

硅的位错核心结构无悬挂键

咎育德

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文应用物理学平衡状态下能量最低的基本原理, 通过分析透射电镜晶格象, 制作了 $90^\circ/30^\circ$ 分位错及 Cotterll 位错等一系列的模型, 说明硅中位错核心无悬挂键

PACC: 6170G

1 引言

蓝宝石上外延硅(SOS)异质外延材料已很成熟, 用其制作的 SOS-CMOS 集成电路优点很多: 高集成度、快速度、抗辐照等。但是, 它的漏电流大, 一般把它归结为铝的自掺杂和微孪晶。作者在区熔提纯单晶硅工艺中发现, 同来源的多晶硅材料经过多次提纯以后, 同样提纯次数的多晶硅的电阻率比单晶的高。以上两种现象如何解释? 促使作者着手探讨硅的缺陷核心结构^[1,2]。

对于错, 硅金刚石结构的晶体缺陷实验研究方法很多, 腐蚀技术, X 射线形貌技术, 进入 70 年代电镜技术突飞猛进, 衍衬法、细束技术、晶格象技术、原子力象技术, 使位错的行为有了明确的认识。特别是晶格象技术, 可以看到沿着(110)晶向的晶体结构投影图。它为认识位错结构提供了大量的信息。电子显微镜也有局限性, 电镜只能看到二维结构, 对于第三维, 即沿着电子束的方向的周期性是看不到的。计算机技术的发展, 模拟电镜成像原理, 与显微象进行比较, 理论与实验符合得非常好, 又对认识半导体材料中的位错结构提供了一个很好的技术手段, 证明了晶格象就是晶体点阵排列沿入射电子光路方向的投影图。原子力象只能观测到材料表面结构。理论方面早在五十年代末 Hornstra^[3,4]已经对金刚石结构晶体缺陷核心组态作了探讨。限于当时的条件, 没有实验事实依据。

D'Anterrochs^[5]等人拍出了 $n=3$ 的硅孪晶边界结构晶格象, Hornstra^[3]把它称作 70° 对称倾斜边界。最近邻四个原子不发生相对位置变化, 只改变次近邻的原子分布, 该结构无悬挂键。显然对于硅的本征层错, 可以看成是单原子层的边界为 $n=3$ 的孪晶结构; 非本征层错, 可以看成是双原子层的边界为 $n=3$ 的孪晶结构, 因之层错的结构没有悬挂键。

D'Anterrochs^[5]等人也观察到了硅中 $n=9$ 的孪晶边界结构晶格象, 同时作了模拟计算, 证明了锯齿状倾斜边界确实在晶体中存在。与 Hornstra^[3]给出的孪晶边界晶向夹角 θ -

38 §7 的二级孪晶边界结构相符。他的其它照片也说明一系列的五环和七环原子排列可以组成晶体边界。二级孪晶边界每一个原子有四个最近邻原子与其相键合, 没有断键出现。但是, 键长和键合方向却因原子位置分布的变化发生了变化。

对于小角晶粒边界, 往往是由位错排列而成。为此, 小角晶粒边界的问题, 可以归纳为研究位错的核心结构问题。现在已经知道, 几乎晶体中的所有滑移位错将扩展成肖克莱位错。如, 60° 全位错分解成一个 30° 分位错和一个 90° 分位错; 一个螺形全位错分解成两个 30° 分位错; 分位错之间以一个本征层错连接起来。这样一来研究位错的问题变成研究 30° 分位错、 90° 分位错和 Cottrell^[6] 位错的核心结构问题。

以上实验结果给出一个启示, 可能在位错核心也是无悬挂键结构。因为, 有悬挂键结构的位错核心中, 悬挂键排成一列, 形成一系列强的电中心。相邻两个悬挂键的电子云相互排斥而远离, 电子和相邻原子核相互吸引构成原子共价键, 消除了原有的悬挂键。为此本文作者着手探讨硅的位错核心结构。

