

光伏电池用硅材料中P、As、Sb施主杂质含量的二次离子质谱测量方法 (GB/T 29852-2013)

1 范围

本标准规定了用二次离子质谱仪 (SIMS) 测定光伏电池用硅材料中磷、砷和锑含量的方法。

本标准适用于光伏电池用硅材料中施主杂质磷、砷和锑含量的定量分析, 其中磷、砷和锑的浓度均大于 1×10^{14} atoms/cm³。

2 方法原理

在高真空条件下, 铯离子源产生的一次离子, 经过加速、纯化、聚焦后, 轰击样品表面, 溅射出多种粒子, 将其中的离子 (即二次离子) 引出, 通过质谱仪将不同荷质比的离子分开, 记录并计算样品中磷、砷、锑与硅的二次离子强度比 ($^{31}\text{P}^-$)/($^{28}\text{Si}^-$)、($^{75}\text{As}^-$)/($^{28}\text{Si}^-$)、($^{121}\text{Sb}^-$)/($^{28}\text{Si}^-$), 然后利用相对灵敏度因子进行定量。

3 干扰因素

3.1 样品表面吸附的磷、砷、锑会干扰样品中磷、砷、锑的测量。

3.2 从SIMS仪器样品室吸附到样品表面的硼和铝会干扰样品中磷、砷、锑的测量。

3.3 在样品架窗口范围内的样品表面应平整, 以保证每个样品移动到分析位置时, 其表面与离子收集光学系统的倾斜度不变, 否则测量的准确度和精度会降低。

3.4 测量的准确度和精度随着样品表面粗糙度的增大而显著降低, 可通过对样品表面进行化学机械抛光予以消除。

3.5 标准样品中磷、砷、锑分布不均匀会影响测量精度。

3.6 标准样品中磷、砷、锑标称浓度的偏差会导致测量结果的偏差。

3.7 因仪器不同或者同一仪器的状态不同, 检测限可能不同。

3.8 因为二次离子质谱分析是破坏性的试验, 所以应进行取样, 且所取样品应能代表该批硅料的性质。

本标准未规定统一的取样方法, 因为大多数合适的取样计划根据样品情况不同而有区别。为了达到仲裁目的, 取样计划应在测试之前得到测试双方的认可。

4 仪器及设备

4.1 扇形磁场二次离子质谱仪

仪器需要装备铯一次离子源, 能检测负二次离子的电子倍增器和法拉第杯检测器, 质量分辨率优于4000。

4.2 液氮或者液氮冷却低温板

如果分析室的真空度大于 1.3×10^{-6} Pa, 应用液氮或者液氮冷却的低温板环绕分析室中的样品架。

如果分析室的真空度小于 1.3×10^{-6} Pa, 则不需要上述冷却。

4.3 测试样品架

要保证样品架上各样品的分析表面处于同一平面并垂直于引出电场 (约几千伏, 根据仪器型号的不同而不同)。

5 试样准备

5.1 标准样品

需要一个共掺杂或分别掺杂磷、砷、锑的硅单晶标准样品,且磷、砷、锑的体浓度经过各方都认同的

其他测量方法测定,浓度在 $(1-10) \times 10^{16}$ atoms/cm³范围内,分布均匀性在5%以内。标准样品的分析面应进行化学腐蚀抛光或者效果更好的化学机械抛光,使其平坦光滑。

5.2 空白样品

需要一个磷、砷、锑浓度均低于 5×10^{13} atoms/cm³的真空区熔硅单晶作为空白样品。空白样品的分析面同样应进行化学腐蚀抛光或者效果更好的化学机械抛光,使其平坦光滑。

5.3 测试样品

测试样品的分析面同样应进行化学腐蚀抛光或者效果更好的化学机械抛光,使其平坦光滑,且样品尺寸应适合放入样品架内。

6 操作步骤

6.1 样品装载

将样品装入二次离子质谱仪(SIMS)的样品架,并检查确认样品是否平坦地放在窗口背面,并尽可能多覆盖窗口。一次装载的样品包括空白样品、标准样品和测试样品。

6.2 仪器调试

6.2.1 按照仪器说明书开启仪器,二次离子质谱仪(SIMS)应状态良好(例如经过烘烤),以尽可能降低仪器背景。

6.2.2 根据4.2中描述条件,如果需要使用冷却装置,则将液氮或者液氦装入冷阱。

6.3 分析条件

6.3.1 使用聚焦良好的铯一次离子束,调节衬度光栏和视场光栏,得到最大的³⁰Si⁻离子计数率。测量磷时,在不扫描的情况下,法拉第杯上得到的³⁰Si⁻离子计数率应大于 5×10^7 counts/s;测量砷和锑时,在不扫描的情况下,法拉第杯上得到的³⁰Si⁻离子计数率应大于 1×10^9 counts/s。

6.3.2 调整仪器达到足够的质量分辨能力以消除质量干扰。测量磷时,质量分辨率($M/\Delta M$)应大于4 000;测量砷和锑时,质量分辨率($M/\Delta M$)应大于3 200。

6.3.3 开始时,应根据束斑大小使用几百微米 \times 几百微米的第一扫描条件(典型的条件是 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$),以除去表面自然氧化层中磷或砷、锑的干扰。实际分析时,应使用第二扫描条件,扫描区域要比第一扫描条件减少几倍(典型的第二扫描条件是 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$)。采用的计数时间是1 s。

