

晶体缺陷的 X 射线貌相术观察和分析

许顺生 杨传铮 徐景阳 姜小龙

(中国科学院上海冶金研究所)

在本刊已发表的另一篇文章中,我们已经介绍了 X 射线貌相术的一些基本原理、实验方法和动向^[1]。本文将就晶体缺陷方面的问题,附以少量貌相图,简单地介绍我们近年来在这方面的部分工作,用以说明这门科学技术的某些实际应用。

一、长程应力场的观察

晶片受到机械损伤、剧烈的热起伏、强烈的点阵错配,或者在界面不连续处由于热膨胀系数不同等原因,都会使晶片在较大的范围内产生局部的弹性弯曲畸变,造成长程应力场。在投影及反射貌相图中相应于有长程应力场处,由于直接象迭加在背景上,成为特别黑的区域。

图 1 是在背面用金刚刀划有三角形标记的硅片投影貌相图。该晶片曾在 1200°C 退火 6 小时。由图中可以看出,由于划痕轻重不均造成不同程度的长程应力场,退火后位错在划痕较重处发生,这些位错线直透到晶片正面,对于制造器件甚为不利。

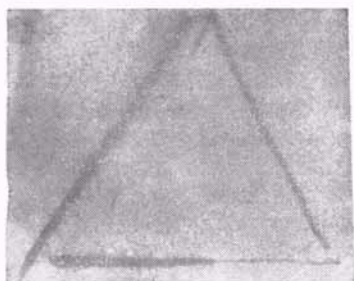


图 1 有划痕硅片的投影貌相图

辐射: $\text{MoK}\alpha_1$. 晶片取向: 表面平行(111), $[\bar{1}\bar{1}2]$ 向上. 反射晶面: (220). 放大倍数: 4×

二、晶片弯曲度的测量

在用单晶体制作器件时,往往需用厚度相当薄(约 300 微米)和表面积相当大(直径为几十毫米以上)的晶片。如果晶片经单面磨、抛,或在磨抛后进行高温处理或高能粒子注入(轰击)时,由于放置不当或衬托底座不平以及所应力场不均匀等原因,都会产生范性和弹性的形变,因而使晶片弯曲,不利于器件的制作。由于这类弯曲的曲率半径很大,许多定量测定弯曲度的方法都无能为力。然而 X 射线貌相方法却可以测量曲率半径高达数十米的晶片弯曲;并且这种测量是非接触、非破坏性的,能够跟随工艺过程作定量的分析。测量的方法是將晶片平移扫描或转动,同时记录衍射强度,即可根据 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 双峰分离程度,通过计算求出弯曲度,并可以测定弯曲方向^[2]。我们曾对这种貌相方法做过一些改进,并采用双晶及三晶衍射仪方法,测量曲率半径很大的晶片弯曲度。

三、位错的观测和分析

位错是晶体中时常出现的一种线缺陷。在位错线周围有一定的弹性应力场,它可以造成晶体点阵微观畸变,阻碍某些磁性晶体(例如钐石榴石衬底上外延生长的磁性薄膜晶体)中磁泡的运动。位错的存在可以促进掺杂元素在晶体中的扩散。在位错区域容易聚集一些杂质原子,从而造成半导体器件的漏电和导通现象。因此通过各种实验方法观测晶体中位错的组

态、类型、密度、伯氏(Burgers)矢量,以及它们的引进、增殖、排除、运动和交互作用等,对于许多晶体及由晶体制成的器件有重要的作用。X射线貌相术是非接触、非破坏性地观测晶体中位错的一种有效方法。

图2是一个在周边上有微小裂缝的(111)硅片貌相图。这个硅片曾在1200℃退火6小时。由图2可以清楚地看出原来没有位错的晶片经退火后,位错在裂缝尖端发生,并出现逐渐增殖的现象。