2 研究方法

本工作以实验事实为依据, 物理学的知识作判据, 制作硅晶体位错结构模型, 探讨硅中位错核心的组态结构。物理学工作者都知道, 平衡状态下能量最低。这给我们一个思路, 本征半导体硅位错核心原子键合以能量最低为原则。所以, 研究硅中位错的核心结构时, 首先认为硅的位错核心以外的原子不畸变, 严格按照空间点阵排布起来; 第二步, 按照布氏回路建立起一个指定类型的位错结构, 只是把位错核心的原子挖出去; 第三步, 在位错核心处放置原子, 这个原子的键长和键角变化最小, 但能够和周边原子以共价键的形式一一键合起来, 每一个原子都不存在悬键。这样一来, 因为它的畸变最小, 根据力学原理, 自然周边的原子畸变也最小, 实现了平衡态下能量最低的条件; 第四步与我们实验中观察到的, 以及已发表的透射电镜晶格象作比较, 一般说来两者符合了的就认为是对的。如果不符合, 说明思路还不对。但是, 我们的缺陷模型非常理想地与晶格象中的一些图象符合, 其中还有些图象不符合, 我们试作了一些位错存在着割阶, 也就是说把同种位错模型的两个重叠在一起, 使位错线平行, 只是这两个位错线彼此相互沿着层错面平移了一个原子排布周期, 即 $1/4 \cdot 11\bar{2}$ 的距离。再回过头来观测双原子柱的形态。这时又可与晶格象的一些图形符合的非常好。还有一些更复杂的结构, 试用位错核心处局部形成微孪晶, 又能解释一些。但限于篇幅不在这里讨论。

3 硅位错结构

3.1 90° 分位错

90° 分位错的布氏矢量处于 $\{\bar{1}11\}$ 晶面内, 沿着 $\bar{1}1\bar{2}$ 方向, 见图 1(a)。这个结构最早由 Hornstra^[4] 给出, 但是没有实验事实依据, 也没有作进一步解释。作者沿着 $\bar{1}11$ 观察, 见图 1(b)。这里有两个可能结构。一种如虚线连接, 存在悬挂键。A、B 两类原子的悬挂键形成的电子云将排斥, 而形成不稳定的状态。它们之间, 必须相对沿着 110 方向移动一定距离, 彼此两两键合起来, 见图 1(b) 实线连接。该结果与 Marklund^[7] 给出的结果一致。同时, 位错

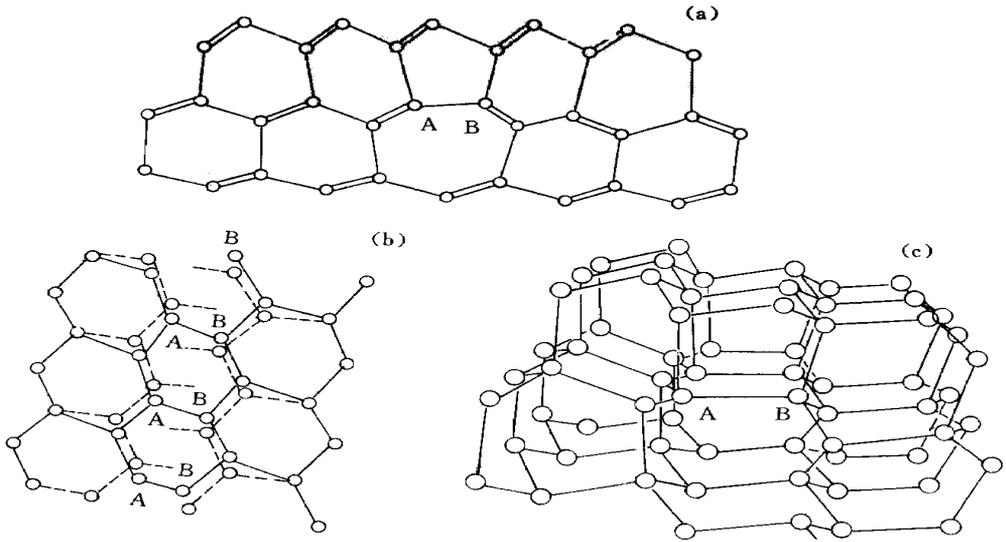


图 1 90 分位错结构图

(a) 90 分位错 110 方向投影图; (b) 90 分位错层错面原子结构图, 实线表示再组态后的结构, 虚线表示未组态前的结构; (c) 90 分位错立体透视结构图

