



MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta

Richard Štoudek

Optická diagnostika poruch v křemíku

Disertační práce

Školitel: prof. RNDr. Josef Humlíček, CSc.

Brno, 2008

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení: Richard Štoudek

Název disertační práce: Optická diagnostika poruch v křemíku

Název disertační práce anglicky: Optical characterization of defects in silicon

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika kondenzovaných látek

Školitel: prof. RNDr. Josef Humlíček, CSc.

Rok obhajoby: 2008

Klíčová slova v češtině: křemík, intersticiální kyslík, substituční uhlík, dusík, kyslíkové precipitáty, Czochralskoho metoda, infračervená spektroskopie

Klíčová slova v angličtině: silicon, interstitial oxygen, substitutional carbon, nitrogen, oxygen precipitates, Czochralski method, infrared spectroscopy

Děkuji především svému školiteli prof. RNDr. Josefу Humlíčkovi, CSc. za vedení mé disertační práce. Také bych tímto rád poděkoval svým současným i minulým kolegům na Ústavu fyziky kondenzovaných látek za jejich pomoc, především Mgr. Pavlu Klangovi, Ph.D., RNDr. Aloisu Nebojsovi, doc. RNDr. Josefу Kuběnovi, CSc., Ing. Stanislavu Valendovi, Mgr. Ondřejи Cahovi, Ph.D., Mgr. Vlastimilu Křápkovi, Ph.D., Mgr. Mojmíru Meduňovi, Ph.D. a RNDr. Luďku Bočánkovi, CSc. Děkuji také pracovníkům oddělení Výzkumu a vývoje společnosti ON Semiconductor Czech Republic v Rožnově pod Radhoštěm za dodání vzorků a spolupráci. Za pořízení snímků pomocí TEM děkuji i RNDr. Jiřímu Buršíkovi, Ph.D. z Ústavu fyziky materiálů Akademie věd České republiky. Poděkování za podporu patří i mé rodině, přátelům a kamarádům.

Abstrakt

Disertační práce se zabývá optickou diagnostikou poruch v mříži křemíku. Monokrystallický Si stále zůstává nejpoužívanějším materiélem polovodičového průmyslu. Naším cílem bylo pomocí infračervené absorpční spektroskopie studovat jednak některé bodové defekty (intersticiální kyslík, substituční uhlík, dusík) v Czochralskoho i zonálním křemíku, ale i nebodové poruchy, které vznikají žíhaním pouze v Czochralskoho křemíku (termodonory, kyslíkové precipitáty).

Měření propustnosti křemíkových desek ve středním infračerveném oboru při teplotě kapalného dusíku zvyšuje citlivost metody stanovení koncentrace intersticiálního kyslíku i substitučního uhlíku oproti měření při pokojové teplotě. Toho lze s výhodou využít zejména u zonálního křemíku, který obvykle obsahuje velmi malé koncentrace příměsových atomů.

V případě žíhaných vzorků Czochralskoho křemíku jsme mohli díky nízkoteplotním měřením rozlišit absorpční pásy intersticiálního kyslíku a kyslíkových precipitátů. Takto získaná absorpční spektra precipitátů SiO_x byla dále analyzována pomocí modelu efektivního prostředí, což nám dovolilo určit tvar, objemový podíl a stechiometrii těchto inkluzí. Pomocí infračervené absorpční spektroskopie lze identifikovat kuličkové a destičkové precipitáty se stechiometrií blízkou SiO_2 , nelze ovšem stanovit jejich rozměry a koncentrace.

Tato metoda byla aplikována na tři série žíhaných vzorků Czochralskoho křemíku, který byl vždy slabě legován bórem. Zkoumali jsme zde převážně vlivy různých parametrů na precipitaci intersticiálního kyslíku. Jednalo se jednak o parametry dané podmínkami růstu monokrystalu (poloha vzorku v ingotu, legování dusíkem), ale i o efekty následných žíhacích operací (např. nukleačního předžíhání). Konzistentnost naší analýzy potvrzuje skutečnost, že pro téměř všechny žíhané vzorky je úbytek koncentrace intersticiálního kyslíku ve velmi dobré shodě s množstvím kyslíku vázaného v precipitátech SiO_x .

Abstract

In this dissertation we deal with optical diagnostics of defects in silicon lattice. Single-crystal Si still stays the most used material of semiconductor industry. Our goal was to use the infrared absorption to study point defects (interstitial oxygen, substitutional carbon, nitrogen) in the Czochralski and floating-zone silicon, and also other defects resulting from annealing in Czochralski silicon (thermodonors, oxygen precipitates).

The accuracy of determination of the concentration of both interstitial oxygen and substitutional carbon by measurement of transmittance of silicon wafers in the mid-infrared range is higher at the temperature of liquid nitrogen than at the room temperature. This can be used particularly for the floating-zone silicon, which usually contains very small concentrations of impurity atoms.

In the case of annealed samples of Czochralski silicon we could separate the contributions of interstitial oxygen and oxygen precipitates using low-temperature measurements. The absorption spectra of the SiO_x precipitates were analysed using effective-medium models, allowing us to specify the shape, volume fraction and stoichiometry of inclusions. With the use of infrared absorption spectroscopy, we are able to identify spherical and disc-shaped precipitates of the stoichiometry close to SiO_2 ; however, it is impossible to determine their dimensions and concentrations.

This method has been applied to three series of annealed samples of the Czochralski silicon, which was always slightly doped by boron. We have examined the influence of different parameters on the precipitation of the interstitial oxygen. These were parameters related to growth conditions (position of the sample in ingot, nitrogen doping), and also related to subsequent annealing operations (e. g., nucleation pre-annealing). The consistence of our analysis is confirmed by the fact that, for almost all annealed samples, the decrease of concentration of interstitial oxygen is in very good agreement with the amount of the oxygen fixed in the SiO_x precipitates.

Obsah

1	Úvod	9
2	Křemík a defekty	13
2.1	Křemík – základní vlastnosti	13
2.1.1	Výroba polykrystalického křemíku	14
2.1.2	Zonální tavba	15
2.1.3	Czochralskiho metoda	15
2.1.4	Výroba křemíkových desek	19
2.2	Typy poruch křemíkové mříže	19
2.3	Bodové defekty	20
2.3.1	Vakance a vlastní intersticiály	24
2.3.2	Dopanty	25
2.3.3	Intersticiální kyslík	26
2.3.4	Substituční uhlík	30
2.3.5	Dusík	31
2.3.6	Těžké kovy a jejich getrace	33
2.4	Intersticiální a vakantní typ defektů	35
2.5	Termodonory	37
2.6	Precipitace	38
2.6.1	Denudovaná zóna	40
3	Dielektrická funkce	42
3.1	Maxwellovy rovnice a lineární odezva	42
3.2	Vlnová rovnice, dielektrická funkce a index lomu	45
3.3	Kramersovy–Kronigovy relace	46
3.4	Model dielektrické funkce	47
3.5	Fresnelovy koeficienty	48
3.6	Absorpční koeficient a hloubka průniku pole	50
3.7	Propustnost tlustého vzorku	51
3.7.1	Propustnost procesní křemíkové desky	52
3.8	Model efektivního prostředí	54
3.8.1	Výpočet absorpčního spektra kyslíkových precipitátů	54

<i>OBSAH</i>	8
4 Experimentální metody	59
4.1 Infračervená spektroskopie	59
4.1.1 Princip fourierovské spektroskopie	59
4.1.2 Provozní režimy spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox	61
4.1.3 Kryostat Graseby Specac P/N 21525	63
4.1.4 Spektrometr Bruker IFS 66v/S a kryostat Janis ST-100-FTIR	64
4.2 Rtg difrakce s vysokým rozlišením	66
4.3 Selektivní leptání	68
4.4 Transmisní elektronová mikroskopie	70
5 Vybrané defekty zkoumané IR spektroskopíí	71
5.1 Intersticiální kyslík	71
5.2 Termodonory	76
5.3 Přehled charakteristických frekvencí	77
6 Výsledky	79
6.1 První série – zonální křemík	79
6.1.1 Intersticiální kyslík	80
6.1.2 Substituční uhlík	84
6.1.3 Přehled výsledků a diskuze	86
6.2 Druhá série – CZ Si:N	86
6.2.1 Infračervená absorpční spektroskopie	88
6.2.2 Rentgenový difúzní rozptyl	96
6.2.3 Selektivní leptání	97
6.2.4 Srovnání výsledků	98
6.2.5 Přehled výsledků a diskuze	98
6.3 Třetí série – nukleační předzíhání	100
6.3.1 Intersticiální kyslík a substituční uhlík	101
6.3.2 Kyslíkové precipitáty	104
6.3.3 Přehled výsledků a diskuze	109
6.4 Čtvrtá série – dvoustupňová nukleace	110
6.4.1 Intersticiální kyslík a substituční uhlík	111
6.4.2 Kyslíkové precipitáty	112
6.4.3 Přehled výsledků a diskuze	116
7 Shrnutí a perspektiva	118
Literatura	120
Seznam publikací	126

Kapitola 1

Úvod

Křemík (Si) je stále základním materiálem polovodičového průmyslu. Integrované obvody vyrobené na křemíkovém substrátu jsou součástí veškeré elektroniky, která nás obklopuje. Integrovaný obvod (IO) poprvé navrhl v roce 1952 Geoffrey W. A. Dummer, který pracoval pro Royal Radar Establishment britského Ministerstva obrany. V roce 1956 však neuspěl při pokusu takový obvod vyrobit. První integrované obvody byly zhotoveny nezávisle na sobě dvěma vědci: Jack Kilby z firmy Texas Instruments vyrobil v roce 1958 jednoduchý IO v germaniu a Robert Noyce z firmy Fairchild Semiconductor v roce 1961 složitější IO v křemíku [1].

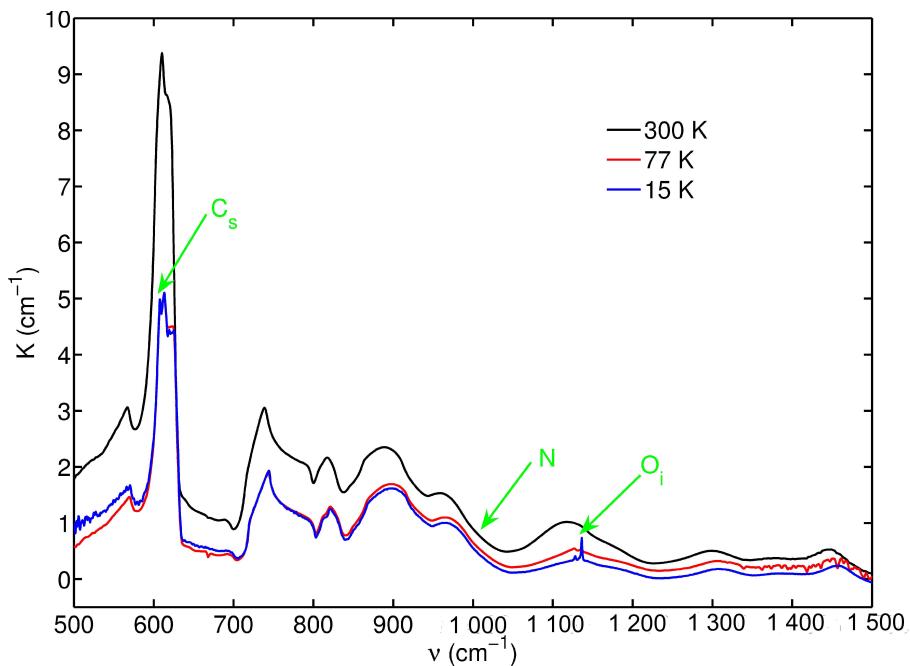
Křemík má proti germaniu řadu výhod (např. širší pás zakázaných energií, dostupnost, cena, čistota, kvalita oxidu), proto se v polovodičovém průmyslu dodnes používá. V současnosti je patrný částečný návrat ke germaniu prostřednictvím slitiny SiGe, která má pro některé aplikace vhodnější vlastnosti než křemík [2]. Využívají se i polovodiče III-V (GaAs, InAs, AlAs, GaN, GaP, InP, InGaN, ...) [3] a již řadu desetiletí probíhá aplikovaný výzkum polovodičů II-VI (CdTe, CdSe, ZnSe, ZnS, ZnO, ...) [4] a polovodičů IV-VI (např. PbSe) [5]. U všech těchto materiálů velmi záleží na čistotě a přítomnosti poruch (defektů) v jejich krystalové mříži. Polovodičový křemík má běžně o několik řádů vyšší čistotu než „konkurenční“ materiály.

Cílem této disertační práce je studium poruch v mříži křemíku. Jedná se jak o bodové defekty (např. intersticiální kyslík, substituční uhlík, dopanty), tak i o defekty objemové (např. kyslíkové precipitáty). Část z těchto poruch vzniká při výrobě monokrystalu, část (precipitáty) až v důsledku vysokoteplotních operací, během nichž se na povrchu křemíkové desky (SiD) vytváří IO. Některé objemové defekty mají příznivý vliv na getraci SiD – zastavení difúze kovových kontaminantů, které mohou znehodnotit IO.

Poruchy v křemíku zkoumáme v této práci převážně pomocí infračervené (infrared – IR) absorpční spektroskopie. Některé z výsledků těchto měření srovnáváme s výsledky metody selektivního leptání, rentgenové (rtg) difrakce s vysokým rozlišením [6, 7] (High Resolution X-Ray Diffraction – HRXRD) a s výsledky transmisní elektronové mikroskopie (Transmission Electron Microscopy – TEM). Pro analýzu defektů v křemíku se běžně používají i jiné metody: SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy – hmotnostní spektroskopie sekundár-

ních iontů), neutronový rozptyl, měření elektrické vodivosti, Hallova jevu, doby života a další.

V rámci klasické fyziky jsou kmity atomů v látkách spojeny s elektrickým dipólem, na který silově působí elektrická složka elektromagnetické vlny. Vytváří-li vibrace dipólový moment, pak je aktivní (absorbuje fotony a způsobuje disperzi v odezvových funkcích) v infračervené oblasti. Ramanovská spektroskopie zkoumá posun frekvence záření při nepružném rozptylu fotonu, kdy dochází ke vzniku nebo zániku fononu. Tento posun je tedy způsoben kmity atomů nebo jejich skupin. Informace získané ze spektra Ramanova jevu se velmi vhodně doplňují s informacemi ze spekter absorpční spektroskopie (zpravidla se uplatňují různá výběrová pravidla pro oba jevy [8]).



Obrázek 1.1: Naměřené absorpční spektrum vzorku zonálního křemíku (V061) při třech teplotách. Šipky naznačují polohy hlavních absorpčních pásů substitučního uhlíku (C_s), dusíku (N) a intersticiálního kyslíku (O_i) na pozadí multifononové absorpce křemíkové mříže.

Přítomnost cizích atomů v krystalové mříži polovodičů s diamantovou strukturou je často spojena s existencí charakteristické optické odezvy v infračervené části spektra. Typickým příkladem jsou lokalizované vibrační módy lehkých atomů a jejich komplexů, které jsou pozorovány na pozadí multifononové absorpce mříže [9]. Na obr. 1.1 můžeme vidět charakteristickou multifononovou absorpci křemíkové mříže při třech teplotách. Je zde také označena poloha charakteristických absorpčních pásů substitučního uhlíku (C_s), dusíku (N) a intersticiálního kyslíku (O_i) – rozeznatelné jsou zde pouze pásy C_s a O_i při

nejnižší teplotě, dusík tento vzorek neobsahuje. Ve slitinách SiGe bohatých na křemík způsobuje přítomnost těžších atomů germania posun absorpčního pásu intersticiálního kyslíku směrem k nižším frekvencím [10]. V optických spektrech se specificky projevují i elektricky aktivní příměsi (dopanty). Některé infračervené projevy příměsí v křemíku jsou využívány pro standardní diagnostiku materiálu.

Pomocí nízkoteplotních IR měření můžeme oddělit v absorpčním spektru Czochralskoho (CZ) křemíku příspěvky intersticiálního kyslíku a kyslíkových precipitátů. S využitím modelu efektivního prostředí lze stanovit objemový podíl, tvar a stechiometrii těchto precipitátů [11]. Analýzou nízkoteplotních IR měření můžeme stanovit i nízké hodnoty koncentrací substitučního uhlíku v křemíku a koncentrace O_i v zonálním (Floating Zone – FZ) křemíku a v žíhaných vzorcích Czochralskoho křemíku. Koncentrace dusíku ve vzorcích CZ Si:N lze stanovit na základě absorpčních spekter naměřených při pokojové teplotě a porovnat je s hodnotami vypočtenými z podmínek růstu [11, 12].

Struktura práce

Kapitola 2 je věnována křemíku a defektům jeho mříže. Nejprve se zabýváme technologickým postupem výroby monokrystalického křemíku a přípravy křemíkových desek. Další část této kapitoly je věnována defektům. Podrobněji se zabýváme především poruchami pozorovatelnými pomocí infračervené absorpční spektroskopie. V závěrečné části je pak velmi stručně uvedeno několik teorií, které se zabývají defekty křemíkové mříže a případnou precipitací, což je shlukování příměsových atomů. Vhodně umístěné kyslíkové precipitáty uvnitř křemíkové desky mohou fungovat jako pasti na rychle difundující atomy těžkých kovů, což se příznivě projeví např. nárůstem doby života minoritních nositelů náboje.

Třetí kapitola se zabývá optickou odezvovou funkcí – dielektrickou funkcí. Popisujeme její vlastnosti a uvádíme její vhodný model. V této kapitole je také popsána metoda efektivního prostředí, s jejíž pomocí můžeme získat informace o objemovém podílu, tvaru a stechiometrii kyslíkových precipitátů.

Kapitola 4 popisuje experimentální metody použité při zkoumání našich vzorků. Největší pozornost je věnována infračervené absorpční spektroskopii, která byla naší hlavní experimentální technikou. Popisujeme dva fourierovské spektrometry i s kryostaty, které byly použity při nízkoteplotních měřeních. Menší pozornost je věnována doplňkovým metodám – rentgenové difrakci s vysokým rozlišením, metodě selektivního leptání a transmisní elektronové mikroskopii.

Pátá kapitola je věnována některým poruchám křemíkové mříže, které jsme blíže zkoumali pomocí infračervené absorpční spektroskopie. Konkrétně se zde zabýváme intersticiálním kyslíkem a termodonory. Na tomto místě uvádíme i přehledovou tabulkou charakteristických infračervených frekvencí defektů v křemíku.

V kapitole 6 uvádíme výsledky měření na vzorcích zonálního i Czochralskoho křemíku, rozdelených do čtyř sérií. Na vzorcích první série jsme měřili pomocí infračervené absorpční spektroskopie nízké koncentrace příměsových atomů (intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku) v zonálním materiálu. U dalších sérií vzorků se zabýváme převážně precipitací intersticiálního kyslíku v Czochralskoho křemíku, který byl slabě dopován borem.

Ve druhé sérii vzorků sledujeme vliv legování dusíkem na tento proces. Ve třetí sérii vzorků jsme zkoumali účinek nukleačního předžihání ($750\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$) na precipitaci intersticiálního kyslíku během technologického procesu výroby integrovaných obvodů. Precipitaci kyslíku jsme studovali i na vzorcích čtvrté série, kde jsme se podrobněji věnovali vlivu doby žihání na teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ na tento proces. Závěrečná sedmá kapitola rekapituluje výsledky a je zde posouzena i perspektiva výzkumu v této oblasti.

Kapitola 2

Křemík a defekty

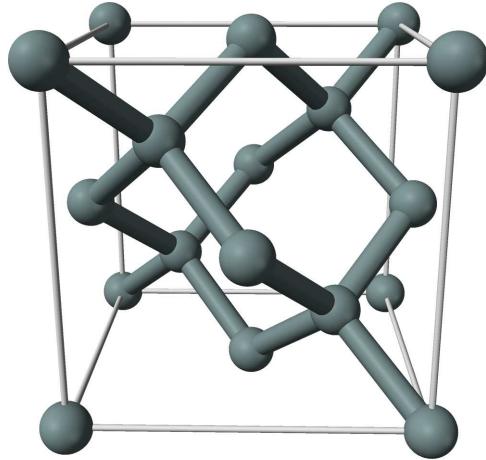
Zde se nejprve budeme zabývat výrobou polykrystalického křemíku pro polovodičový průmysl, metodami přípravy monokrystalického křemíku a nakonec výrobou křemíkových desek. V další části této kapitoly pojednáme o defektech, které se v křemíku vyskytují. Mohou to být růstové defekty, které vznikají přímo při růstu křemíkového krystalu, ale i defekty způsobené žíháním, které se objevují v křemíkové desce až při výrobě integrovaných obvodů. Poruchy krystalové mříže mohou mít velký vliv na výrobu integrovaných obvodů. Např. kyslíkové precipitáty (vhodně umístěné v objemu křemíkové desky) fungují jako pasti pro rychle difundující atomy kovů, které by mohly zničit integrovaný obvod. Tomuto procesu zneškodnění nečistot se říká vnitřní getrace. Zaměříme se na přehled a rozdělení jednotlivých poruch a dále se některým typům defektů budeme věnovat podrobněji převážně z hlediska infračervené absorpční spektroskopie. V závěrečné části je také stručně uvedeno několik teorií, které se zabývají defekty v křemíku a precipitací příměsových atomů.

2.1 Křemík – základní vlastnosti

Křemík je prvek s atomovým číslem 14 a relativní atomovou hmotností 28,0855. Patří do IV.A skupiny periodické soustavy prvků; jeho krystalová mřížka má za normálních podmínek diamantovou strukturu (každý křemíkový atom je kovalentní vazbou spojen se 4 sousedními atomy – viz obr. 2.1); jeho prostorová grupa symetrie je O_h^7 (Fd3m). Křemík má tvrdost 7 dle Mohsovy stupnice a tepelnou vodivost $70 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. V jednom cm^3 je 5×10^{22} atomů křemíku; teplota tání je 1413°C . Jeho hustota je 2340 kg m^{-3} v pevném skupenství a 2530 kg m^{-3} ve skupenství kapalném. Čistý křemík má za pokojové teploty měrný elektrický odpor $185 \text{ k}\Omega\text{cm}$ a šířku pásu zakázaných energií (gap) $1,11 \text{ eV}$ [8] (jedná se o nepřímý gap).

Křemík poprvé identifikoval v roce 1787 francouzský šlechtic a vědec A. L. Lavoisier, ale jako prvek jej izoloval švédský chemik J. J. Berzelius až v roce 1823 (v roce 1824 připravil i čistěný amorfní křemík [1]). Křemík se v přírodě vyskytuje pouze ve formě sloučenin (např. křemen); je po kyslíku druhým nejvíce zastoupeným prvkem v zemské kůře (26 až 28 %). Z biologického hlediska patří Si mezi biogenní prvky. V těle dospělého člověka je přibližně

1 g křemíku, a to především v kostech, chrupavkách a zubní sklovině, pro jejichž zdravý růst a vývoj je nezbytný. Lidstvo využívá Si již mnoho tisíc let jako podstatnou součást skla, keramiky, stavebních hmot, apod. V minulém století se začal používat i na legování železa (ocel), pro přípravu siloxanů (silikonů), ... Křemík je v současnosti základním materiélem polovodičového průmyslu (terminologie křemíkové technologie je popsána v ASTM normě [13]).



Obrázek 2.1: Diamantová struktura (převzato z [1]).

2.1.1 Výroba polykrystalického křemíku

Prvním krokem při výrobě polykrystalického Si je redukce křemene pomocí uhlíku (uhlí, koks, ...) v obloukové peci při teplotě 1800 až 2000 °C. Touto reakcí



vzniká hutní křemík o čistotě 97 až 99 %, jehož dominantními příměsemi jsou Fe, Al, Na a Ca [14]. Hutní Si je významnou surovinou pro metalurgii a pro chemický průmysl; pouze několik procent vyrobeného objemu je dále zpracováváno pro polovodičový průmysl.

Následuje přečištění hutního Si přes kapalnou formu trichlorsilanu, který vzniká reakcí:



Poslední fází je depozice polykrystalického křemíku na zárodečné jádro při teplotě kolem 1000 °C:





Obrázek 2.2: Polykrystalický Si pro růst monokrystalu křemíku Czochralskoho metodou (převzato z [1]).

Takto vyrobený polykrystalický Si má čistotu až 10^{-12} (úroveň příměsí ppt – particles per trilion). Dále se používají především tyto dvě metody výroby monokrystalického křemíku: zonální tavba a Czochralskoho tažení. Na obr. 2.2 je kousek polykrystalického křemíku (lineární rozměr přibližně 5 cm) pro Czochralskoho tažení.

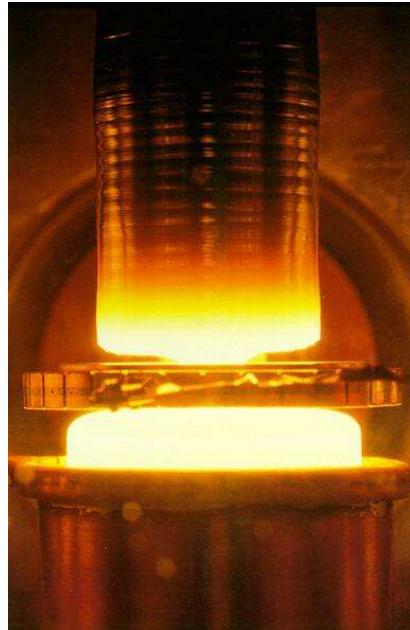
2.1.2 Zonální tavba

Zonální tavba (Floating zone – FZ) je metoda pro přípravu vysoko čistého monokrystalického Si. Polykrystal se nejprve upraví do tvaru dlouhé tenké tyče, na jejíž jeden konec se umístí monokrystalický zárodek. Tato tyč se potom ve speciální peci postupně přetavuje tak, aby se tavená zóna posunovala od tohoto konce ke druhému (viz obr. 2.3). Díky teplotní závislosti rozpustnosti nečistot v křemíku se tyto příměsi postupně dostávají ke konci tyče (který se může nakonec odříznout). Případným opakováním tohoto postupu vznikne vysoko čistý materiál.

Koncentrace nečistot, jako intersticiálního kyslíku (O_i) a substitučního uhlíku (C_s) jsou ve FZ Si velmi nízké – typicky v řádu 10^{16} cm^{-3} a méně. Některé příměsi zlepšují mechanické vlastnosti FZ Si, proto se již několik desetiletí k tomuto účelu používá legování dusíkem (N) na koncentraci přibližně 10^{14} at./cm^3 [16]. Průměr výsledných FZ Si desek bývá maximálně 200 mm (vliv povrchového napětí). Zonální křemík se využívá především ve výkonových zařízeních a pro výrobu detektorů, kde je nutná vysoká čistota křemíkového substrátu.

2.1.3 Czochralskoho metoda

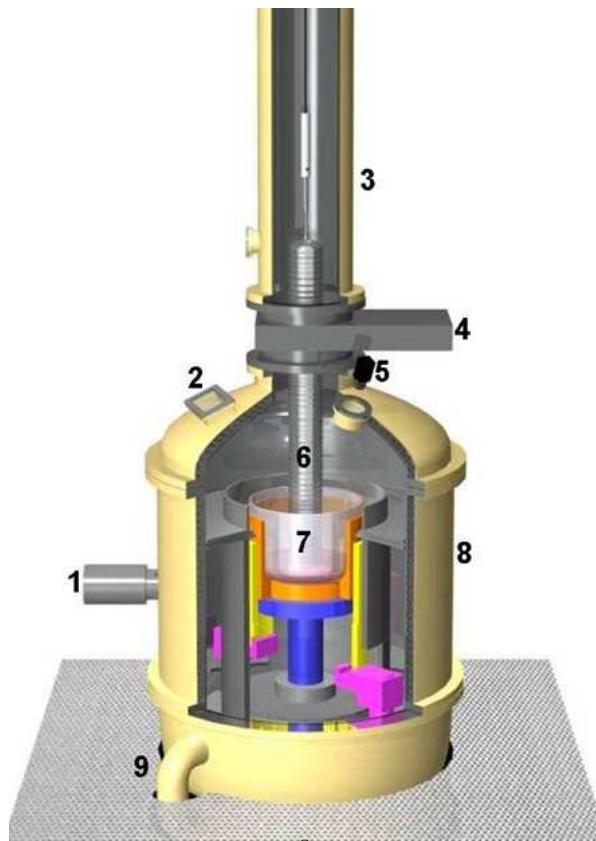
Ve výrobě monokrystalického křemíku v současnosti převažuje řízená krystalizace z taveniny – Czochralskoho (CZ) tažení. Je to nejlevnější dostupná metoda, která mimo jiné umožňuje růst velkých krystalů [1] (v současnosti může být délka monokrystalu až 2 m, přičemž křemíkové desky z tohoto krystalu mají průměr 450 mm). Při tomto procesu je vsádka vysoko čistého polykrystalického křemíku v křemenném kelímku vložena do grafitového



Obrázek 2.3: Zonální tavba křemíku (převzato z [15]).

kelímku a následně do tažičky (zařízení na výrobu křemíkových monokrystalů je na obr. 2.4). Tady se po vyčerpání celého zařízení (a nastavení průtoku argonu) polykrystalický křemík roztaví – teplota tání křemíku je 1413°C . Následuje vložení zárodečného krystalu (zárodku) vysoko čistého křemíku s předem danou orientací (nejčastěji používané orientace jsou (100) a (111)) do taveniny a začíná vlastní růst monokrystalu (obr. 2.5). Po Dashově zúžení [17] (díky němuž vznikne bezdislokační krystal) dochází k rozšíření vznikajícího monokrystalu na požadovaný průměr. Krystal i kelímek se otáčejí, většinou opačným směrem a jinou rychlostí (rotace způsobuje válcový tvar krystalu). Automatická regulace rychlosti tažení po celou dobu udržuje požadovaný průměr krystalu; typická rychlosť růstu je několik milimetrů za minutu [14]. Vznikající krystal je průběžně oplachován argonem, který zaručuje inertní atmosféru a také přispívá k lepšímu chlazení krystalu. Pro další zpracovávání (výroba křemíkových desek) se používá pouze válcová část krystalu.

Měrný odpor krystalu je řízen množstvím dopantu. Přímé legování se provádí dvěma způsoby: bud' vložením dopantu do vsádky polykrystalického Si (bór) nebo legováním taveniny dopanty s nízkou sublimační teplotou (fosfor, arsen a antimón) pomocí speciální ampule z vysoko čistého křemenného skla [14]. Pro výrobu slabě legovaných krystalů je výhodné použít silně legovaný křemík, který se vloží přímo do vsádky. Czochralskoho křemík obsahuje poměrně velké množství intersticiálního kyslíku – typicky v řádu 10^{18} cm^{-3} [19] (což je asi o dva řády více než v zonálním Si). Zdrojem kyslíku je v tomto případě křemenný kelímek – kyslíkové atomy se z něho dostávají do taveniny a část z nich se následně zabuduje do rostoucího krystalu.



Obrázek 2.4: Řez zařízením pro růst monokrystalů křemíku Czochralskoho metodou (převzato z [14]). Spodní pyrometr teploty (1), průzor do tažičky (2), horní komora (3), oddělovací klapka (4), horní pyrometr průměru (5), tažený krystal (6), křemenný kelímek (7) usazený do podpůrného grafitového kelímku, dolní procesní komora (8), odtah argonu a plynných zplodin (9).



Obrázek 2.5: Pohled do tažičky na rostoucí monokrystal křemíku (převzato z [18]).



Obrázek 2.6: Části 6" a 4" křemíkových ingotů získaných Czochralskoho tažením (převzato z [18]). Zleva: hlava, tělo (dvě části) a špice.



Obrázek 2.7: Leštění křemíkových desek (převzato z [18]).

2.1.4 Výroba křemíkových desek

Z křemíkového monokrystalu (připraveného Czochralského tažením) se po vychladnutí odřeže začátek (hlava) a konec (špice) – viz obr. 2.6. Zbylá válcová část (tělo) se poté pro snadnější manipulaci rozdělí na více částí. Z každého uskutečněného řezu se připraví jedna kontrolní deska tloušťky $\sim 1,5$ mm pro ověření měrného odporu (případně se použije i pro stanovení koncentrace intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku). Bezdislokační růst se ověruje na selektivně oleptané desce z konce válcové části krystalu [14].

Části ingotu, které splňující specifikaci, se obrousí na požadovaný průměr. Následuje zorientování krystalu, vybroušení hlavní fazety a rozřezání na jednotlivé desky (v současnosti se používají pily s vnitřním diamantovým bortem nebo tzv. drátořez, který zpracuje celou část krystalu najednou). Tloušťka křemíkové desky je přibližně 1 mm. Pomocí oboustranného broušení (lapování) a následného leptání se z desek odstraní vrstva materiálu narušená řezáním. Dále se zadní strana desek může upravit jedním z těchto procesů: úmyslné narušení pískováním, depozice vrstvy polykrystalického křemíku (oba procesy zvyšují getrační schopnost desek), depozice vrstvy oxidu křemíku. Nakonec je přední strana desek chemicko mechanicky vyleštěna (obr. 2.7). Výsledkem je zrcadlově lesklý povrch vhodný pro výrobu integrovaných obvodů [14].

2.2 Typy poruch křemíkové mříže

Defekty v křemíkových deskách se dají rozdělit různými způsoby. Např. podle jejich umístění rozlišujeme poruchy na povrchu a v objemu. Dále se budeme zabývat pouze defekty v objemu Si desky. Další možné dělení je podle jejich dimenze – bodové, čárové, plošné a objemové poruchy (viz tabulka 2.1). V této práci budeme převážně pomocí infračervené absorpční spektroskopie zkoumat poruchy bodové (příměsové intersticiální a substituční atomy), a také objemové (kyslíkové precipitáty). Čárové a plošné poruchy lze pozorovat i opticky – po selektivním leptání se v zorném poli optického mikroskopu mohou vyskytovat typické leptové obrazce (viz strana 68). Dislokace v polovodičích se v současnosti studují převážně pomocí rentgenové difrakce [20].

typ	dimenze	příklady
bodové	0	vakance, intersticiály, substituční atomy
čárové	1	hranové a šroubové dislokace, dislokační smyčky
plošné	2	vrstevné chyby
objemové	3	shluky defektů, precipitáty (kyslíkové, kovové), prázdná místa

Tabulka 2.1: Rozdělení defektů v křemíku podle jejich dimenze.

Defekty v křemíku lze rozdělit také podle toho, kdy vznikají (tabulka 2.2) – buď přímo během růstu krystalu, nebo až při následných žíhacích operacích (výroba IO). Lze říci, že

růstové defekty	žíhací defekty
vakance a vlastní intersticiály příměsové atomy (dopanty, C, N, O, ...) malé komplexy těchto defektů (termodonory, ...)	prázdná místa (voids) vrstevné chyby kyslíkové precipitáty shluky defektů (clustery) dislokační smyčky

Tabulka 2.2: Přehled defektů v křemíku podle jejich původu. Termodonory jsou zařazeny mezi růstové defekty, mohou ovšem vznikat i jako výsledek následného žíhání. Naopak některé žíhací defekty za určitých podmínek vznikají i během růstu krystalu.

vícedimenzionální poruchy se vytvářejí z bodových poruch až při žíhání. Vzorky ze začátku CZ krystalu ovšem projdou žíháním již během růstu [21], což může vést např. k vytvoření tzv. termodonorů (viz část 2.5), případně některých žíhacích defektů (viz část 2.4). V námi studovaných nežíhaných vzorcích nebyly např. pozorovány dislokace, ale u některých z nich jsme po žíhání již nalezli dislokační smyčky.

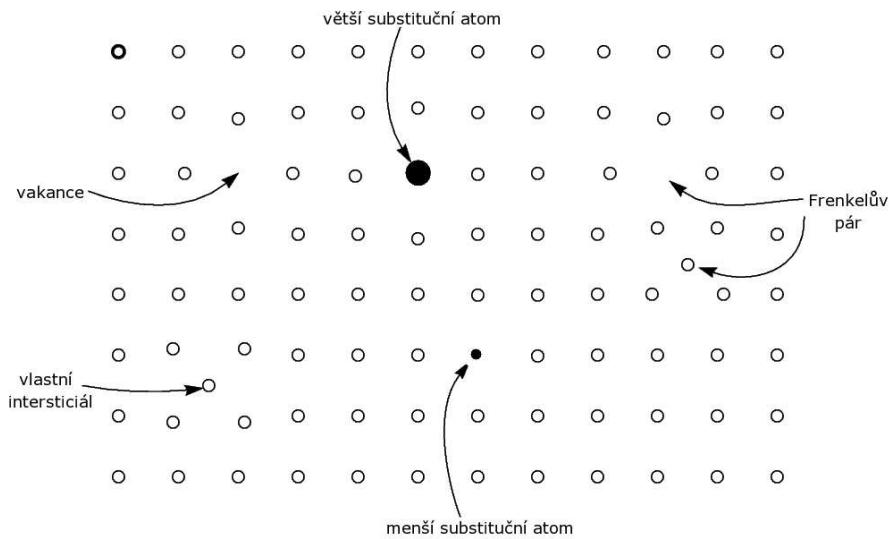
2.3 Bodové defekty

Jedná se o poruchy, které vždy mají velikost pouze jednoho atomu; většinou vznikají již přímo při výrobě monokrystalického křemíku. Mezi bodové defekty patří atomy příměsi (v substituční i v intersticiální pozici), neobsazená místa v mříži – vakance (V) a nadbytečné vlastní atomy, které nejsou ve svých pravidelných mřížových polohách – vlastní intersticiály (I). Některé druhy bodových defektů jsou schematicky znázorněny na obr. 2.8. Tyto poruchy lze rozdělit na intrinsické (vakance a vlastní intersticiály) a na extrinské (substituční a intersticiální příměsové atomy).

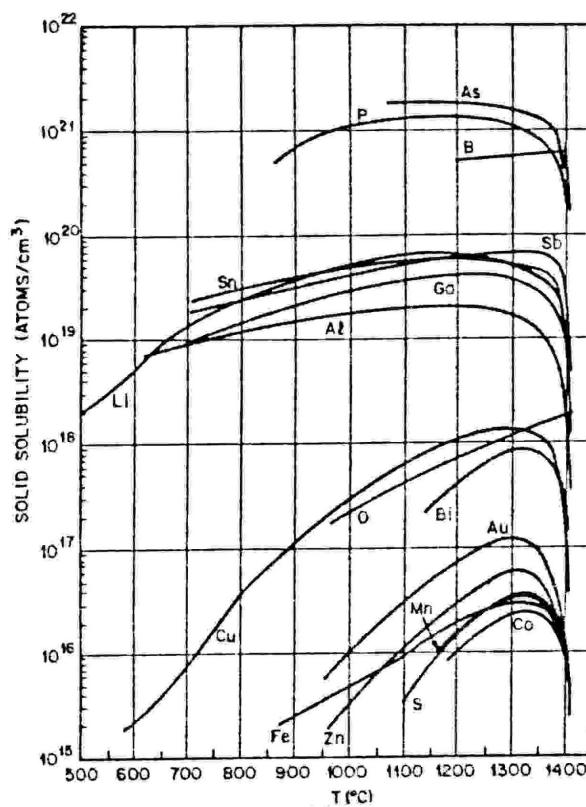
V křemíkovém monokrystalu existuje limit vnitřní rozpustnosti příměsí. Jedná se o maximální koncentraci daného prvku, kterou může mříž křemíku při určité teplotě přijmout. V okolí teploty tání dochází k poklesu rozpustnosti – viz obr. 2.9. Pokud se pomocí změny teploty dostane vzorek do oblasti s nižší rozpustností než je daná koncentrace příměsi v krystalu, dojde k přesycení a vzorek se do termodynamické rovnováhy dostane pouze precipitací (vysrážením) příměsových atomů – viz část 2.6.

Všechny bodové defekty se v krystalu pohybují difúzí – na obr. 2.10 jsou uvedeny základní mechanismy tohoto procesu v krystalové mříži. Difúze je přirozená vlastnost všech látek, kdy se jejich částice (pokud se mohou pohybovat) rozptylují do celého objemu a postupně ve všech jeho částech tak vyrovnávají svou koncentraci. Obecně mají bodové defekty na různých místech křemíkového krystalu různou koncentraci, gradient koncentrace způsobí jejich tok krystalem. První Fickův zákon popisuje tok \mathbf{J}_A atomů prvku A o koncentraci $n(A)$ jednotkovou plochou

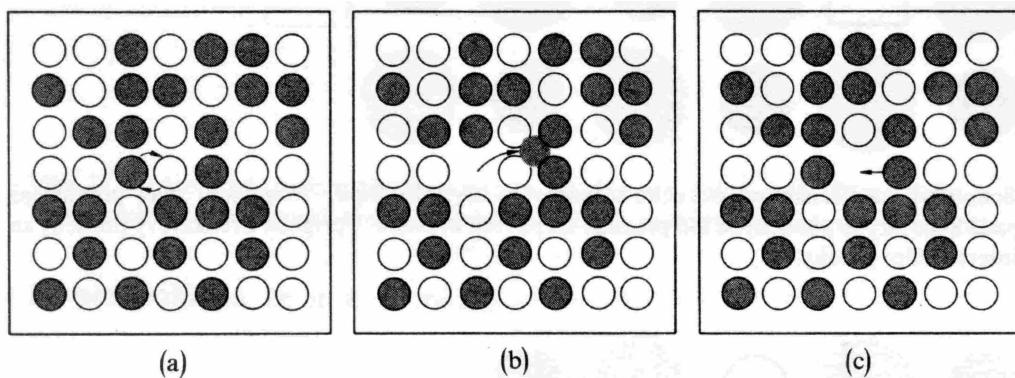
$$\mathbf{J}_A = -D_A \nabla n(A) . \quad (2.4)$$



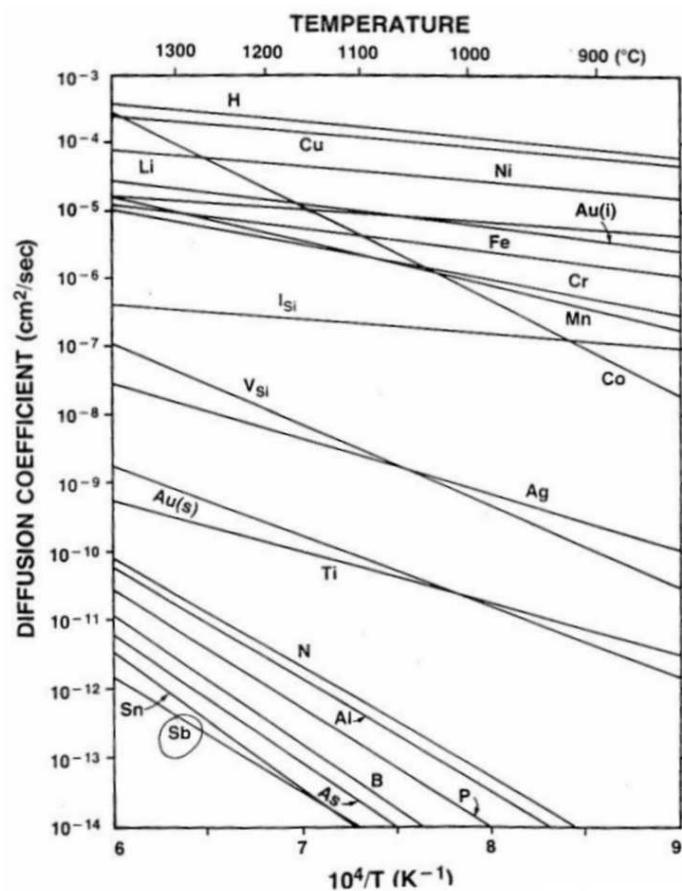
Obrázek 2.8: Schematický obrázek některých typů bodových poruch krystalové mříže (převzato z [1] a upraveno).



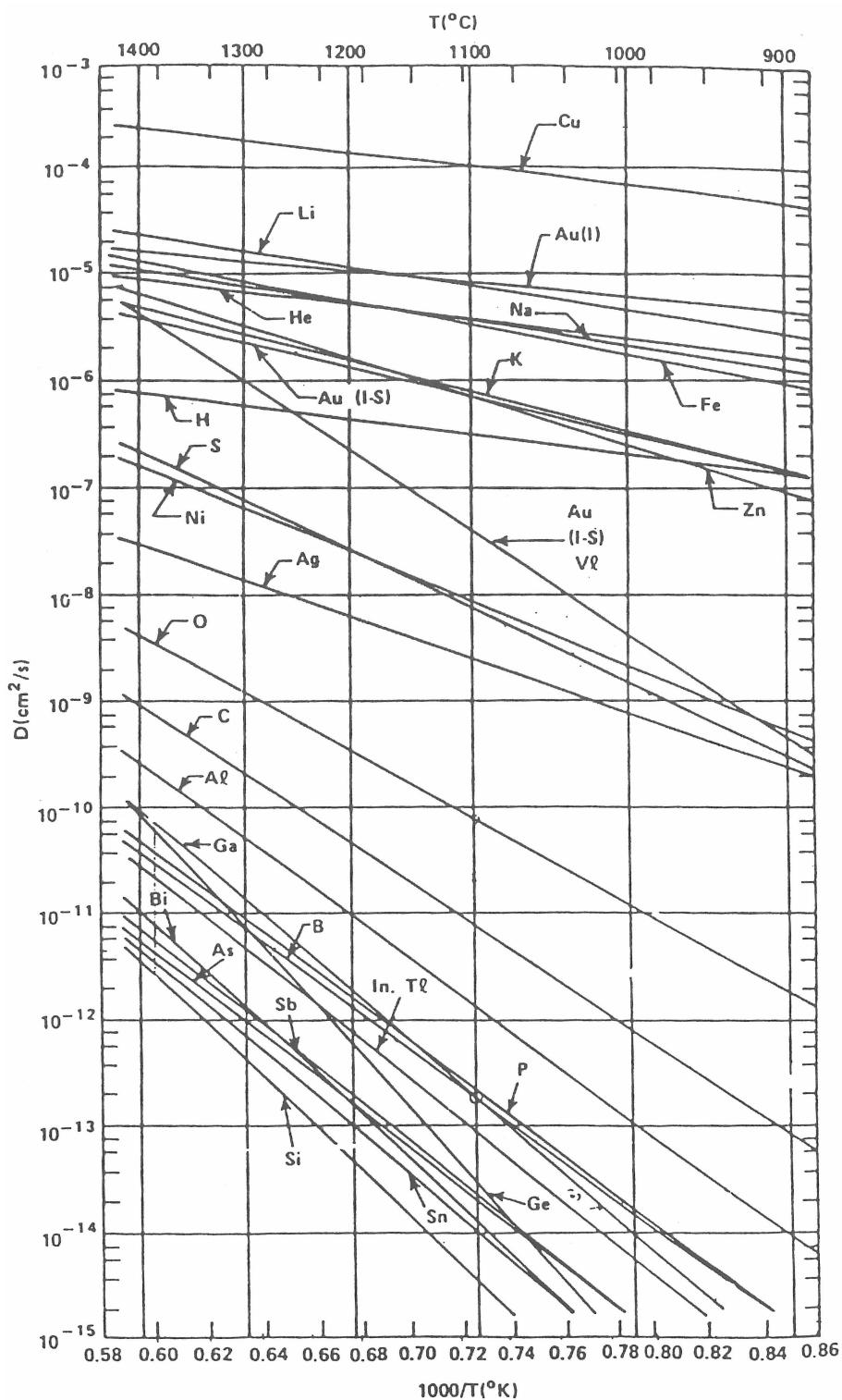
Obrázek 2.9: Rozpustnost některých příměsí v křemíku v závislosti na teplotě (převzato z [22]).



