

GŁĘBOKIE CENTRA DEFECTOWE W KRZEMOWYCH WARSTWACH EPITAKSJALNYCH ZANIECZYSZCZONYCH ŻELAZEM

Dariusz Plewa ¹⁾, Roman Kozłowski ²⁾, Paweł Kamiński ²⁾

Przeprowadzono badania głębokich centrów defektowych powstałych w krzemowych warstwach epitaksjalnych typu p wskutek zanieczyszczenia żelazem płytki podłożowej. Stwierdzono, że rodzaj zastosowanego podłoża ma zasadniczy wpływ na strukturę defektową warstw epitaksjalnych. Oprócz pułapek związanych z międzywęzłowymi atomami Fe_i^+ zaobserwowano inne pułapki, utworzone przez kompleksy Fe z płytkimi akceptorami w podłożu. Określono rozkłady koncentracji wykrytych pułapek w funkcji odległości od źródła zanieczyszczenia. Rozkłady te porównano z obliczonymi rozkładami koncentracji Fe i wyznaczono zależności między sumaryczną koncentracją pułapek i obliczoną koncentracją Fe.

WSTĘP

Żelazo jest jednym z najczęściej występujących zanieczyszczeń w krzemie. Śladowe ilości tego pierwiastka znajdują się w różnych detalach kwarcowych i grafitowych oraz w odczynnikach chemicznych stosowanych w technologii materiałów i przyrządów półprzewodnikowych [1]. Źródłem atomów żelaza są również stalowe elementy komór roboczych w urządzeniach do implantacji jonów i reaktywnego trawienia jonowego [2,3]. W przypadku krzemowych warstw epitaksjalnych źródłem zanieczyszczenia żelazem może być płytka podłożowa lub stosowane reagenty takie jak HCl i $SiCl_4$. Zgodnie z wynikami badań, przeprowadzonych za pomocą neutronowej analizy aktywacyjnej, zawartość żelaza w typowym kryształcie otrzymywanym metodą Czochralskiego wynosi $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [4].

Żelazo może znajdować się w różnych stanach ładunkowych, w zależności od zajmowanej pozycji w sieci krystalicznej Si. W pozycjach węzłowych atomy żelaza przyjmują konfigurację elektronową $3d^5 4s^1 4p^3$ i są pojedynczo zjonizowanymi akcep-

¹⁾ Instytut Technologii Elektronowej
02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46

²⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

torami Fe⁻. W pozycjach międzywęzłowych możliwe są następujące konfiguracje elektronowe: 3d⁶4s², 3d⁶4s¹, 3d⁶4s⁰ i 3d⁵4s⁰, które odpowiadają stanom neutralnym Fe_i⁰ oraz stanom donorowym pojedynczo (Fe_i⁺), podwójnie (Fe_i²⁺) i potrójnie (Fe_i³⁺) zjonizowanym [5].

Pomimo wieloletnich badań [6,7], właściwości żelaza w krzemie nie zostały w pełni poznane. Atomy żelaza charakteryzują się dużą ruchliwością w sieci Si i możliwością tworzenia kompleksów z akceptorowymi domieszkami lub zanieczyszczeniami. Do najbardziej znanych centrów defektowych powstających w krzemie typu p z udziałem żelaza należą centra donorowe utworzone przez kompleksy Fe_iB_s oraz centra związane z międzywęzłowymi atomami żelaza (Fe_i⁺) [6]. Głębokie poziomy energetyczne tych centrów wynoszą odpowiednio E_v+0.1 eV i E_v+0.43 eV [6]. Należy podkreślić, że istnieją rozbieżności dotyczące położenia poziomu związanego z centrami Fe_i⁺, a podawane w literaturze wartości energii aktywacji dla tych centrów zawierają się w granicach od E_v+0.40 eV [8] do E_v+0.45 eV [9,10]. Spośród kompleksów utworzonych z pierwiastkami z III grupy układu okresowego badane były właściwości takich kompleksów jak Fe_iAl_s, Fe_iGa_s [7] i Fe_iIn_s [11]. Stwierdzono, że kompleksy te, podobnie jak kompleks Fe_iB_s, są defektami metastabilnymi i rozpadają się w temperaturach powyżej 200°C [11].

Celem niniejszej pracy było określenie właściwości głębokich centrów defektowych powstających w krzemowych warstwach epitaksjalnych typu p osadzanych na podłożach zanieczyszczonych żelazem. Badania głębokich centrów przeprowadzono w warstwach epitaksjalnych typu p/p oraz typu p/p⁺ za pomocą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej DLTS. Ponieważ pomiary widm DLTS prowadzono w zakresie 80 - 350 K, nie było możliwe zaobserwowanie dominujących pułapek związanych z kompleksami Fe_iB_s. Znaleziono korelację pomiędzy rozkładem koncentracji głębokich centrów defektowych, a teoretycznym rozkładem koncentracji atomów żelaza w funkcji odległości od źródła zanieczyszczenia. Jest to jedna z pierwszych prac poświęconych tej tematyce.

2. METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano dwa rodzaje struktur epitaksjalnych n⁺p/p⁺ i n⁺p/p, utworzonych na płytkach podłożowych domieszkowanych borem o koncentracji dziur odpowiednio ~ 5×10¹⁸ cm⁻³ i ~ 2×10¹⁵ cm⁻³. Płytki te zorientowane były w kierunku <111>, zaś ich grubość wynosiła ~ 380 μm. Przed procesem epitaksji podłoża celowo zanieczyszczano żelazem poprzez zarysowanie dolnej powierzchni płytek folią żelazną o czystości 4N. Wykonywano dwie równoległe rysy o szerokości ~ 0.5 mm, usytuowane symetrycznie względem średnicy płytki w odległości ~ 6 mm od siebie, prostopadle do ścienia bazowego.

Proces epitaksji prowadzono w pionowym reaktorze typu GEMINI 1 stosując

wodór, jako gaz nośny oraz SiCl_4 jako źródło Si. Osadzanie warstw zachodziło przy ciśnieniu atmosferycznym z szybkością $0,9 \mu\text{m}/\text{min}$. Grubość warstwy epitaksjalnej typu p domieszkowanej borem, o koncentracji akceptorów $\sim 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, wynosiła $\sim 27 \mu\text{m}$. W tym samym procesie wytwarzano, również kontrolne warstwy epitaksjalne typu p na nie zanieczyszczonych podłożach.

Proces temperaturowy nakładania warstw epitaksjalnych przebiegał w następujących etapach:

- nagrzanie płytki od temperatury pokojowej do temperatury 1175°C w czasie około 15 minut,
- wygrzanie w temperaturze 1175°C przez 6 minut (trawienie w gazowym HCl),
- schłodzenie do temperatury 1120°C w czasie około 4 minut,
- wygrzanie w temperaturze 1120°C w czasie 30 minut (w trakcie tego etapu następuje nakładanie warstwy epitaksjalnej),
- schłodzenie do temperatury 600°C w czasie 5 minut, a następnie w czasie około 20 minut do temperatury pokojowej.

Po procesie epitaksji wytwarzano kontakty omowe poprzez naparowanie warstwy aluminium o grubości $\sim 500 \text{ nm}$ na obie strony płytek. Następnie cięto płytki na kwadratowe kawałki o powierzchni $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$.

Pomiary widm DLTS wykonywano przy napięciu wstecznym $U_R = -4\text{V}$ i amplitudzie impulsu zapełniającego $U_1 = 2\text{V}$. Głębokość wnikania warstwy ładunku przestrzennego wynosiła $\sim 16 \mu\text{m}$, natomiast szerokość obszaru, z którego następowała emisja dziur, była równa $\sim 4 \mu\text{m}$. Czas trwania impulsu zapełniającego wynosił $50 \mu\text{s}$, a częstotliwość powtarzania impulsów zapełniających zmieniano w zakresie od 5 do 500 Hz . Szybkość emisji dziur w temperaturze odpowiadającej maksimum sygnału DLTS określano z zależności [12]

$$e_p = 2,26 f_p, \quad (1)$$

gdzie f_p jest częstotliwością powtarzania impulsów zapełniających. Koncentrację pułapek wyznaczano z zależności [13]

$$N_T = \frac{2|\Delta C|(N_A - N_D)}{C_s} \times f(w), \quad (2)$$

gdzie $|\Delta C|$ jest amplitudą sygnału DLTS, C_s - pojemnością stacjonarną, $(N_A - N_D)$ - koncentracją dziur, zaś $f(w)$ - funkcją, określającą efektywną szerokość obszaru warstwy ładunku przestrzennego, z którego następuje emisja dziur. Funkcja ta ma postać [13]

$$f(w) = \frac{w_0}{w_0 - w_1}, \quad (3)$$

gdzie w_0 i w_1 oznaczają odpowiednio szerokość warstwy zaporowej przy napięciach U_R i $U_R + U_1$.

4. Dyskusja wyników

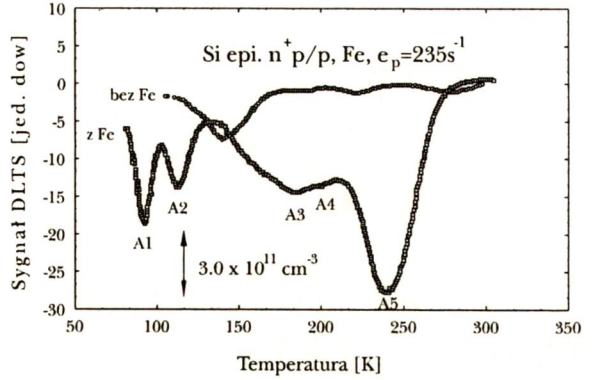
W świetle danych literaturowych [7], głównym mechanizmem dyfuzji żelaza w krzemie jest dyfuzja międzywęzłowa. Dyfuzja żelaza rozpoczyna się w czasie nagrzewania płytki podłożowej od temperatury pokojowej do temperatury 1175°C. W tym zakresie temperatur współczynnik dyfuzji żelaza w krzemie zmienia się od $\sim 1 \times 10^{-15}$ do $\sim 6 \times 10^{-6}$ cm²/s [7]. Po zakończeniu gazowego trawienia trwającego 6 min w temperaturze 1175°C, maksymalna koncentracja żelaza w płytce podłożowej odpowiada granicznej rozpuszczalności w tej temperaturze i wynosi $\sim 1 \times 10^{16}$ cm⁻³ [7]. Obniżenie temperatury do 1120°C prowadzi do uzyskania roztworu przesyconego w obszarze, gdzie stężenie żelaza przekroczyło wartość granicznej rozpuszczalności. Oznacza to, że w obszarze o stężeniu wyższym, niż graniczna rozpuszczalność żelaza w krzemie w temperaturze 1120°C nastąpi powstawanie wydzielen w postaci krzemków żelaza. Powstałe wydzielenia mogą stanowić dodatkowe źródło dyfuzji metalu. Ostateczny kształt rozkładu koncentracji żelaza, uzyskiwany jest głównie w czasie osadzania warstwy epitaksjalnej, zachodzącego w temperaturze 1120°C przez 30 minut. Ze względu na małą szybkość wzrostu warstwy w stosunku do szybkości dyfuzji żelaza można przyjąć, że w każdej chwili stężenie metalu w warstwie jest takie samo jak przy powierzchni płytki podłożowej. Po zakończeniu procesu osadzania w temperaturze 1120°C, struktura epitaksjalna osiąga stan termodynamiczny zbliżony do równowagowego. Graniczna rozpuszczalność żelaza w krzemie w tej temperaturze wynosi $\sim 4 \times 10^{15}$ cm⁻³ [7]. W czasie chłodzenia następuje wytrącenie układu ze stanu równowagi termodynamicznej. Obniżanie temperatury prowadzi do zmniejszania wartości granicznej rozpuszczalności i wydzielania się metalu w postaci związków o niższej energii. Proces wydzielania teoretycznie będzie odbywał się, aż do uzyskania równowagi termodynamicznej w temperaturze pokojowej. Praktycznie w znacznie wyższej temperaturze nastąpi tak duże spowolnienie dyfuzji, że procesy wydzieleniowe zostaną zahamowane. Pozostała część atomów metalu, która nie zdoła się wydzielić i utworzyć związków o niższej energii, stanowić będzie lokalne zaburzenia sieci krystalicznej. Będą to atomy, które mogą tworzyć aktywne elektrycznie centra defektowe, wykrywane metodą DLTS.