核心无悬挂键结构在晶体中产生剪切应力。90 位错的布氏矢量在层错面内, 沿着 $\bar{1}1\bar{2}$ 方向。层错面一侧受到的是张应力, 而另一侧则受到的是压应力。看起来, 在晶格象中, 张应力一侧的斑点要小一些, 稀一些; 而压应力一侧则看到双原子柱的斑点要密一些, 大一些。这是区别 90 分位错和其它分位错结构的重要标志。晶格相的 Hornstra^[4] 结构特征有的明显, 有的不明显。Hornstra^[4] 结构特征不明显时, 层错与体硅之间的交界处双原子柱的形状有一个渐变过程。仔细分析会发现, 这是割阶存在的表象。割阶所在 $\{110\}$ 面将晶体分成两部分, 其效果象是它们彼此相对于这个平面平移了 $1/4 \bar{1}1\bar{2}$ 。两条分位错线之间的双原子柱部分是体硅排列, 部分是层错方式排列, 其两种排列方式的重心几乎重叠, 形成两种双原子柱交叉重叠, 形成象 'X' 字母形状的晶格象特征。由于割阶所在观测膜的深度不同, 显影效果的不同, 其晶格象的斑点有的象圆点, 有的象方点。据此认为图一的结构是正确的, 90 分位错核心不应有悬挂键。

3.2 30 分位错

对于 30 分位错, Hornstra^[4] 给出的分位错的核心是有悬挂键的, 一个悬挂键要占有大约 0.5 电子伏特的能量, 从物理学的角度看行不通, 是不可能的; 另外 Hornstra 给出的无悬挂键结构, 在位错核心处, 空间小, 原子密度大, 在核心处产生的应力较大。Hirth^[8] 将 30° 位错核心分为两种, 一种是有悬挂键的, 称为 Suffle 结构, 另一种带有五个共价键结合键, 称作滑移型 (Slide) 结构。这两种结构能分别解释早期晶格象的结果。但是 Suffle 结构有三个悬挂键, 并有一个原子大小的空位存在。悬键必定吸引原子集聚。Slide 结构中核心原子要有五个键与周围原子键合, 同样它不符合四族元素的键合关系, 要带强的电性。为此, 本文作者分析了 Anstis^[9] 等人的文章以后, 提出一个新的结构^[2], 分位错的核心由一个单原子柱构成。它的三个键与 Hirth 给出的 Suffle 结构的三个键结合, 而另一个键则转向本身两两相

互靠近而键合或两两排斥而远离 沿着位错线看,象是一个单原子柱孪晶 它的存在与周围原子的失配只有 2% 左右 因此,无悬挂键结构对周围产生的应力也非常小,见图 2 这个