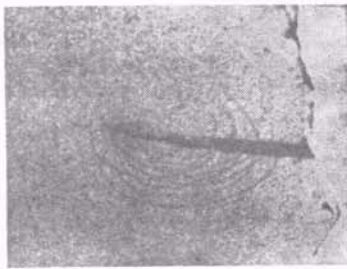


图2 硅片的投影貌相图——显示微裂缝和位错的发生与增殖

辐射: MoK_α, 晶片取向: 表面平行于(111), [112] 垂直向上, 反射晶面: (220), 放大倍数: 16×

利用貌相图也可以测定晶体中的位错密度^[3]。例如测量照片中某一定面积内的位错总长度,实际上就是这个面积再乘以晶片厚度 t 所表示的体积内的位错总长度,由此可以求出位错密度。另一方法是计算在貌相图中穿过一定晶片长度 l 的位错线数目,根据同样理由,它也就是通过面积($l \times t$)的位错线数目。

用X射线貌相方法测定位错线的伯氏矢量非常有效,如对同一晶片采用几种不同反射,观

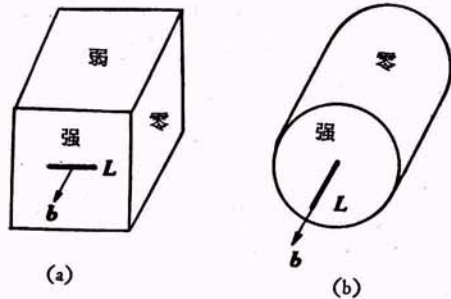


图3 反射晶面与位错线取向关系影响位错线相对强度的示意图

(a) 纯刃型位错; (b) 纯螺型位错

察同一根位错线在不同反射的貌相图中衬度的变化和消象规律,就可以明确地测定其伯氏矢量方向。利用动力学衍射效应,还可以测定伯氏矢量的向指。反射晶面、伯氏矢量和位错线象的衬度有如下的关系:

当

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0 \\ |\mathbf{g} \times \mathbf{L}| = 0 \end{aligned} \right\} \text{时, 位错线象消失(消象),}$$

当 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 1$ 时,衬度最大。

上式中 \mathbf{g} 为衍射矢量,平行于反射晶面的法线方向; \mathbf{L} 为位错线矢量,平行于位错线的走向; \mathbf{b} 为伯氏矢量。上述衬度关系可用图3表示^[4]。

图4是一组硅膜(直拉片状硅单晶)不同反射面的貌相图^[5]。在这些貌相图中有两组相交为60°的长而直的位错线A和B,它们与其生长方向[112]相交各为30°,它们的走向都是 $\langle 110 \rangle$ 。由图4(a), (b)和(c)可以看出,在(220)反射时,A组和B组位错线象均出现,衬度大致相等,在(022)反射时,A组象出现,但B组象接近消失,在(202)反射时正好相反,B组象出现而A组象消失。根据上述衬度分析关系,可以判定A组位错线的伯氏矢量方向为 $[1\bar{2}1]$,而B组位错线的伯氏矢量方向为 $[2\bar{1}1]$ 。

晶体经过高温处理后,由于杂质原子扩散沉积到位错线中,改变了上述衬度关系,使原来应当消失的衬度得到显现,如图4(d)所示。

有些完整性较差的晶体具有一些嵌镶块状的亚结构,它们之间的亚晶界是由一系列同符号的刃型位错在界面处排列而成,相邻的亚晶粒间有微小的取向差,在貌相中显示出衬度差。图5是红宝石的投影貌相图,具有明显的亚结构图象。

晶体中还有一些极其微小的位错环,如象硅单晶中的“旋涡”微缺陷等,它们的尺度和应力场都很小,需用特殊方法才能不经缀饰而进行衍射象观察^[6-8]。

图6是用双晶衍射方法拍摄硅单晶纵切片中这种“旋涡”微缺陷的貌相图,其第一晶体用硅的(224)面反射,第二晶体用硅的(224)面透射,为 $(n, -n)$ 排列。拍摄位置是在摆动曲线

