ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 33

Nr kol. 622

Jacek SZUBER Barbara SALAMON

STANOWISKO POMIAROWE, METODYKA BADAŃ I MOŻLIWOŚCI METODY ELEKTRONOWEGO REZONANSU PARAMAGNETYCZNEGO W BADANIACH POWIERZCHNI GRANICZNEJ S1-S10,

> Streszczenie. W pracy opisano stanowisko pomiarowe, metodykę badań i możliwości metody elektronowego rezonansu paramagnetycznego w badaniach natury fizykochemicznej powierzchni granicznej Si-SiO₂

1. WSTEP

Granica fazowa Si-SiO₂ odgrywa ogromną rolę w technologii urządzeń półprzewodnikowych z krzemu. Z uwagi na jej znaczenie w technice planarnej i MOS była intensywnie badana [1]. Powierzchnia graniczna Si-SiO₂ jest obecnie najlepiej zbadaną granicą fazową na granicy dwóch ciał stałych. Najwięcej informacji o granicy fazowej Si-SiO₂ otrzymano z badań rozkładu ładunku elektrycznego, głównie z pomiarów oporności struktur MOS. Pomiary elektryczne mimo swej dużej czułości nie dały informacji o naturze defektów struktury Si-SiO₂. Dletego na początku lat siedemdziesiątych do badania granicy fazowej Si-SiO₂ zastosowano metody spektroskopowe.

W wielu przypadkach metody te bardzo przydatne w badaniach powierzchni Si nie mogły być jednak zastosowane do badań granicy fazowej Si-SiO₂. Nie zdała egzaminu metoda LEED z uwagi na pokrycie powierzchni Si warstewką telenkową. Dla odmiany metodą spektroskopii IR można badać jedynie samą warstewkę tlenkową. Dlatego do badań granicy fazowej Si-SiO₂ zastosowano głównie metodę spektroskopii Augera, spektroskopii fotoelektronowej ESCA oraz spektroskopii magnetycznej EPR. Zaletą metody EPR jest to, że wykrywa centra paramagnetyczne bez względu na ich położenie w materiale.

W pierwszym etapie badań powierzchni Si i powierzchni granicznej Si--SiO₂ metodą EFR natrafiono na duże trudności w uzyskaniu dużego stosunku powierzchni do objętości badanych próbek, aby sygnał EPR można było przypisać paramagnetycznym centrom powierzchniowym. Dlatego badania przeprowadzano na materiale sproszkowanym, a ich użyteczność w technologii półprzewodnikowej była raczej ograniczona. Dlatego też niektórzy autorzy [2] sądzili, że EPR rejestruje bliżej nieokreślone centra paramagne-

tyczne wytworzone na sproszkowanej powierzchni Si w wyniku uszkodzeń mechanicznych.

Badania przeprowadzone w ostatnich latach przez Revesza i Goldsteina [3], Nishi [4], Shiotę ze współpracownikami[5], Gothego [6] i Caplana ze współpracownikami [7] wykazały, że możliwe jest badanie powierzchni granicznej Si-SiO₂ bez konieczności kruszenia monokryształów a tym samym otrzymanie informacji o naturze powierzchni granicznej Si-SiO₂.

Ponadto w ostatnich latach Shiota ze współpracownikami [5, 8, 9] oraz Kurylew i Karyagin [10] otrzymali tzw. fotoindukowane sygnały EPR, których powstawanie jest prawdopodobnie związane ze zjawiskiem fotoprzewodnictwa spinowego [11-13]. Przegląd badań powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO₂ metodą EPR przedstawiono w pracach [14-16].

Najbardziej znaną metodą pasywacji powierzchni półprzewodników jest technika planarna [17]. Jej wadą jest to, że termiczne wytworzenie warstewki tlenkowej wymaga stosowania wysokich temperatur, co powoduje jednoczesną dyfuzję domieszek oraz duże zgęszczenie elektronów przy powierzchni. Dlatego w ostatnich latach zaczęto stosować inne metody pasywacji, w których pasywowane powierzchnie nie posiadałyby wyżej wymienionych wad.

Przegląd metod pasywacji powierzchni półprzewodników przedstawiono w pracach [18, 19]. Między innymi Nishizawa ze współpracownikami [20, 21] wykazał, że wygrzewane w niskich temperaturach i przy niskich ciśnieniach (350°C, 10⁻⁶ Tora) powierzchnie Si spełniają takie zapotrzebowania techniczne jak duże wsteczne napięcie przebicia oraz niewielki prąd zaporowy, co jest szczególnie cenne w stopowych diodach n⁺p.

Pierwsze badania metodą EPR tak pasywowanych powierzchni Si, przeprowadzone przez Shiotę ze współpracownikami [5] wykazały obecność na nich dwóch rodzajów paramagnetycznych centrów powierzchniowych odpowiedzialnych za dwie linie EPR: szeroką izotropową linię o g = 2.0055 i ΔH_{pp} = = 0.65 mT oraz wąską anizotropową linię o g = 2.0015 i ΔH_{pp} = 0.4 mT. Oba rodzaje paramagnetycznych centrów powierzchniowych wykazywały dużą czułość w kontakcie z różnymi atmosferami gazowymi (powietrze, 0₂, 0₃, wilgotny N₂. Wąską anizotropową linię EPR autorzy [5] przypisali paramagnetycznym centrom powierzchniowym typu donorowego, zlokalizowanym w tlenku w pobliżu granicy tlenek-powietrze. Szeroką izotropową linię EPR związano z niesparowanymi elektronami w granicy fazowej Si-SiO₂, posiadającymi charakter akceptorowych stanów powierzchniowych na powierzchni n-Si.

W celu określenia natury fizykochemicznej granicy fazowej Si-SiO₂ na pasywowanej próżniowo powierzchni Si oraz mechanizmu pasywacji próżniowej skonstruowano współpracujące z odbiciowym spektrometrem EPR, technologiczne stenowisko próżniowe, umożliwiające przeprowadzanie metodą EPR badań procesów fizykochemicznych, zachodzących na pasywowanej próżniowo powierzchni Si w ściśle kontrolowanych warunkach technologicznych.

2. APARATURA POMIAROWA

2.1. Mikrofalowy spektrometr odbiciowy EPR typ WT-1

Odbiciowy spektrometr EPR typ WT-1, skonstruowany w Instytucie fizyki Politechniki Warszawskiej, pracuje w mikrofalowym paśmie częstotliwości X (9,4 GHz) w układzie z cyrkulatorem i odbiciowym rezonatorem cylindrycznym TE₁₁₁ w zakresie temperatur pokojowych i indukcji pola magnetycznego do 1 T. Jego schemat blokowy przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Schemat blokowy spektrometru EPR typ WT-1:

1 - klistron, 2 - zasilacz klistronu z układem automatycznej regulacji częstości klistronu, 3 - izolator ferrytowy, 4 - tłumik, 5 - falomierz, 6 cyrkulator, 7 - rezonator cylindryczny TE₁₁₁, 8 - elektromagnes, 9 - zalecz elektromagnesu, 10 - hallotron, 11 ⁻⁻⁻ modulatory 78 Hz i 100 kHz, 12 - detektor krystaliczny, 13 - przedwzmacniacz sygnału detektora, 14 detektor fazowy, 15 - wąskopasmowy wzmacniacz 78 Hz i 100 kHz z filtrem dolnoprzepustowym RC, 16 - monitor, 17 - rejestrator XY(t)

Promieniowanie mikrofalowe o stałej częstotliwości (9,4 GHz) poprzez izolator, tłumik i cyrkulator wpada do odbiciowego rezonatora cylindrycznego z próbką paramagnetyczną elektromagnesu, umieszczonego między biegunami, którego stałe pole rosnące liniowo ze stałą szybkością jest dodatkowo modulowane polem zmiennym o częstości 78 Hz lub 100 kHz. W momencie rezonansu paramagnetycznego moc promieniowania mikrofalowego odbitego od rezonatora i poprzez cyrkulator dochodzącego do detektora jest pomniejszona o wielkość zaabaorbowaną przez próbkę paramagnetyczną umieszczoną w rezonatorze. Mikrofalowy detektor krystaliczny pracujący jako prostownik zarejestruje zmianę impedancji rezonatora wywołaną rezonansową absorpcją promieniowania mikrofalowego. Sygnał z detektora zostaje następnie wzmocniony kolejno przez przedwzmacniacz, układ podwójnej modulacji pola magnetreznego a po detekcji fazowej przez wzmacniacz wąskopasmowy, po czym zostaje zapisany na monitorze i rejestratorze w postaci pierwszej (modulacja 78 Hz) lub drugiej (jednoczesna modulacja 78 Hz i 100 kHz) pochodnej krzywaj absorpcji EPR.

2.2. <u>Próżniowe stanowisko technologiczne współpracujące z odbiciowym</u> spektrometrem EPR typ WT-1

Badania metodą EPR mechanizmu pasywacji próżniowej powierzchni Si oraz procesów adsorpcji gazów na wygrzanej powierzchni Si w ściśle określonych warunkach technologicznych umożliwia próżniowe stanowisko technologiczne współpracujące z odbiciowym spektrometrem EPR, którego schemat przedstawia rys. 2. Jego współdziałanie ze spektrometrem EPR opisano w następnym rozdziale.



Rys. 2. Schemat technologicznego stanowiska próźniowego współpracującego ze spektrometrem EPR typ WT-1:

1 - główna magistrala próżniowa układu, 2 - próżniowy kran odcinający układ pompujący, zbudowany z szeregowego połączenia pomp próżniowych. 3 sonda próżniomierza oporowego z próżniomierzem, 4 - sonda próżniomierza jonizacyjnego i próżniomierz, 5 - dodatkowa magistrala próżniowa zakończona kwarcową ampułą EPR z płytkami Si będąca kombinowanym połączeniem 5 szlifów próżniowych, które umożliwia przenoszenie właściwej ampuły EPR z pionowego pieca oporowego do rezonatora spektrometru bez konieczności odcinania jej od głównej magistrali próżniowej układu, 6 - pionowy piec oporowy z regulatorem temperatury, 7 - rezonator spektrometru EPR, 8 - zewnętrzna ampuła z wzorcem wewnętrznym Mn²⁺ w MgO, 9 - właściwa ampuła EPR z płytkami Si, 10 - wzorzec wewnętrzny Mn²⁺ w MgO, 11 wymienialne ampuły z gazami spektralnie czystymi, 12 - próżniowe krany dozujące, 13 - młoteczki magnetyczne służące do otwierania zatopionych ampuł gazowych

3. METCOYKA BADAŃ

3.1. Metodyka pasywacji próżniowej

W badaniach pasywacji próżniowej powierzchni Si stosuje się płytki o wymiarach 20 x 2 x 0,2 mm z uwagi na niejednorodność pola magnetycznego w obszarze rezonetora, niewielką średnicę ampuły EPR (zwykle ϕ 4) oraz efekt neskórkowy pola mikrofelowego. Oczyszczone płytki Si umieszcza się w kwarcowej ampule EPR, którą podłącza się do dodatkowej magistrali próźniowej stanowiska próźniowego, odpompowuje się do określonego ciśnienia, wprowadza do pionowego pieca oporowego i wygrzewa w określonej temperaturze w określonym czasie. Po ochłodzeniu ampułę EPR z płytkami Si przenosi się, wykorzystując możliwości stanowiska pomiarowego i jego ruchomej dodatkowej magistrali próżniowej do rezonatora EPR i zdejmuje się widmo EPR paramagnetycznych centrów powierzchniowych wytworzonych na powierzchni Si w trakcie wygrzewanie próźniowego. Następnie bez wyjmowania ampuły EPR z rezonatora wpuszcza się z ampuł gazowych stanowiska próżniowego określone gazy i rejestruje kinetykę zmian własności paramagnetycznych powierzchni Si pasywowanej próżniowo poprzez ciągłą rejestrację widm EPR.

3.2. Metodyka pomiarów EPR

Informacje o paramagnetycznych centrach powierzchniowych granicy fazowej Si-SiO₂, które mogą być otrzymane ze zdjętego przy właściwych parametrach rejestracji widma EPR, są zawarte w położeniu, amplitudzie i kształcie linii EPR [22-26]. Położenie linii EPR związane z wielkością rezonansowego pola magnetycznego B_o określe współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g, który w większości przypadków pozwala jednoznacznie zidentyfikować dane centrum paramagnetyczne. Określa się go z warunku rezonansu paramagnetycznego:

$$h \cdot v = g \cdot \beta \cdot B$$
 (1)

z wykorzystaniem wzorca (np. DFPH o g = 2.0036) lub protonowego miernika indukcji pola magnetycznego. W ostatnich latach w badaniach EPR zastosowano tzw. wzorzec wewnętrzny Mn^{2+} w MgO [27]. Wzorzec ten, będący polikrystalicznym spiekiem $MnCl_2$. $4H_2O$ w MgO, w stosunku wagowym 1:100 daje 6 linii struktury nadsubtelnej o znanych wartościach współczynnika g i odległości między nimi w skali pola magnetycznego. Linie 3 i 4 o współczynniku g odpowiednio 2.0326 i 1.9804 odległe o 8.745 mT pozwalają ne dokładne określanie współczynnika g i szerokości linii EPR centrów paramagnetycznych o g \approx 2.

Kształt linii rezonansowej EPR zależy od typu oddziaływania pomiędzy centrum paramagnetycznym i jego najbliższym otoczeniem a jej szerckość ΔH_{pp} od siły tego oddziaływania, a zatem czasów relaksacji paramegnetycznej. Spektrometr EPR typ WT-1 przystosowano do pomiarów czasów relaksacji metodę nasyceniową [28]. Najbardziej znanymi metodami analizy kształtu linii EFR a tym samym analizy oddziaływań pomiędzy centrami paramagnetycznymi oraz centrami i ich otoczeniem są: metoda momentów, metoda obcięcia krzywej oraz metoda liniowej anamorfozy (wyrównania) [29].

Koncentrację paramagnetycznych centrów powierzchniowych granicy fazowej Si-SiO₂, biorących udział w absorpcji paramagnetycznej, wyznacza się metodą pośrednią, wykorzystując fakt, że pole pod krzywą rezonansową jest proporcjonalne do ilości spinów biorących udział w absorpcji rezonansowej EPR. Rejestrując widmo EPR wzorca DFPH o znanej ilości spinów i widmo EPR badanych centrów, powierzchniową gęstość spinową paramagnetycznych centrów powierzchniowych wyznacza się z równania:

$$N_{sc} = \frac{N_{so} \cdot J \cdot \Delta H_{pp}^{2} \cdot k \cdot t}{J_{o} \cdot \Delta H_{ppo}^{2} \cdot k_{o} \cdot S} (cm^{-2}), \qquad (2)$$

gdzie:				
	Nso	-	ilość spinów wzorca [DFPH,
	J	-	amplituda linii EPR	wzorca DFPH,
	AH	-	szerokość linii EPR	wzorca DFPH,
	ko	-	współczynnik kształtu	linii EPR wzorca DFPH (dla linii typu
			Lorentza $k = 3,63$,	
	Э	-	amplituda linii EPR	badanych centrów,
	AHOD	-	szerokość linii EPR	badanych centrów,
	k	-	współczynnik kształtu	linii EPR badanych centrów,
	S	-	powierzchnia płytek	51,
	t	-	współczynnik tłumienia	a mikrofalowego płytek Si wyznaczony przez
			pomiar amplitudy wzoro	a Mn ²⁺ w MgO przy tłumieniu mikrofa-

4. PODSUMOWANIE

lowym i przy jego braku.

Metoda EPR okazała się przydatna do badania natury fizykochemicznej granicy fazowej Si-SiO₂. Powiązanie paramagnetycznych centrów powierzchniowych granicy fazowej Si-SiO₂ ze stanami powierzchniowymi [4, 5] i czułość tych centrów na różne atmosfery gazowe stwarza możliwość skutecznego badania i kontroli własności granicy Si-SiO₂ w strukturach MOS.

Przy wykorzystaniu próżniowego stanowiska technologicznego współpracującego ze spektrometrem EPR WT-1 o czułości 10¹⁶ spinów/T otrzymywano na pasywowanej próżniowo jak i zapowietrzonej powierzchni (111) Si sygnały EPR o stosunku sygnał/szum ≥ 4, co pozwoliło określać podstawowa pa-

Stanowisko pomiarowe....

rametry sygnału EPR: współczynnik g oraz szerokość sygnału ΔH_{pp} z dokładnością do ±10% a powierzchniową gęstość spinową N_{SS} z dokładnością do ±20%.

Podziękowanie

Wyrażamy gorące podziękowanie Dr inż. J. Rużyłło z Instytutu Technologii Elektronowej Politechniki Warszawskiej za szereg cennych uwag metodycznych oraz Prof. dr A. Opilskiemu za wnikliwe przejrzenie rękopisu.

LITERATURA

- [1] Revesz A.G., Zaininger K.H.: RCA Review 29 22 (1968).
- [2] Many A., Goldstein Y.B., Grover N.B.: Semiconductor Surfaces North Holland Publishing Company New York 1971.
- [3] Revesz A.G., Goldstein N.B.: Surface Sci. 14 361 (1969).
- [4] Nishi Y.: Jap. J. Appl. Phys. 10 52 (1971) 11 85 (1972).
- [5] Shiota I., Miyamoto N., Nishizawa J.: Surface Sci. 36 414 (1973).
- [6] Gothe L.: Int. Wiss. Kolloq. Techn. Hochschule Ilmenau 10 4 (1975).
- [7] Caplan P.J., Helbert J.N., Wagner B.E., Poindexter E.H.: Surface Sci. 54 33 (1976).
- [8] Shiota I., Miyamoto N., Nishizawa J.: Proc. II Int. Conf. Solid Surfaces Kyoto 417 (1974).
- [9] Rużyłło J., Shiota I., Miyamoto N., Nishizawa J.: Electrochem Soc. 123 26 (1976).
- [10] Kurylev V.V., Karyagin S.N.: Phys. Status Solidi A 21 K 127 (1974).
- [11] Lepine D.J., Prejean J.J., Proc. X Int. Conf. Phys. Semiconductors Cambridge, Massachusetts 805 (1970).
- [12] Solomon J.: Proc. XI Int. Conf. Phys. Semicond. Warsaw 19 (1972).
- [13] Lepine D.J.: Phys. Rev. B 6 436 (1972).
- [14] Haneman D.: Proc. II Int. Conf. Solid Surfaces Kyoto 371 (1974).
- [15] Rużyłło J.: Biul. Inf. CEMI 4 3 (1975).
- [16] Szuber J.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej Matematyka Fizyka 30 99 (1978).
- [17] Atalla M.M., Tanenbaum E., Scheiber E.J.: Bell Syst. Techn. J. 38 (1959).
- [18] Kern W., Rosler R.S., Vac J.: Sci. Techn. 14 5 1082 (1977).
- [19] Amick J.A., Schnable G.L., Vosser J.L., Vac J.: Sci. Techn. 14 5 1053 (1977).
- [20] Yamaguchi Y., Muraoka K., Takahashi K., Matsuda T., Nishizawa J.: J. Inst. Electron. Engrs. Japan 83 568 (1963).
- [21] Izuka H., Nishizawa J.: J. Inst. Electron. Engrs. Japan 89 2315 1969.
- [22] Wertz J.E., Bolton J.R.: Electron Spin Resonance, McGraw Hill Book Company New York 1972.
- [23] Pake G.E., Estle T.L.: The Physical Principles of EPR, Benjamin Incorp. Cambridge Massechusetts 1973.

- [24] Stankowski J., Graja Z.: Wstęp do Elektroniki Kwantowej. Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 1972.
- [25] Kęcki Z.: Wstęp do spektroskopii molekularnej. PWN, Warszawa 1975.
- [26] Lancaster G.: ESR in semiconductors, Hilger Watts London 1966.
- [27] Charytonenkov I.G.: Biofizyka 11 5 905 (1966).
- [28] Poole Ch. jr.: Electron Spin Resonance, Interscience Publ. New York 1967.
- [29] Radiospektroskopia ciała stałego, red. J. Stankowski, PWN, Warszawa 1975.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА, МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЭПР В ИССЛЕДОВАНИИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА S1-S10,

Резюме

В работе представлено экспериментальную установку, методику измерений и возможности метода ЭПР в исследовании границы раздела S1-S10,.

APPARATUS, EXPERIMENTAL PROCEDURE AND THE POSSIBILITIES OF EPR METHOD IN THE INVESTIGATION OF S10,-S1 INTERFACE

Summary

The paper presents a description of the apparatus and experimental procedure as well as the discussion of the possibilities of EPR metod in the investigation of physicochemical nature of Si-SiO₂ interface.