

XX ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ
ΣΥΝΕΔΡΙΟ φ.Σ.Κ και Ε.Υ

(15)

Ιωάννινα

25/9 - 26/9/2004

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΗΝ ΙΖΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΤΟ CZOCHRALSKI ΠΥΡΙΤΙΟ

Ποτσίδη Μ.¹, Λόντος X.A¹, Αντωνάρας Γ. Δ.¹, Ανδριανάκης A¹ και V.V. Emtsev³

¹Πανεπιστήμιο της Αθήνας, τμήμα φυσικής, στερεάς κατάστασης, Panepistimiopolis Zografos 157.84, Αθήνα, Ελλάδα, ηλεκτρονικό ταχυδρομείο: hkontos@phys.uoa.gr

³Ιδρυμα Ioffe Physicotecnical ρωσικής ακαδημίας των επιστημών, 26 Politekhnicheskaya ST, Αγία Πετρούπολη 194021 Ρωσία, ηλεκτρονικό ταχυδρομείο: emtsev@mail.ioffe.ru

Περίληψη

Η παρούσα εργασία αναφέρεται σε ισόχρονες θερμοκρασιακές ανοπτύσεις που έγιναν σε δείγματα Cz-Si με υψηλές και χαμηλές συγκεντρώσεις άνθρακα, από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι 1200 °C. Εκθέτουμε τα αποτελέσματα μετρήσεων υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR) αναφερόμενα στη θερμική εξέλιξη των διάφορων ζωνών, που έχουν σχέση με την ιζηματοποίηση του οξυγόνου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανόπτυσης. Η επίδραση του άνθρακα στη φασματική συμπεριφορά τους εξετάζεται. Παρατηρήθηκε ότι στο δείγμα που είναι πλούσιο σε άνθρακα το ενδοπλεγματικό οξυγόνο υφίσταται ανόπτυση σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ό,τι στο δείγμα με χαμηλότερη συγκέντρωση άνθρακα. Δύο ζώνες στα 1060 και 1080 cm⁻¹, που αποδίδονται σε σφαιροειδή ιζημάτων και μια άλλη ζώνη στα 1099 cm⁻¹ που σχετίζεται με τη διάλυση των δισκοειδών ιζημάτων και το σχηματισμό μικροιζημάτων, εμφανίζονται στα φάσματα των δειγμάτων Si τα οποία είναι πλούσια σε άνθρακα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και αναπτύσσουν υψηλότερες εντάσεις. Αυτό δείχνει ότι η επιτάχυνση της διαδικασίας ιζηματοποίησης του οξυγόνου συμβαίνει μέσω του σχηματισμού των σφαιροειδών ιζημάτων τα οποία έχουν τη χαμηλότερη ενδοεπιφανειακή ενέργεια.

Εισαγωγή

Το οξυγόνο και ο άνθρακας είναι οι δύο πιο σημαντικές προσμίξεις που ενσωματώνονται ακούσια στο κρυσταλλικό πλέγμα του Si κατά τη διάρκεια της παραγωγής του. Κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας του Si σε υψηλές θερμοκρασίες η διάχυση των ατόμων οξυγόνου οδηγεί στην ιζηματοποίησή του (precipitation) και το σχηματισμό^{1,3} ιζημάτων SiO_x. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι η παρουσία του άνθρακα στο πλέγμα έχει μια σημαντική επιρροή⁴ στην ιζηματοποίηση του οξυγόνου. Εντούτοις, ο ακριβής ρόλος του άνθρακα στις διαδικασίες ιζηματοποίησης του οξυγόνου δεν είναι πλήρως κατανοητός, λόγω της πολυπλοκότητάς του. Έχει αναφερθεί ότι ο άνθρακας διευκολύνει^{2,5}, εμποδίζει⁶ ή ακόμα δεν έχει καμία επιρροή⁷ στην ιζηματοποίηση του οξυγόνου. Επιπλέον ο ρόλος^{2,8} του άνθρακα εξαρτάται από την θερμοκρασία της επεξεργασίας, από τις συγκεντρώσεις⁹ του υλικού σε άνθρακα και σε οξυγόνου και από το μέγεθος¹⁰ των ιζημάτων. Είναι επομένως προφανής η ανάγκη μιας πλήρους κατανόησης της συμπεριφοράς και των δύο προσμίξεων (άνθρακα και οξυγόνου) κατά την διαδικασία ιζηματοποίησης του οξυγόνου.

