doped silicon, while an electron trap of  $E_c - 0.33\text{eV}$  is found in N-type Yb doped silicon. Their electrically activated concentrations are of the order of  $10^{13}\text{cm}^{-3}$ .