

短,因而零漂、磁场、转速等不稳定因素影响都小。

总之,激光问世后不久,世界上就开展了环形激光的研究,至七十年代初期,由于在材料、寿命、镀膜、克服锁区等方面的进展,环形激光已成功地作为陀螺使用,目前已见报道<sup>[2]</sup>。在测角方面,自1970年以来,也见到过一些方案原理及初步试验的报道<sup>[3-5]</sup>,但就精度和方法而言都还不够成熟。从我们的试验看来,环形激光测角精度是能够高于 $\pm 1''$ 的。虽然相对光栅、感应同步器等动态连续角度传感器说来,它还不够成熟,精度也较低,但具有提高精度的潜力,并且具有动态测量范围大,以及输出脉冲当

量较小等优点,同时在测磁场、流量、角速度及角加速度、位移、地球自转、特别是在作为光频标方面都有广阔的应用前景<sup>[6]</sup>,因而开展这项研究工作具有一定的实用意义。

### 参 考 文 献

- [1] F. Aronowitz, *Laser Applications*, 1(1971), 134—199.
- [2] Howard, *Laser Focus*, 14-2 (1978), 60.
- [3] Ring Laser Angle Encoder. PB-69-10115.
- [4] The Laser gyro U. S. Paten 3854, 819.
- [5] Kouji Toyoda, *Proceed. of The Inten. Conf. on Prod. Engineer* 1974, Part 1, 433—438.
- [6] Д. П. Лукьянов, *Метрология*, 3 (1978), 26.

## 硅中磷、硼浓度的测量方法

杨 金 刚

(中国科学院原子能研究所)

在电子工业中,硅是重要的半导体材料,而磷、硼分别是它的施主杂质和受主杂质,因此,研究磷、硼等元素在硅片中的浓度分布,是电子工业生产中感兴趣的问题。本文介绍一种用带电粒子核反应分析这些元素的方法。这种分析方法对轻元素有较高的灵敏度,可测量杂质元素的浓度分布,并且有较高的深度分辨本领。此外,用核反应方法分析微量元素时,还不受被分析元素的物理或化学状态的影响,同时具有非破坏性、快速、直观等特点,所以在固体物理、冶

金学、电化学和材料科学等方面得到了广泛的应用。

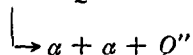
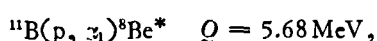
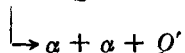
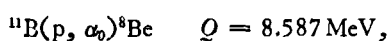
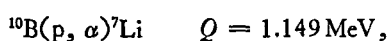
### 一、分析原理

我们知道,具有一定能量的带电粒子,如 $p$ ,  $d$ ,  $t$ ,  $\alpha$ 等与原子核碰撞时能产生核反应,而且不同的入射粒子与不同的靶核相互作用发生核反应的行为各不相同,例如各种可能的反应道的 $Q$ 值、截面激发函数以及出射粒子角分布

表1 硼、磷、硅的(d, p), (d, α)和(p, α)反应Q值(部分反应道)

靶核	<sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B	<sup>28</sup> Si	<sup>29</sup> Si	<sup>30</sup> Si	<sup>31</sup> P
同位素丰度(%)	18.7	81.3	92.3	4.7	3.0	100
(d, p)反应Q值(MeV)	9.235	1.137	6.246	8.388	4.364	5.74
(d, α)反应Q值(MeV)	17.86	8.018	1.416	5.994	3.12	8.158
(p, α)反应Q值(MeV)	1.149	8.587	-7.90	-4.6	-2.389	1.911

等都不一样。利用这些差别,我们不仅可以鉴别样品中含哪些元素,而且还可根据被分析样品的具体情况,选择适当的人射粒子和合适的人射粒子能量,使可能引起的干扰反应尽可能地少。从表1可以看到,为了分析硅基体中微量的磷或硼,可以选择低能的质子作为入射粒子,那末这束质子与硼可能引起的反应有:



