

XVIII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ



Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ)
Ηράκλειο, Κρήτη

15 - 18 Σεπτεμβρίου, 2002

*To συνέδριο οργανώνεται από το
Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας και το Πανεπιστήμιο Κρήτης*

Μελέτη σημειακών ατελειών σχετιζόμενων με άνθρακα σε ακτινοβολημένο πυρίτιο με την μέθοδο της Υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Χ. Α. Λόντος, Μ. Σ. Ποτσίδη, Λ. Γ. Φύτρος, Γ. Δ. Αντωνάρας

Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Πανεπιστημιούπολη, Ζωγράφου, Αθήνα

157 84

Περίληψη

Με τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR) μελετούμε σημειακές ατέλειες σε δείγματα πυρίτιου ακτινοβολημένα με νετρόνια ενέργειας 5 MeV. Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στη μελέτη ατελειών που σχετίζονται με τον άνθρακα και τις δομές (complexes) που σχηματίζει με κενά (vacancies) και ενδοπλεγματικά άτομα πυρίτιου (Si_i) (self-interstitials). Συζητάμε τις ζώνες απορρόφησης (Localized Vibrational Mode bands) που σχετίζονται με τις ατέλειες αυτές, τη συμπεριφορά τους σε σχέση με την διαδικασία της ανόπτησης καθώς επίσης και τις αλληλεπιδράσεις τους. Τα υπέρυθρα φάσματα που έχουν ληφθεί, ανέδειξαν μία ζώνη με συχνότητα απορρόφησης στα 544 cm^{-1} , η οποία εμφανίζεται μόνο σε πυρίτιο με υψηλές συγκεντρώσεις C. Η ζώνη αυτή παρουσιάζει θερμοκρασιακή συμπεριφορά παρόμοια προς εκείνη του κέντρου διπλού άνθρακα ($di\text{-carbon}$) (C_iC_s). Επιπρόσθετα η ένταση της ζώνης απορρόφησης μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την συγκέντρωση άνθρακα στα δείγματα. Υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι η ζώνη αυτή συσχετίζεται με το κέντρο (C_iC_s). Επίσης άλλες δύο ζώνες με συχνότητες 987 cm^{-1} και 993 cm^{-1} που εμφανίζονται στα φάσματα αμέσως μετά την ακτινοβόληση αποδίδονται στο κέντρο $C_iC_s(Si_i)$.

Εισαγωγή

Στο πυρίτιο οι πιο σημαντικές προσμίξεις είναι τα άτομα του άνθρακα και του οξυγόνου που εισάγονται στον κρύσταλλο κατά την διαδικασία κατασκευής του. Το οξυγόνο βρίσκεται σε ενδοπλεγματικές θέσεις¹ (interstitial sites (O_i)) και δίνει ζώνες απορρόφησης, η κυριότερη από τις οποίες είναι η 9 \mu m (1106 cm^{-1}) IR band). Ο άνθρακας βρίσκεται σε κανονικές πλεγματικές θέσεις (substitutional sites (C_s)) δίνοντας ζώνη απορρόφησης² στα 16.5 \mu m (604 cm^{-1}). Η εργασία αυτή επικεντρώνεται κυρίως στην μελέτη των σημειακών ατελειών που σχηματίζει η πρόσμιξη του άνθρακα με τις πρωτογενείς σημειακές ατέλειες που δημιουργούνται στο πυρίτιο μετά την ακτινοβόληση.

Κατά την ακτινοβόληση πολλά από τα άτομα του άνθρακα που βρίσκονται σε πλεγματικές θέσεις (substitutional sites), εκτινάσσονται από αυτές και καταλήγουν σε ενδοπλεγματικές θέσεις (interstitial sites) ($C_s + Si_i \rightarrow C_i$). Ο ενδοπλεγματικός άνθρακας είναι ευκίνητος λίγο πάνω από την θερμοκρασία δωματίου και εύκολα συλλαμβάνεται από άτομα ενδοπλεγματικού οξυγόνου O_i , ώστε να δημιουργηθεί το C_iO_i κέντρο ή από πλεγματικά άτομα C_s ώστε να δημιουργήσει κέντρα άνθρακα-άνθρακα ($di\text{-carbon}$ C_iC_s center). Έτσι λοιπόν η ακτινοβόληση στους $\sim 50^\circ\text{C}$ οδηγεί κατευθείαν στην δημιουργία των κέντρων (C_iC_s) και (C_iO_i).

