

杂质对硅单晶机械性能影响的电子理论研究

张国英 刘贵立

(沈阳工业大学信息科学与工程学院, 沈阳 110023)

摘要: 根据位错理论建立了 Si 中纯净及掺杂 60° 位错模型, 利用 Recursion 方法计算了 Si 中纯净及掺杂 60° 位错这种典型环境下的能量和电子结构, 由此得出: N、O 杂质在位错区比在非位错区更稳定, 且 O 优先偏聚于位错, 不过当 O 含量不高时, N、O 可以同时偏聚于位错; 在位错芯处原子除受近邻 Si 原子的作用外, 还要受到杂质原子的钉扎作用, 且 N 的这种作用比 O 强, 这就从电子理论上解释了掺杂适量的氮可以提高 Si 的强度和抗翘曲度的事实.

关键词: 60° 位错; Recursion 方法; 电子结构; 杂质对位错的钉扎作用

PACC: 6170G; 6170Y; 7100; 7125R

中图分类号: TN304. 1⁺ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)07-0713-04

1 引言

当今, 随着超大规模集成电路的高速发展, 硅片的直径不断增大. 众所周知, 硅属于脆性材料, 室温下受力易破碎, 因此提高硅材料的机械性能, 减小硅片翘曲度显得十分重要. 一般而言, 对硅片机械强度影响的因素主要有两个, 一是硅片的表面状态, 二是杂质(如 N、O 等). Lu^[1] 等人对硅片的抗翘曲能力进行了研究, 发现含氮直拉硅(NCZ)较直拉硅(CZ)具有更强的抗翘曲能力, 这可能是间隙氧减少时, 氮极强地钉扎位错的缘故. 王淦^[2] 等人用三点弯曲方法研究了室温下微氮硅的机械强度, 也发现氮的掺入明显地改善硅室温下机械性能, 认为可能和氮氧与硅的成键及对位错运动的影响有关. 李东升^[3] 等人进一步通过常温下压痕之后的高温热处理实验证明氮杂质对位错确实有着较强的钉扎作用, 掺氮直拉硅单晶中的位错在同一温度下热处理时的滑移距离均小于普通直拉硅单晶. 就目前的研究状况而言, 对硅片机械性能的研究还主要集中在实验方面, 对其机理的解释主要是依据半经验的弹性位错理论, 有关的电子理论研究还未见报道. 本文利用紧束缚

近似下的 Recursion 方法从电子结构角度研究杂质与 Si 的成键及其对位错运动的影响, 进而得出杂质对 Si 机械性能的影响. 预期我们的研究结果可以从电子理论的高度解释 N、O 杂质提高硅的强度和抗翘曲度的事实.

2 计算模型及理论方法

2.1 硅中 60° 位错模型

硅晶体中最简单的位错是 60° 位错^[4], 位错线在 (111) 面内的 [1, 0, 1] 方向, 滑移方向是 [1, 1, 0], 位错线和滑移方向之间的夹角是 60°, 因此是混合位错^[3]. 为了模拟硅中 60° 位错, 我们首先建立一个金刚石结构的硅晶胞. 将其沿正负 X, Y, Z 轴平移 3 个周期, 得到一个包含 2744 个原子的原子团, 然后将坐标轴旋转(X' 轴为 [1, 2, 1] 方向, Y' 轴为 [1, 1, 1] 方向, Z' 轴沿 [1, 0, 1] 方向). 第三步, 按位错的弹性理论在原子团中建立一个 $a/2[1, 1, 0] \times \cos 30^\circ$ (柏氏矢量) 的刃位错, 其中泊松比 $\nu = 0.27$. 第四步, 根据螺位错的弹性理论公式在第三步的基础上建立一个滑移矢为 $a/2[1, 1, 0] \times \sin 30^\circ$ 的螺位错. 图 1 为含

张国英 女, 1965 年出生, 博士, 副教授, 目前主要从事半导体物理和材料物理的研究.

2001-08-30 收到, 2001-12-10 定稿

©2002 中国电子学会

60°位错原子团在 $X' OY$ 面投影。在进行电子结构计算时，整个原子团所有原子的相互作用都考虑在内。为了考虑杂质对位错运动的影响，在位错芯处以间隙方式加入杂质原子 A(O, N)。

