

用 Pendellösung 条纹研究硅单晶中微缺陷*

李明 麦振洪 崔树范

中国科学院物理研究所,北京 100080

1993年3月29日收到

以 X 射线衍射统计动力学为基础,讨论了一种用 X 射线截面形貌图测定静态 Debye-Waller 因子的方法.通过仔细分析截面形貌图中 Pendellösung 干涉条纹振荡周期和强度的变化,得到了经热处理后的 CZ 硅和 MCZ 硅单晶样品的静态 Debye-Waller 因子,并求得样品中氧沉淀的浓度和平均尺寸.这种量化的研究方法为揭示晶体中微缺陷的性质及形成机理提供了新途径.

PACC: 6110; 4630C

一、引言

X 射线形貌术被广泛应用于晶体缺陷的研究.但是,由于空间分辨率的限制,近完美晶体中大量存在的微小点状缺陷,在 X 射线形貌图中却观察不到.例如,CZ 硅单晶中氧含量约为 10^{18} atoms/cm³,这些过饱和氧在器件的热处理过程中会形成氧沉淀,当这些沉淀物尺寸在 nm 数量级时,用传统的 X 射线形貌分析技术不能得到其尺寸和浓度的信息.

X 射线统计动力学衍射理论^[1,2]指出:如果近完美晶体中存在随机分布的点缺陷,它们将对晶体内的 X 射线波场产生散射,从而影响 X 射线截面形貌图中 Pendellösung 条纹的强度和振荡周期.晶体中的平均畸变,可以用静态 Debye-Waller 因子 E 来表征.这样,通过研究截面形貌图中 Pendellösung 条纹的振荡周期和强度的变化,可以得到晶体内微缺陷尺度和浓度的信息,从而拓宽了 X 射线形貌术的应用.

本文利用此方法测得经 450°C, 18h 退火后的 CZ 硅和 MCZ 硅单晶样品中氧沉淀的尺寸和浓度,并发现 MCZ 硅单晶与 CZ 硅单晶中的氧行为不同.

二、统计动力学衍射理论

晶体中随机分布的微缺陷,部分地破坏晶体中 X 射线的相干性,畸变晶体中 X 射线波场由相干部分和非相干部分叠加而成,即

* 国家自然科学基金资助的课题.

$$D_t = D_t^c + \delta D_t, \quad (1)$$

其中 $g = 0, h, D_t^c = \langle D_t \rangle$ 为相干波场, δD_t 为非相干波场, 且满足 $\langle \delta D_t \rangle = 0$. 从 Takagi 方程组出发, 经过一系列统计处理^[1,2], 可得相干场所满足的方程

$$\frac{\partial D_0^c}{\partial s_0} = -\frac{1}{2} \mu_c D_0^c + iK_{-h} E D_h^c, \quad (2a)$$

$$\frac{\partial D_h^c}{\partial s_h} = -\frac{1}{2} \mu_c D_h^c + iK_h E D_0^c, \quad (2b)$$

以及非相干场的强度所满足的方程

$$\frac{\partial I_0^i}{\partial s_0} = -\tilde{\mu}_c I_0^i + \sigma_{-h} I_h^i + \sigma_{-h}(1 - E^2) I_h^i, \quad (3a)$$

$$\frac{\partial I_h^i}{\partial s_h} = -\tilde{\mu}_c I_h^i + \sigma_h I_0^i + \sigma_h(1 - E^2) I_0^i, \quad (3b)$$

其中 μ_c 为相干场的有效吸收系数, K_h 为与结构因子成比例的常数, E 为静态 Debye-Waller 因子, $\tilde{\mu}_c$ 为漫散射波的有效吸收系数, σ_h 和 σ_{-h} 为耦合常数.

