

Université de Montréal

Mécanismes de recuit des bilacunes produites dans le silicium par irradiation de protons

par

Rémi Poirier

Département de physique

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en physique

avril 2005

© Rémi Poirier, 2005



AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Mécanismes de recuit des bilacunes produites dans le
silicium par irradiation de protons**

présentée par:

Rémi Poirier

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Yves Lépine
président-rapporteur

Sjoerd Roorda
directeur de recherche

François Schiettekatte
codirecteur

Normand Mousseau
membre du jury

Peter Mascher
Professeur et chaire William Sinclair en optoélectronique
McMaster University
examineur externe

Thèse acceptée le 8 avril 2005

SOMMAIRE

La présente thèse porte sur l'étude du recuit des bilacunes produites dans le silicium par irradiation de protons de 8 MeV. À partir de données expérimentales d'absorption infrarouge, d'annihilation de positrons, de calorimétrie différentielle à balayage, et de résonance paramagnétique électronique, les processus de recuit de la bilacune ont été étudiés à partir de la température ambiante jusqu'à la disparition complète des bilacunes de l'échantillon.

La comparaison des mesures infrarouge avec l'annihilation de positrons ont permis d'attribuer le recuit partiel des bilacunes, observé en deçà de 200°C, à la diffusion d'interstitiels libérés d'agglomérats créés par l'irradiation. Au delà de 200°C, un deuxième stade de recuit a été identifié comme étant lié à la mobilité des bilacunes et à leur association en un défaut de type lacune ayant une densité électronique similaire à la bilacune. Les mesures de temps de vie de positrons montrent que ces défauts ne coalescent en défauts de taille plus élevée (tétralacunes, hexalacunes) qu'au delà de 450°C.

Par ailleurs, grâce à l'ensemble des mesures, nous avons tenté d'identifier les sources de l'énergie émise durant un recuit, mesurée par calorimétrie différentielle. Il est démontré qu'environ 5% des défauts produits par irradiation à 77K, se retrouvent dans l'échantillon à température ambiante. De plus, les mesures nous permettent d'affirmer que les bilacunes sont responsables d'au plus de 50% de l'énergie émise durant un recuit. Le complément provient de processus n'impliquant que des interstitiels, présents dans l'échantillon dans une variété d'agglomérats de diverses tailles. Ces agglomérats seraient produits dans des régions fortement endommagées résultant de cascades de collisions, provoquées par des reculs primaires de plus de 10 keV durant irradiation.

Mots clefs :

Silicium, défauts ponctuels, bilacune, irradiation de protons, recuit thermique.

ABSTRACT

The subject of the present thesis is the study of divacancy annealing in 8 MeV proton irradiated silicon. Using data from infrared absorption, positron annihilation, scanning differential calorimetry, and electron paramagnetic resonance, divacancy annealing behaviour was studied from room temperature up to complete divacancy disappearance from the samples.

The comparison between infrared and positron annihilation data enabled the identification of the partial divacancy annealing below 200°C, with the diffusion of interstitials released from clusters created during irradiation. Above 200°C, a second annealing stage was determined to coincide with the onset of divacancy mobility and association into a new defect, having a similar electronic density as the divacancy. Positron lifetime measurements showed that these vacancy-type defects coalesce into larger open volume defects (tetravacancies, hexavacancies) only above 450°C.

In addition, using all the available data, we attempted to identify the different heat release sources, measured with calorimetry, during annealing. We show that approximately 5% of the defects created during irradiation at 77K are found in the samples at room temperature before subsequent annealing. Furthermore, the data allow us to assert that divacancy annealing is responsible for at most 50% of the measured energy. The remainder likely arises from processes involving interstitials, present in the samples as a variety of clusters of diverse sizes, produced in the highly damaged regions resulting from collision cascades of recoiling atoms with energies above 10 keV during irradiation.