Obrázek 2.10: Tři základní mechanismy difúze v krystalové mříži: a) výměna míst otočením kolem středního bodu, b) přeskok do intersticiální polohy, c) atomy a vakance si vyměňují místa (převzato z [23]).



Obrázek 2.11: Difúzní koeficient některých bodových defektů v křemíku v závislosti na teplotě, převzato z [24] (I_{Si} – vlastní intersticiály, V_{Si} – vakance, N – dusík).



Obrázek 2.12: Difúzní koeficient některých bodových defektů v křemíku v závislosti na teplotě, převzato z [24] (O – kyslík, C – uhlík).

Konstanta D_A je difúzní koeficient prvku A v daném prostředí. Přesnější popis pomocí gradientu chemického potenciálu není v běžných případech nutný – vztah (2.4) je dostatečnou approximací.

Na obrázcích 2.11 a 2.12 je teplotní závislost difúzního koeficientu některých bodových defektů v křemíku. Tuto závislost difúzního koeficientu na teplotě T lze zapsat jako

$$D = D_0 \exp \frac{-E_a}{k_B T}, \quad (2.5)$$

kde E_a je aktivační energie procesu [25]. Aby nastala difúze, musí atom překonat potenciálovou bariéru sousedních atomů. Většina dopantů v křemíku (příměsi ze III. a V. skupiny) má E_a v intervalu 3,5–4,0 eV [23]. Dále přinášíme podrobnější informace o některých bodových defektech.

2.3.1 Vakance a vlastní intersticiály

Tyto přirozené bodové defekty patří mezi intrinsické (vlastní) poruchy. V tepelné rovnováze se i v jinak dokonalém krystalu vyskytuje jistý počet vakancí (V) a intersticiálů (I), protože entropie systému se zvýší díky přítomnosti rozuspořádání ve struktuře. Jedná se tedy o termodynamicky stabilní defekty [23].

Schottkyho porucha je jiný název pro vakanci [25]; v dokonalém krystalu může nastat přesunem atomu z mřížové polohy uvnitř krystalu do mřížové polohy na jeho povrchu. V tepelné rovnováze platí pro rovnovážný počet vakancí n v krystalu s N atomy Boltzmannova rozdělovací funkce. Pokud předpokládáme $n \ll N$ můžeme psát

$$n \approx N \exp \frac{-E_V}{k_B T}, \quad (2.6)$$

kde E_V je energie potřebná pro přenesení atomu na povrch krystalu; pro křemík je $E_V \sim 2,6$ eV [23]. Ze vztahu (2.6) vyplývá, že n klesá s klesající teplotou. Horní hranice rovnovážné koncentrace vakancí v křemíku (při bodu tání) je asi 10^{16} cm^{-3} . Během chladnutí krystalu se snižuje pohyblivost vakancí a část z nich se zabudovává do krystalu; při teplotě 1200 °C je jejich rovnovážná koncentrace asi 10^{13} cm^{-3} . Při pokojové teplotě se vakance téměř nepohybují a podle vztahu (2.6) by na přibližně 10^{43} atomů křemíku připadala pouze jedna vakance. Vakance ovšem mohou tvořit komplexy s příměsovými atomy (například s intersticiálním kyslíkem, s fosforem), což může způsobit přítomnost vázaných vakancí v rádu asi 10^{12} cm^{-3} i za pokojové teploty.

Za všech teplot dochází k migraci vakancí, kreaci a rekombinaci vakancí s intersticiály. Vakance i vlastní intersticiály se v krystalu pohybují difúzí (stejně jako extrinsické poruchy). Na obrázku 2.11 vidíme, že v křemíku je difúzní koeficient vlastních intersticiálů vždy vyšší než vakancí. Intrinsické poruchy (zejména vakance) mají ovšem velký vliv na difúzi příměsových atomů. Vakance totiž snižují hustotu atomů v mříži, čímž se urychluje difúze jak intersticiálních tak i substitučních příměsových atomů.

Frenkelův pár je komplex V-I, kdy se jeden atom z mřížové polohy přesunul do sousední intersticiální polohy (obr. 2.8) [8]. V diamantové mříži je rovnovážná koncentrace vakancí

vyšší než koncentrace vlastních intersticiálů, protože intersticiální atom generuje ve svém okolí značné napětí mříže. I intersticiály mohou tvořit komplexy s jinými bodovými defekty – např. společně s intersticiálním kyslíkem vytvářejí během chladnutí krystalu tzv. termodonory [19] (mohou být i vakantního typu). Jedná se o kyslíkové komplexy, které jsou elektricky aktivní (na rozdíl od intersticiálního kyslíku) – projevují se jako donory (viz část 2.5).

2.3.2 Dopanty

Dopanty patří mezi extrinsické poruchy v krystalu, přičemž jejich atomy jsou elektricky aktivní pouze v mřížových polohách. Legování se u CZ Si provádí dvěma způsoby: buď přímo vložením dopantu do vsádky polykrystalického Si nebo legováním taveniny (viz část 2.1.3). V polovodičích typu N se atomy dopantů chovají jako donory – v současnosti se pro křemík používá fosfor, arsen a antimон. V křemíku typu P se jako akceptor využívá převážně bor. Dopanty vždy způsobují v mříži pnutí, protože jejich atomy jsou větší nebo menší než atomy křemíku. V případě menších atomů vznikají v křemíku vlastní přebytečné intersticiály (pro případ větších atomů vakance), čímž se kompenzuje napětí mříže. Přehled možných dopantů v křemíku je uveden v tabulce 2.3, údaje jsou převzaty z [23].

skupina	dopant	značka	kovalentní poloměr (\AA)
III.	bór	B	0,88
	hliník	Al	1,26
	galium	Ga	1,26
	indium	In	1,44
IV.	uhlík	C	0,77
	křemík	Si	1,17
	germanium	Ge	1,22
	cín	Sn	1,40
V.	dusík	N	0,70
	fosfor	P	1,10
	arsen	As	1,18
	antimon	Sb	1,36
VI.	kyslík	O	0,66

Tabulka 2.3: Přehled možných dopantů v křemíku a jejich kovalentní poloměry [23].

Ty dopanty, které mají podobnou velikost atomu jako křemík – tedy P, As a Ge, nemají vliv na tvorbu defektů. Stejně tak legování prvky ze III. skupiny (Al, Ga a In) neovlivňuje vytváření vlastních intersticiálů a vakancí. Dopování borem a uhlíkem (malé atomy) způsobuje zánik shluků vakancí (voids, D-defekty) a naopak se vytvářejí velké

dislokační smyčky (A-defekty). Legování velkými atomy (Sn a Sb) má opačný efekt – dochází k tvorbě shluků vakancí [23].

Pomocí ASTM normy [26] můžeme ze stejnosměrného elektrického odporu legovaného křemíku (změřeného za pokojové teploty) určit koncentraci dopantů (a také opačně). Přítomnost volných nosičů náboje totiž ovlivňuje dielektrickou funkci, přičemž dlouhovlnnou limitou elektrické vodivosti (3.33) je stejnosměrná elektrická vodivost [27]. Tento mechanismus lze popsat pomocí empiricky upraveného Drudeova příspěvku do dielektrické funkce [28] (část 3.4). Následným fitováním příslušné části spektra pak dostaneme koncentraci volných nosičů [29], která se ovšem v principu liší od koncentrace dopantů.

skupina	dopant	značka	poloha pásu (cm^{-1})
III.	bór	B	319,6
	hliník	Al	473,2
	galium	Ga	548,0
	indium	In	1175,9
V.	fosfor	P	316,0
	arsen	As	382,0
	antimon	Sb	293,6

Tabulka 2.4: Přehled poloh charakteristických absorpčních pásů dopantů v křemíku [30]. Uvedeny jsou pouze ty pásy, které se využívají pro určení koncentrace elektricky aktivních příměsí.

Ne všechny atomy dopantů jsou totiž elektricky aktivní – mohou vytvářet různé komplexy. Podstatný je také vliv teploty – při dostatečně nízkých teplotách je elektron (díra) lokalizován na příslušném příměsovém atomu. V infračerveném absorpčním spektru se poté objevují série absorpčních pásů, které jsou charakteristické pro každý typ dopantu. Tohoto jevu využívá norma [30], kdy je vzorek křemíku zchlazen na teplotu menší než 15 K. Pak je počet volných nosičů zanedbatelně malý a celkový počet elektricky aktivních příměsí můžeme určit pomocí výšky pásů uvedených v tabulce 2.4 a vhodného kalibračního koeficientu.

2.3.3 Intersticiální kyslík

Kyslík je jednou z nejběžnějších a zároveň jednou z nejdůležitějších příměsí v křemíku. Jeho koncentrace má totiž zásadní vliv na objemovou getraci – zachytávání atomů kovů v okolí kyslíkových precipitátů (viz části 2.3.6 a 2.6). Do krystalu CZ Si se kyslík dostává přímo během procesu tažení, kdy dochází k rozpouštění stěny křemenného kelímků a uvolňování kyslíku do taveniny (viz část 2.1.3). Většina (přibližně 99 %) atomů kyslíku se z volné hladiny taveniny odpařuje ve formě vysoce prchavého oxidu SiO , pouze asi 1 % se zabudovává do vznikajícího krystalu křemíku. Koncentraci intersticiálního kyslíku v krystalu

tedy ovlivňují čtyři navzájem související faktory: rozpouštění stěny křemenného kelímku, proudění taveniny v křemenném kelímku, vypařování kyslíku z volné hladiny taveniny a podmínky na fázovém rozhraní krystal-tavenina [14]. Kyslíkové atomy v křemíkové mříži preferují vazebně centrovaná intersticiální místa s typickou koncentrací $[O_i] \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; komplex Si-O_i-Si je znázorněn na obrázku 2.13. Intersticiální kyslík je tedy elektricky neutrální a jeho rozpustnost v Si je maximální při teplotě tání (přibližně $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), s klesající teplotou řádově klesá (viz obr. 2.9). Ve FZ Si se kyslík obvykle vyskytuje v mnohem nižších koncentracích – typicky je $[O_i] \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [19].

Pro určení koncentrace intersticiálního kyslíku v křemíku se běžně využívá infračervená spektroskopie [31, 32]. V případě silně legovaných vzorků (neprůhledných pro infračervené světlo) lze využít i normu [33], kde se koncentrace intersticiálního kyslíku v Si určuje pomocí SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Další normy se zabývají radiální změnou koncentrace O_i v křemíkových deskách [34] a měřením úbytku O_i po precipitačních žíháních [35]. Je také možné využít metodu GFA (Gas Fusion Analysis), kdy je vzorek umístěný v grafitovém kelímku roztaven v inertní atmosféře. Pomocí infračervené spektroskopie je stanovenou množství vzniklého CO, které se poté přepočítá na koncentraci kyslíku v daném vzorku.

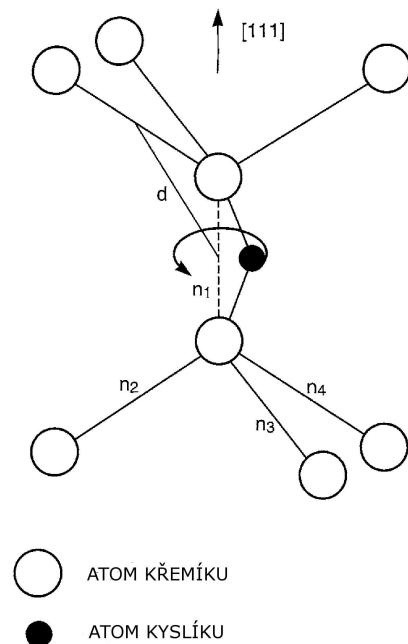
Infračervené absorpční pásy intersticiálního kyslíku v křemíku

Při studiu infračerveně aktivních vibrací intersticiálního kyslíku v křemíku se často můžeme omezit na jeho nejbližší sousedy, jedná se pak tedy o tríatomovou molekulu Si-O-Si s vazebným úhlem přibližně 130° [36]. Intersticiální kyslík v křemíku se v infračervené oblasti projevuje pomocí tří základních vibračních módů, které jsou znázorněny na obrázku 2.14. S těmito módy jsou spojeny základní absorpční pásy ve střední infračervené oblasti na 515 , 1107 a 1205 cm^{-1} , od kterých jsou odvozeny další pásy na 1013 , 1227 a 1720 cm^{-1} [37]. Ve všech případech se jedná o lokalizované kmity, které se nemohou dále šířit do okolní mříže, naopak mřížové fonony je svými kmity narušují a s rostoucí teplotou tedy šířka všech těchto pásů roste. V poslední době došlo k objevu dalších absorpčních pásů intersticiálního kyslíku v křemíku [38].

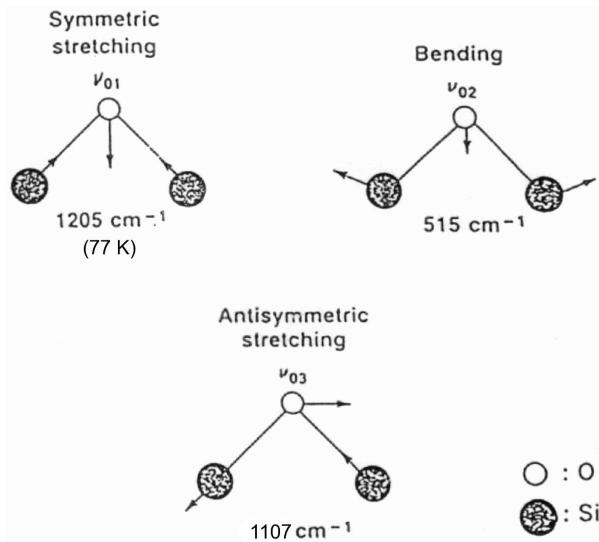
Absorpční pás na 1205 cm^{-1} odpovídá symetrickému vibračnímu módu ν_{01} a je pozorovatelný převážně při nízkých teplotách [40]. Za pokojové teploty se přesouvá na vlnočet 1227 cm^{-1} a jeho intenzita se snižuje [37].

Absorpční pás na 515 cm^{-1} odpovídá symetrickému vibračnímu módu ν_{02} ; jeho poloha a tvar se ze změnou teploty příliš nemění – teplotní posun je stejný jako u pozadí multifononové absorpce. Nachází se v oblasti se silnou absorpcí (multifononová absorpce křemíkové mříže a případná absorpce na volných nosičích náboje), proto se pro stanovení koncentrace O_i běžně nepoužívá. Případné měření tohoto absorpčního pásu musí být tedy pro silněji legovaný křemík prováděno na velmi tenkých vzorcích [19]. Slabý absorpční pás na 1013 cm^{-1} je pravděpodobně druhá harmonická frekvence pásu 515 cm^{-1} [37].

Absorpční pás na 1107 cm^{-1} odpovídá antisymetrickému vibračnímu módu ν_{03} ; jeho poloha a tvar se ze změnou teploty výrazně mění – viz níže. Je to nejintenzivnější pás intersticiálního kyslíku, v polovodičovém průmyslu se běžně používá pro stanovení koncentrace O_i [31]. Tato norma je aplikovatelná pro koncentrace intersticiálního kyslíku od



Obrázek 2.13: Geometrie vazby intersticiálního kyslíku v křemíku. Je zde vidět malá odchylka polohy kyslíkového atomu od osy $\langle 111 \rangle$ a také přeskoková vzdálenost d pro difúzi. Atomy O_i mohou být umístěny ve čtyřech ekvivalentních směrech označených n_1 až n_4 . Příslušné koncentrace nebudou shodné, pokud bude na krystal v jednom směru působit tlaková síla. Převzato z [19] a upraveno.



Obrázek 2.14: Tři základní vibrační módy intersticiálního kyslíku v křemíku. Převzato z [39] a upraveno.

1×10^{16} až po přibližně 2×10^{18} atomů/cm³. Dále je podle této normy měření správné tehdy, pokud polosírka absorpčního pásu na tomto vlnočtu (FWHM – Full Width of Half Maximum) při teplotě 300 K není větší než 32 cm⁻¹. Tuto normu nelze použít pro silněji legované vzorky (měrný odpor menší než přibližně 0,1 Ωcm), u kterých absorpcie na volných nositelích již znatelně ovlivňuje absorpční pás O_i. Známe-li tedy absorpční koeficient dK na 1107 cm⁻¹ příslušející pouze příměsové absorpci intersticiálního kyslíku, pak se jeho koncentrace určí ze vztahu

$$[O_i] = C \cdot dK , \quad (2.7)$$

kde C je příslušný kalibrační koeficient. V tabulce 2.5 jsou uvedeny všechny používané kalibrační koeficienty, přičemž v této práci jsme použili hodnotu $3,14 \times 10^{17}$ cm⁻² (stejně jako autoři většiny prací z poslední doby, např. [19, 41, 42]). Při stanovení příměsové absorpcie dK je také nutné odečíst multifononovou absorpci křemíkové mříže (viz obr. 1.1). Pro tento účel je výhodné použít jako referenční vzorek zonální křemík, kde je koncentrace intersticiálního kyslíku obvykle asi stokrát nižší než v CZ Si. Případně lze místo měření referenčního vzorku využít vhodnou parametrizaci tohoto multifononového pozadí [43]. Absorpčnímu pásu intersticiálního kyslíku na 1107 cm⁻¹ se podrobněji věnujeme v části 5.1.

kalibrační koeficient	hodnota pro získání [O _i] v ppma	hodnota pro získání [O _i] v at./cm ³
New ASTM, DIN	4,90	$2,45 \times 10^{17}$
JEIDA	6,06	$3,03 \times 10^{17}$
Guo Biao	6,20	$3,10 \times 10^{17}$
IOC-88	6,28	$3,14 \times 10^{17}$
Old ASTM	9,63	$4,815 \times 10^{17}$

Tabulka 2.5: Přehled kalibračních koeficientů pro určení koncentrace O_i v Si infračervenou spektroskopii pomocí velikosti absorpčního pásu na 1107 cm⁻¹. Tyto koeficienty platí pouze pro měření provedená za pokojové teploty; převzato z [31].

Konečně absorpční pás na 1720 cm⁻¹ je pravděpodobně kombinací vibračního módu ν₀₃ s dalším módem, který není samostatně infračerveně aktivní [38]. Poloha tohoto pásu mimo pozadí multifononové absorpcie je výhodná pro měření koncentrace O_i na tlustých vzorcích, případně přes celou šířku křemíkového monokrystalu (několik desítek centimetrů).

Kyslíkové komplexy

Kyslíkové atomy roztahují mříž křemíku, je tedy pro ně výhodné vytvářet komplexy s vakancemi [42, 44, 45]. Tvoří také komplexy s atomy dalších příměsových prvků – např. s atomy uhlíku [46, 47], dusíku (viz část 2.3.5) a bóru [48]. Již dříve bylo řečeno, že během růstu křemíkového monokrystalu mohou z atomů intersticiálního kyslíku vzniknout tzv. termodonory (část 2.5). Při žíhacích operacích během výroby integrovaných obvodů mo-

hou dále vznikat kyslíkové precipitáty (část 2.6), které se uplatňují při zachytávaní atomů těžkých kovů (getrace – část 2.3.6).

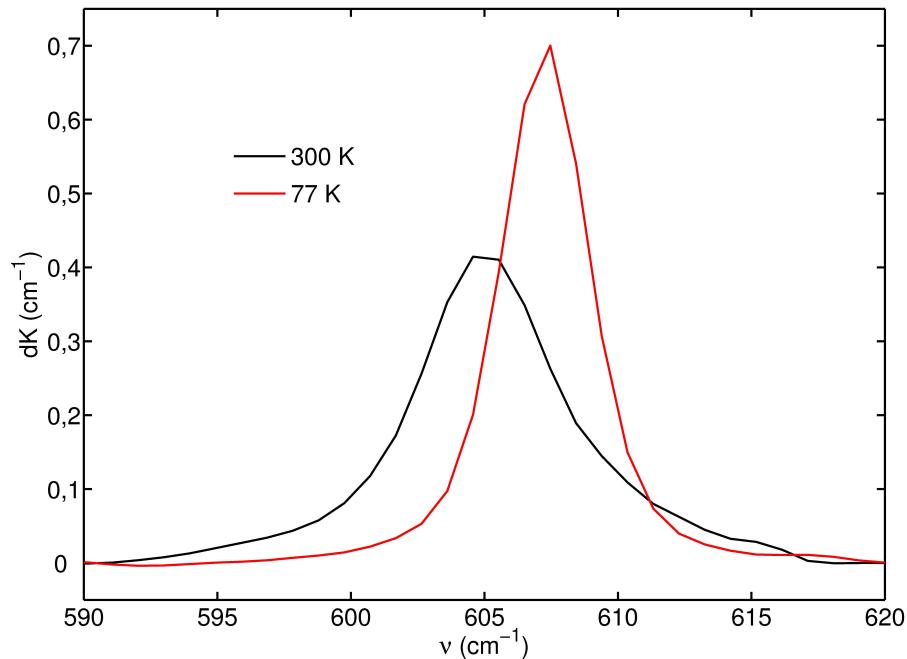
2.3.4 Substituční uhlík

Do CZ i FZ křemíku se uhlík dostává přímo při jeho výrobě, přičemž uhlíkové atomy zaujímají v křemíkové mříži substituční pozice, ve kterých jsou elektricky neutrální. V CZ Si, kde křemíková tavenina nepřichází přímo do kontaktu s uhlíkovými částmi tažičky, bývá obvykle nižší koncentrace substitučního uhlíku než ve FZ Si. Substituční uhlík (C_s) je v křemíku nežádoucí příměs, protože má energiové hladiny v pásu zakázaných energií, čímž se snižuje doba života minoritních nosičů náboje. Jak již bylo řečeno výše, uhlík způsobuje v křemíku zánik shluků vakancí (voids) a naopak podporuje vytváření velkých dislokačních smyček (A-defekty). Vytváří také komplexy s atomy intersticiálního kyslíku, které pak významně ovlivňují precipitaci kyslíku – fungují totiž jako zárodky (nukleační centra) kyslíkových precipitátů [49]. Maximální rozpustnost C_s v Si je přibližně $3,5 \times 10^{17}$ atomů/cm³ [47], přičemž vysoká koncentrace intersticiálního kyslíku může tento limit dále zvýšit. Přítomnost atomů O_i totiž zvětšuje mřížový parametr křemíku, který naopak malé substituční atomy uhlíku zmenšují. V současnosti vyráběných CZ Si krystalech je koncentrace C_s menší než $\sim 5 \times 10^{14}$ atomů/cm³, přičemž v zonálním křemíku bývá v rádu 10^{15} atomů/cm³.

kalibrační koeficient (závisí na teplotě měření)	hodnota pro získání [C_s] v ppma	hodnota pro získání [C_s] v at./cm ³
300 K	1,64	$8,2 \times 10^{16}$
pod 80 K	0,74	$3,7 \times 10^{16}$

Tabulka 2.6: Přehled kalibračních koeficientů pro určení koncentrace C_s v Si infračervenou absorpční spektroskopíí, převzato z [50].

Pro stanovení koncentrace substitučního uhlíku se běžně používá metoda založená na infračervené absorpční spektroskopii, která je popsána v normě [50]. Využívá se zde lokalizovaného vibračního módu C_s na vlnočtu 605 cm^{-1} (300 K). Na nízkých teplotách (pod 80 K) se tento absorpční pás posouvá na $607,5\text{ cm}^{-1}$, přičemž se výrazně snižuje jeho polosířka (FWHM je na 300 K asi 6 cm^{-1} oproti přibližně 3 cm^{-1} na teplotě pod 80 K). Na obrázku 2.15 je zobrazena naměřená teplotní závislost tohoto absorpčního pásu pro vzorek zonálního křemíku V061 (viz část 6.1). V souhrnu se při snížení teploty zvýší citlivost metody o jeden řád – z 5×10^{15} (300 K) na $0,5 \times 10^{15}$ atomů/cm³ (pod 80 K). V této spektrální oblasti je ovšem v křemíku silné pozadí multifotonové absorpce (viz obr. 1.1); na vlnočtu 610 cm^{-1} (300 K) je dokonce její maximum [9, 43]. Je tedy výhodné při měření použít jako referenci vzorek křemíku s co nejnižší koncentrací substitučního uhlíku. Vzhledem k jeho malému rozdělovacímu koeficientu (0,07 dle [51]) pocházejí vzorky s nejnižší



Obrázek 2.15: Naměřená teplotní závislost příměsové absorpcie (dK) substitučního uhlíku ve vzorku FZ Si V061. Z měření na teplotě 77 K byla podle [50] stanovena koncentrace C_s v tomto vzorku na $2,63 \times 10^{16}$ at./ cm^3 .

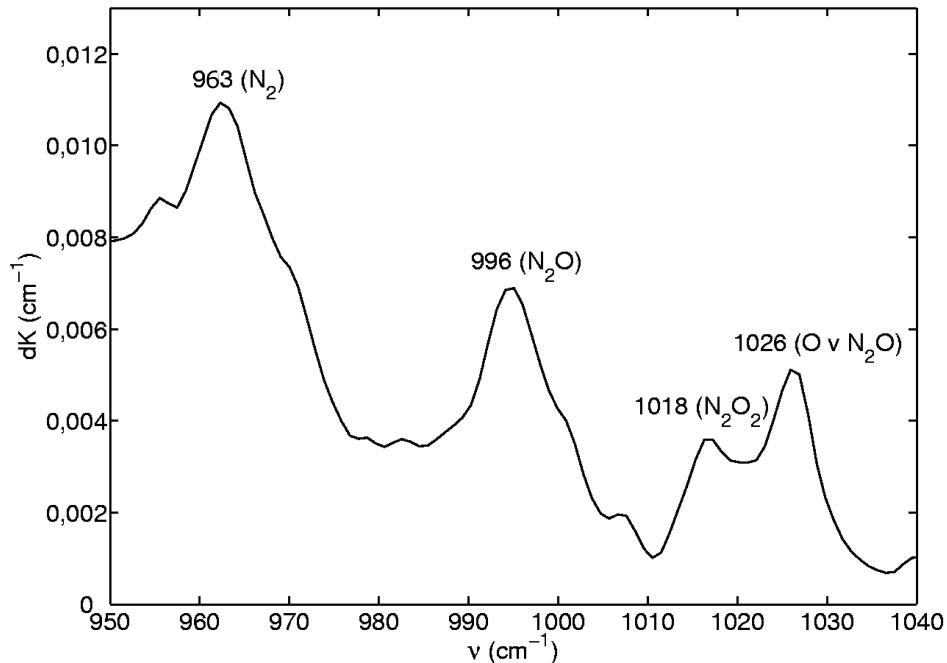
koncentrací C_s vždy ze začátku CZ Si krystalu. Změřením koncentrace C_s takto vymezené skupiny vzorků a následným výběrem je možné získat vhodnou referenci. V tabulce 2.6 jsou uvedeny příslušné kalibrační koeficienty, pomocí nichž můžeme stanovit koncentraci C_s . Musíme ovšem znát velikost příměsové absorpcie příslušející pouze substitučnímu uhlíku (dK) v maximu tohoto absorpčního pásu; dále se postupuje obdobně jako v případě intersticiálního kyslíku (vztah (2.7)).

2.3.5 Dusík

Existují dva hlavní důvody, proč se Si krystaly legují dusíkem. Prvním z nich je znehybnění dislokací, což má za následek zvětšení mechanické pevnosti FZ i CZ Si desek [16, 52]. Druhým důvodem je zvýšení precipitace kyslíku, což vede ke zlepšení (intrinsické) geatrační schopnosti desek [53, 54]. Dopování dusíkem během růstu krystalu (na úroveň srovnatelnou s koncentrací vakancí – $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) vede k vytvoření komplexů N-V a N-V-O (N dusík, V vakance a O kyslík) [55]. Při žíhacích operacích (výroba IO) pak tyto komplexy v CZ Si slouží jako zárodky precipitátů [56, 57]. V porovnání se standardním CZ Si je v dusíkem legovaném krystalu vyšší hustota precipitátů, které jsou také teplotně stabilnější [58]. Legování dusíkem tedy zmenšuje velikost žíhacích defektů, což zvyšuje

výtěžnost výroby integrovaných obvodů. Dusíkový doping se také používá pro omezení růstových defektů jak vakantního tak i intersticiálního typu [59, 60].

V současnosti se používají dva způsoby legování monokrystalu Si dusíkem. První způsob spočívá ve využití dusíkové atmosféry při výrobě krystalu (vhodné zejména pro FZ Si). Při druhém se přímo do vsádky mezi polykrytalický Si vkládá zdroj dusíku (např. křemíkové desky s vrstvou Si_3N_4 [12]), což lze použít pouze u CZ Si (viz část 2.1.3). Většina atomů dusíku potom zaujímá v křemíku intersticiální polohu (pouze asi 4-5 % je v substitučních polohách, kde jsou elektricky aktivní jako donory [12]).



Obrázek 2.16: Naměřené spektrum příměsové absorpce (300 K) nežíhaného vzorku CZ Si N1157C. Pro zjištění koncentrace dusíku ($1,3 \times 10^{15} \text{ at. cm}^{-3}$) byly použito absorpčních pásů na vlnočtech 963, 996 a 1018 cm^{-1} [61].

Měření koncentrace dusíku v CZ Si pomocí infračervené absorpční spektroskopie je obtížnější než v případě intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku. Koncentrace dusíku je obvykle nízká a jeho interakce s kyslíkem a vakancemi je složitější. V infračerveném spektru FZ Si můžeme pozorovat absorpční pásy na 764 a 963 cm^{-1} , které jsou přisuzovány lokalizovanému vibračnímu módu N-N (pár dusíkových intersticiálů) [62]. V CZ Si jsou navíc absorpční pásy příslušející komplexům N-O, např. 801 , 996 , 1018 a 1026 cm^{-1} [63]. Existují dvě metody stanovení koncentrace N v CZ Si, které využívají výše uvedených absorpčních pásů. Jedna je postavena na využití součtu absorpčních koeficientů pásů na 963 , 996 a 1026 cm^{-1} [64], druhá využívá pásů na 963 , 996 a 1018 cm^{-1} [61]. Kalibrační

koeficient byl v obou případech stanoven na $1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, což je velmi blízko hodnotě používané u FZ Si pro pás 963 cm^{-1} ($1,83 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) [62]. Kalibrační koeficient byl v některých případech určen pomocí SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy – hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů) s využitím normy ASTM [65].

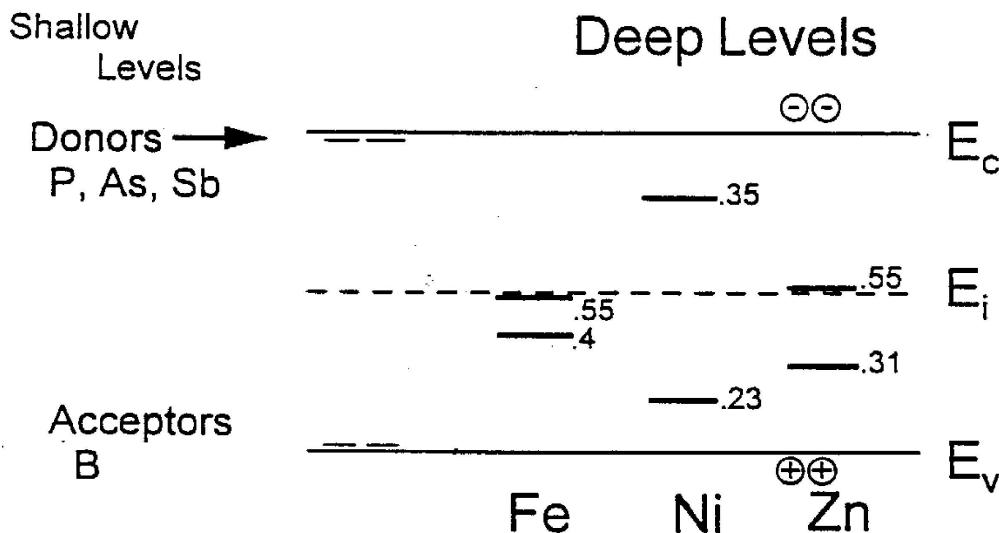
V této práci jsme určovali koncentraci dusíku v CZ Si pomocí součtu absorpčních koeficientů pásů páru intersticiálů (N_2), komplexů N_2O a N_2O_2 [61], přičemž byl použit téměř stejný kalibrační koeficient jako pro FZ Si. Citlivost této metody je přibližně $1 \times 10^{14} \text{ at. cm}^{-3}$. Na obrázku 2.16 je absorpční příměsové spektrum nežíhaného vzorku CZ Si N1157C (viz část 6.2), které bylo změřeno na pokojové teplotě. Pro odečtení pozadí multifononové absorpce mříže křemíku jsme použili referenční vzorek CZ Si, který nebyl dopován dusíkem. Ukazuje se, že v případě CZ Si je vhodným doplňkem i teoretický výpočet koncentrace dusíku pomocí rozdělovacího koeficientu 7×10^{-4} [66] a 100% legovací účinnosti [12].

Nedávno byla publikována i nová vysoce citlivá metoda určení koncentrace dusíku v CZ Si [67] (hranice detekce $\sim 5 \times 10^{12} \text{ at. cm}^{-3}$). Využívá se zde nízkoteplotního měření (pod 15 K) ve vzdálené infračervené oblasti (FIR), kde se také vyskytují absorpční pásy související s komplexy N-O. Autoři prací [68, 69] využili prvopřincipiální teorii funkcionálu hustoty k určení lokalizovaných vibračních mód dusíkových komplexů v křemíku a porovnali tyto teoretické výsledky s experimentálními hodnotami z infračervené spektroskopie.

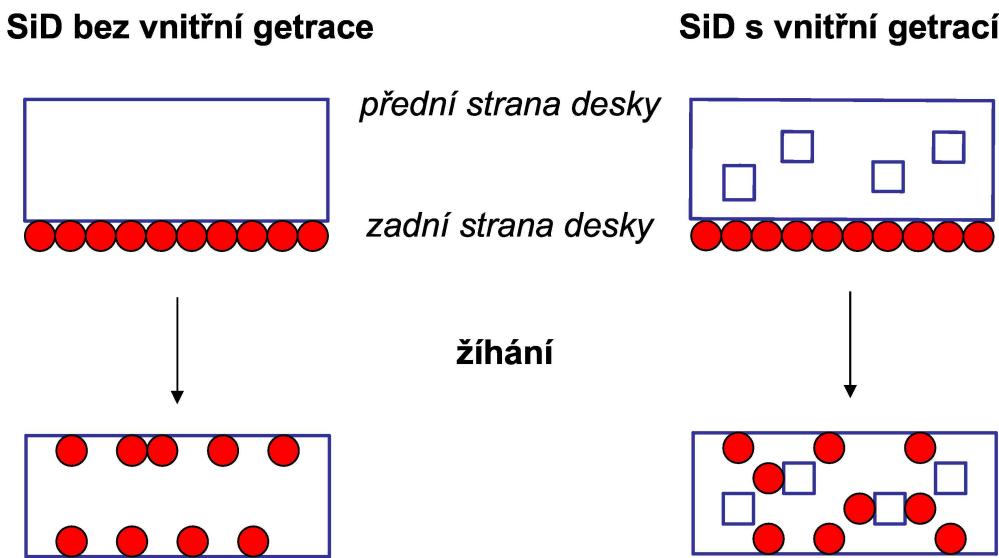
2.3.6 Těžké kovy a jejich getrace

Atomy všech kovů jsou nežádoucími příměsemi v monokrystalu křemíku, vytvářejí totiž do datečné energiové hladiny uprostřed pásu zakázaných energií (viz obr. 2.17). Jejich koncentrace už v řádu 10^{10} cm^{-3} způsobuje nárůst rekombinace minoritních nosičů náboje. Protože však všechny kovy mají rozdělovací koeficient řádově 10^{-4} (měď má 0,0004 a další kovy ještě méně), hromadí se při procesu Czochralského tažení v tavenině a výsledný monokrystal má větší čistotu než vstupní polykrystalický materiál. Při výrobě křemíkových desek a následně integrovaných obvodů je zapotřebí zabránit kontaminaci povrchu kovy, neboť povrchová koncentrace kovů v řádu 10^{11} cm^{-2} již může ohrozit funkčnost integrovaného obvodu. Kovy totiž mají vysoký difúzní koeficient (viz obr. 2.11 a 2.12), proto je nutné před každou žlávací operací povrch křemíkové desky co nejdůkladněji očistit. Koncentraci kovů v křemíku lze stanovit např. neutronovou aktivační analýzou. Protože se však jedná o velmi nízké koncentrace, je většinou nutné použít nepřímé metody. Nejrozšířenější je měření doby života minoritních nositelů náboje, kdy tato doba s rostoucí koncentrací kovů rychle klesá [14].

Getrace je proces zachytávání nežádoucích kovových nečistot, kdy dochází k poklesu jejich koncentrace v aktivní oblasti integrovaného obvodu. Tento proces můžeme rozdělit na vnější getraci (extrinsic gettering) a vnitřní getraci (intrinsic gettering). Při vnější getraci dochází k zachycování nečistot na obou površích křemíkové desky. Protože chceme mít v aktivní oblasti IO (vrstva $\sim 10 \mu\text{m}$ křemíku u leštěné strany desky) co nejnižší koncentraci kovů, je výhodné zvětšit getrační schopnost zadní strany křemíkové desky. V praxi se k tomu účelu využívá např. depozice vrstvy polykrystalického křemíku (PolySi), případně úprava zadní strany pomocí pískování (BSD – Back Side Damage). Nevýhodou tohoto typu



Obrázek 2.17: Schematický obrázek příměsových energiových hladin v pásu zakázaných energií křemíku. Jsou zde odlišeny mělké donorové a akceptorové hladiny od hlubokých hladin příslušejících kovovým atomům (převzato z [24]).



Obrázek 2.18: Schematický obrázek principu vnitřní (intrinsické) getrace křemíkové desky. Atomy těžkých kovů jsou znázorněny plnými červenými kroužky, getrující defekty prázdnými čtverečky.

getrace je to, že během výroby IO dochází k poklesu getrační kapacity – např. při procesním žíhání nastává rekristalizace polykrystalické vrstvy Si na zadní straně desky. Naopak při vnitřní getraci se atomy kovů zachytávají přímo na defektech uvnitř křemíkové desky (viz obr. 2.18). V případě CZ Si je výhodné pro tento účel využít kyslíkové precipitáty (a je doprovázející defekty), které mohou vzniknout v objemu křemíkové desky přímo během žíhání při výrobě integrovaných obvodů [19].

Výrobci integrovaných obvodů preferují takové křemíkové desky, které v aktivní oblasti neobsahují jiné defekty než bodové. V této oblasti, do hloubky asi $10 \mu\text{m}$ pod povrchem, by tedy při výrobě čipů neměly vznikat žádné kyslíkové precipitáty (tzv. denudovaná zóna – viz část 2.6). Ve zbylém objemu je naopak vznik kyslíkových precipitátů žádoucí. Bude tak totiž stále zachována dostatečná getrační kapacita, i když se vlivem žíhání sníží getrační schopnost zadní strany křemíkové desky.

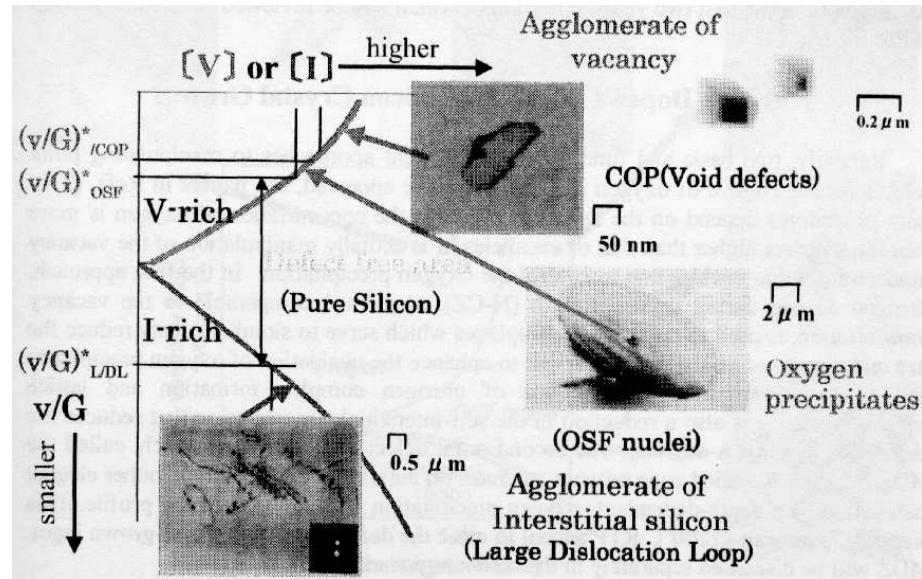
2.4 Intersticiální a vakantní typ defektů

Již po ukončení tažení můžeme v Czochralskoho křemíku identifikovat řadu nebodových defektů. Ukazuje se, že dominantní typ defektů je určen poměrem koncentrací vakancí a vlastních intersticiálů. Při vyšší koncentraci vakancí mluvíme o vakantním typu krytalu a naopak při vyšší koncentraci intersticiálů o intersticiálním typu. Mezi intersticiální defekty patří např. komplexy intersticiálního křemíku (vznikají z vlastních křemíkových intersticiálů), které mohou být příčinou vzniku velkých dislokačních smyček. Zárodky kyslíkových precipitátů (při jejichž dalším růstu mohou vznikat vrstevné chyby) společně se shluky vakancí (voids) jsou naopak zástupci vakantních defektů [56].

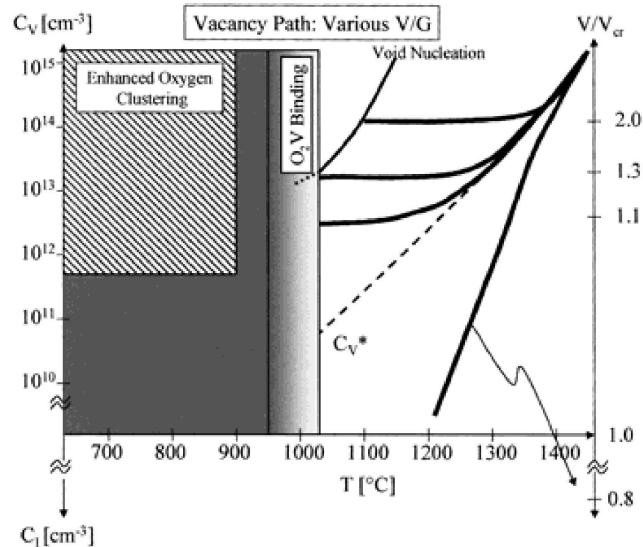
defekty v CZ Si	Voronkovův parametr
komplexy intersticiálního křemíku	$\xi < \xi_0$
vlastní křemíkové intersticiály	$\xi < \xi_0$
dokonalý křemíkový monokrystal	$\xi = \xi_0$
vakance	$\xi > \xi_0$
kyslíkové precipitáty	$\xi > \xi_0$
voids (shluky vakancí)	$\xi > \xi_0$

Tabulka 2.7: Rozdělení defektů v Czochralskoho křemíku podle vztahu Voronkovova parametru ξ ke kritické hodnotě ξ_0 .

Voronkov publikoval metodu [44, 45, 70, 71], s jejíž pomocí lze díky parametru ξ určit tento typ krystalu. Voronkovův parametr $\xi = v/G$ je poměr rychlosti růstu krytalu v a teplotního gradientu G na rozhraní krystalu a taveniny (podél osy krystalu). Při růstu krystalu vznikají na fázovém rozhraní vlastní intersticiály i vakance ve srovnatelných koncentracích a dále dochází k jejich difúzi a rekombinaci. Pokud je parametr ξ menší



Obrázek 2.19: Přehled různých růstových defektů (obrázky z TEM) v závislosti na Voronkovově parametru v/G , kde v je rychlosť růstu krystalu a G teplotní gradient na rozhraní krystalu a taveniny; převzato z [56].



Obrázek 2.20: Ilustrace začlenění vakancí do rostoucího krystalu Czochralského křemíku. Je zde zobrazen úbytek koncentrace vakancí C_V (díky rekombinaci s vlastními intersticiály během ochlazování krystalu) pro několik hodnot parametru v/G vzhledem k jeho kritické hodnotě. Tento poměr je označen jako V/V_{cr} na ose vpravo. Každé hodnotě tohoto parametru (rychlosti růstu krystalu) odpovídá různá hodnota saturované koncentrace vakancí. V případě $V/V_{cr} = 0,8$ je krystal intersticiálního typu; převzato z [45].

než kritická hodnota ξ_0 , jedná se o intersticiální krystal (převládne vliv vyšší difuzivity vlastních intersticiálů – viz obr. 2.11), pokud je naopak větší než ξ_0 , jde o vakantní krystal (rozhodující je vyšší koncentrace vakancí na rozhraní krystal – tavenina). V tabulce 2.7 je uveden přehled defektů v Czochralského křemíku v závislosti na velikosti parametru ξ . Kritická hodnota ξ_0 byla stanovena na přibližně $0,13 \text{ mm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [44, 72], přičemž její velikost závisí na typu dopantu a jeho koncentraci.

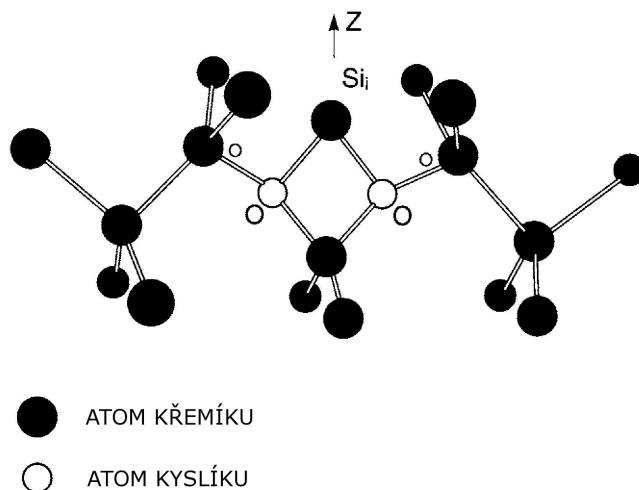
Pokud se během růstu krystalu pohybuje Voronkovův parametr v okolí kritické hodnoty, můžeme na křemíkových deskách zjistit přítomnost obou oblastí – vakantní oblast je uprostřed desky a intersticiální na jejím okraji (mezi nimi je oblast téměř dokonalého křemíku). Po žíhání takovéto křemíkové desky vzniká na rozhraní vakantní oblasti a dokonalého krystalu tzv. OSF ring (oxidation-induced stacking-fault ring) – jedná se o prstenec vrstevních chyb, které jsou vyvolány růstem kyslíkových precipitátů [21, 72, 73, 74]. Na obrázku 2.19 jsou zobrazeny různé růstové defekty v závislosti na Voronkovově parametru ξ . Ve vakantní oblasti zde můžeme vidět prázdná místa v krystalu (voids), malý kyslíkový precipitát uvnitř mnohem větší vrstevné chyby (OSF) na rozhraní vakantní oblasti a dokonalého krystalu a velké dislokační smyčky v intersticiální oblasti.

