

# 低温光致发光研究硅单晶中杂质和缺陷

宗祥福 翁渝民 高建荣 邵玲 胡鑫根

(复旦大学材料研究所)

## 提 要

用低温光致发光技术,研究了硅单晶中浅能级杂质和热处理引进的缺陷,得到各种浓度掺硼和掺磷的硅的光致发光光谱,并作出了相应的定量分析。实验中已探测到的硼的浓度低达  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。观察了光致发光强度与激发光强度的关系,还用光致发光技术分析了  $450^\circ\text{C}$  附近热处理引进的热施主的行为。结果表明,低温光致发光可以作为测量高纯半导体单晶硅中微量杂质硼和磷的含量及分析热处理硅单晶中的缺陷的有效手段。

在发展半导体器件,特别是大规模和超大规模集成电路中,半导体材料的剖析是至关重要的。在种种方法中,光致发光技术是一种最灵敏、无接触、非破坏性的高空间分辨的技术。

## 一、基本原理

当以能量大于材料禁带宽度的光激发样品时,由于激发光在材料中的吸收系数很大(通常大于  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ),通过本征吸收,在一定条件下(如低温及足够高的激发光功率密度等),便会在材料表面微米级的深度内激发出称之为激子的电子-空穴对。激子又分为自由激子和被杂质和缺陷束缚住的束缚激子。激子的寿命与晶格结构、杂质浓度和类型、位错等有关。最后激子中的电子和空穴以辐射或非辐射的形式复合。激子实际上是整个晶体中的一种激发态,这种激发态在晶体中是瞬时定域的,可以从晶体的一处传播到一处。它在运动过程中,把能量从晶体的一处输运到另一处,然后电子-空穴通过各种不同途径复合发光,称之为光致发光<sup>[1]</sup>。

众所周知,未激发的晶体的电子能量  $E_{nk}$  服从下列薛定谔方程

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi_{nk}(\mathbf{r}) = E_{nk}\psi_{nk}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

式中  $n$  是电子的量子态,  $k$  是晶体的动量,  $V$  是周期势,  $\mathbf{r}$  是位置,  $\psi$  是电子的波函数。(1)式的解为布洛赫函数

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u_{nk}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

式中  $u_{nk}$  具有与  $V(\mathbf{r})$  同样的周期。对一个已激发的电子-空穴对的薛定谔方程为<sup>[2]</sup>

$$\left(-\frac{\hbar^2\nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2\nabla_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}}\right)\psi = E\psi, \quad (3)$$

式中  $m_e^*$  和  $m_h^*$  分别为电子和空穴的有效质量,  $\psi$  即上述布洛赫波函数,  $(e^2/\epsilon r_{eh})$  是介电质介

电常数修正后的电子-空穴库仑相互作用。(3)式完全类似于对氢原子的薛定谔方程,故其解为

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2h^2 \epsilon^2 n^2}, \quad (4)$$

式中  $\mu$  是电子-空穴对的导出质量,  $n$  是描述激子态的量子数,  $e$  是电子电荷。(4)式表明,自由激子以分立的量子态跃迁发光。

类似的处理也可对束缚激子作出。

田岛首先从实验中发现了液氮温度下,硅的光致发光谱中束缚激子峰与自由激子峰强度比与掺杂浓度间存在的定量关系<sup>[3]</sup>。而后,中山等人<sup>[4]</sup>按自由激子、束缚激子及多重束缚激子络合物的产生与复合的唯象理论,讨论了弱激发条件下,光致发光谱中束缚激子与自由激子峰强度比和掺杂浓度的关系。在稳态条件下,自由激子、束缚激子和多重束缚激子络合物的密度满足速率方程:

$$0 = \frac{\partial N}{\partial t} = g - W_f N - \sum_{m=1} C_m N n_m + \sum_{m=2} W_m n_m, \quad (5)$$

$$0 = \frac{\partial n_m}{\partial t} = C_{m-1} N n_{m-1} - (C_m N + W_m) n_m + W_{m+2} n_{m+2}, \quad (m=1, 2, 3, \dots) \quad (6)$$

