

含氢气氛下区熔硅单晶中缺陷的研究¹⁾

杨传铮 朱建生

(中国科学院上海冶金研究所)

1981年4月13日收到

提 要

利用化学腐蚀和X射线投影貌相方法研究了含氢气氛下区熔无位错硅单晶中的缺陷。发现异常腐蚀现象、缺陷密度与气氛中氢含量紧密相关。观测了纯氢气氛下无位错硅单晶退火后的缺陷,找到了貌相与蚀象的对应关系,还观察了二次退火效应。最后,综合所观测到的结果,讨论了氢在硅单晶中的集聚、沉淀和位错环列的发射、运动及交互作用。

一、引 言

日本学者曾用化学腐蚀和X射线貌相方法观察氢-氩混合气氛下区熔硅单晶中的晶体缺陷,在化学抛光时显示宏观大的凹坑的异常腐蚀现象,经Sirtl溶液腐蚀后观察到成对的位错排。在貌相图中观察到棒对和片型两种缺陷象,经热处理后,双象的衬度减弱或消失^[1,2]。Yukimoto^[3]在氢-氩混合气氛的直拉单晶中观察点状缺陷象,高温退火后,这种缺陷变为盘形、点对和多重中心位错环。在纯氢气氛下生长的无位错硅单晶一般不存在这种缺陷,但是,将某些这类单晶在高温下热处理后出现异常腐蚀现象,崔树范等^[4,9]蒋柏林等^[5]报道了这方面的研究结果。本文报道我们对氢-氩混合和纯氢气氛下区熔硅单晶中缺陷研究的结果。

二、生长态晶体中的缺陷

在氢-氩混合气氛中生长的区熔硅单晶(111)晶片的X射线貌相图如图1中,可以看到三种类型的缺陷象,即棒对A、片状B和点对C,经鉴定前两种缺陷大多数的轴平行于{111}面与晶片表面的交线,也观察到其它的取向,如图1中B'所示,它们是{111}面上<110>方向的投影。Yoshimatsu^[1]认为A具有<111>应变矢量, Sugita^[2]用X射线貌相术测定应变矢量为<112>。

为了研究气氛中氢含量的影响,在保持其它生长条件基本相同的情况下,改变氢和氩气的流量,控制了一系列[111]取向单晶,并在单晶的相同部位切割约15mm长的晶段和400μm厚的晶片,前者经研磨清洗后,将欲观察面朝上,置于同一容器中化学抛光,测量凹

1) 本工作于1978年9月完成。

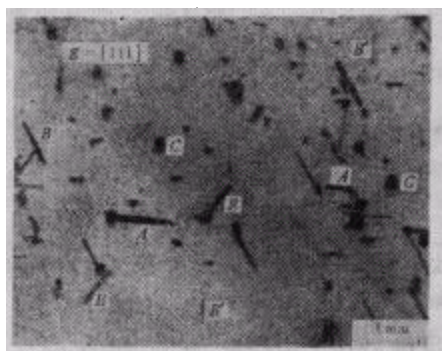


图1 气氛中含 25% 氢的单晶(111)晶片的 X 射线貌相图 ($\text{MoK}\alpha_1$ 辐射)

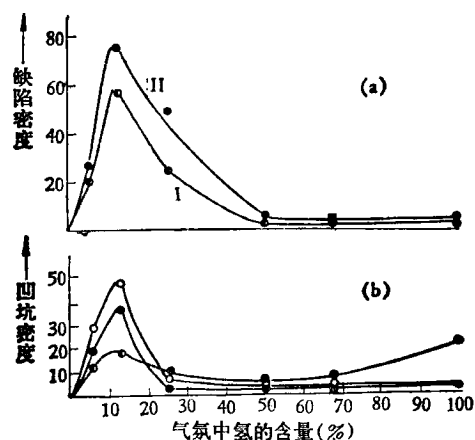


图2 缺陷密度与生长气氛中氢含量的关系
(a) 生长态晶体的位错排对 (对/cm²) (I) 和貌相图中的缺陷 (个/cm²) (II); (b) 凹坑密度 (个/cm²), A 表示生长态, B 和 C 分别表示晶段经 1200°C 退火 11 小时后近表面和体内缺陷密度。

坑密度;晶片经机械化学抛光、择优腐蚀后观测位错对密度;并拍摄(11 $\bar{1}$)投影貌相图,观测三种缺陷总的体密度,其结果与气氛中氢含量之间的关系绘于图2中,可见其曲线上有一极大值,其峰位几乎都在含氢量约为10%处。当氢含量低于10%时,缺陷密度随氢含量的增加而迅速增加;当氢含量大于10%时,缺陷密度随氢含量增加却以较慢的速度降低;当氢含量达50%以上时,几乎不存在这种缺陷。这与 Sugita^[2]在同一单晶中所观测的结果不同。