从(2),(3)两个方程组出发, 可以得到 Laue 透射情形下 X 射线截面形貌图中 Pendellösung 条纹的强度分布:

$$I_h = E^2 I_h^c + E^2(1 - E^2) I_h^m + (1 - E^2) I_h^i, \quad (4)$$

其中 I_h^c, I_h^m, I_h^i 分别为相干场、混合场以及非相干场. 相干场强度 I_h^c 可以写成

$$I_h^c = A |\beta E|^2 \exp(-\mu t / \cos \theta_B) \{ |J_0(\beta E \xi)|^2 + |\cos 2\theta_B|^2 \times |J_0(|\cos 2\theta_B| \beta E \xi)|^2 \}, \quad (5)$$

其中 J_0 为零阶 Bessel 函数, β, ξ 和 E 分别为

$$\beta = \frac{2r_e \lambda}{v} \sqrt{F_h F_{-h}}, \quad (6)$$

$$E = \exp(-L_h), \quad (7)$$

$$\xi = t \frac{\sqrt{\frac{x}{W} \left(1 - \frac{x}{W}\right)}}{\sqrt{\sin \alpha \sin(\alpha + 2\theta_B)}} \quad (8)$$

$A, \mu, \theta_B, \lambda, v, r_e$ 和 F_h 分别为入射光强度、光电吸收系数、Bragg 角、波长、单胞体积、电子经典半径以及结构因子 (已进行温度修正). h 为倒易空间矢量, L_h 的表达式见下文. 样品厚度 t , 入射 X 射线与样品表面的夹角 α 以及 W 和 x 等几何量示于图 1 中. 非相干场部分的强度为

$$I_h^i = A |K_h|^2 I_0 \left(2\tilde{\sigma}_h \sqrt{\left(1 - \frac{x}{W}\right) \frac{x}{W}} \right) \exp\left(-\mu \frac{t}{\sin \theta_B}\right), \quad (9)$$

其中 I_0 为零阶变形 Bessel 函数. 混合场部分的强度为 I_h^c 和 I_h^i 的卷积积分.

由此可以看出, 与完美晶体相比, 不仅 Pendellösung 条纹的强度发生了变化, 而且其

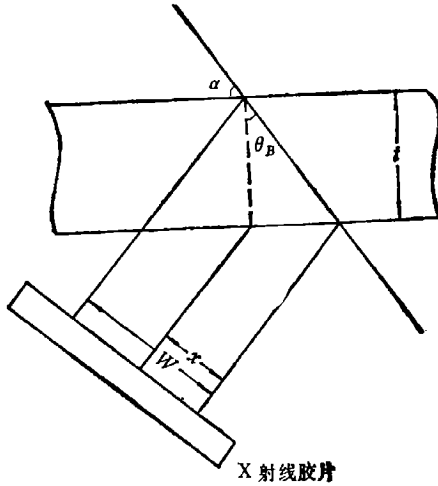


图 1 (5) 式中所用几何量示意图

振荡周期也长了 $1/E$. 这样, 拍摄样品的截面形貌图, 对实验数据用(4)式进行拟合, 即可得到样品中微缺陷的信息.

对于近完美晶体, X 射线漫散射十分微弱, 不影响 Pendellösung 条纹空间结构的变化^[2], 因此, 可以用一个简单多项式代替(4)式中的后两项, 引入三个可调参量 C_1, C_2, C_3 , 实际使用的强度分布式可写成

$$I_h = C_1 |\beta E|^2 \exp(-\mu x / \cos \theta_B) \{ |J_0(\beta E \xi)|^2 + |\cos 2\theta_B|^2 \times |J_0(|\cos 2\theta_B| \beta E \xi)|^2 \} + C_2 + C_3 x/W. \quad (10)$$

(10)式作为一个近似表达式, 是与无限窄入射波束相对应的. 实验中入射波束有一定的宽度, 造成干涉条纹的相互重叠和宽化. 为此, 选用适当的窗口函数, 并求此窗口函数与(10)式的卷积, 才能与实验数据正确对比.