Το κέντρο (C_iO_i) δίνει έναν αριθμό ζωνών απορρόφησης³ με πιο γνωστή αυτή των 865 cm^{-1} . Το κέντρο (C_iC_s) έχει αποδειχθεί⁴ ότι εμφανίζεται με δύο διαφορετικές γεωμετρικές δομές την A και την B. Η δομή A αποτελείται από έναν split-interstitial δεσμό $Si - C$ προσανατολισμένο κατά την $\langle 100 \rangle$ διεύθυνση, ευρισκόμενο δίπλα σε δεύτερο πλεγματικό άτομο άνθρακα. Η δομή B αποτελείται από δεσμό $C_s - Si_i - C_s$ με το άτομο Si_i ελαφρώς μεταποτισμένο από το κέντρο του δεσμού. Κάθε μία από τις δομές A και B αναμένεται από θεωρητικούς υπολογισμούς^{5,6} να δίνουν έξι Localized Vibrational Modes (LVMs). Πρόσφατες μελέτες φασμάτων IR⁷ που έχουν ληφθεί σε θερμοκρασία 10 K , εντοπίζουν έξι ζώνες απορρόφησης στα $540.4, 543.4, 579.8, 640.6, 730.4, 842.4 \text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στη δομή B και πέντε ζώνες απορρόφησης στα $594.6, 596.9, 722.4, 872.6, 953 \text{ cm}^{-1}$ που αποδίδονται στη δομή A.

Με αύξηση της δόσης ακτινοβόλησης τα κέντρα C_i , (C_iO_i) και (C_iC_s) μπορούν να δράσουν⁸ σαν κέντρα συσσώρευσης των Si_i , και έτσι δημιουργούνται οικογένειες κέντρων του τύπου $C_i(Si_i)_n$, $C_iO_i(Si_i)_n$ και $C_iC_s(Si_i)_n$, όπως περιμέναμε παράγονται. Δύο LVM συχνότητες απορρόφησης στα 959 και 966 cm^{-1} σχετίζονται με το κέντρο³ $C_i(Si_i)$ και άλλες δύο LVM συχνότητες στα 940 και 1024 cm^{-1} σχετίζονται με το κέντρο³ $C_iO_i(Si_i)$. Στην εργασία αυτή εκτός από τα παραπάνω δύο ζεύγη, εντοπίστηκε και ένα άλλο ζεύγος με συχνότητες στα 987 και 993 cm^{-1} , το οποίο το αποδώσαμε στην ατέλεια $C_iC_s(Si_i)$.

Πειραματικές λεπτομέρειες

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν δείγματα πυριτίου κατασκευασμένα από την εταιρία MEMC. Η συγκεντρώσεις οξυγόνου και άνθρακα στα δείγματα αυτά φαίνονται στον πίνακα I. Τα δείγματα αυτά ακτινοβολήθηκαν με ταχέα νετρόνια σε θερμοκρασία $T \sim 40^{\circ}\text{C}$, με δόση $D = 1 \times 10^{17} \text{ neut.cm}^{-2}$. Οι σημειακές ατέλειες που δημιουργήθηκαν μελετήθηκαν με φασματόμετρο υπέρυθρου (IR). Τα δείγματα μετά την ακτινοβόληση υποβλήθηκαν σε διαδικασία ισόχρονων ανοπτήσεων 15min με βήμα $\approx 10^{\circ}\text{C}$. Μετά από κάθε ανόπτηση ελαμβάνετο το IR φάσμα του δείγματος με ένα φασματόμετρο τύπου JASCO-IR 700 διπλής δέσμης. Ένα Float-zone δείγμα ίσου πάχους χρησιμοποιήθηκε σαν αναφορά, ώστε να αφαιρείται η συνεισφορά των δύο φωνονίων που οφείλεται στο πλέγμα του πυριτίου Si από το τελικά φάσμα.

Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

A. Η ζώνη απορρόφησης με συχνότητα στα 544 cm^{-1}

Στο Σχήμα 1 φαίνεται η ζώνη απορρόφησης στα 544 cm^{-1} μετά την ακτινοβόληση σε δείγμα πυριτίου με προσμίξεις άνθρακα. Η συμπεριφορά της ζώνης αυτής κατά την διάρκεια της ανόπτησης φαίνεται στο Σχήμα 2. Στην συνέχεια παρουσιάζουμε σημαντικά στοιχεία που σχετίζονται την ζώνη στα 544 cm^{-1} με το κέντρο $C_i C_s$:

- i. Η ζώνη αυτή εμφανίζεται μόνο σε πυρίτιο με υψηλή συγκέντρωση άνθρακα και γενικά είναι εντονότερη όσο η περιεκτικότητα του δείγματος σε άνθρακα είναι μεγαλύτερη (Σχήμα 3a).
- ii. Στο Σχήμα 3b φαίνεται η ένταση της 544 cm^{-1} σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του οξυγόνου $[O_i]$, στο υλικό. Το γεγονός ότι η ένταση αυτής της ζώνης δεν αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αρχικού οξυγόνου απομακρύνει τον συσχετισμό της με το κέντρο ($C_i O_i$). Γενικά περιμένουμε⁹ όσο περισσότερο οξυγόνο έχουμε στο δείγμα σε σχέση με τον άνθρακα τόσο περισσότερα κέντρα $C_i O_i$ να δημιουργούνται σε σχέση με τα κέντρα $C_i C_s$. Αυτό σημαίνει αύξηση του καναλιού $C_i + O_i \rightarrow (C_i O_i)$ με αντίστοιχη μείωση του καναλιού $C_i + C_s \rightarrow (C_i C_s)$. Ετσι, το γεγονός ότι η ένταση της ζώνης 544 cm^{-1} φαίνεται να ελαττώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αρχικού οξυγόνου, αποτελεί μία ακόμα ένδειξη της σχέσης της με το κέντρο ($C_i C_s$).
- iii. Οπως φαίνεται από το Σχήμα 2 η ένταση της ζώνης των 544 cm^{-1} είναι σταθερή μέχρι την θερμοκρασία των 250°C . Η συμπεριφορά της με την θερμοκρασία είναι ίδια με εκείνη της ζώνης¹⁰ $969 \text{ meV PL(Photoluminescence)}$ και την $E_v + 0.09 \text{ eV DLTS κορυφή}$ ¹¹, καθώς και τις γραμμές¹⁰ LVM του κέντρου ($C_i C_s$).
- iv. Μελέτες των σημειακών ατελειών σε πυρίτιο ακτινοβολημένο με νετρόνια δείχνουν¹² την παρουσία δύο συχνοτήτων LVM στα 530 και 550 cm^{-1} . Θεωρητικοί υπολογισμοί¹³ δίδουν στην ίδια περιοχή συχνότητες LVM του κέντρου τετρα-ενδοπλεγματικού πυριτίου (Si_i)₄. Είναι λογικό κατά συνέπεια να θεωρήσουμε ότι η ζώνη των 544 cm^{-1} σχετίζεται με αυτό το κέντρο. Όμως η συμπεριφορά των ζωνών 530 και 550 cm^{-1} με την θερμοκρασία δείχνει¹² βαθμιαία πτώση με την αύξηση της θερμοκρασίας και εξαφάνιση κοντά στους 500°C , σε αντίθεση με τη συμπεριφορά της έντασης της 544 cm^{-1} , η οποία παρουσιάζει ευστάθεια μέχρι τους 300°C , στην συνέχεια μείωση και τελικά εξαφάνιση κοντά στους 400°C .