其中<sup>10</sup>B(p, α)<sup>7</sup>Li反应的Q值较小,出射的α粒子能量较低,不易探测。<sup>11</sup>B(p, α<sub>0</sub>)<sup>8</sup>Be反应截面很小,而<sup>11</sup>B(p, α<sub>1</sub>)<sup>8</sup>Be\*反应Q较大,且截面激发函数在E<sub>p</sub> ≈ 700 keV处也比较大,可作为分析硅中硼的特征反应道。对磷来说,<sup>31</sup>P(p, α)<sup>28</sup>Si反应是典型的共振反应,其截面激发函数在E<sub>p</sub> = 1.024 MeV, 1.512 MeV等处有较强的窄共振,是分析表面微量元素浓度分布的理想反应。而对于作为基体的硅,低能质子与其作用,除了弹性散射外,不可能发生核反应。弹性散射质子的能量很低,又与α粒子有区别,便于甄别和排除。所以,在这种情况下,只要克服低能弹性散射质子的干扰,就可根据实验测得的α粒子能谱,确定样品中是否含硼或磷,并根据其产额,定出其含量。因为对某一个确定的反应道来说,核反应截面(反应几率)仅仅依赖于入射粒子能量。当入射粒子能量和探测器方向一定时,由核反应微分截面的定义可知,探测器记录到的该反应道的出射粒子的产额为

$$Y = K \cdot I \cdot Q \cdot \sigma_{\theta}(E_0) \cdot \tau, \quad (1)$$

其中K是与探测效率、靶核的同位素丰度等相关的常数;θ是探测器与人射束流方向之间的夹角;E<sub>0</sub>是入射粒子能量;σ<sub>θ</sub>(E<sub>0</sub>)为入射粒子能量为E<sub>0</sub>、出射粒子方向为θ时该反应道的微分截面;I为入射粒子流强;Q为探测器对靶所张的立体角;τ为靶厚(单位为mg/cm<sup>2</sup>)。由(1)式可知,只要实验中靶厚足够薄,以致于在这层靶物质内入射粒子能量可视作常数,那末就可根据实验测得的出射粒子产额Y,应用已知的截面数据σ<sub>θ</sub>(E<sub>0</sub>),求得靶厚τ。由此可见,利用核反应分析表面微量元素的总量是比较方便的。分析灵敏度主要取决于所选用的特征反应道的截面。由于低能带电粒子与轻核作用发生反应的截面一般较大,所以这种分析方法对轻元素(Z < 20)比较灵敏。

## 二、杂质浓度分布测量

### 1. 通过出射粒子能谱测硅中硼浓度分布

带电粒子与物质相互作用除了能引起核反应外,还有一个重要的特点,就是当它在物质中运动时,会因其与周围物质相互作用(主要是电离效应)而使其能量(速度)逐渐降低,材料的这种性质叫阻止本领,用dE/dx表示。利用带电粒子的这一特点,我们可以通过测量其穿过一层物质前后能量的变化达到测量深度的目的。如图1所示,当能量为E<sub>p</sub>的准直的质子束轰击到含硼的硅片上时,在深度x处的一个Δx薄层内,质子束与那里的<sup>11</sup>B发生核反应放出α粒子的产额Y[E<sub>p</sub>(x)]正比于那里的硼浓度c(x)和反应截面σ<sub>θ</sub>[E<sub>p</sub>(x)]。设dE<sub>p</sub>/dx, dE<sub>α</sub>/dx分别为质子和α粒子在硅中的阻止本领,那末以初始能量E<sub>p</sub>入射的质子束在x处的能量变为E<sub>p</sub>(x),在x不太大时,

