

光荧光法测定硅中磷、硼含量

孟庆惠 于鲲 李永康 许振嘉 陈廷杰 吴灵犀 徐寿定

(中国科学院物理研究所)

(中国科学院半导体研究所)

1982年2月2日收到

提 要

本文介绍了用液氮温度光荧光谱测定硅中磷、硼含量的方法。磷、硼浓度的校准曲线由变温霍耳系数的实验结果所确定。

目前,硅材料的工艺已普遍达到基磷和基硼含量 $\sim 0.01\text{ppb}$ 的水平。因此,能探测 $\sim 10^{11}\text{cm}^{-3}$ B 或 P 的简便、准确、定量方法成为很迫切的要求。低温光荧光法可以测定材料中的杂质含量^[1]。这种方法是非破坏性的。对样品的形状和尺寸要求不苛刻,空间分辨率和灵敏度都比较高。本文将介绍分析硅中磷、硼含量的低温光荧光法及用变温霍耳系数确定磷、硼浓度的校准曲线。

一、方 法

在能量范围 1.08—1.15eV (即波数范围 $8700\text{—}9300\text{cm}^{-1}$) 内,硅单晶的典型低温光荧光谱示于图 1 和图 2。用 Kosai 和 Gershenson^[2] 定义光谱线的位置来确定各条谱线。符号“I”表示本征发光,“P”和“B”分别表示与杂质“磷”和“硼”有关的非本征发光。下标表示所发射的声子种类,圆括弧里的记号表示跃迁的类型,其中 (FE)、(BE) 和 (b_n) 分别表示自由激子、束缚激子和束缚于杂质的多个激子络合物。

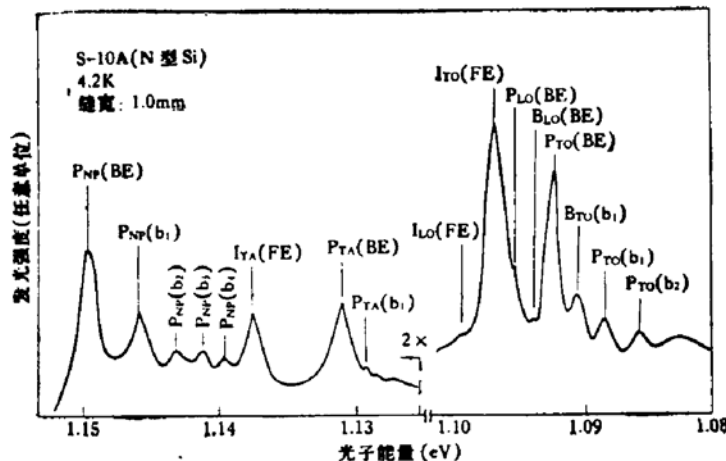


图 1 N 型硅的光荧光谱

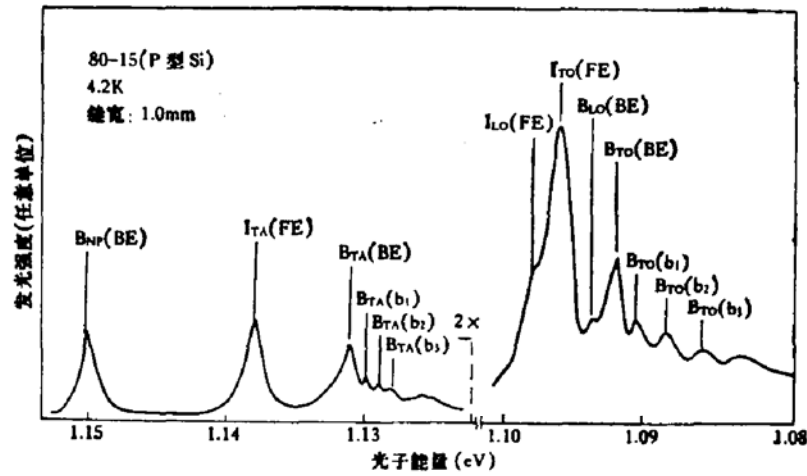


图2 P型硅的光荧光谱

图1是N型Si ($\rho=800\Omega\text{-cm}$) 在液氮温度下的光荧光谱。由图可观察到典型的本征发光线 $I_{TO}(\text{FE})$ 、 $I_{LO}(\text{FE})$ 、 $I_{TA}(\text{FE})$ 和非本征发光线 $P_{TO}(\text{BE})$ 、 $P_{LO}(\text{BE})$ 、一系列 $P_{TO}(b_n)$ 和 $P_{NP}(b_n)$ 线。还能看到硼的组分 $B_{LO}(\text{BE})$ 和 $B_{TO}(b_1)$ 。