Σε αυτήν την εργασία εκθέτουμε τα αποτελέσματα μετρήσεων υπέρυθρης φασματοσκοπίας, σε θερμικά κατεργασμένα δείγματα Cz-Si με και χωρίς άνθρακα, που υποβάλλονται σε ισόχρονες ανοπτύσεις σε θερμοκρασίες μέχρι 1200 °C. Παρακολουθούμε την εξέλιξη των διάφορων ζωνών που αποδίδονται στα OPs, που αντιστοιχούν στις διάφορες μορφές και τις μορφολογίες που αποκτούν καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, στην προσπάθεια να κατανοήσουμε καλλίτερα τον ρόλο του άνθρακα στην διαδικασία ιζηματοποίησης του οξυγόνου.

Πειραματικές λεπτομέρειες

Δύο ομάδες δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν : δείγματα με $(\text{O}_i) = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $(\text{Cs}) < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ και δείγματα με $(\text{O}_i) = 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $(\text{Cs}) = 7.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ τα οποία έχουν χαμηλή και αντίστοιχα υψηλή συγκέντρωση σε άνθρακα. Οι τυπικές διαστάσεις τους ήταν $18 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$. Αντά τα δείγματα γναλίστηκαν μηχανικά και στην δύο πλευρές ώστε να γίνουν κατάλληλα για μετρήσεις στην περιοχή του υπέρυθρου. Στην συνέχεια τα δείγματα υπέστησαν δεκαπεντάλεπτες ισόχρονες ανοπτύσεις, σε βήματα των 10 βαθμών, σε ανοικτό φούρνο, από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 1200⁰ C. Οι μετρήσεις των φασμάτων στην περιοχή του υπέρυθρου έγιναν σε θερμοκρασία

δωματίου , μετά από κάθε στάδιο ανόπτυσης.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα σχήματα 1(a) και (b) παρουσιάζουν την μεταβολή σε σχέση με την θερμοκρασία της συγκέντρωσης του (O_i) σε δείγμα Cz-Si φτωχό σε άνθρακα (C(L)) και σε δείγμα Cz-Si σε πλούσιο άνθρακα (C(R)). Το σχήμα 1(c) παρουσιάζει την μεταβολή με την θερμοκρασία των συγκεντρώσεων του (C_s) σε (C(R)). Η ένταση του ενδοπλεγματικού οξυγόνου (O_i) παρακολουθείται από το πλάτος της ζώνης απορρόφησης στα 1107 cm⁻¹ , και του πλεγματικού άνθρακα (Cs) από το πλάτος της ζώνης απορρόφησης στα 604 cm⁻¹ .