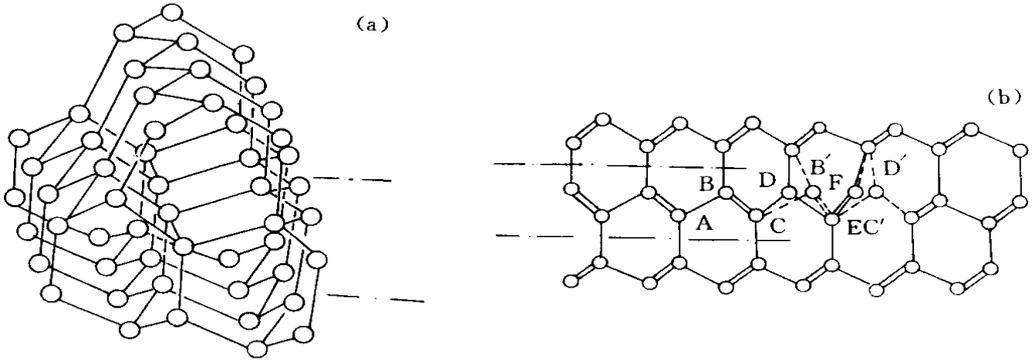


图 2 30 分位错结构图

(a) 30 分位错立体透视结构图, (b) 30 分位错在(110)面投影图,

图中说明了割阶形成豆芽瓣型晶格象特征的结构

模型还可以将电镜观察到的“Suffle”结构和 Slide 结构统一起来 这是因为电镜分辨率在 0.2nm 左右,双原子柱是不能分辨开来的,它们的信息将相互加强 而单原子柱处于可分辨的边缘 它与相邻体硅原子的键长在 $\{110\}$ 面的投影大约是 0.22nm. 体硅中, $\bar{111}$ 键长在(110)面内约为 0.235nm. 后者是能分辨开来的 单原子柱的信息弥散,自身信息得不到周围原子信息加强 在显影过程中,一般采用高反差技术,使弱信息更弱,强信息更强,单原子柱的信息很容易被抹掉,不在照相底版中显现 因而在直的分位错结构中,早期的晶格象往往看到的是 Suffle 结构相 当晶体中位错某处存在一个割阶,割阶将位错分成两段 割阶所在(110)面将晶体分成两部分,它们彼此相对于这个平面平移了 $1/4 \bar{112}$,体硅和层错中的双原子柱绝大部分重叠在了一起,如同未移动一样 两个单原子柱之间的双原子柱却发生了变化,割阶所在平面(110)面一侧的属于体硅排布,而另一侧则一定是层错状态分布,反之亦然 两种结构重叠在一起以后,其投影就形成如同 Hirth 给出滑移形结构,见图 2 (b). 图中大写字母与带撇大写字母分别代表割阶所在平面两侧的对应该原子位置 图中 DB C 与 EFD 给出豆芽瓣形结构 显然,它的形状与 90 分位错的影像结构不同,割阶使 90 分位错形成‘X’字形晶格象特征 同时 30 分位错单原子柱与同侧的双原子柱投影距离小于 0.2nm,它对影像的贡献已不可忽视 因此 30 分位错的核心处,豆芽瓣形的图象将变的较大 由于割阶所处位置不同 两个豆芽瓣总是强度有所差异 通过观察豆芽斑的个数,就可知道被观测样品中割阶存在的个数 由于 30 分位错应力小,30 分位错附近的层错的双原子柱与相邻体硅双原子柱的连线垂直层错面,这是区分 30 分位错与 90 分位错的另一重要标志 作者从观察实验结果分析得出的模型与 Marklund^[7]提出的模型一致 以上理由说明,30 分位错核心结构不会有悬挂键存在

3.3 Cottrell^[6]位错的核心结构

Cottrell 位错的核心结构的特点是两个扩展位错所夹的层错处于不同的 $\{\bar{111}\}$ 晶面内,它们彼此靠近时将相互作用 反应的结果使两个层错相交 双方的一个分位错共同合成层错的交线 实验中已拍下了它们的晶格象 见图3(a)^[10]、3(b)^[11]. 图中的晶格象与 Horn-