- v. Τα σήματα από το κέντρο ($C_i C_s$), όπως το περιμέναμε εμφανίζονται ισχυρότερα σε δείγματα ακτινοβολημένα με νετρόνια παρά με ηλεκτρόνια. Για την ακρίβεια κατά την διάρκεια της ακτινοβόλησης μεγάλος αριθμός κενών και ενδοπλεγματικών ατελειών καταστρέφονται ($V + Si_i \rightarrow \emptyset$). Αυτή η διαδικασία είναι λιγότερο αποτελεσματική σε υλικό που έχει ακτινοβοληθεί με νετρόνια αφού τα κενά που δημιουργούνται εύκολα παίρνουν μέρος στο σχηματισμό μεγάλων κέντρων οξυγόνου-πλεγματικών κενών ($V_n O_m$) και έτσι περισσότερες ενδοπλεγματικές ατέλειες του Si είναι διαθέσιμες. Ειδικότερα σε υλικά όπου έχουμε προσμίξει άνθρακα περιμένουμε περισσότερα ενδοπλεγματικά άτομα άνθρακα C_i να δημιουργούνται όταν τα δείγματα ακτινοβοληθούν με νετρόνια και συνεπώς έχουμε περισσότερα κέντρα άνθρακα-άνθρακα. Κατά συνέπεια ένα σήμα που είναι ασθενές και προέρχεται από τέτοιο κέντρο σε υλικό ακτινοβολημένο με ηλεκτρόνια αναμένουμε να είναι ισχυρότερο σε δείγμα πυριτίου ακτινοβολημένο με νετρόνια. Είναι λοιπόν λογικό να θεωρήσουμε συσχέτιση μεταξύ της ζώνης απορρόφησης των 544 cm^{-1} με το κέντρο ($C_i C_s$).
- vi. Επιπρόσθετα η ζώνη απορρόφησης των 544 cm^{-1} βρίσκεται πολύ κοντά στις παραπτοριώμενες συχνότητες⁷ LVMs με τιμές στα 540.4 και 543.4 cm^{-1} . Εξ' αιτίας της χρήσης φασματογράφου διπλής δέσμης, οι ζώνες απορρόφησης στο υπέρυθρο αναμένονται πιο διαπλατυσμένες σε σχέση με εκείνες στα FTIR φάσματα Μπορούμε λοιπόν εύλογα να θεωρήσουμε ότι στη ζώνη των 544 cm^{-1} , στη θερμοκρασία δωματίου, αναμένεται να συνεισφέρουν τα σήματα των δύο γειτονικών ζωνών στα 540.3 και 543.3 cm^{-1} , που αποδίδονται στο κέντρο ($C_i C_s$) (αναφ.7) σε κρυογενικές θερμοκρασίες.
- vii. Είναι λοιπόν προφανές ότι αν υπάρχει σήμα του κέντρου ($C_i C_s$) στα φάσματα IR σε θερμοκρασία δωματίου αυτό θα έπρεπε να εμφανίζεται στη συχνότητα των 544 cm^{-1} .