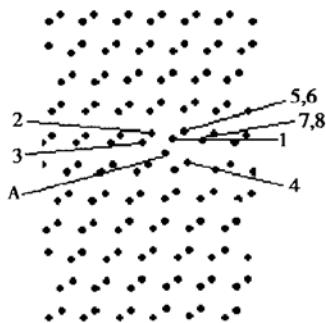


图 1 Si 中 60° 位错模型

Fig. 1 Model of 60° dislocation

2.2 理论方法

本文应用实空间的 Recursion^[5] 方法研究了 Si 中 60° 位错的电子结构。由于 Recursion 方法在计算过程中不要求系统具有周期性，因此用它来讨论材料缺陷(如：晶界、位错等)的电子结构具有其优越性。这种方法在讨论钢中晶界区的电子结构时得到了较好的结果^[6]。在计算过程中，哈密顿对角矩阵元-原子轨道能取自 Fischer(1972) 用 Hartree-Fock 近似计算的结果^[7]，非对角矩阵元-原子间的跃迁积分取为 Slater-Koster 积分^[8]，普适参数取自固态表^[7]，链长取为 30。Si 价电子组态取为 $3s^23p^2$ ，O, N 的价电子组态取为 $2s^22p^4$, $2s^22p^3$ 。在 Recursion 方法和紧束缚框架下，体系的总结构能为 U_s ，键级积分为 I ^[9]。

$$U_s = \sum_l U_{ll} \quad (1)$$

$$U_{ll} = \sum_a \int_{-\infty}^{E_f} E n_{al}(E) dE \quad (2)$$

$$I_{al, al'} = \int_{-\infty}^{E_f} - (\pi)^{-1} \text{Im} G_{al, al'}(E) dE \quad (3)$$

(3) 式中格林函数的非对角矩阵元可以表示为格林函数对角矩阵元的线性组合

$$G_{al, al'}(E) = \frac{1}{4} (G_{al+al'} - G_{al-al'}) \quad (4)$$

其中 $G_{al \pm al'}$ 可以用 Recursion 方法计算出来，初态选为 $|U_0\rangle = |al \pm al'\rangle$ ，费米能级由下式给出

$$Z_l = \sum_a \int_{-\infty}^{E_f} n_{al}(E) dE \quad (5)$$

Z_l 为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数。

根据总结构能的大小可以讨论杂质在位错区的稳定性，根据键级积分的大小可以讨论杂质对位错运动的影响。

3 结果与讨论

3.1 Si 中含杂质(N, O) 的不同区域的总结构能

根据公式(2) 我们计算了包含(N, O) 杂质的位错区及非位错区的总结构能，见表 1。计算总结构能时，对于位错区，以位错线为轴(Z 轴)，选一圆柱区域—包括 23 个原子(存在杂质时 24 个原子) 进行总能求和；对于非位错区也以 Z 轴为轴线，选一与位错区相同体积的圆柱，其中包括 17 个原子(包括杂质 O 或 N)。可见由于存在位错，位错芯附近原子密度增加。从表 1 可以看出，位错区的总结构能(未考虑弹性能) 比非位错区要低，这样位错区相对非位错区结构稳定，因此 O, N 杂质在 Si 中要向位错区偏聚。

表 1 Si 中含 N, O 杂质位错区及非位错区的总结构能

Table 1 Total structure energy of dislocation region with (or without) O, N impurities

总结构能	非位错区(17)		位错区(24)	
	O	N	O	N
E/eV	-1104.03	-1060.49	-1516.99	-1474.08

为了研究杂质对位错运动影响的问题，我们根据总结构能计算了环境敏感镶嵌能(ESE)。环境敏感镶嵌能是杂质在位错这种典型的原子环境中的能量，利用它可以比较不同杂质在位错处的相对稳定性^[9]。对于间隙位置的杂质原子(N, O) 环境敏感镶嵌能为

$$\begin{aligned} ESE = & E_{wc}^i - E_{wc}^{cl} - E_f^i = (E_{wc}^i - nE_f - E_f^i) \\ & - (E_{wc}^{cl} - nE_f) = E_{b\times wc}^i - E_{b\times wc}^{cl} \end{aligned} \quad (6)$$

式中 n 是用于总结构能计算的硅原子数； E_{wc}^i , E_{wc}^{cl} 分别是包含和不包含杂质原子时计算出的位错区的总结构能； E_f , E_f^i 分别是 Si 和杂质原子孤立时的原子能； $E_{b\times wc}^i$, $E_{b\times wc}^{cl}$ 是包含和不包含杂质原子时位错的总结合能。由(6)式得出 O, N 在位错区的环境敏感镶嵌能分别是 -21.78eV 和 -23.73eV，可见在位错区氧比氮更稳定，氧将优先偏聚于位错，但二者数值相差不多，在 O 含量不大时，N 同样可以偏聚于位错。

3.2 原子轨道间相互作用的键级积分

根据公式(3)~(5)计算了纯净及掺杂位错区位错芯附近近邻原子的总键级积分(轨道间键级积分的总和),见表2。原子标号见图1。从表2可以看出,纯净位错位错芯原子1,5号与2,7号原子之间存在着相互作用。当杂质O、N偏聚于位错后,杂质N、O与1号原子也存在相互作用。这样,位错芯原子1、5除受2、7号原子作用外,还要受到杂质的钉扎作用,且与2、7号原子的作用并没有减弱。因此,N、O偏聚到位错区使得位错的运动变得困难,这就增加了Si材料的强度。另外,从表2还可以看出,N在钉扎位错方面要比O的作用强,因掺N位错N-1、I-2及5-7的 $\sum BOI$ 之和比掺O的位错O-1、I-2及5-7的 $\sum BOI$ 之和大。可见,在Si中掺入适量的氮会钉扎位错,增加Si的强度,这从电子理论方面解释了“掺氮直拉硅的强度和抗翘曲度高”的原因。