Ukazuje se, že pro vlastnosti křemíkového krystalu je rozhodující chování vakancí během jeho růstu. Na obrázku 2.20 jsou znázorněny důležité oblasti reakcí vakancí (vznik voids, O_2V a oblast zvýšené precipitace kyslíku) společně s rovnovážnou koncentrací vakancí C_V^* . Je zde také zachyceno zabudovávání vakancí do rostoucího krystalu pro různé hodnoty parametru ξ . Vidíme zde, že pokud je hodnota Voronkovova parametru $0,8 \xi_0$, poklesne koncentrace vakancí pod rovnovážný stav. V tomto případě bude tedy ve vzniklé krystalu převaha vlastních intersticiálů (intersticiální typ krystalu).

2.5 Termodonory

Jak již bylo řečeno výše, jedná se o kyslíkové komplexy, které jsou za standardních podmínek (300 K) elektricky aktivní – projevují se jako donory. Z hlediska polovodičového průmyslu jde o nežádoucí komplexy, protože v případě slabě legovaného křemíku mohou výrazně ovlivňovat měrný elektrický odpor křemíkových desek. Termodonory vznikají již během tažení CZ Si krystalu – jejich nejvyšší koncentrace bývá v deskách ze začátku ingotu. Toto místo krystalu si totiž během tažení udržuje poměrně dlouhou dobu (několik hodin) vhodnou teplotu pro jejich formování ($\sim 400\text{--}500^\circ\text{C}$) [19]. Příklad struktury termodonoru se dvěma kyslíkovými atomy je na obrázku 2.21.

V polovodičovém průmyslu se křemíkové desky běžně žíhají několik desítek minut na teplotě 620°C [14]. Během tohoto žíhání se totiž termodonory rozpadnou na jednotlivé atomy intersticiálního kyslíku. Pokud bychom křemíkovou desku žíhali na vyšší teplotě ($550\text{--}800^\circ\text{C}$), mohlo by dojít ke vzniku tzv. nových termodonorů [75]. Tyto komplexy ovšem v křemíkové mříži vyžadují přítomnost atomů kyslíku i uhlíku, ze kterých se následně formují [76]. V části 5.2 je uveden příklad detekce termodonorů pomocí infračervené absorpční spektroskopie.



Obrázek 2.21: Struktura komplexu I-O₂, který funguje jako termodonor. Uzly nenarušené křemíkové mříže jsou označeny malými prázdnými kroužky. Dva elektrony jsou delokalizovány, takže tento komplex je dvojnásobný donor. Převzato z [19] a upraveno.

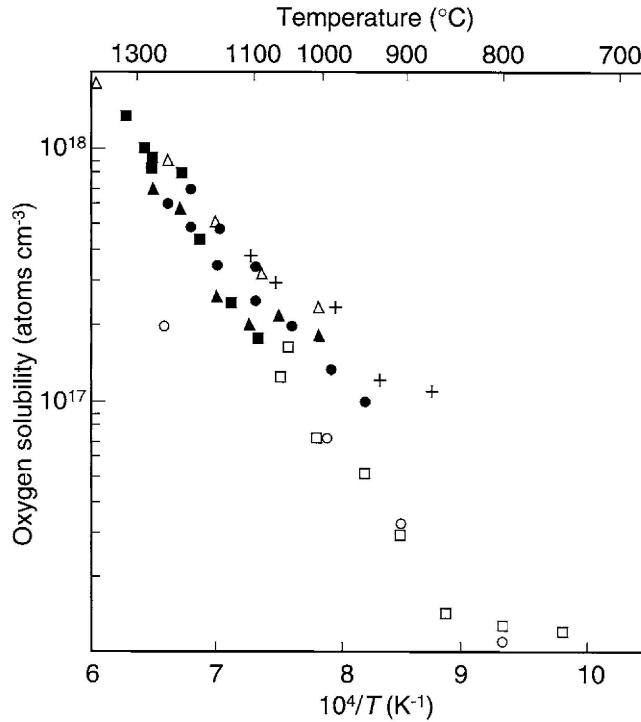
2.6 Precipitace

Jak již bylo řečeno výše, pro křemík existuje tzv. vnitřní rozpustnost příměsí v krystalu (obr. 2.9). Jedná se o maximální koncentraci daného prvku, kterou může křemíková mříž za dané teploty obsahovat. Dostane-li se změnou teploty křemíkový krystal do oblasti s nižší rozpustností než je daná koncentrace příměsi v krystalu, dojde k přesycení a vzorek se do termodynamické rovnováhy dostane pouze precipitací (shlukováním) příměsových atomů. Tento proces závisí na teplotě, stupni přesycení, difúzních koeficientech (obr. 2.11 a 2.12) a na případných nukleačních centrech. Výsledkem tohoto procesu jsou precipitáty – objemové poruchy, které v křemíku nejčastěji tvoří bór, kyslík a atomy kovů.

Rozpustnost kyslíku v křemíku s rostoucí teplotou roste (viz obr. 2.22). Kyslíkem vysoce přesycený CZ Si je za pokojové teploty stabilní, protože atomy O_i jsou nepohybli- vé. Teprve během žíhání dochází k difúzi atomů intersticiálního kyslíku, což vede k jejich shlukování a formování kyslíkových precipitátů. Na obrázku 2.23 je zobrazen difúzní koeficient kyslíkových atomů v křemíku pro široký rozsah teplot. V oblasti od 350 do 1325 °C pro něj podle práce [19] platí

$$D = 0,13 \exp(-2,53 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2\text{s}^{-1}. \quad (2.8)$$

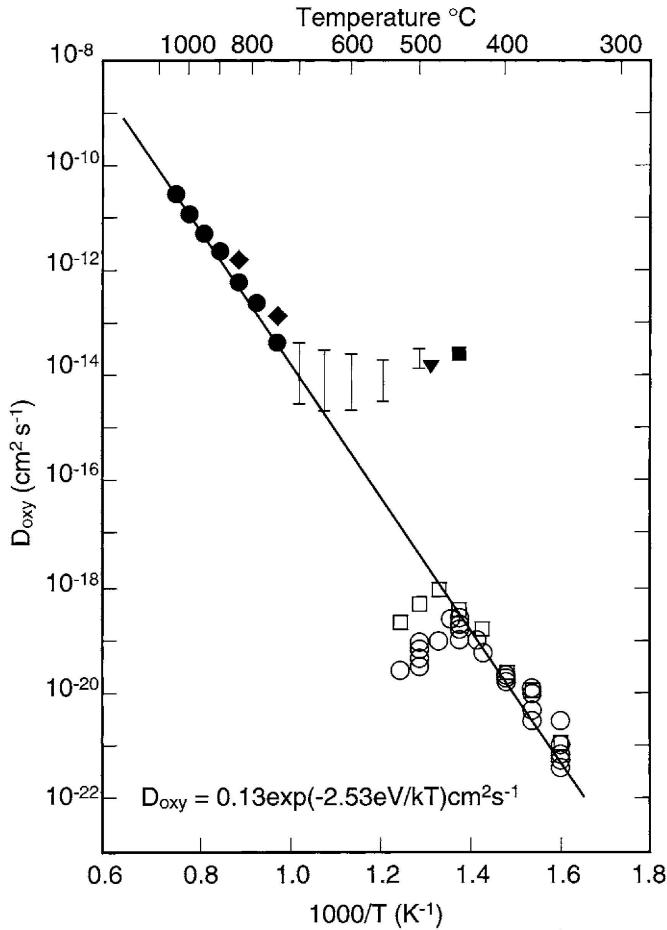
Ovšem v intervalu od přibližně 450 do 650 °C vytváří intersticiální kyslík komplexy např. s intersticiálními křemíkovými atomy, vakancemi, dalšími atomy intersticiálního kyslíku (vznik O₂ dimerů [77]), rychle difundujícími atomy kovů, příměsovými atomy uhlíku a dusíku. Tyto komplexy mění difúzní koeficient intersticiálního kyslíku v křemíku [19, 78] (viz obr. 2.23).



Obrázek 2.22: Rozpustnost atomů intersticiálního kyslíku v křemíku při vysokých teplotách, převzato z [19].

Křemíková deska projde během procesu výroby integrovaných obvodů různými žíhacími operacemi. Ukazuje se, že pro růst kyslíkových precipitátů (a následnou getraci kovových kontaminantů – viz část 2.3.6) je výhodnější začít s nízkoteplotním žíháním ($\sim 500\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$), které slouží k nukleaci zárodků kyslíkových precipitátů. Teprve poté následuje vysokoteplotní žíhání ($\sim 1000\text{-}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), během něhož tyto zárodky dále rostou. Příklad takového dvoustupňové žíhací operace je uveden v ASTM normě [35] jako precipitační test B (4 h na $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ a následně 16 h na $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), přičemž precipitační test A obsahuje pouze žíhání na vysoké teplotě ($1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 16 h). Žíhací operace mohou být samozřejmě i vícestupňové – např. mezi nukleační a precipitační žíhání lze vložit stabilizační žíhání na teplotě $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [41, 79].

Vzniklé kyslíkové precipitáty lze zkoumat pomocí infračervené absorpcní spektroskopie [11, 48, 80] (viz část 3.8.1), rentgenové difrakce [6, 7], transmisní elektronové mikroskopie [81, 82] a metody selektivního leptání [6, 7, 24] (všechny zde uvedené metody jsou podrobněji popsány v kapitole 4). Nepřímou metodou detekce kyslíkových precipitátů je např. měření getrační kapacity křemíkové desky [24]. Vznik kyslíkových precipitátů je také možné teoreticky předpovědět na základě klasické teorie nukleace [79, 83, 84]. Oproti tomu Hamova teorie precipitace [85] uvažuje pouze difúzi atomů intersticiálního kyslíku a následný růst kyslíkových precipitátů, přičemž jejich počet je během žíhání konstantní.



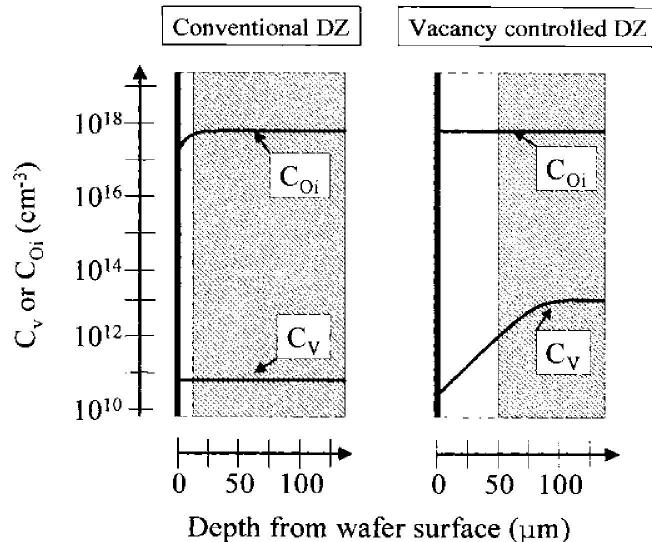
Obrázek 2.23: Difúzní koeficient kyslíkových atomů v křemíku v závislosti na teplotě; data jsou odvozena z různých měření. Vidíme zde zvýšené hodnoty difúzního koeficientu v teplotním rozsahu 500-650 °C a snížené hodnoty těsně nad 450 °C; převzato z [19].

Při růstu kyslíkových precipitátů mohou vznikat i další defekty (např. vrstevné chyby a dislokační smyčky) [23]. Z hlediska polovodičového průmyslu je výhodnější vznik velkého množství menších precipitátů než malého množství velkých precipitátů. Velké vrstevné chyby a dislokační smyčky mohou totiž prorůst až do aktivní oblasti křemíkové desky a následně tak snižovat výtěžnost výroby integrovaných obvodů.

2.6.1 Denudovaná zóna

Pojmem denudovaná zóna označujeme oblast pod povrchem křemíkové desky o tloušťce několika desítek mikrometrů, kde během žíhání při výrobě čipů nevznikají kyslíkové precipitáty a je doprovázející defekty. Jedná se o aktivní oblast křemíkové desky, ve které se nacházejí integrované obvody. V polovodičovém průmyslu se vytváří denudovaná zóna ještě

před začátkem výroby čipů. Klasický postup spočívá v žíhání na teplotě přibližně $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu několika hodin [86], kdy dochází k vydifundování atomů intersticiálního kyslíku z vrstvy u povrchu křemíkové desky (klasická denudovaná zóna).



Obrázek 2.24: Schematické zobrazení rozdílů mezi klasickou denudovanou zónou (vydifundování intersticiálního kyslíku) a mezi denudovanou zónou, která je řízena pomocí koncentrace vakancí („magická“ denudovaná zóna); převzato z [45].

Další možností je tzv. magická denudovaná zóna, kdy se využívá rekombinace vakancí s vlastními intersticiály na povrchu křemíkové desky. Pro tento postup je nutné žíhání na teplotě přibližně $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu pouze několika sekund. Následné snižování teploty ovšem musí probíhat dostatečně rychle – v rozsahu od přibližně 40 do 100 K s^{-1} (RTP, Rapid Thermal Processing – rychlé teplotní zpracování) [45]. Výsledkem je snížení koncentrace vakancí ve vrstvě u povrchu křemíkové desky, kde následně již nedochází k růstu kyslíkových precipitátů. Oba typy denudované zóny jsou i s příslušnými koncentračními profily intersticiálního kyslíku a vakancí zobrazeny na obrázku 2.24.

Kapitola 3

Dielektrická funkce

V tomto místě se budeme věnovat optické odezvové funkci – dielektrické funkci. Zavedeme ji pomocí Maxwellových rovnic a uvedeme souvislost s komplexním indexem lomu. Popíšeme její vlastnosti a uvedeme její vhodný model, který lze využít při zpracování experimentálních dat. Dále se budeme zabývat chováním elektromagnetické vlny na rozhraní dvou prostředí, zavedeme absorpcní koeficient a odvodíme vztah pro propustnost tlustého vzorku. Je zde také uvedena metoda efektivního prostředí, s jejíž pomocí lze modelovat výslednou dielektrickou funkci systému tvořeného kyslíkovými precipitáty uvnitř monokrystalu křemíku. Porovnáním tohoto modelu s naměřenou spektrální závislostí absorpcního koeficientu můžeme získat informace o objemovém podílu, tvaru a stechiometrii kyslíkových precipitátů v křemíku.

3.1 Maxwellovy rovnice a lineární odezva

Makroskopické elektromagnetické pole generované objemovou hustotou elektrického náboje ρ^{tot} a vektorem hustoty elektrického proudu \mathbf{j}^{tot} je popsáno Maxwellovými rovnicemi [87, 88]

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{\rho^{\text{tot}}(\mathbf{r}, t)}{\epsilon_0}, \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{j}^{\text{tot}}(\mathbf{r}, t). \quad (3.4)$$

Zde je \mathbf{E} vektor intenzity elektrického pole a \mathbf{B} vektor indukce magnetického pole; \mathbf{r} je polohový vektor a t čas. Všechny veličiny jsou makroskopické – jedná se o střední hodnoty příslušných mikroskopických veličin v dané oblasti. Dále předpokládáme, že vlnová

délka světla bude mnohem větší než meziatomové vzdálenosti. Je vhodné rozlišovat mezi indukovanými náboji a proudy (vzorek) a mezi vnějšími náboji a proudy (zdroje záření)

$$\rho^{\text{tot}} = \rho^{\text{ind}} + \rho^{\text{ext}}, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{j}^{\text{tot}} = \mathbf{j}^{\text{ind}} + \mathbf{j}^{\text{ext}}, \quad (3.6)$$

kde indexy „ind“ a „ext“ označují indukované a vnější veličiny. Maxwellovy rovnice se obvykle uvádějí v následujícím tvaru [9], kde jsou vnější náboje a proudy vyjádřeny explicitně

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \quad (3.7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (3.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (3.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{j}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t). \quad (3.10)$$

Zde je \mathbf{D} vektor indukce elektrického pole a \mathbf{H} vektor intenzity magnetického pole. Za předpokladu lineární optické odezvy (je dobré splněna pro případ slabých polí) platí následující lineární relace mezi \mathbf{D} a \mathbf{E}

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'), \quad (3.11)$$

kde

$$\varepsilon_0 = \frac{10^7}{4\pi c^2} \text{ N}^{-1} \text{ A}^2 \approx 8,85419 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \quad (3.12)$$

je permitivita vakua a relace mezi \mathbf{B} a \mathbf{H}

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \mu_0 \mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{H}(\mathbf{r}', t'), \quad (3.13)$$

kde

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1} \quad (3.14)$$

je permeabilita vakua. Veličiny ε a μ jsou reálné odezvové funkce prostředí na příslušný podnět. Kauzalita vyžaduje, aby $\varepsilon(t - t' < 0) = 0$ a $\mu(t - t' < 0) = 0$. Rychlosť světla ve vakuu c je spojena s ε_0 a μ_0 známým vztahem

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}. \quad (3.15)$$

Protože jsou Maxwellovy rovnice lineární, je výhodné pracovat s Laplaceovými transformacemi všech veličin, například

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}. \quad (3.16)$$

Inverzní transformace má tvar

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} \quad (3.17)$$

a obdobně pro \mathbf{D} , \mathbf{B} a \mathbf{H} . Veličiny \mathbf{k} a ω jsou nové proměnné – vlnový vektor a úhlová frekvence.

V našem případě použitím Laplaceovy transformace převedeme soustavu Maxwellových rovnic (3.7) – (3.10) na tuto soustavu rovnic algebraických

$$-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{k}, \omega), \quad (3.18)$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = 0, \quad (3.19)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = -\omega \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega), \quad (3.20)$$

$$-i\mathbf{k} \times \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega) = -i\omega \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{j}^{\text{ext}}(\mathbf{k}, \omega). \quad (3.21)$$

Laplaceovou transformací konvoluce (3.11) dostaneme

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (3.22)$$

kde

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \varepsilon(\mathbf{r}, t) e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}. \quad (3.23)$$

Dále Laplaceovou transformací konvoluce (3.13) dostaneme

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = \mu_0 \mu(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega), \quad (3.24)$$

kde

$$\mu(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \mu(\mathbf{r}, t) e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}. \quad (3.25)$$

V oblasti optických frekvencí je relativní permeabilita $\mu(\mathbf{k}, \omega)$ velmi blízká jedničce. Dále tedy uvažujeme pouze μ_0 . Pro optické frekvence můžeme také zpravidla zanedbat vliv prostorové disperze – materiálovou funkci $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ uvažujeme tedy závislou pouze na frekvenci ω .

3.2 Vlnová rovnice, dielektrická funkce a index lomu

Vlnovou rovnici pro příčné elektromagnetické pole ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$) můžeme odvodit z rovnic (3.20), (3.21) a z identity $\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) = \mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2 \mathbf{E}$; dostaneme

$$(k^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \omega^2) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \mu_0 \mathbf{j}^{\text{ext}}(\mathbf{k}, \omega) . \quad (3.26)$$

Za nepřítomnosti vnějších proudů \mathbf{j}^{ext} dostaneme disperzní relaci šíření elektromagnetické vlny v prostředí

$$\frac{\omega^2}{k^2} = \frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon(\omega)} . \quad (3.27)$$

Nyní definujeme index lomu N jako poměr fázových rychlostí elektromagnetické vlny ve vakuu (index v) a v prostředí (index p):

$$N(\omega) \equiv \frac{(\frac{\omega}{k})_v}{(\frac{\omega}{k})_p} = \sqrt{\varepsilon(\omega)} . \quad (3.28)$$

Protože dielektrická funkce $\varepsilon(\omega)$ je obecně komplexní, je i index lomu $N(\omega)$ obecně komplexní. Můžeme tedy psát

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) , \quad (3.29)$$

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) , \quad (3.30)$$

kde $n(\omega)$ je refrakční index (reálná část indexu lomu) a $k(\omega)$ extinkční koeficient (imaginární část indexu lomu).

Pomocí rovnic (3.3) a (3.4) dostaneme vztah podobný rovnici (3.26)

$$(k^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \omega^2) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \mu_0 \mathbf{j}^{\text{tot}}(\mathbf{k}, \omega) . \quad (3.31)$$

Odečtením rovnic (3.31) a (3.26) dostaneme vztah mezi indukovaným proudem a intenzitou elektrického pole

$$\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{k}, \omega) = -i\omega \varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) . \quad (3.32)$$

Pro měrnou elektrickou vodivost $\sigma(\omega)$, definovanou vztahem $\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{k}, \omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$, platí

$$\sigma(\omega) = -i\omega \varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - 1) . \quad (3.33)$$

Dielektrickou funkci $\varepsilon(\omega)$ můžeme zapsat ve tvaru

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i}{\omega \varepsilon_0} \sigma(\omega) . \quad (3.34)$$

3.3 Kramersovy–Kronigovy relace

Jako Kramersovy–Kronigovy relace se obvykle označují integrální vztahy spojující reálnou a imaginární část dielektrické funkce. Tyto relace jsou přímým důsledkem platnosti principu kauzality. Po zanedbání prostorové disperze se vztah (3.23) zjednoduší na

$$\varepsilon(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \varepsilon(t) e^{i\omega t}. \quad (3.35)$$

Kramersovy–Kronigovy relace potom jsou

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega \varepsilon_0} - \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\varepsilon_1(\Omega) - 1}{\Omega^2 - \omega^2}, \quad (3.36)$$

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\Omega \varepsilon_2(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2}, \quad (3.37)$$

kde σ_0 je stejnosměrná vodivost. P před integrálem označuje Cauchyovu hlavní hodnotu. Tyto relace jsou odvozeny v [9]. Platí, pokud daná funkce – v našem případě $\varepsilon(\omega)$ – splňuje následující požadavky:

- Je analytická v jedné z polovin komplexních frekvencí $\omega = \omega' + \omega''$. Toto je pro $\varepsilon(\omega)$ splněno, protože $\varepsilon(t)$ splňuje podmínky kauzality, $\varepsilon(t < 0) = 0$.
- Klesá jako $\omega^{-\delta}$, $\delta > 0$ pro $|\omega| \rightarrow \infty$. Toto splňuje funkce $\varepsilon(\omega) - 1$.
- Platí $\varepsilon(-\omega) = \varepsilon^*(\omega)$ (hvězdička označuje komplexní sdružení). I tento požadavek je splněn, protože $\varepsilon(t)$ je reálné.

Obdobné relace existují i pro další odesvové funkce, například pro komplexní index lomu (3.30) platí

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} d\Omega \frac{n(\Omega) - 1}{\Omega^2 - \omega^2}, \quad (3.38)$$

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\Omega k(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2}. \quad (3.39)$$

Vztahy (3.36)–(3.39) jsou důležité nejen ze základního hlediska, ale jsou vhodné i pro určení spektrálních závislostí optických konstant z experimentálních dat. Naměříme-li jednu část v dostatečně širokém rozsahu frekvencí (případně lze použít vhodnou extrapolaci), můžeme spočítat druhou část pro libovolnou frekvenci.

Těmito relacemi lze testovat i konzistentnost naměřených dat – například z elipsometrie určíme přímo reálnou i imaginární část dielektrické funkce, která musí splňovat Kramersovy–Kronigovy relace [89]. V praxi se tyto relace také často využívají při stanovení optických konstant ze změřené kolmé odrazivosti v širokém spektrálním oboru [9]. Autoři práce [43] použili Kramersovy–Kronigovy relace pro určení refrakčního indexu a extinkčního koeficientu z naměřené propustnosti.

Důsledkem Kramersových–Kronigových relací je známý Sellmeierův vztah [9]

$$n(\omega) = a_0 + a_1\omega^2 + a_2\omega^4 + \dots = a_0 + \frac{b_1}{\lambda^2} + \frac{b_2}{\lambda^4} + \dots , \quad (3.40)$$

který se používá pro vyjádření závislosti indexu lomu na vlnové délce λ v oblasti pod absorpcní hranou polovodičů a izolátorů. Tento vztah lze odvodit z (3.39) pro $\omega \rightarrow 0$. V Sellmeierově vztahu (3.40) se vyskytují pouze sudé mocniny, protože pro dielektrickou funkci platí

$$\varepsilon(-\omega) = \varepsilon^*(\omega) . \quad (3.41)$$

3.4 Model dielektrické funkce

Pro zpracování experimentálních dat je vhodné mít k dispozici teoretický model dielektrické funkce. Klasický Drudeho–Lorentzův model vychází z představy harmonického oscilátoru realizovaného pomocí nabité částice (náboj Q) o hmotnosti m v elektrickém poli $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$. Na tuto částici působí vratná síla $-m\omega_0^2 \mathbf{r}(t)$ úměrná výchylce $\mathbf{r}(t)$ z rovnovážné polohy a její pohyb je tlumen silou $-m\gamma(d\mathbf{r}(t)/dt)$. Naopak zanedbáme magnetickou část Lorentzovy síly $Q(d\mathbf{r}(t)/dt)\mathbf{B}$, která je malá pro rychlosť částice mnohem menší než rychlosť světla c . Můžeme tedy napsat pohybovou rovnici

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} = -m\omega_0^2 \mathbf{r}(t) - m\gamma \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} + Q \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} , \quad (3.42)$$

jejímž řešením je harmonická funkce

$$\mathbf{r}(t) = \frac{Q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} . \quad (3.43)$$

Pro vektor polarizace \mathbf{P} (dipólový moment objemové jednotky) platí

$$\mathbf{P} = n\mathbf{p} = nQ\mathbf{r} , \quad (3.44)$$

kde n je objemová hustota dipólů a $\mathbf{p} = Q\mathbf{r}$ je elektrický dipólový moment částice s nábojem Q . Pomocí vztahu

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (3.45)$$

a zanedbáním rozdílu mezi lokálním a makroskopickým elektrickým polem [9] dostaneme Drudeho–Lorentzovu dielektrickou funkci

$$\varepsilon_{DL}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{p,D}^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} + \sum_l \frac{\omega_{p,l}^2}{\omega_{0,l}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_l}. \quad (3.46)$$

Konstantní reálný parametr ε_∞ je nízkofrekvenční příspěvek oscilátorů rezonujících nad uvažovaným frekvenčním rozsahem. Druhý člen na pravé straně rovnice (3.46) (Drudeho člen) reprezentuje odezvu volných nosičů náboje. Dostaneme jej tak, že pro jeden z oscilátorů položíme $\omega_0 = 0$. Parametr

$$\omega_{p,l}^2 = \left(\frac{nQ^2}{\varepsilon_0 m} \right)_l \quad (3.47)$$

je síla l -tého oscilátoru. Veličině ω_p se říká plazmová frekvence; je to vlastní frekvence plazmatu volných částic s nábojem Q . Příspěvek každého oscilátoru do dielektrické funkce tedy popisujeme pomocí tří parametrů – frekvence oscilátoru ω_0 určuje „polohu“, parametr tlumení γ udává „šířku“ a síla oscilátoru ω_p^2 má vliv jen na velikost příspěvku do dielektrické funkce.

Drudeho–Lorentzova dielektrická funkce (3.46) splňuje Kramersovy–Kronigovy relace. Tato dielektrická funkce sice vychází z představy neinteragujících oscilátorů, ale ukazuje se, že velmi dobře popisuje optickou odezvu mnoha materiálů. Například chování volných elektronů v polovodičích a kovech můžeme přibližně popsat pomocí Drudeho členu [28]. Jedním Lorentzovým oscilátorem můžeme obvykle popsat fonon (kvant energie mřížových kmitů), případně lokalizované vibrační módy příměsových atomů.

Dalším vhodným modelem dielektrické funkce je takzvaný Gaussův–Lorentzův (Voigh–tův) model [10, 90]. Ten předpokládá, že se frekvence Lorentzova oscilátoru náhodně rozostří Gaussovým rozdělením. Výslednou dielektrickou funkci potom dostaneme jako konvoluci Gaussovy a Lorentzovy funkce. Tímto modelem lze dobře charakterizovat například mezipásové přechody elektronů.

3.5 Fresnelovy koeficienty

Uvažujme situaci znázorněnou na obrázku 3.1, kde dochází k odrazu a průchodu rovinné elektromagnetické vlny $\mathbf{E}_d(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_d e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}$ na rovinném rozhraní dvou polonekonečných,

homogenních a izotropních prostředí o indexech lomu N_1 a N_2 . S využitím okrajových podmínek (spojitost tečných složek \mathbf{E} a \mathbf{H}) dostaneme

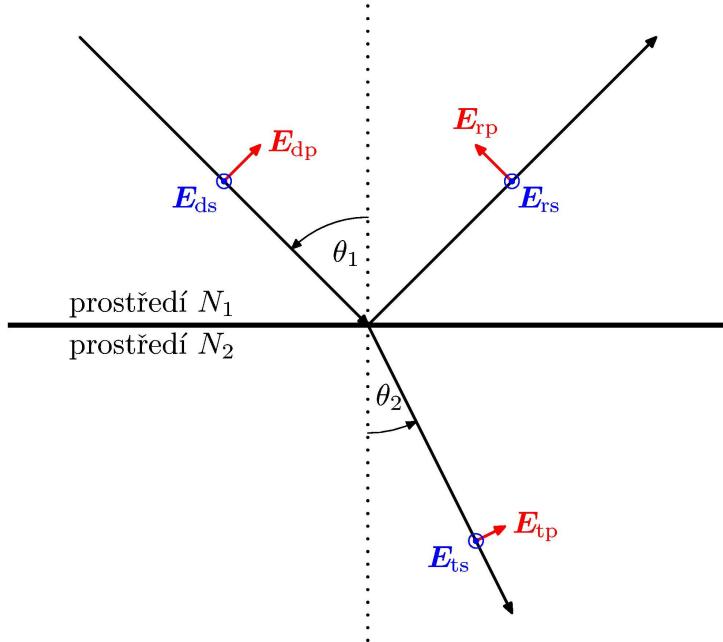
$$r_s \equiv \frac{E_{rs}}{E_{ds}} = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2}, \quad (3.48)$$

$$r_p \equiv \frac{E_{rp}}{E_{dp}} = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_2 + N_2 \cos \theta_1}, \quad (3.49)$$

$$t_s \equiv \frac{E_{ts}}{E_{ds}} = \frac{2N_1 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2}, \quad (3.50)$$

$$t_p \equiv \frac{E_{tp}}{E_{dp}} = \frac{2N_1 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_2 + N_2 \cos \theta_1}. \quad (3.51)$$

Jsou to Fresnelovy koeficienty [9, 91] popisující amplitudu elektrického vektoru prošlé a odražené vlny. Indexy d, r a t označují dopadající, odraženou a prošlou vlnu. Index p označuje paralelní a s kolmou (v němčině „senkrecht“) orientaci elektrického vektoru vzhledem k rovině dopadu. Vztahy (3.48)–(3.51) závisí na volbě směru \mathbf{E}_p a \mathbf{E}_s (viz obr. 3.1). Zvolili jsme je tak, aby směr vektoru $\mathbf{E}_p \times \mathbf{E}_s$ byl shodný se směrem šíření



Obrázek 3.1: Odraz a průchod rovinné vlny na rozhraní dvou polonekonečných prostředí s indexy lomu N_1 a N_2 . Index p označuje paralelní a s kolmou orientaci elektrického vektoru vzhledem k rovině dopadu. Směr vektoru $\mathbf{E}_p \times \mathbf{E}_s$ je shodný se směrem šíření vlny.

vlny. Důsledkem této volby je, že pro kolmý dopad platí $r_p = -r_s$. Úhel odrazu je stejný jako úhel dopadu θ_1 a úhel lomu θ_2 je svázán s θ_1 známým Snellovým zákonem

$$N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2 . \quad (3.52)$$

Pro případ absorbujících prostředí (popsaných komplexními indexy lomu N_1 a N_2) jsou tedy úhly θ_1 a θ_2 také komplexní.

Odraživost R rovinného rozhraní je definována jako poměr toků energie vlny odražené a dopadající [91]; platí

$$R = r \cdot r^* . \quad (3.53)$$

Zákon zachování energie dopadající vlny můžeme zapsat ve tvaru

$$R + T = 1 , \quad (3.54)$$

kde T je propustnost rovinného rozhraní. Pro případ kolmého dopadu tedy pomocí vztahů (3.48), (3.53) a (3.54) dostaneme

$$R = \left| \frac{N_2 - N_1}{N_2 + N_1} \right|^2 = \frac{(n_2 - n_1)^2 + (k_2 - k_1)^2}{(n_2 + n_1)^2 + (k_2 + k_1)^2} , \quad (3.55)$$

$$T = 1 - R = \frac{4 \cdot (n_2 n_1 + k_2 k_1)}{(n_2 + n_1)^2 + (k_2 + k_1)^2} , \quad (3.56)$$

což jsou známé vztahy pro odrazivost a propustnost rovinného rozhraní dvou polonekonečných absorbujících prostředí o indexech lomu $N_1 = n_1 + i k_1$ a $N_2 = n_2 + i k_2$.

3.6 Absorpční koeficient a hloubka průniku pole

Uvažujme absorbující homogenní a izotropní prostředí popsané pomocí komplexního indexu lomu $N = n + i k$. Pro intenzitu světelné vlny ve vzdálenosti d od rozhraní tohoto prostředí platí Lambertův–Beerův zákon

$$I(d) = I_0 e^{-Kd} , \quad (3.57)$$

kde I_0 je počáteční intenzita světla (při vstupu do tohoto prostředí) a K je absorpční koeficient [92]. Ten je svázán s extinkčním koeficientem k vztahem [43, 93]

$$K = \frac{4\pi}{\lambda} k = 4\pi\nu k , \quad (3.58)$$

kde λ je vlnová délka světla ve vakuu a $\nu = 1/\lambda$ je vlnočet.

Hloubka průniku pole δ (tloušťka skinové vrstvy) je definována [93] jako vzdálenost, na které intenzita světelné vlny klesne e-krát (asi na 37 %). Pomocí (3.57) a (3.58) tedy dostaneme

$$\delta = \frac{1}{K} = \frac{\lambda}{4\pi k} = \frac{1}{4\pi\nu k} . \quad (3.59)$$

Pro měď je v infračervené oblasti ($\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$) tato vzdálenost asi 6 nm [93]. Slabě legovaný FZ křemík má v této oblasti δ přibližně 1 cm (extinkce je dána slabou multifotonovou absorpcí).

3.7 Propustnost tlustého vzorku

Uvažujme vzorek ve tvaru planparalelní destičky o tloušťce d , na kterou kolmo dopadá světelná vlna o intenzitě I_0 (viz obr. 3.2). Obě rozhraní jsou charakterizována odrazivostí R a propustností $T = 1 - R$. Protože tloušťka vzorku je mnohem větší než vlnová délka světla λ , můžeme zanedbat interferenci ve vzorku a intenzita prošlého světla I_t je dána součtem intenzit jednotlivých paprsků. S použitím (3.57) tedy můžeme psát

$$I_t = I_0 T^2 e^{-Kd} + I_0 T^2 R^2 e^{-3Kd} + I_0 T^2 R^4 e^{-5Kd} + \dots , \quad (3.60)$$

kde K je absorpční koeficient materiálu destičky. Po sečtení této nekonečné řady a podělení intenzitou dopadající vlny I_0 dostaneme propustnost T_d vzorku tloušťky d [29, 94, 95]

$$T_d = \frac{T^2 e^{-Kd}}{1 - R^2 e^{-2Kd}} = \frac{(1 - R)^2 e^{-Kd}}{1 - R^2 e^{-2Kd}} . \quad (3.61)$$

Pokud použijeme stejný postup pro odražené paprsky, pak lze pro odrazivost R_d vzorku o tloušťce d psát

$$R_d = R \left(1 + \frac{T^2 e^{-2Kd}}{1 - R^2} \right) e^{-2Kd} = R (1 + T_d e^{-Kd}) . \quad (3.62)$$

Autor reference [96] se této problematice věnoval podrobněji (ve své monografii např. uvádí propustnost a odrazivost systému tvořeného tenkou vrstvou na tlustém substrátu).

Zákon zachování energie dopadající světelné vlny můžeme v našem případě napsat ve tvaru

$$T_d + R_d + A_d = 1 , \quad (3.63)$$

kde A_d je absorbance vzorku o tloušťce d . Pomocí vztahů (3.61)–(3.63) můžeme pro absorbanci odvodit vztah

$$A_d = 1 - R_d - T_d = \frac{(1 - R)(1 - e^{-2Kd})}{1 - R^2 e^{-2Kd}} . \quad (3.64)$$

Je vidět, že pokud se jedná o neabsorbující vzorek ($K = 0$), případně jde o absorbující vzorek s nulovou tloušťkou ($d = 0$), bude absorbance A_{d0} rovna nule. V tomto případě tedy platí

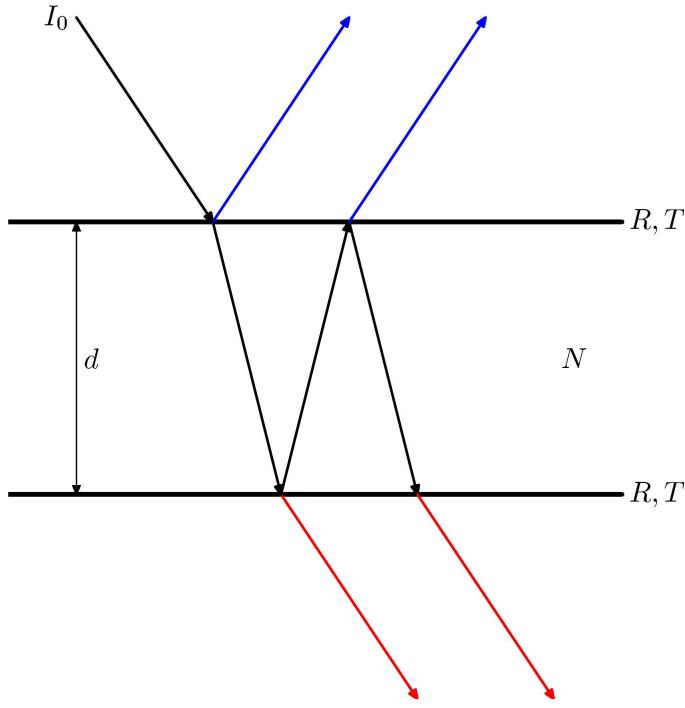
$$T_{d0} + R_{d0} = 1 , \quad (3.65)$$

kde

$$T_{d0} = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} = \frac{1 - R}{1 + R} = \frac{T}{1 + R} , \quad (3.66)$$

$$R_{d0} = R \left(1 + \frac{T^2}{1 - R^2} \right) = \frac{2R}{1 + R} . \quad (3.67)$$

V následující části se zaměříme na případ oboustranně leštěné křemíkové desky.



Obrázek 3.2: Schematický obrázek průchodu paprsků planparalelní destičkou tloušťky d . Pro větší přehlednost je nakreslena situace pro nenulový úhel dopadu. Červeně jsou vyznačeny paprsky prošlé a modře odražené.

3.7.1 Propustnost procesní křemíkové desky

Křemík je ve střední infračervené oblasti (MIR) absorbujeći materiál s indexem lomu $N = n + ik$. Projevuje se zde v různé míře absorpce světla volnými nosiči náboje, multifotonová absorpce křemíkové mříže a případně i absorpční pásy příslušející lokalizovaným vibračním módům příměsových atomů. Pro odrazivost R rovinného rozhraní tohoto materiálu a vakua (případně vzduchu, je $N = 1$) pak podle (3.55) platí

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} . \quad (3.68)$$

Pokud neuvažujeme silně legovaný křemík, bude ve střední infračervené oblasti vždy $k \ll n$ (typicky je $k \leq 0,01$ a $n \approx 3,4$), můžeme tedy psát

$$R \approx \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 . \quad (3.69)$$

Autoři reference [43] fitovali naměřená data intrinsického křemíku ve střední infračervené oblasti, přičemž využili první dva členy Sellmeierova vztahu (3.40). Jejich výsledkem je vztah

$$n(\nu) = 3,41626 + 1,443 \times 10^{-9} \cdot \nu^2 , \quad (3.70)$$

s vlnočtem ν v jednotkách cm^{-1} . Pomocí této závislosti refrakčního indexu křemíku n na vlnočtu ν můžeme dosazením do vztahu (3.69) spočítat odrazivost R (a také propustnost T) rovinného rozhraní křemík–vzduch (vakuum).

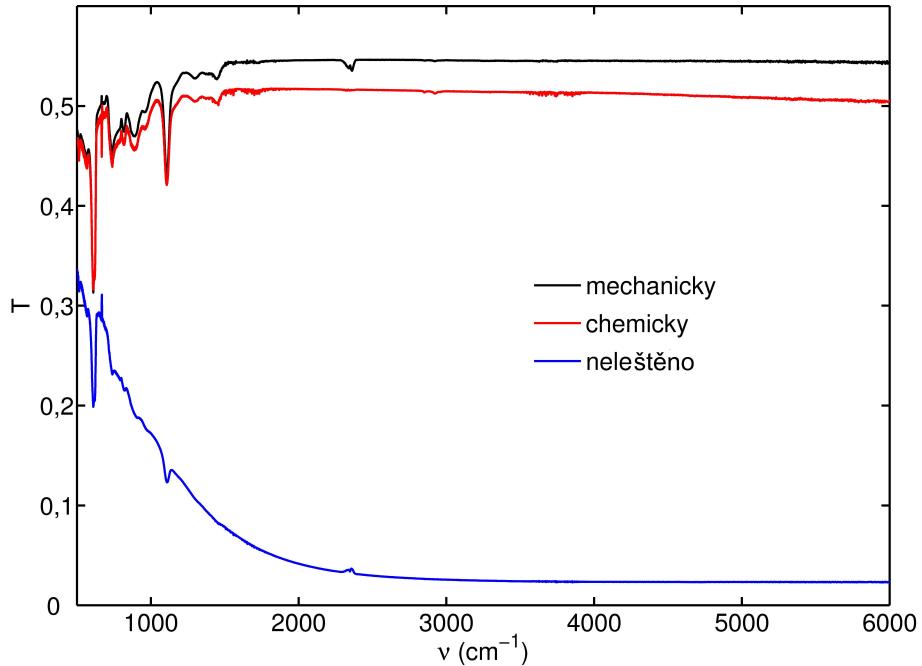
V našem případě jsme naměřili propustnost T_d oboustranně leštěné křemíkové desky o tloušťce d . Hledaný absorpční koeficient K určíme z naměřených dat nejlépe tak, že zavedeme substituci

$$x = e^{-Kd}, \quad (3.71)$$

díky níž přejde vztah (3.61) na kvadratickou rovnici pro x . Její řešení potom je

$$x_{1,2} = \frac{T^2 \pm \sqrt{T^4 + 4T_d^2 R^2}}{-2T_d R^2}, \quad (3.72)$$

přičemž pouze kladný kořen má fyzikální smysl a lze jej dále využít pro výpočet hledaného parametru K .



Obrázek 3.3: Naměřené propustnosti vzorků slabě legovaného CZ Si, které byly připraveny z jedné procesní desky s mechanicky vyleštěnou přední stranou. Zadní strana vzorků byla vyleštěna mechanicky nebo chemicky, případně ponechána v původním neleštěném stavu.

V případě klasické procesní desky, která je pouze jednostranně leštěná, dochází na její zadní straně k rozptylu světla. Pro zadní rozhraní tedy neplatí vztah (3.54). V tomto případě se nám osvědčil postup, kdy jsme zadní stranu takovéto desky chemicky oleptali na zrcadlový lesk (přední strana byla zavoskována), čímž došlo ke snížení rozptylu světla.

Protože se při chemickém leštění nedosahuje takové kvality povrchu jako při leštění mechanickém, bylo většinou zapotřebí naměřenou propustnost ještě dál korigovat pomocí vhodné funkce. Využili jsme zde především spektrální oblast, kde v křemíku nedochází k pozorovatelné absorpci ($\sim 2000\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$) a výsledky následně extrapolovali i do oblasti multifotonové absorpce. Na obr. 3.3 jsou zobrazeny naměřené propustnosti vzorků s různě upravenou zadní stranou (přední strana byla vždy leštěna mechanicky). Vidíme zde, že chemické leštění se výslednou kvalitou povrchu blíží leštění mechanickému, přičemž výrazně zvětšuje propustnost procesní křemíkové desky v celé měřené oblasti.

3.8 Model efektivního prostředí

Tento model můžeme využít při popisu výsledné dielektrické funkce látky, která se skládá z několika materiálů s různými optickými vlastnostmi. Pokud jsou oblasti jednotlivých složek dostatečně velké, abychom je mohli popsat pomocí stejné dielektrické funkce jako objemový materiál, hovoříme o směsi několika materiálů. Jednotlivé oblasti ovšem musí být zároveň dostatečně malé oproti vlnové délce světla, abychom mohli použít popis pomocí Maxwellovy teorie s makroskopickým polem a dielektrickou funkcí. Model efektivního prostředí se často používá pro materiály s nehomogenitami na atomové úrovni, amorfní látky a skla. Není vhodný pro slitiny, kdy jsou atomy všech složek promíchány tak, že jejich vzájemné vazby podstatně ovlivňují výslednou dielektrickou funkci.

