

DOI:10.3969/j.issn.1000-1565.2018.04.004

硼掺杂和磷掺杂对硅衬底的变温 荧光光谱特性的影响

王龙龙¹,周文广¹,张连水,李晓莉^{1,2},周川¹,史亚芳¹

(1.河北大学 物理科学与技术学院,河北省光电信息材料重点实验室,河北 保定 071002;

2.中国科学院 半导体研究所,半导体超晶格国家重点实验室,北京 100038)

摘 要:在 Si(110)衬底上通过原位掺杂的方法可得到磷掺杂和硼掺杂硅片.测量了本征、磷掺杂和硼掺杂硅片的变温荧光光谱,研究了不同温度时杂质对硅片性质的影响.本征硅片的荧光发射光谱中只存在 1 个特征峰,进行掺杂后,由于能级发生分裂,在主峰左侧分裂出杂质峰.2 种情况下均表现为杂质峰的波长随温度升高逐渐增加,而主峰的波长随温度升高逐渐减小.随着温度升高到 135 K,杂质峰消失并逐渐并入到主峰中,而且它们的主峰波长在 275 K 时都与本征硅片的特征峰波长趋于一致.

关键词:硅衬底;掺杂;变温;荧光光谱

中图分类号: O 562.3⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1000-1565(2018)04-0362-06

Effect of boron doping and phosphorus doping on temperature-dependent fluorescence spectra of silicon substrate

WANG Longlong¹, ZHOU Wenguang¹, ZHANG Lianshui, LI Xiaoli^{1,2}, ZHOU Chuan¹, SHI Yafang¹

(1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. State Key Laboratory of Semiconductor Superlattices, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100038, China)

Abstract: Phosphorus-doped and boron-doped silicon wafers were obtained by in-situ doping on Si (110) substrates. In this paper, the fluorescence spectra of intrinsic, phosphorus-doped and boron-doped silicon wafers were measured. The effects of impurities on the properties of silicon wafers at different temperatures were investigated. There is only one characteristic peak in the fluorescence emission spectrum of the intrinsic silicon wafer. After doping, the impurity peak is on the left side of the main peak due to the splitting of the energy level. In both doping cases, the wavelength of the impurity peak increases with increasing temperature, while the wavelength of the main peak decreases with increasing temperature. As the temperature rises to 135 K, the impurity peaks disappear and gradually merge into the main peak, and

收稿日期: 2017-12-01

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(11504077);河北省自然科学基金青年科学基金资助项目(A2017201012);河北省教育厅自然科学基金重点资助项目(ZD2017007)

第一作者: 王龙龙(1994—),男,陕西延安人,河北大学在读硕士研究生.E-mail:3361289613@qq.com

通信作者: 李晓莉(1982—),女,河北南宫人,河北大学副教授,博士,主要从事半导体光学方面研究.

E-mail: xiaolixiaoli1999@126.com

the main peak wavelength in both doping cases coincides with the characteristic peak wavelength of the intrinsic wafer at 275 K.

Key words: silicon substrate; doping; temperature change; fluorescence spectroscopy

硅衬底是目前应用最为广泛的衬底,在光电、光伏等诸多领域都展现了巨大的发展和应用潜力^[1-2].硅衬底的掺杂被认为是制造半导体器件的关键和基础^[3-4],对单晶硅进行微量的第三主族元素掺杂,可形成 P 型半导体,掺入第五主族元素,可形成 N 型半导体.通过对硅中的杂质缺陷的研究可以实现对缺陷的控制、改善和利用,以达到改善硅片质量的目的^[5-6],能够影响硅衬底的光学、电学等性能.

荧光光谱是分析晶体材料光学特性的重要手段之一,通过峰的位置、强度、形状等信息表征研究体系的物理、化学性质及其变化情况^[7-8].可以通过荧光光谱理解杂质和本征点缺陷间的相互作用,从而调控硅的性质,实现硅片的特殊应用^[9-10].本文将通过测量本征、磷掺杂和硼掺杂硅片的变温荧光光谱,研究不同温度时掺杂对硅片性质的影响.