Keywords :

Silicon, point defects, divacancy, proton irradiation, thermal annealing.

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire	iii
Abstract	iv
Table des matières	v
Liste des figures	vi
Remerciements	x
Introduction	1
Chapitre 1	
Divacancies in proton irradiated silicon: Characterization and annealing mechanisms	9
Chapitre 2	
Divacancies in proton irradiated silicon: Comparison of annealing mechanisms studied with infrared spectroscopy and positron annihilation	20
Chapitre 3	
Annealing mechanisms of divacancies in silicon	33
Chapitre 4	
Divacancies in proton irradiated silicon: Variation of ESR signal with annealing time	44
Chapitre 5	
Multiple heat release sources during annealing of proton irradiated silicon	54
Conclusion	80
Contribution de l'auteur à chacun des articles	83
Appendice A	
Méthode Meechan-Brinkman	85
Références	87

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Divacancies in proton irradiated silicon: Characterization and annealing mechanisms

Figure d'introduction 1-1: Représentation schématique d'un calorimètre. T_h représente la température de la source de chaleur. Les termes R_i sont des résistances thermiques et les dq_i / dt des flux de chaleur. T_s et C_s représentent respectivement la température et la chaleur spécifique réelle de l'échantillon, alors que T_{sm} et C_{sm} sont plutôt les valeurs mesurées par le calorimètre {54}..... 10

Figure d'introduction 1-2: État de charge de la bilacune selon la position du niveau de Fermi dans la bande interdite du silicium. (a) tiré de la référence {22}, (b) tiré de {41}..... 12

Fig.1: DSC scan of two irradiated samples at a rate of 40°C/min. Two peaks are clearly observable, one at 140°C and the other at 240°C. Activation energies of 1.2 eV and 1.5 eV for the two processes respectively are obtained by fitting the peaks using first order kinetics and a constant prefactor of 15 THz.....17

Fig.2: Remaining fraction of divacancies as measured by FTIR and calculated from the DSC curve from Fig. 1. A) Open symbols: 100 μm samples bombarded with 3.5 MeV protons annealed 15 min at the indicated temperature. B) Solid circles: 300 μm samples bombarded with 8 MeV protons scanned from 20°C to the temperature T and back at a rate of 80 °C/min. The dotted line is only a guide for the eye. C) Solid line: remaining fraction of divacancies calculated by integrating the DSC curve in Fig. 1, assuming that the heat released is entirely due to divancy annihilation.18

Chapitre 2

Divacancies in proton irradiated silicon: Comparison of annealing mechanisms studied with infrared spectroscopy and positron annihilation

Figure d'introduction 2-1: Schéma d'un modèle de piégeage des positrons comportant deux types de défauts distincts. Le taux d'annihilation du volume sans défaut est représenté par λ_b , alors que les taux de piégeage et d'annihilation pour chacun des défauts sont notés respectivement: κ_{d1} , λ_{d1} , κ_{d2} et λ_{d2} . Ce modèle inclus aussi un terme de dépiégeage δ , dépendant de la température. Adapté de {44}. 22

- Fig.1: Isothermal annealing at 150°C. The data from both methods agree closely. Both IR absorbance at 1.8 micron (a) and trapping rate of positrons (c) decrease by 54%. The positron lifetime (b) of approximately 280 ps is consistent with the presence of divacancies and remains constant throughout the annealing stage.....27
- Fig.2: Isothermal annealing at 250°C. IR data (a) show a complete disappearance of the 1.8 micron absorption line after isothermal annealing for about 60 min, while positron lifetime (b) and trapping rate (c) remain constant no matter how long the annealing, suggesting that the divacancy concentration remains constant in the sample.29
- Fig.3: 30 min isochronal anneals above 250°C. The increase in positron lifetime (a) above 500°C indicates the formation of larger vacancy-type defects while the trapping rate (b) decreases to zero.....30