根据静态 Debye-Waller 因子的定义^[2]:

$$E = e^{-L_h} = \langle e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j} \rangle, \quad (11)$$

其中 \mathbf{u}_j 为在 j 位置的原子相对于完美点阵的位移. 当缺陷浓度较低, 且原子的位移场较小时, L_h 可以近似表达为^[2]

$$L_h = c \sum_j (1 - \cos \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}_j) = \frac{c}{v_0} \int d\mathbf{r} (1 - \cos \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})), \quad (12)$$

其中对 j 原子的求和用积分近似代替. c 为沉淀物数量与其宿主原子数的比值. v_0 为单胞体积.

单晶硅热处理过程中, 在氧沉淀形成的最初阶段, 可以认为氧沉淀是弥散的且尺寸很小的球状物^[3]. 假设其平均半径为 R_0 , 根据弹性理论, 原子的位移场 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ 可表达为

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \epsilon \mathbf{r} & r < R_0 \\ \frac{\epsilon R_0^3}{r^3} \mathbf{r} & r > R_0. \end{cases} \quad (13)$$

将(13)式代入(12)式, 即得 L_h 随 R_0 的变化关系. 图 2 为氧沉淀平均半径 R_0 与 $L_h/(c/v_0)$ 的关系曲线. 通过比较实验测得的 L_h 与理论计算得到的 L_h , 即可求得氧沉淀的半径和浓度. 从图 2 中可以看出, L_h 随 R_0 单调上升, R_0 越大, L_h 上升得越快, 而且, 衍射矢量的级数越高, L_h 也越大, 说明拍摄高阶衍射指数的形貌图, 对晶体的畸变更敏感.

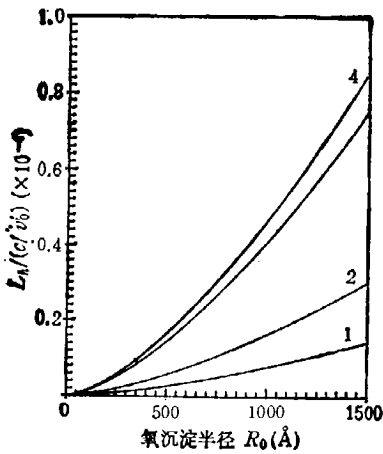


图 2 硅单晶中氧沉淀半径 R_0 与 $L_h/(c/v_0)$ 的关系曲线 衍射矢量分别为曲线 1—111; 曲线 2—220; 曲线 3—333; 曲线 4—440

三、实验与结果

实验样品为 $430\mu\text{m}$ 厚的无位错 CZ 硅和 MCZ 硅单晶片, 经双面抛光后在氮气氛中 450°C 退火 18h. 用红外光谱仪测得沉淀氧浓度分别为 $1.9 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ 和 $1.1 \times$

10^{16} atoms/cm³。样品表面分别为(111)和(001)。拍摄了($\bar{1}11$), (333), ($2\bar{2}0$), (440)衍射的X射线截面形貌图。采用Mo靶, $K_{\alpha 1}$ 辐射和ILFORD L4核乳胶片。底片感光黑度用美国Perkin Elmez公司生产的1010A微密度计测量,通光孔径为2.5 μ m。

图3和图4[见图版I]分别为CZ硅样品和MCZ硅样品不同衍射的X射线截面形貌图。图中Pendellösung条纹清晰可见。由于X射线形貌图分辨率的限制,图中观察不到氧沉淀引起的衬度变化,更看不出CZ硅样品与MCZ硅样品内部缺陷的区别。但是,通过对实验数据进行拟合,可以很容易地发现Pendellösung条纹振荡周期相对于完美晶体Pendellösung条纹振荡周期的变化。图5和图6分别为图3和图4中不同衍射的Pendellösung条纹的理论计算值与实验值的拟合。表1列出模拟计算所用的参数,可以看出理论值与实验值符合得很好。

表1 模拟所用的参数

CZ 硅样品					MCZ 硅样品			
hkl	E	C_1	C_2	C_3	E	C_1	C_2	C_3
$\bar{1}11$	0.9956	23.8	0.431	0.229	0.9999	14.7	0.413	0.0200
220	0.9896	23.8	0.762	0.6177	0.9998	17.7	0.413	0.0312
333	0.9744	32.6	0.372	0.224	0.9991	18.3	0.426	0.0340
440	0.9702	23.4	0.456	0.00575	0.9989	19.3	0.420	0.0149