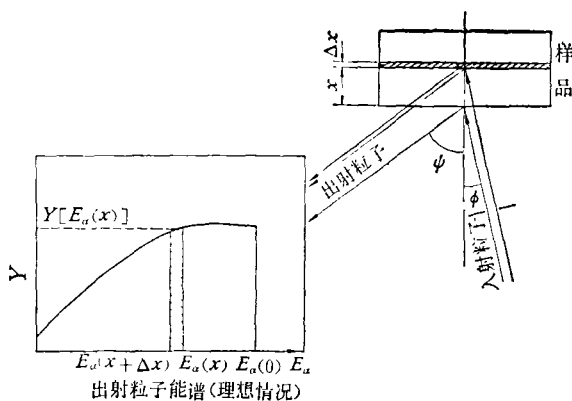


图1 用能谱法测杂质浓度分布示意图

$$E_p(x) = E_p - \left| \frac{dE_p}{dx} \right| \cdot x / \cos \phi, \quad (2)$$

其中  $dE_p/dx$  是随质子能量缓慢变化的函数. 当所分析的元素集中在硅片表面附近  $0-x_0$  一薄层内时,  $E_p$  与  $E_p(x)$  相差很小, 而  $^{11}\text{B}(p, \alpha)^8\text{Be}^*$  反应的  $Q$  值又较大. 动力学计算表明, 当  $Q$  值较大时, 入射粒子能量的微小变化对出射粒子初始能量的影响很小. 因此, 探测器所接收到的  $\alpha$  粒子的能量就只与它飞出样品表面之前所经过的路程有关, 即

$$E_\alpha(x) = E_\alpha - \int \left| \frac{dE_\alpha}{dx} \right| \cdot \frac{dx}{\cos \phi}.$$

若被分析样品比较薄,  $dE_\alpha/dx$  可视为常数, 那末上式变为

$$E_\alpha(x) \approx E_\alpha - \left| \frac{dE_\alpha}{dx} \right| \cdot \frac{x}{\cos \phi}. \quad (3)$$

(3) 式说明, 在薄样品情况下, 出射粒子的能量  $E_\alpha(x)$  与产生这些粒子的位置  $x$  之间有简单的对应关系. 另一方面, 若反应产物为单能的  $\alpha$  粒子群, 并假定其飞出样品时能量损失无歧离效应, 那末由图 1 可以看到, 若对应于能谱上  $\alpha$  粒子能量从  $E_\alpha(x)$  到  $E_\alpha(x + \Delta x)$  之间的计数为  $Y[E_\alpha(x)] \cdot \Delta E_\alpha$ , 那末由 (1) 式可知  $Y[E_\alpha(x)] \cdot \Delta E_\alpha = K\sigma_\theta[E_p(x)] \cdot c(x) \cdot \Delta x$ , 即

$$Y[E_\alpha(x)] \cdot \frac{\Delta E_\alpha}{\Delta x} = K'\sigma_\theta[E_p(x)] \cdot c(x), \quad (4)$$

其中  $K'$  是与具体的实验条件有关的常数,  $\Delta E_\alpha/\Delta x$  是  $\alpha$  粒子在硅中的阻止本领,  $\sigma_\theta[E_p(x)]$  为

反应微分截面,  $c(x)$  为杂质浓度分布. (3) 式和 (4) 式说明, 在理想的情况下, 可从核反应出射粒子的能谱求得杂质元素的浓度分布  $c(x)$ .

事实上, 由于剩余核 (如  $^8\text{Be}^*$ ) 有一定的能级宽度, 出射粒子 (如  $\alpha$  粒子) 在飞出样品的过程中, 能量的损失有歧离效应, 探测器的能量分辨也不可能无限好, 所以使从同一反应道出射并经过同样路程进入探测器的那些带电粒子, 在能谱上不可能都记在同一能量位置上, 而是有一个分布. 因此, 要想从出射粒子的能谱形状得到杂质的浓度分布  $c(x)$  时, 必须经过合理的数学解析. 在这方面一个常用的办法是假设待分析样品是由许多层叠加而成, 每层实际厚度很小, 以致于在这些假想的薄层内杂质的浓度和反应截面均可视为常数, 并分别用  $c[I]$ ,  $\sigma[I]$  表示 ( $I$  代表层次,  $I = 1, 2, 3, \dots, N$ ,  $N$  代表总的层数). 并设在第  $I$  层发生核反应放出的带电粒子 (如  $\alpha$ ) 的能谱对第  $j$  道计数的贡献可用  $G[I, j]$  描述 ( $j = 1, 2, 3, \dots, M$ ,  $M$  代表待拟合能谱的总道数), 那末, 在出射粒子能谱中第  $j$  道的总计数应为

$$Y[j] = \sum_{I=1}^N B \cdot \sigma[I] \cdot c[I] \cdot G[I, j]. \quad (5)$$

用这样的函数对实际测得的出射粒子能谱作最小二乘法拟合, 便可得到  $N$  个  $\sigma[I] \cdot c[I]$  值. 这样就可以做到以下两点:

- (1) 用已知浓度的均匀厚靶 ( $c[I] = \text{常数}$ ) 测量低于入射粒子能量能区的激发函数  $\sigma(E)$ ;
- (2) 在测得  $\sigma(I)$  [即  $\sigma(E)$ ] 的前提下, 测量非均匀分布样品中杂质的浓度分布  $c[I]$ , 即  $c(x)$ .

按照这个方法, 我们用已知浓度的掺硼单晶硅片测量了  $^{11}\text{B}(p, \alpha)^8\text{Be}^*$  反应的一段激发函数 (见图 2) 和硅表面扩硼样品中硼浓度的分布 (见图 3).

利用带电粒子能谱来分析杂质的浓度分布时, 为了达到尽可能高的分析灵敏度, 应选择反应截面值大而激发曲线相对平坦处. 为了得到好的深度分辨率, 应选择剩余核能级宽度尽可能小的反应道作为特征反应道, 采用有利的几

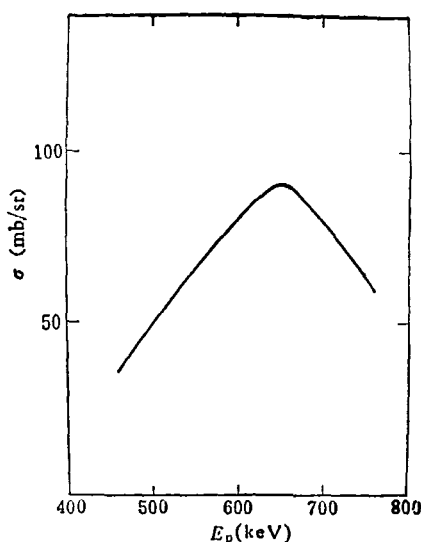


图2  $^{11}\text{B}(p, \alpha)^{11}\text{He}^*$  反应的激发曲线  
(用已知浓度的均匀厚靶, 并在入射粒子能量  $E_p$  为  
767 keV 的条件下, 通过出射粒子能谱求得)

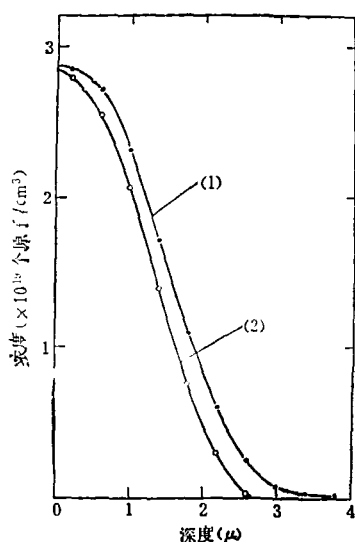


图3 硅表面扩硼样品中硼浓度的分布  
(1)——固态源扩硼 (1170°C, 30min)  
(2)——液态源扩硼 (1160°C, 30min)

何条件 ( $\psi$  适当地大) 和分辨率好的探测器系统。

## 2. 利用共振反应测硅中磷浓度分布

所谓共振反应是指这类反应的截面强烈地依赖于入射粒子的能量。对大多数孤立共振来讲, 其截面与入射粒子能量之间的关系符合布拉特-维格纳公式, 即

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0}{\left[\frac{E - E_R}{\Gamma/2}\right]^2 + 1}, \quad (6)$$

其中  $E_R$  代表共振能量,  $\sigma_0$  代表共振处截面值,  $\Gamma$  代表共振的宽度 [见图 4(a)]. 对于共振反应, 其产额曲线形状不仅与  $\Gamma$ ,  $\sigma_0$  有关, 而且与实际测量时所用的靶厚有密切关系。因此, 通过共振反应的产额曲线形状, 可以得到某些杂质元素浓度分布的信息。我们用  $^{31}\text{P}(p, \alpha)^{28}\text{Si}$  反应分析硅片表面附近磷杂质的浓度及其分布。现以此为例, 并分两种情况进行讨论。