图2表示液氮温度下P型Si ($\rho=10000\Omega\text{-cm}$) 的光荧光谱。将图1与图2比较后可见,本征组分 $I_{TA}(\text{FE})$ 、 $I_{TO}(\text{FE})$ 和 $I_{LO}(\text{FE})$ 的相对强度增大。磷的组分已消失,而硼的各谱线—— $B_{LO}(\text{BE})$ 、 $B_{TO}(\text{BE})$ 、 $B_{TO}(b_n)$ 及 $B_{TA}(b_n)$ 等几乎全部能探测到。这是由于硼的分凝系数接近于1,在硅的提纯中不易将它去除。

这些谱线的相对强度比是依赖于杂质浓度的,谱线的位置与浓度无关。光谱图样主要取决于所含杂质及其浓度。不同厂家的单晶和不同方法生长的单晶(如CZ-Si, FZ-Si)对总的荧光强度稍有影响,但对荧光图样的影响是次要的。因此,用光荧光实验来确定硅中杂质种类及其浓度是可能的。与磷有关的非本征发射线 $P_{TO}(\text{BE})$ 对本征发射线 $I_{TO}(\text{FE})$ 的相对强度比随磷浓度的增加而增加。对于硼也有类似的结果,即 $B_{TO}(\text{BE})/I_{TO}(\text{FE})$ 随硼浓度的增加而增加。既然谱线强度比 $P_{TO}(\text{BE})/I_{TO}(\text{FE})$ 及 $B_{TO}(\text{BE})/I_{TO}(\text{FE})$ 分别反映了磷及硼的浓度,若用适当的方法进行校准,便可通过低温光荧光法来测定硅中P、B的含量^[3]。

二、实验和结果

低温光荧光的实验装置已在文献[4]中详细描述。样品直接浸泡在液氮中(4.2K)。用 Ar^+ 激光器作激发光源。样品的荧光用 GDM-1000 型双光栅单色仪分光,由冷却的 M12FD-35 型光电倍增管接收,经锁相放大器 9503 放大后,在单色仪的记录仪上记录。实验所用样品有 CZ-Si 和 FZ-Si。样品除经机械磨、抛外,在测量前尚须进行化学腐蚀,以减少硅表面的非辐射复合。本文选用 Ar^+ 激光器的波长为 5145 \AA 。所用功率约为 400 mW。光束直径约 1—2mm。

M. Tajima^[1] 首先给出了光荧光峰强度比与净载流子浓度的两条测定 P、B 杂质含量的校准曲线,即 $P_{TO}(\text{BE})/I_{TO}(\text{FE}) \sim (N_D - N_A)\text{cm}^{-3}$ 与 $B_{TO}(\text{BE})/I_{TO}(\text{FE}) \sim (N_A -$

N_D) cm^{-3} . 后来,又利用中子嬗变硅,得到不同掺磷浓度的样品,进一步完善这两条校准曲线^[6].

在确定校准曲线过程中,必须了解确切的 P、B 含量. 文献[1]假定样品是弱补偿,然后利用电阻率与载流子净浓度惯用曲线^[5],定出 P、B 量. 所得结果不理想,实验点比较分散. 作者认为这是由于材料补偿所引起的. 文献[6]虽然有所改进,P 浓度是按照热中子通量的变换公式估算的,但 B 浓度的估算方法仍未改变.

我们对测过光荧光的样品,进行(18K—300K)的变温霍尔测量,由浓度与温度的关系曲线,即 $n(T) \sim 1/T$ 曲线,求出 P、B 的杂质能级 E_D 和 E_A ,再根据电中性方程,最终算出 P、B 的浓度 N_P 和 N_B . 对电阻率太高的样品,由于制备欧姆接触困难等原因,无法在低温测量,只在 77K 和 300K 进行测量,然后用迁移率分析得出 N_P 和 N_B .