静态Debye-Waller因子不仅与点阵畸变有关,还与衍射矢量有关。衍射矢量的模增加时, E 值下降,Pendellösung条纹的变化加大,因而对缺陷的敏感性也增加。为提高测量精度,实验时应尽可能地选取高阶的衍射级数。另外,对比图5与图6,可看出样品表面指数不同,Pendellösung条纹强度分布也不一样。

从表1中可以看到,在相同的热处理条件下,MCZ硅的Debye-Waller因子大于CZ硅的Debye-Waller因子,说明MCZ法生长的硅单晶完美性较高。计算得到CZ硅中氧沉淀平均半径为1300 \AA ,浓度为 $4.7 \times 10^7/\text{cm}^3$;MCZ硅中氧沉淀平均半径为950 \AA ,浓度为 $6.9 \times 10^6/\text{cm}^3$ 。可见MCZ硅中氧含量较低,热稳定性好^[7],说明磁场能有效地控制直拉硅单晶中氧的含量。

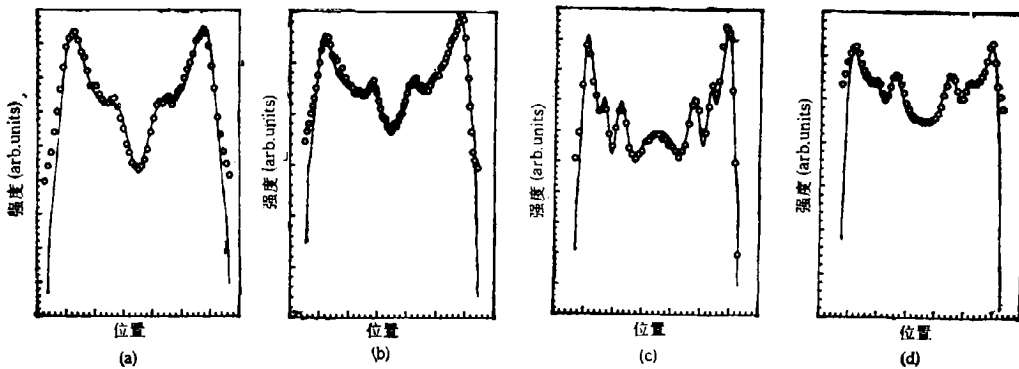


图5 CZ硅截面形貌图Pendellösung条纹强度分布 实线代表理论曲线; \circ 代表实验数据

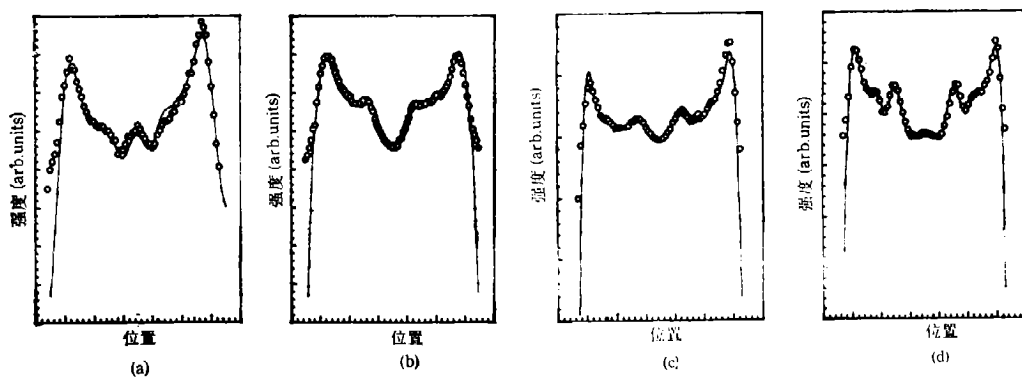


图6 MCZ 硅截面形貌图 Pendellösung 条纹强度分布 实线代表理论曲线;○代表试验数据

用统计动力学衍射理论研究随机分布的微缺陷引起的 Pendellösung 条纹的变化,关

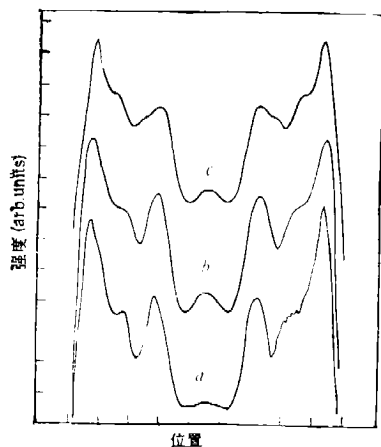


图7 选用不同的窗口函数模拟结果的比较, a 为实验曲线; b 为高斯型窗口函数模拟结果; c 为矩形窗口函数模拟结果

键在于精确拟合实验数据。由于入射 X 射线束的有限宽度, Pendellösung 条纹模糊和宽化,为此需选用恰当的窗口函数与理论公式进行卷积,在 X 射线数据处理中,一般选用矩形窗口函数和高斯型窗口函数。在我们的实验和理论计算中,发现高斯型窗口函数更接近于实际入射波束中强度沿横截面的分布。图 7 为 MCZ 硅 440 衍射选用矩形窗口函数与高斯型窗口函数计算结果的对比,可看出在同样窗口宽度下,采用高斯型窗口函数的计算结果更接近于实验值。窗口函数的选取不是任意的,可以通过实验求得,让入射光在照相底板上短时间直接曝光,测量其黑度分布即可得到窗口函数的实际线型^[6]。

四、结 论

拍摄了 CZ 硅单晶和 MCZ 硅单晶样品经 450°C, 18h 退火后的 X 射线截面形貌图。根据 X 射线统计动力学理论,模拟计算了其 Pendellösung 条纹的强度分布,求得 CZ 和 MCZ 硅单晶样品中氧沉淀平均半径分别为 1300 Å 和 950 Å,氧沉淀浓度分别为 $4.7 \times 10^7/\text{cm}^3$ 和 $6.9 \times 10^6/\text{cm}^3$ 。说明 MCZ 硅单晶氧含量较低,热稳定性好,磁场能有效地控制直接硅单晶中氧的含量。