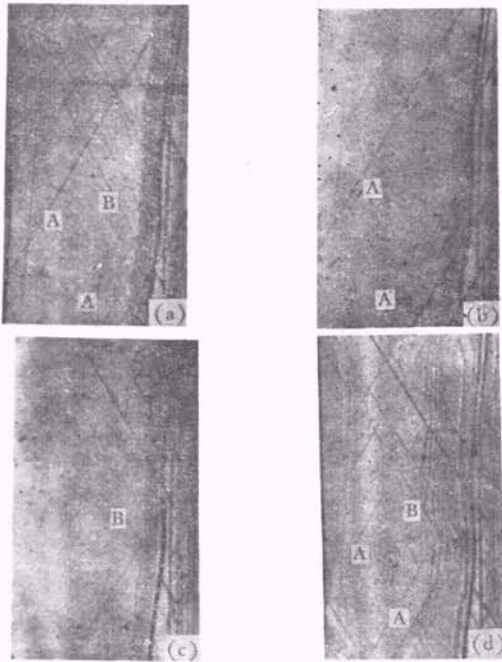


图4 硅晶片的投影貌相图
(a), (b), (c)——生长状态;
(d)——在1200°C退火6小时。
辐射: $\text{MoK}\alpha_1$. 晶片取向: 表面平行于(111), $[\bar{1}\bar{1}2]$ 向上。
反射晶面: (a)为(220); (b)为(022);
(c)为(20 $\bar{2}$); (d)为(20 $\bar{2}$)



图5 红钻石的投影貌相图
辐射: $\text{MoK}\alpha_1$. 晶片取向: 表面平行于 $(\bar{1}2\bar{1}0)$, $[0001]$ 向上。反射晶面: $(10\bar{1}0)$. 放大倍数: $5\times$

右侧峰值强度5%处。图6中显示出成排的微小斑点,它们是晶体中“旋涡”微缺陷的象。

四、孪生和堆垛层错的观测

孪生界面(孪生面)和堆垛层错(层错)都是



图6 硅晶体中的“旋涡”缺陷
辐射: $\text{MoK}\alpha_1$. 晶片取向: 表面平行于 $(\bar{1}\bar{1}0)$, $[111]$ 向上。反射晶面: $(11\bar{2})$. 放大倍数: $10\times$

面缺陷。当拍摄孪生晶体的投影貌相图时,如用两部分晶体所共有的孪生面或者和孪生面垂直的其他晶面作为反射晶面,则孪晶的两部分都能同时在貌相图中出现。当采用其他反射晶面时,则只有一部分能在一次拍照中显现。若孪生面上有其他缺陷时,孪生界在貌相图中显示出一条黑线(见图7a和7b),否则孪生界可能没有足够衬度而不显现。

图7是一组直拉 $\langle 111 \rangle$ 硅单晶纵切片的投影貌相图,晶片表面平行于 $(\bar{1}\bar{1}2)_M$ 和 $(11\bar{2})_T$ (M表示主晶部分,T表示孪晶部分, (111) 为其孪生面)。由图可以看出晶体在发生孪生前,主晶部分已经出现很多位错,它们都在孪生面上终止。孪晶部分的位错更多,其中由晶体尾部“返回”的位错带也在孪生面处终止,不再向上延伸。有时,主晶部分是无位错的,但在孪生后出现大量位错,它们可能是从孪生面上开始的。如将图7进一步放大,可以很清楚地看出孪生界[即孪生面 (111) 的投影象]有两组相交为 60° 左右的位错线象[图6(c)],它们属于孪生面上走向为 $\langle 110 \rangle$ 的位错。

晶体中如原子排列顺序失常,则在点阵中发生层错。在面心立方点阵(金刚石及闪锌矿型晶体也具有这类点阵)的晶体中,由于在 $\langle 111 \rangle$ 方向上原子排列扰动而出现层错,层错矢量 R 为 $\pm 1/3\langle 111 \rangle$ 。层错和位错相似,在貌相图中也有衬度变化和消象现象,其消象规律是