表2 纯净及掺杂位错区位错芯附近近邻原子的总键级积分
($\sum BOI$)

Table 2 Total bond order integrals of neighboring atoms near dislocation core of clean and doped dislocation region in Si

原子对	纯净位错		N掺杂位错		O掺杂位错			
	I-2	5-7	I-N	I-2	5-7	I-O	I-2	5-7
$\sum BOI$	0.128	0.187	0.035	0.170	0.178	0.024	0.143	0.187

4 结论

本文根据位错理论建立了Si中纯净及掺杂60°位错模型,利用Recursion方法计算了Si中纯净及掺杂60°位错这种典型环境下的能量和电子结构。结果表明适量的杂质对Si材料强度的影响可以通过总结构能、环境敏感镶嵌能及原子间的总键级积分来研究。总结构能、环境敏感镶嵌能可以给出杂质在位错区及非位错区的稳定性;键级积分可以反映出位错芯区原子间相互作用的强弱。我们的结果是:N、O

杂质在位错区比在非位错区更稳定,且O优先偏聚于位错,不过当O含量不高时,N、O可以同时偏聚于位错;在位错芯区,位错芯原子除受近邻Si原子的作用外,还要受到杂质原子的钉扎作用,且N的这种作用比O强,这就从电子理论上解释了掺适量的氮可以提高Si的强度和抗翘曲度的事实。

参考文献

- [1] Lu Huanming, Yang Deren, Li Liben, et al. Phys States Solidi (A), 1998, 169(2): 193
- [2] Wang Gan, Yang Deren, Li Dongsheng, et al. Mechanical strength research by three-point bending method in nitrogen doped silicon single crystal. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(3): 304 [王淦, 杨德仁, 李东升, 等. 用三点弯曲方法研究微氮硅单晶机械强度. 半导体学报, 2001, 22(3): 304]
- [3] Li Dongsheng, Yang Deren Zhu Aiping, et al. Effects of nitrogen on dislocations in CZ-silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(11): 1401 [李东升, 杨德仁, 朱爱平, 等. 氮杂质对直拉单晶硅中位错的作用. 半导体学报, 2001, 22(11): 1401]
- [4] Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng, et al. Semiconductor Physics, 4th edition. Beijing: National Defence Industry Press, 1995, 47 [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学, 第4版. 北京: 国防工业出版社, 1995, 47]
- [5] Haydock R. Solid State Physics. New York: Academic Press, 1980: 216
- [6] Zhang Guoying, Liu Guili, Zeng Meiguang, et al. Energies of impurities and doping effect at 5.3° low angle grain boundaries in steel. Acta Physica Sinica, 2000, 49(7): 1344 [张国英, 刘贵立, 曾梅光, 等. 钢中小角晶界区的电子结构及掺杂效应. 物理学报, 2000, 49(7): 1344]
- [7] Harrison W A. Electronic structure and the properties of solids. San Francisco, Freeman, 1980
- [8] Slater J C, Koster G F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. Phys Rev, 1954, 94: 14986
- [9] Zhang Guoying, Zeng Meiguang, Liu Guili. Electronic structures and alloying behaviors of ferrite phases in high Co-Ni secondary hardened martensitic steels. Journal of Materials Science & Technology, 2000, 16(5): 495

Electronic Theory Study of Impurities' Influence on Si Crystal Mechanical Performance

Zhang Guoying and Liu Guili

(College of Information Science and Engineering, Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110023, China)

Abstract: A model of pure and doped 60° dislocation in semiconductor material Si is established with elastic theory of dislocation. The calculations of energies and the electronic structures of impurities in 60° dislocation region have revealed important features of the impurity effect. In Si, impurities N, O are more stable in the region with 60° dislocation region than that without dislocation, and oxygen takes up the site in edge dislocation region prior to nitrogen. But when oxygen content is very low, N, O may be in edge dislocation region together. The atom at the core of dislocation interacts with neighbors, and with impurities (N, O) at the same time. The interaction of N with the core atom of dislocation is stronger than that of O. This can explain the fact of Si strength enhancement by doping proper nitrogen from electronic theory.

Key words: 60° dislocation; Recursion method; electronic structures; interaction between impurities and dislocation

PACC: 6170G; 6170Y; 7100; 7125R

Article ID: 0253-4177(2002)07-0713-04

Zhang Guoying female, born in 1965, PhD, associate professor. She is engaged in the research on semiconductors physics and materials physics.

Received 30 August 2001, revised manuscript received 10 December 2001

©2002 The Chinese Institute of Electronics