6.4 样品分析

6.4.1 移动样品架,使样品上的溅射坑形成在窗口的中心位置附近。

6.4.2 对中一次束,开始SIMS剖析。首先用第一扫描条件溅射样品50-100个磁场周期,直到磷或砷、锑的信号强度稳定,以除去晶片表面自然氧化层中典型存在的残留的表面沾污。然后减小扫描面积到第二扫描条件,继续溅射样品,直到磷或砷、锑的信号稳定。

6.4.2 对中一次束,开始 SIMS 剖析。首先用第一扫描条件溅射样品 50~100 个磁场周期,直到磷或砷、锑的信号强度稳定,以除去晶片表面自然氧化层中典型存在的残留的表面沾污。然后减小扫描面积到第二扫描条件,继续溅射样品,直到磷或砷、锑的信号稳定。

6.4.3 剖析结束后,测试并记录电子倍增器上的³¹P⁻或⁷⁵As⁻、¹²¹Sb⁻的离子计数率及法拉第杯上的主元素³⁰Si⁻的离子计数率,对最后 20 个周期的结果进行平均。

6.4.4 重复 6.4.1~6.4.3 步骤,对样品架上所有的样品进行测试。

6.4.5 每次剖析结束后,由记录的二次离子强度,计算出³¹P⁻离子计数率和³⁰Si⁻离子计数率之比 (³¹P⁻)/(³⁰Si⁻),记为 S_u(P);⁷⁵As⁻离子计数率和³⁰Si⁻离子计数率之比 (⁷⁵As⁻)/(³⁰Si⁻),记为 S_u(As);¹²¹Sb⁻离子计数率和³⁰Si⁻离子计数率之比 (¹²¹Sb⁻)/(³⁰Si⁻),记为 S_u(Sb)。

6.4.6 如果空白样品中测得的离子计数率比(³¹P⁻)/(³⁰Si⁻)、(⁷⁵As⁻)/(³⁰Si⁻)、(¹²¹Sb⁻)/(³⁰Si⁻)超过其他样品的 20%~50%,则应停止分析,寻找造成仪器背景较高的原因。

6.4.7 对所有样品,包括空白样品、标准样品和测试样品,在表格中记录样品编号和对应的离子计数率比(³¹P⁻)/(³⁰Si⁻)、(⁷⁵As⁻)/(³⁰Si⁻)、(¹²¹Sb⁻)/(³⁰Si⁻)。

7 结果计算

7.1 分别按式(1)、式(2)和式(3)计算磷、砷、锑的相对灵敏度因子:

$$RSF_{(P)} = \frac{[P]}{(^{31}\text{P}^-)/(^{30}\text{Si}^-)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$RSF_{(As)} = \frac{[As]}{(^{75}\text{As}^-)/(^{30}\text{Si}^-)} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$RSF_{(Sb)} = \frac{[Sb]}{(^{121}\text{Sb}^-)/(^{30}\text{Si}^-)} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- [P] —— 标准样品中磷的标定浓度,atoms/cm³;
- [As] —— 标准样品中砷的标定浓度,atoms/cm³;
- [Sb] —— 标准样品中锑的标定浓度,atoms/cm³;
- (³¹P⁻)/(³⁰Si⁻) —— 标准样品中³¹P⁻离子计数率和³⁰Si⁻离子计数率之比;
- (⁷⁵As⁻)/(³⁰Si⁻) —— 标准样品中⁷⁵As⁻离子计数率和³⁰Si⁻离子计数率之比;
- (¹²¹Sb⁻)/(³⁰Si⁻) —— 标准样品中¹²¹Sb⁻离子计数率和³⁰Si⁻离子计数率之比。

7.2 对每个测试样品,利用测得的离子计数率比 S_u 和从标准样品中得到的相对灵敏度因子 RSF,分别按照式(4)、式(5)和式(6)计算测试样品中磷的浓度[P]_u、砷的浓度[As]_u 和锑的浓度[Sb]_u。

$$[P]_u = S_u(P) \times RSF_{(P)} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$[As]_u = S_u(As) \times RSF_{(As)} \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$[Sb]_u = S_u(Sb) \times RSF_{(Sb)} \quad \dots\dots\dots(6)$$

8 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用同一台仪器,按照本方法对取自同一硅片的10个样品进行了磷、砷和锑含量的测试。所测得的磷浓度的平均值为1.5×10¹⁴atoms/cm³,标准偏差为1.4×10¹³atoms/cm³,相对标准偏差是9.3%;砷浓度的平均值为1.0×10¹⁴atoms/cm³,标准偏差为7.8×10¹³atoms/cm³,相对标准偏差是7.8%;锑浓度的平均值为1.2×10¹⁴atoms/cm³,标准偏差为1.2×10¹³atoms/cm³,相对标准偏差是10.0%。

9 报告

报告至少应包括以下内容:

- a) 送样单位和送样日期;
- b) 样品名称、规格和编号;

- c) 样品状态描述；
- d) 取样位置；
- e) 标准样品和空白样品信息；
- f) 仪器型号；
- g) 测量环境；
- h) 测量结果，包括相对灵敏度因子和杂质浓度；
- i) 操作者、测量日期、测量单位。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/74608.html>