### (1) 均匀掺磷样品中含磷层厚度和浓度测量

若已知硅片中含磷浓度  $c$  是均匀的, 并设其厚度为  $\Delta$  (keV), 那末由 (1) 式和 (6) 式可知, 当用一束能量为  $E_p$  的质子去轰击这块样品时, 与  $^{31}\text{P}$  发生核反应放出  $\alpha$  粒子的产额应为

$$\begin{aligned} Y(E_p) &= A \int \sigma[E_p(x)] \cdot c(x) \cdot dx \\ &= A \cdot c \cdot \sigma_0 \int_{E_p - \Delta}^{E_p} \frac{dx/dE_p \cdot dE}{\left[\frac{E - E_R}{\Gamma/2}\right]^2 + 1}. \end{aligned} \quad (7)$$

当  $\Delta$  很小时, 即待测元素只是分布在样品表面附近时,  $|dE_p/dx|$  亦可视为常数, 那末,

$$\begin{aligned} Y(E_p) &= A \cdot \sigma_0 c \left| \frac{dx}{dE_p} \right|_{E_p} \\ &\cdot \int_{E_p - \Delta}^{E_p} \frac{dE}{\left[\frac{E - E_R}{\Gamma/2}\right]^2 + 1} \\ &= A \cdot c \cdot \sigma_0 \cdot \left| \frac{dx}{dE_p} \right|_{E_p} \\ &\cdot \frac{\Gamma}{2} \tan^{-1} \left( \frac{E - E_R}{\Gamma/2} \right) \Big|_{E_p - \Delta}^{E_p}, \end{aligned} \quad (8)$$

这里  $A$  是与具体的实验条件有关的常数,  $|dE_p/dx|_{E_p}$  是能量为  $E_p$  的质子在硅中的阻止本领。(8)式说明: 对厚度为  $\Delta$  的均匀靶, 其共振反应的产额曲线在  $E_p = E_R + (\Delta/2)$  处有极大值 [见图 4(b)]. 这也就是说, 由被测样品的产额曲线极大值处的能量与共振能量  $E_R$  之差, 可以方便地求得靶厚  $\Delta$  (keV)。由 (8) 式还知道, 当入射粒子束能散度很小时, 产额曲线半高度

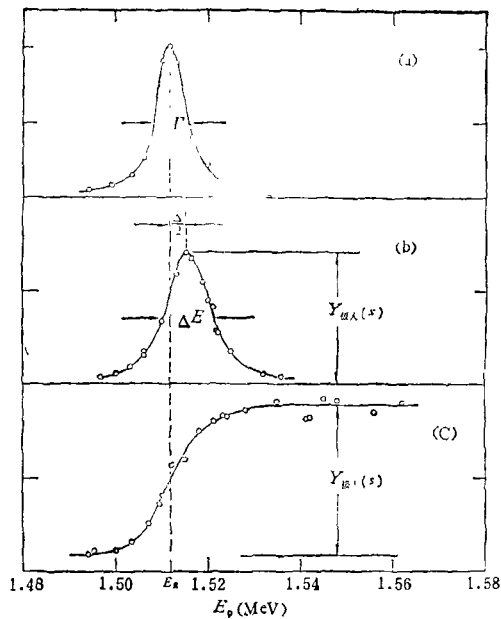


图4  $^{31}\text{P}(p, \alpha)^{28}\text{Si}$  产额曲线  
 $(E_R \approx 1.51 \text{ MeV}, \Gamma \approx 8 \text{ keV}, |dE_p/dx| \approx 33 \text{ keV}/\mu)$ .  
 (a) 无限薄靶; (b) 硅底掺磷靶, 靶厚  $0.1\mu$ ,  
 $c_x \approx 9 \times 10^{20}$  个原子/ $\text{cm}^3$ ; (c) 硅底掺磷厚  
 靶,  $c_x = 1.7 \times 10^{19}$  个原子/ $\text{cm}^3$

的全宽度  $\Delta E$  与  $\Gamma$  和  $\Delta$  之间有如下关系:

$$\Delta E^2 = \Gamma^2 + \Delta^2 \quad (9)$$

所以, 在入射粒子能散度不大的情况下, 由产额曲线自身亦可求得靶厚  $\Delta$ . 这种方法实际上更方便, 因为它对加速器能量的长期稳定性要求较低.

