8(1989), 5:321～326

红 外 研 究
Chin. J. Infrared Res.

掺硼多晶硅的远红外光谱

陈辰嘉

(北京大学物理系，北京)

A. Borghesi, M. Geddo, A. Stella

(Pavia 大学物理系，Pavia，意大利)

摘要——用傅里叶变换光谱仪在 15K 和 230～620 cm^{-1} 范围内研究了不同含 Fe 量的 P 型掺 B 多晶硅的远红外吸收光谱. 观测和分析了 Si 中受主(B)基态到 $P_{3/2}$ 价带相关的激发态系列的跃迁. 实验结果表明，随着 Fe 浓度的增加，B 受主激发谱的吸收强度显著减弱. 证明 Fe-B 对的形成和 Fe 杂质在晶粒边界的可能的积累. 实验还观测到 P 型 Si(B) 中不同含 Fe 量时 607 cm^{-1} 处 C 局域振动模的吸收变化，讨论了 Fe 杂质对 C 振动吸收的影响.

关键词——P 型掺硼多晶硅，受主基态，价带激发态，远红外吸收谱.

1. 引　　言

多晶硅用于厘米尺寸太阳能电池已成为电子工业近年来很重要的材料. 为了获得低耗费、高质量的器件，对它的结构、电学、光电特性进行了大量的研究，特别是有关多晶硅中杂质作用的研究，以确定在太阳能电池分类原材料中所允许的杂质临界阈值浓度[1,2].

已知在单晶 Si 中，当杂质浓度超过一定临界阈值时，电学和光电品质会严重地下降. 而对多晶 Si，由于存在结构缺陷，如晶粒间界等，情况将更为复杂.

本文研究恒量 B 受主浓度并掺不同含量 Fe 的多晶 Si 样品的光谱特性. 通过对红外傅里叶变换谱的研究，分析了由于 Fe 的引入对其远红外光谱的影响.

2. 实　　验

掺恒量 B 的多晶 Si 锭是在大气压 Ar 气氛中用提拉法生长的，并掺以不同量的 Fe. 多晶片沿多晶锭凝固方向切割，晶粒平均直径为 1 mm. 表 1 给出不同样品中 Fe 浓度的计算

本文 1988 年 12 月 24 日收到.

值. 用中子激活分析法测得Fe含量低于$5\times10^{14}/cm^3$[3]. 样品中B原子浓度是常量,受主浓度由四探针测得的电阻率数据确定, 为$p\sim5\times10^{15}at/cm^3$. 随着Fe含量的增加, 电激活的B浓度下降,图1表示多晶硅样品中空穴浓度与掺Fe含量的关系.

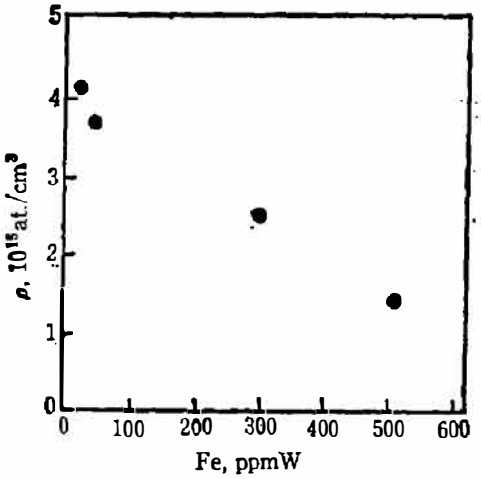

图1 多晶硅样品中空穴浓度与掺Fe含量的关系

Fig. 1 Hole concentration *vs* iron content of intentionally iron-doped polycrystalline silicon samples

用西德Bruker IFS 113V型傅里叶光谱仪完成傅里叶变换红外透射测量, 分辨率为$0.5cm^{-1}$, 光束直径约为5mm. 在低温15K下测得Si中受主$P_{3/2}$价带基态到激发态的跃迁谱并进行了分析. 对含有不同量Fe样品中C的局域振动模也进行了吸收测量及讨论.

表1 掺B多晶Si样品的Fe浓度和电阻率

Table 1 Iron concentration and resistivity of B-doped polycrystalline silicon sample.

样品编号	溶液中Fe浓度 (ppmW)	晶体中Fe浓度 ($10^{13}/cm^3$)	电阻率 (Ω cm)
SF 17.7	25	0.4	3.4
SF 4.29	50	0.8	3.8
SF 13.29	300	4.8	5.5
SF 330	500	8.0	9.5

3. 实验结果和讨论

用浅受主态的有效质量近似理论模型处理Si(B), 由于自旋轨道分裂($\lambda=42.84\pm0.29$ meV)可与结合能相比拟, 因此必须同时考虑球对称项和立方项的贡献[4]. 图2表示P型Si受主态自旋轨道分裂价带及与此相联系的受主态能级. 箭矢表示从基态到价带$P_{3/2}$和$P_{1/2}$系列激发态的跃迁.