1 实验过程

采用本征硅片为(110)晶向的高阻单晶硅,电阻率大于 $2\,000\ \Omega\cdot\text{cm}$,厚度为 1 mm.在本征衬底上通过原位掺杂的方法分别得到高浓度磷掺杂和硼掺杂硅片,其中磷掺杂硅片的掺杂浓度为 $2.37\times10^{17}\sim4.53\times10^{18}\text{ cm}^{-3}$,硼掺杂硅片的掺杂浓度为 $8.03\times10^{17}\sim8.48\times10^{18}\text{ cm}^{-3}$,其电阻率都在 $0.01\sim0.05\ \Omega\cdot\text{cm}$.本文中选取本征硅片、磷掺杂和硼掺杂硅片各 1 片进行后续研究.

变温荧光光谱测试在如图 1 所示的实验装置中完成,采用 Acton-2750 光谱仪以及液氮制冷的普林斯顿 PyLon 100BR_eXcelon 阵列 CCD 探测器进行采谱.采用 532 nm 激光激发样品,光斑尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$,通过适当调节激光器与分光棱镜之间的衰减片保证照射到样品的激光能量小于 5 meV 以避免激光过强引起的热效应.采用 100 lines/mm 的光栅,探测的波长为 $800\sim1\,500\text{ nm}$,光谱分辨率为 1 nm.将样品置于 JANIS CCS-150 闭循环制冷杜瓦变温样品室,此样品室的变温在 $10\sim300\text{ K}$,测量时截取温度为 $15\sim275\text{ K}$,而且每隔 10 K 的温差进行 1 次采谱.

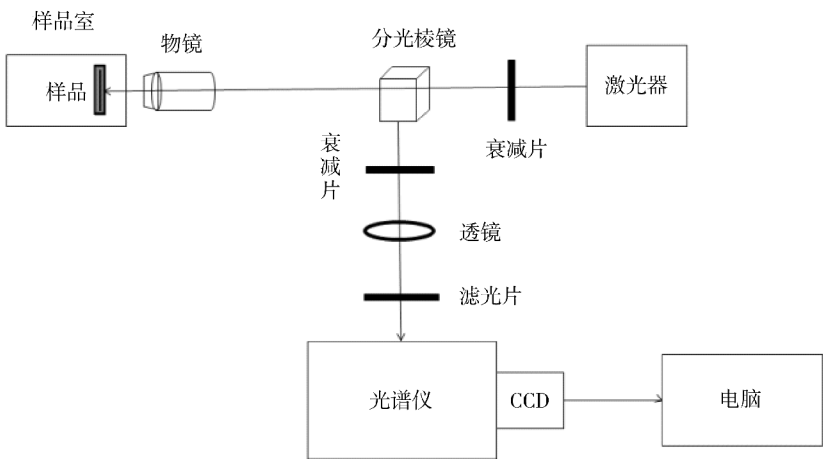


图 1 光致发光实验装置
Fig.1 Setup of photo luminescence

2 结果与讨论

2.1 在 275 K 和 15 K 时的荧光发射光谱

图 2a 给出室温下(温度为 275 K)本征、磷掺杂和硼掺杂 3 种硅片的荧光发射光谱.可以看出,3 种情况下硅片的荧光光谱特征峰均在 1 150 nm 附近,与以往对硅带隙的报道结果相符^[11].3 种情况下主峰位置无大的变动,这是因为在高温时硅的本征电子热扩散运动占主导地位,掺杂对其主峰位置影响很小.图 2b 为在低温 15 K 时测量的 3 种硅衬底的荧光发射光谱.可以看到掺杂后主峰偏移.由于施主或受主杂质带的出现,主峰位置均向长波方向移动.掺杂后在主峰左侧出现小凸起,这个小凸起是由于掺杂杂质而产生的.掺杂后能级发生分裂,使荧光光谱的主峰旁边出现杂质峰.杂质峰强度远远低于主峰.

