

Μελέτη της επίδρασης θερμικών δοτών στην γενική συμπεριφορά ατελειών σε ακτινοβολημένο πυρίτιο.

Χ. Α. Λόντος¹, Γ. Δ. Αντωνάρας¹, Χ. Πανδής¹, Μ. Ποτσίδη¹, Ε. Στακάκης², Α. Misiuk³, V.V. Emtsev⁴

¹Πανεπιστήμιο Αθηνών

Τμήμα Φυσικής, Τομέας Στερεάς Κατάστασης
Πανεπιστημιούπολη, Ζωγράφου, Αθήνα 157 84

² Ινστιτούτο Ερευνών “Δημόκριτος” ΕΚΕΦΕ
Αγία Παρασκευή Αττικής, Αθήνα 153 10

³ Institute of Electron Technology, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

⁴ Ioffe Physikotechnical Institute of the Russian Academy of Sience, Polytechnicheskaya
ul. 26, 104021 St. Petesburg, Russia

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται σε μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR) σε δείγματα πυριτίου πλούσια σε οξυγόνο (Czochralski -grown Si) που ακτινοβολήθηκαν με ταχέα νετρόνια. Πριν την ακτινοβόληση τα δείγματα υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 450°C και στους 650°C αντίστοιχα υπό υψηλή υδροστατική πίεση $P \approx 10\text{Kbar}$, με στόχο την εισαγωγή θερμικών δοτών (thermal donors, TDs), νέων δοτών (NDs) αντίστοιχα. Ο σκοπός της εργασίας ήτο η μελέτη της επίδρασης των δοτών στην θερμοκρασιακή εξέλιξη των κέντρων ατελειών γενικού τύπου V_nO_m , όπου το σύμβολο V αναφέρεται σε πλεγματικό κενό (vacancy) και το σύμβολο O σε οξυγόνο, που εισάγονται στο πυρίτιο με την ακτινοβόληση. Κύριο εύρημα είναι η μικρή αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτυσης του κέντρου VO καθώς και η πτώση της έντασης των κορυφών των διαφόρων κέντρων V_nO_m , στα δείγματα που είχαν υποστεί θερμική κατεργασία υπό πίεση πριν την ακτινοβόληση, σε σχέση με τα δείγματα που δεν είχαν υποστεί κατεργασία.

Λέξεις κλειδιά :

Πυρίτιο, θερμικοί δότες, ατέλειες από ακτινοβόληση, Υπέρυθρη φασματοσκοπία

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη της συμπεριφοράς του οξυγόνου στο πυρίτιο γίνεται με εντατικά από τις αρχές της δεκαετίας του 1950, όταν το πυρίτιο άρχισε να καθιερώνεται σαν το βασικό υλικό της ηλεκτρονικής τεχνολογίας. Κατ' αρχήν το οξυγόνο ως πρόσμιξη ευρίσκεται πάντα στο πυρίτιο, εισαγόμενο¹ αναπόφευκτα κατά την διαδικασία της παρασκευής, είναι δε ηλεκτρικά ουδέτερο. Εντούτοις εμφανίζει την τάση να ενώνεται με διάφορες προσμίξεις και ατέλειες στο πλέγμα του Si, με αποτέλεσμα κατά τις διάφορες κατεργασίες ένας μεγάλος αριθμός ηλεκτρικά ενεργών, ως επί το πλείστον ατελειών, που συνδέονται με το οξυγόνο να σχηματίζονται. Οι ατέλειες αυτές γενικά επηρεάζουν τις ηλεκτρικές, θερμικές, μηχα-