实验观测到多晶Si(B)中与$P_{3/2}$系列价带相联系的从基态到激发态的跃迁. 图3是Si(B)在分立激发谱区的光吸收, $T=15K$, 样品编号为No. SF 17.7, Fe含量为25ppmW.

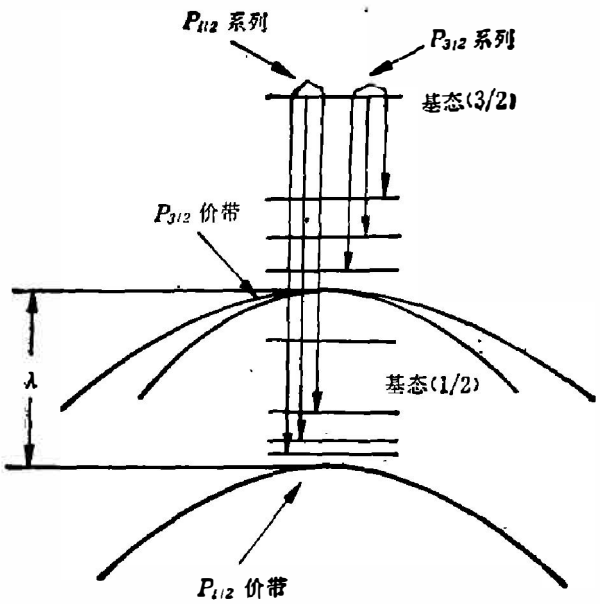

图 2　P 型 Si 的自旋轨道分裂价带及相应的受主态能级示意图

Fig. 2　The spin-orbit split valence band of silicon with associated acceptor states.

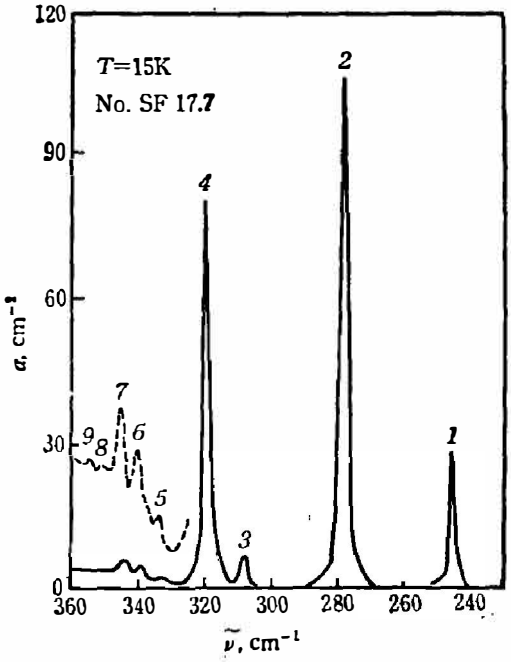

图 3　B 受主激发谱的光吸收(Fe 含量 25 ppmW)，虚线是放大 6 倍的曲线

Fig. 3　Optical absorption in the region of excitation spectrum of boron acceptors for sample No. SF17.7(25 ppmW of iron), the dashed line refers to a curve expanded by a factor of 6　in the ordinate scale.

表 2 给出主要谱线 *1*、*2*、*3*、*4* 对应的跃迁末态的结合能，其中 a 是本实验测量给出的结合能值(与 $P_{3/2}$ 价带相联系的 B 受主基态电离能为 45.70 meV)[5]，b 是计算结果[4]. 多晶 Si 谱线系列与单晶 Si[5] 非常类似，这是由于晶粒具有相对大的尺寸(平均直径为 1 mm 量级)，$P_{3/2}$ 系列谱线的线宽约为单晶的 3 倍.

表 2　Si 中 B 受主主要激发谱的末态结合能(*a* 为测量值，*b* 为计算值[4])

Table 2　Binding energies of the final states concerning the main excitation spectrum lines of boron acceptors in silicon.

(*a*: the present measuremens;　*b*: the calculated value in Ref. [4])

谱　线	跃　迁	结合能(meV) *a*	*b*
1	$1S_{3/2}\to 2P_{3/2}[\Gamma_8^-]$	15.3	15.5
2	$1S_{3/2}\to 2P_{5/2}[\Gamma_8^-]$	11.2	11.4
3	$1S_{3/2}\to 3P_{3/2}[\Gamma_8^-]$	7.3	7.3
4	$1S_{3/2}\to 2P_{5/2}[\Gamma_7^-]$	6.1	6.1

随着样品中 Fe 含量的增加，$P_{3/2}$ 系列主要谱线强度下降且变宽，如图 4 是 Fe 含量 500 ppmW 时在低温 15 K 下 Si(B)受主激发谱的光吸收. 图 5 表示 *1*, *2*, *3*, *4* 谱线极值吸收系数与 Fe 含量的关系.