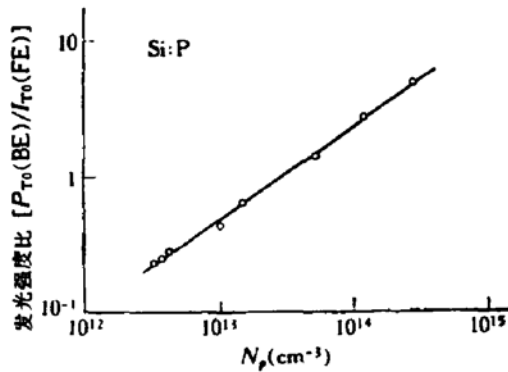


图 3 硅中磷含量的校准曲线

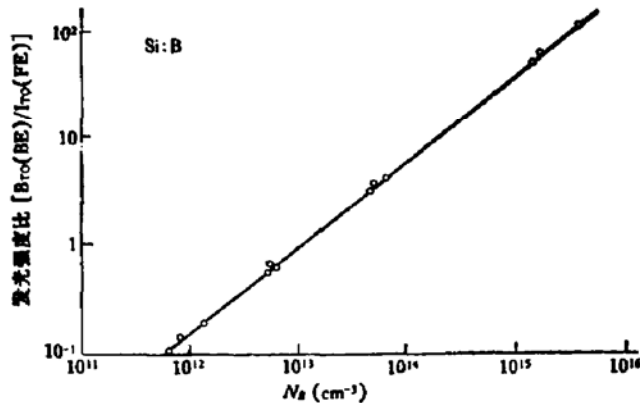


图 4 硅中硼含量的校准曲线

对高纯 N 型、P 型硅进行低温光荧光测量,并由变温霍尔效应的实验给出杂质 P、B 的浓度. 于是得到两条校准曲线,即 $P_{T0}(BE)/I_{T0}(FE) \sim N_P$ 和 $B_{T0}(BE)/I_{T0}(FE) \sim N_B$ 关系曲线,如图 3 和图 4 所示,两条直线的斜率分别为 0.68 和 0.77.

三、讨 论

1. 用变温霍尔效应的实验来校准光荧光强度比,虽然测量及计算比用测量电阻率费

功夫,对高纯硅电极的制备也较难,但能得到净载流子浓度的精确数据,比电阻率法准确,因而实验数据分散度小.特别是当某些样品存在较深能级的杂质时,室温电阻率测量并不表示 P 或 B 的正确浓度.在我们的工作中已观察到这种较深能级的杂质.

2. 众所周知,光荧光研究中激发强度是一个重要的因素. Hiroshi Nakayama 等^[7]认为,只有在激发强度 $< 0.15 \text{ W/cm}^2$ 时, $P_{\text{TO}}(\text{BE})/I_{\text{TO}}(\text{FE})$ 与 $B_{\text{TO}}(\text{BE})/I_{\text{TO}}(\text{FE})$ 才与激发强度无关. 显然,弱激发有许多优点. 限于条件我们目前尚未进行这方面的研究,以后仍须补充弱激发条件下的验证工作.

3. 本文得到的 P、B 含量校准曲线实验点分散小,可供应用. 但更精确与完善的校准曲线,仍有待今后大量工作才能完成.

首先感谢林兰英先生、洪朝生先生对本工作的支持与关怀. 对半导体所一室、浙江大学、有色金属研究院、六〇五厂等单位大力支持、供给我们实验样品;北京变压器厂为我们制备电学测试用的硅电极,表示衷心感谢.

参 考 文 献

- [1] M. Tajima, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 719 (1978).
- [2] K. Kosai and M. Gershenzon, *Phys. Rev.*, **B9**, 723 (1974).
- [3] M. Tajima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 2263 (1977).
- [4] 于鲲等, *半导体学报*, **3**, 243 (1981).
- [5] J. C. Irvin, *Bell Syst. Tech. J.*, **41**, 387 (1962).
- [6] M. Tajima, *Semiconductor Technologies*, Editor, J. Nishizawa, p. 1, (1982).
- [7] Hiroshi Nakayama et al., *Jpn J. Appl Phys.* **19**, 501 (1980).

Measurement of Boron and Phosphorus Content in Silicon by Photoluminescence Technique

Meng Qinghui, Yu Kun, Li Yongkang

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

Xu Zhenjia, Chen Tingjie, Wu Lingxi and Xu Shouding

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

Abstract

A method to measure boron and phosphorus content in Si using photoluminescence technique at liquid helium temperature is reported. The tentative calibration curves for P and B of this method are obtained by comparison with the result of the temperature dependence of the Hall coefficient.