B. Οι ζώνες απορρόφησης με συχνότητες στα 987 and 993 cm^{-1}

Μελέτες των LVM σε ακτινοβολημένο πυρίτιο με ηλεκτρόνια έχουν ταυτοποιήσει μόνο τις σημειακές ατέλειες του τύπου $C_i (Si_i)$ και $C_i O_i (Si_i)$. Οι ζώνες απορρόφησης τους εμφανίζονται³ στο φάσμα σε θερμοκρασία δωματίου. Στην μελέτη μας όπου τα δείγματα

έχουν υποστεί ακτινοβόληση με νετρόνια επίσης εντοπίστηκαν αυτά τα κέντρα. Επί πλέον εντοπίσθηκε και ένα άλλο ζεύγος ζωνών απορρόφησης στα 987 και 993 cm^{-1} , που δεν έχουν αναφερθεί έως τώρα στην βιβλιογραφία. Στο Σχήμα 1 φαίνονται στο φάσμα υπερύθρου (IR) οι ζώνες στα 987 και 993 cm^{-1} . Η συμπεριφορά τους μετά την ανόπτηση φαίνεται στο Σχήμα 2.

Σε δείγματα Si ακτιβολημένων με νετρόνια η σύλληψη Si από τις προσμίξεις και τις σημειακές ατέλειες μπορεί πιο εύκολα να εξεταστεί και να κατανοηθεί αφού ένα μεγάλο τμήμα των κενών που παράγονται από ακτινοβόληση σχηματίζουν μεγάλα κέντρα πλεγματικών κενών. Κατά συνέπεια είναι λογικό να ερευνήσουμε τον σχηματισμό του κέντρου $C_iC_s(Si_i)$. Αυτό το κέντρο είναι το πρώτο μέλος της οικογένειας $C_iC_s(Si_i)_n$ και ο σχηματισμός του έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες⁸ σαν αποτέλεσμα της ανάλυσης πειραματικών δεδομένων που αφορούν στις διαδικασίες που σχετίζονται με την παρουσία άνθρακα στο Si. Οι συνθήκες ακτινοβόλησης και η εμφάνιση των ζωνών 987 και 993 cm^{-1} στο φάσμα αμέσως μετά την ακτινοβόληση σε θερμοκρασία δωματίου μαζί με τις ζώνες των κέντρων $C_i(Si_i)$ και $C_iO_i(Si_i)$ ευνοεί τον συσχετισμό των ζωνών αυτών με το κέντρο $C_iC_s(Si_i)$. Μπορεί να υποστηριχθεί ότι οι ζώνες στα 987 και 993 cm^{-1} οφείλονται στο κέντρο $C_i(Si_i)_2$, δηλαδή στο δεύτερο μέλος της οικογένειας $C_i(Si_i)_n$. Σε αυτή την περίπτωση θα περίμενε κανείς το πλάτος των κορυφών στα 987 και 993 cm^{-1} να είναι μικρότερο από τα πλάτη των 953 and 960 cm^{-1} του κέντρου $C_i(Si_i)$ και όχι μεγαλύτερο όπως παρατηρήθηκε στα φάσματά μας. Παρόμοια επιχειρήματα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν εναντίον της συσχέτισης των συχνοτήτων 987 και 993 cm^{-1} με τη σημειακή ατέλεια $C_iO_i(Si_i)_2$ δηλαδή, το δεύτερο μέλος της οικογένειας $C_iO_i(Si_i)_n$.

Συμπεράσματα

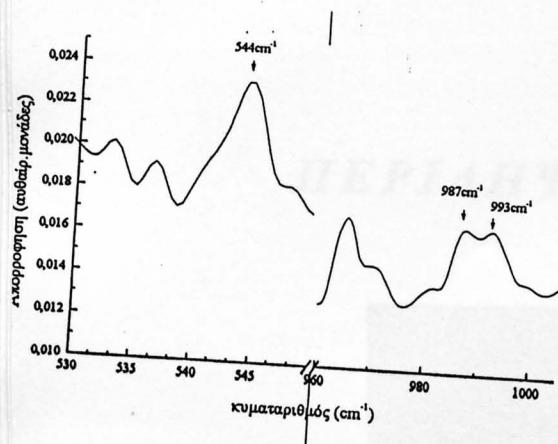
Στην εργασία αυτή με την βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, εξετάσαμε διάφορες συχνότητες LVM δειγμάτων πυριτίου πλούσιο σε οξυγόνο και άνθρακα που είχαν ακτινοβοληθεί με νετρόνια. Μία ζώνη απορρόφησης στα 544 cm^{-1} , εντοπίστηκε για πρώτη φορά σε θερμοκρασία δωματίου και σχετίστηκε με το κέντρο (C_iC_s) κυρίως για τους παρακάτω λόγους: (i) εμφανίζεται σε δείγματα με υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα και η έντασή της μεταβάλλεται με την συγκέντρωση του άνθρακα στο υλικό (ii) η θερμοκρασιακή της ευστάθεια είναι όμοια με τις αναφορές για το κέντρο C_iC_s από άλλες πειραματικές τεχνικές και (iii) η συχνότητά της έχει τιμή πολύ κοντά στις δύο συχνότητες που έχουν αποδοθεί στην δομή B του κέντρου (C_iC_s), για μετρήσεις FTIR σε χαμηλές θερμοκρασίες. (iv) Επίσης αποκλείσαμε συσχετίσεις της ζώνης των 544 cm^{-1} με άλλους σχηματισμούς που αναμένεται να δημιουργούνται κάτω από παρόμοιες συνθήκες. Άλλες δύο ζώνες στα 987 και 993 cm^{-1} αποδίδονται στο κέντρο $C_iC_s(Si_i)$. Πρόκειται για σημειακή ατέλεια δεύτερης γενιάς που σχηματίζεται όταν το κέντρο (C_iC_s) παγιδεύει ένα ενδοπλεγματικό άτομο πυριτίου κατά την διάρκεια της ακτινοβόλησης με νετρόνια. Σημειώνουμε ότι το κέντρο αυτό έχει ερευνηθεί στο παρελθόν αλλά έως τώρα δεν είχαν καταγραφεί ζώνες IR που να σχετίζονται με την ύπαρξή του.

