

05;07;12

## Исследование взаимодействия циркония и кислорода в кремнии

© Т.С. Пчелинцева, В.К. Прокофьева, В.В. Светухин,  
А.С. Амброзевич, Б.Н. Рыгалин, Л.Н. Лысенко

Ульяновский государственный университет

E-mail:slava@sv.uven.ru

Московский государственный университет электронной техники

В окончательной редакции 31 мая 2001 г.

Методом исследования фотопроводимости определены энергетические уровни, создаваемые цирконием в кремнии (0.65, 0.52, 0.32 eV). Исследована растворимость кислорода в кремнии, легированном цирконием. Показано, что цирконий оказывает влияние на растворимость междоузельного кислорода.

Эффективность и надежность интегральных микросхем (особенно сверхбольших интегральных схем) зависят от того, насколько оптимально будет сформирован в кремниевой подложке кислородный внутренний геттер. Установлено, что наилучший геттерирующий слой (автогеттер) получается, если содержание кислорода в пластине находится в узком интервале  $(7-9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  и по сечению отклоняется от номинала не более чем на 10% [1]. Обычно монокристаллы кремния имеют распределение кислорода по длине от  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  вначале до  $(5-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  в конце. Следовательно, в пластинах, изготовленных из большей части такого слитка, не будет сформирована эффективная геттерирующая полоса. Легирование кремния цирконием (Zr) дает возможность получить однородное распределение кислорода по длине и сечению слитка.

Информация об электрических свойствах циркония имеется в работе [2], где обнаружено три близких по значению энергетических уровня.

Многочисленные исследования посвящены поведению кислорода в кремнии. Его влияние на свойства монокристаллов определяется уровнем концентрации и характером термических воздействий, которым монокристалл подвергается. Поэтому важно иметь точную методику контролирования содержания кислорода в кремнии, главным образом

для выяснения вопроса о его оптимальной концентрации и благоприятных режимах термических отжига.

Монокристаллы диаметром 100 mm (КДБ-12) выращивались методом Чохральского с добавлением в расплав Zr до концентрации  $5 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Известно, что примесь в кристаллах, выращенных этим методом, распределяется неравномерно по длине. Средняя концентрация циркония в кристалле кремния составляла  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  и увеличивалась от начала к концу слитка, поэтому весь кристалл был разделен на четыре части, и нами исследовались пластины из каждой.

Было проведено исследование пластин методом фотопроводимости. В пластинах, легированных цирконием, пики фотопроводимости наблюдались при следующих значениях энергий (eV): 0.32, 0.52, 0.65. По исследованиям температурной зависимости проводимости были обнаружены следующие уровни (eV): 0.51, 0.15.

Результаты согласуются с данными, полученными методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней в работе [2]:  $E_C - 0.14$ ,  $E_C - 0.41$ ,  $E_V + 0.32$ . В этой работе изучался кремний, выращенный методом бестигельной зонной плавки.

Для определения концентрации междузельного кислорода обычно используют метод, основанный на измерении поглощения при длине волны  $1106 \text{ cm}^{-1}$ . Концентрацию кислорода можно определить по разностному коэффициенту поглощения [1]:

$$N_{Ox} = K(\alpha_1 - \alpha_2), \text{ cm}^{-3}, \quad (1)$$

где  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  — коэффициенты поглощения излучения кремнием при  $1106 \text{ cm}^{-1}$  с кислородом и без него соответственно,  $K = 2.45 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

Зачастую контроль концентрации междузельного кислорода приходится проводить в несимметрично обработанных пластинах кремния (одна сторона полирована, а другая нет). Кроме того, при измерении концентрации кислорода в тонких пластинах необходимо учитывать многократное отражение в объеме пластины.

На спектрометре "SPECORD M-80" нами были измерены при  $1106 \text{ cm}^{-1}$  коэффициент пропускания (свет падал перпендикулярно к полированной поверхности) и коэффициенты отражения от обеих поверхностей пластины  $R_1$ ,  $R_2$  (свет падал под углом  $\gamma = 70^\circ$  к нормали). Данные коэффициенты можно выразить через коэффициент

поглощения  $\alpha$ , показатель преломления  $n$  и коэффициенты отражения поверхностей  $r_1, r_2$ :

$$R_1 = \frac{r_1 [1 - r_1 r_2 \exp(-2\alpha d) + (1 - r_1)^2 r_2] \sqrt{1 - \frac{1}{n^2} \sin^2 \gamma} \exp(-2\alpha d)}{1 - r_1 r_2 \exp(-2\alpha d)}; \quad (2)$$

$$R_2 = \frac{r_2 [1 - r_1 r_2 \exp(-2\alpha d) + (1 - r_2)^2 r_1] \sqrt{1 - \frac{1}{n^2} \sin^2 \gamma} \exp(-2\alpha d)}{1 - r_1 r_2 \exp(-2\alpha d)}; \quad (3)$$