Το σχήμα 2 παριστάνει επιλεκτικά φάσματα του ενδοπλεγματικού οξυγόνου , στις περιοχές (450⁰C-750⁰C) , (750⁰C-950⁰C) και (950⁰C-1100⁰C) και για τα δύο δείγματα (C(R)) και (C(L)) . Λόγω των θερμικών κατεργασιών η μορφή της ζώνης των 1107cm⁻¹ παραμορφώνεται σαν αποτέλεσμα την εμφάνισης στο φάσμα , στην ίδια περιοχή συχνοτήτων , άλλων ζωνών σχετικών με τα ιζήματα οξυγόνου. Η συνεισφορά από κάθε συμμετέχοντα συχνότητα αναδείχθηκε από την αποικοδόμηση της ολικής ζώνης, με τη χρήση προσομοίωσης Lorentzian. Η ανάλυση έδειξε κυρίως την παρουσία τριών ζωνών στα 1060 ,1080 και 1099 cm⁻¹ . Τα σχήματα 3 και 4 απεικονίζουν την εξέλιξη σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία των ζωνών IR στα 1080 cm⁻¹ και 1060 cm⁻¹ , που αποδίδεται στα σφαιροειδή ιζήματα¹¹. Η εμφάνιση της ζώνης σε 1099 cm⁻¹ έχει συνδεθεί² , από μετρήσεις Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής Διαπέρασης (TEM), με τη διάλυση των δισκοειδών ιζημάτων και το σχηματισμό των μικροίζημάτων.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 1 το O_i, καθώς επίσης και η πρόσμιξη C_s, αρχίζουν να ανοπτύνονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (~ 720 °C) στο C(R) σε σύγκριση με το δείγμα C(L), όπου το O_i αρχίζει να ανοπτύνεται στους ~ 800 °C, σε συμφωνία με την βιβλιογραφία¹. Το φαινόμενο έχει αποδοθεί^{12,13} στη δυνατότητα του C και του O να σχηματίζουν συμπλέγματα της μορφής C-O που διαχένονται ταχύτερα μέσα στο υλικό . Τα C-O προσφέρουν επιπρόσθετες ετερογενείς θέσεις για την ιζηματοποίηση⁸ του οξυγόνου. Μια άλλη πιθανή εξήγηση¹⁴ είναι ότι όταν ο C και το Si βρίσκονται σε υπερκορεσμό στο κρυσταλλο, συνιζηματοποίηση είναι πιθανό να εμφανιστεί. Εντούτοις, στη περιοχή θερμοκρασίας του πειράματός μας ο ρόλος του άνθρακα στο να προσφέρει θέσεις ετερογενούς ιζηματοποίησης για το οξυγόνου είναι κυριαρχος¹⁵.

Σχετικά με τη ιζηματοποίηση του οξυγόνου, από τα σχήματα 2, 3 και 4 οι ακόλουθες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν :

- i) μέχρι τους ~750 °C, η εμφάνιση την 1030 cm⁻¹ ζώνης δείχνει ότι η πτώση οξυγόνου εμφανίζεται κυρίως μέσω του σχηματισμού² των βελονοειδών ιζημάτων, σε αμφότερα τα δείγματα ,
- ii) το υψηλότερο ύψος των ζωνών 1060 cm⁻¹ και 1080 cm⁻¹ στο C(R) υλικό δείχνουν ότι η πυκνότητα των σφαιροειδών ιζημάτων, είναι πολύ μεγαλύτερη στο C(R) απ' ό,τι στο δείγμα C(L) και
- iii) στη περιοχή υψηλών θερμοκρασιών, πάνω από 950 °C, το μεγαλύτερο ύψος της 1099 cm⁻¹ ζώνης στο υλικό C(R) δείχνει ότι η διάλυση των δισκοειδών ιζημάτων και ο σχηματισμός μικροίζημάτων είναι μεγαλύτερη από ότι στο υλικό C(L) . Τα αποτέλεσμα σαφώς καταδεικνύουν ότι η παρουσία άνθρακα επηρεάζει έντονα το σχηματισμό και την εξέλιξη των OPs αποδεικνύοντας μια επιρροή στους μηχανισμούς ιζηματοποίησης . Παρακάτω θα προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε την εμφανιζόμενη αύξηση των σφαιρικών ιζημάτων οξυγόνου .