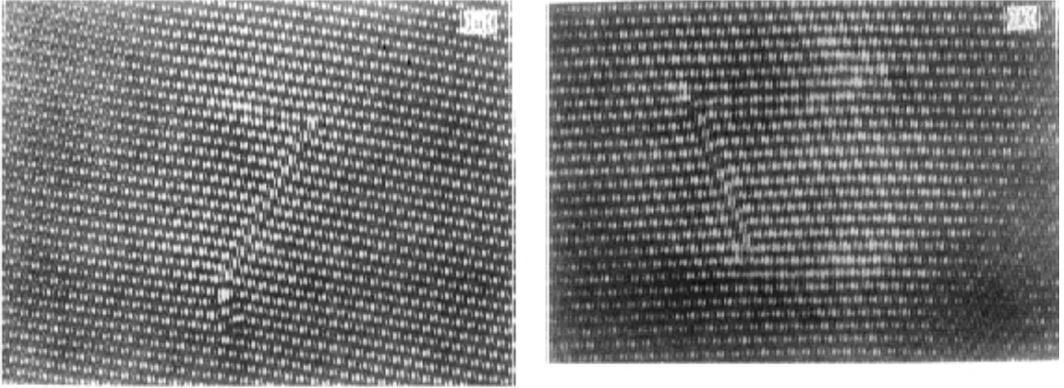


图 3 硅的 Cottrell 位错晶格象及其结构图解说明

图 3(a)、(b) 为 Cottrell 位错晶格象, 图 3(c) 是图 3(a) 的投影结构图, 图 3(d) 是图 3(b) 的投影结构图, 图 3(e) 是图 3(a) 的立体透视结构图, 图 3(f) 是图 3(b) 的立体透视结构图

stra^[4]给出的结构不一致。在图 3(a) 中, 明显看到一个三角形斑点。作者分析了该图形以后认为, 最可能的结构如图 3(c)。图 3(c) 中 B、C、D₁、D₂ 四个原子构成位错核心结构, 其中 BC 是正常的双原子柱, D₁、D₂ 分别组成了两个单原子柱。它们之中的任意一个原子 D_x ($x = 1, 2$) 与周围的三个原子 C、E_x、F_x 相键合, 第四个键则沿着位错线的方向 110 排列, 或者相邻两个原子相互吸引键合, 或者相邻两个原子相互排斥而远离, 与 30° 位错的效果一致。D₁、D₂ 两个原子, 虽然同与一个 C 原子键合, 它们不处于同一个原子面, 它们对 C 原子

的作用,使C原子与它们的键合方向沿着001轴线方向转动,发生了D1、D2沿着位错线方向的相反方向位移,但不发生沿着位错线方向的同相位移。因为,原子键角关系处于正四面体的键角位置能量最低。其中一个D原子使C原子键方向转动,C原子的另一个键一定发生转动,偏向C原子所在{110}面的另一侧。这样一来,D1和D2在110方向的合作力为零。只能使C原子沿着BC自身的连线轴001转动键角。而 $1/2 \sqrt{110}$ 与 $5/12 \sqrt{111}$ 长度的偏差只有2%。所以,畸变很小。E1、F1、E2、F2四个原子受到D1或D2原子的作用,要在110方向发生一定位移。这种位移又将 D_x 推向C原子柱。因此 CD_x 投影将小于 $D_x E_x$ 或 $D_x F_x$ 在{110}面的投影。前者的距离接近不可分辨。所以,在晶格象中看到如图3(a)^[10]的情况,形成三角形图案。

此外,Cottrell位错核心,还有另一种结构组态,可能是形成环境不同,见图3(b)、3(d)。将它们与图3(a)、3(c)、3(e)比较,C原子不与D1原子键合,在应力的作用下,C-D1、D1-E1键被拉断,C原子自动与E1原子键合起来,而D1的断键转动了一定角度后,破坏了C-D2的键合关系,再次与C原子键合,余下的两个原子D1、D2彼此直接键合起来,组成D1-D2新键,但不是体硅中的双原子柱键合关系,彼此以一个键相连;另一个键沿着位错线排列,形成D1-D1-D2-D2键。如图3(d)、3(f)所示。新键C-E1、C-D1、D1-D2的形成,产生一种张应力,迫使层错面明显拉宽。制作的模型产生的这种效果与图3(b)中看到实线标出的层错面拉宽现象一致。

再仔细分析Thibault^[11]的实验照片,发现B2 lock的结构可以从图3(c)、3(e)衍变过来。见图4。只要将从C原子起的C-B-A1... (或C-B-A2...)半原子面抽掉以后即可