式中  $n_m$  是第  $m$  重多重束缚激子中心的密度 ( $n_0$  是中性杂质中心的密度,  $n_1$  是束缚激子密度),  $N$  是自由激子中心密度。 $g$  和  $W_f$  分别为激子产生速率和自由激子复合速率。 $C_m$  是自由激子被第  $m$  重多重束缚激子捕获的速率,  $W_m$  是第  $m$  重多重束缚激子的俄歇复合速率。此外,方程(5)和(6)满足归一化方程  $\sum_{m=0} n_m = N_I$ , 式中  $N_I$  表示掺杂浓度。

由上述方程,原则上可算出所有的光致发光谱线强度与激子产生速率  $g$ 、掺杂浓度  $N_I$  的关系。由此,中山通过计算,也得到了光致发光强度比与杂质浓度(掺硼)关系的理论曲线。目前一般都以田岛的曲线为标准定标曲线(见本文下节附图5)。

根据田岛与中山得到的定标曲线<sup>[5]</sup>,我们可以通过光致发光测试,检测出硅中微量的硼、磷等杂质含量。

## 二、实验技术

实验中使用的硅单晶样品中,高阻样品通常是区熔生长的,低阻是直拉单晶。为了减少样品表面复合对光致发光强度的影响,实验前样品均经  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{HF}=5:3$  溶液,化学腐蚀 20 秒钟左右,而后用大量去离子水冲净,吹干后装入样品室待测。样品大小一般为  $4 \times 14 \times 0.4 \text{ mm}^3$ 。

热处理的样品切自  $\phi 75$  集成电路级  $N$  型(掺磷)、无位错 CZ-Si, 在  $\text{N}_2$  气氛下退火处理。

光致发光测量是在液氮温度下进行的。实验装置如图 1 所示。由氩离子激光器发出的激光,经斩光器调制后射在样品上。样品浸没在玻璃杜瓦内的液氮之中。样品置于低温中,这样,几乎使所有的载流子都处于基态,并可忽略基态和激发态之间的相互作用,使激子的跃迁几率增大,还使问题的分析简化。低温还大大减小了热激发的非辐射复合过程,减小了

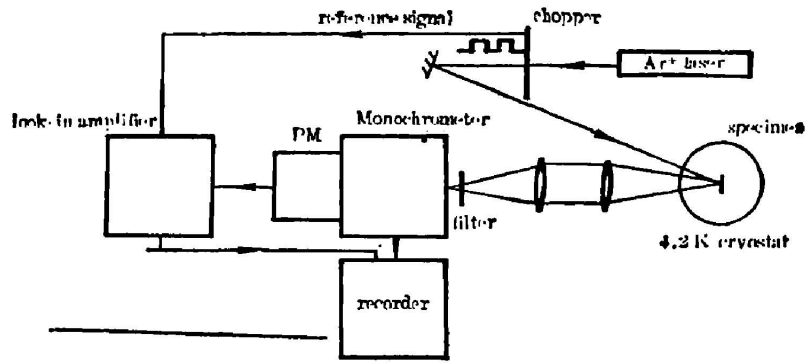


Fig. 1 Schematic diagram of PL apparatus

温度引起的谱线加宽,这些都使激子的光致发光谱线易于探测和分辨。激光波长为  $5145\text{\AA}$ , 功率为  $250\text{ mW}$  (除特别说明外),入射光斑直径为  $2.5\text{ mm}$  左右。样品发出的荧光由  $44\text{ W}$  平面光栅单色仪分光。集光系统设计得使其尽可能与单色仪的  $f$  数匹配。分光后的信号由液氮致冷的浜松 7102 光电倍增管检测。最后信号经 5206 型锁定放大器探测处理后,由记录仪记录下光致发光光谱。

玻璃杜瓦由内外二层组成<sup>[6,7]</sup>。外杜瓦的夹层抽至  $10^{-6}\text{ Torr}$  后封死,内杜瓦保持活真空。每次实验前都仔细地抽净内夹层中的氦气,并于室温真空度为  $10^{-5}\text{ Torr}$  时夹死抽口。内外杜瓦瓶内壁都镀银,但在下部侧面开一张角为  $120^\circ$  的窗口,以让光线通过。样品用磷铜片轻夹在样品架上。样品架可  $360^\circ$  转动,上下调节距离达  $40\text{ mm}$ ,保证一次能测 16 片样品。为保证实验的重复性,我们采取了一定的措施,并使样品架在调节过程中有好的同心度。该杜瓦液氮容量为二升左右,实验结果表明,只要有足够的(约 15 小时)预冷,在我们实验所用的激励光功率密度下,此杜瓦工作时间可长达 6 小时左右。