Widmo DLTS ilustrujące obecność pułapek w warstwie epitaksjalnej typu p/p osadzonej na podłożu zanieczyszczonym żelazem pokazano na Rys. 1.

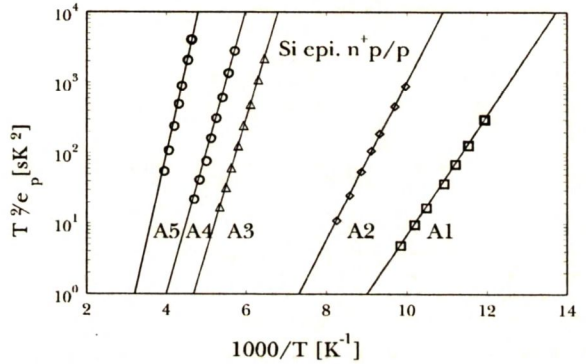
W warstwie tej zaobserwowano występowanie pięciu pułapek, oznaczonych symbolami A1, A2, A3, A4 i A5, powstałych wskutek dyfuzji żelaza. Temperaturowe zależności odwrotności szybkości emisji dziur wyznaczone dla poszczególnych pułapek przedstawiono na Rys. 2.

Widmo DLTS ilustrujące obecność pułapek w warstwie epitaksjalnej typu p/p⁺ osadzonej na podłożu zanieczyszczonym żelazem pokazano na Rys.3.

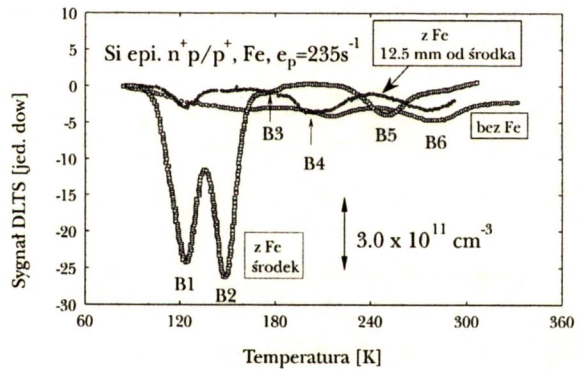
Rys. 1. Przykładowe widmo DLTS dla krzemowej warstwy epitaksjalnej typu p/p, ilustrujące występowanie pułapek związanych z zanieczyszczeniem Fe.



Rys. 2. Temperaturowe zależności odwrotności szybkości emisji dziur dla pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych typu p/p.

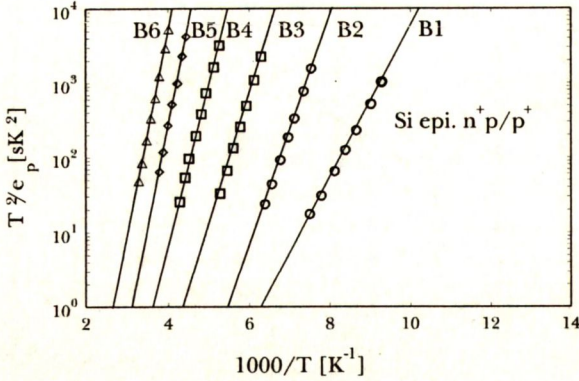


Rys. 3. Przykładowe widmo DLTS dla krzemowej warstwy epitaksjalnej typu p/p+, ilustrujące występowanie pułapek związanych z zanieczyszczeniem Fe.