Chapitre 3

Annealing mechanisms of divacancies in silicon

- Fig.1: Fraction remaining of the 1.8 μm absorption band (■) and the EPR signal (▲, Ref. [1]) as a function of isochronal (15 m) annealing.....38
- Fig.2: Fraction remaining of the positron response during isothermal annealing at 85°C (■), 100°C (△), and 125°C (▲).39
- Fig.3: Fraction remaining after subtraction of the asymptotic values indicated in Fig. 2: 85°C (■), 100°C (△), and 125°C (▲). The cross-cut method gave an activation energy of 1.00 ± 0.1 eV.40
- Fig.4: Plot of versus time which should give a linear relationship in the case of a second order process.41
- Fig.5: Isochronal annealing (15 min) of the isothermally annealed sample at 100°C for 1500 min. Positron data (■) are shown together with FTIR data (▲) in panel (b). The fraction remaining is calculated using the amount of response before any annealing.42

Chapitre 4

Divacancies in proton irradiated silicon: Variation of ESR signal with annealing time

- Fig.1: EPR spectra of irradiated samples annealed at 160°C and 250°C. The signal shows a clear evolution with increasing annealing time at 160°C up to 600 min. Labels A through E, indicate the position of principal resonance peaks. Note the resonance at 2.017 (A) disappearance while correspondingly a resonance at 2.011 (B) is increasing in intensity. Peak C at $g = 2.002$ has the same behaviour as resonance A and most probably comes from the same center. Intensity of peak D decreases with no discernable trend, and peak E appears after 25 min and increases slightly afterward.....50
- Fig.2: Intensity (in absolute number of spins) with respect to annealing time (in minutes) at 160°C for the peaks A at $g = 2.011$ (left scale) and B at $g = 2.017$ (right scale). Resonance A decreases with an exponential trend, while resonance B increases with the same exponential behaviour but with a factor of 4 in the intensity.51
- Fig.3: Comparison of the EPR signals for samples annealed at 160°C for 600 min (dashed line) and 250°C for 40 min (solid line). The intensity of the 250°C signal was multiplied by a factor of 3.5 to help the comparison of both spectra. The signals are very similar, despite the increase in intensity of a single resonance peak at $g = 2.012$ in the 250°C signal.....52

Chapitre 5

Multiple heat release sources during annealing of proton irradiated silicon

- Fig.1: SRIM simulation results for irradiation of 8 MeV H⁺ through 300µm of silicon. The left scale, corresponding to the square data points, displays the number of primary knock-on (PKO) atoms per ion with respect to their energy in keV. The right scale, and the open triangles, shows the number of displaced atoms in a cascade with respect to the energy of the primary knock-on atom. Both solid lines are the best linear fit of the data in a log-log plot.59
- Fig.2: 1.8 µm absorption band, associated with the divacancy. This absorption band is situated on top of a large “band-edge absorption”, which is suggested to arise from a modification of the conduction-band edge following irradiation [14]. To calculate the absorbance of divacancies, this background must be removed [15, 17], as shown in the main part of the above graph. The inset shows the evolution of the 1.8 µm divacancy absorbance, after background removal, for 15 minutes isochronal annealings ranging from 100°C to 400°C, with 20°C increments.61
- Fig.3: Decrease of the 1.8 µm IR band intensity for isothermal annealing at temperatures below 200°C. Solid lines are calculated using the annealing model described in section V.63