### 三、硅单晶中浅能级杂质光致发光谱

图 2、图 3 分别是液氮温度 ( $4.2\text{ K}$ ) 下掺硼、磷的硅单晶的光致发光谱。其中图 2 是掺硼片,电阻率  $\rho = 5.7\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $|N_A - N_D| \sim 2.3 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 。图 3 是掺磷片,电阻率  $\rho =$

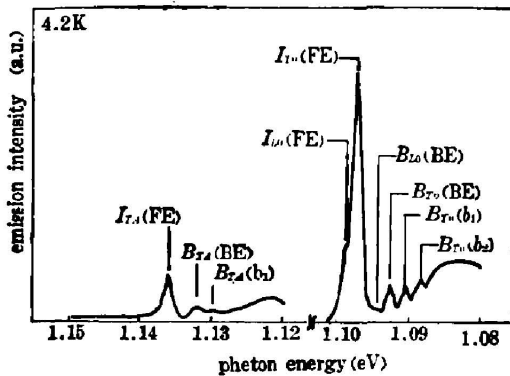


Fig. 2 PL spectra of Si crystal at 4.2 K

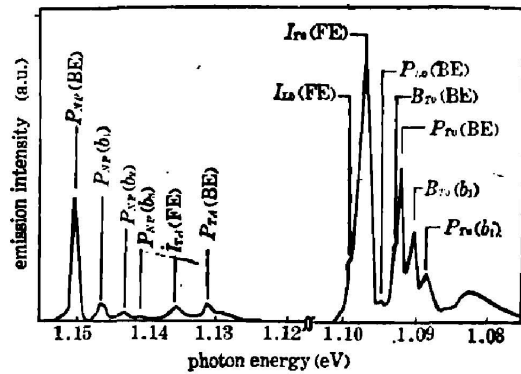


Fig. 3 PL spectra of doped P:Si crystal at 4.2 K

$0.80 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $N_A - N_D \sim 5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。图中清楚地显示了硅中的本征和非本征谱线, 这些谱线的标识采用了 Kosaw 和 Gorshenzon 规定的符号<sup>[9]</sup>。光致发光谱中的“*I*”表示本征跃迁, “*B*”和“*P*”分别为与杂质硼和磷有关的非本征跃迁。括号中的“*FE*”、“*BE*”、“*bn*”分别表示自由激子、束缚激子和多重束缚激子络合物。下标则表示辅助跃迁的声子类别。*TO* 表示横向光学声子; *TA* 表示横向声学声子, *LO* 表示纵向光学声子, *NP* 则为无声子辅助跃迁。

从谱中我们可以清楚地观察到与硼和磷有关的各非本征峰, 并且在掺磷的硅样品之中观察到了与硼有关的峰, 即使在纯度非常高, 电阻率为  $5.7 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  的硅样品中也观察到了与磷有关的非本征峰。下面我们还会看到不同掺杂浓度的硅样品的光致发光谱的形状有很大不同。

光子发光谱中的本征峰和非本征峰强度强烈地依赖于所掺杂质的浓度。但是它们的谱峰位置却与杂质浓度无关, 因而通过光致发光测量我们不仅能辨别所掺浅杂质的种类而且有可能定量地分析硅单晶中所掺杂质的含量, 尤其是分凝系数较大, 在提纯过程中不易去除的硼和磷。

图 4 表示光致发光光谱中本征峰和非本征峰随掺磷浓度的变化, 其中 (a) 样品的  $\rho \sim 800 \Omega\cdot\text{cm}$ ,  $N_D - N_A \sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ; (b) 样品的  $\rho \sim 10 \Omega\cdot\text{cm}$ ,  $N_D - N_A \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ; (c) 样品的  $\rho \sim 7.0 \Omega\cdot\text{cm}$ ,  $N_D - N_A \sim 6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。

