

KRZEMOWE WARSTWY EPITAKSJALNE DO DETEKTORÓW PROMIENIOWANIA JĄDROWEGO

Elżbieta Nossarzewska-Orłowska¹⁾, Roman Kozłowski¹⁾, Andrzej Brzozowski¹⁾, Dariusz Lipiński¹⁾, Paweł Sterczewski¹⁾, Lech Dobrzański¹⁾, Vladimir Cindro²⁾

Krzemowe detektory promieniowania jądrowego ulegają degradacji pod wpływem napromieniowania hadronami o dużej energii. Degradacja wywołana jest generowanymi przez strumień protonów defektami, stanowiącymi centra generacyjno-rekombinacyjne dla nośników ładunku. Obecność atomów tlenu w krzemie może zwiększyć odporność na radiację. Wykonano testowe diody detekcyjne na wysokorezystywnych, krzemowych warstwach epitaksjalnych, osadzonych na płytkach podłożowych z krzemu CZ o koncentracji tlenu $\sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Wyznaczono profil koncentracji tlenu w warstwie epitaksjalnej na skutek dyfuzji tlenu z podłoża podczas wysokotemperaturowego procesu epitaksji. Poprzez pomiar profilu rezystywności w warstwie oraz rejestrację widma głębokich poziomów metodą *Capacitance-Deep Level Transient Spectroscopy* (C-DLTS) określono zmiany zachodzące w warstwie epitaksjalnej w trakcie wykonywania diody i pod wpływem napromieniowania dużymi dawkami protonów, do $5,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ i neutronów do $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

1. WSTĘP

W pierwszych latach XXI wieku planowane jest uruchomienie kolidera hadronów (LHC) *Large Hadron Collider* w CERN, pod Genewą. Zamierzenie to spowodowało rozwój badań nad odpornością na radiację detektorów krzemowych.

Zniszczenie monokrystalicznej struktury krzemu przez radiację polega na wybiciu atomów z pozycji sieciowych przez cząstki o dużej energii kinetycznej. Hadrony (neutrony, protony, piony itp.) powodują największe zniszczenie ze względu na ich dużą masę. Wybity z położenia węzłowego atom krzemu i powstały wakans (defekt punktowy Frenkla) zwykle szybko rekombinują lub tworzą stosunkowo stabilne kompleksy: dwuwakanse (V-V), centrum E (V-fosfor), centrum A (V-tlen). Jeśli jednak wybity atom ma wystarczająco dużą energię, aby spowodo-

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

²⁾ Institut "Jozef Stefan", Jamova 39, 1111 Ljubljana, Slovenija

wać dalsze przesunięcia atomów, to powstają skupiska wakansów. Defekty stanowią centra rekombinacyjno-generacyjne i ich obecność powoduje zmianę koncentracji nośników ładunku, czyli zmianę rezystywności krzemu. Przeważają pułapki na elektrony i przy dużych dawkach promieniowania obserwuje się zmianę typu przewodnictwa z elektronowego na dziurowy [1].

W powstawaniu defektów w krzemie dużą rolę odgrywa tlen międzywęzłowy. Obok termodonorów, w procesach prowadzonych w wysokiej temperaturze mogą powstawać centra akceptorowe. Badania wykazują, że obecność tlenu zwiększa odporność krzemu na radiację. Uważa się, że kilka rzędów większa koncentracja tlenu niż fosforu sprzyja powstawaniu kompleksów wakansów z tlenem, pozostawiając w sieci elektrycznie aktywny fosfor - donör.

Używane w fizyce jądrowej detektory promieniowania wykonywane są zwykle z wysokorezystywnego krzemu otrzymanego metodą beztygłową (FZ- *float zone*). Krzem FZ charakteryzuje się dużo niższą ($\sim 10^{15}$ atomów cm^{-3}) koncentracją tlenu niż krzem CZ wyciągany ze stopu w tyglu kwarcowym metodą Czochralskiego ($\sim 10^{18}$ atomów cm^{-3}). Podczas wysokotemperaturowego procesu epitaksji tlen z podłoża dyfunduje do warstwy epitaksjalnej i jego koncentracja jest wyższa niż w krzemie FZ. Dlatego płytki z warstwą epitaksjalną są brane pod uwagę jako materiał na detektory w warunkach silnego napromieniowania hadronami.

Celem przeprowadzonych eksperymentów było określenie jak parametry wysoko-rezystywniej warstwy epitaksjalnej ulegają zmianie w procesach wytwarzania diody detekcyjnej oraz pod działaniem strumienia protonów.

2. OTRZYMYWANIE I POMIARY DIOD TESTOWYCH

Jako podłoże do warstw epitaksjalnych zastosowano płytki z monokryształu CZ typu n o rezystywności 2 omcm i koncentracji tlenu międzywęzłowego w zakresie od 5 do 8×10^{17} cm^{-3} . Proces epitaksji prowadzony był w temperaturze 1130°C z szybkością wzrostu 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Źródłem krzemu był czterochlorek krzemu (SiCl_4). Warstwy domieszkowane były fosforem z mieszaniny 25 vpm fosforowodoru (PH_3) w wodorze. Zmieniając czas osadzania otrzymano warstwy o grubości od 100 do 300 μm . Poprzez dwustopniowe rozcieńczenie gazu domieszkującego, kontrolowano koncentrację fosforu w warstwie na poziomie 10^{12} cm^{-3} , (5±7 komcm).

Na płytkach wykonano diody testowe ze złączem p-n, otrzymanym przez dyfuzję boru (diody mesa udostępnione do badań przez CERN) oraz przez implantację boru (wykonane w ITME). Diody testowe poddane zostały napromieniowaniu protonami do dawki $3,4 \times 10^{12}$ cm^{-2} i $5,8 \times 10^{13}$ cm^{-2} w CERN w Genewie oraz neutronami do dawki 5×10^{14} cm^{-2} w Instytucie "Jozefa Stefana" w Ljubljanie.

Pomiar rezystancji rozplywu na szlifie skośnym w płytkach z warstwą epitaksjalną, a następnie w wykonanych diodach, pozwolił na ujawnienie zmiany rezystywności w

warstwie epitaksjalnej podczas wysokotemperaturowych procesów otrzymywania złącza p-n i na skutek napromieniowania.

Do określenia zmiany struktury defektowej w krzemie wykorzystano metodę C-DLTS. Widma głębokich poziomów rejestrowane były w zakresie temperatury od 80 do 300K dla szybkości repetycji impulsu spełniającego od 5 do 500 Hz. Energia aktywacji centrów, liczona od krawędzi pasma przewodnictwa, była wyznaczana z wykresu Arrheniusa $\ln(T^2/e)$ w funkcji $(1/T)$.

3. WYNIKI POMIARÓW

3.1. Koncentracja tlenu międzywęzłowego w warstwie epitaksjalnej

Płytką z warstwą epitaksjalną o grubości 300 μm posłużyła do określenia średniej koncentracji tlenu międzywęzłowego w warstwie epitaksjalnej. Po usunięciu podłoża wykonano pomiar absorpcji podczerwieni na spektrofotometrze Bio-Rad 408. Koncentracja tlenu wyniosła około $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, czyli była kilkakrotnie wyższa niż w krzemie FZ. Rozkład koncentracji tlenu w warstwie opisuje się funkcją $\text{erfc}(x)$, gdzie (x) odległość od podłoża. Oznacza to, że w pobliżu granicy z podłożem koncentracja tlenu jest dużo większa niż przy powierzchni warstwy. Na Rys. 1 przedstawiony jest rozkład koncentracji tlenu w warstwie epitaksjalnej osadzonej na podłożu CZ, wyznaczony z równania (1), które opisuje dyfuzję tlenu z podłoża do warstwy epitaksjalnej podczas jej wzrostu [2]:

$$C_x = 0,5 C_s [1 + \text{erf}(A) + C_e/C_s \text{erfc}(A)] \quad (1)$$

gdzie:

$$A = (x - x_1)/[2(D t)^{0,5}] \quad (2)$$

Oznaczenia:

C_x - koncentracja tlenu w warstwie epitaksjalnej w odległości x od powierzchni warstwy [cm^{-3}];

x_1 - grubość warstwy epitaksjalnej [cm];

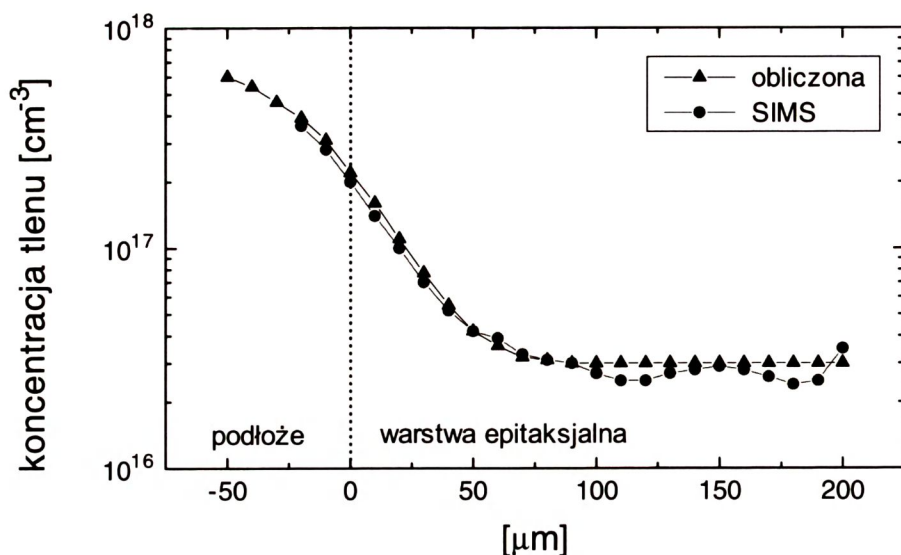
D - współczynnik dyfuzji tlenu w krzemie w temperaturze procesu epitaksji [cm^2s^{-1}] [3];

t - czas osadzania warstwy epitaksjalnej [s];

C_s - koncentracja tlenu w płytce podłożowej CZ [cm^{-3}];

C_e - koncentracja tlenu w warstwie epitaksjalnej w wyniku wbudowania tlenu z fazy gazowej (przyjęto szacunkowo wartość $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, na podstawie znanej zawartości tlenu w wodorze, około 2 ppm).

Przedstawiony na Rys.1 profil koncentracji tlenu pokrywa się z profilem zmierzonym metodą SIMS w płytce z tego samego procesu epitaksji, wysłanej do CERN.

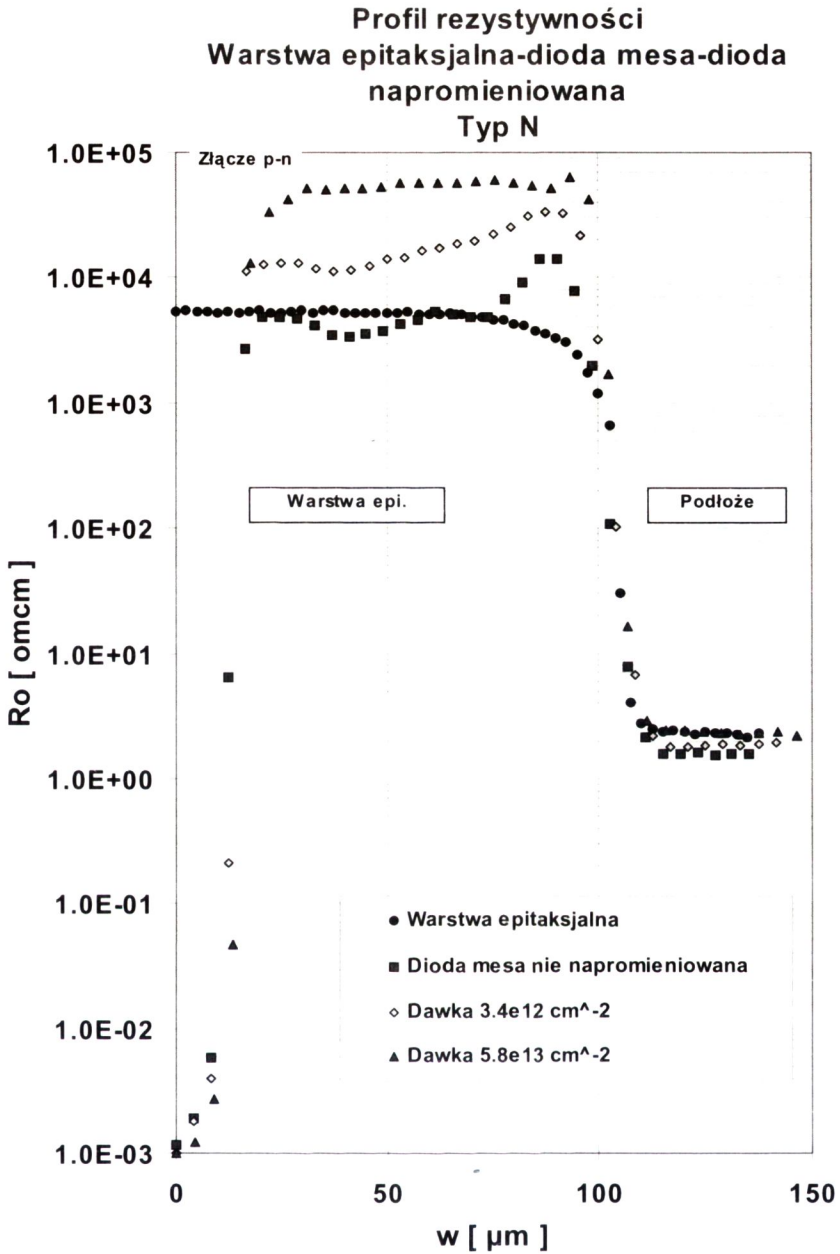


Rys.1. Profil koncentracji tlenu w warstwie epitaksjalnej osadzonej na płytce z monokryształu Si otrzymanego metodą Czochralskiego.

Fig. 1. Oxygen concentration profile for an epitaxial layer deposited on Czochralski silicon wafers.

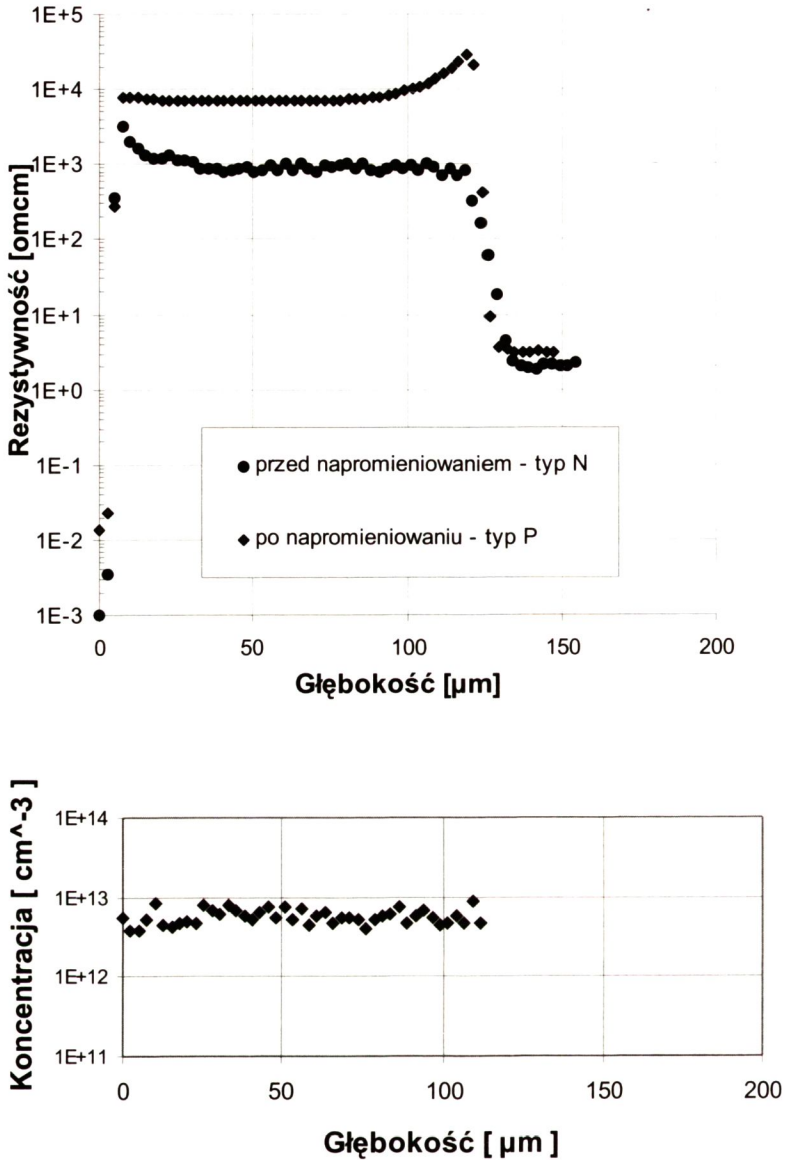
3.2. Profil rezystywności w głąb warstwy epitaksjalnej

Dla diody mesa zmiana profilu rezystywności w warstwie epitaksjalnej pokazana jest na Rys.2. Po procesie epitaksji rezystywność w głąb warstwy epitaksjalnej utrzymuje się na stałym poziomie aż do granicy podłoże-warstwa. W diodzie rozkład rezystywności jest nierównomierny - przy złączeniu p-n oraz w pobliżu podłoża rezystywność jest wyższa niż w obszarze środkowym wysokorezystywnej warstwy. Po napromieniowaniu małą dawką protonów ($3,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) rezystywność wzrasta, ale profil zachowuje swój kształt.



Rys.2. Profile rezystywności w warstwie epitaksjalnej, w diodzie mesa przed i po napromienowaniu protonami.

Fig. 2. Resistivity profiles for as-grown epitaxial layer and mesa diodes before and after proton irradiation.

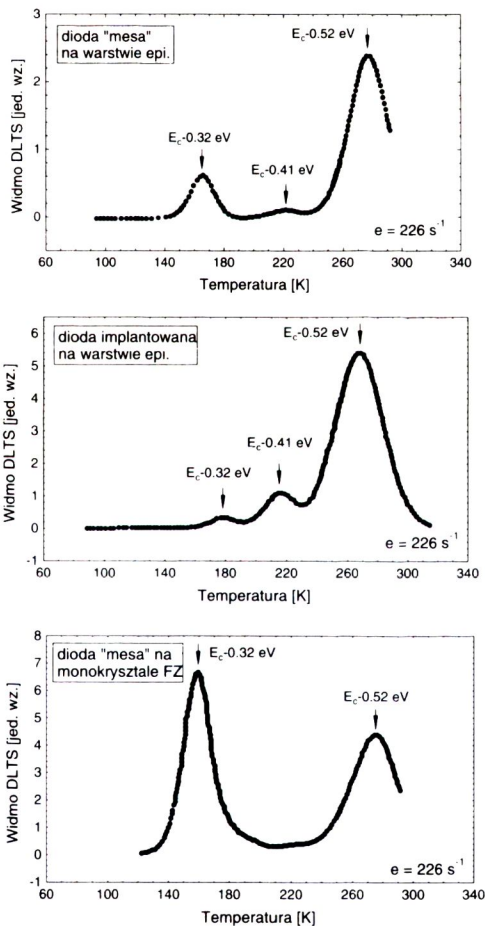


Rys.3. a) Profile rezystywności w diodzie implantowanej przed i po napromieniowaniu dawką 5×10^{14} neutronów cm^{-2} ; b) rozkład koncentracji centrów akceptorowych, powstałych w warstwie epitaksjalnej pod wpływem napromieniowania.

Fig. 3. a) Resistivity profiles for an implanted diode before and after neutron irradiation to the fluence 5×10^{14} ncm^{-2} ; b) a distribution of acceptor centres generated in the epitaxial layer by proton irradiation.

Dawka powyżej $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ protonów powoduje wzrost rezystywności do wartości bliskiej rezystywności krzemu samoistnego, lecz warstwa w dalszym ciągu pozostaje typu n. Na Rys. 3a przedstawiono profile rezystywności w diodzie implantowanej, przed i po napromieniowaniu dawką o rząd wyższą, $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ neutronów, która spowodowała inwersję typu przewodnictwa do typu p. Na podstawie rozkładów rezystywności w głąb warstwy przed i po napromieniowaniu, uwzględniając zmianę typu większościowych nośników ładunku, można obliczyć rozkład koncentracji centrów akceptorowych, które doprowadziły do zmiany typu przewodnictwa (Rys.3b). Jak widać, defekty radiacyjne wprowadziły poziomy akceptorowe o koncentracji rzędu 10^{12} cm^{-2} , równomiernie rozłożone w warstwie epitaksjalnej. Otrzymane wyniki nie dają podstawy do stwierdzenia, że obszar warstwy epitaksjalnej o większej koncentracji tlenu (Rys.1) jest bardziej odporny na radiację.

3.3. Widma DLTS



Porównanie widm DLTS w nie napromieniowanych diodach, wykonanych na płycie z warstwą epitaksjalną oraz na płycie litej FZ przedstawione jest na Rys.4. We wszystkich widmach widoczne są dwa głębokie poziomy, $E_c - 0,32 \text{ eV}$ oraz $E_c - 0,52 \text{ eV}$. Poziom $E_c - 0,52 \text{ eV}$ jest przypisywany defektowi V_2-O (dwa wakanse z tlenem) [4], który ze względu na usytuowanie w połowie przerwy zabronionej wpływa na wzrost rezystywności w temperaturze pokojowej. Poziom $E_c - 0,32 \text{ eV}$ oraz dodatkowo obserwowany w diodach na warstwie epitaksjalnej poziom $E_c - 0,41 \text{ eV}$ nie są zidentyfikowane. W diodzie na płycie FZ dominuje poziom $E_c - 0,32 \text{ eV}$, natomiast w warstwie epitaksjalnej dominuje poziom związany z defektem V_2-O , co prawdopodobnie jest związane z większą koncentracją tlenu w

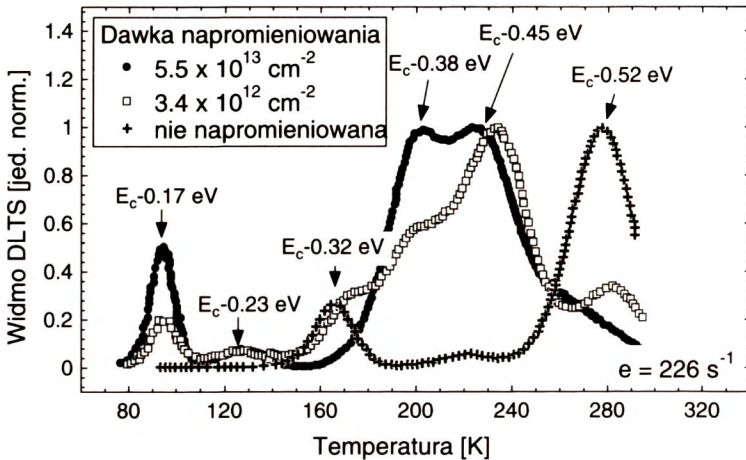
Rys. 4. Widma DLTS diod testowych mesa wykonanych w warstwie epitaksjalnej oraz na płycie FZ Si.

Fig. 4. DLTS spectra for mesa diodes on an epitaxial layer and on FZ Si wafer.

drugim przypadku.

Na skutek napromieniowania protonami następuje stopniowa zmiana widma DLTS. Obrazuje to Rys.5, na którym pokazane jest widmo dla diody na warstwie epitaksjalnej po napromieniowaniu protonami dawkami $3,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ i $5,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Po napromieniowaniu mniejszą dawką poziomy odpowiadające defektom przed napro-



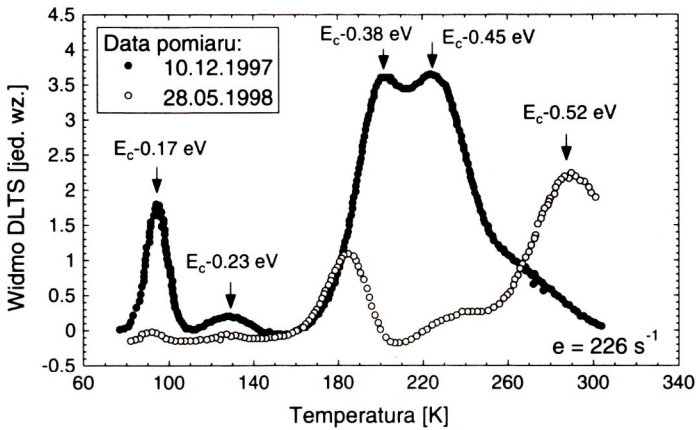
Rys.5. Widma DLTS diod testowych mesa wykonanych w warstwie epitaksjalnej, przed i po napromieniowaniu.

Fig.5. DLTS spectra for mesa diodes on an epitaxial layer, before and after proton irradiation.

mieniowaniem są jeszcze obserwowane, chociaż ich koncentracja zmniejsza się, a dodatkowo pojawiają się nowe poziomy, związane z defektami radiacyjnymi. Koncentracja tych ostatnich wzrasta wraz ze wzrostem dawki protonów. Zidentyfikowane są następujące pułapki elektronowe: kompleks wakans - tlen V-O (centrum A), wprowadzający poziom $E_c - 0,17 \text{ eV}$ oraz dwuwakans V-V (=/-) z $E_c - 0,23 \text{ eV}$ [1, 4]. Identyfikacja dwóch stosunkowo blisko siebie położonych pułapek elektronowych $E_c - 0,38 \text{ eV}$ i $E_c - 0,45 \text{ eV}$ jest trudna, gdyż istnieje kilka centrów defektowych o podobnej energii aktywacji. Są to: dwuwakans V-V(-/0) z $E_c - 0,42 \text{ eV}$, kompleks V-P z $E_c - 0,46 \text{ eV}$ oraz defekty związane ze skupiskami wakansów, które wprowadzają poziomy $E_c - 0,38 \text{ eV}$ i $E_c - 0,45 \text{ eV}$, oznaczone w raporcie CERN jako EX1 i EX2 [4].

W temperaturze pokojowej wakanse charakteryzują się dużą ruchliwością i struktura defektowa zmienia się w czasie. Na Rys. 6 porównane są widma tej samej diody mesa napromieniowanej dawką protonów $5,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ zarejestrowane w odstępie 6-ciu miesięcy. Po tym okresie czasu znowu dominuje poziom $E_c - 0,52 \text{ eV}$, natomiast zmniejszyła się koncentracja pozostałych centrów pułapkowych. Pik DLTS odpowiadający $E_c - 0,52 \text{ eV}$ na Rys. 6 jest znacznie szerszy niż na Rys. 5. Po napromieniowaniu mamy więc nie tylko poziomy związane z $V_2 - O$, ale także inne centra wprowadzane

dzające poziomy energetyczne w środku przerwy zabronionej Si.



Rys. 6. Zmiana widma DLTS napromieniowanej diody w czasie, w temperaturze pokojowej. Pomiar w odstępie 6 miesięcy.

Fig. 6. Change of an irradiated diode DLTS spectrum in a period of 6 months, at room temperature.

Inwersja typu przewodnictwa w diodzie napromieniowanej dawką $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ neutronów uniemożliwia pomiar DLTS, gdyż znika złącze p-n. W tym przypadku do ujawnienia głębokich poziomów może posłużyć metoda (PITS) *Photo Induced Transient Spectroscopy*. Metoda ta stosowana głównie do wysokorezystywnych materiałów półprzewodnikowych jest obecnie przystosowywana w ITME do charakteryzacji krzemu po napromieniowaniu.

4. PODSUMOWANIE

Pomiary profilu rezystywności na szlifie skośnym oraz ujawnienie głębokich poziomów metodą DLTS pozwoliły prześledzić zmiany zachodzące w wysokorezystywnej warstwie epitaksjalnej podczas wykonywania diod testowych oraz po napromieniowaniu protonami i neutronami.

Po procesie epitaksji rozkład nośników ładunku w głąb warstwy jest równomierny, natomiast po wykonaniu diody, w pobliżu złącza p/n i przy granicy podłoże-warstwa występuje wyższa rezystywność niż w obszarze środkowym. Na skutek napromieniowania protonami i neutronami, ze wzrostem dawki rezystywność wzrasta do wartości krzemu samoistnego, po czym następuje inwersja typu przewodnictwa z elektronowego na dziuowy. Profil rezystywności w napromieniowanych diodach nie wskazuje na

lokalne zwiększenie odporności krzemu na generację defektów radiacyjnych w pobliżu podłoża CZ, gdzie koncentracja tlenu jest na poziomie 10^{17} cm^{-3} .

Przed napromieniowaniem w widmie DLTS dominuje głęboki poziom energetyczny, położony w pobliżu środka przerwy zabronionej, ($E_c - 0,52 \text{ eV}$), wywołany przez defekty termiczne, przypisywany kompleksom V_2-O . Po napromieniowaniu obserwowane są głębokie poziomy związane z defektami radiacyjnymi: V-O, V-V i V-P. W temperaturze pokojowej, w wyniku dużej ruchliwości wakansów struktura defektowa ulega zmianie i ponownie zaczynają dominować kompleksy $V_2 - O$.

Zmiany w strukturze defektowej pod wpływem dużej dawki protonów i neutronów, powodującej inwersję typu przewodnictwa, wymagają dalszych badań.

Praca była wykonana w ramach współpracy międzynarodowej w ramach projektu ROSE (RD48, CERN) i finansowana przez KBN (SPUB).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gill K., Hall G., MacEvoy B.: Bulk damage effects in irradiated silicon detectors due to clustered divacancies. J.Appl.Phys. 1997, 82, 126
- [2] Wijaranakula W.: Oxygen distribution in a thin epitaxial layer. J.Appl.Phys. 1993, 73, 1004
- [3] Zhong L. Shimura F.: Hydrogen enhanced out-diffusion of oxygen in Czochralski silicon. J.Appl.Phys. 1993, 73, 707
- [4] RD48 Status Report, CERN/LHCC 97-39, 1997

SUMMARY

SILICON EPITAXIAL LAYERS FOR NUCLEAR RADIATION DETECTORS

Silicon detectors for nuclear radiation degrade during operation in high-energy hadrons environments. This degradation is caused by the introduction of electrically active defects. Oxygen atoms could harden silicon against the radiation. Detection diodes were manufactured on high resistivity epitaxial layers grown on CZ silicon substrates with the oxygen concentration $\sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. The concentration profile of oxygen diffused from the substrate to the growing epitaxial layer was determined. A change of the epitaxial layer resistivity and deep levels spectra by C-DLTS method were investigated for non-irradiated diodes and the diodes irradiated by protons up to a fluence $5.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and neutrons to a fluence of $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.