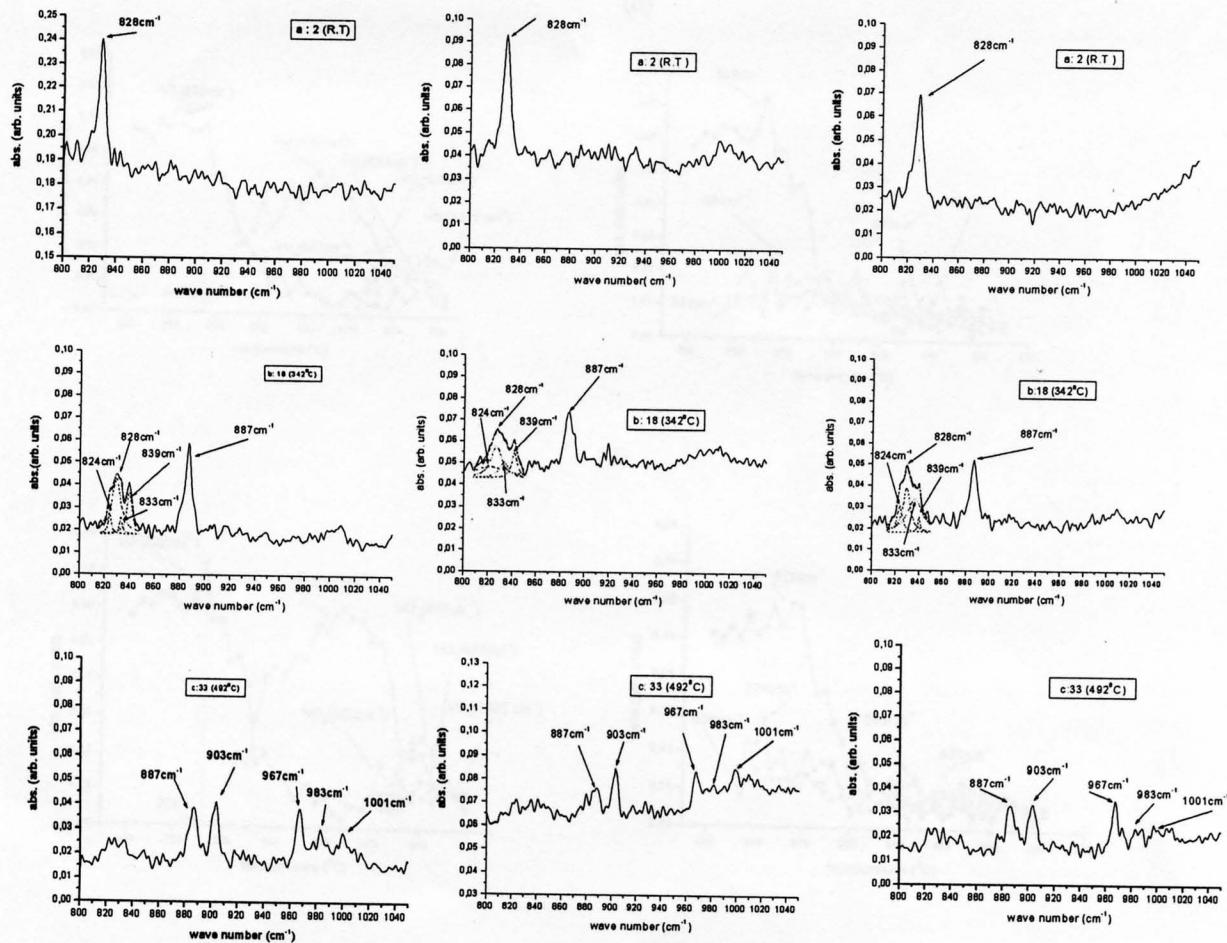
νικές κλπ, ιδιότητες του πυριτίου συνήθως προς το χειρότερο . Είναι αρκετά γνωστό από την διεθνή βιβλιογραφία ότι οι θερμικές κατεργασίες πλουσίου σε οξυγόνο πυρίτιο στην περιοχή των 450°C , οδηγούν στον σχηματισμό μιας κατηγορίας ατελειών καλουμένης θερμικοί δότες^{2,3}, TDs. Μολονότι είναι πέραν πάσης αμφιβολίας ότι οι θερμικοί δότες αποτελούνται από συσσωματώματα ατόμων ενδοπλεγματικού οξυγόνου, η δομή τους δεν είναι πλήρως γνωστή ούτε και η κινητική του σχηματισμού και της καταστροφής τους . Διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί κατά καιρούς^{4,5} σε σχέση με τα παραπάνω θέματα , αλλά εξακολουθούν να υπάρχουν ανοικτά ερωτήματα . Μια άλλη κατηγορία θερμικών δοτών παρατηρείται με θερμικές κατεργασίες στην περιοχή θερμοκρασιών $650^{\circ}\text{C}-800^{\circ}\text{C}$. Καλούνται , νέοι δότες , NDs , και έχουν συστηματικά μελετηθεί στην βιβλιογραφία^{6,7}. Εισάγουν πιο ρηχές ενεργειακές στάθμες στο χάσμα του πυριτίου , έχουν δε μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα από τους TDs. Γενικά η εφαρμογή υψηλής υδροστατικής πίεσης αυξάνει⁸ τον ρυθμό παραγωγής των θερμικών δοτών .