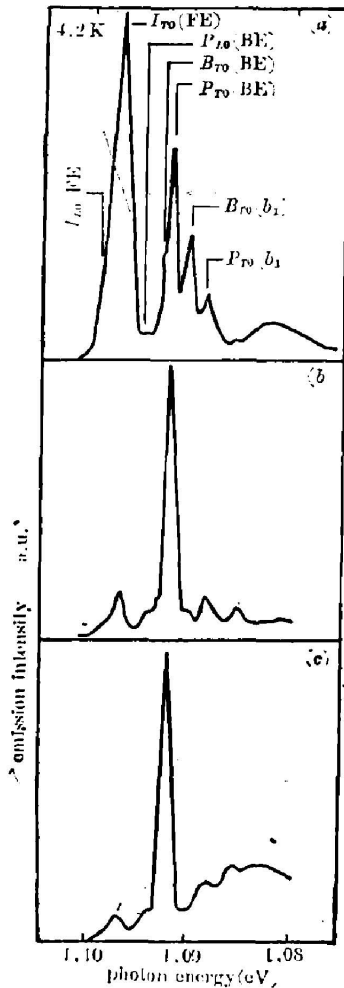


Fig. 4 PL spectra of P-doped Si at 4.2 K temperature as a function of the doping level

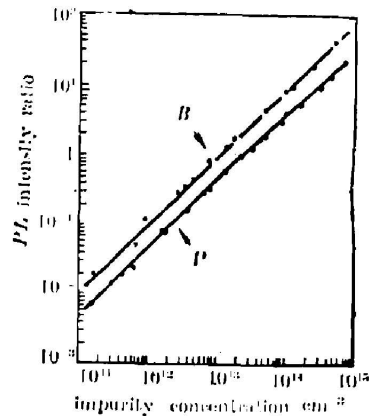


Fig. 5 Calibration curves of PL for determination of P and B concentrations in Si

显然, 随着掺杂浓度的增加, 光致发光谱中本征峰的强度减弱, 而与磷有关的非本征峰相对地增强了, 尤其是  $P_{TO}(BE)$  峰。  $P_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)$  的比例随浓度增加而增加, 同样对掺硼的硅样品, 也有  $B_{TO}(BE)/I_{TO}(FE)$  随掺硼浓度增加而增加的关系。田岛等人则进一

步从实验上发现并建立了此间的定量关系,得到标准定标曲线<sup>[5]</sup>,如图5所示。按此曲线,硅中硼和磷的掺杂浓度便可通过光致发光测量求得。

我们对一批样品(硅片),分别用光致发光法及四探针法测其净载流子浓度,得到如表1所示结果。

Table 1

Specimen	Parameter			
	Electrical Measurement			PL Measurement
	type	resistivity $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$N_D - N_A$ or $N_A - N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_A \cdot N_B$ or $N_D \cdot N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
S-M	N	7.0	$6.5 \times 10^{14}$	$3.6 \times 10^{14}$
S-A2	N	40	$1.0 \times 10^{14}$	$1.6 \times 10^{14}$
S-W	N	800	$5.0 \times 10^{12}$	$9.0 \times 10^{12}$
S-N	N	$2 \times 10^3$	$2.0 \times 10^{12}$	$2.8 \times 10^{12}$
S-N*	P	$5.7 \times 10^3$	$2 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{12}$

光致发光测量结果与电学测量结果严格比较是有困难的,表中电学测量和光致发光测量的净载流子浓度差异可能是由于电学测量中还包括了除硼、磷以外的某些其它电活性杂质。而光致发光测量的实验条件特别是对杂质谱线的分辨,还有待进一步探索。

图6是实验测得的电阻率 $\rho \sim 20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 的p型超高纯硅样品的光致发光谱,由定量分