Nejjednodušší popis efektivního prostředí je s využitím Lorentzova modelu, kdy atomy nahradíme dipoly. Započteme-li jejich lokální pole s kulovou symetrií, dostaneme pro výslednou dielektrickou funkci ε systému tvořeného dvěma materiály ($\varepsilon_a, \varepsilon_b$), které jsou umístěny ve vakuu, Lorentzovu – Lorenzovu formuli [97, 98]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = f_a \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2} + f_b \frac{\varepsilon_b - 1}{\varepsilon_b + 2}. \quad (3.73)$$

Objemové podíly obou materiálů f_a a f_b jsou v tomto případě dány relativními podíly koncentrací dipólů N_a a N_b

$$f_a = \frac{N_a}{N_a + N_b}, \quad f_b = \frac{N_b}{N_a + N_b}. \quad (3.74)$$

Pokud zanedbáme efekty lokálního pole, dostaneme výslednou dielektrickou funkci jako vážený aritmetický průměr dielektrických funkcí obou materiálů [9]

$$\varepsilon = f_a \varepsilon_a + f_b \varepsilon_b, \quad (3.75)$$

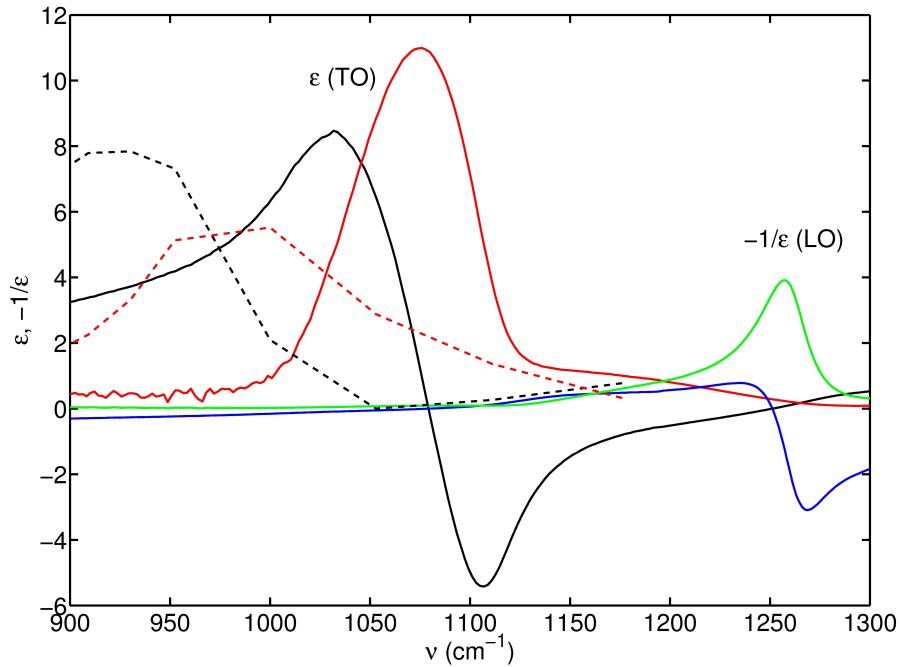
kde jako váhy vystupují příslušné objemové podíly daných materiálů.

3.8.1 Výpočet absorpčního spektra kyslíkových precipitátů

Příspěvek SiO_x (x je blízké 2) precipitátů do absorpčního spektra Czochralskoho křemíku očekáváme ve střední infračervené oblasti od přibližně 1080 cm^{-1} (tvar kuliček, rezonují

poblíž TO – transverzálního optického – módu oxidu křemíku) po asi 1250 cm^{-1} (tvar destiček, s rezonancí poblíž LO – longitudinálního optického – módu oxidu křemíku), viz obr. 3.4. LO mód není za normálních okolností infračerveně aktivní, ale infračerveně aktivním se stane v případě částic menších než $\lambda/2\pi n_m$ [99] (λ je vlnová délka dopadajícího záření ve vakuu a n_m je refrakční index okolního prostředí), které mají tvar destiček. Pokud jsou tyto částice umístěny v prostředí s vhodnou dielektrickou funkcí, objeví se pozorovatelná polarizace [99]. Další obdobné případy, ve kterých se LO mód stane pozorovatelným, jsou uvedeny např. v referencích [100, 101].

U křemíku se absorpční pás kyslíkových precipitátů vyskytuje ve stejné spektrální oblasti jako absorpční pás intersticiálního kyslíku (vlnočet 1107 cm^{-1} na pokojové teplotě, viz část 2.3.3). Pro odlišení těchto různých absorpčních pásů (intersticiální kyslík vs. kyslíkové precipitáty) je výhodné použít měření při teplotě kapalného dusíku (případně nižší), kdy se pás intersticiálního kyslíku výrazně mění a posouvá k vlnočtu 1136 cm^{-1} (viz obr. 5.1) [11].



Obrázek 3.4: Elipsometricky naměřená reálná (černě) a imaginární část (červeně) dielektrické funkce (ϵ) amorfního SiO_2 společně s reálnou (modře) a imaginární částí (zeleně) funkce $-1/\epsilon$ téhož materiálu. Poloha TO módu je přibližně 1075 cm^{-1} a LO módu asi 1260 cm^{-1} . Čárkovaně je zobrazena reálná (černě) a imaginární část (červeně) dielektrické funkce nekrystalického monooxidu křemíku (SiO) [102], poloha TO módu je přibližně 980 cm^{-1} .

Stejně jako autor práce [99] jsme approximovali tvar kyslíkových precipitátů pomocí elipsoidů. Pomocí různých poměrů jejich os (a_1, a_2, a_3) totiž můžeme popsat destičku, kouli i jehlu, což jsou nejběžnější tvary precipitátů. S malou ztrátou obecnosti budeme uvažovat pouze tvar rotačního elipsoidu ($a_2 = a_3$). Pokud je tento rotační elipsoid menší než $\lambda/2\pi n_m$ (v našem případě přibližně $0,4 \mu\text{m}$, protože refrakční index křemíku je asi 3,4), bude elektrické pole uvnitř této částice homogenní a jeho závislost na elektrickém poli okolního prostředí můžeme zapsat jako

$$\mathbf{E}_p = \hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{E}_m , \quad (3.76)$$

kde $\hat{\mathbf{g}}$ je tenzor; index p označuje precipitát, m okolní prostředí (v našem případě křemík). Dále předpokládáme, že obě komplexní dielektrické funkce ε_p a ε_m jsou izotropní. Pak je tenzor $\hat{\mathbf{g}}$ diagonální (pokud osy elipsoidu splývají s osami souřadného systému) a má prvky

$$g_j = \varepsilon_m / [L_j \varepsilon_p + (1 - L_j) \varepsilon_m] , \quad (3.77)$$

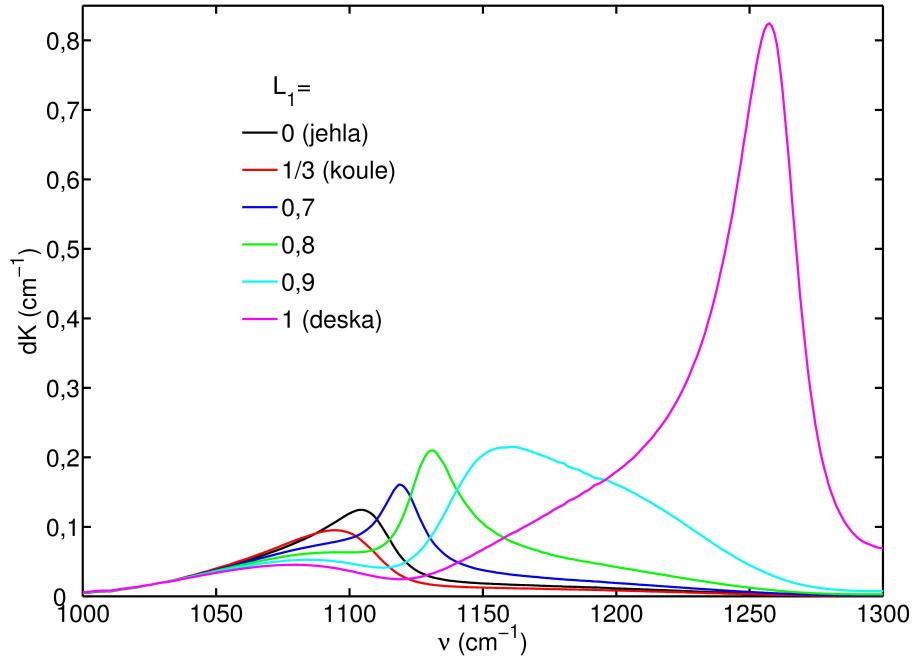
kde L_j je depolarizační faktor [103] podél osy a_j elipsoidu. Platí $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ a přibližně (s chybou menší než 3,6 % [104]) $L_1 : L_2 : L_3 = 1/a_1 : 1/a_2 : 1/a_3$.

Dále je nutné provést středování přes všechny orientace rotačních elipsoidů. Pokud tyto částice dělí vzdálenosti větší než λ/n_m (v našem případě přibližně $3 \mu\text{m}$), měl by se středovat až absorpční koeficient příslušející precipitátům s různými orientacemi. V případě, že jsou odděleny vzdálenostmi menšími než λ/n_m , mělo by se středovat přímo elektrické pole \mathbf{E}_p v precipitátech s různými orientacemi. Koncentrace kyslíkových precipitátů v křemíku je typicky od 10^9 cm^{-3} (po žíhání na vysokých teplotách) po 10^{12} cm^{-3} (po žíhání na nízkých teplotách). Z těchto dvou koncentrací dostáváme průměrnou vzdálenost dvou precipitátů mezi 1 až $10 \mu\text{m}$, čímž se pohybujeme na hranici obou metod středování.

Elipsoidní částice ovšem v krystalové mříži křemíku nezaujímají všechny náhodné orientace, ale pouze jejich omezený počet. Uplatňuje se zde vliv tzv. nízkoindexových rovin a nedokonalé izotropie monokrystalu křemíku, ve kterém např. vrstevné chyby často leží v rovinách (111). V případě první metody středování je nutné vypočítat spektra absorpčních koeficientů příslušejících těmto orientacím a ta poté středovat. Pro případ druhé metody středování autor práce [99] ukazuje, že je možné nahradit tenzor $\hat{\mathbf{g}}$ ve vztahu (3.76) skalárem

$$g = \frac{1}{3}(g_1 + g_2 + g_3) . \quad (3.78)$$

Vypočítali jsme absorpční spektra pomocí obou metod středování a zjistili jsme, že výsledky jsou v podstatě totožné. Pro obvyklé objemové podíly a všechny možné tvary precipitátů se obě metody liší v předpovědi absorpčního koeficientu maximálně v řádu 10^{-5} cm^{-1} , což je ve shodě s referencí [99]. Jedná se vlastně o důsledek velmi malého objemového podílu částic v daném prostředí – v tomto případě by jakákoli metoda středování měla skončit se stejným výsledkem. Obě metody jsou tedy prakticky identické, takže jsme se rozhodli, že budeme dále používat pouze druhou metodu středování (tenzor $\hat{\mathbf{g}}$ ve vztahu (3.76) nahradíme skalárem (3.78)).



Obrázek 3.5: Vypočítané příspěvky náhodně orientovaných rotačních elipsoidů různých tvarů (tvořených amorfním SiO_2) do infračerveného absorpčního spektra křemíku. Objemový podíl těchto inkluze byl 2×10^{-6} ; L_1 je depolarizační faktor podél rotační osy elipsoidu.

Následně jsme převzali kontinuální model průměrné dielektrické funkce [105, 106], který předpokládá

$$\mathbf{E}_{\text{av}} = (1-f)\mathbf{E}_m + f\mathbf{E}_p , \quad (3.79)$$

$$\mathbf{P}_{\text{av}} = (1-f)\mathbf{P}_m + f\mathbf{P}_p , \quad (3.80)$$

kde \mathbf{P} je polarizace, f objemový podíl částic v daném prostředí a index av označuje průměr odpovídající tomuto složenému materiálu. Z rovnic (3.76), (3.79) a (3.80) a ze vztahu $\mathbf{P}_s = \epsilon_0(\epsilon_s - 1)\mathbf{E}_s$ pro izotropní prostředí ($s = \text{av}, m, p$) dostaneme výsledek pro průměrnou dielektrickou funkci

$$\epsilon_{\text{av}} = 1 + \frac{(1-f)(\epsilon_m - 1) + f(\epsilon_p - 1)g}{(1-f) + fg} . \quad (3.81)$$

Absorpční koeficient K jako funkce vlnočtu ν se poté vypočítá ze vztahu

$$K(\nu) = \frac{\text{Im } \epsilon_{\text{av}}(\nu)}{\text{Re } n_{\text{av}}(\nu)} 2\pi\nu , \quad (3.82)$$

kde n_{av} je průměrný komplexní index lomu získaný z ϵ_{av} . Pro výpočet komplexní dielektrické funkce ϵ_m jsme použili parabolickou approximaci indexu refrakce intrinského křemíku

(3.70) z práce [43] a výsledky našich měření propustnosti zonálního křemíku (extinkční koeficient k). Pro ε_p jsme použili optické konstanty amorfního SiO_2 (křemenné sklo), které byly určeny z infračervených elipsometrických měření J. Humlíčka (viz obr. 3.4) a dále je upravili pro různý obsah kyslíku. Předpokládali jsme lineární závislost mezi polohou TO módu v SiO_x a hodnotou parametru x . Pro oblast TO módu v nekryystalickém monooxidu křemíku (SiO) jsme převzali dielektrickou funkci z práce [102] (viz obr. 3.4).

Na obrázku 3.5 jsou ukázána vypočítaná infračervená absorpční spektra vzorků křemíku s inkluzem SiO_2 ve tvaru rotačních elipsoidů. Různé tvary těchto elipsoidů jsou charakterizovány pomocí depolarizačního faktoru L_1 . Můžeme zde vidět, že destičkové precipitáty jsou příčinou vzniku absorpčního pásu na přibližně 1250 cm^{-1} a kuličkové precipitáty v okolí 1100 cm^{-1} , což přibližně odpovídá polohám LO a TO módu amorfního SiO_2 (viz obr. 3.4). Z obrázku 3.5 ovšem také vyplývá, že v infračervených spektrech od sebe principiálně nemůžeme odlišit příspěvky kuličkových a jehličkových kyslíkových precipitátů. Tyto dva různé tvary mají totiž velmi podobné příspěvky do absorpčního spektra křemíku.

Navzdory značnému úsilí věnovanému precipitaci intersticiálního kyslíku v křemíku, není problém stále vyřešen (viz např. [41, 48]). Pro výpočet absorpčního spektra kyslíkových precipitátů se v literatuře vždy využívá model efektivního prostředí. Rozdíl je ovšem v použité dielektrické funkci precipitátů, protože jejich přesné chemické složení není známo. Některí autoři používají přímo dielektrickou funkci vhodného oxidu křemíku [80]. Jiní předpokládají, že precipitáty tvoří směs amorfního křemíku a termického SiO_2 (oxidu vznikajícího na povrchu křemíkové desky během žíhání na vzdachu) [107], případně směs SiO_2 a B_2O_3 v křemíkovém substrátu silně legovaném borem [48].

Kapitola 4

Experimentální metody

V této kapitole popisujeme experimentální metody, které byly použity při zkoumání našich vzorků. Největší pozornost je věnována infračervené absorpční spektroskopii, která byla naší hlavní experimentální metodou. Jsou zde popsány dva fourierovské spektrometry i s kryostaty, které jsme použili při nízkoteplotních měřeních. Menší pozornost věnujeme doplňujícím metodám – rentgenové difrakci s vysokým rozlišením, metodě selektivního leptání a transmisní elektronové mikroskopii.

4.1 Infračervená spektroskopie

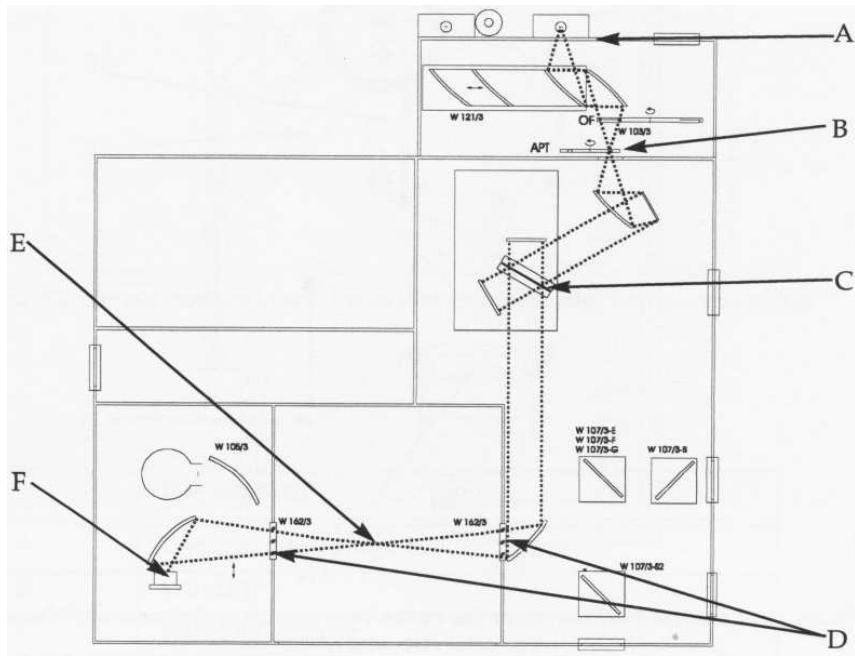
Tato část je věnována fourierovské transformační spektroskopii. Popisujeme zde především spektrometr Bruker IFS 55 Equinox vybavený kryostatem Graseby Specac.

Klasické infračervené spektroskopy využívají difrakční mřížky nebo hranoly. Pracují tak, že štěrbinami monochromátoru vybírají z celého světelného spektra zdroje pouze jeho malou část (o dané vlnové délce) – měří tedy spektrum po částech. Fourierovská spektroskopie oproti tomu používá pro spektrální rozlišení interferenční jev, což umožňuje využívat při měření celou intenzitu zdroje. Díky tomu lze získat za stejný čas spektrum s menším šumem než u klasických spektrometrů.

4.1.1 Princip fourierovské spektroskopie

Na obr. 4.1 je schéma fourierovského spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox. Záření ze zdroje světla (A) prochází přes aperturu (B) do Michelsonova interferometru (C), jehož podstatnou částí je polopropustné zrcadlo – dělič svazku (beamsplitter), kde se světlo rozděluje na dvě části a dále se odráží na zrcadlech interferometru. Jedno zrcadlo je pevné, druhé je pohyblivé a umožňuje tím měnit fázi mezi oběma paprsky. Záření se pak dostává do vzorkového prostoru, který je oddělen KBr okénky (D) od ostatních částí přístroje – důvodem je potlačení proudění vzduchu v přístroji během výměny vzorku. Vzorek sem můžeme umístit přímo na vhodném držáku (E) a naměřit tak jeho propustnost. Do vzorkového prostoru lze vložit i přídavná zrcadla (reflexní přístavek), čímž získáme

konfiguraci přístroje pro měření odrazivosti. V tomto případě se používá jako reference vzorek zlata, jehož odrazivost v infračervené oblasti je s velmi dobrou přesností rovna jedné. Chceme-li měřit při jiných teplotách, než je pokojová, lze do vzorkového prostoru umístit kryostat. Nakonec se záření fokusuje na detektor DTGS (F). Počítač zaznamenává závislost detekované intenzity na poloze pohyblivého zrcadla – interferogram. Fourierovou transformací interferogramu potom dostaneme žádanou závislost intenzity záření na vlnových délkách (vlnočtech).



Obrázek 4.1: Optické schéma spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox: A – zdroj světla (globar), B – karusel s aperturami, C – interferometr s děličem svazku, D – KBr okénka vzorkového prostoru, E – místo umístění vzorku, F – detektor (DTGS).

Na tomto místě uvedeme podrobněji výše popsáný princip fourierovské spektroskopie, který je převzat z [108], kde lze najít i další informace o fourierovské spektroskopii. Předpokládejme, že zdroj je monochromatický a emituje vlnu $E(r, t) = E_0 \cos(k_0 r - \omega_0 t)$. Intenzita elektrického pole na detektoru v bodě r_D je potom

$$E_D(r, t) = \frac{E_0}{2} \{ \cos(k_0 r_D - \omega_0 t) + \cos(k_0 [r_D + 2x] - \omega_0 t) \}, \quad (4.1)$$

kde $2x$ je rozdíl optických drah mezi oběma interferujícími paprsky (dvojnásobek posunu pohyblivého zrcadla). Zvolíme-li $r_D = 0$ a zavedeme vlnočet $\nu_0 = k_0/2\pi$, dostaneme pro intenzitu detekovaného záření

$$I(x) = c_0 \varepsilon_0 \langle E^2 \rangle = \frac{c_0 \varepsilon_0}{4} E_0^2 [1 + \cos(4\pi\nu_0 x)], \quad (4.2)$$

kde $\langle \rangle$ označuje středování přes čas. Přepsáním této rovnice s použitím spektrální intenzity $I(\nu) = c_0 \varepsilon_0 E_0^2 \delta(\nu - \nu_0)/2$ získáme

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) [1 + \cos(4\pi\nu x)] d\nu . \quad (4.3)$$

Zobecněním této rovnice pro libovolné spektrum $I(\nu)$ vychází základní vztah fourierovské spektroskopie. Vidíme, že střední intenzita $I'(x)$ definovaná jako

$$I'(x) = I(x) - \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) d\nu = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) \cos(4\pi\nu x) d\nu \quad (4.4)$$

je kosinová Fourierova transformace $I(\nu)$. Inverzní Fourierovou transformací pak získáme hledanou spektrální závislost intenzity

$$I(\nu) = 2 \int I'(x) \cos(4\pi\nu x) dx . \quad (4.5)$$

4.1.2 Provozní režimy spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox

Optické schéma tohoto přístroje je na obr. 4.1. K výše napsanému popisu můžeme ještě dodat, že dráhový rozdíl mezi oběma paprsky je určován pomocí záření He–Ne laseru. Spektrální rozlišení přístroje může být až $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Zdroje světla, děliče svazku a detektory pracují efektivně pouze v omezeném spektrálním oboru. Proto je v případě spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox infračervená oblast od $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ do $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ rozdělena na dva intervaly: střední (MIR) a blízkou (NIR) infračervenou oblast (tabulka 4.1). K přístroji je také přes ramanský modul FRA 106/S připojen Ramanoskop R590 a z druhé strany přístroje infračervený elipsometr (MIR), který byl postaven na Ústavu fyziky kondenzovaných látek (ÚFKL) – fotografie celé této měřicí aparatury je na obr. 4.2.

režim	spektrální rozsah	zdroj světla	dělič svazku	detektor
MIR	$400\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$	globar	KBr	DTGS
NIR	$5000\text{--}10000 \text{ cm}^{-1}$	halogenová lampa	CaF_2	InSb
RAMAN	$-2000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$	Nd:YAG laser	CaF_2	Ge dioda

Tabulka 4.1: Provozní režimy spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox rozšířeného o ramanský modul FRA 106/S s příslušnými spektrálními rozsahy, zdroji světla, děliči svazku a detektory. Spektrální rozsah ramanského režimu se vztahuje k vlnové délce budicího Nd:YAG laseru ($\lambda = 1064 \text{ nm}$).



Obrázek 4.2: Fourierovský spektrometr Bruker IFS 55/S Equinox (uprostřed) s ramanským modulem FRA 106/S. Vpravo je připojen Ramanoskop R590 a vlevo infračervený elip- sometr (MIR).

Globar je keramická tyčinka z karbidu křemíku žhavená elektrickým proudem na teplotu kolem 1400°C přímo na vzduchu. DTGS (deuterizovaný triglycinsulfát) je pyroelektrický detektor (funguje na principu silné teplotní závislosti permitivity). Detektory InSb a Ge dioda musí být před měřením zchlazený na nízkou teplotu pomocí kapalného dusíku. Protože se v infračervené oblasti silně projevuje absorpce světla molekulami vodní páry, jsou všechny části spektrometru uzavřeny a vysoušeny patronami obsahujícími molekulová síta.

Měříme-li propustnost, necháme nejprve vzorkový prostor prázdný (ale s příslušným držákem a clonkou). Po ukončení měření v tomto uspořádání a po provedení Fourierovy transformace dostaneme intenzitu I_0 , která odpovídá tzv. pozadí (background)

$$I_0(\nu) = A(\nu) , \quad (4.6)$$

kde $A(\nu)$ je referenční funkce spektrometru. Pak vložíme do vzorkového prostoru vzorek a obdobným postupem získáme intenzitu světla

$$I_S(\nu) = A(\nu) \cdot T_S(\nu) , \quad (4.7)$$

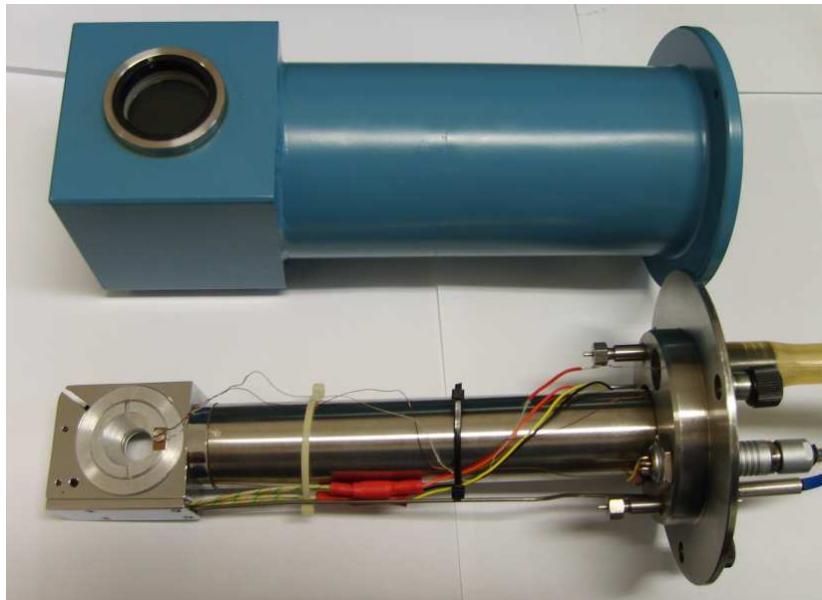
kde $T_S(\nu)$ je propustnost vzorku. Ovládací program pak tuto hledanou propustnost přímo spočítá podle vztahu

$$T_S(\nu) = I_S(\nu)/I_0(\nu) . \quad (4.8)$$

Obdobný postup se používá i při měření odrazivosti. Referenční funkci v tomto případě dostaneme, když do vzorkového prostoru umístíme na reflexní přístavek vzorek zlata (etalon odrazivosti). Poté za stejných podmínek změříme vzorek a ovládací program podílem těchto dvou naměřených intenzit spočítá odrazivost vzorku $R_S(\nu)$.

4.1.3 Kryostat Graseby Specac P/N 21525

Toto komerční zařízení bylo zkonstruováno pro spektroskopická měření vzorků v teplotním intervalu od -190 do 250 °C (83–523 K). Je to poměrně jednoduchý kryostat, který se skládá ze dvou základních částí – vnější části s okénky pro průchod světla a vnitřní části (tzv. studený prst), kde je umístěn vzorek (obr. 4.3). Prostor mezi těmito částmi je na začátku měření vyčerpán rotační vývěvou na tlak ~ 10 Pa. Zabrání se tím namrzání vodní páry a dalších složek atmosféry na vzorku, a také se podstatně sníží spotřeba kapalného dusíku (LN_2), který se nalévá přímo do studeného prstu. Na nízkých teplotách fungují studené části kryostatu jako kryogenní vývěva (dochází na nich ke kondenzaci atmosférických plynů s vyššími teplotami varu) – díky tomu klesne tlak na ~ 3 Pa.



Obrázek 4.3: Části kryostatu Graseby Specac P/N 21525 – nahore vnější část s okénky, dole vnitřní část (studený prst), na jejíž konec se mezi dvě matice umístí měřený vzorek.

Součástí kryostatu je termočlánek měď-konstantan, kterým lze zjistit teplotu studeného prstu v místě, kde je umístěn vzorek. Tohoto termočlánku využívá i stabilizátor teploty, který je schopen pomocí dvou topných těles o celkovém výkonu 40 W, spolu s regulací přísunu LN_2 do studeného prstu, automaticky nastavit teplotu vzorku na jakoukoliv hod-

notu z intervalu od -190 do 250 °C. Kryostat má také možnost vyhřívání okének, címž se zabraňuje namrzání vodní páry na jejich povrchu. Tento kryostat má na studeném prstu pozici pouze pro jeden vzorek. Proto se musí referenční funkce (background) určit ze samostatného měření, které proběhne za stejných podmínek jako později vlastní měření vzorku.

Naše měření propustnosti byla prováděna ve střední infračervené oblasti (MIR), proto jsme na kryostatu použili okénka z KBr. Jedná se o hygroskopický materiál, který absorbuje světlo až ve vzdálené infračervené oblasti (FIR). Vzorek ve tvaru planparalelní destičky se umístí mezi dvě matice s clonkami na konci studeného prstu. Poté se tyto matice utáhnou, címž se jednak zabrání pohybu vzorku během měření a zároveň tím vznikne dobrý tepelný kontakt vzorku se studeným prstem.

4.1.4 Spektrometr Bruker IFS 66v/S a kryostat Janis ST-100-FTIR

Propustnost některých vzorků byla změřena i při teplotě zhruba 10 K pomocí heliového kryostatu Janis ST-100-FTIR na fourierovském spektrometru Bruker IFS 66v/S. Více podrobností o těchto dvou přístrojích (včetně schémat) je uvedeno v [88]; na tomto místě se omezíme pouze na stručný popis.

Celý vnitřní prostor spektrometru Bruker IFS 66v/S (obr. 4.4) je možné vyčerpat pomocí připojené rotační vývěvy na tlak menší než ~ 100 Pa. Proto lze tento spektrometr využít pro měření ve vzdálené infračervené oblasti (FIR), kde atmosféra silně absorbuje. V tabulce 4.2 jsou uvedeny provozní režimy spektrometru Bruker IFS 66v/S i s příslušnými spektrálními rozsahy, zdroji světla, děliči svazku a detektory. Stejně jako spektrometr Bruker IFS 55/S Equinox může i Bruker IFS 66v/S měřit se spektrálním rozlišením až $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Možnost evakuace (a tedy měření ve vzdálené infračervené oblasti) je nejdůležitější vlastnost, kterou se liší tento přístroj od výše popsaného spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox.

režim	spektrální rozsah	zdroj světla	dělič svazku	detektor
FIR	$50\text{--}680 \text{ cm}^{-1}$	globar	multivrstva mylar T222	DTGS D201
MIR	$380\text{--}7000 \text{ cm}^{-1}$	globar	KBr	DTGS D302
NIR	$6000\text{--}11000 \text{ cm}^{-1}$	halogenová lampa	křemen	InGaAs

Tabulka 4.2: Provozní režimy spektrometru Bruker IFS 66v/S s příslušnými spektrálními rozsahy, zdroji světla, děliči svazku a detektory.

Kryostat Janis ST-100-FTIR (obr. 4.5) využívá ke zchlazení studeného prstu se vzorky kryogenní kapalinu (kapalné helium nebo dusík). Studeným prstem lze pohybovat podél podélné osy, díky čemuž můžeme měřit až tři vzorky (z toho zpravidla jeden referenční). Vnitřní objem kryostatu je během několika hodin před měřením vyčerpán turbomolekulární



Obrázek 4.4: Fourierovský spektrometr Bruker IFS 66v/S.

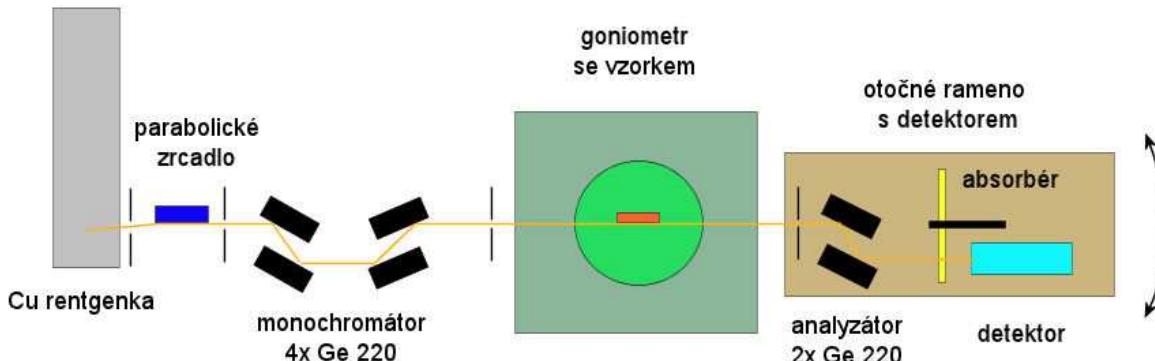


Obrázek 4.5: Heliový kryostat Janis ST-100-FTIR.

vývěvou na tlak $\sim 2 \times 10^{-4}$ Pa; tento tlak se po dosažení nízkých teplot dále sníží na $\sim 7 \times 10^{-5}$ Pa. Kryostat je vybaven stabilizátorem teploty LakeShore, přičemž teplota studeného prstu je měřena křemíkovou diodou. Rozdíl mezi touto teplotou a teplotou vzorku je sledován termočlánkem. Na nejnižší teplotě křemíková dioda ukazuje 4 K, ale teplota vzorku je mezi 10 a 15 K. Tento rozdíl je způsoben převážně radiačním ohřevem (např. záření globaru ohřeje na nejnižší teplotě vzorek asi o 2–4 K). Na 77 K (LN_2) je rozdíl těchto dvou teplot menší než 1 K.

4.2 Rtg difrakce s vysokým rozlišením

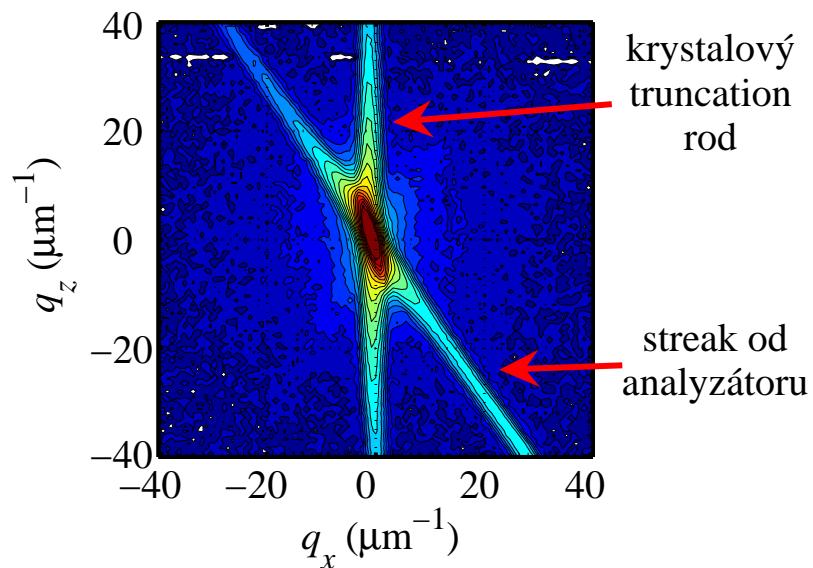
Rentgenová měření na některých vzorcích studovaných v této práci prováděl P. Klang v rámci své disertační práce [7]. My se zde omezíme pouze na stručný popis této metody. Schéma aparatury pro měření rentgenového difúzního rozptylu je na obrázku 4.6. Záření z měděné rentgenky ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, vlnová délka $\lambda_0 = 1,54056 \text{ \AA}$) je kolimováno Göbelovým parabolickým zrcadlem a prochází čtyřkrystalovým Bartelsovým monochromátorem. Za vzorkem, který je umístěn na goniometru, se využívá další dvojice germaniových krystalů jako analyzátor a společně se scintilačním detektorem tak vytváří úhlově citlivý detektor. Na této aparatuře bylo naměřeno směrové rozložení difraktované intenzity (v symetrické difrakci), tj. mapy rozložení intenzity v reciprokém prostoru. Doba měření každé mapy byla asi 20 h s rozlišením typicky 100×100 bodů.



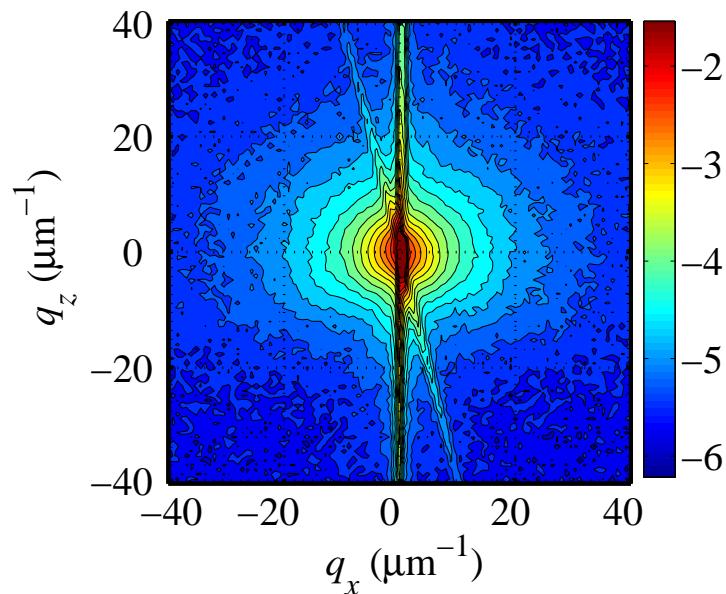
Obrázek 4.6: Schéma experimentální aparatury nazývané Bartels (pohled shora) [7].

Difraktovanou intenzitu je možné rozdělit na koherentní (difrakce na dokonalém krystalu) a nekoherentní část (difúzní rozptyl na defektech). Ukazuje se, že v tomto směru se dokonalému krystalu blíží nežíhané vzorky CZ Si z konce krystalu. Na obrázku 4.7 můžeme vidět příklad naměřené mapy na jednom takovém vzorku; krystalový „truncation rod“ a „streak“ od analyzátoru jsou artefakty, které se vyskytují na všech naměřených mapách.

Rentgenový difúzní rozptyl na defektech lze použít ke zjištění informací o symetrii těchto defektů. Tvar defektu (a také jeho deformační pole) totiž určuje symetrii reciprokých map. Radiální symetrie souvisí s defekty, které mají kulovou symetrii; v případě, že tyto defekty deformují okolní krystalovou mříž, je difúzní rozptyl asymetrický (obr. 4.8). Případné streaky odpovídají plošným defektům, jejichž orientaci lze zjistit ze směru těchto streaků. Ukazuje se, že se v případě žíhaných vzorků CZ Si jedná o Frankovy vrstevné chyby ležící v rovinách $\{111\}$. Další parametry všech difúzně rozptylujících defektů můžeme určit podrobnější analýzou, která je uvedena v [7].



Obrázek 4.7: Mapa rozložení difrakované intenzity v reciprokém prostoru měřená na nežíhaném vzorku CZ Si, který neobsahuje defekty rozptylující dopadající rentgenové záření.

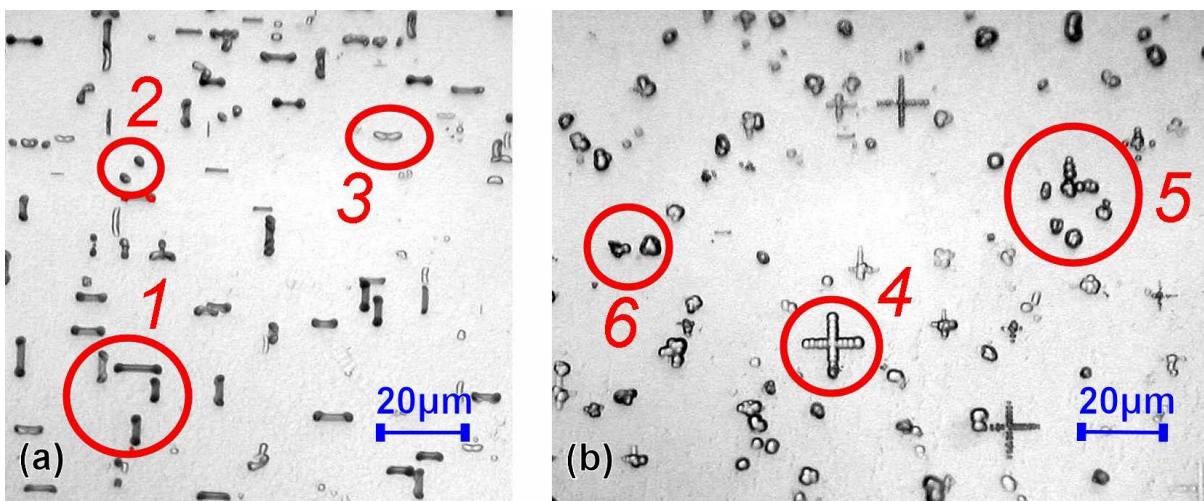


Obrázek 4.8: Naměřená reciproká mapa na žíhaném vzorku CZ Si. Je zde viditelné asymetrické rozložení difúzního rozptylu – vyšší intenzita pro kladné hodnoty q_z , vakantní defekt.

4.3 Selektivní leptání

Kolegové P. Klang, J. Kuběna a S. Valenda oleptali povrchy některých vzorků a zkoumali je pomocí optické mikroskopie. Na monitoru bylo možné sledovat zorné pole mikroskopu a digitálním fotoaparátem (připojeným přímo k přístroji) byly pořízeny snímky leptových obrazců. Selektivní leptání křemíkových desek je pro potřeby polovodičového průmyslu popsáno v normách ASTM (American Society for Testing and Materials) [109, 110, 111].

Metodu selektivního leptání lze použít pouze pro vzorky se zrcadlově lesklým povrchem. Procesní desky (část 2.1.3) tuto podmínu samozřejmě splňují, ale jiné vzorky (např. kontrolní desky, jejichž tloušťka je ~ 1 mm) již nemusí. V případě nevyhovujícího povrchu se vzorek nejprve leští mechanicky (na brusných papírech, pomocí prášků SiC a nakonec pomocí diamantových brusných past s různými velikostmi zrn) a až poté chemicky (přitom je odstraněna vrstva materiálu narušeného mechanickým leštěním). Vlastní selektivní leptání probíhalo za pokojové teploty po dobu 1–4 min v selektivním leptadle Secco d’Aragona [112].

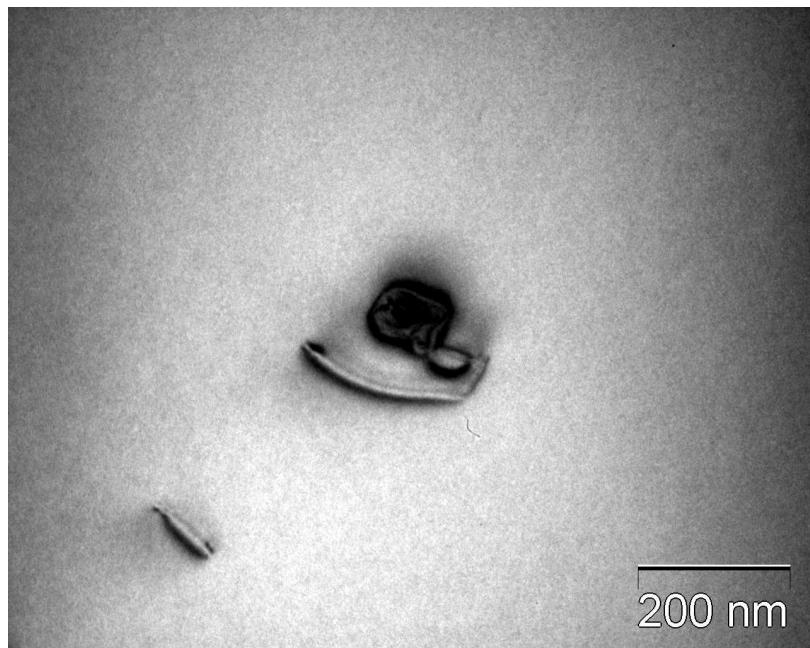


Obrázek 4.9: Leptové obrazce získané na žíhaných vzorcích CZ Si (a) N39A a (b) N39B (viz část 6.2): 1, 3 – vrstevné chyby; 4 – shluk leptových důlků ve tvaru kříže; 5 – leptové důlky; 2,6 – leptové důlky nebo dislokační smyčky; převzato z [7].

Na obrázku 4.9 jsou na příkladu dvou žíhaných vzorků CZ Si ukázány všechny typické leptové obrazce. Vrstevné chyby v křemíku leží v rovinách $\{111\}$ a jsou ohraničeny dislokační smyčkou – na obrazcích oleptaných povrchů jim přísluší leptové obrazce ve tvaru činek, které leží ve směrech průmětů rovin $\{111\}$ do roviny povrchu vzorku. Dislokační smyčce odpovídá vždy dvojice leptových důlků, mezi kterými není vyleptána spojnice, protože uvnitř dislokační smyčky je dokonalý krystal. Samostatným leptovým důlkům pravděpodobně odpovídají naleptané kyslíkové precipitáty [6].



Obrázek 4.10: Obrázek pořízený pomocí TEM na žíhaném vzorku CZ Si (B8 ze čtvrté série). Můžeme zde vidět kyslíkový precipitát o plošných rozměrech přibližně 100×100 nm.



Obrázek 4.11: Obrázek pořízený pomocí TEM na žíhaném vzorku CZ Si (B8 ze čtvrté série). Zde je pravděpodobně zobrazen kyslíkový precipitát s dislokační smyčkou.

4.4 Transmisní elektronová mikroskopie

Jeden ze vzorků žíhaného CZ Si zkoumal pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) J. Buršík na Ústavu fyziky materiálů Akademie věd České republiky (ÚFM AV ČR). Transmisní elektronová mikroskopie je zobrazovací technika založená na průchodu svazku elektronů přes velmi tenký vzorek. Z prošlých elektronů je poté pomocí vhodné elektronové optiky a detektoru vytvořen obrázek vzorku [1]. Principiálně dokáže TEM rozlišit až jednotlivé atomy [113], je to tedy vhodná technika pro zobrazení případných defektů v monokrystalech Si.

Vzorek Czochralskoho křemíku prošel na ÚFKL žíháním $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ min} + 600\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ h} + 800\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h} + 1000\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ h}$ (jedná se o vzorek B8 ze čtvrté série – viz část 6.4). Dále byl vyleštěn mechanicky a chemicky ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$) na tloušťku $130\text{ }\mu\text{m}$, čímž byla odstraněna případná denudovaná zóna (oblast bez kyslíkových precipitátů a dalších nebodových defektů, viz část 2.6.1) na povrchu vzorku. Na ÚFM byl tento vzorek dále leštěn a nakonec iontově odprašován. Oblast měřená pomocí TEM byl pruh po obvodu vyleptaného otvoru o šířce cca $10\text{ }\mu\text{m}$ a tloušťce od 0 do 100 nm. Na obrázcích 4.10 a 4.11 jsou uvedeny ukázky snímků defektů pořízených pomocí TEM na tomto vzorku. V literatuře lze najít obrázky kyslíkových precipitátů v křemíku, které byly získány pomocí transmisní elektronové mikroskopie (viz např. [81, 82]).