Όταν πλούσιο σε οξυγόνο πυρίτιο ακτινοβοληθεί με νετρόνια δημιουργούνται^{9,10} διάφορες ατέλειες V_nO_m . Οι πλέον γνωστές¹⁰ από αυτές είναι οι VO , VO_2 , VO_3 , VO_4 , V_2O , V_3O_2 V_3O κ.α . Ο σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης των θερμικών δοτών στην συμπεριφορά και ειδικότερα στις καμπύλες εξέλιξης μετά της θερμοκρασίας των διαφόρων ατελειών V_nO_m .

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

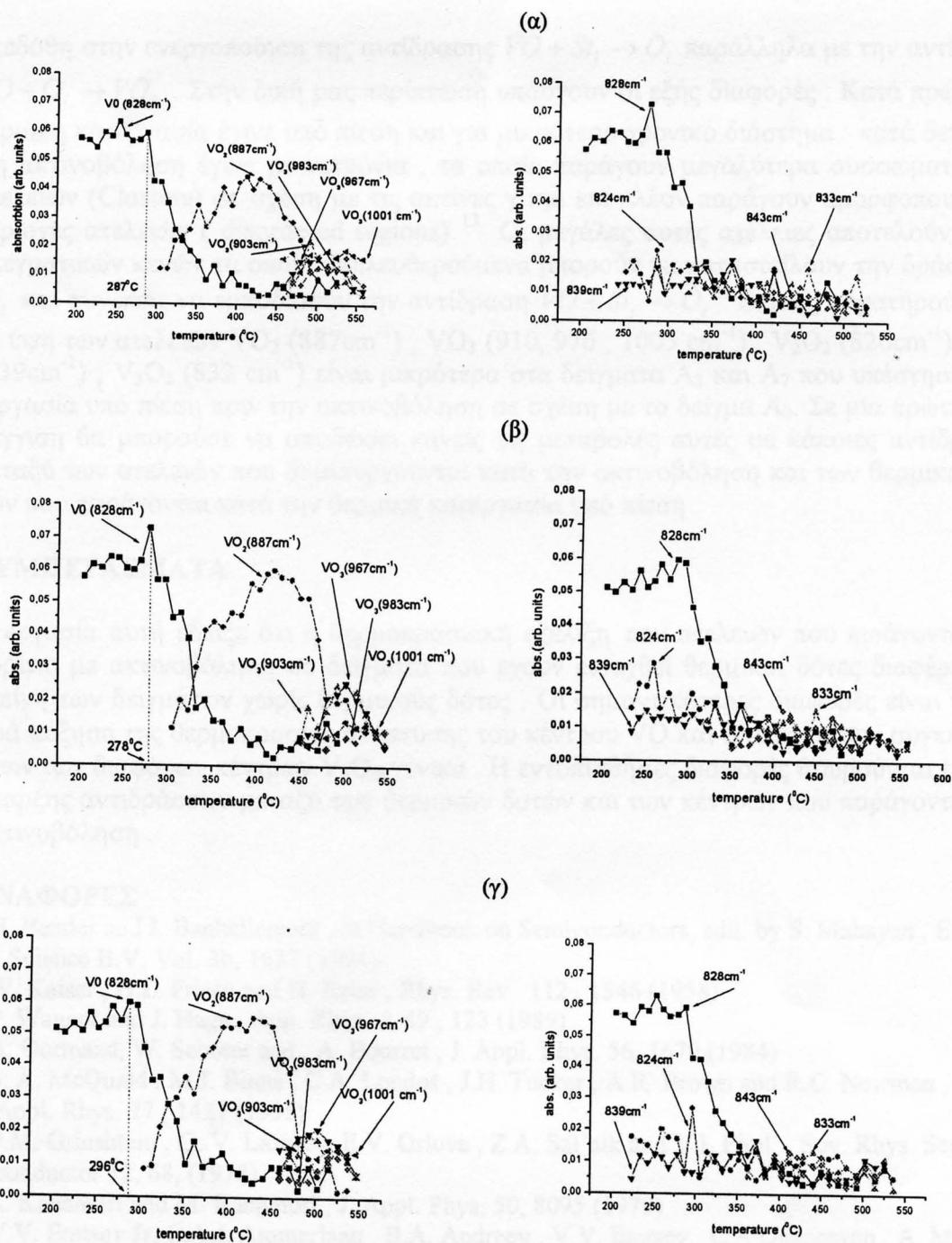
Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν δείγματα Czochralski-grown Si με αρχική συγκέντρωση οξυγόνου $[O_i] = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Τα δείγματα αυτά πάχους $\approx 2\text{mm}$, γυαλισμένα με μηχανικό τρόπο και από τις δύο πλευρές , υπέστησαν θερμικές κατεργασίες τα μεν στους $T_1 = 450^{\circ}\text{C}$, για $t = 10\text{h}$ υπό υψηλή υδροστατική πίεση $P_1 \approx 11\text{Kbars}$, τα δε στους $T_1 = 650^{\circ}\text{C}$, για $t = 10\text{h}$ υπό πίεση $P_1 \approx 11\text{Kbars}$. Στην συνέχεια και μαζί με ένα επί πλέον δείγμα που δεν υπέστη καμία θερμική κατεργασία , υποβλήθηκαν σε ακτινοβόληση με ταχέα νετρόνια , δόσης $D = 8 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2$. Η θερμοκρασία της ακτινοβόλησης ήτο $\approx 50^{\circ}\text{C}$. Μετά την ακτινοβόληση ελήφθησαν μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας . Τα δείγματα υπεβλήθησαν σε διαδικασία ισόχρονης ανόπτυσης , χρονικής διάρκειας 30min κάθε φορά , στην περιοχή θερμοκρασίας $200^{\circ}-600^{\circ}\text{C}$, με βήμα $\approx 10^{\circ}\text{C}$. Στο τέλος κάθε ανόπτυσης ελαμβάνοντο τα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας με στόχο την παρακολούθηση της έντασης των κορυφών των διαφόρων ατελειών συναρτήσει της θερμοκρασίας .