三、混合气氛单晶的热处理效应

图3示出约400 μm 厚抛光(111)晶片在热处理前后的X射线貌相。对比观察可知,经1200°C退火后,片状缺陷象的衬度几乎消失,而棒状缺陷象仍有弱的衬度,但点对缺陷几乎全部保留,其图象有弥散的情况,这似乎对应于位错排对在处理时的向外运动。

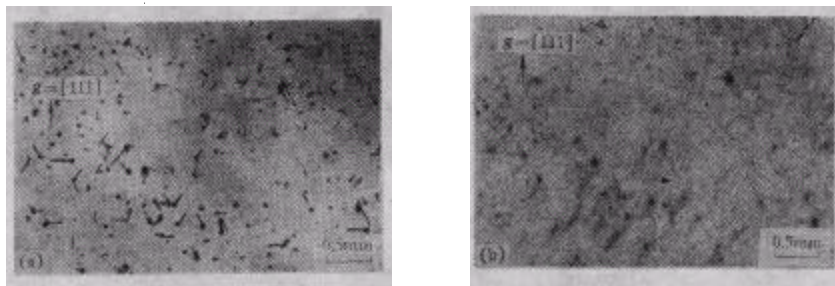


图3 与图1同一晶片退火前(a)、后(b)的貌相图 1200°C退火6小时, $\text{MoK}\alpha_1$ 辐射

将前述晶段断面磨平清洗后在1200°C退火11小时,随炉冷至600°C出炉,去除氧化层后进行化学抛光,观测近表面层的凹坑密度,然后将晶段在长度一半处切断,继而研磨及化学抛光,测得体内凹坑密度,其结果也绘于图2(b)中。比较A, B, C三条曲线可发

现：近表面层的凹坑密度比生长状态的低，极大值的峰位保持不变；然而在体内，当氢含量低于 25% 左右时，凹坑密度比生长态的低，但当氢含量大于 25% 以后，体内凹坑密度普遍比生长态的高，在氢含量达 100% 时，又出现一极大值。下面将叙述我们对这类缺陷的研究结果。

四、纯氢气氛单晶中的缺陷

1. X 射线貌相观察

图 4 为一纯氢区熔单晶段在 900℃ 退火 1 小时后切割的(111)晶片的 X 射线貌相图，同样也观察到棒对 A ，单棒 B 和点状缺陷 C 。棒状缺陷指向 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ，且尺度相当长，它们在对称衍射几何的 $\{2\bar{2}0\}$ 或非对称衍射几何的 $\{11\bar{1}\}$ 貌相图中均有强的衬度，表明它们不具有 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 或 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 的应变矢量。

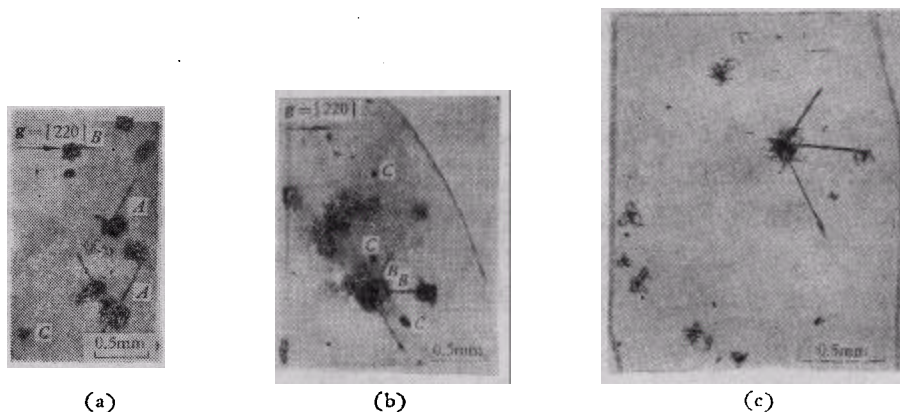


图 4 纯氢气氛单晶经 900℃ 退火 1 小时后的 X 射线貌相图 (a), (b) 和光学显微照片 (c)