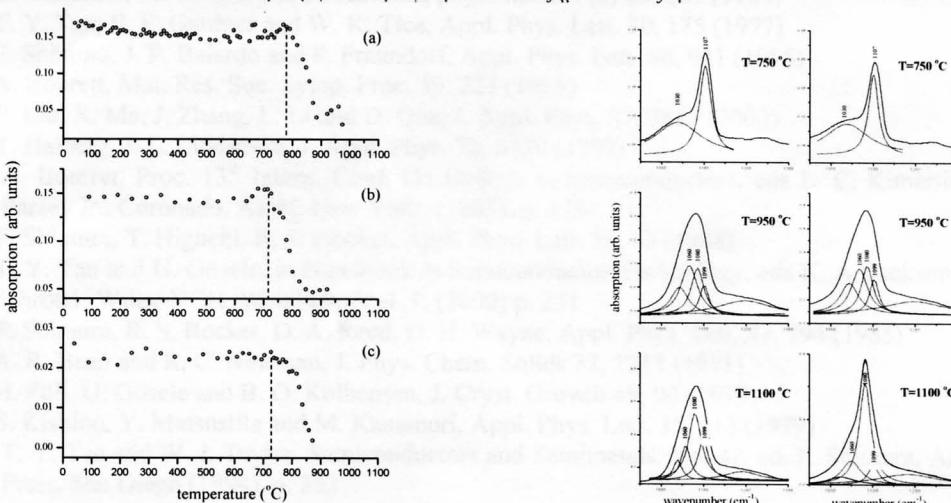
Προηγούμενες αναφορές¹⁶ συνδέουν κατ' ευθείαν το σχηματισμό OPs με την παρουσία κατάλληλων πυρήνων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του κρυστάλλου . Αυτοί οι πυρήνες θεωρούνται ότι αποτελούνται¹⁷ από μικρό αριθμό απόμων άνθρακα και Si' s , τα οποία γίνονται ενεργά¹⁸ στη περιοχή θερμοκρασίας 650 °C-800 °C. Επιπλέον, η εξέλιξη του OPs κυβερνάται¹⁹ από την ελαχιστοποίηση της ενδοεπιφανειακής ενέργειας . Στα πλαίσια του προτύπου μας, υποθέτουμε ότι τα γρήγορα διαχεόμενα κέντρα C-O που σχηματίζονται στους ~ 720 °C, όταν οι πρόσμιξεις C_s και O_i αρχίζουν ταυτόχρονα να ανοπτύνονται στο δείγμα C(R), συμβάλλουν στην εμφάνιση και την εξέλιξη της διαδικασίας ιζηματοποίησης του οξυγόνου κατά τη διάρκεια της ισόχρονης ανόπτυσης . Διακρίνουμε δύο τρόπους αυτής της συνεισφοράς i) τα άτομα άνθρακα των κέντρων C-O παρέχουν τον απαραίτητο όγκο για την παγίδευση του Si' s έτσι ώστε οι τάσεις γύρω από το OPs να χαλαρώνουν¹⁹ , ii) τα άτομα αυτά βοηθούν τα OPs να ελαχιστοποιούν την ενδοεπιφανειακή ενέργεια τους παίρνοντας σφαιρική μορφή. Πράγματι, από τα σχήματα 2,3 και 4 φαίνεται ότι μέχρι ~ 950°C το ύψος των ζωνών 1060 cm⁻¹ και 1080 cm⁻¹ που αντιστοιχούν στα σφαιροειδή ιζήματα, είναι σίγουρα υψηλότερο στο υλικό C(R). Αυτό είναι ενδεικτικό του γεγονότος ότι τα OPs αποκτούν γρηγορότερα την σφαιροειδή μορφή που χρειάζεται για τη μείωση της ενέργειας τάσης γύρω από την περιοχή του ιζηματος²⁰. Επίσης το ύψος της 1080 cm⁻¹ ζώνης είναι εντονότερο στο υλικό C(R) υπονοώντας έναν ταχύτερο μετασχηματισμό των ιζημάτων στην σφαιρική μορ-

φή στο τελευταίο υλικό . Με άλλα λόγια στο πλούσιο σε οξυγόνο πυρίτιο η ελαχιστοποίηση της ενδοεπιφανειακής ενέργειας συμβαίνει πιο γρήγορα .