Kapitola 5

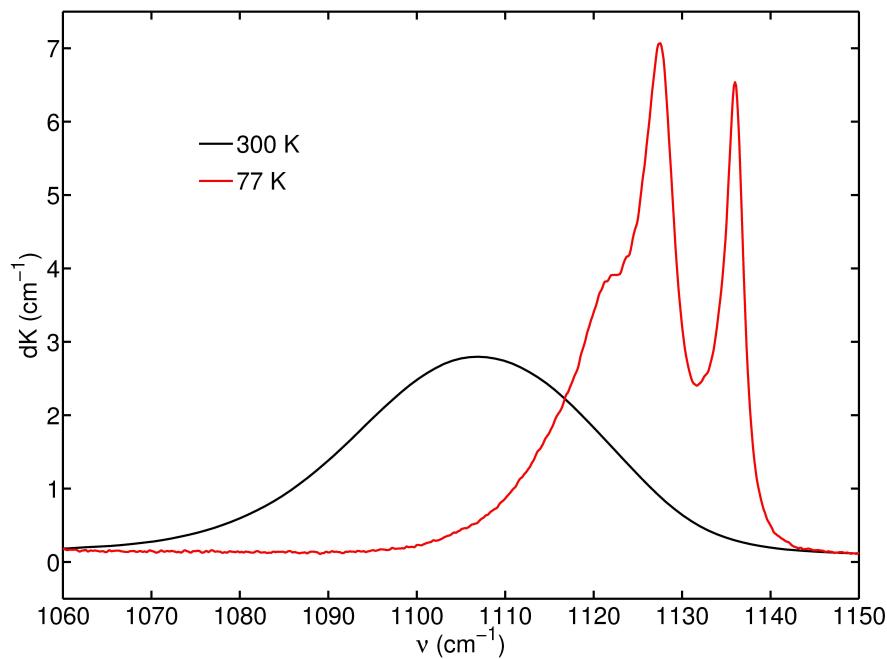
Vybrané defekty zkoumané IR spektroskopíí

Tato kapitola je věnována některým poruchám křemíkové mříže, které jsme blíže zkoumali pomocí infračervené absorpční spektroskopie. Konkrétně se jedná o intersticiální kyslík a termodonory. Obecné vlastnosti všech defektů jsou podrobně popsány v kapitole 2. V závěru kapitoly je uvádime i přehledovou tabulkou charakteristických frekvencí absorpčních pásů defektů v křemíku, které jsou obsaženy v této práci.

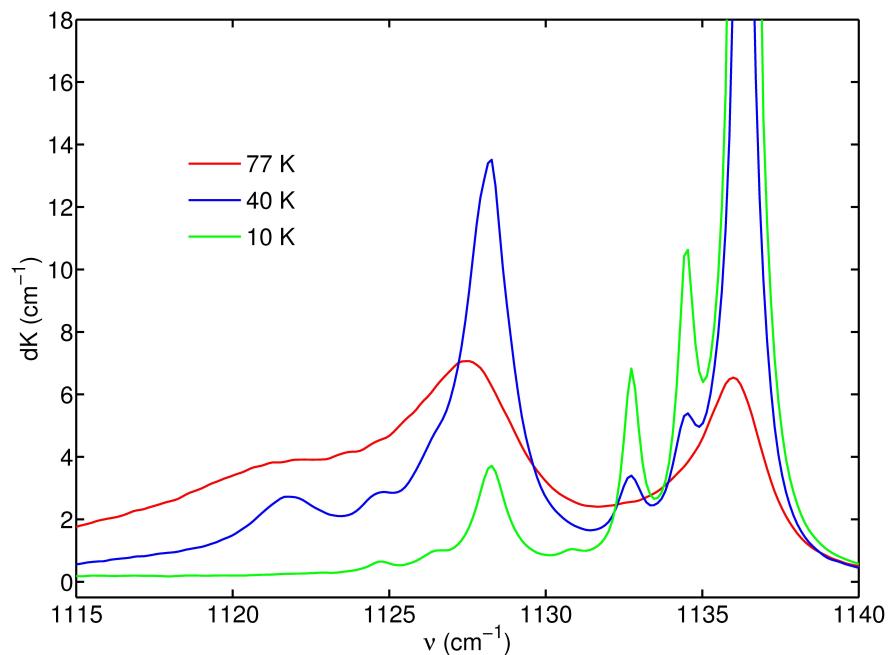
5.1 Intersticiální kyslík

S tímto bodovým defektem křemíkové mříže jsme se již seznámili v části 2.3.3. Zde se budeme věnovat pouze nízkoteplotní struktury absorpčního pásu na vlnočtu 1107 cm^{-1} (300 K). Za pokojové teploty je tento nejintenzivnější absorpční pás intersticiálního kyslíku mírně nesymetrický, protože se skládá z více komponent. Při snižování teploty dochází k posunu a rozpadu tohoto pásu na několik částí, podle referencí [36, 114] na tři $1136,3\text{ cm}^{-1}$ ($1136,0$), $1128,3\text{ cm}^{-1}$ ($1127,8$) a $1121,7\text{ cm}^{-1}$ ($1122,0$) a podle reference [38] dokonce na čtyři části (viz tabulka 5.1). Absorpční pás s nejvyšším vlnočtem přísluší přechodu ze základního stavu („cold line“) a další pásy přechodům z excitovaných stavů („hot lines“) [38]. Na obrázcích 5.1 a 5.2 je zobrazena teplotní závislost absorpčního pásu intersticiálního kyslíku na 1107 cm^{-1} (teplota 300 K) pro nežíhaný vzorek CZ Si N1157C ($[\text{O}_i] = 8,57 \times 10^{17}\text{ at./cm}^3$ [31], viz část 6.2). S postupným snižováním teploty vidíme posun tohoto pásu směrem k vyšším frekvencím, jeho rozpad na jednotlivé komponenty (jejichž šířka klesá s teplotou) a postupný přesun spektrální váhy na komponentu, která přísluší přechodu ze základního stavu. Obr. 5.2 nezobrazuje celá spektra pro dvě nejnižší teploty – při dané tloušťce vzorku (několik mm) totiž přes něj v oblasti maxima absorpčního pásu neprojde již žádné světlo. Snižením teploty se citlivost stanovení koncentrace O_i zvýší na $\sim 1 \times 10^{15}\text{ atom}/\text{cm}^3$ (77 K) a přibližně ještě o další řád při zchlazení na teplotu 10 K.

Všechny výše uvedené frekvence odpovídají vibracím molekuly $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{28}\text{Si}$, jejíž vytvoření je nejpravděpodobnější. Přirozený výskyt izotopů kyslíku je totiž ^{16}O (99,76 %), ^{17}O



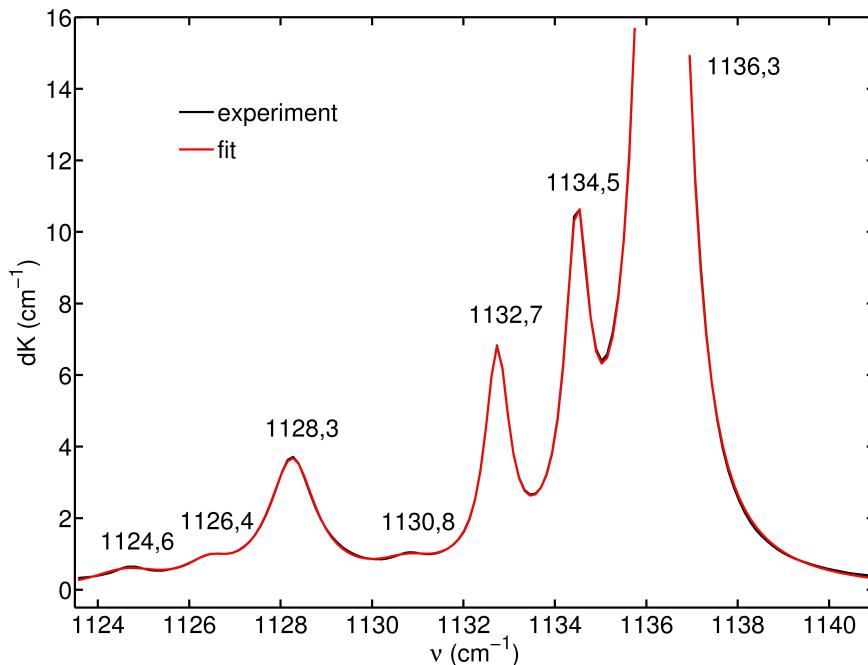
Obrázek 5.1: Naměřená příměsová absorpcie (dK) intersticiálního kyslíku v nežíhaném vzorku CZ Si N1157C při pokojové teplotě (300 K) a při teplotě kapalného dusíku (77 K).



Obrázek 5.2: Naměřená příměsová absorpcie (dK) intersticiálního kyslíku v nežíhaném vzorku CZ Si N1157C při nízkých teplotách.

počáteční stav	poloha z [36] (cm^{-1})	poloha z [114] (cm^{-1})	poloha z [38] (cm^{-1})	naše poloha (cm^{-1})
základní	1136,3	1136,0	1136,4	1136,3
1. excitovaný	1128,3	1127,8	1128,2	1128,3
2. excitovaný	–	–	1127,9	–
3. excitovaný	1121,7	1122,0	1121,9	1121,8

Tabulka 5.1: Srovnání poloh jednotlivých komponent absorpčního pásu intersticiálního kyslíku, které jsou uvedeny v různých referencích, s hodnotami určenými z našich nízkoteplotních měření (poslední sloupec). V prvním sloupci je uveden počáteční stav přechodu, který odpovídá dané komponentě. Uvedené frekvence přísluší vždy vibracím molekuly $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{28}\text{Si}$. Za pokojové teploty vytvářejí všechny možné kombinace izotopů křemíku a kyslíku jediný absorpční pás na 1107 cm^{-1} .



Obrázek 5.3: Srovnání naměřené závislosti příměsové absorpcie (dK) intersticiálního kyslíku (izotop ^{16}O , teplota 10 K) v nežíhaném vzorku CZ Si N1157C s fitem pomocí osmi Lorentzových oscilátorů (číselné hodnoty udávají polohy sedmi oscilátorů, přičemž osmý byl použit na approximaci plochého pozadí příměsové absorpcie).

poloha (cm ⁻¹)	šířka (cm ⁻¹)	poloha z [115] (cm ⁻¹)	poloha z [38] (cm ⁻¹)	příslušné izotopy (Si-O-Si)
1136,3	0,76	1136,4	1136,4	28-16-28
1134,5	0,64	1134,4	—	29-16-28
1132,7	0,64	1132,7	—	30-16-28 a 29-16-29
1130,8	1,52	—	—	30-16-29
1128,3	1,25	—	1128,2	28-16-28
1126,4	1,13	—	—	29-16-28
1124,6	1,85	—	—	30-16-28 a 29-16-29

Tabulka 5.2: Polohy (ν_0) a šířky (γ) sedmi Lorentzových oscilátorů z fitu příměsové absorpce intersticiálního kyslíku (^{16}O , teplota 10 K) uvedeného na obrázku 5.3. V dalších sloupcích jsou uvedeny naměřené polohy uvedené v literatuře a v posledním sloupci izotopické složení příslušných molekul Si-O-Si.

(0,04 %) a ^{18}O (0,2 %) a izotopů křemíku ^{28}Si (92,3 %), ^{29}Si (4,7 %) a ^{30}Si (3,0 %) [19]. Na obrázku 5.2 můžeme vidět i slabší satelity, které přísluší vibracím atomů izotopu kyslíku ^{16}O , které jsou navázány mezi různými izotopy křemíku – jedná se tedy o tzv. izotopické rozštěpení. Na obrázku 5.3 je ukázán fit tohoto rozštěpení pro případ naměřeného spektra příslušejícího teplotě 10 K (z obrázku 5.2) a v tabulce 5.2 jsou uvedeny některé parametry tohoto fitu společně s hodnotami uvedenými v literatuře a s izotopickým složením příslušných molekul Si-O-Si. V této tabulce není uvedena poloha absorpčního pásu příslušejícího molekule $^{30}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{30}\text{Si}$ (1129,1 cm⁻¹ podle [115]). V našem případě je totiž tento pás zcela překryt 1. excitovaným pásem molekuly $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{28}\text{Si}$ (1128,3 cm⁻¹). Autoři práce [115] se podrobně zabývají izotopickou závislostí doby života tohoto lokalizovaného vibračního módu intersticiálního kyslíku v křemíku. Doba života je nepřímo úměrná šířce příslušného absorpčního pásu (druhý sloupec v tabulce 5.2).

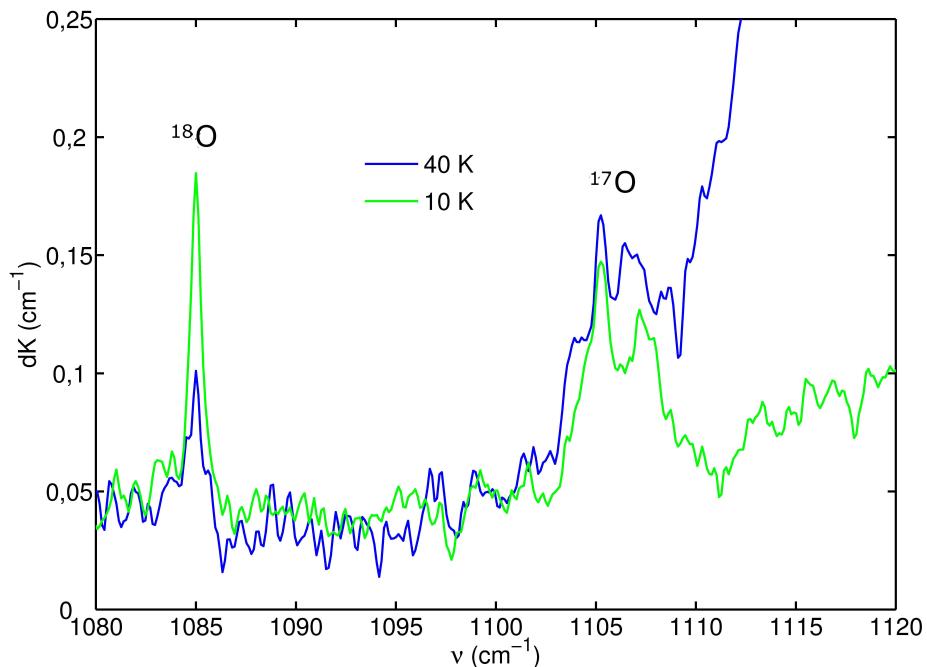
V tabulce 5.2 můžeme také vidět, že námi určené polohy jednotlivých komponent absorpčního pásu intersticiálního kyslíku jsou ve velmi dobré shodě s hodnotami uvedenými v literatuře. Snížení vibračních frekvencí u těžších izotopů je očekáváno, protože frekvence lokalizovaného vibračního módu příměsového atomu je úměrná převrácené hodnotě z druhé odmocniny redukované hmotnosti (μ) tohoto oscilátoru [19]. Podle práce [116] můžeme použít relaci

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{\chi M}, \quad (5.1)$$

kde m je hmotnost příměsi (atom O_i), M je hmotnost jeho nejbližších sousedů (atomy Si) a χ je numerický faktor (obvykle blízký 2), který závisí na geometrii a na poměru lokálních silových konstant [117]. Poznamenejme ještě, že vzhledem k velmi malé frekvenční vzdálenosti a konečné šířce absorpčních pásů nemůžeme od sebe odlišit příspěvky příslušející molekulám $^{30}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{28}\text{Si}$ a $^{29}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{29}\text{Si}$. Podle práce [118] odpovídá symetrické molekule

^{29}Si - ^{16}O - ^{29}Si nepatrně nižší frekvence ($1132,56\text{ cm}^{-1}$) než asymetrické molekule ^{30}Si - ^{16}O - ^{28}Si ($1132,72\text{ cm}^{-1}$).

Z fitu na obrázku 5.3 nelze určit izotopické zastoupení křemíkových atomů. Příliš velká tloušťka vzorku totiž nedovoluje s dostatečnou přesností stanovit integrovanou absorpci příslušející základnímu pásu na $1136,3\text{ cm}^{-1}$ (^{28}Si - ^{16}O - ^{28}Si). Pro tento účel nemůžeme využít ani absorpční pásy odpovídající excitovaným stavům – jejich integrovaná absorpcce je příliš nízká a v případě molekuly ^{28}Si - ^{16}O - ^{28}Si ($1128,3\text{ cm}^{-1}$) je také ovlivněna základním absorpčním pásem molekuly ^{30}Si - ^{16}O - ^{30}Si (viz výše). Pomocí doplňujícího měření propustnosti stejného vzorku (který by byl ztenčen z dané tloušťky $\sim 3\text{ mm}$ na asi 1 mm) bychom toto izotopické zastoupení atomů křemíku měli být schopni určit.



Obrázek 5.4: Naměřená teplotní závislost příměsové absorpce (dK) intersticiálního kyslíku (izotopy ^{17}O a ^{18}O) v nežíhaném vzorku CZ Si N1157C.

Teplotní závislost absorpce příslušející vibracím molekuly Si-O-Si pro případ těžších izotopů kyslíku (^{17}O a ^{18}O) je uvedena na obrázku 5.4. Protože přirozený výskyt těchto izotopů je přibližně tisíckrát menší než izotopu ^{16}O , je i velikost jím odpovídajících absorpčních pásů asi o tři řády nižší než v případě hlavního izotopu kyslíku. Tyto slabé absorpční pásy ale i tak znatelně vystupují nad náhodný šum. Při teplotě 40 K je již v naměřeném spektru na vyšších frekvencích (obr. 5.4) patrný vliv dominantního izotopu kyslíku ^{16}O . Absorpčními pásy (v běžném křemíku méně zastoupených) izotopů kyslíku (^{17}O a ^{18}O) se podrobněji zabývají autori práce [119], kteří pro svá měření využili CZ

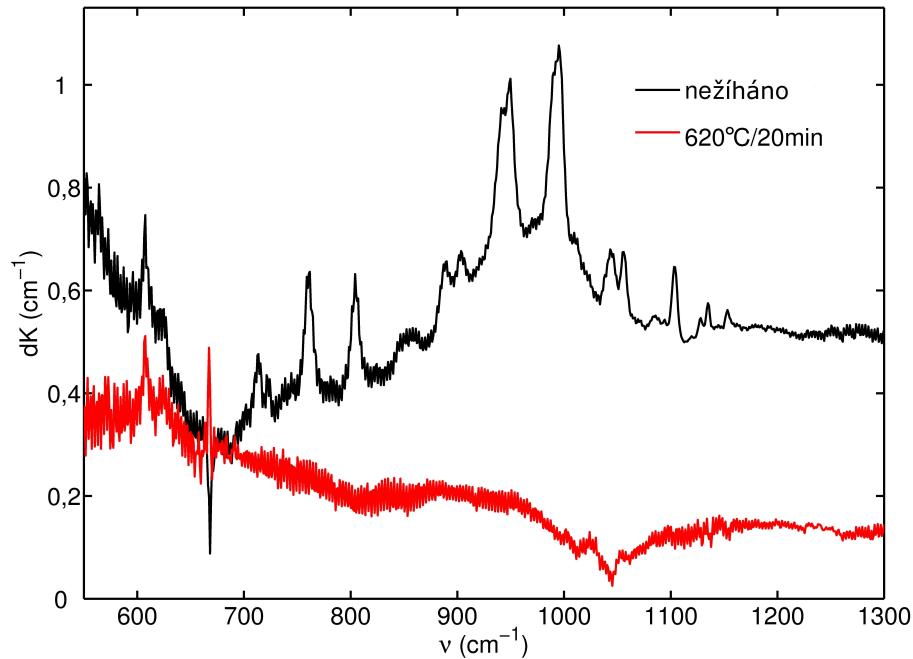
Si s vyššími koncentracemi těchto izotopů kyslíku. Podle práce [114] leží absorpční pás příslušející základnímu stavu vibrací molekuly $^{28}\text{Si}-^{18}\text{O}-^{28}\text{Si}$ na vlnočtu $1084,4\text{ cm}^{-1}$, což je v dobré shodě s námi naměřenou hodnotou $1085,0\text{ cm}^{-1}$.

Musíme ovšem poznamenat, že žádné z izotopických rozštěpení (křemíkové ani kyslíkové) není díky teplotnímu rozšíření pozorovatelné na teplotě kapalného dusíku (77 K) a vyšší. Pro získání těchto jemných struktur na nízkých teplotách je nutné při FTIR měřeních použít rozlišení $0,25\text{ cm}^{-1}$ (tj. maximální možné s oběma použitými spektrometry – viz část 4.1.4). Na obr. 5.4 si také můžeme všimnout, že náhodný šum ve spektru pro nejnižší teplotu (10 K) je znatelně menší než pro vyšší teplotu (40 K). Spektrum na nejnižší teplotě totiž vzniklo jako průměr dvou měření (každé bylo pořízeno akumulací 200 scanů s rozlišením $0,25\text{ cm}^{-1}$ – doba měření byla ~ 20 minut), kdežto spektrum na vyšší teplotě pochází pouze z jednoho takového měření.

5.2 Termodonory

Některé vlastnosti těchto poruch křemíkové mříže jsou již popsány v části 2.5. Na tomto místě uvedeme příklad detekce termodonorů pomocí infračervené absorpční spektroskopie. Jedná se o vzorek 1D ze začátku šestipalcového ingotu Czochralského křemíku orientace (100). Tento krystal byl slabě legován borem (typ vodivosti P) na měrný odpor $\sim 20\Omega\text{cm}$ (viz část 6.3). Podle výrobce nebyl na deskách detekován „OSF ring“, takže celý ingot byl pravděpodobně vakantního typu (viz část 2.4). Při prvním měření nízkoteplotních absorpčních spekter byla ve vzorku 1D zjištěna přítomnost termodonorů. Za nízkých teplot se totiž termodonory projevují sérií pásů v absorpčním spektru – viz obr. 5.5. Termodonory může tvořit různý počet kyslíkových atomů [19, 120] a právě vibrace těchto kyslíkových atomů (v jádřech jednotlivých typů termodonorů) jsou příčinou komplikovaného spektra příměsové absorpce [75]. Vzorek 1D jsme poté podrobili žíhání na teplotě 620°C po dobu 20 min v dusíkové atmosféře, během něhož mělo dojít k rozpadu termodonorů; odpovídající nízkoteplotní spektrum příměsové absorpce je také uvedeno na obr. 5.5.

V obou spektrech můžeme při daném rozlišení (2 cm^{-1}) pozorovat interference dané malou tloušťkou vzorku (přibližně 0,5 mm). Příspěvek volných nosičů je ovlivněn rozptylem světla na zadní (pouze chemicky leštěné) straně křemíkové desky. Nicméně po žíhání $620^\circ\text{C}/20$ min se již v nízkoteplotním spektru nevyskytuje výrazná struktura absorpčních pásů termodonorů, došlo tedy k jejich odstranění. V tabulce 5.3 jsou uvedeny naměřené hodnoty koncentrace O_i společně s výsledky elektrických měření kolegy L. Bočánka. Měrný odpor určil čtyřbodovou sondou (čtyřsondou) a typ vodivosti pomocí difúze majoritních nosičů. Koncentrace intersticiálního kyslíku vyšla po žíhání nižší než před ním, ale rozdíl obou hodnot je v rámci chyby metody. Všimněme si, že nežíhaný vzorek má typ vodivosti N, ale po žíhání se změnil na P a jeho měrný odpor velmi dobře odpovídá specifikaci výrobce. Provedeme-li na základě výsledků elektrických měření řádový odhad množství kyslíku vázaného v termodonorech, dostaneme koncentraci v rádu 10^{15} cm^{-3} (srovnatelná s koncentrací dopantů). Detektovat změnu koncentrace O_i o takovou nízkou hodnotu je pro tento vzorek bohužel mimo možnosti infračervené absorpční spektroskopie.



Obrázek 5.5: Naměřená spektra příměsové absorpce (77 K) vzorku Czochralskoho křemíku 1D před a po žíhání. Příspěvky multifononové absorpce a intersticiálního kyslíku jsou odečteny.

žíhání	typ vodivosti	ρ ($\Omega \text{ cm}$)	$[O_i]$ (10^{17} cm^{-3})
nežíháno	N	11	10,4
620 °C/20 min	P	24	10,3

Tabulka 5.3: Srovnání různých charakteristik vzorku Czochralskoho křemíku 1D před a po žíhání. Typ vodivosti byl určen pomocí difúze majoritních nosičů, hodnoty měrného odporu byly naměřeny čtyřbodovou sondou (chyba $\sim 1 \Omega \text{ cm}$) a koncentrace intersticiálního kyslíku byla stanovena pomocí infračervené absorpční spektroskopie (chyba $\sim 0,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

5.3 Přehled charakteristických frekvencí

V tabulce 5.4 je přehled charakteristických infračervených frekvencí defektů v křemíku, které jsou uvedeny v této práci. Neuvádíme zde izotopicky rozštěpené absorpční pásy intersticiálního kyslíku příslušející přechodům z excitovaných stavů („hot lines“) – ty lze nalézt v detailu v tabulkách 5.1 a 5.2. Také zde nejsou uvedeny absorpční pásy kyslíkových precipitátů, které jsou při pokojové teplotě ovlivněny přítomností intersticiálního kyslíku. Při zchlazení precipitujícího vzorku na dostatečně nízkou teplotu ($< 80 \text{ K}$) je možné identifikovat absorpční pás v okolí vlnočtu 1120 cm^{-1} odpovídající kuličkovým precipitátům a pás v okolí 1220 cm^{-1} odpovídající destičkovým precipitátům [80, 99, 107].

poloha pozorovaná v této práci (cm^{-1})	teplota (K)	defekt v Si	poloha z literatury (cm^{-1})	reference
–	< 15	Sb	293,6	[30]
–	< 15	P	316,0	[30]
–	< 15	B	319,6	[30]
–	< 15	As	382,0	[30]
–	< 15	Al	473,2	[30]
514	300	O _i	515	[37]
–	< 15	Ga	548,0	[30]
605	300	C _s	605	[50]
607,5	< 80	C _s	607,5	[50]
–	300	N ₂	764	[61, 62]
–	300	N ₂ O	801	[61, 63]
963	300	N ₂	963	[61, 62]
996	300	N ₂ O	996	[61, 63]
1013	300	O _i	1013	[37]
1018	300	N ₂ O ₂	1018	[61, 63]
1026	300	O v N ₂ O	1026	[63, 64]
1085	< 15	²⁸ Si- ¹⁸ O- ²⁸ Si	1084,4	[114]
1107	300	O _i	1107	[31, 37]
–	< 15	³⁰ Si- ¹⁶ O- ³⁰ Si	1129,1	[115]
1130,8	< 15	³⁰ Si- ¹⁶ O- ²⁹ Si	–	–
–	< 15	²⁹ Si- ¹⁶ O- ²⁹ Si	1132,6	[118]
1132,7	< 15	³⁰ Si- ¹⁶ O- ²⁸ Si	1132,7	[115]
1134,5	< 15	²⁹ Si- ¹⁶ O- ²⁸ Si	1134,4	[115]
1136,3	< 15	²⁸ Si- ¹⁶ O- ²⁸ Si	1136,4	[38, 115]
–	< 15	In	1175,9	[30]
1206	< 80	O _i	1205	[40]
1227	300	O _i	1227	[37]
1720	300	O _i	1720	[37, 38]

Tabulka 5.4: Přehled poloh absorpčních pásů defektů v křemíku, které jsou uvedeny v této práci. Izotopicky rozštěpené pásy intersticiálního kyslíku (< 15 K) odpovídají přechodu ze základního stavu („cold line“), přičemž absorpční pás příslušející molekule ²⁹Si-¹⁶O-²⁹Si ($1132,6 \text{ cm}^{-1}$) není přímo pozorovatelný v přírodním křemíku [118].

Kapitola 6

Výsledky

V této kapitole jsou uvedeny výsledky měření (především pomocí infračervené absorpční spektroskopie) a diskuze přísluzející čtyřem sériím vzorků křemíku. V první sérii se jedná o zonální a v ostatních o Czochralskoho křemík. Pro vzorky druhé série je ukázáno i srovnání s výsledky metody rentgenového difúzního rozptylu a metody selektivního leptání. Všechny vzorky Czochralskoho křemíku byly vyrobeny ve firmě ON Semiconductor Czech Republic v Rožnově pod Radhoštěm.

Označení vzorků křemíku, které jsou uvedeny v této kapitole, se řídí následujícími pravidly:

- Písmeno na začátku názvu vzorku určuje daný krystal křemíku (A a B u vzorků první série, N u vzorků z dusíkem legovaného krystalu druhé série).
- Číslo uprostřed názvu odpovídá poloze vzorku v krystalu (bud' přímo v mm od jeho začátku, nebo je jím pouze rozlišen začátek, střed a konec krystalu).
- Možné písmeno na konci názvu vzorku stanovuje typ žíhací operace (např. A, B, C a D u vzorků třetí série).

Jako příklad zde uvedeme vzorek N39C z druhé série. Písmeno N označuje krystal legovaný dusíkem, číslo 39 v tomto případě odpovídá tomu, že příslušná SiD pochází ze vzdálenosti 39 mm od hlavy krystalu a písmenem C v této sérii označujeme nežíhaný vzorek. Poznamenejme ještě, že všechny vzorky čtvrté série pocházejí z jedné křemíkové desky, takže jejich název odpovídá pouze danému žíhání.

6.1 První série – zonální křemík

Tyto vzorky pocházely ze dvou šestipalcových krystalů zonálního křemíku s orientací (100) od firmy Topsil (Dánsko). Oba monokrystaly byly slabě legovány borem (měrný odpor $\sim 90 \Omega\text{cm}$) na koncentraci $\sim 1,5 \times 10^{14} \text{ at./cm}^3$. Také byly dopovány dusíkem z plynné fáze z důvodu zvýšení jejich mechanické pevnosti – viz část 2.3.5. Podle informací výrobce byla koncentrace dusíku v námi měřených vzorcích v řádu $10^{13} – 10^{14} \text{ at./cm}^3$. K dispozici byly

celkem 4 desky o průměru 150 mm ze začátku a konce obou krystalů – jejich tloušťka byla přibližně 3,5 mm.

Primárním úkolem je stanovení nízkých hodnot koncentrací intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku v těchto vzorcích. Ze středu a kraje každé křemíkové desky byl proto připraven vždy jeden vzorek. Protože dodané desky nebyly leštěny, upravili jsme povrch vzorků leptáním po dobu 3 minut v leptací směsi $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$. Z každého vzorku tak bylo odstraněno asi 120 μm materiálu. Tuto sérii jsme ještě doplnili oboustranně mechanicky leštěným vzorkem zonálního křemíku s označením V061, který dlouhodobě používáme jako normál multifononové absorpcie. Výsledky měření tloušťek všech vzorků této série digitálním mikrometrem jsou uvedeny v tabulce 6.1.

vzorek FZ Si	tloušťka (mm)	
	střed SiD	kraj SiD
A1	3,414	3,385
A2	3,341	3,312
B1	3,352	3,340
B2	3,228	3,226
V061	3,736	–

Tabulka 6.1: Přehled naměřených tloušťek leštěných vzorků křemíku (chyba měření je asi 1 μm). Písmeny A a B jsou rozlišeny jednotlivé krystaly FZ Si, přičemž číslice 1 odpovídá vždy začátku a číslice 2 konci krystalu.

U všech vzorků byla změřena jejich propustnost ve střední infračervené oblasti (MIR) od 400 do 6000 cm^{-1} na fourierovském spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox. S využitím kryostatu Graseby Specac P/N 21525 jsme tak získali spektra s rozlišením 2 cm^{-1} pro teploty 300 a 77 K. Propustnost několika vzorků byla také změřena s rozlišením 0,25 cm^{-1} na teplotě 10 K pomocí kryostatu Janis ST-100-FTIR a fourierovského spektrometru Bruker IFS 66v/S (kapitola 4). Tato naměřená spektra propustnosti byla s využitím naměřených tloušťek vzorků přepočítána na spektra absorpčního koeficientu, přičemž mírný rozptyl na chemicky leštěných površích vzorků A a B byl korigován (viz část 3.7.1).

6.1.1 Intersticiální kyslík

Koncentrace intersticiálního kyslíku v zonálním křemíku je typicky velmi nízká, a proto je nesnadná jeho detekce pomocí infračervené absorpční spektroskopie. Absorpční pásy příslušející lokalizovaným vibracím příměsových atomů se totiž pozorují na silném pozadí multifononové absorpcie (viz obrázek 1.1). Snížením teploty ovšem můžeme příspěvek intersticiálního kyslíku dobře oddělit, protože multifononová absorpcie se zeslabuje a zůstává spektrálně široká, zatímco absorpční pásy lokálních vibrací se zužují. Podstatné zestření lokálních vibrací intersticiálního kyslíku je pozorováno při teplotách pod kapalným dusíkem,

nejlépe při teplotě kapalného helia (viz obrázky 5.1 a 5.2). Připomeňme podrobný rozbor nízkoteplotní struktury absorpčního pásu intersticiálního kyslíku v části 5.1.

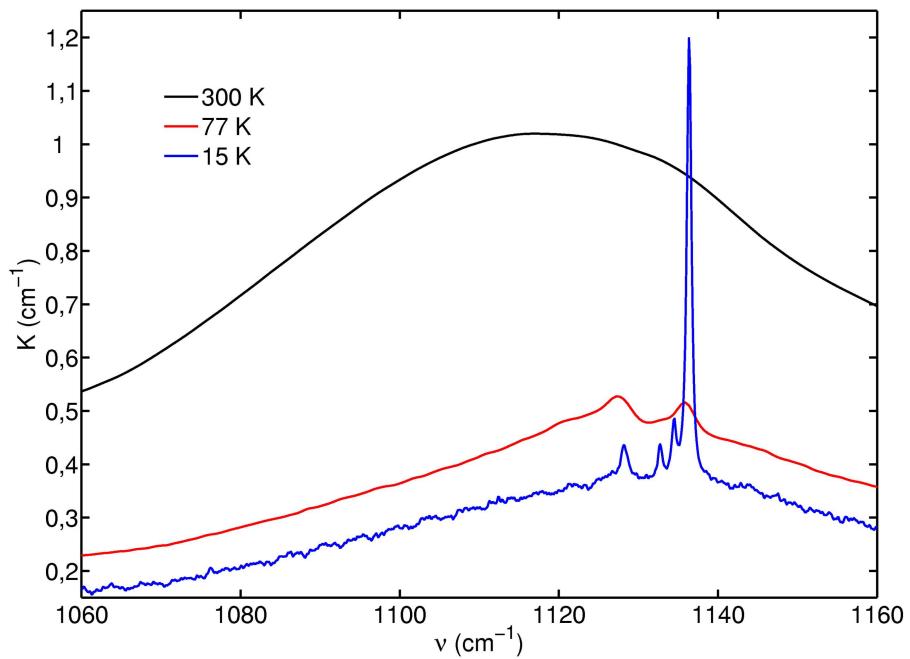
Na obrázku 6.1 můžeme vidět zřetelné oddělení pozadí multifononové absorpce a ostatních pásů intersticiálního kyslíku při zchlazení vzorku na teplotu 15 K. Nízkoteplotní spektra dalšího vzorku zonálního křemíku (A1, střed SiD) jsou zobrazena na obrázku 6.2. Pro oba vzorky můžeme na nejnižší teplotě vidět izotopické rozštěpení absorpčního pásu intersticiálního kyslíku (viz část 5.1). Spektra na obou těchto obrázcích ukazují pokles multifononového pozadí při teplotě kapalného dusíku, ale pás intersticiálního kyslíku ještě není výrazně oddělen. Ale již toto částečné oddělení umožňuje stanovit s dostatečnou přesností koncentraci intersticiálního kyslíku ve všech vzorcích zonálního křemíku. Podmínkou je ovšem použití vhodného vzorku Czochralského křemíku jako reference pro přenesení kalibračního koeficientu z pokojové na nízkou teplotu. Poznamenejme ještě, že plocha pod závislostí $K(\nu)$ (integrovaná absorpcie) je pro lokalizované vibrace intersticiálního kyslíku přibližně teplotně nezávislá, proto je zúžení pásu doprovázeno růstem maxima absorpce.

vzorek	$[O_i] (10^{15} \text{ cm}^{-3})$	
	FZ Si	střed SiD
A1	7	8
A2	8	8
B1	10	10
B2	10	10
V061	11	—

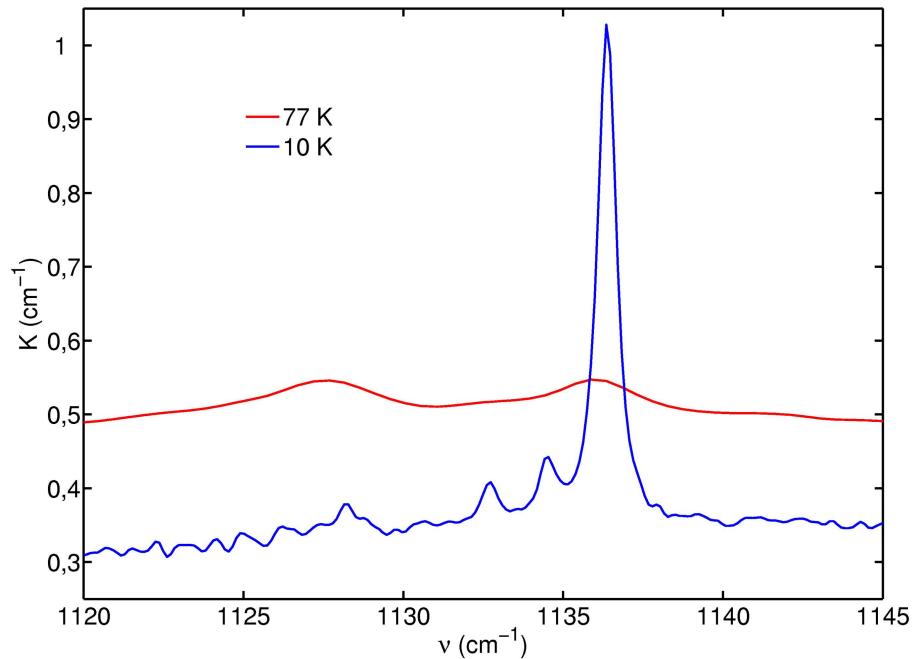
Tabulka 6.2: Naměřené koncentrace O_i v sérii vzorků FZ Si. Chyba metody infračervené absorpční spektroskopie je v tomto případě $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Jako referenci pro stanovení koncentrace intersticiálního kyslíku jsme tedy použili nežíhaný vzorek Czochralského křemíku 1233C z konce krystalu (viz část 6.2). Koncentraci intersticiálního kyslíku v tomto vzorku jsme určili z velikosti absorpčního pásu na 1107 cm^{-1} (za pokojové teploty) a s využitím kalibračního koeficientu $3,14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (IOC-88) [31] (viz část 2.3.3). Následnou analýzou nízkoteplotních spekter (77 K) jsme stanovili koncentrace intersticiálního kyslíku ve všech vzorcích zonálního křemíku této série – viz tabulka 6.2. Vidíme zde, že koncentrace O_i je v daném krystalu prakticky nezávislá na poloze a oba krystaly se mezi sebou liší velmi málo.

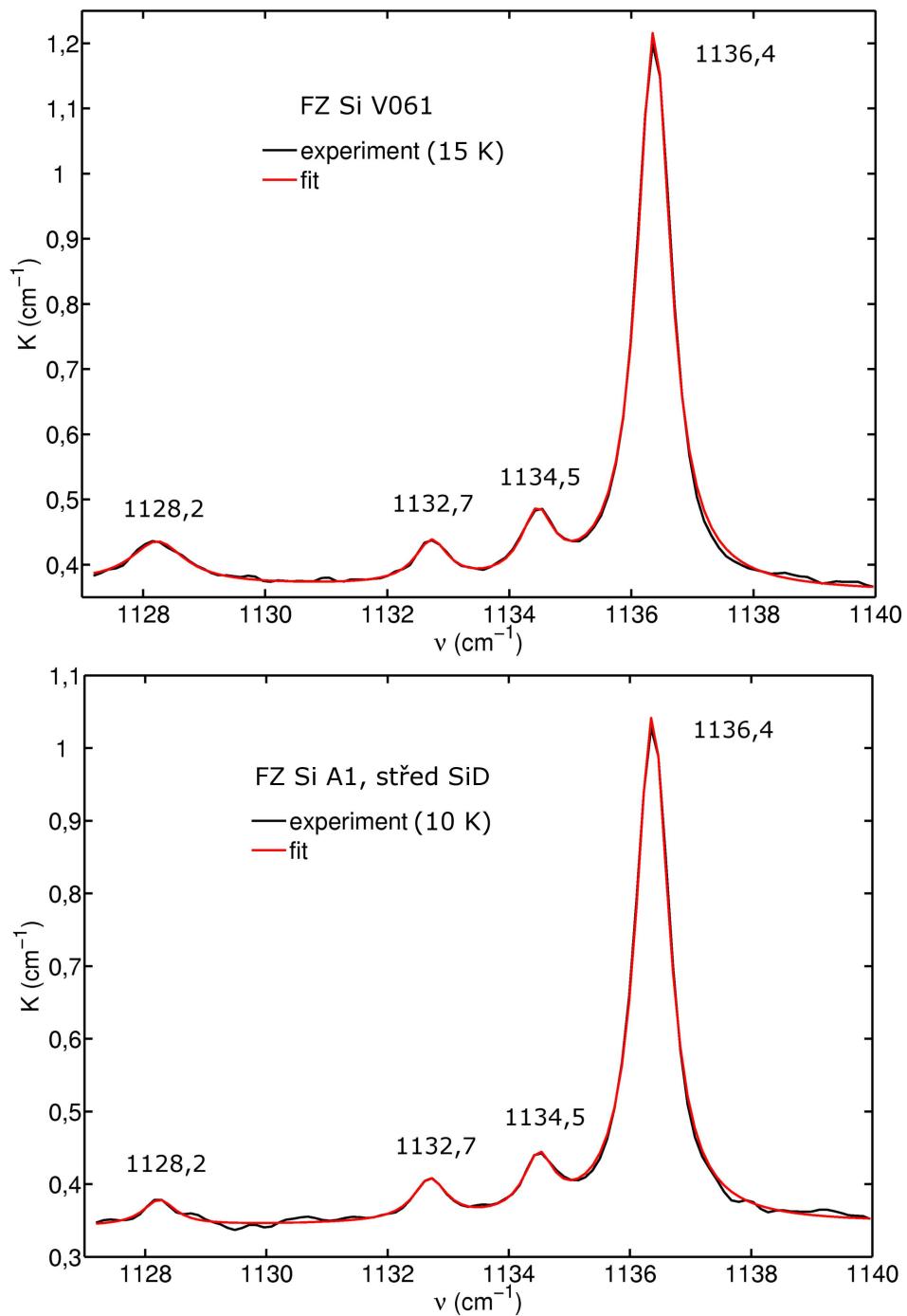
Na obrázku 6.3 jsou ukázány fity izotopického rozštěpení absorpčního pásu intersticiálního kyslíku (obdobně jako v části 5.1) pro případ naměřených spekter (teplota kapalného helia) dvou vzorků zonálního křemíku. V tabulce 6.3 jsou uvedeny některé parametry těchto fitů společně s hodnotami uvedenými v literatuře a s izotopickým složením příslušných molekul Si-O-Si. V této tabulce vidíme, že námi určené polohy jednotlivých komponent absorpčního pásu intersticiálního kyslíku jsou ve velmi dobré shodě s literaturou. Absorpční



Obrázek 6.1: Spektra absorpčního koeficientu vzorku FZ Si V061 v oblasti absorpčního pásu O_i při teplotách 300, 77 a 15 K.



Obrázek 6.2: Spektra absorpčního koeficientu vzorku FZ Si A1 (střed SiD) v oblasti absorpčního pásu O_i při teplotách 77 a 10 K.



Obrázek 6.3: Srovnání naměřených závislosti absorpčního koeficientu (K) v oblasti pásu intersticiálního kyslíku (izotop ^{16}O , teplota kapalného helia) ve dvou vzorcích FZ Si s fity pomocí pěti Lorentzových oscilátorů. Číselné hodnoty udávají polohy čtyř oscilátorů, přičemž pátý byl společně s konstantou použit na approximaci plochého pozadí multifononové absorpce.

V061		A1, střed SiD		poloha z [38, 115] (cm ⁻¹)	izotopické složení molekuly Si-O-Si
poloha (cm ⁻¹)	šířka (cm ⁻¹)	poloha (cm ⁻¹)	šířka (cm ⁻¹)		
1136,4	0,67	1136,4	0,67	1136,4	28-16-28
1134,5	0,64	1134,5	0,60	1134,4	29-16-28
1132,7	0,66	1132,7	0,67	1132,7	30-16-28 a 29-16-29
1128,2	1,08	1128,2	0,65	1128,2	28-16-28

Tabulka 6.3: Polohy (ν_0) a šířky (γ) čtyř Lorentzových oscilátorů z fitů příměsové absorpce intersticiálního kyslíku (^{16}O , teplota kapalného helia) uvedených na obrázku 6.3. V dalším sloupci jsou uvedeny naměřené polohy uvedené v literatuře a v posledním sloupci izotopické složení příslušných molekul Si-O-Si.

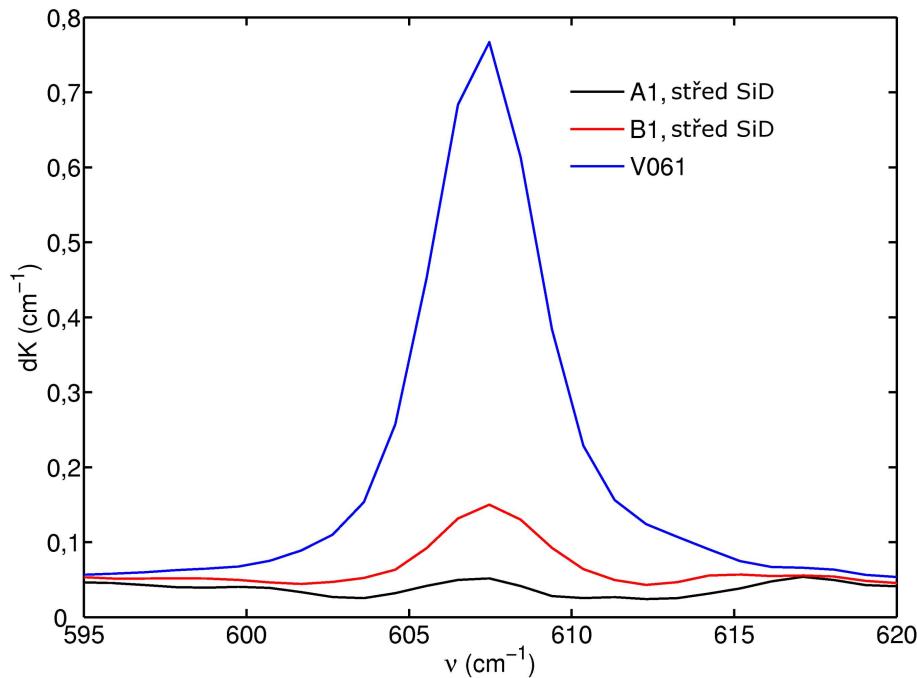
pásy příslušející molekulám $^{30}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{29}\text{Si}$ ($\sim 1130,8 \text{ cm}^{-1}$) a $^{30}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{30}\text{Si}$ ($1129,1 \text{ cm}^{-1}$ [115]) nelze bohužel odlišit od šumu. Na vlnočtu $1128,2 \text{ cm}^{-1}$ můžeme také vidět 1. excitovaný pás molekuly $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{28}\text{Si}$. Pomocí poměru ploch pod jednotlivými komponentami fitů na obrázku 6.3 jsme také pro oba dva vzorky stanovili izotopické zastoupení křemíkových atomů. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.4 společně s hodnotami nalezenými v literatuře. Vidíme zde, že námi stanovené izotopické zastoupení atomů křemíku je v dobré shodě s literaturou.

izotop	V061	A1, střed SiD	ref. [19]	ref. [1]
^{28}Si	91,7	91,8	92,3	92,22
^{29}Si	5,0	4,6	4,7	4,69
^{30}Si	3,3	3,6	3,0	3,09

Tabulka 6.4: Izotopické zastoupení atomů křemíku (v procentech) ve dvou vzorcích FZ Si stanovené pomocí infračervené absorpční spektroskopie (chyba $\sim 0,5\%$) společně s hodnotami uvedenými v literatuře.