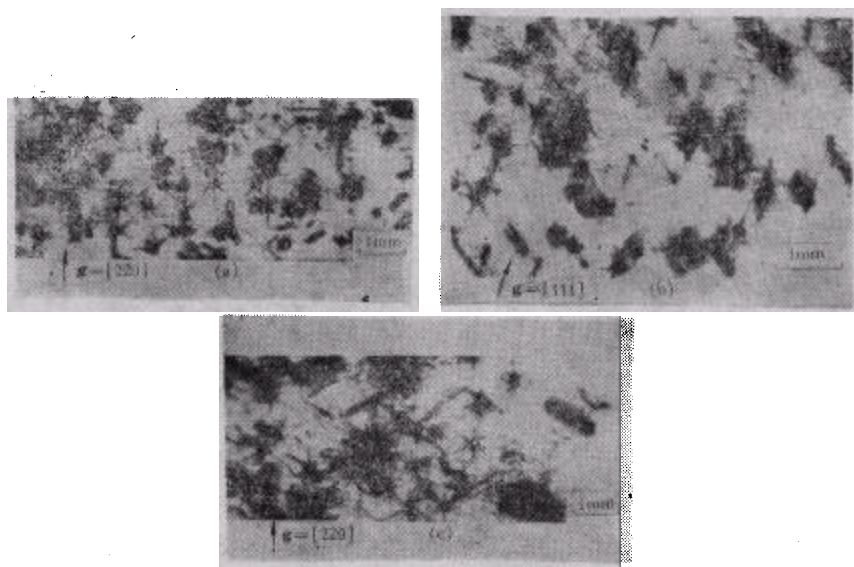


图 5 经 1000℃ 退火 1 小时纯氢气氛单晶片的貌相图

图 5 示出从同一段单晶经 1000℃ 处理 1 小时后切割的(001), (1 $\bar{1}$ 0)和 (111) 晶片的貌相图, 可观察到从一应变中心放射出的“玫瑰花结”状缺陷的象。在(001)晶片的貌相图(见图 5(a))中, 除看到平行于{111}面与表面交痕的 $[\bar{1}10]$ 和 $[110]$ 两组外, 还看到与其成 45° 的两组; 在(111)晶片的貌相图中, 除看 $[1\bar{1}0]$, $[01\bar{1}]$ 和 $[10\bar{1}]$ 三组外, 还看到与其成 30° 的三组(见图 5(c))。综合这三种晶片投影貌相图中“玫瑰花结”状缺陷的投影关系, 可以推断一个完整的“玫瑰花结”缺陷是由十二个 $\langle 110 \rangle$ 方向的玫瑰花瓣组成, 从较高放大倍数的照片(图 5(b)) 可以看到, 一个玫瑰花瓣由一系列位错环组成, 且在应变中心附近存在多重中心环的复杂结构。

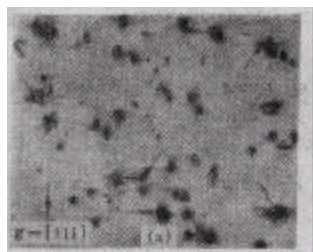
为了测定位错环列的柏氏矢量, 对(111)晶片拍摄了一系列对称和非对称透射几何的貌相图, 根据消象规律测得位错环列具有平行其瓣轴的 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 的柏氏矢量, 这与崔树范等^[9]的结果相符。

2. 蚀象与貌相的对应关系

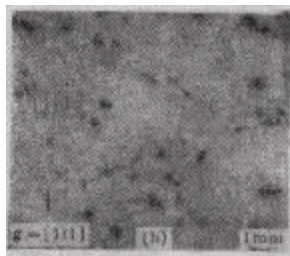
对比图 4(b) 和 (c) 就清楚可见, 貌相图中单棒象与腐蚀槽沟相对应, 这种槽沟又与位错密度极高的玫瑰花结缺陷中心相联系; 在热处理温度较低或时间较短时, 貌相图中的点对成椭圆状的象与多种取向的位错排相对应, 如果热处理温度较高或时间较长, 则显示为貌相图中的玫瑰花结缺陷与多取向的位错排相对应, 但未获得棒对与蚀象的对应关系。由于缺陷中心可能处于晶片的不同深度处, 以及玫瑰花结缺陷的组态不同, 所以能在貌相图中和光学照片上观察到不同形态的缺陷。

3. 二次退火效应

在经 900℃ 退火 1 小时后晶段上切割的晶片, 经二次退火前后的貌相图示于图 6 中, 它明显与图 3 所示情况不同, 表明二次退火不能使在第一次退火时已产生的缺陷减少和消除。



(a) 从经 900℃ 退火 1 小时晶段切割的(111)晶片的貌相图



(b) 图(a)的晶片再经 1100℃ 退火 4 小时后的貌相图

图 6

五、讨 论

根据前面的实验观测和文献报道可得如下结果: (1) 氩-氢混合气氛中生长的无位错硅单晶中的缺陷密度与气氛中氢含量有关, 并出现一极大值; (2) 经热处理后, 晶体表面的

异常腐蚀现象减轻或消除,但在大块晶体内部,当氢含量达一定值后,缺陷密度反而增加;
(3)退火的纯氢气氛单晶产生异常现象,且随生长工艺不同而异,二次退火并不能减轻这种现象. 讨论缺陷的起源必须解释上述结果.