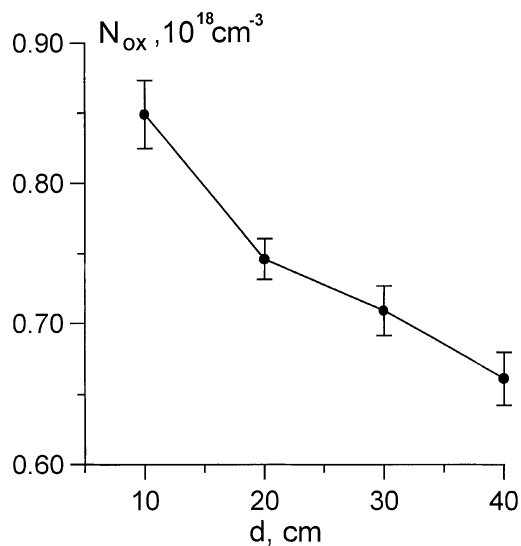
$$T = \frac{(1 - r_1)(1 - r_2) \exp(-\alpha d)}{1 - r_1 r_2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (4)$$

где  $d$  — толщина пластины. Уравнения (2)–(4) получены с учетом многократного отражения от поверхностей пластины.

Численное решение системы уравнений (2)–(4) позволяет с хорошей точностью определить коэффициент поглощения при  $1106 \text{ см}^{-1}$  с учетом многократного отражения и несимметричности поверхностей пластины и найти по формуле (1) концентрацию междуузельного кислорода. Если не учитывать многократное отражение, то погрешность определения коэффициентов отражения при  $d = 500 \text{ мкм}$  составляет около 10%.

Атомы циркония из-за большого ковалентного радиуса создают в кремнии значительные упругие напряжения [3], которые могут повлиять на растворимость кислорода. Используя описанную выше методику, мы определили концентрацию междуузельного кислорода в пластинах из различных частей кристалла. Полученные результаты представлены на рисунке. Показанная на графике погрешность связана с неоднородностью распределения кислорода по диаметру пластины. Было обнаружено, что концентрация циркония возрастает от начала к концу слитка, тогда как концентрация кислорода при этом уменьшается. Так, если в образцах кремния без циркония концентрация кислорода равна  $(1.2 \div 0.7) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , то в образцах кремния, легированного цирконием, концентрация кислорода уменьшилась до значений  $(0.85 \div 0.65) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Причиной уменьшения растворимости кислорода могут быть упругие напряжения, создаваемые атомами циркония. Известно, что раство-



Содержание кислорода в образцах кремния, легированных цирконием.

римность кислорода в кремнии определяется зависимостью

$$N_{Ox} = A \exp\left(-\frac{H}{kT}\right), \quad (5)$$

где  $H$  — энтальпия растворимости. Можно предположить, что упругие напряжения приводят к возрастанию энтальпии:

$$H' = H + \Omega. \quad (6)$$

Величина  $\Omega$  описывает взаимодействие ансамбля атомов циркония с атомом кислорода. Тогда формула (5) преобразуется к виду

$$N_{Ox(Zr)} = A \exp\left(-\frac{H'}{kT}\right). \quad (7)$$

Из соотношений (5) и (7) получаем

$$\frac{N_{Ox(Zr)}}{N_{Ox}} = \exp\left(-\frac{\Omega}{kT}\right). \quad (8)$$

Это выражение позволяет найти константу, характеризующую упругое взаимодействие между атомами циркония и кислорода. Мы нашли, что данная величина меняется от 0.025 eV в начале слитка до 0.058 eV в конце слитка.

Таким образом, в работе предложена методика, позволяющая определять концентрацию междоузельного кислорода в кремнии по оптическим измерениям с учетом многократного отражения в пластине кремния и различной обработки ее поверхностей. Исследована растворимость кислорода в кремнии, легированном цирконием. Показано, что она зависит от концентрации легирующей примеси. Сделано предположение, что причиной этой зависимости могут быть упругие напряжения в кремнии, создаваемые атомами циркония. Методом исследования фотопроводимости определены энергетические уровни, создаваемые цирконием в кремнии.

## Список литературы

- [1] *Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф.* Кислород в монокристаллах кремния. Киев: Интерпресс ЛТД, 1997. 240 с.
- [2] *Lemke H.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V. 122. P. 617–621.
- [3] *Соколов Е.Б., Прокофьева В.К., Белянина Е.В.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1996. № 6. С. 69–71.