W warstwie tej dyfuzja żelaza spowodowała powstanie sześciu pułapek oznaczonych symbolami B1, B2, B3, B4, B5 i B6. Należy zwrócić uwagę, że pułapki B4 i B6 obserwowane są w próbkach z obszaru położonego w pewnej odległości od środka płytki. Temperaturowe zależności odwrotności szybkości emisji dziur wyznaczone dla poszczególnych pułapek przedstawiono na Rys.4.

Wartości energii aktywacji E_a i pozornego przekroju czynnego na wychwyt dziur σ_a wyznaczone dla poszczególnych pułapek na podstawie zależności przedstawionych na Rys.2 i Rys.4 zamieszczono w tabeli 1.



Rys. 4. Temperaturowe zależności odwrotności szybkości emisji dziur dla pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych typu p/p⁺.

Tabela 1. Zestawienie wartości energii aktywacji E_a i pozornego przekroju czynnego σ_a dla pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych typu p/p i p/p⁺ zanieczyszczonych żelazem.

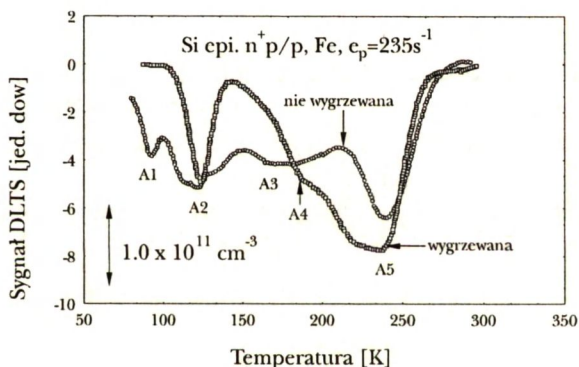
Pułapka	E_a [eV]	σ_a [cm ⁻²]
Warstwa typu p/p		
A1	0.17	2×10^{-14}
A2	0.22	6×10^{-14}
A3	0.38	3×10^{-13}
A4	0.41	9×10^{-14}
A5	0.53	2×10^{-13}
Warstwa typu p/p ⁺		
B1	0.2	7×10^{-16}
B2	0.32	2×10^{-13}
B3	0.36	3×10^{-14}
B4	0.42	1×10^{-14}
B5	0.55	2×10^{-13}
B6	0.55	9×10^{-15}

Jak wynika z danych przedstawionych w powyższej tabeli, można wyróżnić trzy pary pułapek o zbliżonych właściwościach, występujące w obu typach warstw epitaksjalnych. Pary te stanowią pułapki A3 i B3, A4 i B4 oraz A5 i B5. W dostępnej literaturze brak jest danych świadczących o powiązaniu pułapek A3 i B3 z atomami żelaza. Pułapki o parametrach zbliżonych do parametrów pułapek A4 i B4 są zazwyczaj obserwowane w krzemie zanieczyszczonym żelazem i są wiązane z międzywęzłowymi atomami żelaza Fe_i⁺ [6,14,15]. Pułapki A5 i B5 były również obserwowane

w krzemie zanieczyszczonym żelazem, lecz ich konfiguracja atomowa nie została dotychczas poznana [14,15]. Ich powstawanie wiązano jedynie z tworzeniem przez żelazo bliżej nie określonego kompleksu. Pułapka B6 obserwowana jest w warstwach epitaksjalnych osadzanych na podłożach typu p⁺ zarówno zanieczyszczonych, jak i nie zanieczyszczonych żelazem oraz w warstwie osadzonej na podłożu typu p nie zanieczyszczonej żelazem. Pułapkę tę można więc wiązać z defektem występującym w obu typach podłoża. Pułapka A1 może być związana z kompleksem Fe-In [11], zaś parametry pułapki A2 wskazują, że może być ona wywołana obecnością miedzi [16]. Pułapka B1 była obserwowana w krzemie domieszkowanym Al i została zidentyfikowana jako kompleks Fe-Al [6,11]. W pracy [15] obserwowano pułapkę o parametrach zbliżonych do parametrów pułapki B2 i zidentyfikowano ją jako kompleks Fe-O. Należy dodać, że zastosowana aparatura nie pozwalała na obserwację pułapki o energii aktywacji $E_v + 0.1$ eV związanej z kompleksami Fe-B. Na podstawie danych literaturowych [11] można jednak przypuszczać, że kompleksy te występują w badanych warstwach epitaksjalnych.

Kompleksy Fe-B ulegają rozpadowi wskutek wygrzewania w temperaturze powyżej 200°C, zaś uwolnione żelazo tworzy głębokie centra donorowe Fe_i^+ [7]. Wpływ wygrzewania na strukturę defektową warstwy epitaksjalnej typu p/p zanieczyszczonej żelazem ilustruje Rys. 5.

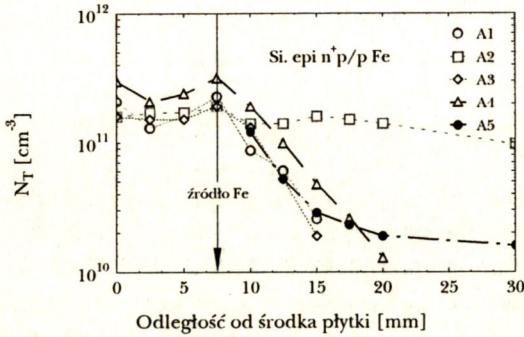
Rys. 5. Widmo DLTS dla krzemowej warstwy epitaksjalnej typu p/p zanieczyszczonej Fe ilustrujące anihilację pułapek A1 i A3 oraz wzrost koncentracji pułapek A4 i A5 po wygrzaniu w temperaturze 210 °C przez 15 minut i szybkim schłodzeniu.