- Fig.4: Decrease of the 1.8 μm band intensity for isothermal annealing at temperatures above 200°C. Solid lines are calculated using the annealing model described in section V.64
- Fig.5: (■) Remaining fraction of divacancies, measured using the 1.8 μm absorption band after a temperature scan from 20°C to the temperature T and back at a rate of 80°C/min. The IR data shows three distinct phases for divacancy annealing. (★) Remaining fraction of divacancies measured using positron trapping rate after isochronal annealing (data from [9]). The solid line was calculated using the annealing model described in section V.65
- Fig.6: Positron lifetime data from reference [8]. Each point represents the positron lifetime measured on the same sample annealed for 30 min at a specific temperature. This graph shows the persistence of divacancy response well beyond 400°C, and agglomeration into larger open-volume defects at temperatures above 500°C.66
- Fig.7: Power released during DSC scans at rates of 20, 40 and 80°C/min. The scan at 40°C/min is in fact the average of three similar scans each with three irradiated samples.68
- Fig.8: Comparison between the calculated heat released by divacancies during a DSC scan at a rate of 40°C/min using our model (solid line) and the experimental DSC spectrum of the heat released by all defects in a proton irradiated sample (dashed line). For the calculated heat release, we have identified the three annealing stages of the model, relating to the three phases observed in fig. 5.74
- Fig.9: Application of the Kissinger method [24-26] to determine the activation energy of the processes responsible for the two DSC peaks in Fig. 7. The exponential prefactor A , was calculated for both a first and second order processes. The determination of the activation energy does not depend on the order of reaction.79

Appendice A

- Fig. A-1. Illustration de la méthode «cross-cut».....86

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier Sjoerd Roorda, pour sa générosité et ses judicieux conseils, qui m'ont permis de mener à bien ce projet et de devenir un meilleur physicien. J'ai grandement apprécié la confiance dont il a toujours fait preuve à mon égard et la considération qu'il a portée à mon travail, en me permettant de participer à de nombreuses conférences afin de partager mes résultats avec la communauté internationale.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à Steen Dannefaer, qui par son intérêt dans mon projet, sa connaissance approfondie des défauts ponctuels et sa maîtrise des positrons, fut pour moi un collègue et allié essentiel dans l'analyse et la compréhension des bilacunes.

Merci aussi à François Schiettekatte pour de nombreuses discussions, idées et encouragements tout au long de cette aventure. Merci aussi pour son intérêt dans ce qui vient après le doctorat et pour ses suggestions et conseils au sujet de mon avenir.

Merci à Hélène Lamothe, l'âme du laboratoire, sans qui rien ne serait possible! Merci à Réal Gosselin et à Louis Godbout qui cent fois m'ont tiré d'embarras et résolu mes problèmes avec le Tandem.

Je voudrais par ailleurs remercier mes collègues; Martin, Dominique, Chantal, Renata, Rachid, Jean-François pour avoir ensoleillé le laboratoire. Je garderai toujours de bons souvenirs de mes discussions avec Alex, sur la physique et autres sujets plus ou moins sérieux; merci Alex de faire de la physique plus qu'une science. Merci à Fred, qui d'Ottawa a toujours eu le bon mot électronique pour me remonter le moral. Merci à mes amis les rôlistes: Alex, Jean-François, Pascale, Sébastien et Vincent, qui par leur imagination et joie de vivre m'ont permis de m'évader au moins une fois par semaine durant toutes ces années.

Par dessus tout, j'aimerais remercier ma compagne, Paule, qui m'a sans cesse encouragé à garder confiance en moi, à me dépasser et à foncer vers l'avenir.

En terminant, j'aimerais dédier ce travail à mes parents qui m'ont donné le plaisir d'apprendre, le désir de comprendre et surtout d'aller voir au delà des lieux communs. Leur intérêt, support, amour et encouragements m'ont toujours accompagné et je leur suis redevable d'une bonne partie de mon succès.