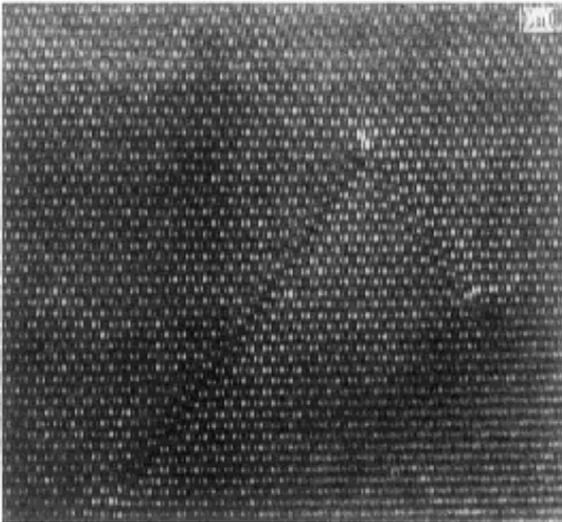


图4 (a) Cottrell位错晶格象, (b) 为图a的立体透视结构图

形成。该结构将引进剪切分量,它的A1(或A2)-B-C半原子面不存在了,形成键合关系H1-A2(或H2-A1),余下的两个原子D1、D2彼此也直接键合起来,但不是双键键合,另一个键沿着位错线排列,组成D1-D2新键,彼此以一个键相连,另一个键沿着位错线排列,形成如图3(d)、3(f)的键合关系。

4 结 论

本征硅中位错核心无悬挂键 90°分位错核心处也会引起剪应力 30°分位错核心处存在着一个类似于单原子孪晶柱的结构 Cottrell 位错的核心结构类似于一个双原子微孪晶柱, 孪晶柱的伸长方向的晶向是 111. 显然这个方向与体硅的位错方向 110 平行 所以本征位错核心的电学性质可能不活跃 但是, 由于位错刃型分量对杂质有吸引力, 它所处的位置将是杂质集中的区域, 电活性杂质对电性质是有贡献的 此外位错产生的割阶也可能是电学性质活跃的结构

致谢 作者感谢王永良先生参与本文讨论

参 考 文 献

- [1] 褚一鸣, 曾育德, 杨大俞, 刘维, 电子显微学报, 1984, (4): 20
- [2] 曾育德, 第六届全国半导体集成电路, 硅材料学术会议论文集, 1989, 91.
- [3] J. Hornstra, Physica, 1959, **25**: 409.
- [4] J. Hornstra, J. Phys Solids, 1958, **5**: 129.
- [5] C. D'Anterroches and A. Bourret, Phil Mag, A, 1984, **49**: 783.
- [6] A. H. Cottrell, Phil Mag, 1952, **43**: 645.
- [7] S. Marklund, Phys Stat Sol, B, 1987, **92**: 83.
- [8] J. P. Hirth and L. Lothe, Theory of Dislocations, McGraw-Hill, New York (1968).
- [9] G. R. Anstis, P. B. Hirsch, C. J. Humphreys *et al*, at Microsc Semicond Mater Oxford, 6~ 10, April 1981.
- [10] J. Dietl, D. Helmreich, E. Sirl, in "Crystals", Managing Editor H. C. Ereyhardt, New York: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1981, **5**: 98.
- [11] J. Thibault-Desseaux, J. L. Putaux, Inst Phys Conf Ser. No 104: Chapter I, Int Symp. on "Structure and Properties of Dislocations in Semiconductors", Oxford, 1989.

No Dangling Bond in SiD islocation Core Structure

Zan Yude

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 28 January 1997, revised manuscript received 25 December 1997

Abstract Based on the fundamental physical principle that a system energy in equilibrium state is the lowest, and the analysis of silicon lattice images, the author has built a series of core structure model in Si dislocation, such as 90° partial dislocation, 30° partial dislocation and Cottrell dislocation, etc that shows no dangling bond in Si dislocation core.

PACC: 6170G