1. 氢在硅单晶中聚集、沉淀与位错环的发射

氢在熔态硅中的溶解度很大,实际熔体中氢的含量与气氛中氢含量有关. 通过熔体进入生长态硅中的氢可达 $2 \times 10^{19} \text{ atom/cm}^3$ ^[6,7],而固态硅中的溶解度却很小^[8],尽管在晶体冷却过程中氢能部分向外扩散,但过剩的氢总是存在的. 实际单晶中氢的含量和存在情况与晶体的冷却速度紧密相关. 由于氢气的热容量和导热率很大,晶体的冷却速度随混合气氛中氢含量的增加而加快,晶体中过剩的氢含量随气氛中的氢含量增加及晶体冷却速度的加快可能增加,见图 7,特别是在无附加保温措施的区熔生长时. 当晶体的冷却速度足够快,则氢以间隙式过饱和于晶体中. 在其它条件相同时,纯氢气氛中生长的晶体冷却速度最快,晶体中过饱和的氢也可能最多,检测到 Si—H 键的存在就表明了这点^[4].

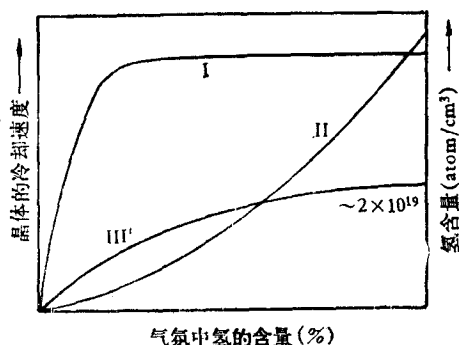


图 7 显示熔态硅中氢含量与气氛中氢含量的关系以及当无附加保温措施时晶体的冷却速度和晶体中氢含量随气氛中氢含量变化的示意图

这种过饱和有氢的晶体在热处理周期中,在 Si—H 键破坏后将发生三个过程: (1) 氢原子迅速向外扩散; (2) 氢原子向沉淀核心集聚和沉淀. 如果沉淀物是气态的,当其晶片表面相交,则能观察到裂纹成孔洞,如像肖治纲等¹⁾用扫描电子显微镜所观察到的情况那样; (3) 这种气态的沉淀物随着温度升高将向周围产生很大的压力,即在界面处存在很大的应力集中,当应力集中达到一定值后便会引入缺陷.

如果在晶体生长时,冷却速度较慢,上述三个过程也会发生. 当在氩气氛中开始加氢,由于晶体冷却速度较慢可出现氢的相关沉淀,并随气氛中氢含量的增加而增加;当氢含量达到一定值后,晶体冷却速度已经较快(参见图 7),氢的沉淀现象减少,故在缺陷密度与气氛中氢含量的关系曲线上出现极大值;当气氛中氢含量达到另一更高值时,上述三个现象几乎不再发生,故在生长态晶体中未观察到氢的相关沉淀和缺陷.

关于沉淀物的几何形状有各种不同的看法^[3,5],我们根据貌相图的投影关系和光学显微镜对不同取向晶面的观察,认为沉淀物是片状或盘状的,片(或盘)的平面平行于{111}. 由于{111}面有四组,在不同位置沉淀可处在不同的{111}面上,而在同一位置又可同时处在二组、三组、四组{111}面上,对于后者,应力集中花样是比较复杂的.

位错环的发射方式就如像冲压钢环一样. 原始环的形状与沉淀物和基体界面的应力集中花样在发射方向投影形状紧密相关. 初始环由两对相互平行的位错组成,每对各处

1) 肖治纲等 1980 年私人通讯.