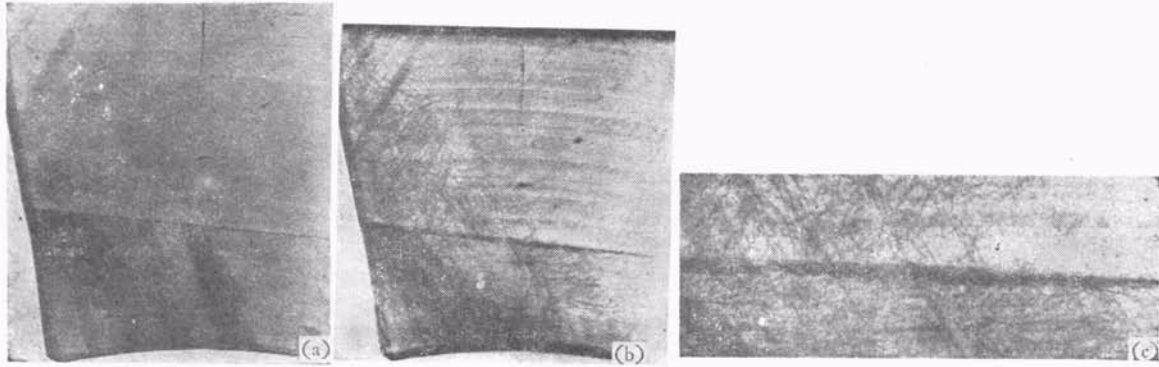


图7 孪生硅晶片的投影貌相图

辐射: $\text{MoK}\alpha_1$. 晶片取向: 表面平行于 $(\bar{1}\bar{1}2)_M$ 和 $(11\bar{2})_T$, $[111]$ 向上.
反射晶面: (a) 为 (111) , (b) 和 (c) 为 (333) . 放大倍数: (a), (b) 为 $3\times$, (c) 为 $10\times$

当 $g \cdot R = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n$ (n 为整数) 时衬度为零, 层错象消失(消象). 因此当层错面为 (111) 面, 而反射晶面为 $(11\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (311), (004)$ 等(包括它们的反面)时, 会得到层错衬度; 当反射晶面为 $(2\bar{2}0), (20\bar{2}), (02\bar{2}), (22\bar{4}), (2\bar{4}2), (\bar{4}22), (333)$ 等(包括反面)时, 衬度消失. 在图7中就可以看出这种衬度变化消象现象. 这个晶体的孪晶部分具有层错, 表现在图7(a)的左下部有平行四边形的层错象. 其斜边与孪晶界面相交成约 68° 的夹角. 在图7(b)中层错象消失. 根据上述层错象的消象规律分析, 层错矢量 R 的方向应为 $[\bar{1}\bar{1}1]$, 也就是层错面的指数是 $(\bar{1}\bar{1}1)$. 这个晶片的表面是 $(11\bar{2})$, 它和 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 的交线是 $[312]$, 而孪生面 (111) 与晶片表面 $(11\bar{2})$ 的交线是 $[1\bar{1}0], [1\bar{1}0]$ 和 $[312]$ 间夹角是 67.79° , 正好和图中量出的 68° 一致.

根据层错象的衬度, 还能判断层错是属于抽出型还是插入型, 并可以观测出两层层错迭加和运动的情况^[5].

晶片在高温氧化、外延时也会产生层错, 这类层错尺度较小, 其象需将照片放大到高的倍数后才能分辨.

五、生长前沿的观察

图8是一个按 $\langle 111 \rangle$ 方向生长“鼓苞”无位错硅单晶纵切片的投影貌相图, 图中照片的左侧为晶体鼓苞部分(即“苞区”). 由图8可以看出这种晶体的生长带图象也有明显的消象现象, 并且显示“苞区”的固液界面和晶体其他部分的固液界面并不一致. 这种消象现象说明生长带的应变方向是和接近于生长方向的 $\langle 111 \rangle$ 平行的. 这个晶体的生长方向实际上和 $\langle 111 \rangle$ 方向有较明显的偏差. 在图8(a)中, 由于衍射矢量和应变矢量平行或接近平行, 因此生长带的衬度很高, 条纹清楚. 在图8(b)中, 衍射矢量和“苞区”的固液界面正好平行, 和应变矢量垂直, 因此“苞区”的生长带条纹完全消象, 在其他部分则出现较弱的衬度. 这一现象证明“苞区”的固液界面正好是一些倾斜的 $\{111\}$ 小平面, 在晶体生长过程中, 它们是首先凝固的过冷区域. 根据这种生长带条纹象衬度的变化, 说明硅晶体在生长过程中由于某种内应力作用(包括温度场的不均匀性), 产生了强烈的各向异性.