Πάνω από τους ~950 °C η εικόνα φαίνονται να αλλάζει. Όπως φαίνεται από το σχήμα 3 η ένταση της ζώνης των 1060 cm⁻¹ στο δείγμα C(R), για T=1050°C, είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη ένταση στο δείγμα C(L) . Επίσης η ένταση της ζώνης των 1080 cm⁻¹ είναι υψηλότερη στο δείγμα C(R) . Αυτό δεικνύει ότι ο ρυθμός μετασχηματισμού των ιζημάτων οξυγόνου προς την σφαιρική μορφή είναι ταχύτερος στο υλικό C(R) ή ισοδύναμα ότι η ελαχιστοποίηση της ενδοεπιφανειακής ενέργειας συμβαίνει γρηγορότερα . Είναι επομένως λογικό να υποτεθεί ότι επάνω από ~950 °C τα άτομα C δεν συνεισφέρουν στο να παρέχουν τον επιπρόσθετο όγκο για την εκπομπή Si's, αλλά μάλλον δρουν ώστε να προσαρμόζουν με τέτοιο τρόπο στη διεπαφή Si /SiO_X έτσι ώστε η ενέργεια της ενδοεπιφάνειας να μειώνεται, ενώ τα OPs οδηγούνται προς μια σφαιροειδή μορφή. Κατά συνέπεια, τα αποτελέσματα μας συμφωνούν με τον προηγουμένως προταθέντα ρόλο του άνθρακα⁴, αναφερόμενο στην ενίσχυση της διαδικασίας ιζηματοποίησης του οξυγόνου , παρέχοντας νέους πυρήνες για θερμοκρασίες κάτω από ~ 800 °C, ενώ στις θερμοκρασίες επάνω από τους 850 °C ο άνθρακας ενεργεί καταλυτικά .

Συμπεράσματα

Μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας σε δείγματα Cz-Si, ντοπαρισμένα με άνθρακα, έδειξαν ότι ο άνθρακας δρα ενισχυτικά στην διαδικασία ιζηματοποίησης του οξυγόνου . Αυτό φάνηκε από τον ταχύτερο σχηματισμό των σφαιροειδών ιζημάτων, δεδομένου ότι οι ζώνες IR στα 1060 cm⁻¹ και 1080 cm⁻¹ σχετίκες με αυτές τις μορφολογίες ανέπτυξαν υψηλότερες εντάσεις στο υλικό που είναι πλούσιο σε άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, ο άνθρακας, επηρεάζει την ιζηματοποίηση του οξυγόνου με δύο τρόπους . Κάτω από ~950 °C , με τον σχηματισμό C-O ατελειών, ο άνθρακας επιταχύνει την διαδικασία ιζηματοποίησης παρέχων επιπλέον πυρήνες για ετερογενή ιζηματοποίηση του οξυγόνου . Πάνω από τους ~ 950 °C , ο άνθρακας παίζει καταλυτικό ρόλο βοηθώντας στην ελαχιστοποίηση της ενδοεπιφανειακής ενέργειας . Το τελευταίο διαπιστώνεται από την εμφάνιση σφαιροειδών ιζημάτων οξυγόνου.