6.1.2 Substituční uhlík

Jako referenci pro stanovení koncentrace substitučního uhlíku jsme použili žíhaný vzorek Czochralskoho křemíku N39A ze začátku dusíkového krystalu (viz část 6.2). V tomto vzorku byla totiž infračervenou absorpční spektroskopí detekována nejnižší koncentrace C_s , což nám umožnilo velmi přesně odecít příspěvek silného pozadí multifononové absorpce ve spektrální oblasti lokalizovaného vibračního módu substitučního uhlíku (viz obr. 1.1). Koncentraci substitučního uhlíku ve všech vzorcích jsme tedy určili z velikosti absorpčního



Obrázek 6.4: Naměřená nízkoteplotní spektra příměsové absorpcie (77 K) v oblasti pásu substitučního uhlíku ($607,5 \text{ cm}^{-1}$) pro tři vzorky FZ Si. Multifononová absorpcie je již odečtena; ploché pozadí pocházející pravděpodobně od nedokonalých povrchů vzorků bylo posunuto na přibližně stejnou úroveň.

vzorek FZ Si	$[C_s] (10^{15} \text{ cm}^{-3})$	
	střed SiD	kraj SiD
A1	1,1	1,0
A2	0,8	1,1
B1	3,7	4,0
B2	3,9	2,8
V061	26,3	–

Tabulka 6.5: Naměřené koncentrace C_s v sérii vzorků FZ Si. Chyba metody infračervené absorpční spektroskopie je $\sim 0,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

pásu na $607,5 \text{ cm}^{-1}$ (77 K) a s využitím kalibračního koeficientu $3,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [50] (viz část 2.3.4).

Na obrázku 6.4 jsou naměřená nízkoteplotní spektra (teplota kapalného dusíku) tohoto absorpčního pásu substitučního uhlíku pro několik vzorků zonálního křemíku z této série. Stanovené hodnoty koncentrací C_s ve všech vzorcích jsou uvedeny v tabulce 6.5. Vidíme zde, že koncentrace substitučního uhlíku je v daném krystalu homogenní, přičemž v krystalu B je asi čtyřikrát vyšší než v krystalu A. Ve vzorku V061 byla detekována nejvyšší koncentrace substitučního uhlíku – je přibližně o řád vyšší než u ostatních vzorků zonálního křemíku z této série.

6.1.3 Přehled výsledků a diskuze

V této sérii vzorků jsme pomocí infračervené absorpční spektroskopie stanovili nízké koncentrace intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku v zonálním křemíku. Vzorky pocházely ze dvou slabě legovaných bórových krystalů s orientací (100), které byly dopovány dusíkem. Sérii jsme ještě rozšířili o vzorek FZ Si V061, který dlouhodobě používáme jako referenci.

Z nízkoteplotních (77 K) infračervených absorpčních spekter jsme byli schopni určit koncentrace intersticiálního kyslíku i substitučního uhlíku v celé sérii vzorků (viz tabulky 6.2 a 6.5). Pro oba příměsové prvky se ukazuje, že jejich koncentrace v příslušném krystalu je téměř konstantní; znatelně se však liší oba krystaly vůči sobě.

Ověření koncentrace dusíku ve vzorcích z krystalů A a B bylo mimo možnosti infračervené absorpční spektroskopie. Nízká koncentrace intersticiálního kyslíku v zonálním křemíku totiž způsobuje absenci komplexů N-O, címž se výrazně zhoršuje citlivost této metody (viz část 2.3.5, případně obrázek 6.6).

Pomocí sumy Lorentzových oscilátorů jsme nafitovali izotopické rozštěpení absorpčního pásu intersticiálního kyslíku (teplota kapalného helia) pro dva vzorky zonálního křemíku. Polohy jednotlivých komponent těchto fitů jsou ve velmi dobré shodě s literaturou. Další analýzou jsme stanovili i izotopická zastoupení atomů křemíku v daných vzorcích (viz tabulka 6.4), která také odpovídají literatuře.

6.2 Druhá série – CZ Si:N

Vzorky druhé série pocházely ze dvou čtyřpalcových krystalů Czochralského křemíku s orientací (100), které byly slabě dopovány borem na výslednou koncentraci $\sim 5 \times 10^{15} \text{ at./cm}^3$ (obrázek 6.5). Měli jsme k dispozici desky o průměru 100 mm z krystalu legovaného dusíkem (do vsádky byly vloženy křemíkové desky s $\sim 1 \mu\text{m}$ tlustou LPCVD vrstvou Si_3N_4 , viz část 2.3.5) a také desky ze standardního krystalu bez dusíku (vyrobeného za přesně stejných podmínek jako dusíkový). Pro naše experimenty jsme od výrobce dostali celkem 6 desek, které pocházely ze začátku, středu a konce obou krystalů; jejich tloušťka byla přibližně 3 mm.

žíhání		krystal legovaný N			referenční krystal		
A	1050 °C/16 h	N39A	N604A	N1157A	25A	819A	1233A
B	750 °C/4 h + 1050 °C/16 h	N39B	N604B	N1157B	25B	819B	1233B
C	nežíháno	N39C	N604C	N1157C	25C	819C	1233C

Tabulka 6.6: Přehled všech vzorků: žíhací operace pro dusíkový (N) a referenční monokrystal CZ Si; čísla vzorků označují jejich vzdálenost v mm od hlavy krystalu.



Obrázek 6.5: Vlevo je část křemíkového monokrystalu legovaného dusíkem, který byl vyroben Czochralskoho metodou ve firmě ON Semiconductor Czech Republic a vpravo několik desek z tohoto krystalu [7].

Pokusili jsme se především zjistit vliv dusíku na precipitační vlastnosti Czochralskoho křemíku. Proto byly vzorky žíhány podle precipitačních testů A a B ASTM [35], přičemž křemíkové desky ze standardního krystalu sloužily jako reference. Precipitační test A obsahuje pouze žíhání na vysoké teplotě (1050 °C po dobu 16 h), kdežto v testu B stejnému vysokoteplotnímu žíhání (16 h na 1050 °C) předchází ještě nukleační žíhání (4 h na 750 °C); viz část 2.6. Z každé desky byly připraveny tři vzorky, vždy jeden žíhaný podle precipitačního testu A, druhý podle testu B a třetí nežíhaný (označen je písmenem C). Tři vzorky ze začátku (N39A-C), středu (N604A-C) a konce (N1157A-C) dusíkového krystalu a také ze začátku (25A-C), středu (819A-C) a konce (1233A-C) referenčního ingotu vytvořily tedy sérii 18 různých vzorků, viz tabulka 6.6. Písmenem N označujeme krystal legovaný dusíkem a číslo v označení vzorku udává vzdálenost příslušné desky v mm od začátku krystalu.

6.2.1 Infračervená absorpční spektroskopie

Všechny vzorky byly oboustranně chemicky vyleštěny a následně změřena jejich propustnost ve střední infračervené oblasti (MIR) od 400 do 6000 cm^{-1} na fourierovském spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox. Spektra s rozlišením 2 cm^{-1} byla získána pro teploty 300 a 77 K s využitím kryostatu Graseby Specac P/N 21525. Některé vzorky byly také změřeny s rozlišením $0,25\text{ cm}^{-1}$ na teplotě 10 K pomocí kryostatu Janis ST-100-FTIR a fourierovského spektrometru Bruker IFS 66v/S. Podrobnosti ke všem těmto experimentálním zařízením jsou uvedeny v kapitole 4. Tloušťky vzorků byly změřeny digitálním mikrometrem a naměřená spektra propustnosti byla poté přepracována na spektra absorpčního koeficientu postupem uvedeným v části 3.7.1.

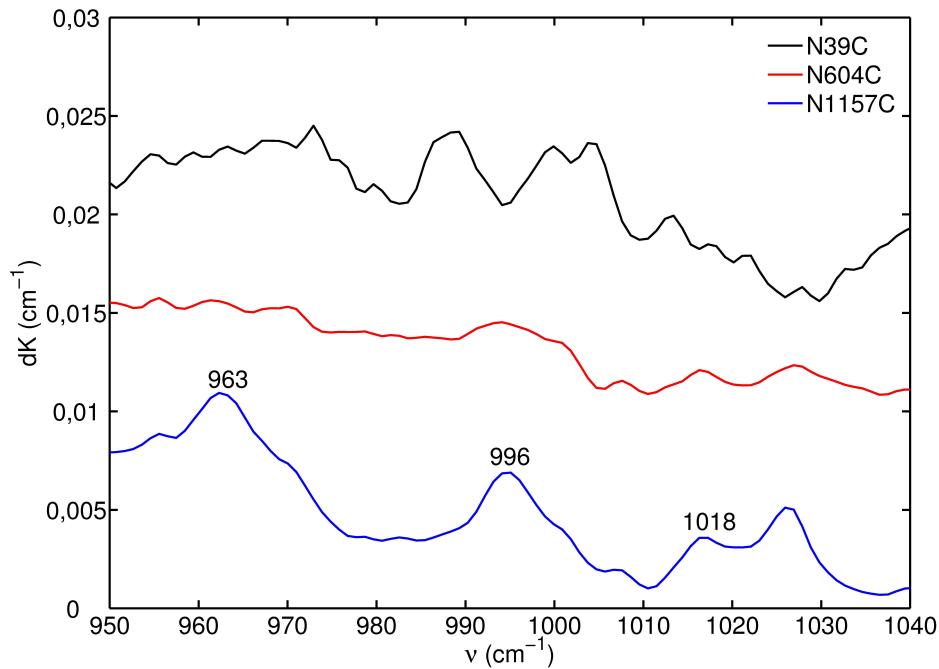
Intersticiální kyslík, dusík a substituční uhlík

V oblasti od 400 do přibližně 1500 cm^{-1} se v křemíku projevuje nezanedbatelná multifotonová absorpce (viz obrázek 1.1). Použili jsme proto data získaná na zonálním křemíku (V061 – viz část 6.1), ve kterém se vyskytuje intersticiální kyslík v mnohem nižších koncentracích, pro odečtení tohoto pozadí. Výsledkem jsou spektra příměsové absorpce (dK), která odpovídají lokalizovaným vibračním módům příměsových atomů (a jejich případných komplexů) na plochých pozadích příspěvků volných nosičů náboje. Na obrázcích 5.1 a 5.2 je uveden příklad těchto spekter jako teplotní závislost absorpčního pásu intersticiálního kyslíku v nežíhaném vzorku N1157C.

Koncentrace intersticiálního kyslíku (O_i) v šesti nežíhaných vzorcích byla určena z velikosti absorpčního pásu na 1107 cm^{-1} (za pokojové teploty) a s využitím kalibračního koeficientu $3,14 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ (IOC-88) [31], viz část 2.3.3. Koncentrace dusíku ve třech nežíhaných vzorcích z dusíkového krystalu byla vypočítána výrobcem pomocí rozdělovacího koeficientu 7×10^{-4} a známých podmínek během růstu krystalu [12]. Také byla námi změřena pomocí infračervené absorpční spektroskopie [61]. Příslušná naměřená spektra nežíhaných vzorků jsou uvedena na obrázku 6.6 a zjištěné koncentrace dusíku (společně s naměřenými koncentracemi intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku) v tabulce 6.7. Pro stanovení koncentrace dusíku jsme využili několika charakteristických vibrací těchto příměsových atomů a příslušného kalibračního koeficientu $1,8 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ (viz část 2.3.5). Na obrázcích 6.7 a 6.8 jsou znázorněny závislosti koncentrací intersticiálního kyslíku a dusíku na vzdálenostech od začátku krystalu. Pro případ intersticiálního kyslíku jsou zde uvedeny i parabolické approximace naměřených dat, které přibližně odpovídají skutečným průběhem koncentrací podél jednotlivých krystalů [14]. Ve všech vzorcích kromě nežíhaného N1157C byla koncentrace substitučního uhlíku pod hranicí detekce infračervené absorpční spektroskopie při 77 K, tj. pod hodnotou $\sim 5 \times 10^{14}\text{ at./cm}^3$ (0,01 ppma), viz část 2.3.4.

Kyslíkové precipitáty

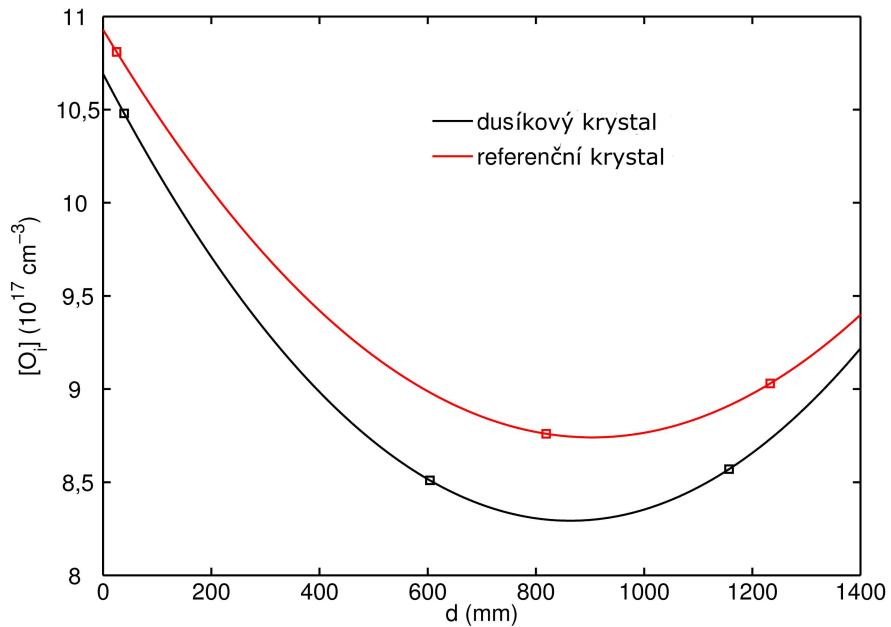
Pomocí nízkoteplotních měření propustnosti jsme také identifikovali příspěvky kyslíkových precipitátů a intersticiálního kyslíku do spekter příměsové absorpce (pro žíhané vzorky), i když se vyskytují ve stejné spektrální oblasti. Pro získání spektra příslušejícího kyslíkovým



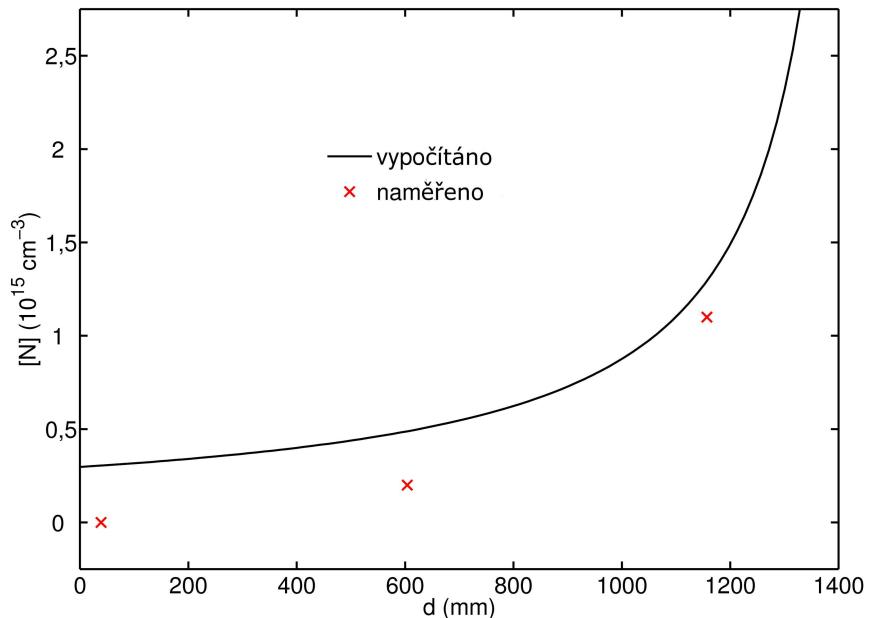
Obrázek 6.6: Naměřená spektra příměsové absorpcie (300 K) nežíhaných vzorků CZ Si:N. Pro zjištění koncentrace dusíku byly použito absorpčních pásů na vlnočtech 963, 996 a 1018 cm^{-1} [61].

vzorek CZ Si	naměřená $[O_i]$ (10^{17} cm^{-3})	naměřená $[N]$ (10^{15} cm^{-3})	vypočítaná $[N]$ (10^{15} cm^{-3})	naměřená $[C_s]$ (10^{15} cm^{-3})
N39C	10,48	0	0,3	0
N604C	8,51	0,2	0,5	0
N1157C	8,57	1,1	1,3	0,7
25C	10,81	—	—	0
819C	8,76	—	—	0
1233C	9,03	—	—	0

Tabulka 6.7: Koncentrace intersticiálního kyslíku, dusíku a substitučního uhlíku v nežíhaných vzorcích CZ Si. Naměřené hodnoty $[O_i]$ (chyba $\sim 0,01 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), $[N]$ (chyba $\sim 0,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) a $[C_s]$ (chyba $\sim 0,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) byly získány pomocí infračervené absorpční spektroskopie. Koncentrace dusíku byla také vypočítána výrobcem z podmínek při růstu krystalu.

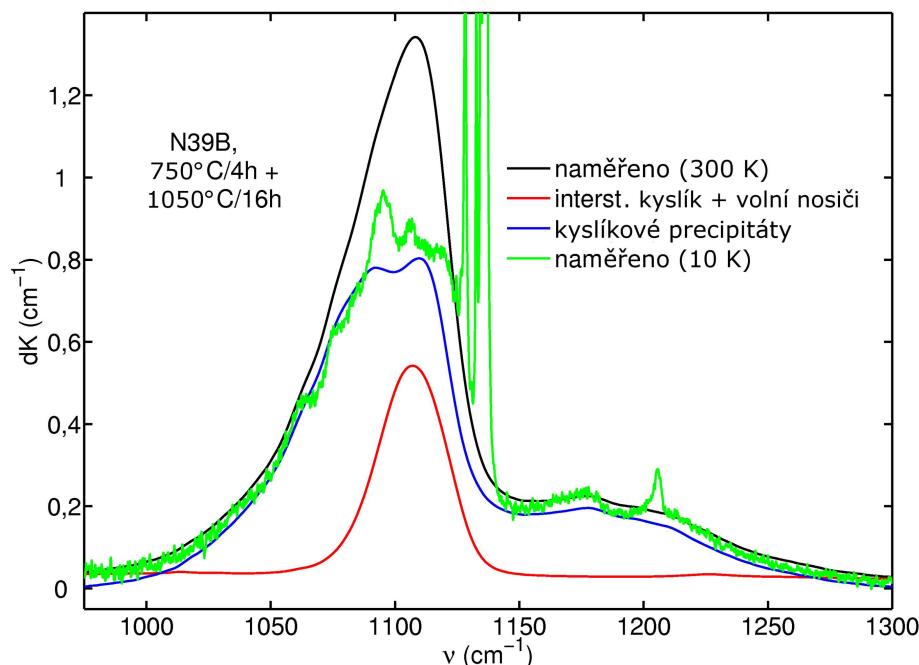


Obrázek 6.7: Závislost koncentrace O_i na vzdálenosti od začátku krystalu. Symboly přísluší hodnotám určeným pomocí infračervené absorpční spektroskopie (chyba $\sim 0,01 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), křivky odpovídají parabolickým approximacím těchto naměřených dat.



Obrázek 6.8: Vypočítaná závislost koncentrace dusíku na vzdálenosti od začátku krystalu (černá křivka) [12] společně s hodnotami, které byly naměřeny pomocí infračervené absorpční spektroskopie (symboly, chyba $\sim 0,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

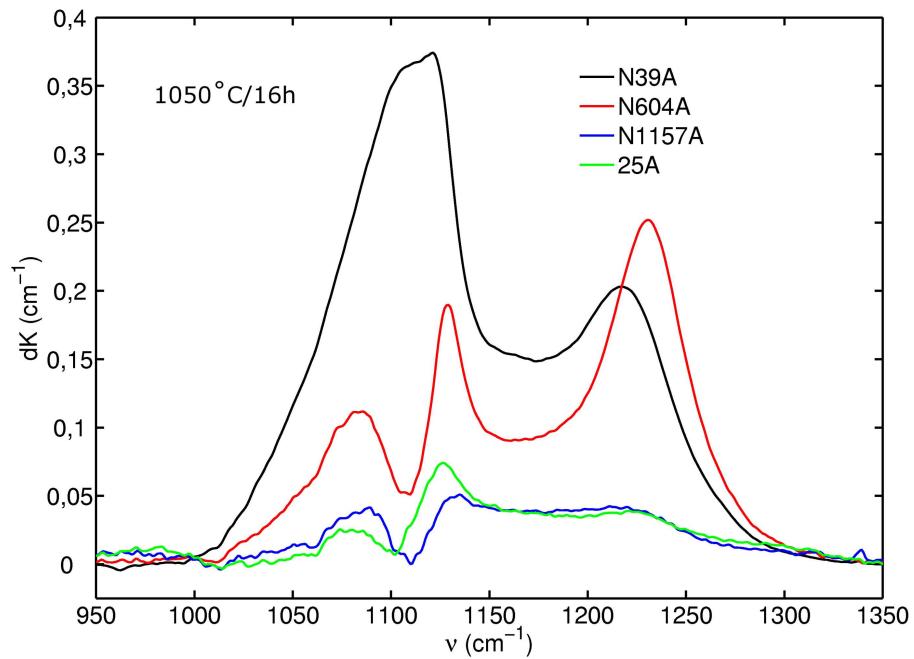
precipitátům jsme totiž využili charakteristické struktury absorpčního pásu intersticiálního kyslíku při nízkých teplotách (viz obr. 5.1 a 5.2). Na obrázku 6.9 je ukázán rozklad naměřeného absorpčního spektra (300 K) na jednotlivé příspěvky pro případ žíhaného vzorku N39B. Konkrétně rozdílové spektrum z obr. 6.9 odpovídá příspěvku kyslíkových precipitátů do spektra příměsové absorpce. Tímto postupem jsme také stanovili koncentraci intersticiálního kyslíku ve všech žíhaných vzorcích. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.8 jako úbytek koncentrace O_i vůči příslušnému nežíhanému vzorku v procentech.



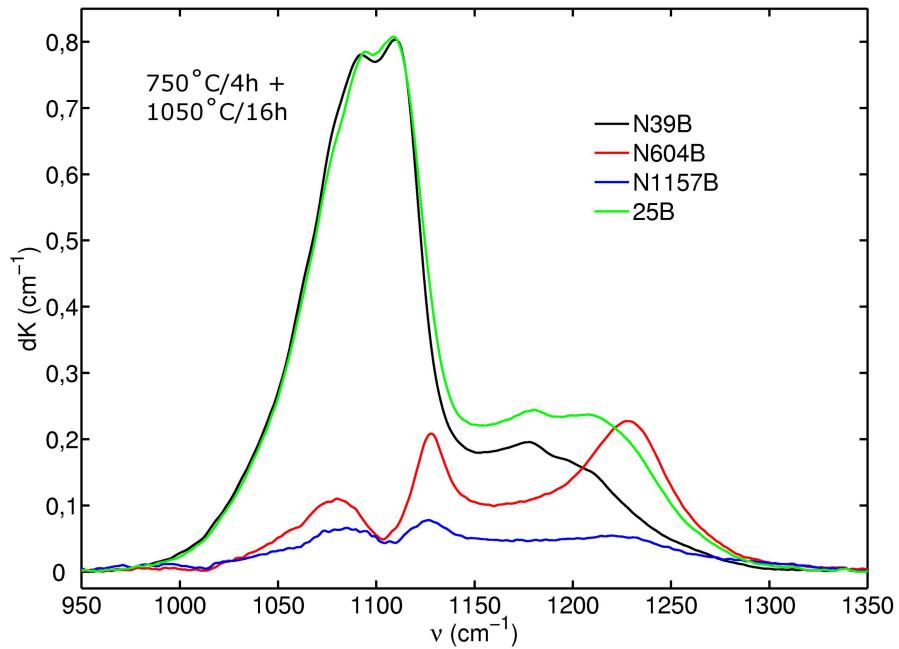
Obrázek 6.9: Rozklad spektra příměsové absorpce (300 K – černě) žíhaného vzorku N39B na jednotlivé komponenty: součet příspěvků O_i a volných nosičů (červeně) a příspěvek kyslíkových precipitátů (modře). Ve spektru při teplotě 10 K (zeleně) se vyskytuje série absorpčních pásů příslušejících O_i – viz část 5.1.

Na obr. 6.10 a 6.11 lze vidět srovnání absorpčních spekter kyslíkových precipitátů (300 K) v některých žíhaných vzorcích. Nejsou zde uvedeny vzorky ze středu a konce referenčního krystalu, ve kterých jsme identifikovali velmi malý (nebo žádný) příspěvek kyslíkových precipitátů. Z těchto obrázků je vidět, že nejvíce precipituje vždy vzorek ze začátku příslušného krystalu.

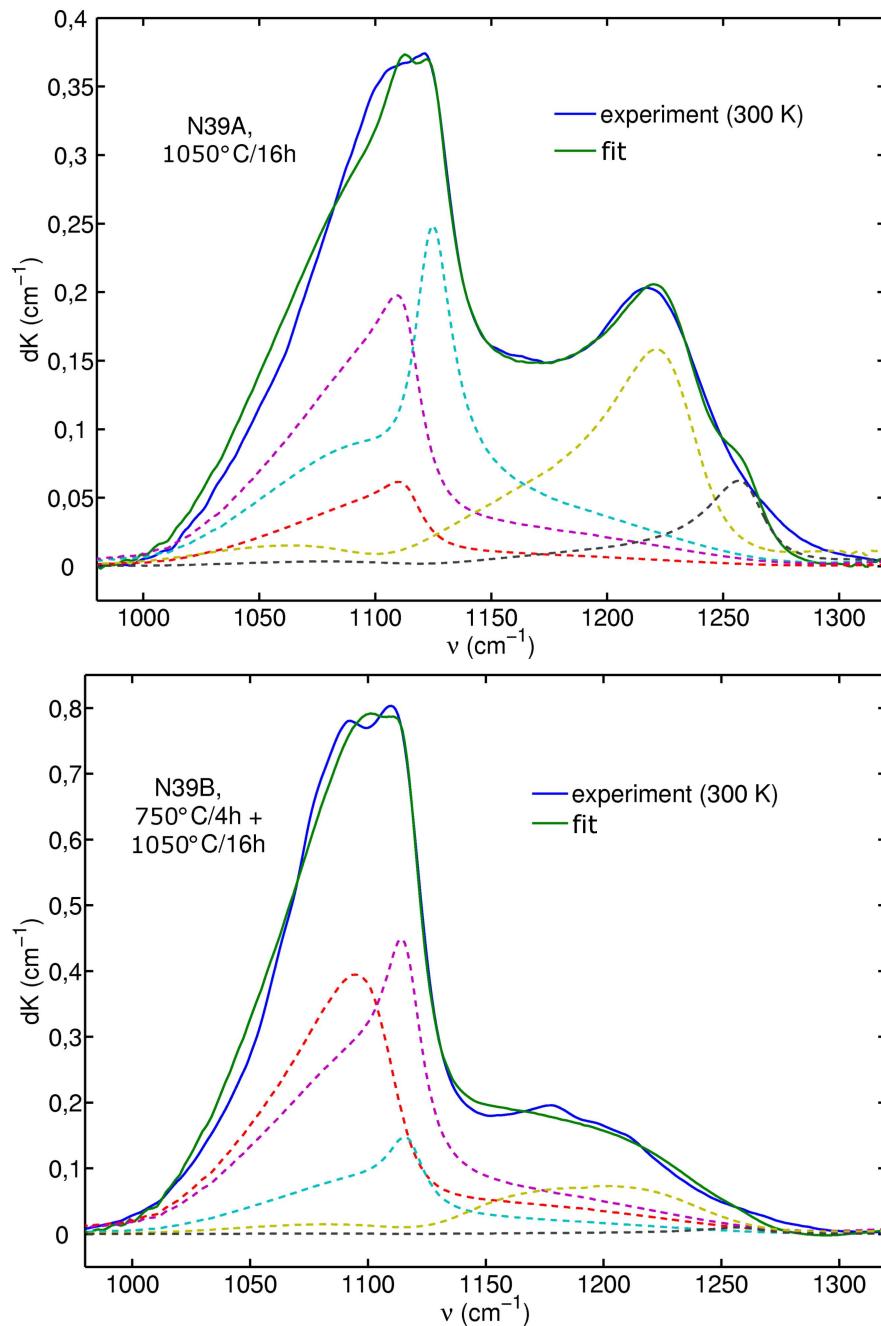
Naměřená spektra kyslíkových precipitátů lze dále analyzovat pomocí modelu efektivního prostředí (viz část 3.8.1). Na obrázku 6.12 jsou uvedeny fity absorpčních spekter (různé tvary SiO_x precipitátů) společně s naměřenými daty pro vzorky N39A a N39B. V těchto vzorcích evidentně existují oba typy kyslíkových precipitátů – kulíčkové i destičkové. Ab-



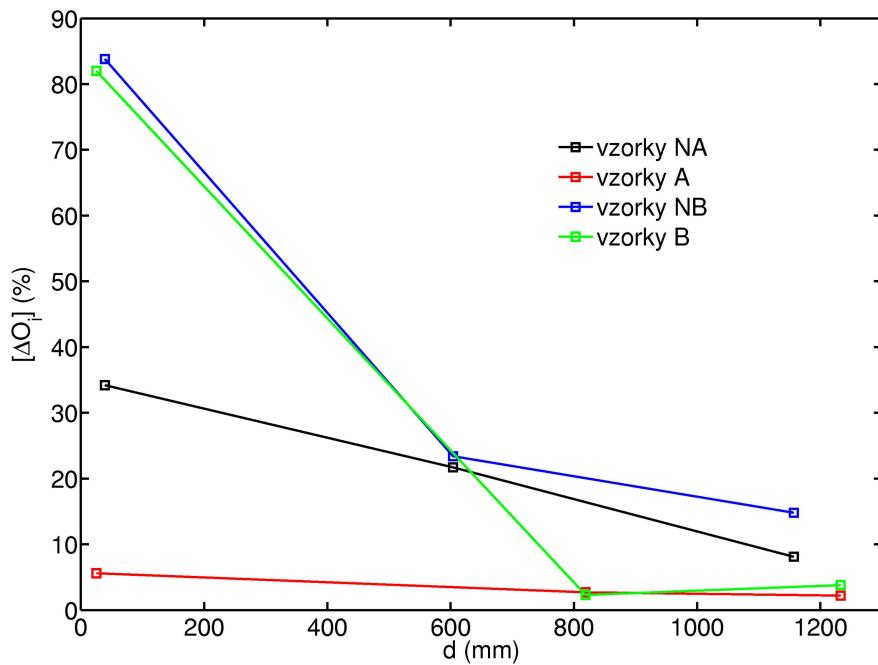
Obrázek 6.10: Přehled absorpčních spekter kyslíkových precipitátů (300 K) ve vzorcích žíhaných podle precipitačního testu A. Příspěvek O_i je již odečten.



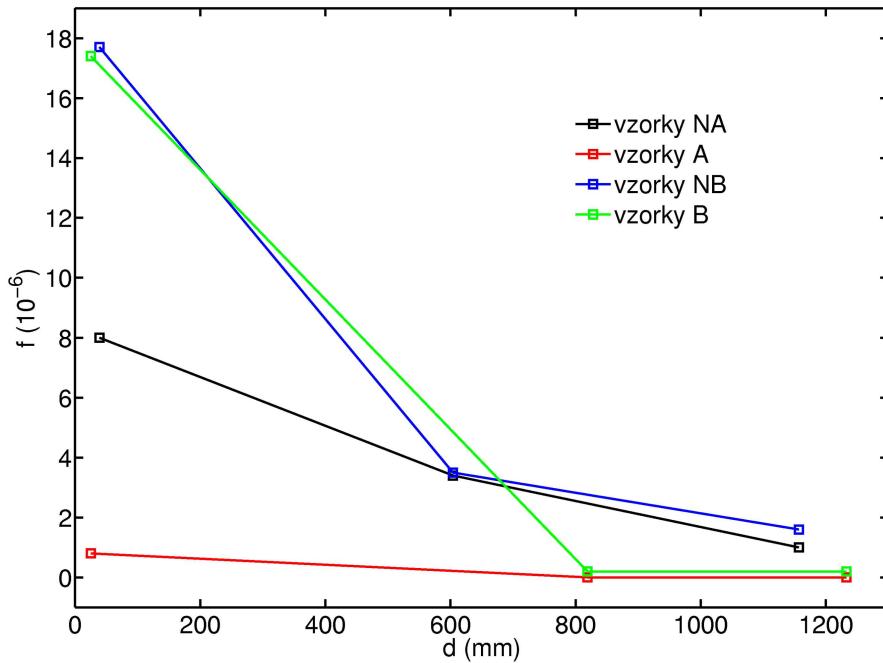
Obrázek 6.11: Přehled absorpčních spekter kyslíkových precipitátů (300 K) ve vzorcích žíhaných podle precipitačního testu B. Příspěvek O_i je již odečten.



Obrázek 6.12: Srovnání příspěvku kyslíkových precipitátů (pozadí volných nosičů je odečteno) do spektra příměsové absorpcie s fitem (model efektivního prostředí) pro vzorek N39A (nahoře) a N39B (dole). Čárkované čáry odpovídají jednotlivým složkám fitu, jež jsou charakterizovány třemi parametry – tvarem, stechiometrií a objemovým podílem kyslíkových precipitátů.



Obrázek 6.13: Závislost úbytku $[O_i]$ v žíhaných vzorcích CZ Si (v procentech z počáteční hodnoty, chyba $\sim 0,3\%$) na vzdálenosti od začátku krystalu.



Obrázek 6.14: Závislost objemového podílu kyslíkových precipitátů f v žíhaných vzorcích CZ Si (chyba $\sim 0,1 \times 10^{-6}$) na vzdálenosti od začátku krystalu.

sorpční pás v okolí 1120 cm^{-1} odpovídá kuličkovým precipitátům a v okolí 1220 cm^{-1} destičkovým precipitátům. Čárkované čáry na obrázku 6.12 odpovídají jednotlivým složkám fitu, které jsou vždy charakterizovány třemi parametry – tvarem, stechiometrií a objemovým podílem kyslíkových precipitátů.

Absorpční pás kuličkových precipitátů byl u všech vzorků fitován pomocí tří složek a absorpční pás destičkových precipitátů pomocí dvou složek. Ukázalo se, že z hlediska infračervené absorpční spektroskopie kyslíkových precipitátů je hranice mezi tvarem kuličky a destičky v okolí poměru os rotačního elipsoidu 10:1 a že tvar jehličky nelze odlišit od kuličky. Kuličkové precipitáty byly approximovány rotačními elipsoidy s typickými poměry os 1:1 až 7:1 a destičkové typicky 30:1 a více. V tabulce 6.8 jsou uvedeny výsledky fitů pro všechny vzorky (objemový podíl f , parametr stechiometrie x) společně s naměřeným úbytkem intersticiálního kyslíku a množstvím kyslíku potřebného pro růst precipitátů. Stechiometrie precipitátů je ve všech vzorcích velmi blízká SiO_2 , ale pravděpodobně pouze inkluze v nejvíce precipitujících vzorcích (N39A, N39B a 25B) ji skutečně mají.

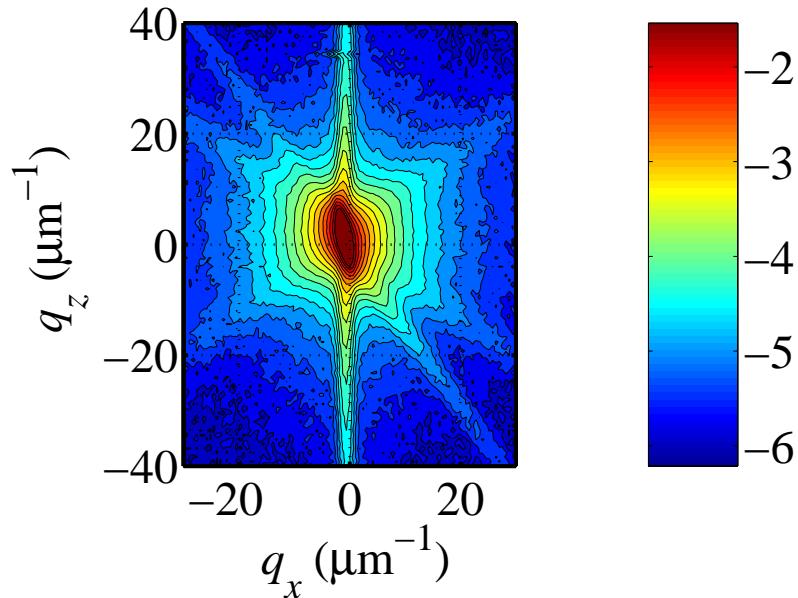
Některé charakteristiky žíhaných vzorků Czochralskoho křemíku uvedené v tabulce 6.8 jsou graficky znázorněny na obr. 6.13 (úbytek koncentrace intersticiálního kyslíku) a 6.14 (objemový podíl precipitátů) jako závislosti na vzdálenostech od začátku krystalu. Vidíme zde, že závislost úbytku koncentrace intersticiálního kyslíku má pro daný typ vzorků stejný průběh jako závislost objemového podílu kyslíkových precipitátů.

žíhání	vzorek	$[\Delta O_i]$ (%)	$f(f_s + f_d)$ (10^{-6})	x	$[O_p]$ (%)
$1050\text{ }^\circ\text{C}/16\text{ h}$	N39A	34,2	8,0 (7,2 + 0,8)	2,0	33,4
	N604A	21,7	3,4 (2,6 + 0,8)	1,9	17,3
	N1157A	8,1	1,0 (0,8 + 0,2)	1,9	4,8
	25A	5,6	0,8 (0,7 + 0,1)	1,9	3,2
	819A	2,7	0	–	0
	1233A	2,2	0	–	0
$750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h} + 1050\text{ }^\circ\text{C}/16\text{ h}$	N39B	83,8	17,7 (17,1 + 0,6)	2,0	74,2
	N604B	23,4	3,5 (2,6 + 0,9)	1,9	17,6
	N1157B	14,8	1,6 (1,4 + 0,2)	1,9	8,2
	25B	82,0	17,4 (16,4 + 1,0)	2,0	70,8
	819B	2,3	~0,2 (0,2 + 0)	~2	~1
	1233B	3,8	~0,2 (0,2 + 0)	~2	~1

Tabulka 6.8: Charakteristiky žíhaných vzorků CZ Si získané z infračervené absorpční spektroskopie. Úbytek $[O_i]$ v procentech z počáteční hodnoty (chyba $\sim 0,3\%$), objemový podíl kyslíkových precipitátů f získaný z fitů (lze rozlišit sférické (f_s) a destičkové (f_d) částice ($f = f_s + f_d$), chyba f je $\sim 0,1 \times 10^{-6}$), parametr stechiometrie x (chyba $\sim 0,1$) a (v procentech z počáteční hodnoty) množství kyslíku nezbytného pro růst precipitátů (chyba $\sim 0,5\%$).

6.2.2 Rentgenový difúzní rozptyl

Kolega P. Klang naměřil mapy reciprokého prostoru pro všechny vzorky Czochralskoho křemíku studované v této práci (viz část 4.2). Pouze u tří vzorků z této série byly zjištěny streaky, které odpovídají Frankovým vrstevným chybám v rovinách {111} – na obr. 6.15 je ukázka takovéto mapy naměřené na vzorku N39B. Následnou analýzou vyšly hodnoty uvedené v tabulce 6.9. Naměřené reciproké mapy ostatních vzorků měly kruhovou symetrii, což znamená, že tyto vzorky obsahují pouze kulové defekty, které nedeformují okolní krytalovou mříž (viz obrázek 4.8). Dále můžeme pouze říci, že koncentrace těchto defektů je nižší v nežíhaných vzorcích než ve vzorcích žíhaných a že jejich velikost nelze určit [7].



Obrázek 6.15: Mapa reciprokého prostoru naměřená na žíhaném vzorku CZ Si N39B; převzato z [7].

vzorek	typ defektu	pološířka (μm^{-1})	poloměr (μm)
N39B	Frankovy vrstevné chyby	11	1,1
N1157B	Frankovy vrstevné chyby	12	0,8
25B	Frankovy vrstevné chyby	9,7	1,3

Tabulka 6.9: Tabulka parametrů vzorků CZ Si. Ostatní vzorky vykazují kulový rozptyl, ze kterého nelze určit žádné další parametry. Převzato z [7].

6.2.3 Selektivní leptání

Kolegové P. Klang, J. Kuběna a S. Valenda analyzovali vzorky z této série i pomocí metody selektivního leptání (viz část 4.3). Vzorky byly po chemickém leštění leptány za pokojové teploty v selektivním leptadle Secco d’Aragona [112] po dobu 3,5 min. Z koncentrace leptových obrazců na povrchu křemíkové desky byla následně určena objemová koncentrace příslušných defektů, viz tabulka 6.10. Typická velikost těchto leptových obrazců (vrstevné chyby v rovinách {111}, dislokační smyčky a obrazce ve tvaru kříže) byla $10 \mu\text{m}$. Na obrázku 4.9 jsou uvedeny leptové obrazce žíhaných vzorků Czochralskoho křemíku N39A a N39B.

žíhání	vzorek CZ Si	koncentrace (10^7 cm^{-3})			
		vrst. chyby	tvar kříže	lept. délky	celkem
$1050^\circ\text{C}/16\text{ h}$	N39A	0	3,3	21,3	24,6
	N604A	0	0,2	7,2	7,4
	N1157A	0	6,7	23,3	30,0
	25A	0	0,2	5,0	5,2
	819A	0	0	0,2	0,2
	1233A	0	0	1,1	1,1
$750^\circ\text{C}/4\text{ h} + 1050^\circ\text{C}/16\text{ h}$	N39B	25,3	0	4,7	30,0
	N604B	0	0,5	7,2	7,7
	N1157B	10,5	0	0,5	11,0
	25B	33,3	0	1,7	35,0
	819B	0,3	0	0,3	0,6
	1233B	1,0	0,2	0,2	1,4

Tabulka 6.10: Vypočítané koncentrace defektů z leptových obrazců v žíhaných vzorcích Czochralskoho křemíku. Rozlišeny jsou vrstevné chyby, shluky leptových důlků ve tvaru kříže a malé leptové důlky. V posledním sloupci je uveden součet všech těchto koncentrací pro daný vzorek. Ve vzorcích 25B a N1157B byla také zjištěna přítomnost dislokačních smyček; převzato z [7].

V nežíhaných vzorcích se podle očekávání selektivním leptáním nezviditelnily žádné defekty. Vzorky A z referenčního krystalu vykazují nižší koncentraci leptových důlků než odpovídající vzorky z dusíkového krystalu, které navíc obsahují shluky leptových důlků ve tvaru kříže. Vrstevné chyby byly pozorovány v téměř všech vzorcích B (kromě N604B). Velmi podobné charakteristiky mají vzorky B ze začátku obou krystalů (N39B a 25B), ale vzorky ze středu a konce se již liší koncentrací i typem defektů. Můžeme tedy říci, že ve všech žíhaných vzorcích z referenčního krystalu (kromě již zmíněného vzorku 25B) byla selektivním leptáním zjištěna nižší celková koncentrace defektů než v odpovídajících vzorcích z dusíkového krystalu.

6.2.4 Srovnání výsledků

Srovnání výsledků měření uvedených tří metod – infračervené absorpční spektroskopie, rentgenového difúzního rozptylu a selektivního leptání není jednoduché. Výsledky stanovené pomocí infračervené absorpční spektroskopie nelze přímo srovnat s výsledky zbylých dvou metod, protože tato metoda informuje pouze o množství intersticiálního kyslíku (případně dalších příměsových atomů) a o kyslíkových precipitátech (objemový podíl, tvar a stoichiometrie), ovšem nelze určit jejich velikost a koncentraci.

Naproti tomu metoda selektivního leptání zviditelní téměř všechny defekty, přičemž malé leptové délky pravděpodobně přísluší pouze kyslíkovým precipitátům. Předpokládáme ovšem, že vrstevné chyby a dislokační smyčky vznikají také kolem těchto částic, které fungují jako zdroje intersticiálních křemíkových atomů. Kvalitativně jsou výsledky metody selektivního leptání v souhlasu s výsledky infračervené absorpční spektroskopie. Potvrzuje se, že kromě vzorku 25B referenční krystal precipituje méně než dusíkový, tj. vzniklo v něm menší množství defektů (viz data v tabulkách 6.8 a 6.10).

Metodou rentgenového difúzního rozptylu byly v reciprokých mapách tří vzorků B pozorovány streaky, které odpovídají vrstevným chybám v rovinách {111}. Poloměr těchto defektů byl stanoven na $0,8\text{--}1,3\ \mu\text{m}$, což ovšem neodpovídá velkým vrstevným chybám zviditelněným pomocí metody selektivního leptání ($\sim 10\ \mu\text{m}$). Mezi těmito dvěma metodami ale opět existuje kvalitativní shoda, protože pomocí selektivního leptání byla stanovena vysoká koncentrace vrstevních chyb ve stejných třech vzorcích (N39B, N1157B a 25B), ve kterých byly pozorovány streaky pomocí rentgenového difúzního rozptylu (viz srovnání dat v tabulkách 6.9 a 6.10).

Na tomto místě je také důležité připomenout velikost oblasti vzorku, kterou zkoumá příslušná metoda. V případě infračervené absorpční spektroskopie je měřenou oblastí celá tloušťka vzorku (měřená veličina je propustnost). Rentgenový difúzní rozptyl ovšem získává informace o defektech pouze z oblasti rádově $10\ \mu\text{m}$ pod povrchem vzorku. Metoda selektivního leptání je na tom obdobně – tloušťka sleptané vrstvy bývá několik desítek mikrometrů (defekty z této vrstvy vytvoří sledované leptové obrazce). Naše vzorky ovšem byly připraveny takovým způsobem (dostatečně dlouhá doba chemického leštění), aby byl odstraněn vliv případné denudované zóny blízko povrchu. Neznáme žádný důvod, proč by se dále měla oblast o tloušťce několika desítek mikrometrů u povrchu vzorku lišit od jeho zbytku. Předpokládáme tedy, že všechny tři metody zkoumaly materiál, který měl stejné vlastnosti.