在一组平行的滑移面上, 两对位错具有相同的柏氏矢量, 其走向为两滑移面的交线 (即 $\langle 110 \rangle$) 方向, 这和所测定的结果相符。如果应力集中花样比较复杂, 位错环的发射可能比较复杂, 还可能发生交互作用。

2. 位错环的运动和交互作用

柏氏矢量为 $\langle 110 \rangle$ 的位错环列在继续发射位错的应力作用下, 组成环的各边在各自的滑移面上, 沿公共滑移方向运动, 发射和滑移 (且方向一致) 的相继过程, 使位错环沿发射方向排列成串, 但由于两对位错处在相交成 70.53° 的 $\{111\}$ 面上, 位错环的“结点”处在两个滑移面上, 在滑移过程中, 不同滑移面上的运动不尽相同, 结点的运动往往受阻, 位错环的各边滑移情况不可能完全相同, 使位错环发生扭曲变形。

在高温下, 位错环还会发生攀移运动, 处在两组滑移面上的位错攀移方向不同, 使得位错环增大或缩小, 实验观察到同一列上有不同尺度的位错环似乎就证明这点。

由于位错环的滑移和攀移运动, 以及在运动过程中产生扭折和割阶, 也会使经过滑移和攀移的位错环发生畸变。在位错环的发射、运动过程中, 位错线还可能相遇, 特别是在位错密度极高的沉淀物周围, 不同柏氏矢量的位错相遇, 则会发生交互作用和位错反应, 形成复杂组态的多重中心环。因此仅在离核心较远处才看到单个的畸变了位错环, 见图 5(b), 而在多重中心环的中央附近, 位错密度很高, 加之沉淀物是形成大的凹坑和 X 射线貌相图高衬度区域的原因。

六、结 论

综合对氩-氢混合与纯氢气氛中区熔硅单晶生长态和退火态的缺陷研究, 得到如下几点结论:

1. 通过熔体进入硅单晶中的氢在生长后的冷却和热处理周期中有向外扩散和集聚沉淀过程。在生长态晶体中, 这种过程与气氛中氢含量、流速及晶体的冷却速度紧密相关。
2. 当氢的集聚沉淀引起的体内应力集中超过相应温度下硅的屈服应力时便会引入缺陷。
3. 柏氏矢量为 $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ 的位错环以冲压方式发射。在高温下位错环会发生滑移和攀移运动, 不同柏氏矢量的位错相遇会发生交互作用, 使位错环的形状、大小发生变化, 形成复杂组态的多重中心环。

於美云和夏清同志参加第二节中的部分实验工作, 李作恩同志协助控制不同条件的硅单晶; 纯氢气氛单晶的退火试验得到谭淞生同志的帮助; 许顺生研究员审阅了本文, 并提出宝贵意见, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] M. Yoshimatsu, *J. Phys. Soc. Japan.*, 17(1962), 583; 18(1963), *Supp.* II, 335.
- [2] Y. Sugita, *Japan. J. Appl. Phys.*, 4(1965), 962.
- [3] Y. Yukimsto, *Japan. J. Appl. Phys.*, 6(1967), 420; 7(1968), 348.

- [4] 崔树范、葛培文、赵雅琴、吴兰生, 物理学报, **28**(1979), 791.
- [5] 蒋柏林、盛世雄、肖治纲, 物理学报, **29**(1980), 1283.
- [6] H. A. Papazian and S. P. Wolsky, *J. Appl. Phys.*, **27**(1956), 849.
- [7] T. K. Kostina, B. A. Baum and K. T. Kurochkin, *Inorg. Mater.*, **6**(1970), 94.
- [8] A. von Wieringer and N. Wasmoltz, *Phys.*, **22**(1956), 849.
- [9] 崔树范、徐刚、葛培文, 科学通报, **24**(1979), 1112.

INVESTIGATION OF THE DEFECTS IN SILICON SINGLE CRYSTALS GROWN BY FLOATING-ZONE METHOD IN THE ATMOSPHERE CONTAINING HYDROGEN*

YANG CHUAN-ZHENG ZHU JIAH-SHENG

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

Defects in dislocation-free silicon single crystals grown by floating-zone method in the atmosphere containing Ar-H₂ or H₂ were investigated by means of chemical etching and X-ray projection topography. It has been found that anomalous etch pits and defect density are closely related to the hydrogen content. (Change of the defect density with hydrogen content shows a maximum at approximately 10% hydrogen for as-grown crystals. After annealing at high temperatures, the defect density in the inner part of the crystal is found to be more than that at the surface and also more than that in as-grown state when hydrogen content is greater than 25% in the atmosphere.)

Defects in annealed crystals grown in the pure hydrogen atmosphere have been observed. The relationship between some defects showing in topographs and etch patterns was found. Effect of annealing on wafer with these defects was also observed. Finally, clustering and precipitating of hydrogen have been discussed. Dislocation loops formed at precipitate-matrix interface were described. The process of motion and interaction of the loops as well as the forming of multi-centre loops at high temperatures were also discussed briefly.

* This paper was finished in 1978.