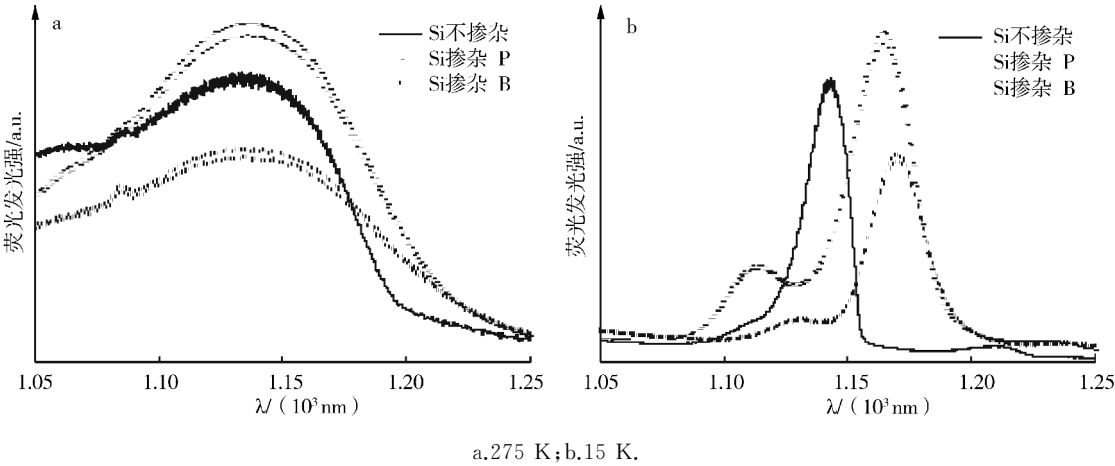


图 2 275 和 15 K 下本征、磷掺杂以及硼掺杂的硅衬底的荧光发射光谱
Fig.2 Fluorescence emission spectra of intrinsic, phosphorus-doped and boron-doped silicon wafers measured at 275 K and 15 K

2.2 荧光发射光谱的变温特性

图 3 给出 3 种硅片在 15、35、55、75、95 K 的温度下测量的荧光发射光谱,其中,由图 3a 可知,本征硅片的荧光特征峰随温度升高发生蓝移,而且由于电子热运动的加剧使峰宽逐渐加宽.而由图 3b 和 3c 可知,杂质的吸收仅在较低的温度下发生,随着温度的升高,杂质峰逐渐消失,杂质峰和主峰连在一起构成 1 个宽峰.这是因为随着温度升高,硅的本征电子电离逐渐加剧,逐渐掩盖了杂质电离电子的热运动.

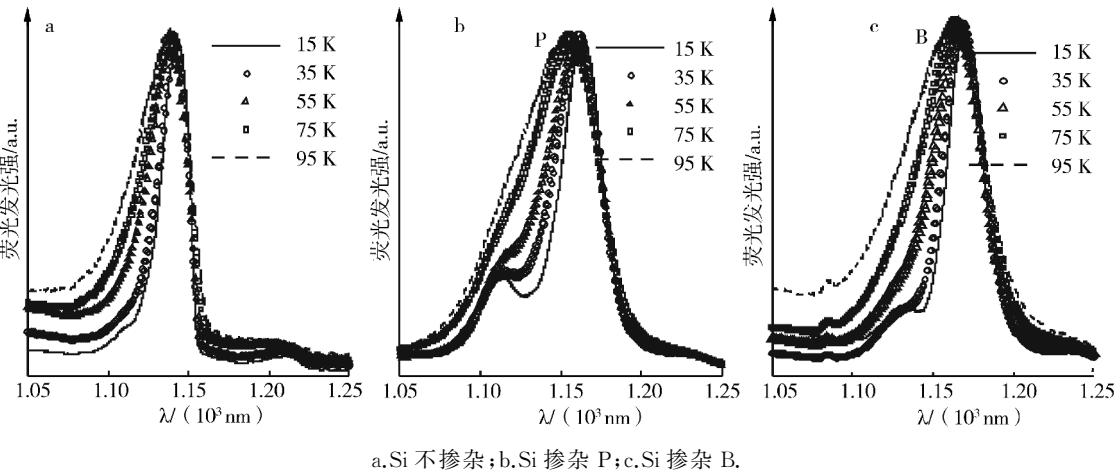


图 3 本征、磷掺杂以及硼掺杂硅片在 15、35、55、75、95 K 的温度下测量的荧光发射光谱
Fig.3 Fluorescence emission spectra of intrinsic, phosphorus-doped and boron-doped silicon wafers measured at 15,35,55,75,95 K