本文应用 X 射线衍射统计动力学理论研究近完美晶体中微缺陷,发展了 X 射线衍射动力学理论,同时拓宽了 X 射线截面形貌技术在晶体微缺陷探测中的应用。这种量化的研究为揭示晶体中微缺陷的性质及形成机理提供了新途径。

所用样品由哈尔滨工业大学周士仁教授提供, X 射线形貌图在英国 Durham 大学 Tanner 教授的

实验室拍摄,作者一并表示感谢。

- [1] N. Kato, *Acta Cryst.*, **A32** (1967), 453.
- [2] N. Kato, *Acta Cryst.*, **A36** (1980), 763.
- [3] Y. Sugita *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), 1903.
- [4] P. H. Dederichs, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **3**(1973), 471.
- [5] Zhen-hong Mai *et al.*, *Morden Phys. Lett.*, **B4** (1990), 625.
- [6] J. D. Stephenson, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **122** (1990), 171.

CHARACTERIZATION OF MICRO-DEFECTS IN SILICON SINGLE CRYSTALS BY ANALYZING THE PENDELLÖSUNG FRINGES

LI MING MAI ZHEN-HONG CUI SHU-FAN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 29 March 1993)

ABSTRACT

Based on the statistical theory of X-ray dynamical diffraction, a method to obtain the static Debye-Waller factor from section topographs is described. By analyzing the intensity distribution of the Pendellösung fringes in the X-ray diffraction topographs for heat treated CZ and MCZ silicon single crystals, the number density and the size of the oxygen precipitates which are smaller than X-ray topographic resolution are estimated. This quantitative analysis method provides a new means of studying the micro-defects.

PACC: 6110; 4630C