Το σχήμα 1 δίνει τα φάσματα IR των δειγμάτων A₀ (χωρίς καμία θερμική κατεργασία) , A₃ (450°C , 10h , 11 Kbar) και A₇ (650°C , 10h, 11Kbar) , αντίστοιχα . σε διάφορες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες της διαδικασίας ισόχρονης ανόπτυσης . Στα φάσματα αυτά φαίνονται διάφορες κορυφές που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες ατέλειες , ήδη καταγεγραμμένες στην βιβλιογραφία^{9,10}. Το σχήμα 2 δίνει την θερμοκρασιακή εξέλιξη των κορυφών VO (830cm^{-1}) , VO_2 (887cm^{-1}) , VO_3 (910 , 976 , 1005 cm^{-1}) , V_2O_2 (826cm^{-1}) , V_2O (839cm^{-1}) , V_3O_2 (832 cm^{-1}) για τα δείγματα A₀ (Σχήμα 2α), A₃ (Σχήμα 2β) , A₇ (Σχήμα 2γ) , αντίστοιχα .



Σχήμα 1 . Φάσματα IR δειγμάτων A_0 (as-grown) 1^η στήλη , $A_3(450^0\text{C}, 11\text{Kb}, 10\text{h})$ 2^η στήλη , $A_7(650^0\text{C}, 11\text{Kb}, 10\text{h})$ 3^η στήλη σε διάφορες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες της διαδικασίας ισόχρονης ανόπτυσης .

Η εξέλιξη των κορυφών του δείγματος A_0 είναι η αναμενόμενη και η αντίστοιχη συμπεριφορά συμφωνεί με εκείνη προηγούμενων δημοσιεύσεων ¹¹. Λόγω της 30 λεπτών ισόχρονης ανόπτυσης το ύψος της κορυφής του VO αρχίζει να ελαττώνεται στην θερμοκρασία $T_{A_0} = 278^0\text{C}$ σε σύγκριση με εκείνη των 300⁰C της 15 λεπτών ισόχρονης ανόπτυσης . Στα δείγματα A_3 και A_7 οι αντίστοιχες θερμοκρασίες πτώσης του VO είναι $T_{A_3} = 287^0\text{C}$ και $T_{A_7} = 296^0\text{C}$ αντίστοιχα (Σχήμα 1). Παρατηρείται λοιπόν μία αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτυσης στα δείγματα που έχουν υποστεί αρχική θερμική κατεργασία υπό πίεση . Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε αντίθεση από προηγούμενες δημοσιεύσεις ¹² για δείγματα πυριτίου που είχαν υποστεί θερμική κατεργασία και στην συνέχεια ακτινοβολήθηκαν με ακτίνες γ. Εκεί ευρέθη σημαντική μείωση της θερμοκρασίας ανόπτυσης του κέντρου VO η οποία



Σχήμα 2 Θερμοκρασιακή εξέλιξη των διαφόρων ατελειών που εντοπίστηκαν με την μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας στα δείγματα A_0 (Σχήμα 2α), A_3 (Σχήμα 2β) και A_7 (Σχήμα 2γ).