Jak wynika z Rys. 5, wygrzanie próbki spowodowało zanik pułapek A1 (0.17eV) i A3 (0.38eV) oraz wzrost koncentracji pułapek A4 (0.41eV) i A5 (0.53eV), natomiast koncentracja pułapki A2 (0.22eV) pozostała na tym samym poziomie. Zmiany te są zgodne z przedstawioną powyżej identyfikacją. Zgodnie z oczekiwaniami nie zmienia się koncentracja centrów związanych z Cu (pułapka A2), a jednocześnie następuje rozpad kompleksów żelaza z płytkimi akceptorami, któremu towarzyszy wzrost koncentracji Fe_i^+ (pułapka A4). Jednakowy charakter zmian koncentracji pułapki A4 i pułapki A5 sugeruje, że pułapka A5 może być związana, również z aktywnymi elektrycznie atomami żelaza znajdującymi się jednak w innym stanie ładunkowym niż Fe_i^+ lub z kompleksami, które są trwałe powyżej temperatury wy-

grzewania. Mały przyrost koncentracji pułapek A4 i A5 może wskazywać na niewielki udział kompleksów Fe-B w strukturze defektowej warstwy epitaksjalnej.

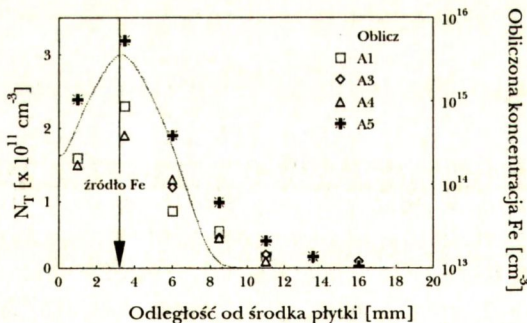
Rozkłady koncentracji pułapek w funkcji odległości od źródła żelaza w warstwie epitaksjalnej typu p/p przedstawiono na Rys.6.



Rys. 6. Rozkłady koncentracji centrów defektowych w funkcji odległości od źródła żelaza w warstwie epitaksjalnej typu p/p zanieczyszczonej Fe.

Jak wynika z przebiegu zależności przedstawionych na Rys.6, koncentracja pułapki A2 nie zależy od odległości względem źródła żelaza. Fakt ten jest kolejnym potwierdzeniem, że pułapka A2 związana jest z zanieczyszczeniem warstwy epitaksjalnej atomami Cu. Zależności otrzymane dla pułapek A1, A3, A4 i A5 świadczą o powiązaniu tych pułapek z atomami Fe.

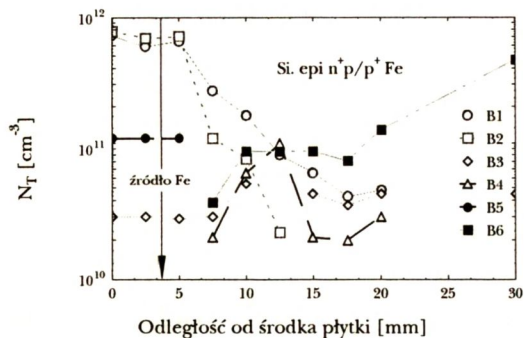
Na Rys.7 porównano rozkłady koncentracji pułapek A1, A3, A4 i A5 z obliczonym rozkładem teoretycznym żelaza wyznaczonym zgodnie z modelem przedstawionym w pracach [17-19]. W celu zilustrowania zależności pomiędzy obliczoną koncentracją Fe i koncentracjami pułapek w danej odległości od źródła, rozkład teoretyczny przedstawiono w skali logarytmicznej (skala prawa), zaś wyniki eksperymentalne w skali liniowej (skala lewa).



Rys. 7. Porównanie obliczonego rozkładu koncentracji Fe (linia ciągła) z rozkładami koncentracji pułapek związanych z obecnością żelaza w funkcji odległości od środka płytki wzdłuż średnicy prostopadłej do linii źródła Fe (warstwa typu p/p).

Należy zauważyć, że kierunek zmian koncentracji pułapek jest zgodny z kierunkiem zmian obliczonej koncentracji Fe, tzn. wzrostowi koncentracji Fe towarzyszy wzrost koncentracji pułapek.

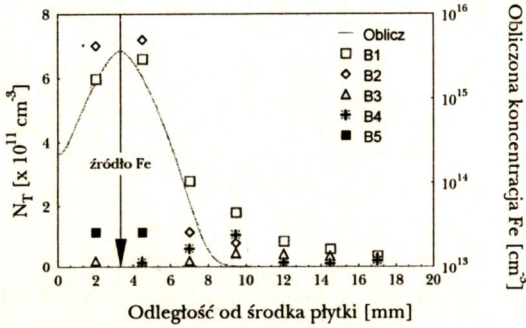
Na Rys.8 pokazano rozkłady koncentracji pułapek w funkcji odległości od źródła żelaza w warstwie epitaksjalnej typu p/p⁺.



Rys.8. Rozkłady koncentracji centrów defektowych w funkcji odległości od źródła żelaza w warstwie epitaksjalnej typu p/p⁺ zanieczyszczonej Fe.