6.2.5 Přehled výsledků a diskuze

V této sérii vzorků jsme sledovali především vliv legování dusíkem na precipitaci kyslíku v Czochralského křemíku. Vzorky pocházely ze dvou slabě legovaných bórůvých krystalů s orientací (100), z nichž jeden byl dopován dusíkem.

Naměřené hodnoty koncentrace dusíku pomocí infračervené absorpční spektroskopie jsou v dobré shodě s výpočtem z podmínek při růstu, viz tabulka 6.7. Menší rozdíly mohou být vysvětleny např. vypařováním dusíku z taveniny. Podle očekávání nebyla potvrzena

přítomnost dusíku v žíhaných vzorcích – pravděpodobně se zabudoval do vznikajících kyslíkových precipitátů [63]. Ve všech vzorcích kromě nežíhaného N1157C byla koncentrace substitučního uhlíku pod hranicí detekce infračervené absorpční spektroskopie (77 K), tj. pod hodnotou přibližně 5×10^{14} at./cm³ (0,01 ppma), což lze u Czochralskoho křemíku očekávat.

Pomocí nízkoteplotních infračervených absorpčních spekter všech vzorků jsme odlišili příspěvky intersticiálního kyslíku a kyslíkových precipitátů. Tím jsme tedy stanovili koncentraci O_i i v žíhaných vzorcích. Fitování spekter příměsové absorpce pomocí modelu efektivního prostředí dovoluje určit tvar, objemový podíl i stechiometrii kyslíkových precipitátů. Množství kyslíku vázaného v precipitátech je v dobré shodě s pozorovaným po-klesem koncentrace intersticiálního kyslíku (viz tabulka 6.8).

Hodnota parametru stechiometrie SiO_x precipitátů byla z těchto fitů stanovena na $x = 2,0 \pm 0,1$ v nejvíce precipitujících vzorcích a na $x = 1,9 \pm 0,1$ v ostatních. Tyto hodnoty jsou v dobrém souhlasu s výsledky práce [80], ale významně se liší od hodnoty $x = 1,17 \pm 0,14$ udávané v práci [48]. Zjištěná stechiometrie byla použita i pro stanovení množství intersticiálního kyslíku, které je nezbytné pro vytvoření precipitátů. Vyšší objemový podíl kyslíkových precipitátů byl nalezen ve vzorcích dopovaných dusíkem, přičemž jeho maximum bylo ve vzorcích série B ze začátku obou krystalů. Výrazně vyšší precipitaci kyslíku ve vzorcích ze začátků obou krystalů oproti vzorkům z jejich středu a konců (viz obrázek 6.14) lze vysvětlit např. rozdílnou teplotní historií jednotlivých částí krystalů. Začátek krystalu totiž během tažení zbývající části zůstává vždy poměrně dlouhou dobu na teplotách, při kterých dochází k nukleaci kyslíkových precipitátů [21].

Jsme také schopni v absorpčních spektrech odlišit příspěvky kuličkových ($\sim 1120\text{ cm}^{-1}$) a destičkových ($\sim 1220\text{ cm}^{-1}$) precipitátů. Druhé z nich byly identifikovány ve všech vzorcích z dusíkového a také ve vzorcích ze začátku referenčního krystalu. Na začátku obou krystalů je objemový podíl destičkových precipitátů ve vzorcích A přibližně na úrovni 10 % z celkového objemového podílu precipitátů, oproti vzorkům B, kde je přibližně na úrovni 5 %. Precipitačním testem A vznikl tedy na začátku obou studovaných krystalů přibližně dvojnásobný objemový podíl destičkových precipitátů než precipitačním testem B. Precipitáty nebyly detekovány v nežíhaných vzorcích, které jsme použili jako reference. Existují pouze dva žíhané vzorky z této série, v jejichž infračervených spektrech nebyly nalezeny žádné stopy kyslíkových precipitátů – vzorky A ze středu a konce referenčního krystalu. To svědčí o příznivém vlivu dusíkového legování na precipitaci kyslíku v Czochralskoho křemíku.

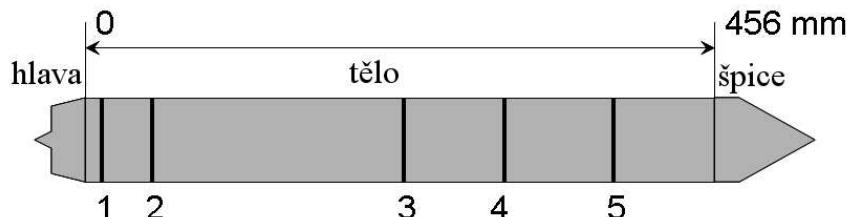
Srovnání výsledků metody infračervené absorpční spektroskopie s metodami rentgenového difúzního rozptylu a selektivního leptání je možné pouze na kvalitativní úrovni. Každá metoda totiž zkoumá jiné defekty (případně stejné defekty rozdílné velikosti – viz část 6.2.4). Výsledky metod rentgenového difúzního rozptylu a selektivního leptání kvalitativně souhlasí s výsledky infračervené absorpční spektroskopie. Touto metodou ale nemůžeme určit koncentraci a rozměry kyslíkových precipitátů. Z analýzy leptových obrazců lze odhadnout koncentraci precipitátů v nejvíce precipitujících vzorcích B ze začátku obou krystalů (N39B a 25B) na asi $3 \times 10^8\text{ cm}^{-3}$ (se započtením koncentrace vrstevních chyb, které velmi pravděpodobně vznikají kolem kyslíkových precipitátů). Potom z výsledků

infračervené absorpční spektroskopie a za předpokladu existence pouze jedné velikosti kuličkových precipitátů v daném vzorku (zanedbáváme přitom zjevnou přítomnost destičkových precipitátů) dostaneme pro oba vzorky stejnou hodnotu odhadovaného poloměru kyslíkových precipitátů $R \sim 240$ nm. Pro vzorek N1157A, ve kterém uvažujeme stejnou koncentraci precipitátů, dostaneme stejným postupem $R \sim 100$ nm. Tyto poloměry jsou již poměrně velké ve srovnání s velikostmi precipitátů na obr. 4.10 a 4.11, které ovšem přísluší zcela jinak žíhanému vzorku Czochralského křemíku.

Naše rozsáhlá studie této série vzorků prokázala, že dopování dusíkem má příznivý vliv na precipitaci kyslíku. Pomocí infračervené absorpční spektroskopie jsme zjistili, že dusíkem legované vzorky obsahují vyšší objemový podíl kyslíkových precipitátů než referenční vzorky. Selektivním leptáním bylo prokázáno, že vzorky z dusíkového krystalu mají vyšší koncentraci precipitátů (malé leptové délky) než stejně žíhané vzorky z referenčního krystalu. Metoda rentgenového difúzního rozptylu zjistila přítomnost vrstevních chyb ve třech vzorcích B, z nichž dva pocházejí z dusíkového krystalu. I přes kvalitativní shodu všech tří metod budeme při analýze dalších sérií vzorků křemíku používat pouze infračervenou absorpční spektroskopii.

6.3 Třetí série – nukleační předžíhání

Vzorky této série pocházely z jednoho šestipalcového krystalu Czochralského křemíku s orientací (100), který byl slabě dopován borem (měrný odpor $\sim 20\Omega\text{cm}$) na výslednou koncentraci přibližně 7×10^{14} at./cm³. Dle informací výrobce nebyl na žádných deskách z tohoto krystalu detekován „OSF ring“ (prstenec vrstevních chyb), takže celý ingot byl pravděpodobně vakantního typu (viz část 2.4). K dispozici bylo celkem 20 procesních desek o průměru 150 mm z pěti míst krystalu (obrázek 6.16); jejich tloušťka byla přibližně 0,6 mm. Výrobce již předem jednotlivé křemíkové desky podrobil různým žíhacím operacím, s parametry z tabulky 6.11. Pro větší přehlednost budeme nadále vzorky označovat kombinací číslic 1 až 5 (poloha v krystalu) a písmen A až D (typ žíhání). Všech 20 vzorků tedy bude jednoznačně identifikováno pomocí označení 1A až 5D.



Obrázek 6.16: Polohy desek z třetí série v monokrystalu křemíku jsou označeny čísla 1 až 5. Délka celého krystalu od hlavy až po špici byla 456 mm. Převzato z [7].

žíhání		poloha v krystalu				
		1	2	3	4	5
A	750 °C/4 h + 1050 °C/16 h	13	49	234	308	383
B	750 °C/4 h + 1225 °C/2 h + 975 °C/1,5 h + 1150 °C/5 h	12	48	233	307	382
C	1225 °C/2 h + 975 °C/1,5 h + 1150 °C/5 h	11	47	232	306	381
D	nežíháno	14	50	235	309	384

Tabulka 6.11: Přehled všech vzorků třetí série: žíhací operace a čísla křemíkových desek, která označují jejich vzdálenost v mm od hlavy krystalu.

Soustředili jsme se především na zjištění vlivu zařazení nukleačního předžíhání (4 h na teplotě 750 °C) na vznik kyslíkových precipitátů během technologického procesu výroby integrovaných obvodů – takto žíhané křemíkové desky jsou označeny písmenem B. Desky označené A byly žíhány podle standardního precipitačního testu (750 °C/4 h + 1050 °C/16 h) [35]. Žíhání C odpovídá již zmíněným teplotním operacím, kterými deska prochází během výroby integrovaných obvodů (1225 °C/2 h + 975 °C/1,5 h + 1150 °C/5 h) a písmenem D jsou označeny nežíhané křemíkové desky.

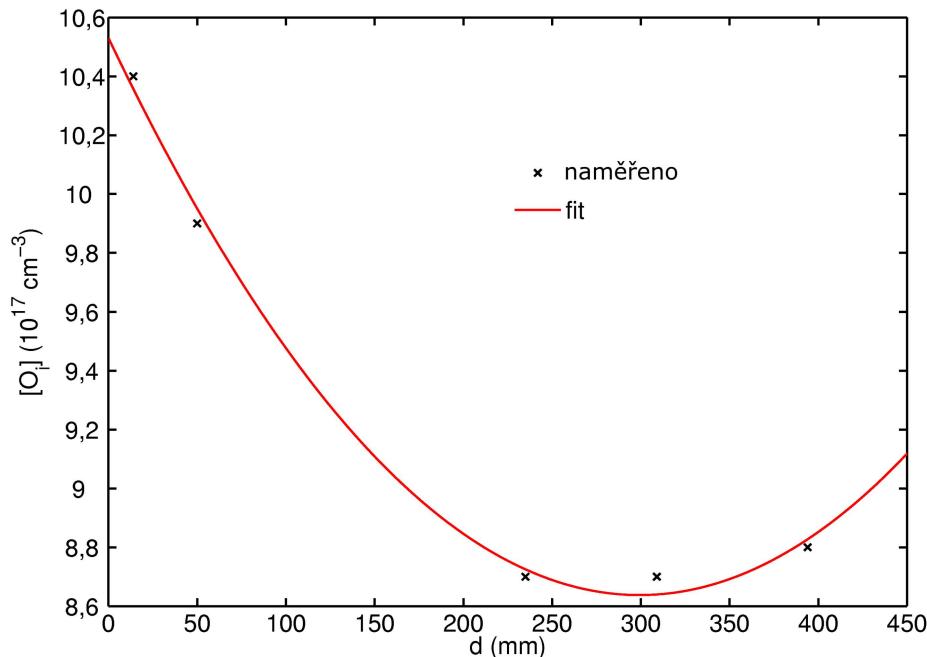
Z blízkosti středu každé křemíkové desky byl připraven vždy jeden vzorek. Protože zadní (neleštěná) strana vzorků silně rozptylovala světlo, byla přední (leštěná) strana pokryta voskem a takto připravené vzorky byly leptány po dobu 2 minut v leptací směsi HF + HNO₃ + AgNO₃, címž bylo ze zadní strany každého vzorku sleptáno asi 60 µm materiálu. Konečné tloušťky přibližně půlmilimetrových vzorků byly změřeny digitálním mikrometrem. Pomocí fourierovského spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox jsme také získali propustnosti všech vzorků ve střední infračervené oblasti (MIR) od 400 do 6000 cm⁻¹. S využitím kryostatu Graseby Specac P/N 21525 jsme naměřili spektra s rozlišením 2 cm⁻¹ pro teploty 300 a 77 K. Tato spektra propustnosti byla pomocí naměřených tloušťek vzorků přepočítána na spektra absorpčního koeficientu, přičemž mírný rozptyl na chemicky leštěných zadních stranách vzorků byl korigován vhodnou funkcí (viz část 3.7.1). Opět jsme použili referenční vzorek zonálního křemíku V061 (část 6.1) pro odečtení pozadí multifotonové absorpce (obrázek 1.1), címž jsme obdrželi spektra příměsové absorpce (dK).

6.3.1 Intersticiální kyslík a substituční uhlík

Koncentrace intersticiálního kyslíku (O_i) v pěti nežíhaných vzorcích byla opět určena z velikosti absorpčního pásu na 1107 cm⁻¹ (za pokojové teploty) s využitím kalibračního koeficientu $3,14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (IOC-88) [31], viz část 2.3.3. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.12 a na obrázku 6.17 jako závislost koncentrace O_i na vzdálenosti od hlavy krystalu. Na tomto obrázku je uveden i fit naměřených dat parabolickou funkcí, která přibližně odpovídá skutečnému průběhu koncentrace podél osy krystalu [14]. Ve spektrech propustnosti jsme při rozlišení 2 cm⁻¹ pozorovali interferenci způsobenou malými tloušťkami

vzorek	d (mm)	$[O_i]$ (10^{17} cm^{-3})
1D	14	10,4
2D	50	9,9
3D	235	8,7
4D	309	8,7
5D	384	8,8

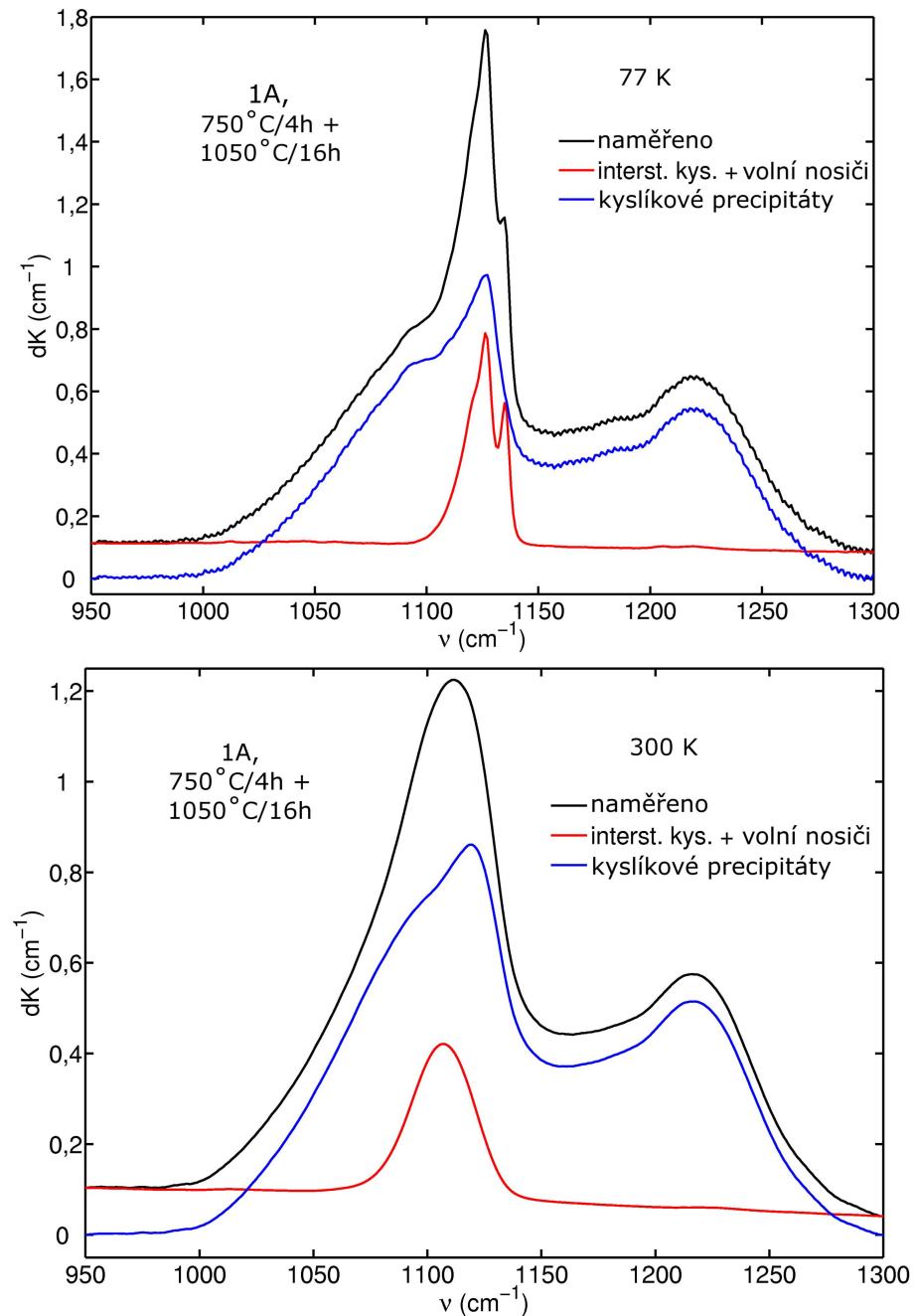
Tabulka 6.12: Naměřené koncentrace O_i v nežíhaných vzorcích třetí série. Chyba metody infračervené absorpční spektroskopie je z důvodu malé tloušťky vzorků přibližně $0,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ve druhém sloupci je uvedena i vzdálenost d příslušné SiD od začátku krystalu.



Obrázek 6.17: Závislost koncentrace O_i na vzdálenosti od začátku krystalu. Symboly přísluší hodnotám určeným pomocí infračervené absorpční spektroskopie (chyba $\sim 0,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), křivka odpovídá parabolickému fitu těchto naměřených dat.

vzorků ($\sim 0,5 \text{ mm}$). Důsledkem toho je zvýšení chyby metody stanovení koncentrace intersticiálního kyslíku v této sérii vzorků na přibližně $0,1 \times 10^{17} \text{ at./cm}^3$.

Při nízkoteplotních měřeních jsme ve vzorku 1D zjistili přítomnost termodonorů (viz část 5.2). Pro tento vzorek je množství kyslíku vázaného v termodonorech menší než je chyba metody stanovení koncentrace intersticiálního kyslíku. Ve všech vzorcích této série byla koncentrace substitučního uhlíku pod hranicí detekce infračervené absorpční spektroskopie (77 K), tj. pod hodnotou $\sim 5 \times 10^{15} \text{ at./cm}^3$ (0,1 ppma). Tato mezní hodnota je o jeden řád vyšší než uvádíme v části 2.3.4 z důvodu malých tlouštěk vzorků.



Obrázek 6.18: Rozklad naměřeného spektra příměsové absorpcie (černě) žíhaného vzorku 1A na jednotlivé komponenty: součet příspěvků O_i a volných nosičů (červeně) a příspěvek kyslíkových precipitátů (modře). Horní část obrázku odpovídá teplotě 77 K a dolní 300 K.

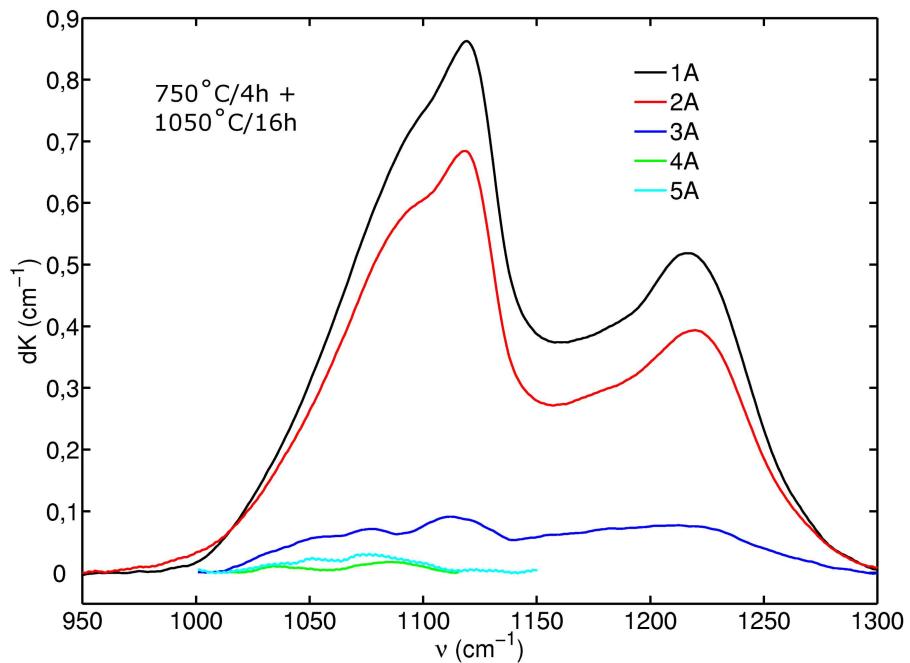
Pro stanovení koncentrace intersticiálního kyslíku v žíhaných vzorcích jsme stejně jako u vzorků druhé série využili charakteristické struktury absorpčního pásu O_i při teplotě ka-palného dusíku. Tímto postupem byla získána i absorpční spektra kyslíkových precipitátů, která jsme následně analyzovali. Na obrázku 6.18 je uvedeno rozložení naměřeného spektra příměsové absorpce na jednotlivé příspěvky pro případ žíhaného vzorku 1A a teploty 77 K a 300 K. Tento postup nám umožnil stanovit koncentrace intersticiálního kyslíku ve všech žíhaných vzorcích této série. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.13 ve sloupcích s úbytkem koncentrace O_i vůči příslušnému nežíhanému vzorku v procentech. Předpokládali jsme totiž, že ve vzorcích z daného místa krystalu (středy čtyř sousedících desek) bylo před žíháním stejně množství intersticiálního kyslíku. Rozdíl těchto počátečních koncentrací je rozhodně menší než chyba metody stanovení koncentrace O_i v této sérii vzorků (přibližně $0,1 \times 10^{17}$ at./cm³).

6.3.2 Kyslíkové precipitáty

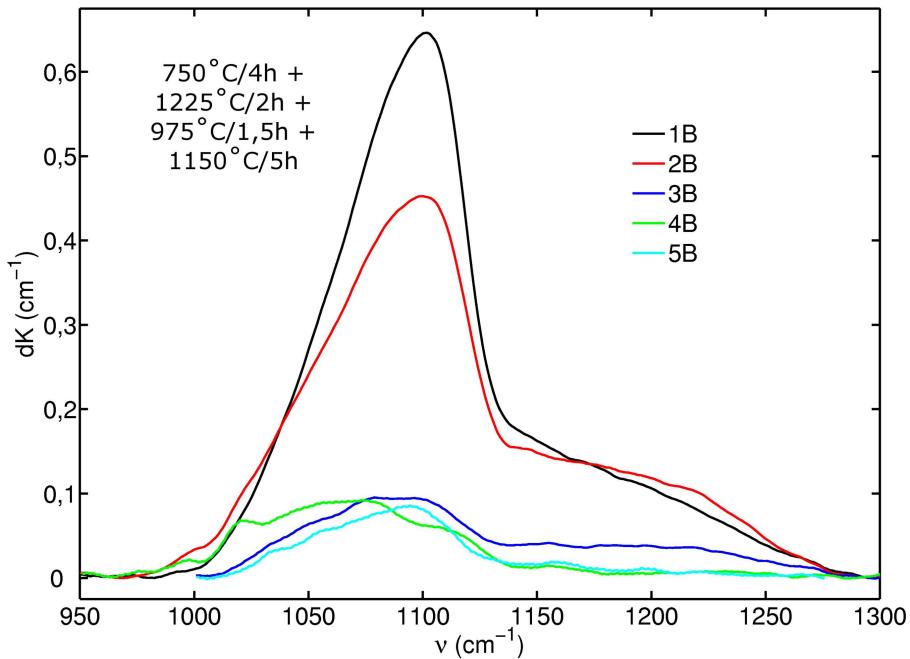
Před další analýzou byla vyhlazena slabá interference v absorpčních spektrech kyslíkových precipitátů – na obr. 6.19 až 6.21 je ukázáno srovnání těchto spekter pro teplotu 300 K.

žíhání	vzorek	$[\Delta O_i]$ (%)	$f(f_s + f_d)$ (10^{-6})	x	$[O_p]$ (%)
750 °C/4 h + 1050 °C/16 h	1A	89	18,6 (16,4 + 2,2)	2,0	78
	2A	81	15,2 (13,6 + 1,6)	2,0	67
	3A	8	2,3 (1,8 + 0,5)	1,9	11
	4A	4	~0,3 (0,3 + 0)	~1,6	~1
	5A	4	0,7 (0,7 + 0)	1,8	3
750 °C/4 h + 1225 °C/2 h + 975 °C/1,5 h + 1150 °C/5 h	1B	73	14,4 (13,8 + 0,6)	2,0	61
	2B	59	11,3 (10,3 + 1,0)	1,9	49
	3B	19	2,7 (2,4 + 0,3)	1,9	13
	4B	15	2,9 (2,9 + 0)	1,7	14
	5B	17	2,1 (2,1 + 0)	2,0	10
1225 °C/2 h + 975 °C/1,5 h + 1150 °C/5 h	1C	39	6,8 (6,4 + 0,4)	2,0	29
	2C	16	1,7 (1,5 + 0,2)	1,9	8
	3C	6	0	–	0
	4C	8	0	–	0
	5C	7	0	–	0

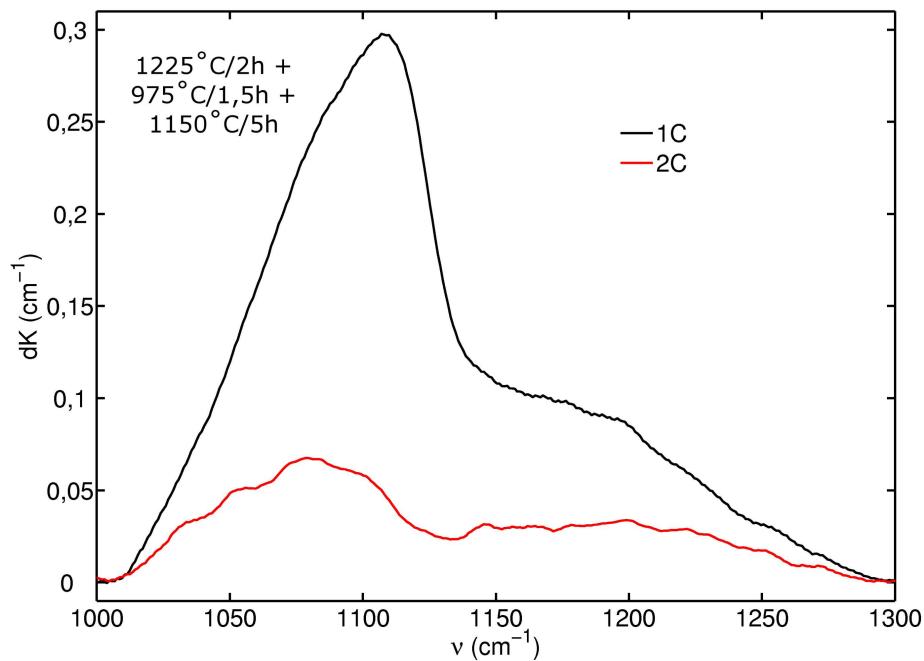
Tabulka 6.13: Charakteristiky žíhaných vzorků CZ Si získané pomocí infračervené absorpční spektroskopie. Úbytek $[O_i]$ v procentech z počáteční hodnoty (chyba ~ 1 %), objemový podíl kyslíkových precipitátů f získaný z fitů (lze rozlišit sférické (f_s) a destičkové (f_d) částice ($f = f_s + f_d$), chyba f je ~ $0,1 \times 10^{-6}$), parametr stechiometrie x (chyba ~ 0,1) a (v procentech z počáteční hodnoty) množství kyslíku nezbytného pro růst precipitátů (chyba ~ 0,5 %, ale zaokrouhleno na úroveň chyby stanovení $[O_i]$).



Obrázek 6.19: Přehled absorpčních spekter kyslíkových precipitátů (300 K) v žíhaných vzorcích A. Příspěvek O_i je odečten.



Obrázek 6.20: Přehled absorpčních spekter kyslíkových precipitátů (300 K) v žíhaných vzorcích B. Příspěvek O_i je odečten.

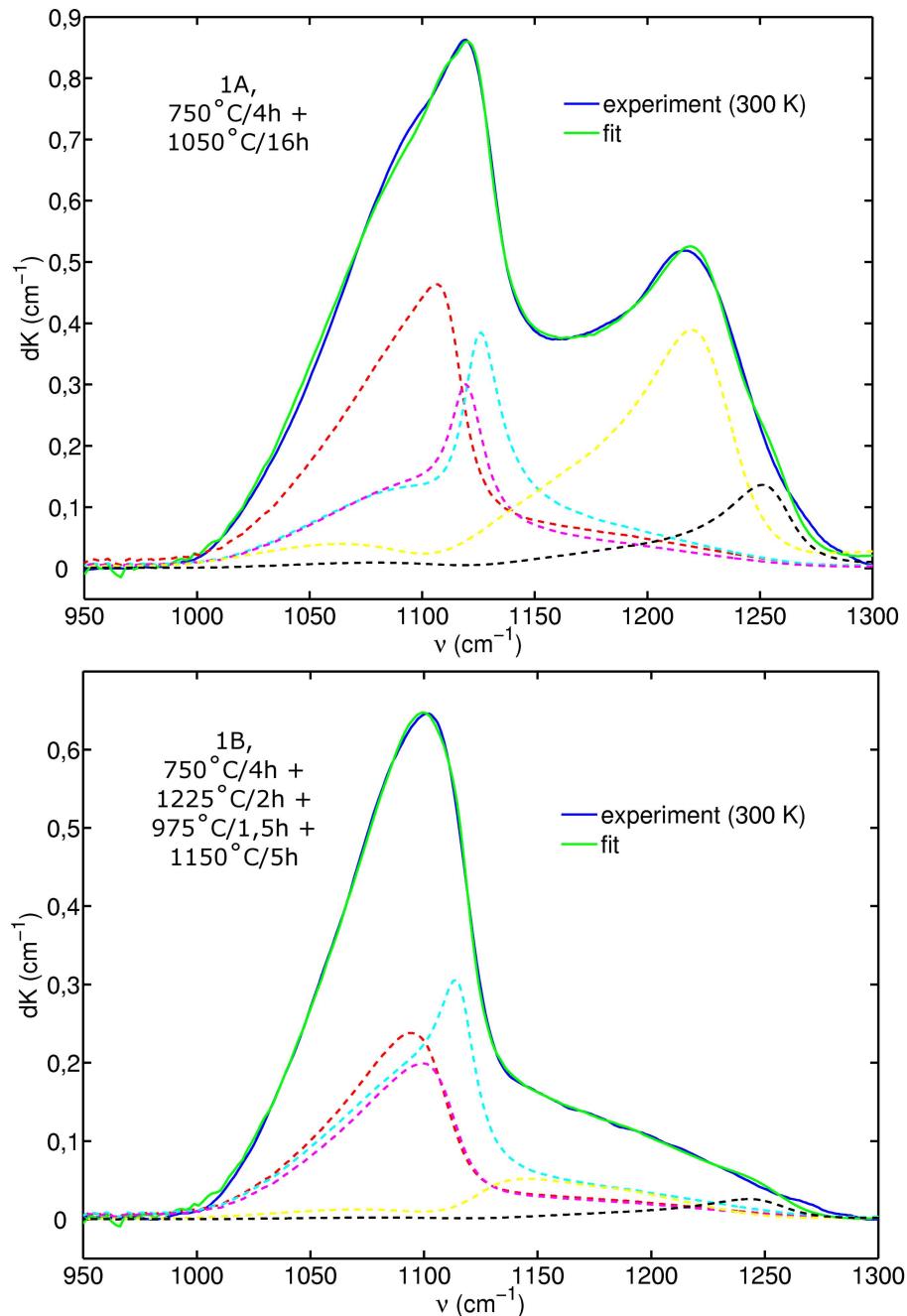


Obrázek 6.21: Přehled absorpčních spekter kyslíkových precipitátů (300 K) v žíhaných vzorcích C. Příspěvek O_i je odečten.

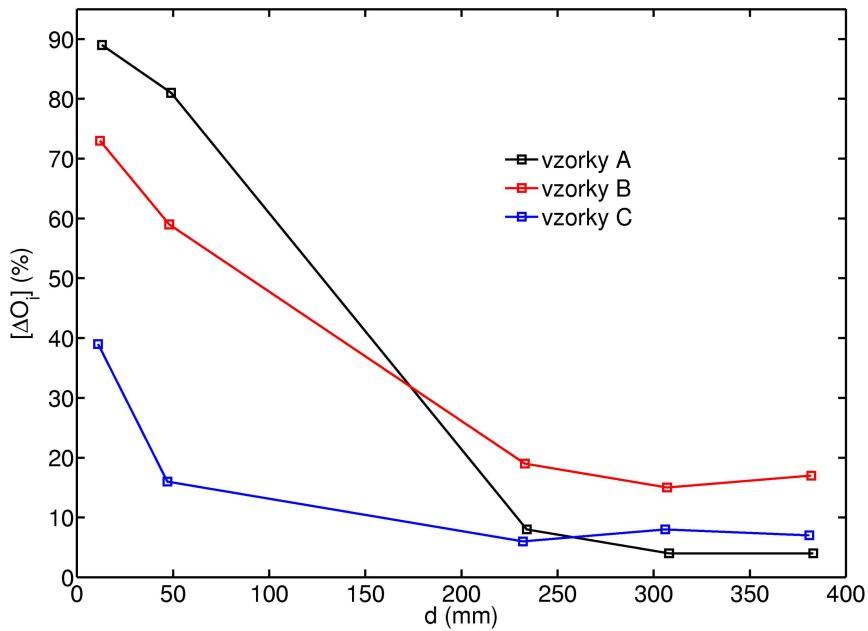
Nejsou zde uvedena spektra vzorků C ze středu a konce krystalu (3C, 4C a 5C), ve kterých jsme příspěvek kyslíkových precipitátů neidentifikovali. Z těchto obrázků je vidět, že při každém žíhání nejvíce precipituje vždy vzorek ze začátku krystalu (poloha 1). V tomto místě zkoumaného krystalu vzniklo nejvíce kyslíkových precipitátů žíhacím postupem A, méně postupem B a nejméně pomocí žíhání C.

Naměřená spektra kyslíkových precipitátů jsme dále analyzovali pomocí modelu efektivního prostředí, který je popsán v části 3.8.1. Na obrázku 6.22 jsou uvedeny fity absorpčních spekter (různé tvary SiO_x precipitátů) společně s naměřenými daty pro vzorky 1A a 1B. Ve vzorku 1A evidentně existují oba typy kyslíkových precipitátů – kuličkové i destičkové. Absorpční pás v okolí 1120 cm^{-1} odpovídá kuličkovým precipitátům a v okolí 1220 cm^{-1} destičkovým precipitátům. Ukázalo se však, že i ve vzorku 1B jsou přítomny destičkové precipitáty – viz tabulka 6.13. Čárkované čáry na obrázku 6.22 odpovídají jednotlivým složkám fitu, jež jsou vždy charakterizovány třemi parametry – tvarem, stechiometrií a objemovým podílem kyslíkových precipitátů. Absorpční pás kuličkových precipitátů byl u všech vzorků fitován pomocí tří složek a absorpční pás destičkových precipitátů pomocí dvou složek.

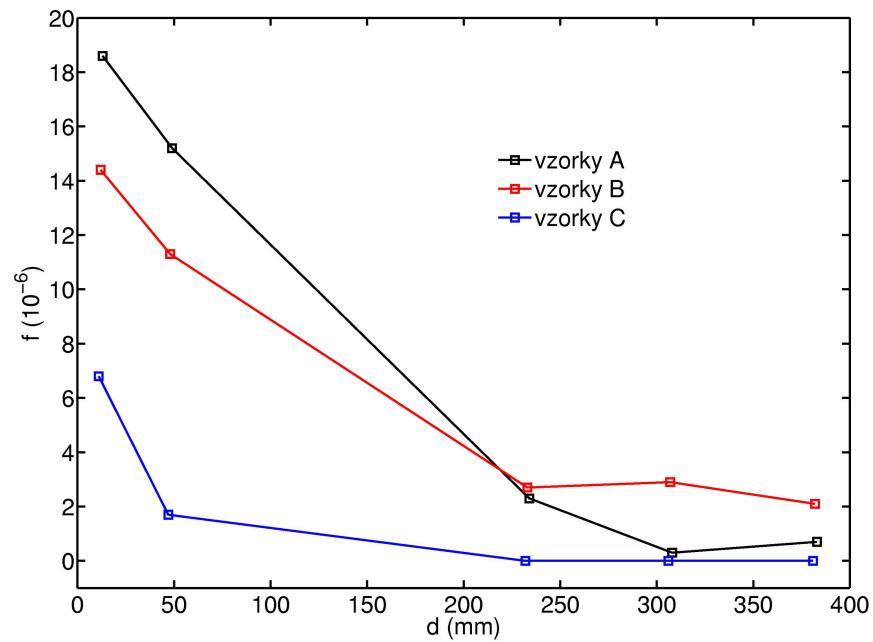
Na vzorcích této série jsme zjistili, že z hlediska infračervené absorpční spektroskopie odpovídají kuličkovým precipitátům tvary rotačních elipsoidů s typickými poměry os 1:1 až 5:1 a destičkovým typicky 30:1 až 500:1. Hranice mezi tvarem kuličky a destičky leží v okolí poměru os 10:1 a tvar jehličky nelze v infračervených absorpčních spektrech odlišit od tvaru kuličky. V tabulce 6.13 jsou uvedeny výsledky fitů pro všechny žíhané vzorky (objemový



Obrázek 6.22: Srovnání příspěvku kyslíkových precipitátů (příspěvek volných nosičů je odečten) do spektra příměsové absorpce s fitem (model efektivního prostředí) pro vzorek 1A (nahoře) a 1B (dole). Čárkované čáry odpovídají jednotlivým složkám fitu, které jsou charakterizovány třemi parametry – tvarem, stechiometrií a objemovým podílem kyslíkových precipitátů.



Obrázek 6.23: Závislost úbytku $[O_i]$ v žíhaných vzorcích CZ Si (symboly; v procentech z počáteční hodnoty, chyba $\sim 1\%$) na vzdálenosti od začátku krystalu. Čáry jsou vodítkem pro oko.



Obrázek 6.24: Závislost objemového podílu kyslíkových precipitátů f v žíhaných vzorcích CZ Si (symboly; chyba $\sim 0.1 \times 10^{-6}$) na vzdálenosti od začátku krystalu. Čáry jsou vodítkem pro oko.

podíl f , parametr stechiometrie x) společně s naměřeným úbytkem intersticiálního kyslíku a množstvím kyslíku potřebného pro růst precipitátů. Hodnota parametru stechiometrie SiO_x precipitátů ve všech žíhaných vzorcích z polohy 1 (začátek krystalu) byla z těchto fitů stanovena na $x = 2,0 \pm 0,1$. Některé charakteristiky žíhaných vzorků Czochralskoho křemíku uvedené v tabulce 6.13 jsou graficky znázorněny na obr. 6.23 a 6.24. Vidíme zde, že závislost úbytku koncentrace intersticiálního kyslíku má pro dané žíhání vzorků obdobný průběh jako závislost objemového podílu kyslíkových precipitátů.

6.3.3 Přehled výsledků a diskuze

U této série vzorků bylo naším hlavním úkolem zjistit vliv zařazení nukleačního předžíhání ($750^\circ\text{C}/4\text{ h}$) na vznik kyslíkových precipitátů během technologického procesu výroby integrovaných obvodů.

Koncentraci intersticiálního kyslíku v pěti nežíhaných vzorcích jsme určili z velikosti absorpčního pásu na 1107 cm^{-1} (za pokojové teploty). Přítomnost interference na malých tloušťkách vzorků zvětšila chybu metody stanovení koncentrace intersticiálního kyslíku na přibližně $0,1 \times 10^{17}\text{ at./cm}^3$. Ze stejného důvodu je pro tuto sérii vzorků hranice detekce substitučního uhlíku infračervenou absorpční spektroskopí na teplotě 77 K přibližně $5 \times 10^{15}\text{ at./cm}^3$ ($0,1\text{ ppma}$). V žádném vzorku nebyl podle očekávání substituční uhlík detekován. Ve vzorku 1D byla prokázána přítomnost termodonorů (viz část 5.2).

Analýzou nízkoteplotních absorpčních spekter jsme odlišili příspěvky intersticiálního kyslíku a kyslíkových precipitátů, címž jsme určili koncentrace O_i ve všech žíhaných vzorcích. Fitování spekter příměsové absorpce příslušející kyslíkovým precipitátům pomocí modelu efektivního prostředí umožnilo stanovit tvar, objemový podíl i stechiometrii těchto častic. Množství kyslíku vázaného v precipitátech je v dobré shodě s pozorovaným poklesem koncentrace O_i (viz tabulka 6.13). Pozorovaný nesoulad u vzorku 3A, kde množství kyslíku vázaného v precipitátech je větší než úbytek $[\text{O}_i]$, lze vysvětlit např. nehomogenní precipitací. Případ vzorků 3C, 4C a 5C, kde byl naopak pozorován znatelný úbytek koncentrace intersticiálního kyslíku, ale nebyla prokázána přítomnost SiO_x precipitátů, lze vysvětlit stejným způsobem. Mohlo ovšem dojít i k vytvoření kyslíkových komplexů, které nebyly pozorovány díky zmenšené citlivosti.

Přítomnost destičkových precipitátů byla prokázána ve všech žíhaných vzorcích ze začátku a středu krystalu (1A až 3A, 1B až 3B, 1C a 2C). Objemový podíl destičkových precipitátů v těchto vzorcích A je přibližně na úrovni 11 % z celkového objemového podílu precipitátů, oproti vzorkům B a C, kde je přibližně na úrovni 6 %. Žíháním A vznikl tedy na začátku studovaného krystalu přibližně dvojnásobný objemový podíl destičkových precipitátů než žíhacími operacemi B a C. Z těchto fitů se také ukázalo, že parametr stechiometrie precipitátů SiO_x závisí na poloze vzorku v krystalu. Ve všech žíhaných vzorcích z polohy 1 (začátek krystalu) byla hodnota parametru stechiometrie určena na $x = 2,0 \pm 0,1$ (tyto vzorky i nejvíce precipitují). Nejnižší hodnota tohoto parametru byla stanovena pro vzorek 4A ($x \sim 1,6$), ve kterém byl zároveň prokázán nejnižší (nenulový) objemový podíl precipitátů.

Výrazně vyšší precipitaci kyslíku ve vzorcích ze začátku krystalu oproti vzorkům z jeho středu a konce (viz obrázek 6.24) lze opět vysvětlit např. rozdílnou teplotní historií jednotlivých částí krystalu (nukleace precipitátů již během tažení). Pozorovali jsme příznivý vliv zařazení nukleačního předžihání na teplotě 750 °C po dobu 4 h na precipitaci kyslíku. Takto připravené vzorky B ze středu a konce krystalu dokonce precipitovaly více než referenční vzorky A.

6.4 Čtvrtá série – dvoustupňová nukleace

Všechny vzorky této série byly připraveny z jedné křemíkové desky o tloušťce přibližně 1 mm. Tato deska pocházela ze začátku šestipalcového krystalu Czochralského křemíku s orientací (111), který byl slabě legován borem (měrný odpor $\sim 5 \Omega\text{cm}$) na výslednou koncentraci přibližně $3 \times 10^{15} \text{ at./cm}^3$. Vzorky byly podrobeny několikastupňovému žíhání, během něhož mělo dojít k vytvoření kyslíkových precipitátů. Žíhací proces se skládal z těchto kroků: 1000 °C/15 min, dvoustupňové nukleační žíhání na teplotě 600 °C po dobu 8 h a na teplotě 800 °C po dobu 4 h. Poslední operací bylo vysokoteplotní žíhání na teplotě 1000 °C, které trvalo od jedné do šestnácti hodin (vzorky B). Před každým žíháním jsme také ponechali jeden vzorek jako referenci (vzorky A). Celá série se tak skládá celkem z devíti vzorků, z nichž ovšem pouze pět prošlo závěrečným vysokoteplotním žíháním (viz tabulka 6.14).

vzorek	žíhání	tloušťka (mm)
A0	–	1,077
A1	1000 °C/15 min	1,070
A2	... + 600 °C/8 h	1,091
A3	... + 800 °C/4 h	1,124
B1	... + 1000 °C/1 h	1,072
B2	... + 1000 °C/2 h	1,059
B4	... + 1000 °C/4 h	0,994
B8	... + 1000 °C/8 h	0,969
B16	... + 1000 °C/16 h	1,017

Tabulka 6.14: Přehled všech vzorků: žíhací operace a naměřené tloušťky (chyba měření je asi $1 \mu\text{m}$).

Stejný postup žíhacích operací použil Kelton pro studium precipitace kyslíku [79]. První žíhání na teplotě 1000 °C po dobu 15 min slouží k homogenizaci vzorků, vzniká efekt označovaný jako „tabula rasa“. Toto žíhání totiž odstraňuje rozdíly v deskách z různých částí ingotu, které jsou způsobeny jejich rozdílnou teplotní historií během růstu krystalu. První stupeň nukleačního žíhání (600 °C/8 h) způsobí vznik kyslíkových precipitátů,

které se následně stabilizují druhým stupněm žíhání ($800\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$). Během závěrečného vysokoteplotního žíhání na teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k zvětšení již vytvořených precipitátů, čímž se zlepší možnosti jejich detekce (např. metodou selektivního leptání).