图 4 给出 3 种硅片在 115、155、195、235、275 K 的温度下测量的荧光发射光谱.从图 4a 可以看出,温度在 115~275 K,随温度升高本征硅片的荧光特征峰的波长位置基本保持不变,但是由于电子热运动的加剧使峰宽向两侧逐渐加宽.而图 4b 和 4c 中,由于温度升高到一定程度,硅的本征电子电离已经远远超过杂质电子电离,此时杂质峰已经完全消失,杂质峰和主峰完全叠加在一起形成一个峰.而随着温度继续升高,由于电子热运动的加剧使峰宽逐渐加宽,同时由于硅的本征电子电离继续增加,主峰随温度升高发生蓝移,使杂质峰和主峰叠加在一起形成的荧光峰也随之蓝移.当温度达到室温 275 K 时,磷掺杂以及硼掺杂硅片的荧光光谱峰均移动到 1 150 nm 附近,与本征硅片的荧光峰的波长位置基本吻合.该结果已经在图 2a 中进行了讨论.需要说明的是,在温度较高时,图 4c 中在荧光峰左侧 1 090 nm 的位置上出现 1 个小峰,而且峰值强度随着温度升高逐渐增强,这可能是由于激发态电子跃迁引起的发光峰,它在硼掺杂情况下表现明显.

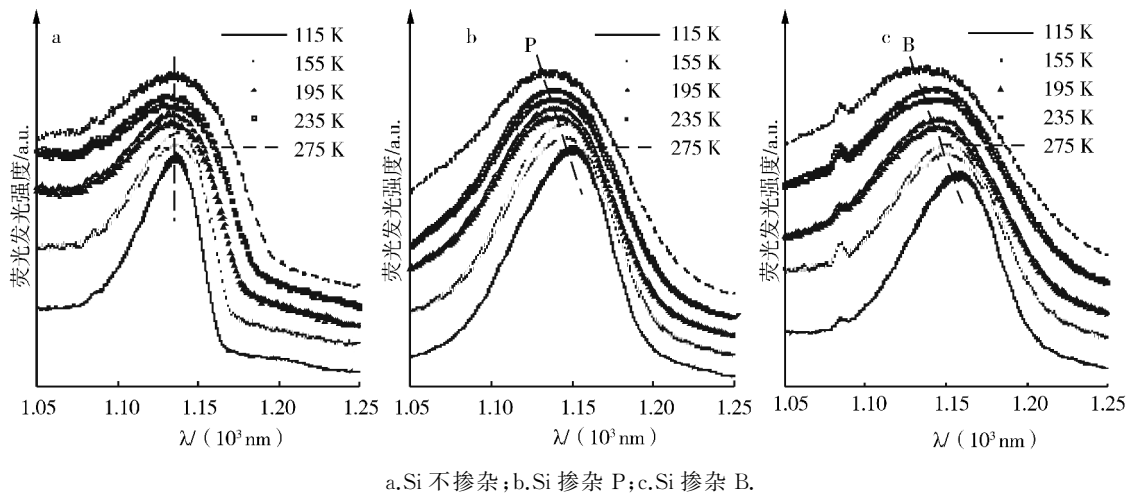


图 4 本征、磷掺杂以及硼掺杂硅片在 115、155、195、235、275 K 的温度下测量的荧光发射光谱
Fig.4 Fluorescence emission spectra of intrinsic, phosphorus-doped and boron-doped silicon wafers measured at 115,155,195,235,275 K

2.3 不同掺杂时荧光峰位置随温度的变化

通过前面的讨论可知道本征硅片的荧光发射光谱中只存在 1 个特征峰,进行掺杂后,由于能级发生分裂,在主峰左侧分裂出杂质峰.掺杂过后,主峰和杂质峰的波长均随温度发生移动.图 5 给出 3 种硅片在 15~275 K 温度的荧光发射光谱的主峰和杂质峰的波长位置随温度的变化.本征硅片的荧光发射光谱中只存在 1 个特征峰,其特征峰的波长随温度升高逐渐减小,尤其是在 15~115 K,特征峰的波长随温度变化明显.特征峰在 15 K 时波长位于 1 143 nm,当温度升高到 115 K 时波长移动到 1 134 nm.而当温度从 115 K 升高到 275 K 的过程中,特征峰的波长变化比较小,只是从 1 134 nm 蓝移到 1 131 nm.磷掺杂以及硼掺杂硅片的荧光发射光谱中存在主峰和杂质峰,在图 5 中分别给出 2 种情况下主峰和杂质峰的波长位置随温度的变化.2 种情况下均表现为杂质峰的波长随温度升高逐渐增加,而主峰的波长随温度升高逐渐减小.由图 5 可知,磷掺杂硅片的杂质峰在 15 K 时波长位于 1 112 nm,当温度升高到 135 K 时波长移动到 1 119 nm.随着温度继续升高,杂质峰消失并逐渐并入到主峰中.而主峰的波长则从 15 K 时的 1 163 nm 逐渐蓝移到 275 K 时的 1 131 nm.对于硼掺杂情况,杂质峰波长由 15 K 时的 1 124 nm 逐渐红移到 135 K 时的 1 134 nm,之后消失并逐渐并入到主峰中.主峰的波长则从 15 K 时的 1 169 nm 逐渐蓝移到 275 K 时的 1 131 nm.无论是磷掺杂还是硼掺杂情况,其主峰的波长在 275 K 时都与本征硅片的特征峰波长趋于一致,这也证实了在图 2a 中讨论的结果.

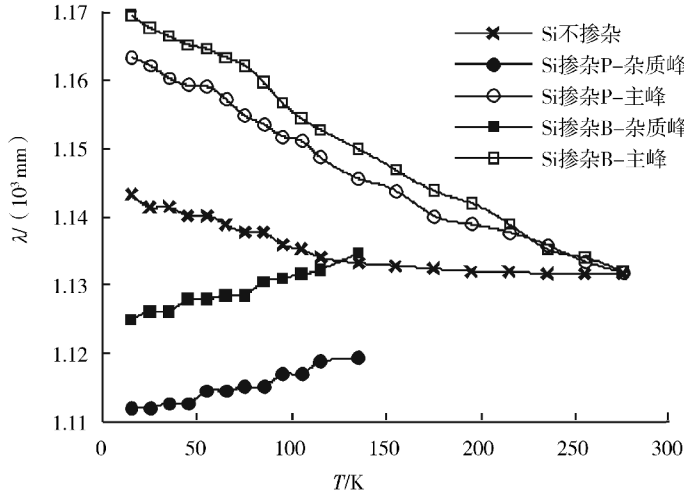


图 5 15~275 K 温度的本征、磷掺杂以及硼掺杂硅片荧光发射光谱的主峰和杂质峰的波长位置随温度的变化

Fig.5 Variations of the wavelength positions of the main and impurity peaks in the fluorescence emission spectrum of the intrinsic, phosphorous-doped and boron-doped silicon wafers relatively in the temperature range of 15~275 K

3 结 论

对本征和掺杂硅衬底的变温荧光光谱进行了研究,分析讨论了 15~275 K 时杂质对硅片性质的影响.室温时,因为硅衬底中本征电子的受热激发,掺杂对荧光峰的影响不明显,而 15 K 时,因为温度较低,硅中电子被束缚在原位,进行掺杂后,晶格畸变影响较大,能级发生分裂,在主峰左侧分裂出杂质峰.随着温度升高,磷掺杂与硼掺杂硅片的荧光杂质峰逐渐消失,杂质峰和主峰连在一起构成 1 个宽峰,而本征硅片的荧光特征峰的峰宽也随温度升高逐渐加宽.通过对 15~275 K 温度的本征、磷掺杂以及硼掺杂硅片荧光发射光谱的主峰和杂质峰的波长位置随温度的变化进行讨论,发现本征硅片的特征峰的波长在 15~115 K 发生比较明显的红移,当温度从 115 K 升高到 275 K 时变化比较小.磷掺杂以及硼掺杂硅片的荧光发射光谱中存在主峰和杂质峰.2 种情况下均表现为杂质峰的波长随温度升高逐渐增加,而主峰的波长随温度升高逐渐减小.随着温度继续升高到 135 K,杂质峰消失并逐渐并入到主峰中.虽然由于掺杂,15 K 时 2 种掺杂硅片的主峰的波长位置较本征硅片的特征峰都发生了很大的红移,但是它们的主峰波长在 275 K 时都与本征硅片的特征峰波长趋于一致.

参 考 文 献:

[1] 梁伟华,郝东宁,丁学成,等. 钛掺杂对纳米硅晶结构和光学性质的影响[J].河北大学学报(自然科学版), 2017,37(3): 231-236.DOI:10.3969/j.issn.1000 1565.2017.03.002.
LIANG W H, HAO D N, DING X C et al. Effects of Ti-doped on structures and optical properties of silicon nanocrystals[J].Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2017,37(3):231-236.DOI:10.3969/j.issn.1000 1565.2017.03.002.

[2] 张慧玉,赵静,郭强,等.掺钼富硅氧化硅发光器件电致发光衰减机制[J].河北大学学报(自然科学版), 2017,37(4):360-363.DOI:10.3969/j.issn.1000 1565.2017.04.005.

- ZHANG H Y,ZHAO J, GUO Q, et al. Decay mechanism of the erbium-doped silicon-rich Silicon oxide electroluminescence device[J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2017, 37(4): 360-363. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1565.2017.04.005.
- [3] MEMARIAN N, MINBASHI M, MEHRABAD M J. An investigation of high performance heterojunction silicon solar cell based on n-type Si substrate [J]. Journal of Nano-and Electronic Physics, 2016, 8(4): 04058. DOI: 10.21272/jnep.8(4(2)).04058.
- [4] PANIZZA M, OUATTARA L, BARANOVA E, et al. DSA-type anode based on conductive porous p-silicon substrate [J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(4): 365-368. DOI: 10.1016/S1388-2481(03)00069-9.
- [5] KE Z, QING H, LIANG L, et al. Study on chemical mechanical polishing of silicon wafer with megasonic vibration assisted [J]. Ultrasonics , 2017, 80: 9-14. DOI: 10.1016/j.ultras.2017.04.005.
- [6] SOPORI B, BASNYAT P, DEVAYAJANAM S, et al. Dissolution of oxygen precipitate nuclei in n-Type CZ-Si wafers to improve their material quality: experimental results [J]. Ieee Journal of Photovoltaics, 2017, 7(1): 97-103. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2016.2621345.
- [7] HUH B K, KIM J S, SHIN N S, et al. Analysis of depth profile for impurity concentration in Si wafer by synchrotron radiation excited total reflection X-ray fluorescence spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part Atomic Spectroscopy, 2003, 58(8): 1445-1452. DOI: 10.1016/S0584-8547(03)00103-4.
- [8] SYCHUGOY I, LU J, ELFSTORM N, et al. Structural imaging of a Si quantum dot: Towards combined PL and TEM characterization [J]. Journal of Luminescence, 2006, 121(2): 353-355. DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.08.061.
- [9] LEI Y, CHIM W K, SUN H P, et al. Highly ordered US nanoparticle arrays on silicon substrates and photoluminescence properties [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(10): 103106. DOI: 10.1063/1.1869545.
- [10] BAGAEV V S, AMINEV D F, GALKINA T I, et al. Analysis of photoluminescence spectra for detection of stress-induced defects in silicon substrates after the polycrystalline diamond film deposition [J]. Physical B-Condensed Matter, 2009, 404(23-24): 4616-4618. DOI: 10.1016/j.physb.2009.08.138.
- [11] LIN G R, LIN C J, YU K C. Time-resolved photoluminescence and capacitance-voltage analysis of the neutral vacancy defect in silicon implanted SiO₂ on silicon substrate [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(5): 3025-3027. DOI: 10.1063/1.1775041.

(责任编辑:孟素兰)