Zależności przedstawione na Rys.8 wskazują na zróżnicowany charakter zmian koncentracji poszczególnych pułapek w funkcji odległości od źródła Fe. Zgodnie z oczekiwaniami, koncentracje pułapek B1 i B2 utworzonych odpowiednio przez kompleksy Fe-Al i Fe-O maleją wraz ze wzrostem odległości od źródła Fe. Pułapka B1 przestaje być obserwowana w odległości powyżej 16 mm od źródła Fe, zaś pułapka B2 w odległości powyżej 9 mm od źródła Fe. Pułapka B5 obserwowana jest jedynie bezpośrednio nad źródłem Fe. Pułapki B6 i B4 pojawiają się wówczas, gdy następuje całkowity zanik pułapki B5 i znaczny spadek koncentracji pułapki B2. Powyższe zmiany można wyjaśnić przyjmując, że pułapka B6 związana jest z tlenem, który jest dominującym zanieczyszczeniem w obu typach podłoża. Przy dużej koncentracji żelaza, występującej w obszarze nad źródłem, następuje tworzenie kompleksów Fe-O przez atomy żelaza i tlenu dyfundujące z podłoża. W miarę spadku koncentracji Fe zmniejsza się prawdopodobieństwo powstawania kompleksów Fe-O i atomy żelaza zajmują pozycje międzywęzłowe (wzrost koncentracji pułapki B4). Dalsze zmniejszanie koncentracji żelaza powoduje zmniejszenie koncentracji centrów Fe_i⁺, natomiast koncentracja tlenu pozostaje początkowo na stałym poziomie, a następnie wzrasta przy brzegu płytki. Pułapka B3 występuje w całym badanym obszarze płytki. Jednocześnie charakter zmian koncentracji tej pułapki jest zbliżony do charakteru zmian koncentracji pułapki B4. Tak więc, można przypuszczać, że pułapka B3 jest utworzona przez żelazo międzywęzłowe w innym stanie ładunkowym niż Fe_i⁺. Fakt występowania tej pułapki, także w dużej odległości od źródła Fe może z kolei świadczyć o tym, że powstaje ona przy udziale żelaza będącego pierwotnie w płytce podłożowej. Należy zwrócić uwagę, że w obszarze przy brzegu płytki koncentracja pułapki B3 jest zbliżona do koncentracji pułapki A3, występującej w warstwie epitaksjalnej typu p/p.

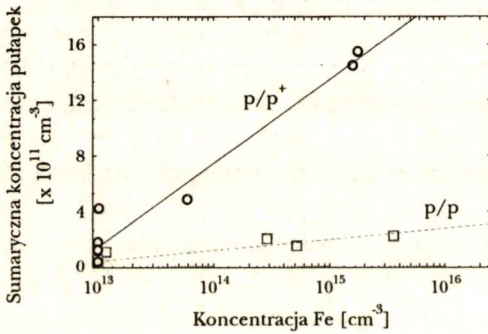
Na Rys.9 porównano rozkłady koncentracji pułapek B1, B2, B3, B4 i B5 z obliczonym rozkładem teoretycznym żelaza wyznaczonym zgodnie z modelem przedstawionym w pracach [17-19]. Zastosowano podobne skalowanie osi jak na Rys.7.



Rys. 9. Porównanie obliczonego rozkładu koncentracji Fe (linia ciągła) z rozkładami koncentracji pułapek związanych z obecnością żelaza w funkcji odległości od środka płytki wzdłuż średnicy prostopadłej do linii źródła Fe (warstwa typu p/p+).

Podobnie jak w przypadku warstwy typu p/p, kierunek zmian koncentracji dominujących pułapek B1 i B2 jest zgodny z kierunkiem zmian obliczonej koncentracji Fe, tzn. wzrostowi koncentracji Fe towarzyszy wzrost koncentracji pułapek B1 i B2.

Na Rys.10 przedstawiono w półlogarytmicznym układzie współrzędnych zależności pomiędzy sumaryczną koncentracją pułapek, których wystąpienie związane z obecnością żelaza, a obliczoną koncentracją Fe dla obu typów warstw epitaksjalnych.



Rys. 10. Zależności sumarycznych koncentracji centrów defektowych A1, A3, A4 i A5 w warstwach epitaksjalnych typu p/p oraz centrów B1, B2, B3, B4 i B5 w warstwach typu p/p+ od obliczonej koncentracji Fe.

Przedstawione na Rys.10 zależności tworzą linie proste. Sugeruje to, podobnie jak w przypadku niklu w krzemowych warstwach epitaksjalnych [19], logarytmiczną zależność pomiędzy koncentracją pułapek utworzonych w warstwach epitaksjalnych wskutek dyfuzji żelaza z podłoża a teoretyczną koncentracją żelaza. Wartości współczynników korelacji wyznaczone metodą regresji liniowej dla prostych z Rys.10 wynoszą odpowiednio 0.91, dla warstwy typu p/p i 0.98, dla warstwy typu p/p+. Potwierdza to istnienie logarytmicznej zależności między sumaryczną koncentracją pułapek i obliczoną całkowitą koncentracją żelaza. Wykresy przedstawione na Rys. 10 pozwalają na określenie równania opisującego zależności pomiędzy sumarycznymi koncentracjami pułapek związanych z występowaniem żelaza, a obliczoną koncentracją Fe dla obu typów warstw epitaksjalnych. W przypadku warstwy typu p/p zależność przedstawioną na Rys.10 można opisać równaniem:

$$N_T = 3.38 \times 10^{10} \times \ln(N_{Fe}/N_0) \text{ [cm}^{-3}\text{]}, \quad (4)$$

gdzie N_T jest sumaryczną koncentracją pułapek związanych z Fe, N_{Fe} - obliczoną koncentracją żelaza, natomiast $N_0 = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ jest początkową koncentracją Fe w płytce podłożowej.

W przypadku warstwy typu p/p⁺ równanie opisujące zależność przedstawioną na Rys.10 przyjmuje postać:

$$N_T = 2.56 \times 10^{11} \times \ln(N_{Fe}/N_0) \text{ [cm}^{-3}\text{]}, \quad (5)$$

Proste przedstawione na Rys. 10 oraz zależności (4) i (5) wskazują, że koncentracja aktywnych elektrycznie defektów powstałych wskutek dyfuzji Fe szybciej wzrasta w warstwach typu p/p⁺, niż w warstwach typu p/p. Należy jednak zauważyć, że przy małych zawartościach Fe, gdy koncentracja innych zanieczyszczeń prawdopodobnie przewyższa koncentrację żelaza, koncentracja centrów defektowych w obu typach warstw jest zbliżona. W tym zakresie stężeń Fe na powstawanie kompleksów decydujący wpływ ma bowiem koncentracja Fe. W przypadku dużych stężeń Fe o koncentracji powstających kompleksów decyduje koncentracja innych zanieczyszczeń. Może to sugerować, że koncentracja zanieczyszczeń tworzących kompleksy z żelazem jest większa w podłożu typu p⁺, niż w podłożu typu p. Z drugiej strony w warstwach typu p/p⁺ naprężenia są o kilka rzędów wielkości większe, niż w warstwach typu p/p i mogą mieć one istotny wpływ na proces generacji centrów defektowych.

Łatwo zauważyć, że równania (4) i (5), wiążące sumaryczną koncentrację pułapek z całkowitą koncentracją Fe, różni tylko wartość współczynnika znajdującego się przed wyrażeniem logarytmicznym. Współczynnik ten nie zależy od koncentracji żelaza, natomiast zależny jest od rodzaju defektów tworzących pułapki. Na wartość współczynnika przed wyrażeniem logarytmicznym mogą mieć również wpływ warunki obróbki termicznej, a w szczególności szybkość chłodzenia płytek zanieczyszczonych żelazem [19]. Można przypuszczać, że współczynnik ten zależny jest od koncentracji innych defektów punktowych oddziaływujących z atomami metalu. Dalsze prace autorów będą zmierzały w kierunku szerszego poznania mechanizmów powstawania centrów defektowych w krzemie znieczyszczonym metalami przejściowymi.

Otrzymane zależności mają duże znaczenie praktyczne, gdyż koncentracje pułapek wyznaczone zostały po wprowadzeniu żelaza w procesie termicznym typowym dla procesów osadzania krzemowych warstw epitaksjalnych. Istotne znaczenie dla koncentracji aktywnych elektrycznie defektów spowodowanych obecnością zanieczyszczenia metalicznego ma bowiem proces chłodzenia, który jest charakterystyczny dla danego urządzenia technologicznego. Do powstania aktywnych elektrycznie defektów dochodzi nawet przy niewielkiej koncentracji żelaza ($\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), bez udziału dużych wydzieleni FeSi₂.

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że rodzaj zastosowanego podłoża ma zasadniczy wpływ na strukturę defektową warstw epitaksjalnych typu p zanieczyszczonych żelazem.

W warstwie epitaksjalnej osadzonej na podłożu typu p stwierdzono występowanie czterech centrów defektowych A1 ($E_v+0.17$ eV), A3 ($E_v+0.38$ eV), A4 ($E_v+0.41$ eV) i A5 ($E_v+0.53$ eV) związanych z żelazem. Pułapka A1 związana jest prawdopodobnie z kompleksami Fe_iIn_s , zaś pułapka A4 z centrami Fe_i^+ . Pułapki A3 i A5 mogą być utworzone przez międzywęzłowe atomy żelaza w stanie ładunkowym innym niż Fe_i^+ lub kompleksy żelaza z innymi zanieczyszczeniami, przy czym w przypadku pułapki A5 kompleksy takie byłyby trwałe w temperaturach powyżej 200°C.

W warstwie epitaksjalnej osadzonej na podłożu typu p⁺ stwierdzono występowanie pięciu centrów defektowych B1 ($E_v+0.20$ eV), B2 ($E_v+0.32$ eV), B3 ($E_v+0.36$ eV), B4 ($E_v+0.42$ eV) i B5 ($E_v+0.55$ eV) związanych z żelazem. Pułapka B1 związana jest prawdopodobnie z kompleksami Fe_iAl_s , pułapka B2 z kompleksami Fe-O, zaś pułapka B4 z centrami Fe_i^+ . Pułapka B3 utworzona jest prawdopodobnie przez ten sam defekt, który tworzy pułapkę A3. Podobnie pułapka B5 związana jest prawdopodobnie z tym samym defektem, który tworzy pułapkę A5.