靶厚确定后, 便可通过 (8) 式求得浓度  $c$ . 这里有两种方法: 其一是应用已知的截面数据等进行计算, 求得  $c$ ; 另一种比较常用的方法是通过与已知浓度的厚靶的产额相比, 便可得到未知的薄样品中的杂质浓度. 因为由 (8) 式可看到, 对厚度为  $\Delta$  (keV) 的待测样品来讲, 共振反应产额曲线极大值处的产额为

$$Y_{\text{max}}(x) = A \cdot c_x \cdot \sigma_0 \cdot \left. \frac{dx}{dE_p} \right|_{E_R + (\Delta/2)} \cdot \Gamma \cdot \tan^{-1} \frac{\Delta}{\Gamma} \quad (10)$$

对已知浓度为  $c_x$  的厚靶来讲 (靶厚  $\Delta_x \gg \Gamma$ ), 当入射粒子能量满足  $(E_p - E_R) \gg \Gamma$  时, 其产额将趋近于常数 [见图 4(c)]. 设这时的产额为

$Y_{\text{max}}(s)$ , 可得

$$Y_{\text{max}}(s) = A \cdot c_s \cdot \sigma_0 \cdot \left. \frac{dx}{dE_p} \right|_{E_p} \cdot \frac{\pi \Gamma}{2} \quad (11)$$

(10) 式和 (11) 式说明, 只要两种靶子的其它实验条件相同, 同时所用的共振反应的  $\Gamma$  值很小, 即在这两种情况下  $|dE_p/dx|$  相差很小时, 就可通过  $Y_{\text{max}}(x)$  与  $Y_{\text{max}}(s)$  之比方便地求得未知浓度  $c_x$ , 即

$$c_x = \frac{Y_{\text{max}}(x)}{Y_{\text{max}}(s)} \cdot \frac{\pi c_s}{2} \cdot \tan^{-1} \frac{\Delta}{\Gamma} \quad (12)$$

(2) 表面扩磷样品的浓度分布测量

(6) 式说明, 当  $\Gamma$  很小时, 共振反应截面与入射粒子能量之间的关系呈  $\delta$  函数形式. 即对无限薄的靶来讲, 只有当入射粒子的能量  $E_p \approx E_R$  时才能引起核反应 [见图 4(a)], 对较厚的靶来说, 为了使核反应只发生在样品中  $x$  深处, 而在别处不发生反应, 可调节入射粒子的能量  $E_p$ , 使其满足  $E_p \approx E_R + |dE_p/dx|_{E_p} \cdot (x/\cos \phi)$  即可. 这里  $\phi$  表示入射束方向与靶面之间的夹角. 这也就是说, 以不同能量入射的粒子, 只能与样品中相应的深度处的靶核发生反应, 而且其产额正比于那里所含待测元素的浓度  $c(x)$ . 所以窄共振反应的产额曲线的形状可以反映待测元素在样品中浓度分布的情况.

图 5 给出一个在  $E_p = 1 \text{ MeV}$  附近, 利用  $^{31}\text{P}(p, \alpha)^{28}\text{Si}$  共振反应测量硅表面掺磷和扩磷样品中磷浓度分布的例子. 由于此共振的  $\Gamma$  很小 (0.8 keV), 所以从所测得的产额曲线便可看出浓度分布的趋势. 当然, 为了求得更精确的浓度分布, 还必须考虑到束流的能散度以及在硅中前进时能量损失的歧离效应等因素, 选取合适的函数, 对产额曲线进行拟合.