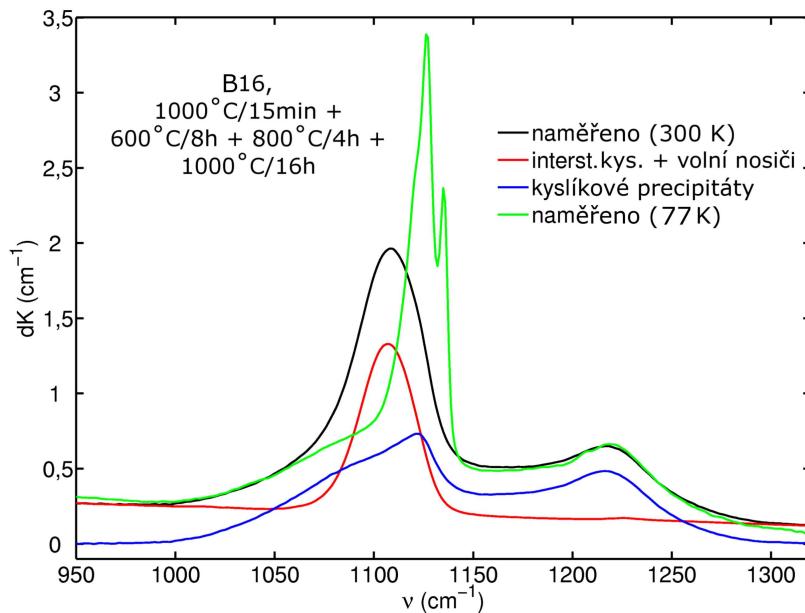
Zaměřili jsme se na získání maxima informací o této sérii vzorků. To znamená především stanovení koncentrace intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku ve všech vzorcích a dále analýzu případných kyslíkových precipitátů. Proto byly všechny vzorky této série oboustranně chemicky vyleštěny a jejich tloušťky změřeny digitálním mikrometrem – výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.14. Jejich propustnosti byly změřeny ve střední infračervené oblasti (MIR) od 400 do 6000 cm^{-1} na fourierovském spektrometru Bruker IFS 55/S Equinox. S využitím kryostatu Graseby Specac P/N 21525 jsme tak získali spektra propustnosti s rozlišením 2 cm^{-1} (pro teploty 300 a 77 K), která byla následně přepočítána na spektra absorpčního koeficientu (viz část 3.7.1). Pro odečtení pozadí multifotonové absorpce (viz obrázek 1.1) byl stejně jako v předchozí sérii použit referenční vzorek zonálního křemíku V061 (viz část 6.1), čímž jsme získali spektra příměsové absorpce (dK).

6.4.1 Intersticiální kyslík a substituční uhlík

Konzentrace intersticiálního kyslíku (O_i) v nežíhaném vzorku A0 byla určena z velikosti absorpčního pásu na 1107 cm^{-1} (za pokojové teploty) s využitím kalibračního koeficientu $3,14 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ (IOC-88) [31], viz část 2.3.3. Stejně jako u vzorků předchozí série jsme pro určení koncentrace intersticiálního kyslíku v žíhaných vzorcích využili charakteristické struktury absorpčního pásu O_i při teplotě kapalného dusíku (viz obr. 5.1). Tímto postupem jsme získali i absorpční spektra kyslíkových precipitátů, která byla dále analyzována. Na obrázku 6.25 je uveden rozklad naměřeného absorpčního spektra (300 K) na jednotlivé příspěvky pro případ žíhaného vzorku B16.

vzorek	žíhání	$[O_i] (10^{17}\text{ cm}^{-3})$
A0	–	10,8
A1	$1000\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ min}$	10,8
A2	$\dots + 600\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ h}$	10,9
A3	$\dots + 800\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$	10,8
B1	$\dots + 1000\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$	10,5
B2	$\dots + 1000\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$	10,4
B4	$\dots + 1000\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$	9,3
B8	$\dots + 1000\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ h}$	5,9
B16	$\dots + 1000\text{ }^{\circ}\text{C}/16\text{ h}$	3,6

Tabulka 6.15: Naměřené koncentrace O_i v sérii vzorků CZ Si. Výsledky zde mají z důvodu nehomogenity původní křemíkové desky nejistotu $\sim 0,1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ (skutečná chyba metody infračervené absorpční spektroskopie je přibližně $0,01 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$).



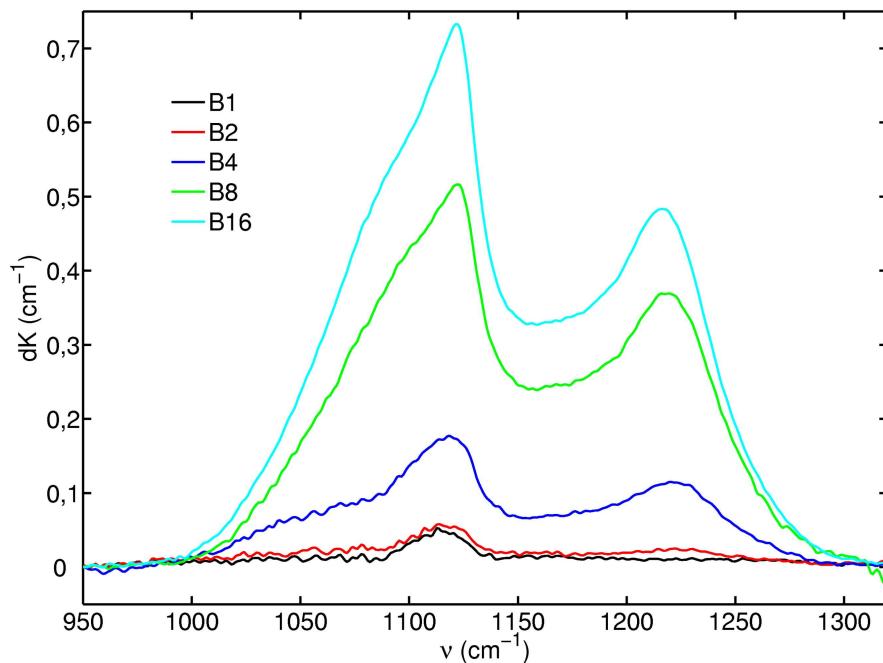
Obrázek 6.25: Rozklad spektra příměsové absorpcie (300 K – černě) žíhaného vzorku B16 na jednotlivé komponenty: součet příspěvků O_i a volných nosičů (červeně) a příspěvek kyslíkových precipitátů (modře). Zelené je zobrazeno naměřené spektrum příměsové absorpcie na teplotě kapalného dusíku (77 K).

Naměřené koncentrace intersticiálního kyslíku ve všech vzorcích této série jsou uvedeny v tabulce 6.15. Výrobce na původní křemíkové desce naměřil radiální nehomogenitu koncentrace intersticiálního kyslíku o velikosti 3,8 % (ROV – Radial Oxygen Variation). Naše vzorky nepocházejí z přesně symetrických poloh na desce, proto jsou naměřené koncentrace intersticiálního kyslíku uvedeny v tabulce 6.15 na nižší počet platných míst (odhadovaná nehomogenita koncentrace O_i v našich vzorcích před žíháním je asi 1 %). Ve všech vzorcích této série byla koncentrace substitučního uhlíku pod hranicí detekce infračervené absorpční spektroskopie (77 K), tj. pod hodnotou $\sim 5 \times 10^{14}$ at./cm³ (0,01 ppma), viz část 2.3.4.

6.4.2 Kyslíkové precipitáty

Na obrázku 6.26 lze vidět srovnání absorpčních spekter kyslíkových precipitátů (300 K) ve vzorcích B, které byly žíhány na vysoké teplotě. Nejsou zde uvedeny žíhané vzorky A, ve kterých jsme identifikovali velmi malý příspěvek kyslíkových precipitátů. Z tohoto obrázku vidíme, že precipitace podle očekávání roste s dobou žíhání na vysoké teplotě.

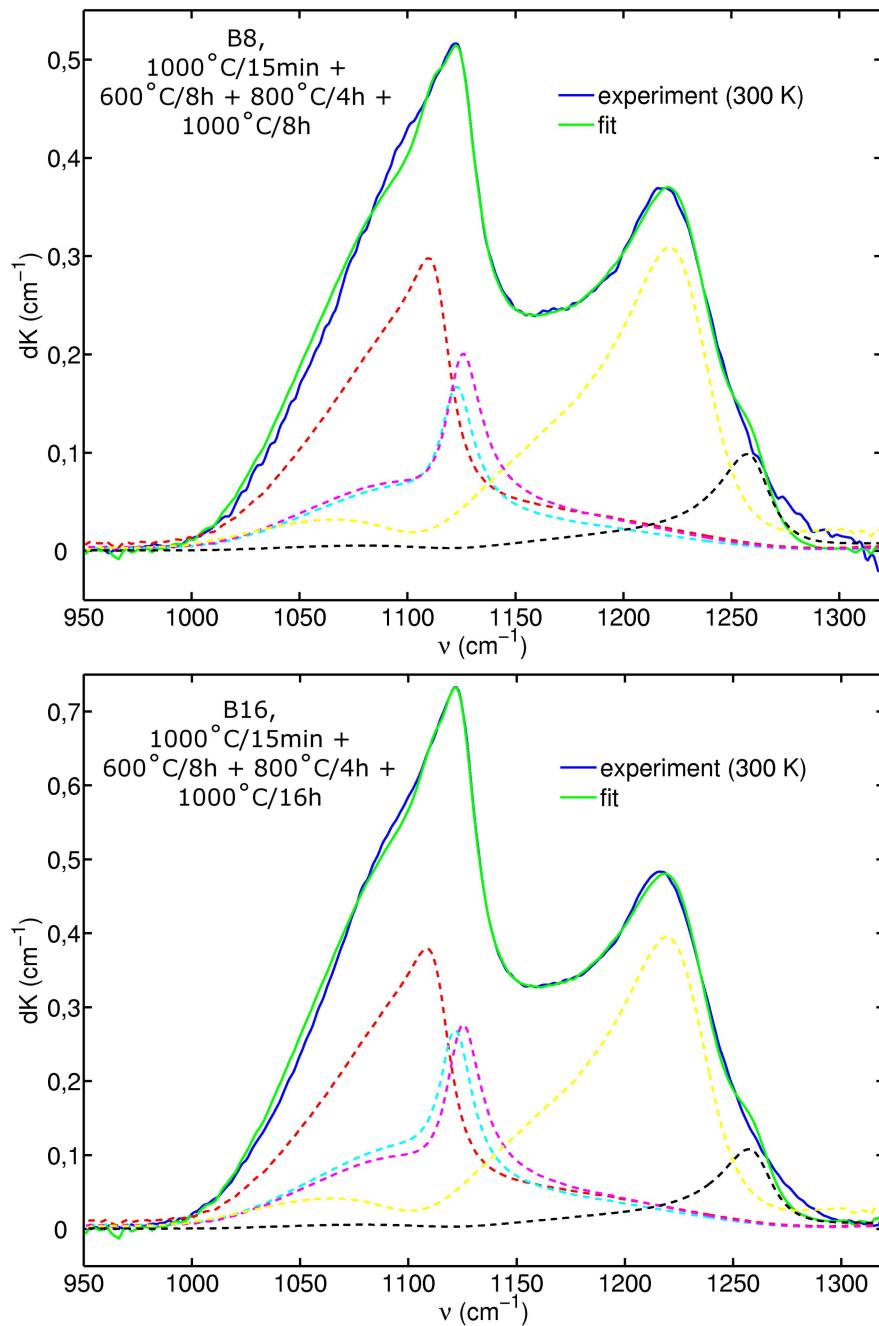
Naměřená spektra kyslíkových precipitátů jsme dále analyzovali pomocí modelu efektivního prostředí (viz část 3.8.1). Na obrázku 6.27 jsou pro vzorky B8 a B16 uvedeny příslušné fity absorpčních spekter precipitátů společně s naměřenými daty. Čárkování čáry na obrázku 6.27 přísluší jednotlivým složkám fitu, které jsou vždy charakterizovány



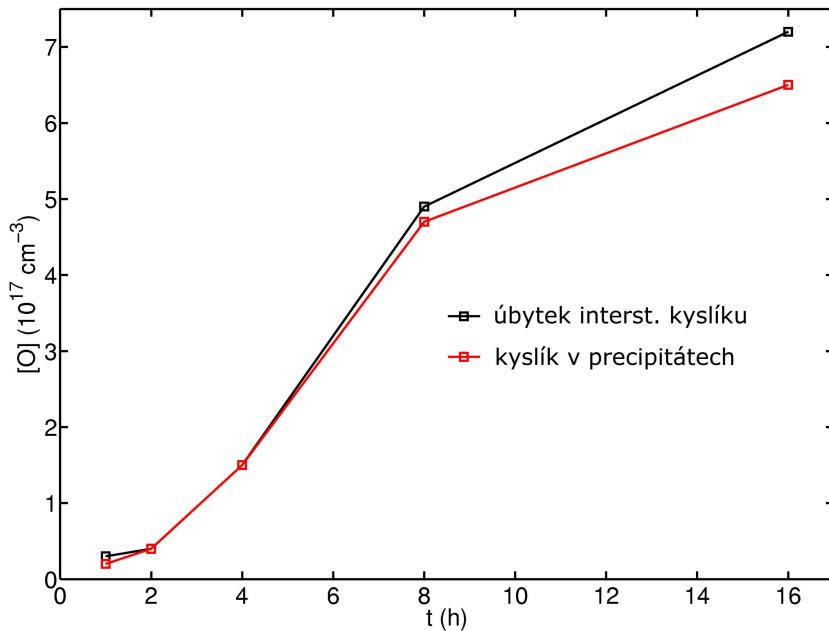
Obrázek 6.26: Absorpční spektra kyslíkových precipitátů (300 K) ve vzorcích B; příspěvek O_i je odečten. Číslo za písmenem B v názvu vzorku označuje dobu jeho žíhání na teplotě 1000 °C v hodinách.

vzorek CZ Si	žíhání	$[\Delta O_i]$ (10^{17} cm^{-3})	$f(f_s + f_d)$ (10^{-6})	x	$[O_p]$ (10^{17} cm^{-3})
A1	1000 °C/15 min	0,0	0,6 (0,5 + 0,1)	1,7	0,2
A2	... + 600 °C/8 h	-0,1	0,3 (0,2 + 0,1)	1,7	0,1
A3	... + 800 °C/4 h	0,0	0,7 (0,6 + 0,1)	1,8	0,3
B1	... + 1000 °C/1 h	0,3	0,6 (0,5 + 0,1)	1,7	0,2
B2	... + 1000 °C/2 h	0,4	1,0 (0,9 + 0,1)	1,8	0,4
B4	... + 1000 °C/4 h	1,5	3,5 (3,1 + 0,4)	1,9	1,5
B8	... + 1000 °C/8 h	4,9	10,8 (9,2 + 1,6)	2,0	4,7
B16	... + 1000 °C/16 h	7,2	14,9 (12,9 + 2,0)	2,0	6,5

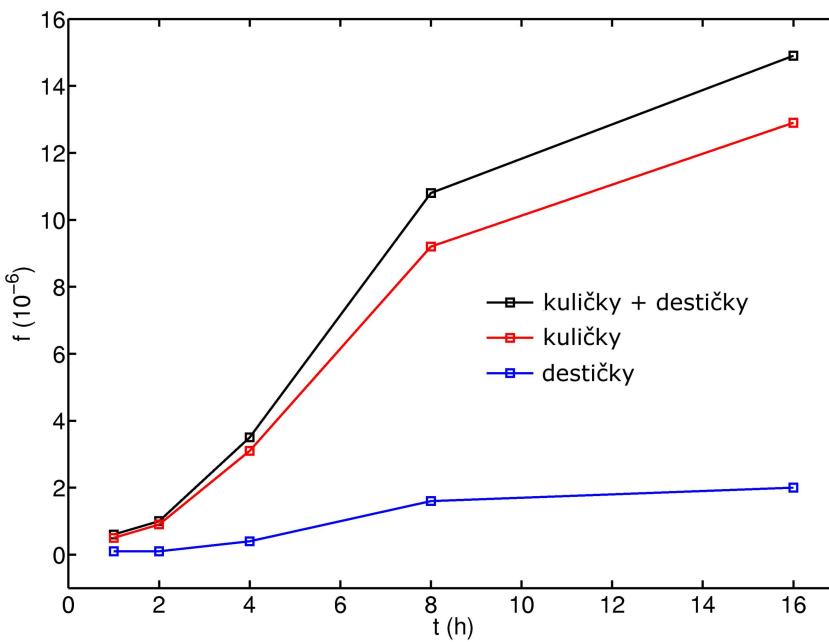
Tabulka 6.16: Charakteristiky žíhaných vzorků CZ Si získané z infračervené absorpční spektroskopie. Úbytek $[O_i]$ z počáteční hodnoty $10,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (s nejistotou $\sim 0,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), objemový podíl kyslíkových precipitátů f získaný z fitů (lze rozlišit sférické (f_s) a destičkové (f_d) částice ($f = f_s + f_d$), chyba f je $\sim 0,1 \times 10^{-6}$), parametr stechiometrie x (chyba $\sim 0,1$) a množství kyslíku nezbytného pro růst precipitátů (chyba $\sim 0,05 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; z důvodu nehomogenity původní SiD zaokrouhleno).



Obrázek 6.27: Srovnání příspěvku kyslíkových precipitátů (příspěvek volných nosičů je odečten) do spektra příměsové absorpce s fitem (model efektivního prostředí) pro vzorek B8 (nahore) a B16 (dole). Čárkované čáry odpovídají jednotlivým složkám fitu, jež jsou charakterizovány třemi parametry – tvarem, stechiometrií a objemovým podílem kyslíkových precipitátů.



Obrázek 6.28: Srovnání naměřeného úbytku intersticiálního kyslíku a množství kyslíku vázaného v precipitátech (obojí s nejistotou $\sim 0.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) na době žíhání na teplotě 1000°C (vzorky B).



Obrázek 6.29: Závislost objemového podílu kyslíkových precipitátů f (chyba $\sim 0.1 \times 10^{-6}$) na době žíhání na teplotě 1000°C (vzorky B).

třemi parametry – tvarem, stechiometrií a objemovým podílem kyslíkových precipitátů. Absorpční pás kuličkových precipitátů (v okolí 1120 cm^{-1}) byl u všech vzorků fitován pomocí tří složek a absorpcní pás destičkových precipitátů (v okolí 1220 cm^{-1}) pomocí dvou složek. Stejně jako u předchozí série se ukázalo, že z hlediska infračervené absorpcní spektroskopie kyslíkových precipitátů je hranice mezi tvarem kuličky a destičky v okolí poměru os rotačního elipsoidu 10:1 a že tvar jehličky nelze odlišit od kuličky.

V tabulce 6.16 jsou uvedeny výsledky fitů pro všechny žíhané vzorky (objemový podíl f , parametr stechiometrie x) společně s naměřeným úbytkem intersticiálního kyslíku a koncentrací kyslíku potřebnou pro růst těchto precipitátů. Některé charakteristiky vzorků B uvedené v tabulce 6.16 jsou graficky znázorněny na obr. 6.28 (srovnání úbytku intersticiálního kyslíku a množství kyslíku vázaného v precipitátech) a 6.29 (objemový podíl precipitátů) jako závislosti na době žíhání na teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.4.3 Přehled výsledků a diskuze

V této sérii vzorků jsme sledovali především vliv doby žíhání na teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ na precipitaci kyslíku. Vzorky byly připraveny z jedné křemíkové desky ze začátku slabě legovaného bórového krystalu s orientací (111) a podrobeny několikastupňovému žíhání, čímž došlo k vytvoření kyslíkových precipitátů.

Koncentraci intersticiálního kyslíku v nežíhaném vzorku A0 jsme určili z velikosti absorpcního pásu na 1107 cm^{-1} (za pokojové teploty). Výsledná hodnota $(10,8 \pm 0,1) \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ je uvedena s nejistotou odpovídající odhadované nehomogenitě našich vzorků. Ve všech vzorcích byla koncentrace substitučního uhlíku pod hranicí detekce infračervené absorpcní spektroskopie (77 K), tj. pod hodnotou přibližně $5 \times 10^{14}\text{ at./cm}^3$ (0,01 ppma), což lze u Czochralského křemíku ze začátku krystalu očekávat. Pomocí nízkoteplotních měření jsme odlišili příspěvky intersticiálního kyslíku a kyslíkových precipitátů do absorpcních spekter. Tím jsme tedy i stanovili koncentraci O_i ve všech žíhaných vzorcích. Podle očekávání koncentrace intersticiálního kyslíku ve vzorcích B klesá s rostoucí dobou žíhání na teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Další analýza spočívala ve fitování spekter příměsové absorpce kyslíkových precipitátů pomocí modelu efektivního prostředí, což nám umožnilo určit tvar, objemový podíl i stechiometrii těchto částic. Množství kyslíku vázaného v precipitátech je v dobré shodě s pozorovaným poklesem koncentrace intersticiálního kyslíku (viz tabulka 6.16, pro vzorky B i obrázek 6.28). Byla prokázána přítomnost kuličkových i destičkových precipitátů ve všech žíhaných vzorcích. Objemový podíl destičkových precipitátů v nejdéle žíhaných vzorcích (B4, B8 a B16) je přibližně na úrovni 14 % z celkového objemového podílu precipitátů (viz obrázek 6.29). Z této analýzy se také ukázalo, že parametr stechiometrie SiO_x precipitátů roste postupně s dobou žíhání na teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ z hodnoty 1,7 na 2,0 (chyba obou hodnot je $\sim 0,1$ – viz tabulka 6.16). Očekávané stechiometrie SiO_2 je tedy pro tyto vzorky dosaženo až po přibližně osmihodinovém žíhání na teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Vzorek B8 z této série byl zkoumán i pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) J. Buršíkem na Ústavu fyziky materiálů Akademie věd České republiky, viz část 4.4. Na obrázcích 4.10 a 4.11 jsou uvedeny ukázky snímků defektů pořízených pomocí TEM.

Můžeme zde vidět pravděpodobně dva kyslíkové precipitáty o plošných rozměrech přibližně 100×100 nm, z nichž jeden indukoval i vznik dislokační smyčky. Skutečná velikost těchto precipitátů může být i větší, protože se jedná o rovinné řezy, které nemusejí procházet místy s největšími rozměry. Stanovené rozměry mohou být také ovlivněny případnou existencí napětí v okolí precipitátů.

Kolegové J. Kuběna a S. Valenda analyzovali vzorek B8 metodou selektivního leptání (viz část 4.3). Z koncentrace leptových důlků na povrchu vzorku byla určena objemová koncentrace kyslíkových precipitátů $n = (1,8 \pm 0,3) \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Pomocí výsledků infračervené absorpcní spektroskopie (za předpokladu existence pouze jedné velikosti kuličkových precipitátů, čímž zanedbáváme zjevnou přítomnost destičkových precipitátů v tomto vzorku) dostaneme odhad poloměru kyslíkových precipitátů $R \sim 50$ nm. Tato hodnota velmi dobře souhlasí s velikostmi precipitátů pozorovaných pomocí TEM na stejném vzorku.

Kapitola 7

Shrnutí a perspektiva

Cílem této disertační práce je studium defektů v mříži křemíku pomocí infračervené absorpční spektroskopie. Podrobněji jsme se zabývali především těmi poruchami mříže, které jsou pozorovatelné infračervenou spektroskopii. Jsou to jednak příměsové atomy (intersticiální kyslík, substituční uhlík a dusík), ale i jejich komplexy (termodonory a kyslíkové precipitáty). S využitím infračervené absorpční spektroskopie jsme analyzovali čtyři série vzorků.

Využitím nízkoteplotních infračervených absorpčních spekter (77 K) se nám podařilo určit nízké koncentrace intersticiálního kyslíku i substitučního uhlíku v sérii vzorků zonálního křemíku (první série). Naměřené izotopické rozštěpení absorpčního pásu intersticiálního kyslíku (teplota kapalného helia) jsme reprezentovali sumou Lorentzových oscilátorů, čímž jsme mimo jiné ověřili izotopické zastoupení atomů křemíku ve dvou vzorcích FZ Si.

Těžištěm práce je analýza spekter příměsové absorpce Czochralskoho křemíku pro sérii vzorků 2–4. Pomocí nízkoteplotních měření propustnosti ve střední infračervené oblasti lze odlišit příspěvky intersticiálního kyslíku a kyslíkových precipitátů, čímž lze stanovit koncentraci O_i i v žíhaných vzorcích CZ Si. Fitování spekter příměsové absorpce kyslíkových precipitátů pomocí modelu efektivního prostředí dovoluje následně určit jejich tvar, objemový podíl i stechiometrii. Konkrétně můžeme rozlišit kuličkové a destičkové precipitáty, nelze ovšem zjistit jejich rozměry a koncentraci. Množství kyslíku vázaného v precipitátech je pro téměř všechny vzorky v dobré shodě s pozorovaným poklesem koncentrace intersticiálního kyslíku.

Hodnoty koncentrace dusíku naměřené pomocí infračervené absorpční spektroskopie ve vzorcích druhé série jsou v dobré shodě s hodnotami vypočítanými z podmínek růstu. Výsledky získané na této sérii vzorků potvrzily příznivý vliv dusíku na precipitaci intersticiálního kyslíku. Zjistili jsme, že precipitačním testem A vznikl na začátku obou studovaných krystalů přibližně dvojnásobný relativní objemový podíl destičkových precipitátů (~10 %) než precipitačním testem B (~5 %). Parametr stechiometrie precipitátů SiO_x závisí velmi slabě na poloze v krystalu. Inkluze v nejvíce precipitujících vzorcích ze začátku obou krystalů dosáhly přirozené stechiometrie SiO₂. Tato sérije byla zkoumána i pomocí rentgenového difúzního rozptylu a selektivním leptáním. Výsledky všech tří metod se kvalitativně shodují, ale kvantitativně je srovnat nelze. Pro analýzu dalších sérií vzorků

žíhaného Czochralskoho křemíku byla tedy použita pouze infračervená absorpční spektroskopie.

Výsledky analýzy třetí série vzorků potvrdily příznivý vliv nukleačního předžihání ($750^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$) na precipitaci intersticiálního kyslíku během technologického procesu výroby integrovaných obvodů. Takto připravené vzorky B z poloh ve středu a na konci krystalu precipitovaly dokonce více než příslušné referenční vzorky A. Žíháním A vznikl na začátku studovaného krystalu přibližně dvojnásobný relativní objemový podíl destičkových precipitátů ($\sim 11\%$) než žíhacími operacemi B a C ($\sim 6\%$). Zjistili jsme, že parametr stechiometrie SiO_x precipitátů závisí na poloze v krystalu, přičemž kyslíkové precipitáty ve všech žíhaných vzorcích ze začátku krystalu dosahly přirozené stechiometrie SiO_2 .

Výrazně vyšší precipitaci kyslíku ve vzorcích ze začátku krystalu oproti vzorkům z jeho středu a konce (vzorky druhé a třetí série) lze vysvětlit rozdílnou teplotní historií jednotlivých částí krystalu. K nukleaci kyslíkových precipitátů na začátku krystalu Czochralskoho křemíku dochází totiž již během jeho tažení.

Na vzorcích čtvrté série bylo zjištěno, že pro dané žíhání a vstupní křemíkovou desku je saturační mez objemového podílu destičkových precipitátů přibližně 14 % z celkového objemového podílu precipitátů (kulíčkových a destičkových). Kyslíkové precipitáty v těchto vzorcích dosahly stechiometrie SiO_2 až po přibližně osmihodinovém žíhání na teplotě 1000°C .

Optická diagnostika poruch v mříži křemíku pomocí infračervené absorpční spektroskopie je perspektivní metoda, která se v polovodičovém průmyslu využívá již několik desetiletí. Měření propustnosti při teplotě kapalného dusíku umožňuje zvýšit citlivost metody stanovení koncentrace intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku přibližně o jeden řád oproti měření při pokojové teplotě. Další snižování teploty vede ke zlepšení citlivosti detekce dalších poruch, zejména dopantů. Výzvou ke hledání vhodných postupů je například využití standardních procesních desek s rozptylující zadní stranou. Žádoucí je také kvantifikace poruch v silně legovaném materiálu s velmi silným pozadím absorpce na volných nosících.

Literatura

- [1] Wikipedie: Otevřená encyklopédie, <http://en.wikipedia.org/wiki/>, leden–červenec 2008.
- [2] D. J. Paul, Adv. Mat. **11**, 191 (1999).
- [3] J. Stangl, V. Holý, and G. Bauer, Rev. Mod. Phys. **76**, 725 (2004).
- [4] S. Lee, I. Daruka, C. S. Kim, A. L. Barabási, J. L. Merz, and J. K. Furdyna, Phys. Rev. Lett. **81**, 3479 (1998).
- [5] G. Springholz, V. Holý, M. Pinczolits, and G. Bauer, Science **282**, 734 (1998).
- [6] P. Klang, V. Holý, J. Kuběna, R. Štoudek, and J. Šik, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, A105 (2005).
- [7] P. Klang, *Rtg studium strukturních defektů v monokrystalech křemíku*, disertační práce, Masarykova univerzita, Brno, 2006.
- [8] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, Berlin, 2001).
- [9] E. Schmidt, J. Humlíček, F. Lukeš a J. Musilová, *Optické vlastnosti pevných látek* (SPN Praha, 1986).
- [10] J. Humlíček, R. Štoudek, and A. Dubroka, Physica B **376-377**, 212 (2006).
- [11] R. Štoudek and J. Humlíček, Physica B **376-377**, 150 (2006).
- [12] J. Šik, M. Lorenc, and R. Štoudek, Nitrogen in Czochralski-grown silicon, in *Proceedings of The Eight Scientific and Business Conference SILICON*, vol. 2002, p. 125, 2002.
- [13] F1241-95(2000), *Standard Terminology of Silicon Technology*, ASTM International, 2000.
- [14] J. Šik, M. Lorenc a L. Válek, Technologie růstu monokrystalů křemíku Czochralskoho metodou, ve sborníku *Škola růstu monokrystalů 2004*, editoři K. Nitsch a M. Rodová, str. 48, MAXDORF Praha, 2004, ISBN 80-7345-033-X.
- [15] Internetová prezentace firmy Topsil, <http://www.topsil.com>, únor 2008.
- [16] K. Sumito, I. Yonenaga, M. Imai, and T. Abe, J. Appl. Phys. **54**, 5016 (1983).
- [17] W. C. Dash, J. Appl. Phys. **30**, 459 (1959).
- [18] Internetová prezentace firmy ON Semiconductor, <http://www.onsemi.cz>, únor 2008.
- [19] R. C. Newman, J. Phys.: Condens. Matter **12**, R335 (2000).

- [20] V. M. Kaganer, A. Shalimov, J. Bak-Misiuk, and K. H. Ploog, *J. Phys.-Condens. Mat.* **18**, 5047 (2006).
- [21] L. Válek, J. Šik, and D. Lysáček, *Solid State Phenomena* **131-133**, 167 (2008).
- [22] F. A. Trumbore, *Bell Syst. Tech. Jnl.* **39**, 210 (1960).
- [23] J. Šik, L. David a M. Lorenc, Studie defektů v Si I, technická zpráva, Terosil a.s., Rožnov pod Radhoštěm, květen 2002.
- [24] J. Šik, Prezentace k přednášce Fyzikální principy technologie výroby polovodičů, Brno, jaro 2008.
- [25] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 2005).
- [26] F723-99, *Standard Practice for Conversion Between Resistivity and Dopant Density for Boron-Doped, Phosphorus-Doped, and Arsenic-Doped Silicon*, ASTM International, 1999.
- [27] R. Štoudek, *Elektrická a optická vodivost tenkých vrstev*, diplomová práce, Masarykova univerzita, Brno, 2001.
- [28] J. Humlíček and K. Vojtěchovský, *Czech. J. Phys.* **B 38**, 1033 (1988).
- [29] J. Humlíček, Infračervená absorpční spektra intersticiálního kyslíku v legovaném Si, zpráva pro k. p. Tesla Rožnov, Brno, 1987.
- [30] F1630-00, *Standard Test Method for Low Temperature FT-IR Analysis of Single Crystal Silicon for III-V Impurities*, ASTM International, 2000.
- [31] F1188-02, *Standard Test Method for Interstitial Atomic Oxygen Content of Silicon by Infrared Absorption with Short Baseline*, ASTM International, 2002.
- [32] F1619-95(2000), *Standard Test Method for Measurement of Interstitial Oxygen Content of Silicon Wafers by Infrared Absorption Spectroscopy with p-Polarized Radiation Incident at the Brewster Angle*, ASTM International, 2000.
- [33] F1366-92(2002), *Standard Test Method for Measuring Oxygen Concentration in Heavily Doped Silicon Substrates by Secondary Ion Mass Spectrometry*, ASTM International, 2002.
- [34] F951-02, *Standard Test Method for Determination of Radial Interstitial Oxygen Variation in Silicon Wafers*, ASTM International, 2002.
- [35] F1239-02, *Standard Test Methods for Oxygen Precipitation Characterization of Silicon Wafers by Measurement of Interstitial Oxygen Reduction*, ASTM International, 2002.
- [36] B. Pajot, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 73 (1967).
- [37] A. S. Oates, *J. Appl. Phys.* **61**, 3114 (1987).
- [38] H. Yamada-Kaneta, *Physica B* **302-303**, 172 (2001).
- [39] H. J. Hrostowski and R. H. Kaiser, *Phys. Rev.* **107**, 966 (1957).
- [40] A. Sassella and A. Borghesi, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1715 (1998).
- [41] A. Sassella, A. Borghesi, P. Geranzani, M. Olmo, and M. Porrini, *Mater. Sci. Eng.* **B102**, 247 (2003).

- [42] E. Simoen, C. Claeys, R. Loo, O. D. Gryse, P. Clauws, R. Job, A. G. Ulyashin, and W. Fahrner, Mater. Sci. Eng. **B102**, 207 (2003).
- [43] J. Humlíček and K. Vojtěchovský, Phys. Stat. Sol. (a) **92**, 249 (1985).
- [44] V. V. Voronkov and R. Falster, J. Cryst. Growth **194**, 76 (1998).
- [45] R. Falster, V. V. Voronkov, and F. Quast, Phys. Stat. Sol. (b) **222**, 219 (2000).
- [46] C. Kaneta, T. Sasaki, and H. Katayama-Yoshida, Mater. Sci. Forum **143-147**, 957 (1994).
- [47] R. C. Newman, Electrochem. Soc. Proc., vol. 98-1 , 257 (1998).
- [48] O. D. Gryse, J. Vanhellemont, P. Clauws, O. Lebedev, J. V. Landuyt, E. Simoen, and C. Claeys, Physica B **340-342**, 1013 (2003).
- [49] F. Shimura, J. P. Baiardo, and P. Fraundorf, Appl. Phys. Lett. **46 (10)**, 941 (1986).
- [50] F1391-93(2000), *Standard Test Method for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption*, ASTM International, 2000.
- [51] W. C. O'Mara, R. B. Herring, and L. P. Hunt, *Handbook of Semiconductor Silicon Technology* (Noyes Publication, New Jersey, 1990).
- [52] M. Akatsuka and K. Sueoka, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 1240 (2001).
- [53] F. Shimura and R. S. Hockett, Appl. Phys. Lett. **48 (3)**, 224 (1986).
- [54] D. Yang, X. Ma, R. Fan, J. Zhang, L. Li, and D. Que, Physica B **274**, 308 (1999).
- [55] A. Karoui and G. A. Rozgonyi, J. Appl. Phys. **96**, 3264 (2004).
- [56] G. A. Rozgonyi, Electrochem. Soc. Proc., vol. 2002-2 , 149 (2002).
- [57] A. Karoui, F. S. Karoui, G. A. Rozgonyi, and D. Yang, J. Appl. Phys. **96**, 3255 (2004).
- [58] H. Goto, L. S. Pan, M. Tanaka, and K. Kashima, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 3944 (2001).
- [59] V. V. Voronkov and R. Falster, J. Cryst. Growth **273**, 412 (2005).
- [60] X. Yu, X. Ma, J. Yang, L. Li, and D. Que, J. Appl. Phys. **92**, 188 (2002).
- [61] N. Inoue, K. Shingu, and K. Masumoto, Electrochem. Soc. Proc., vol. 2002-2 , 875 (2002).
- [62] Y. Itoh, T. Nozaki, T. Masui, and T. Abe, Appl. Phys. Lett. **47**, 488 (1985).
- [63] K. Tanahashi, H. Yamada-Kaneta, and N. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L436 (2004).
- [64] Y. Yamanaka, H. Harada, K. Tanahashi, T. Mikayama, and N. Inoue, Gettering and Def. Eng. in Sem. Tech. **82-84**, 63 (2002).
- [65] F2139-01, *Standard Test Method for Measuring Nitrogen Concentration in Silicon Substrates by Secondary Ion Mass Spectrometry*, ASTM International, 2001.
- [66] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo, and T. Nozaki, J. Electrochem. Soc. **120**, 975 (1973).

- [67] M. Porrini, M. G. Pretto, and R. Scala, Mater. Sci. Eng. **B102**, 228 (2003).
- [68] R. Jones, S. Öberg, F. B. Rasmussen, and B. B. Nielsen, Phys. Rev. Lett. **72**, 1882 (1994).
- [69] J. P. Goss, I. Hahn, R. Jones, P. R. Briddon, and S. Öberg, Phys. Rev. B **67**, 045206 (2003).
- [70] V. V. Voronkov, J. Cryst. Growth **59**, 625 (1982).
- [71] V. V. Voronkov and R. Falster, J. Cryst. Growth **204**, 462 (1999).
- [72] L. Válek, D. Lysáček, and J. Šik, J. Electrochem. Soc. **154**, H904 (2007).
- [73] H. Shimizu, C. Munakata, N. Honma, S. Aoki, and Y. Kosaka, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1817 (1992).
- [74] T. Sinno, R. A. Brown, W. von Ammon, and E. Dornberger, J. Electrochem. Soc. **145**, 302 (1998).
- [75] T. Hallberg and J. L. Lindsröm, J. Appl. Phys. **79**, 7570 (1996).
- [76] A. Kanamori and M. Kanamori, J. Appl. Phys. **50**, 8095 (1979).
- [77] V. J. B. Torres, J. Countinho, R. Jones, M. Barroso, S. Öberg, and P. R. Briddon, Physica B **376-377**, 109 (2006).
- [78] J. Cheung, S. Messoloras, S. Rycroft, R. J. Stewart, and M. J. Binns, Semicond. Sci. Technol. **15**, 782 (2000).
- [79] K. F. Kelton, R. Falster, D. Gambaro, M. Olmo, M. Cornara, and P. F. Wei, J. Appl. Phys. **85**, 8097 (1999).
- [80] A. Sassella, A. Borghesi, P. Geranzani, and G. Borionetti, Appl. Phys. Lett. **75**, 1131 (1999).
- [81] H. Fujimori, J. Electrochem. Soc. **144**, 3180 (1997).
- [82] T. Ono, E. Asayama, H. Horie, M. Hourai, K. Sueoka, H. Tsuya, and G. A. Rozgonyi, J. Electrochem. Soc. **146**, 2239 (1999).
- [83] K. F. Kelton, Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci. **361**, 429 (2003).
- [84] J. Kuběna, A. Kuběna, O. Caha, and P. Mikulík, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 496202 (2007).
- [85] F. S. Ham, J. Phys. Chem. Solids **6**, 335 (1958).
- [86] J. Chen, D. Yang, X. Ma, and D. Que, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 11131 (2006).
- [87] H. G. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry* (William Andrew Publishing, 2005).
- [88] A. Dubroka, *Optical properties of high-temperature superconductors and manganites*, PhD thesis, Masarykova univerzita, Brno, 2006.
- [89] J. Šik, *Spektroskopická elipsometrie vrstevnatých struktur*, disertační práce, Masarykova univerzita, Brno, 2000.
- [90] J. Humlíček, J. Quant. Spectr. Rad. Transf. **27**, 437 (1982).
- [91] J. Kuběna, *Úvod do optiky* (Masarykova univerzita, Brno, 1994).

- [92] H. G. Tompkins and W. A. McGahan, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry* (Wiley, New York, 1999).
- [93] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics-7th ed.* (Cambridge University Press, 2005).
- [94] F. Schomann and K. Graff, J. Electrochem. Soc. **136**, 2025 (1989).
- [95] P. Pánek, *Měření koncentrace precipitovaného kyslíku v křemíku z infračervených spekter*, diplomová práce, Masarykova univerzita, Brno, 1990.
- [96] Z. Knittl, *Optics of Thin Films* (Wiley, New York, 1976).
- [97] L. Lorenz, Ann. Phys. Chem. (Leipzig) **11**, 70 (1880).
- [98] H. A. Lorentz, *Theory of electrons* (2nd. ed., Teubner, Leipzig, 1916).
- [99] S. M. Hu, J. Appl. Phys. **51**, 5945 (1980).
- [100] D. W. Berreman, Phys. Rev. **130**, 2193 (1963).
- [101] R. Ruppin and R. Englman, Rep. Prog. Phys. **33**, 149 (1970).
- [102] D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, Orlando, 1985).
- [103] B. Sedláč a I. Štoll, *Elektrina a magnetismus* (Akademie Praha, 1993).
- [104] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (Wiley, New York, 1957).
- [105] L. Genzel and T. P. Martin, Phys. Stat. Sol. **B 51**, 101 (1972).
- [106] L. Genzel and T. P. Martin, Surf. Sci. **34**, 33 (1973).
- [107] O. D. Gryse, P. Clauws, O. Lebedev, J. V. Landuyt, J. Vanhellemont, C. Claeys, and E. Simoen, Physica B **308**, 294 (2001).
- [108] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [109] F1809-02, *Standard Guide for Selection and Use of Etching Solutions to Delineate Structural Defects in Silicon*, ASTM International, 2002.
- [110] F1810-97(2002), *Standard Test Method for Counting Preferentially Etched or Decorated Surface Defects in Silicon Wafers*, ASTM International, 2002.
- [111] F1049-02, *Standard Practice for Shallow Etch Pit Detection on Silicon Wafers*, ASTM International, 2002.
- [112] K. Sangwal, *Etching of Crystals* (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [113] V. E. Borisenko and S. Ossicini, *What is What in the Nanoworld* (Wiley, Weinheim, 2004).
- [114] H. Yamada-Kaneta, C. Kaneta, and T. Ogawa, Phys. Rev. **42**, 9650 (1990).
- [115] K. K. Kohli, G. Davies, N. G. Vinh, D. West, S. K. Estreicher, T. Gregorkiewicz, I. Izeddin, and K. M. Itoh, Phys. Rev. Lett. **96**, 225503 (2006).
- [116] R. C. Newman, *Infra-Red Studies of Crystal Defects* (Taylor and Francis, London, 1973).

- [117] R. S. Leigh and R. C. Newman, *Semicond. Sci. Technol.* **3**, 84 (1988).
- [118] E. Artacho, F. Ynduráin, B. Pajot, R. Ramírez, C. P. Herrero, L. I. Khirunenko, K. M. Itoh, and E. E. Haller, *Phys. Rev. B* **56**, 3820 (1997).
- [119] B. Pajot, E. Artacho, C. A. Ammerlaan, and J. M. Spaeth, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 7077 (1995).
- [120] C. A. Londos, M. J. Binns, A. R. Brown, S. A. McQuaid, and R. C. Newman, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1525 (1993).

Seznam publikací

Články v odborných časopisech

1. P. Klang, V. Holý, J. Kuběna, R. Štoudek, and J. Šik, *X-ray diffuse scattering from defects in nitrogen-doped Czochralski grown silicon wafers*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, A105 (2005).
2. R. Štoudek, J. Humlíček, *Infrared spectroscopy of oxygen interstitials and precipitates in nitrogen-doped silicon*, *Physica B* **376-377**, 150 (2006).
3. J. Humlíček, R. Štoudek, and A. Dubroka, *Infrared vibrations of interstitial oxygen in silicon-rich SiGe alloys*, *Physica B* **376-377**, 212 (2006).

Články v recenzovaných konferenčních sbornících

1. R. Štoudek, J. Humlíček, *Infrared Absorption Spectroscopy of Oxygen Precipitates in Czochralski Silicon*, in WDS'04 Proceeding of Contributed Papers, Praha, 475 (2004).

Příspěvky na konferencích

1. R. Štoudek, J. Humlíček, *Infrared Absorption Spectroscopy of Oxygen Precipitates in Czochralski Silicon*, 13th Week of Doctoral Students, Praha, 2004 (poster).
2. R. Štoudek, M. Lorenc, and J. Humlíček, *Infrared Absorption Spectroscopy of Oxygen Precipitates in Nitrogen-doped Czochralski Silicon*, Ninth Scientific and Business Conference SILICON 2004, Rožnov pod Radhoštěm, 2004 (ústní příspěvek).
3. R. Štoudek, J. Humlíček, *Infrared Absorption Spectroscopy of Oxygen Precipitates in Czochralski Silicon*, IUVSTA International Summer School on Science and Technology at Nanoscale, Tři Studně, 2005 (poster).
4. R. Štoudek, J. Humlíček, *Infrared spectroscopy of oxygen interstitials and precipitates in nitrogen-doped silicon*, 23rd International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), Awaji Island (Japonsko), 2005 (poster).
5. R. Štoudek, P. Klang, A. Kuběna, and J. Kuběna, *Nucleation and Precipitation of Interstitial Oxygen in Czochralski Silicon*, Tenth Scientific and Business Conference SILICON 2006, Rožnov pod Radhoštěm, 2006 (poster).

Zprávy Laboratoře diagnostiky defektů a analýzy povrchů křemíku

1. J. Humlíček, R. Štoudek, A. Dubroka, *Měření obsahu intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku infračervenou spektroskopii*, Brno, leden 2005.
2. Z. Bochníček, P. Klang, J. Kuběna, R. Štoudek, *Studium mikrodefektů v Si monokryštalech*, Brno, leden 2005.
3. J. Humlíček, R. Štoudek, *Měření obsahu intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku infračervenou spektroskopii*, Brno, leden 2006.
4. R. Štoudek, S. Valenda, J. Humlíček, *Měření koncentrace intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku ve vzorcích FZ a CZ Si*, Brno, leden 2007.
5. Z. Bochníček, R. Štoudek, A. Kuběna, S. Valenda, *Kvantifikace rozložení mikrodefektů metodami RTG sekční topografie a selektivního leptání; měření obsahu intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku v Si deskách pomocí infračervené spektroskopie*, Brno, prosinec 2007.

Životopis

Osobní údaje

Jméno a příjmení, titul: Richard Štoudek, Mgr.
Datum a místo narození: 27. 12. 1977, Boskovice
Stav: ženatý
E-mail: stoudek@physics.muni.cz

Vzdělání

- 2001–dosud: postgraduální studium, obor fyzika kondenzovaných látek, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno; školitel prof. J. Humlíček
- 1996–2001: magisterský obor fyzika, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno; diplomová práce: *Elektrická a optická vodivost tenkých vrstev*, vedoucí prof. J. Humlíček
- 1992–1996: Gymnázium Blansko

Pracovní zkušenosti

- listopad 2001–dosud: odborný pracovník, ÚFKL, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno
- srpen 2002: odborná stáž ve firmě Terosil a.s., Rožnov pod Radhoštěm
- srpen 2003: odborná stáž ve firmě ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm
- březen 2007–dosud: Laboratoř polovodičů – čisté prostory pro křemíkovou technologii a mikroelektroniku, ÚFKL, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno