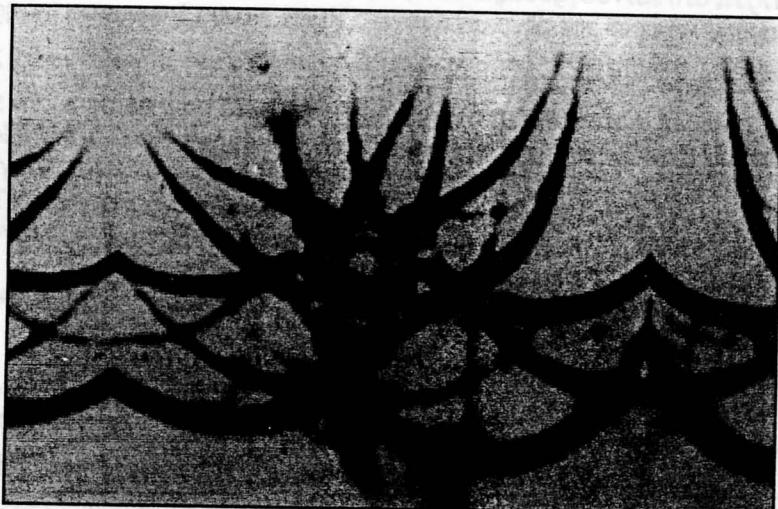


Πρακτικά ΠΑΤΡΑ, 27-28-29 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 1993



Πασιμόρφωση τύπων «αράχυτος» στο SiC

Η Επίδραση του Οξυγόνου στην κινητική σχηματισμού θερμικών δοτών στο πυρίτιο

X. Λόντος

**Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Στερεάς Κατάστασης
Πανεπιστημιόπολη, Ζωγράφου 157 84, Αθήνα.**

Περίληψη

Οι θερμικοί δότες (Thermal Donors) είναι από τις παλαιότερες πλεγματικές ατέλειες στο πυρίτιο των οποίων η δομή και η κινητική σχηματισμού δεν έχει ακόμη αποσαφηνισθεί. Από τις πρώτες εργασίες στο θέμα ευρέθη ότι ο αρχικός ρυθμός σχηματισμού των θερμικών δοτών, που δημιουργούνται στο πυρίτιο μετά από θερμική κατεργασία στους 450°C , είναι ανάλογος της τετάρτης δύναμης της αρχικής συγκέντρωσης του οξυγόνου στο δείγμα, $(dN_{[\text{TD}]}/dt) \sim N_{[\text{O}_i]}^4$, γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο πυρήνας των θερμικών δοτών περιέχει τέσσαρα άτομα οξυγόνου. Στην παρούσα εργασία ευρέθη ότι ο εκθέτης στην συγκέντρωση του οξυγόνου εξαρτάται από την θερμοκρασία τείνοντας προς την τιμή 2 στους 350°C . Τα δεδομένα αυτά συζητούνται σε σχέση με νέα μοντέλα για την δομή των θερμικών δοτών και την κινητική σχηματισμού τους.

Abstract

Thermal Donors (TD) are one of the oldest defects in Si. Their structure and the formation kinetics is still unknown. Early work on the subject, for anneals at 450°C , revealed a dependency of the initial rate of thermal donor formation on the fourth power of the initial oxygen concentration, $(dN_{[\text{TD}]}/dt) \sim N_{[\text{O}_i]}^4$, which led to the view that the thermal donors core contained four oxygen atoms. In the present work we found that the exponent in the oxygen concentration is temperature dependent taking a value close to 2 at 350°C . These data are discussed in connection with new models about the structure of Thermal Donors and their formation kinetics.

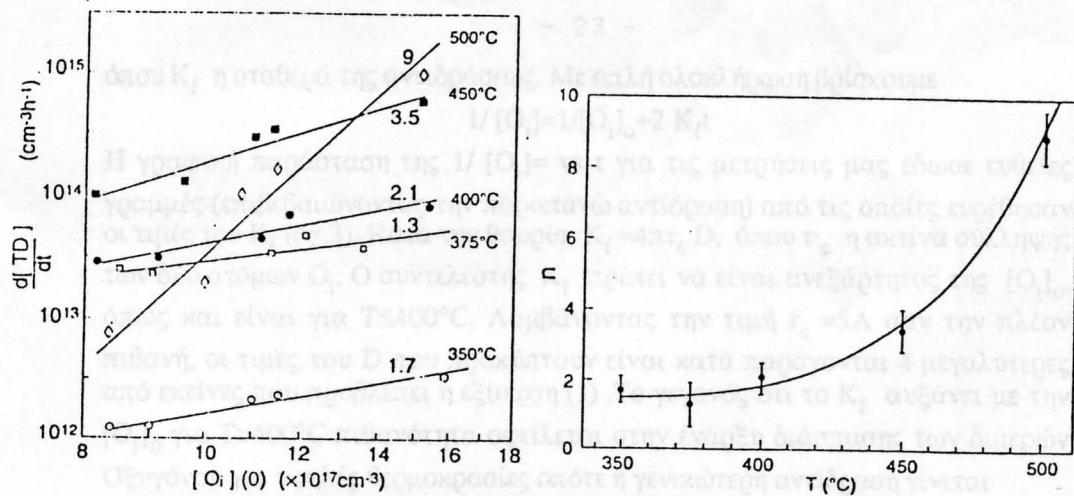
Εισαγωγή. Το πλούσιο σε οξυγόνο πυρίτιο (as-grown Czochralski Si) περιέχει άτομα του οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις, O_i , σε συγκεντρώσεις $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ένα τέτοιο διάλυμα είναι υπέρκορο αλλά παρά ταύτα σταθερό αφού το οξυγόνο δεν κινείται στην θερμοκρασία δωματίου. Εάν όμως η θερμοκρασία ανέλθει πάνω από $\sim 350^{\circ}\text{C}$ ο συντελεστής διάχυσης του O_i γίνεται αρκετά μεγάλος ώστε να αρχίσει η μετανάστευση. Αυτή η μετανάστευση οδηγεί σε μία μετρήσιμη ελάττωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο διάλυμα (1). Για θερμοκρασίες στην περιοχή $1200 > T > 650^{\circ}\text{C}$, ο συντελεστής διάχυσης βρίσκεται από άμεσες μετρήσεις ότι ικανοποιεί την εξίσωση (2)

$$D=0.13 \exp(2.53 \text{ eV}/KT) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (1)$$

Η ισχύς της εξίσωσης αυτής επεκτείνεται με μικρές δυσκολίες στην περιοχή μέχρι 500°C παρόλο ότι οι μετρήσεις είναι εκεί πλέον άμεσες. Προβλήματα όμως δημιουργούνται στην περιοχή $500 > T > 350^\circ\text{C}$ όπου δεν υπάρχει ομοφωνία μεταξύ των ερευνητών. Κατ' αρχήν οι τιμές του D από μετρήσεις εκεί του ρυθμού εφησυχασμού του διχρωτισμού κρυστάλλων πυριτίου μετά την εφαρμογή μονοαξονικής τάσης έδωσαν συμβατά αποτελέσματα με την εξίσωση (1). Από την άλλη μεριά στην περιοχή αυτή αναπτύσσονται οι θερμικοί δότες όπως φαίνεται από μετρήσεις αντίστασης (3) (ο κρύσταλλος μετατρέπεται σε n-τύπου) και μετρήσεις υπερύθρου φασματοσκοπίας υψηλής ευκρίνειας (ανακάλυψη σειράς γραμμών από δότες (4)). Μετρήσεις της 9μπ IR ζώνης έδειξαν ότι το οξυγόνο χάνεται από το διάλυμα κατά την διάρκεια σχηματισμού των TDs (5) υποστηρίζοντας έτσι την άποψη ότι ο σχηματισμός τους οφείλεται σε ημιματοποίηση του O_2 (6). Βρέθηκε πειραματικά ότι στους 450°C ($dN_{[\text{TD}]} / dt \sim N_{[\text{O}_2]}^4$), πράγμα που οδήγησε στην πρόταση (6) ότι ο πυρόναας των TDs δημιουργείται από την συσσωμάτωση τεσσάρων ατόμων οξυγόνου. Εν τούτοις, οι αντίστοιχες εξισώσεις κινητικής σχηματισμού των TDs έδωσαν τιμές του D κατά μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από εκείνες που προβλέπει η εξίσωση (1). Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής τείνουν προς την κατεύθυνση επίλυσης της παραπάνω ασυμφωνίας.

Πειραματικές πληροφορίες. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα με πέντε διαφορετικές $[\text{O}_2]$ στην περιοχή $(0.83-1.5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ισόθερμες ανοπτύσεις έγιναν στις θερμοκρασίες $350, 375, 400, 450$ και 500°C . Μετρήσεις της $[\text{O}_2]$ έγιναν με τη βιοήθεια ενός φασματομέτρου τύπου Perkin Elmer PE983 ενώ η [TD] ευρέθη από μετρήσεις αντίστασης (σύστημα τεσσάρων ακιδών) όπου ελήφθη υπόψη το πεπερασμένο των διαστάσεων των δειγμάτων. Οι μετρήσεις ελαμβάνοντο ως εξής: Σε κάθε θερμοκρασία ένα σύνολο πέντε δειγμάτων διαφορετικής $[\text{O}_2]$ υφίστατο ανόπτυση για ωρισμένο χρόνο. Αμέσως μετά, σε θερμοκρασία δωματίου, ελαμβάνετο το IR φάσμα κάθε δείγματος και εμετρείτο η $[\text{O}_2]$. Παράλληλα εγένετο μετρήσεις αντίστασης και υπολογίζετο η [TD]. Στην συνέχεια η όλη διαδικασία επαναλαμβάνετο για νέα ανόπτυση.

Πειραματικά Αποτελέσματα -Συζήτηση. Οι μετρήσεις έδειξαν προοδευτική ελάττωση της $[\text{O}_2]$ με τον χρόνο ανόπτυσης με παράλληλη αρχικά γραμμική αύξηση της [TD]. Ο αρχικός ρυθμός δημιουργίας των TDs, $\frac{d[\text{TD}]}{dt}$ ευρέθη ότι αυξάνει με την αύξηση του $[\text{O}_2]$ για όλες τις θερμοκρασίες (σχ.1), υποδεικνύοντας μια εξάρτηση της μορφής ($d[\text{TD}]/dt \sim N_{[\text{O}_2]}^n$). Τα απολέσματα δεικνύουν ότι το n εξαρτάται από την θερμοκρασία ανόπτυσης και τείνει ασυμπτωτικά στην τιμή 2 για θερμοκρασίες μικρότερες των 400°C (σχ.2). Για $T=450^\circ\text{C}$ ευρέθη $n=3.5$ σε καλή συμφωνία με προηγούμενες μετρήσεις (6). Συμπεραίνουμε ότι η συσσωμάτωση των ατόμων οξυγόνου που είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία των TD ελέγχεται από τον σχηματισμό διμερών οξυγόνου

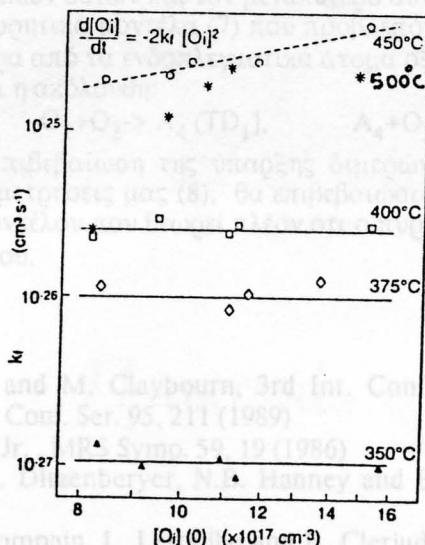


Σχ. 1. Ο ρυθμός σχηματισμού των TD συναρτήσει της αρχικής $[O_i]_0$ για διάφορες θερμοκρασίες.

Σχ. 2. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του εκθέτη π των ρυθμού σχηματισμού των θερμικών δοτών.

κατά την αντίδραση $O_i + O_j \rightarrow O_2$. Θεωρώντας ότι οι αμεληταία την ανάστροφη αντίδραση θα μπορούσε να προτείνει την εξίσωση

$$\frac{d[TD]}{dt} = -2K_f[O_i]$$

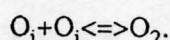


-

δπου K_f η σταθερά της αντιδράσεως. Με απλή ολοκλήρωση βρίσκουμε

$$1/[O_i] = 1/[O_i]_0 + 2 K_f t$$

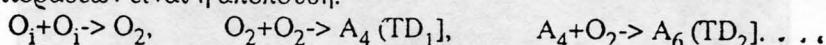
Η γραφική παράσταση της $1/[O_i] = vs t$ για τις μετρήσεις μας έδωσε ευθείες γραμμές (επιβεβαιώνοντας την παρατάνω αντίδραση) από τις οποίες ευρέθησαν οι τιμές του K_f (σχ.3). Κατά την θεωρία $K_f = 4\pi c D$, όπου c η ακτίνα σύλληψης των δύο ατόμων O_i . Ο συντελεστής K_f πρέπει να είναι ανεξάρτητος της $[O_i]_0$, όπως και είναι για $T \leq 400^\circ C$. Λαμβάνοντας την τιμή $c = 5\text{ Å}$ σαν την πλέον πιθανή, οι τιμές του D που προκύπτουν είναι κατά παράγοντα 4 μεγαλύτερες από εκείνες που προβλέπει η εξίσωση (1). Το γεγονός ότι το K_f αυξάνει με την $[O_i]_0$ για $T > 400^\circ C$ πιθανότητα οφείλεται στην έναρξη διάσπασης των διμερών Οξυγόνου για υψηλές θερμοκρασίες οπότε η γενικότερη αντίδραση γίνεται



και το φαινόμενο εκφράζεται από μια διαφορική εξίσωση της μορφής

$$\frac{d[O_i]}{dt} = -2K_f [O_i]^2 + K_f [O_2]$$

Ο σχηματισμός διμερών οξυγόνου θα μπορούσε να εξηγήσει τον μηχανισμό δημιουργίας θερμικών δοτών και τον μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης αν λάβει κανείς υπόψη θεωρητικά μοντέλα (7) που προβλέπουν ότι τα διμερή οξυγόνου κινούνται ταχύτερα από τα ενδοπλεγματικά άτομα οξυγόνου. Μια πιθανή σειρά αντιδράσεων είναι η ακόλουθη:



Η πειραματική επιβεβαίωση της ύπαρξης διμερών οξυγόνου, όπως έμεσα υποδεικνύουν οι μετρήσεις μας (8), θα επιβεβαιώσει στο μέλλον την ορθότητα του παραπάνω μοντέλου που θεωρεί πλέον ότι ο πυρήνας των TD περιλαμβάνει δύο άτομα οξυγόνου.

References

1. R.C. Newman and M. Claybourn, 3rd Int. Conf. on Shallow Impurities, Linkoping, IOP Conf. Ser. 95, 211 (1989)
2. J. L. Mikkelsen Jr., MRS Symp. 59, 19 (1986)
3. C.S. Fuller, J.A. Ditzenberyer, N.B. Hanney and E. Buehler, Phys. Rev. 96, 833A (1954)
4. B. Pagot, H. Compain, L. Leronille and B. Clerjus, Physica 117B and 118B, 110 (1983)
5. R.C. Newman, A. S. Oates and F.M. Livingston, J. Phys. C16, L667 (1983)
6. W. Kaiseer, H.L. Frisch and H. Reiss Phys. Rev. 112, 1546 (1958).
7. U. Gösele and T.Y. Tan, Appl. Phys A 28, 79 (1982)
8. C.A. Londos, M.J. Binns, A.R. Brown, S.A. McQuaid and R.C. Newman Appl. Phys. Lett. 62, 1525 (1993)