已有多种技术用于研究 Si 中 B 和 Fe 的相互作用. 其中特别应指出的是用电子顺磁共

振方法证明 Fe–B 形成复合结构[6]，而本文这些曲线的实验结果(参见图 5)则是首次用光吸收测量证实了上述结论.

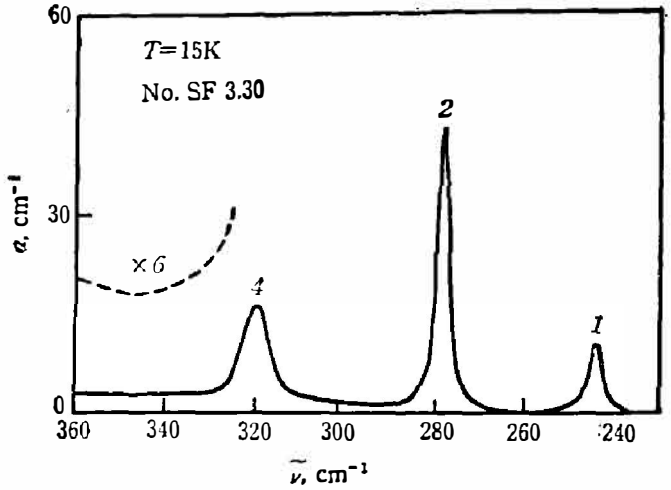

图 4 B 受主激发谱的光吸收 (Fe 含量 500 ppmW)，虚线是放大 6 倍的曲线

Fig. 4 Optical absorption in the region of excitation spectrum of boron acceptors for sample No. SF 3.30 (500 ppmW of iron), the dashed line refers to a curve expanded by a factor of 6 in the ordinate scale.

图中谱线 4 衰减得更快，这是因为较高激发态的类氢玻尔半径更大，波函数交叠更大，因而构成这样的 Fe–B 施主–受主复合结构的几率就更大. 在含 Fe 最高的样品中，Si(B) 激发谱中的弱线(如谱线 *5, 6, 7, 8, 9* 等)由于同样原因而完全消失(参见图 4)，这些谱线对应于更弱的束缚. 相反在 Fe 浓度较低样品中，这些弱谱线仍可分辨(参见图 3). 表 3 给出图中各条谱线峰值的能量位置.

谱线 1, 2, 3, 4 的强度随 Fe 含量的增加而急剧下降，这似乎只能解释为 Fe 在晶粒间界的积累，因为 Fe 的平均浓度至少比 B 的浓度小一个数量级. 我们的光学数据与最近用二次离子质谱仪(SIMS)的测量结果一致[3]. SIMS 结果给出在晶粒间界 Fe 的浓度可达到比晶粒内高一个数量级. 随着 Fe 浓度增加，吸收强度曲线的下降并趋于一定值(参见图 5)，证明形成的复合结构并不离开晶粒间界，积累区发生在晶粒间界两边约 25 μm 厚的区域内.

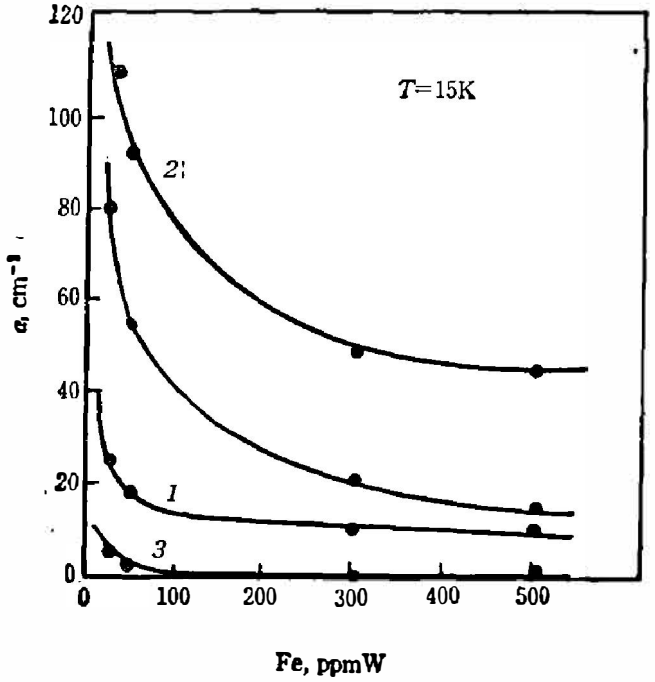

图 5 表 2 谱线的吸收系数与 Fe 含量的关系

Fig. 5 Absorption coefficient *vs* iron content for the lines reported in Table 2.