Βιβλιογραφία

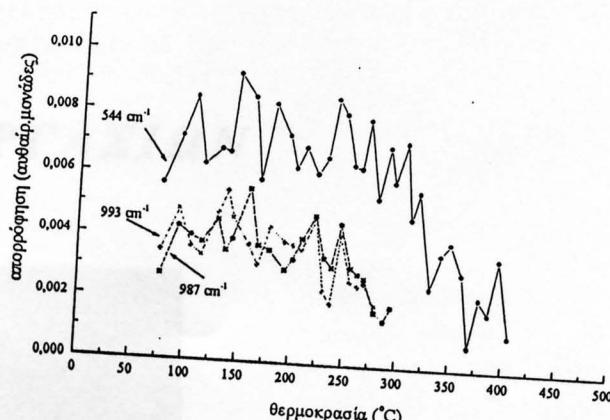
- ¹ B. Pajot, In Crystalline Silicon, emis Datareview series, No **42**, 492 (1999).
- ² R. C. Newman and J. B. Willis, J. Phys. Chem. Solids **26**, 373 (1965).
- ³ G.Davies and R.C.Newman, In Handbook in Semiconductors, edited by T.S.Moss, Elsevier Science, Amsterdam, Vol.**3b**, 1557 (1994).
- ⁴ L. W. Song, X. D. Zhan, B. W. Benson, and G. Watkins, Phys. Rev. B **42**, 5765 (1990).
- ⁵ P. Leary, R. Jones, S. Oberg, and V. J.B. Torres, Phys. Rev. B **55**, 2188 (1997).
- ⁶ R. B. Capaz, A. Dal Pino Jr., and J. D. Ioannopoulos, Phys. Rev. B **58**, 9845 (1998).
- ⁷ E. V. Lavrov, L. Hoffmann, and B.Bech Nielsen, Phys. Rev. B **60**, 8081 (1999).
- ⁸ G. Davies, Mater. Sci. Forum **38-41**, 151 (1989).
- ⁹ E. Fretwurt, M. Kuhuke, M. Moll, G. Lindstrom, 1st ENDEASD workshop, Santorini, Greece (1999)
- ¹⁰ G. Davies, Phys. Reports. **176**, 83 (1989).
- ¹¹ P.J. Drevinsky, C.E Caefer, L.C.Kimerling and J.L. Benton in Defect Control in Semiconductors edited by K.Sumino, North-Holland,Amsterdam, **1**, 341 (1990).
- ¹² R.C. Newman and D.H.J. Totterdell, J. Phys. C, Solid State Physics, **8**, 3944 (1975).
- ¹³ B. J. Coomer, J. P. Goss, R. Jones, S Oberg and P.R. Briddon, J. Phys: Condens. Matter **13**, L1 (2001).

Πίνακας 1. Οι αρχικές συγκεντρώσεις οξυγόνου και άνθρακα στα δείγματα.

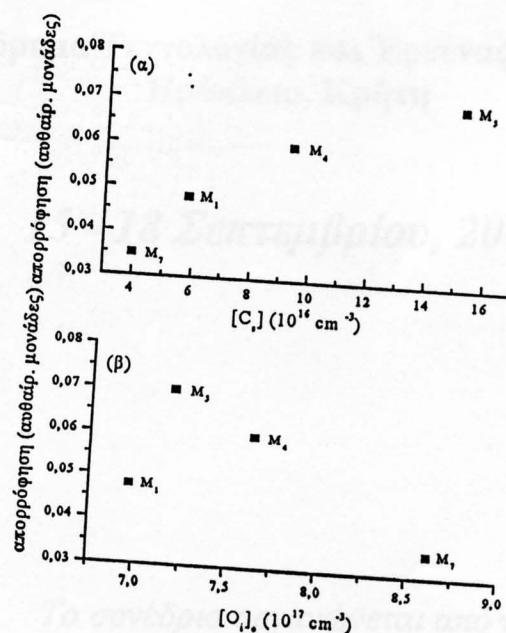
Δείγμα	$[O_i]_o \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$[C_s] \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
M_1	6.97	5.85
M_4	7.65	9.35
M_5	7.19	15.2
M_7	8.62	4.0



Σχήμα 1: Οι ζώνες απορρόφησης στα 544, 987 και 993 cm^{-1} .



Σχήμα 2: Η εξέλιξη με την θερμοκρασία των ζωνών στα 544, 987 και 993 cm^{-1} .



Σχήμα 3: (a) η ένταση της ζώνης στα 544 cm^{-1} σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του άνθρακα και (b) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξυγονού αξιού στα δείγματα.