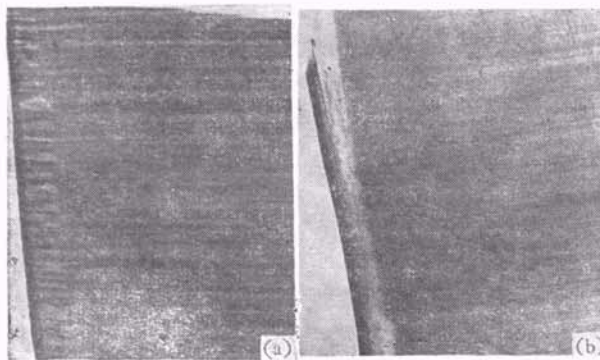


图8 直拉“鼓苞”无位错硅单晶片的投影貌相图
辐射: $\text{MoK}\alpha_1$. 晶片取向: 表面平行于 $(11\bar{2})$, 照片中 $[111]$ 向上. 反射晶面: (a) 为 (111) , (b) 为 $(2\bar{2}0)$. 放大倍数: $3\times$

六、其 它

此外, X射线貌相术还可以用来观测晶体中杂质的偏析和沉淀,以及表面损伤的程度。将受过损伤的表面层逐层剥蚀,再用双晶衍射仪测量表面反射的摆动曲线的半高宽度 β ,直到 β 不再减小时为止,可以求出损伤层的厚度。某些应变场很小的点阵微缺陷可以通过铜或铈原子缀饰后,在貌相图中显示。磁性材料(如铁和铁-硅合金等)晶体的磁畴壁以及铁电材料(如钛酸钡等)晶体的铁电畴壁也可以利用X射线貌相方法显示。由于电、磁致伸缩效应,在畴壁

面缺陷处产生微应变区,因而在貌相图中产生相应的衬度效应,并有一定的消象规律。

参 考 文 献

- [1] 许顺生,物理,8-4(1979),306.
- [2] E. M. Juleff. *International J. Electronics*. 19 (1965), 153.
- [3] P. Wang, *Solid State Tech.*, 12(1969), 25.
- [4] A. E. Jenkinson, A. R. Lang. *Direct Observation of Imperfections in Crystals*, Interscience Publishers, 1962, p. 471.
- [5] 杨传铮、姜小龙、许顺生,物理学报,29-3(1980),341.
- [6] J. Chikawa, Y. Asaeda, I. Fujimoto, *J. Appl. Phys.*, 41(1970), 1922.
- [7] M. Renninger, *J. Appl. Cryst.*, 9(1976), 178.
- [8] J. Kies, R. Köhler, W. Möhling, *Phys. stat. sol. (a)*, 37(1976) K113.

热 中 子 散 射 及 其 应 用

杨继廉 叶春堂 牛世文

(中国科学院原子能研究所)

本文介绍热中子散射的一般原理及其在物理等科学研究中的应用,对于近年来出现的新技术与新方法也作了简要叙述。

一、引 言

随着原子核反应堆的建立而发展起来的热中子散射研究工作,从1945年到现在已有三十多年的历史。三十多年来,实验技术的发展,特别是高通量反应堆、电子直线加速器和电子计算机的建立与发展,大大推动了热中子散射的研究与应用,使它成为研究物质结构的重要工具,它与X射线、电子衍射以及各种能谱技术相结合,使结构研究得到更好的结果。

中子是组成原子核的基本粒子之一。中子的宏观电荷为零,它穿透物质的本领很强,可用于研究物质内部的特性,特别适合于凝聚态物质结构的研究。而热中子还有其他一些重要性质。

热中子的波长为 10^{-7} — 10^{-8} 厘米,和大多数晶体的晶格距离有相同的量级,因此热中子受到晶体散射时,散射波将出现干涉效应,这就是中子衍射现象。中子衍射和X射线衍射一样,可用于结构分析,但它又不同于X射线衍射,差别的本质在于:中子是和原子核相互作用,而X射线主要是和核外电子相互作用。这样,在结构分析中,中子不仅能测定轻元素在晶格中的位置,而且能分辨X射线难于分辨的近邻元素的差别。热中子的能量在 10^{-3} — 10^{-2} 电子伏特范围,与声子能量相近,可用于声子特性的研究。此外,中子还具有磁矩(1.91核磁子),磁性物质对热中子的散射,除了核散射外,还会产生磁散射。可用磁散射研究磁性物质的磁结构。

热中子散射分为弹性散射和非弹性散射。关于中子非弹性散射过去已有专文介绍^[1],因此,本文将着重介绍中子衍射,同时也将对近来发展很快的中子小角度散射技术作一些叙述。