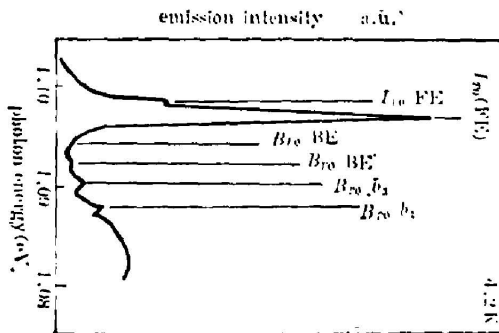


Fig. 6 PL spectra of highly pure Si crystal

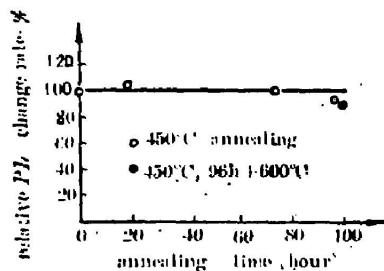


Fig. 7 Dependence of  $P_{T0}(BE)/I_{T0}(FE)$  on annealing condition

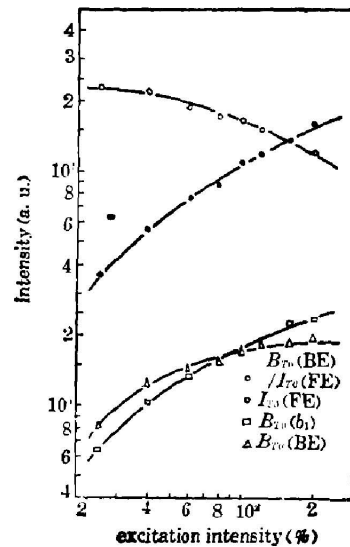


Fig. 8 Dependence of  $I_{T0}(FE)$ ,  $B_{T0}(BE)$ ,  $B_{T0}(b_1)$  and  $B_{T0}(BE)/I_{T0}(FE)$  on intensity of excitation

析得到它的硼含量为  $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。光致发光法弥补了电学测量高阻样品的困难, 硅中微量杂质测量手段是很有实用意义的。

图 7 表示电阻率  $\rho \sim 7.0 \Omega \cdot \text{cm}$  的 *N* 型无位错 CZ-Si 经  $450^\circ\text{C}$  热处理 96 小时, 再经  $600^\circ\text{C}$ 、1.5 小时消除热施主处理后,  $P_{T0}(BE)/I_{T0}(FE)$  比值的变化。

$450^\circ\text{C}$  热处理会产生热施主, 使样品电阻率发生变化, 甚至使原来 *p* 型材料变成 *n* 型<sup>[10]</sup>, 然而图 7 结果表明  $P_{T0}(BE)/I_{T0}(BE)$  比值几乎不受热处理影响, 从而进一步说明光致发光测量更能反映硅单晶中实际掺杂浓度。

硅单晶的光致发光谱特性除了与本身材料特性有关外, 还依赖于外加激发光强。图 8 是双对数坐标中本征量  $I_{T0}(FE)$ , 非本征量  $B_{T0}(BE)$ 、 $B_{T0}(b_1)$  与激励光功率的关系。图 8 中的 100% 的功率是 250 mW, 经比较可看出  $B_{T0}(BE)/I_{T0}(FE)$  随功率变化要比单一的本征峰和非本征峰变化为小。在我们选择的 250 mW 激发功率附近的范围内, 上面比值变化不大。如要满足  $B_{T0}(BE)/I_{T0}(FE)$  不随激发功率变化, 则实验中应选择更小的功率, 图 8 中已表明在低激发功率条件下,  $B_{T0}(BE)/I_{T0}(FE)$  变化已趋于平坦。这个平坦区的存在也正是建立 Tajima 定标曲线时的必要条件。

#### 四、低温光致发光观察热施主

无位错直拉硅单晶经  $450^\circ\text{C}$  左右热处理,

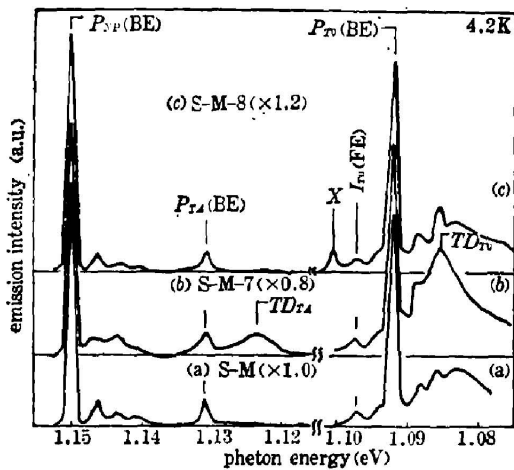


Fig. 9 PL spectra of wafers (P-doped) at 4.2 K  
(a) as-received; (b) annealed at  $450^\circ\text{C}$  for 96 h;  
(c) annealed at  $450^\circ\text{C}$  for 96 h + annealed at  $600^\circ\text{C}$  for 1.5 h