Określono ilościowe zależności pomiędzy koncentracjami głębokich centrów defektowych i obliczoną koncentracją Fe w warstwie epitaksjalnej. Stwierdzono, że w zakresie dużych koncentracji żelaza (powyżej 1×10^{14} cm⁻³) koncentracja aktywnych elektrycznie defektów spowodowanych jego obecnością jest większa w warstwach typu p/p⁺ niż w warstwach typu p/p. W przypadku małej koncentracji żelaza ($\sim 1 \times 10^{13}$ cm⁻³), koncentracje centrów defektowych w obu typach warstw epitaksjalnych są porównywalne. Koncentracja tych centrów zależna jest nie tylko od koncentracji metalu, ale również od koncentracji defektów rodzimych oraz od koncentracji innych pierwiastków tworzących kompleksy z atomami metalu.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną podziękować dr inż. E. Nossarzewskiej-Orłowskiej i doc. dr hab. inż. J. Wojciechowskiemu za zainicjowanie tematyki badań oraz mgr J. Sarneckiemu i mgr inż. J. Skwarczowi za pomoc w przygotowaniu próbek i przeprowadzeniu procesów epitaksji.

Badania zostały wykonane w ramach grantu 803379101 finansowanego przez
Komitet Badań Naukowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Schmidt P.F., Pearce C.W.: A neutron activation analysis study of the sources of transition group metal contamination in the silicon device manufacturing process, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1981, 630
- [2] Jastrzębski L., Henley W., Nuese C.J.: Surface Photovoltage Monitoring of Heavy Metal Contamination in IC Manufacturing. *Solid State Technol.* 1992, 12, 27
- [3] Lagowski J., Edelman P., Dexter M., Henley W.: Non-contact mapping of heavy metal contamination for silicon ic fabrication, *Semicond. Sci. Technol.*, 7, 1992, A185
- [4] Bukowski A.: Badania nad określeniem źródeł śladowych zanieczyszczeń w krzemie, Raport z Projektu Badawczego nr 312559101. ITME, Warszawa 1993
- [5] Zajnabidinov S.: Fizičeskie osnovy obrazovania glubokich urovnej v kremnii. Taškent: Izd. Fan, 1984
- [6] Graff K., Pieper H.: The properties of iron in silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1981, 669
- [7] Weber E.R.: Transition Metals in Silicon. *Applied Physics A30*, 1983, 1
- [8] Zoth G., Bergholtz W.: A fast, preparation-free method to detect iron in silicon. *J. Appl. Phys.*, 67, 1990, 6764
- [9] Isobe T., Nakashima H., Hasimoto K.: Diffusion of interstitial iron in silicon, *Jap. J. Appl. Phys.*, 28, 1989, 1282
- [10] Benton J. L.: Characterization of defects in semiconductors by deep level transient spectroscopy. *J. Cryst. Growth* 106, 1990, 116
- [11] Chantre A., Kimerling L. C.: Trends in the bistable properties of iron-acceptor pairs in silicon. *Materials Science Forum Volumes 10-12*, 1986, 387
- [12] Kamiński P.: Zastosowanie niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów do badania struktury defektowej półprzewodników typu A^{III}B^V. *Prace ITME*, z. 36, 1991
- [13] Kozłowski R.: Pomiar rozkładu koncentracji głębokich centrów defektowych w strukturach półprzewodnikowych. Praca dyplomowa inżynierska, PW, Wydz. Elektroniki, 1993
- [14] Indusekhar H., Kumar V.: Properties of iron related quenched-in levels in p-silicon. *Phys. Stat. Sol.*, (a) 95, 1986, 269
- [15] Wünnel K., Wagner P.: Iron-related deep levels in silicon. *Solid State Comm.* 40, 1981, 797
- [16] Kamiński P., Kozłowski R., Nossarzewska-Orłowska E., Sarnecki J., Skwarcz J.: Zastosowanie niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej do wykrywania Cu w warstwach epitaksjalnych Si. V Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE'94. Warszawa: Wyd. P.W. 1994, tom 1, s. 187
- [17] Plewa D.: Model dyfuzji żelaza w krzemie. V Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE'94. Warszawa: Wyd. P.W. 1994, tom 1, s. 288
- [18] Plewa D.: Praca doktorska ITE Warszawa w przygotowaniu
- [19] Plewa D., Kozłowski R., Kamiński P., Dyfuzja niklu w procesie wzrostu krzemowych warstw epitaksjalnych. *Materiały Elektroniczne* 22, 1994, 4

SUMMARY

DEEP-LEVEL DEFECTS IN Fe-CONTAMINATED EPITAXIAL SILICON

Deep level transient spectroscopy (DLTS) has been employed to study iron-related deep-level defects in epitaxial silicon of both p/p and p/p⁺ type. The deep traps were generated during the epitaxial growth due to Fe diffusion from the source, made by scratching the back side of the substrates with a high purity Fe foil before putting them into a CVD reactor. Apart from the trap $E_v + 0.42$ eV, associated with Fe_i^+ , a number of other hole traps, related to Fe complexes with shallow acceptors, are observed. The relationships between the deep traps concentrations and the calculated Fe concentration are discussed.

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛУБОКИЕ ДЕФЕКТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЁНКАХ С ПРИМЕСЬЮ ЖЕЛЕЗА

Проведены исследования глубоких дефектных центров возникших в кремниевых эпитаксиальных плёнках в следствие загрязнения подложки железом. Обнаружено, что кроме ловушек связанных с межузельными атомами Fe_i^+ . Наблюдаются ловушки образованные комплексами Fe с мелкими акцепторами в подложке. Определены распределения концентраций ловушек в зависимости от расстояния до источника железа. Обсуждается влияние концентраций железа на концентрацию глубоких дефектных центров.