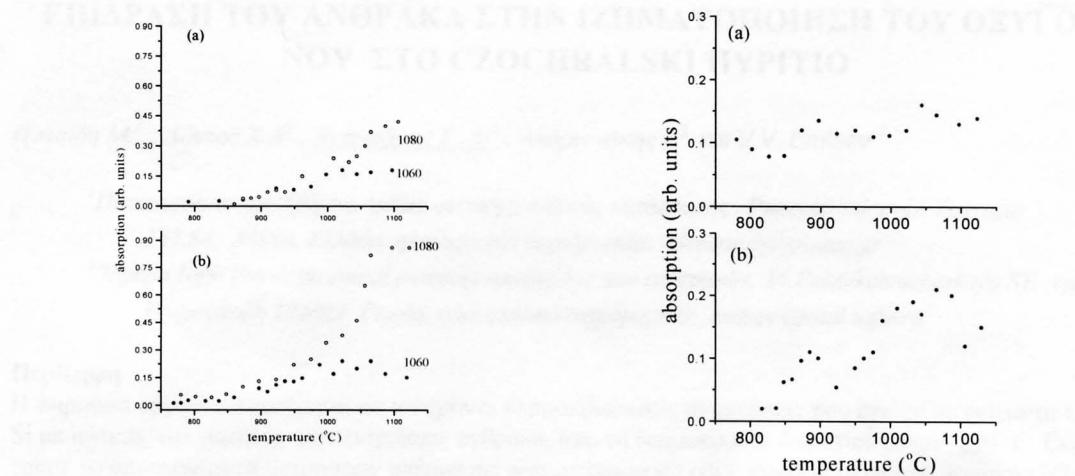


Σχήμα 1 (a) Η εξέλιξη ως προς την θερμοκρασία του Oi σε δείγμα Cz-Si φτωχό σε άνθρακα C(L) , (b) η εξέλιξη ως προς την θερμοκρασία του Oi σε δείγμα Cz-Si πλούσιο σε άνθρακα C(R) και (c) η εξέλιξη ως προς την θερμοκρασία του Cs σε δείγμα Cz-Si πλούσιο σε άνθρακα C(R).

Σχήμα 2 Επιλεκτικά IR φάσματα στις περιοχές από (4500C-7500C) , (7500C-9500C) και (9500C-11000C) και για τα δύο δείγματα C(L) (αριστερή στήλη) και C(R) (δεξιά στήλη) .

Σχήμα 3 Η εξέλιξη ως προς την θερμοκρασία των ζωνών των 1060 cm⁻¹ και 1080 cm⁻¹ που αντιστοιχούν σε σφαιροειδή ιζήματα σε a) C(L) Cz-Si και b) C(R) Cz-Si .

Σχήμα 4 Η εξέλιξη ως προς την θερμοκρασία της ζώνης στα 1099 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε μικροϊζήματα στα δείγματα a) C(L) Cz-Si και b) C(R) Cz-Si .



БІБЛІОГРАФІА

1. H. Bender and J. Vanhellemont, in *Handbook of Semiconductors*, edited by S. Mahajan (North Holland, Amsterdam, 1994), Vol. 3b, p. 1637
2. A. Borgesi, B. Pivac, A. Sassela and A. Stella, *J. Appl. Phys.* 77, 4169 (1995)
3. R. C. Newman, *J. Phys.: Condense Matter* 12, R335 (2000)
4. F. Shimura, *J. Appl. Phys.* 59, 3251 (1986)
5. S. Kishino, Y. Matsushita, M. Kanamori and T. Iizuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 121, 1 (1982)
6. K. Yasutake, M. Umeno and H. Kawabe, *phys. stat. sol (a)* 83, 207 (1984)
7. T. Y. Tan, E. E. Gardner and W. K. Tice, *Appl. Phys. Lett.* 30, 175 (1977)
8. F. Shimura, J. P. Baiardo and P. Fraundorf, *Appl. Phys. Lett.* 46, 941 (1985)
9. A. Bourett, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 59, 223 (1986)
10. P. Liu, X. Ma, J. Zhang, L. Li and D. Que, *J. Appl. Phys.* 87, 3669 (2000)
11. T. Halberg, J. L. Lindström, *J. Appl. Phys.* 72, 5130 (1992)
12. A. Bourret, Proc. 13th Intern. Conf. On Defects in Semiconductors, eds L. C. Kimerling, J. J. Parsey Jr., Coronado, AIME New York, (1985), p. 129
13. F. Shimura, T. Higuchi, R. S. Hocket, *Appl. Phys. Lett.* 53, 69 (1988)
14. T. Y. Tan and U. Gösele, in *Handbook in Semiconductor Technology*, eds K. A. Jackson and W. Schröter, Wiley-VCH, Weinheim Vol. 1, (2000) p. 231
15. F. Shimura, R. S. Rocket, D. A. Reed, D. H. Wayne, *Appl. Phys. Lett.* 47, 794 (1985)
16. A. R. Bean and R. C. Newman, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 1211 (1971)
17. H. Föll, U. Gösele and B. O. Kolbensen, *J. Cryst. Growth* 49, 90 (1979)
18. S. Kishino, Y. Matsustita and M. Kanamori, *Appl. Phys. Lett.* 35, 213 (1979)
19. T. Y. Tan and W. J. Taylor, *Semiconductors and Semimetals*, Vol 42, ed. F. Shimura, Academic Press, San Diego (1994), p. 353
20. W.A Tiller, S.Hahn,F.A.Ponce,J.Appl.Phys.59, 3255 (1986)