απεδόθη στην ενεργοποίηση της αντίδρασης $VO + Si_i \rightarrow O_i$ παράλληλα με την αντίδραση $VO + O_i \rightarrow VO_2$. Στην δική μας περίπτωση υπάρχουν οι εξής διαφορές : Κατά πρώτον, η θερμική κατεργασία έγινε υπό πίεση και για μικρότερο χρονικό διάστημα · κατά δεύτερον , η ακτινοβόληση έγινε με νετρόνια , τα οποία παράγουν μεγαλύτερα συσσωματώματα ατελειών (Clusters) σε σχέση με τις ακτίνες γ και επί πλέον παράγουν αμορφοποιημένες περιοχές ατελειών (disordered regions) ¹³. Οι μεγάλες αυτές ατέλειες αποτελούν πηγές πλεγματικών κενών τα οποία απελευθερούμενα μπορούν να καταστείλουν την δράση των Si_i και συνεπώς να εμποδίσουν την αντίδραση $VO + Si_i \rightarrow O_i$. Επίσης παρατηρούμε ότι τα ύψη των ατελειών VO_2 (887cm^{-1}) , VO_3 ($910, 976, 1005\text{ cm}^{-1}$) , V_2O_2 (826cm^{-1}) , V_2O (839cm^{-1}) , V_3O_2 (832 cm^{-1}) είναι μικρότερα στα δείγματα A_3 και A_7 που υπέστησαν κατεργασία υπό πίεση πριν την ακτινοβόληση σε σχέση με το δείγμα A_0 . Σε μία πρώτη προσέγγιση θα μπορούσε να αποδώσει κανείς τις μεταβολές αυτές σε κάποιες αντιδράσεις μεταξύ των ατελειών που δημιουργούνται κατά την ακτινοβόληση και των θερμικών δοτών που παράγονται κατά την θερμική κατεργασία υπό πίεση .

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εργασία αυτή έδειξε ότι η θερμοκρασιακή εξέλιξη των ατελειών που εισάγονται στο πυρίτιο με ακτινοβόληση σε δείγματα που έχουν εισαχθεί θερμικοί δότες διαφέρει από εκείνη των δειγμάτων χωρίς θερμικούς δότες . Οι σημαντικότερες διαφορές είναι η ελαφρά αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτυσης του κέντρου VO και η μείωση των συγκεντρώσεων των διαφόρων κέντρων V_nO_m γενικά . Η εντοπισθήσες διαφορές θεωρούνται ένδειξη ύπαρξης αντιδράσεων μεταξύ των θερμικών δοτών και των κέντρων που παράγονται από ακτινοβόληση .

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- ¹ H. Bender and J. Banhellemont , in Handbook on Semiconductors, edit. by S. Mahayan , Elsevier , Science B.V, Vol. 3b, 1637 (1994).
- ² W. Kaiser , H.L. Frisch and H. Reiss , Rhys. Rev . 112 , 1546 (1958)
- ³ P. Wagner and J. Hage , App. Rhys. A 49 , 123 (1989)
- ⁴ A. Ourmazd, W. Schoter and , A. Bourret , J. Appl. Rhys. 56, 1670 (1984)
- ⁵ S. A. McQuaid , M.J. Binns , C.A. Londos , J.H. Tucker , A.R. Brown and R.C. Newman , J, Appl. Rhys. 77 , 1427 (1995)
- ⁶ P.M. Grinshtein , G. V. Lazarev, E.V. Orlova , Z.A. Sal'nik and V.I. Fitul' , Sov. Rhys. Semiconductor 12, 68, (1978)
- ⁷ A. Kanamori and M. Kanamori , J. Appl. Phys. 50, 8095 (1979)
- ⁸ V.V. Emtsev Jr, C.A.J. Ammerlaan , B.A. Andreev , V.V. Emtsev , C.A Oganesyan , A. Misiuk , C.A londos , J. Mat. Sci. :Materials in Electronics 12 , 223 (2001)
- ⁹ J. Corbett , G. Watkins and R. McDonald , Rhys. Rev. 135, A 1381 (1964)
- ¹⁰ C.A Londos , L. G. Fytros , G. J. Georgiou , Defect and Diffusion Forum, Vols 171-172, 1 (1999)
- ¹¹ N.V. Sarlis . C.A. Londos, and L.G. Fytros , J.Appl. Phys. 81, 1645 (1997)
- ¹² K. Schmalz. T.Tittelbach, V.V Emtsev and Yu.N. Daluda , phys. stat. sol. (a) 116, K37 (1989)
- ¹³ H. Stein , in: 2nd Internat . Conf. Neutron Transmutation Doping in Semiconductor , Ed. J. Meese, Plenum Press, New York 1979 (p. 229) .