

# 傅立叶变换红外光谱仪测定 半导体材料硅中的氧碳含量

No.FTIR-017

**摘要：**傅立叶变换红外光谱分析在半导体行业及其晶体材料结构、成分分析和杂质缺陷特性研究等方面起到了较大的作用。本文以实际测定为例，介绍了使用岛津IRAffinity-1测定半导体材料硅的透射率，并根据国标计算半导体材料硅中的氧碳含量。

**关键词：**红外光谱 太阳能 半导体材料 硅 氧碳含量

太阳能电池主要是以半导体材料为基础，硅是半导体中用量最大的重要材料。但是纯硅的导带和价带的距离过大（也称为禁带过宽），通常只有很少的电子能够被从价带激发到导带上，所以纯硅的半导体性质比较微弱，科学家们想出添加杂质的方法解决这个问题。但是硅中某些杂质的存在对硅材料的性质产生负面影响。首先是氧，氧进入到硅液中凝固后，由于长晶、退火和冷却的时间较长，可以与空位结合，形成微缺陷，也可以团聚形成氧团簇，还可以形成氧沉淀，引入诱生缺陷。其次是碳，碳过多的话会与硅反应，产生一定数量的碳化硅，碳化硅沉淀导致晶格位错，形成深能级载流子复合中心，从而影响少子寿命。因此要控制这些杂质的含量。

## 原理

硅中氧大多以共价键方式与周围硅原子相结合，形成Si-O。含氧硅单晶的透射吸收光谱将出现与Si-O振动所对应的吸收带（峰），在中红外区出现 $1205\text{cm}^{-1}$ 、 $1107\text{cm}^{-1}$ 、 $515\text{cm}^{-1}$ 三个吸收带，其强度与氧浓度有关。根据GB/T1557-1989、GB/T14143-93测定 $1107\text{cm}^{-1}$ 处吸收系数来确定硅片中间隙氧的含量。

氧含量大于或者等于 $1 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ 的样品厚度约为2mm，可采用空气参比或者差别法测量。氧含量小于 $1 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ 的样品厚度约为10mm，应采用差别法测量。采用空气参比法，300K时，氧含量的计算公式如下：

$$N[\text{O}] = 3.14 \times 10^{17} \times \alpha_{1107} \text{ at.cm}^{-3}$$

注：空气参比法时，300K下测量得到的吸收系数 $\alpha$ 应该减去 $0.4 \text{ cm}^{-3}$

即：300K时，氧含量的计算公式如下：

$$N[\text{O}] = 3.14 \times 10^{17} \times (\alpha - 0.4) \text{ at.cm}^{-3}$$

简化公式：

$$\alpha = (1/D) \ln (T_0/T)$$

$\alpha$ ：吸收系数

D：试样厚度，cm

$T_0$ ：基线处相应的透过率，%

T：峰值处相应的透过率，%

硅中碳以取代原子方式存在于硅晶体中，Si-C键的伸缩振动，使得硅单晶的红外透射光谱出现 $607.2\text{cm}^{-1}$ （78K时为 $607.5\text{cm}^{-1}$ ）和 $1217\text{cm}^{-1}$ （只在63K以下出现）吸收峰， $1217\text{cm}^{-1}$ 为 $607.2\text{cm}^{-1}$ 的二次谐波，其强度为 $607.2\text{cm}^{-1}$ 的1/50。

室温下硅的双声子晶体振动吸收出现在 $625\text{cm}^{-1}$ 处，与 $607.2\text{cm}^{-1}$ 处Si-C吸收峰相重叠，且晶格吸收（吸收系数为 $8\text{cm}^{-1}$ ）比杂质碳的吸收强得多，光谱出现严重的晶格吸收背景，所以硅中碳浓度只能采用差分法，以扣除双声子的影响。

300K下，碳含量的计算公式如下：

$$N[\text{C}] = 1.0 \times 10^{17} \times \alpha_{607.2} \text{ at.cm}^{-3}$$

简化公式：

$$\alpha = (1/D) \ln (T_0/T)$$

$\alpha$ ：吸收系数

D：试样厚度，cm

$T_0$ ：基线处相应的透过率，%

T：峰值处相应的透过率，%

## ■ 仪器测量条件

仪器装置: Shimadzu IRAffinity-1

波长范围: 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$

测定方式: 透射

分辨率: 2  $\text{cm}^{-1}$

扫描次数: 65

切趾函数: Happ-Genzel

检测器: DLATGS

## ■ 测定应用实例

样品为双面抛光过的单晶硅, 厚度为1mm。

室温下 (约300K), 采用空气作参比测定硅中氧含量, 测定谱图如下:

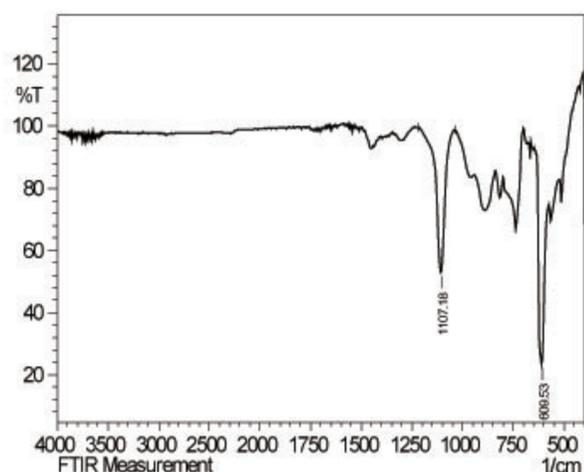


图1 单晶硅样品透过红外光谱图

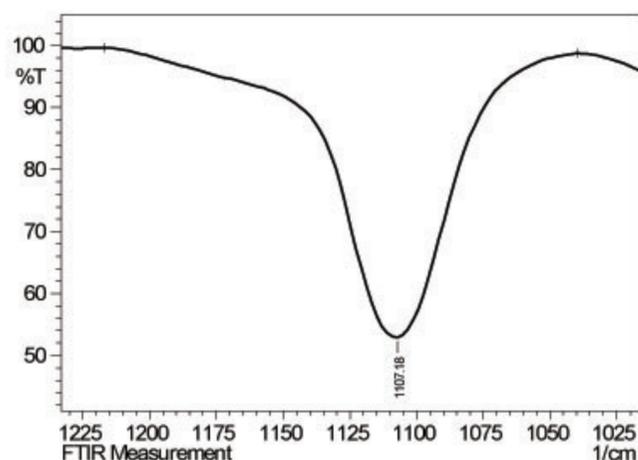


图2 部分 (1107  $\text{cm}^{-1}$  处) 放大谱图

根据国标计算:

$$\begin{aligned}\alpha &= (1/D) \ln (T_0/T) \\ &= (1/10^{-2}) \ln (99.28/55.83) = 57.56^{-} \\ N[\text{O}] &= 3.14 \times 10^{17} \times (\alpha - 0.4) \text{ at.cm}^{-3} \\ &= 1.79 \times 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}\end{aligned}$$

采用空白硅片作参比测定硅中碳含量, 谱图如下:

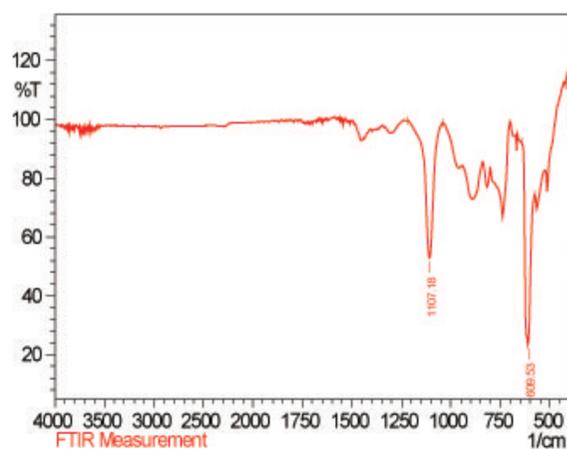


图3 单晶硅样品透过红外谱图

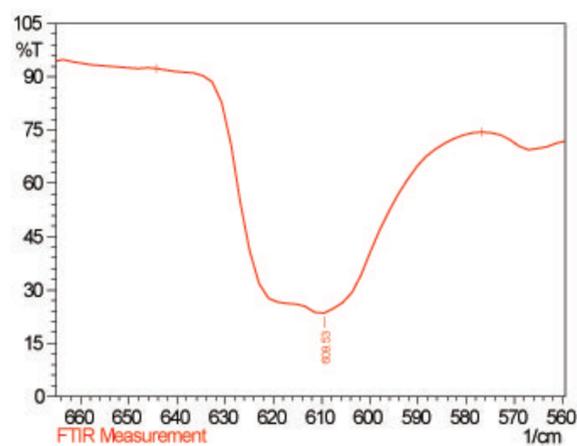


图4 部分 (607.2  $\text{cm}^{-1}$  处) 放大谱图

根据国标计算:

$$\begin{aligned}\alpha &= (1/D) \ln (T_0/T) \\ &= (1/10^{-2}) \ln (79.96/21.04) = 1.335 \times 10^2 \\ N[\text{O}] = N[\text{C}] &= 1.0 \times 10^{17} \times \alpha_{607.2} \text{ at.cm}^{-3} \\ &= 1.335 \times 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}\end{aligned}$$

## ■ 结论

目前硅集成电路向大规模的方向发展, 对材料的质量控制提出了更高的要求, 要控制硅材料中氧碳的含量。使用傅立叶变换红外光谱仪可以很方便的测定了半导体材料单晶硅的透过率, 根据GB/T 1557-1989、GB/T 1558-1997-T以及GB/T 14143-93可以计算出半导体材料硅中的氧碳含量, 对于半导体材料硅的质量控制起到很好的指导作用。

<http://shimadzu.com.cn>