通过以上分析可以看到, 用孤立的、强的窄共振反应来分析某些杂质元素的浓度分布比较有利. 因为共振越强, 分析灵敏度就越高 (如用 1.513 MeV 共振测硅中磷浓度时, 分析灵敏度可达  $10^{19}$  个原子/ $\text{cm}^2$ ); 共振越窄, 则深度分辨本领越高 (如用 1.024 MeV 共振测硅中磷浓度分布时, 深度分辨率可达  $0.02\mu$ ); 所谓孤立共振, 是表示可分析较厚样品而不必担心相邻共

振的干扰,

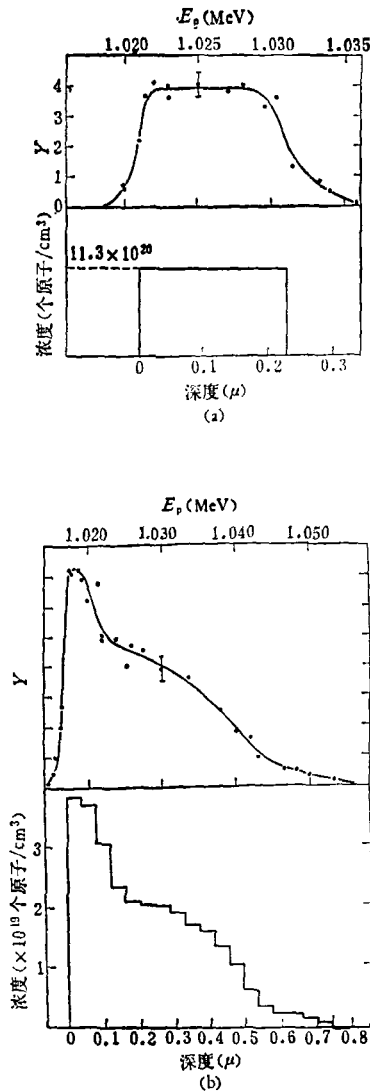


图5  $^{31}\text{P}(p, \alpha)^{30}\text{Si}$  反应产额曲线  
 $(E_R \approx 1.024 \text{ MeV}, \Gamma \approx 0.8 \text{ keV}, |dE_p/dx| \approx 44 \text{ keV}/\mu)$   
 (a) 均匀分布(掺磷)样品; (b) 硅表面扩磷样品  
 (预扩  $1150^\circ\text{C}$ , 10min; 主扩  $950^\circ\text{C}$ , 10min)

以上着重介绍了用带电粒子核反应分析微量轻元素的原理。对于中重元素,由于库仑位垒较高,所以在入射粒子能量不够高时是不能引起核反应的。但是库仑弹性散射截面正比于原子序数  $Z^2$ , 比一般核反应截面大很多,因此在某些特殊情况下也可用来分析某些元素。例如可用背散射法分析轻基体中微量的重元素含量和浓度分布,分析灵敏度比较高。此外像  $(d, p)$ ,  $(d, \alpha)$  反应,  $(p, \gamma)$  共振反应,  $(p, n)$  阈能反应以及  $(n, \alpha)$ ,  $(n, p)$  等有带电粒子参与的反应道都可作为分析某些元素的特征反应道,一般可根据被分析元素和基体的具体情况来选择。但由于不同的入射粒子与不同的靶核相互作用发生核反应的行为各不相同,所以除一些特殊情况外,这种方法要做到多元素同时分析是困难的。同时,由于带电粒子(尤其是低能带电粒子)的射程很短,所以被分析样品的厚度一般不能太厚。

本文中提到的实验工作是由中国科学院原子能研究所静电加速器带电粒子核反应组和活化分析组部分同志在本所静电加速器上完成的。北京清河电子器件厂和中国科学院原子能研究所制靶组及时为我们提供了各种靶样,作者表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] G. Amsel et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **92**(1971), 481.
- [2] R. L. Clarke et al., *Nucl. Phys.*, **14**(1959—1960), 472.
- [3] J. L. Whitton, I. V. Mitchell, *Canadian Journal of Physics*, **49**(1971), 1225
- [4] D. W. Palmor, *Nucl. Instr. Meth.*, **33**(1968), 187.

(上接第 559 页)

- [13] F. Salvan and Ph. Mathicz, *Nuovo Cimento*, **39B** (1977), 645.

- [14] J. Vitins et al., *Phys. Lett.*, **63**(A) (1977), 136.
- [15] J. Y. Prieur et al., *Phys. Rev. Lett.*, **37**(1976), 1299.