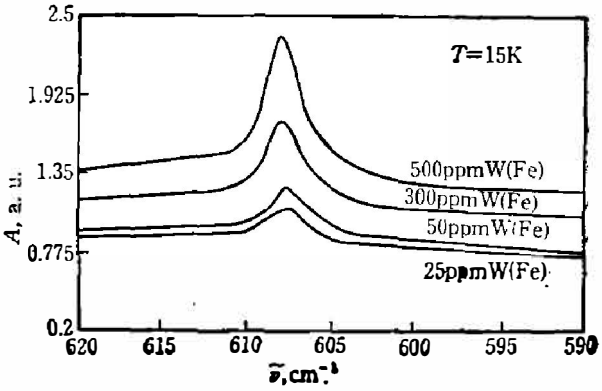

图 6 多晶 Si 样品中 C 的光吸收与 Fe 含量的关系(峰值位置为 607 cm⁻¹)

Fig. 6 Absorbance with different content of iron in polycrystalline silicon (peak position: 607cm⁻¹).

表 3　图 3～5 描述的 B 受主的峰值位置和对应激发谱线

Table 3　Peak position of boron acceptors and excitation spectrum lines for the spectra reported in Figs. 3～5.

谱线编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
峰值位置(cm^{-1})	245.2	278.5	309.3	320.2	334.2	340.4	345.2	351.5	355.1

这样，本文给出的远红外光学数据进一步支持了金属杂质在多晶 Si 中积累在晶粒间界的机制.

金属杂质、C 和O 等在含恒量 B 的多晶硅衬底中的积累最近已先后被探测到[7]，而且引起关注. 含有可变量 Fe 的 Si(B)中 C 在 607 cm^{-1} 处的局域振动模在低温 15K 下的光吸收结果见图 6，多晶 Si 中含 C 量为 $3.5\times10^{17}/cm^3$. 随着 Fe 含量的增加，C 吸收峰的强度显著增加，这可能也是由于 C 在晶粒间界的积累. 这一结果比较复杂，似乎在晶粒间界 C 的积累还受 Fe-B 复合结构的强烈影响，详细分析还有待进一步的工作.

4. 结　　论

研究了多晶 Si(B)远红外吸收谱随 Fe 含量变化的规律，结果表明多晶 Si 中 B 受主激发谱的光吸收强度随 Fe 含量的增加而下降，可以认为这是首次用光吸收方法证实了 Fe-B复合结构的形成和 Fe 在晶粒间界的积累. 还研究讨论了 15K 下，607 cm^{-1} 处 C 的局域振动模的光吸收，其强度变化似乎也可能与 C 在晶粒间界的积累有关.

致谢——作者感谢 S. Pizzini 教授为我们提供的多晶 Si 样品.

参 考 文 献

[1] Kazmerski L. L. and Russel P. E., *Journal de Physique*, **43** C1(1982), 171.
[2] Pizzini S, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1982), 2363.
[3] Pizzini S. et al., (私人通讯)
[4] Lipari N. O. and Baldereschi A., *Solid State Commun.*, **25** (1978), 665.
[5] Ramdas A. K. and Rodriguez, S. *Rep. Prog. Phys.*, **44** (1981), 1297.
[6] Gehlhoff W. and Segsa K.H., *Phys. Status Solids*, **B115** (1983), 443.
[7] Pizzini S. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987), 676.

FAR INFRARED ABSORPTION SPECTRA IN B-DOPED POLYCRYSTALLINE SILICON

CHEN CHENJIA
(*Department of Physics, Peking University, Beijing, China*)

A. BORGHESI, M. GEDDO, A. STELLA
(*Dipcrtimento di Fisica "A. Volta", Universita di Pavia I-27100 Pavia, Italy*)

ABSTRACT

Far infrared absorption spectra in P type B-doped polycrystalline silicon with a variable concentration of iron (25 ppmW to 500 ppmW) have been studied by means of Fourier transform spectroscopy measurements in the range of $230\,cm^{-1} \sim 620\,cm^{-1}$ at 15 K. Lines related to the presence of B in Si and due to the transitions from the ground state to excited states associated with $P_{3/2}$ valence band have been detected and analyzed. It is shown that the decrease of intensity of optical absorption in the region of excitation spectrum of boron acceptors versus Fe content may be considered as the first optical absorption evidence of the formation of Fe-B complexes and accumulation of the Fe at the grain boundaries in polycrystalline silicon. Absorption measurements on local vibration mode of the carbon at $607\,cm^{-1}$ containing variable amounts of iron lhave been carried out and discussed.