峰, 反映了热施主的消除, 并且在  $1.1003 \text{eV}$  处有一新谱峰出现, 这点 Tajima 等<sup>[11]</sup> 人也观察到。

最后, 作者感谢本校低温实验室、有色金属总院和浙江大学半导体厂对本工作的大力帮助。

由于硅中氧的作用会形成具有电活性的施主态<sup>[10]</sup>, 这样形成的施主称为热施主, 并且在  $600^\circ\text{C}$  左右短时间退火后, 这些热施主又会消失。这些热施主会掩盖硅单晶中真实的电阻率, 给器件工艺带来一系列问题。因而受到普遍重视。图 9 结果就是我们用低温光致发光法观察到热施主的形成和消失。其中样品是掺 P, 氧含量为  $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 由红外吸收法 (IR) 测得图 9 中曲线是原始参考片, 图 9 中曲线 b 是经 96 小时,  $450^\circ\text{C}$  处理后的样品的光致发光谱, 在  $1.084 \text{eV}$  和  $1.123 \text{eV}$  处明显地有新的峰产生, 文献 [9] 中认为这两个峰分别是  $TD_{TA}$  峰和  $TD_{T0}$  峰, 即与热施主有关的两个峰, 图 9 中曲线 c 样品再经  $600^\circ\text{C}$ 、1.5 小时热处理, 光致发光谱基本上与原始片光致发光谱接近, 设有热施主所对应的谱

## 参 考 文 献

- [1] 方俊鑫, 陆栋;《固体物理学》, (上海科学技术出版社, 1983)。  
[2] R. S. Knox; *Solid State Phys. (Suppl.)*, 1963, **5**, No. 1 (Jan), **1**.  
[3] M. Tajima; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**, No. 11 (1 Jun), 719.  
[4] H. Nakayama *et al.*; *J. Phys. Soc. Japan*, 1979, **46**, No. 2 (Feb), 553.  
[5] M. Tajima; 《Semiconductor Technologies, Editor, J. Nishizawa》, (J. Nishizawa, OHMSHA, LTD. and NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, TOKYO, 1982), **1**.  
[6] 孟庆惠等;《半导体学报》, 1983, **4**, No. 1 (Jan), 86.  
[7] 宗祥福等;《红外研究》, (英文版) 1985, **4**, No. 4 (即将发表)。  
[8] K. Kosai, M. Gershenzon; *Phys. Rev. (B)*, 1974, **9**, No. 2 (15 Jan), 723.  
[9] M. Tajima, A. Kanamori *et al.*; *Japan. J. Appl. Phys.*, 1979, **18**, No. 7 (Jul), 1401.  
[10] V. Cazcarra, P. Zunino; *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**, No. 8 (Aug), 4206.  
[11] M. Tajima, A. Kanamori *et al.*; *Japan. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**, No. 12 (Dec), L755.

### Photoluminescence investigation of impurities and defects in silicon crystals at low temperature

ZONG XIANGFU, WENG YUMIN, GAO JIANRONG, SHAO LING AND WU XINGEN  
(Institute of Material Science, Fudan University, Shanghai)

(Received 2 April 1985; revised 3 June 1985)

#### Abstract

The photoluminescence (PL) technique at liquid helium temperature has been applied to characterization of shallow impurities and thermal defects in silicon crystals. A number of PL spectra of B-doped and P-doped Si with different doping levels have been obtained together with quantitative analysis. A concentration of boron as low as  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  in highly pure Si could be detected. The dependence of PL intensity on excitation intensity was investigated. We have also applied the PL technique in the analysis of thermal donors produced in CZ-Si by annealing at about 450°C. It is shown that the PL technique is a powerful tool for quantitatively analysing B and P and for characterizing thermally-induced defects in silicon crystals.