INTRODUCTION

L'étude des effets atomiques de la radiation sur les matériaux cristallins prend sa source au début du XX^e siècle, dès la découverte de la radioactivité. Plusieurs physiciens, dont Ernest Rutherford, Niels Bohr et Joseph John Thomson, se sont alors intéressés à la pénétration des particules (électrons, neutrons, ions) dans les matériaux, et développèrent la plupart des fondements de ce qui constitue aujourd'hui un champ de recherche en soi: l'analyse et la modification des matériaux par faisceaux d'ions. Au départ, les travaux se concentraient surtout sur les mécanismes de perte énergétique des particules dans la matière, les sections efficaces de collision avec les atomes du matériau, ainsi que la distance de pénétration des particules. La production de matériaux cristallins ultra-purs, tels que le germanium et le silicium, pour répondre aux besoins croissants de l'industrie des semiconducteurs en plein essor, a ouvert dans la seconde moitié des années 1950, une nouvelle avenue de recherche: l'étude des défauts ponctuels dans les semiconducteurs, ainsi que de leur influence sur les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux.

William Shockley, l'un des co-inventeurs du transistor en 1947, dépose en 1954, un brevet concernant l'application de l'implantation ionique au dopage des semiconducteurs, permettant ainsi la création de circuits intégrés. Cette technique est encore largement utilisée dans l'industrie de la micro-électronique. Le principe même du dopage par implantation est de déplacer des atomes du cristal en introduisant une autre espèce atomique. Ce procédé a le désavantage de produire de nombreux défauts ponctuels tels que les lacunes et les interstitiels. Si leur introduction est difficilement contrôlable, ils peuvent par contre être éliminés par une judicieuse suite de recuits. Non seulement les défauts ponctuels peuvent-ils, à température élevée, devenir mobiles et s'annihiler en se recombinant ou en diffusant vers les surfaces, mais peuvent-ils aussi s'agglomérer et former des défauts étendus, qui sont néfastes au bon fonctionnement des dispositifs. Il est donc primordial de connaître la nature des défauts créés par radiation, de même que leur évolution lors d'un recuit.

Ceci devient particulièrement important dans le cas de toute application spatiale, soumise à des quantités importantes de radiation. Ce sont en effet les dommages radiatifs qui furent la cause en 1962 des problèmes de fonctionnement du premier satellite de communication, Telstar I, lancé le 9 juillet 1962, qui permit la première émission télévisuelle relayée en direct par l'espace entre les États-Unis et la France. Plus récemment, plusieurs satellites furent mis hors fonction le 11 janvier 1996, lors d'une explosion solaire particulièrement importante. La résistance aux radiations des composantes électroniques spatiales, telles que les panneaux solaires ou transistors d'ordinateurs satellites, peut être grandement améliorée par une connaissance approfondie des défauts ponctuels les plus simples.

La résistance aux radiations est aussi particulièrement importante pour les détecteurs utilisés dans les expériences de physique des hautes énergies, qui doivent subir de fortes doses de radiation, sans perdre de sensibilité ou de résolution. L'étude des effets radiatifs occupe donc une large part des efforts déployés dans la conception de ce type de détecteurs.

Les premières recherches sur les défauts ponctuels produits par radiation, portèrent sur l'irradiation électronique. Les électrons étant des particules relativement légères par rapport aux atomes de silicium, le transfert d'énergie lors d'une collision est relativement peu efficace, ce qui fait que les défauts produits par ce type d'irradiation sont très simples. En effet, pour déplacer un atome de silicium de sa position, un électron doit avoir une énergie supérieure à 900 keV. L'atome ainsi déplacé n'aura pas assez d'énergie pour déplacer d'autres atomes et créer une cascade de collision. L'irradiation électronique est donc intéressante pour étudier les défauts les plus simples: interstitiels, lacunes, di-interstitiels et bilacunes. L'irradiation avec des protons, ou ions encore plus massifs, permet un transfert énergétique plus efficace entre l'ion et les atomes déplacés. Ceux-ci auront donc assez d'énergie pour déplacer plusieurs autres atomes du cristal, et ainsi créer des cascades de collision importantes, ou même des zones complètement amorphes, selon la dose.

Les interstitiels étant extrêmement mobiles dans le silicium, même à des température aussi basses que 4 K, ils sont très difficiles à étudier {76}*. Ainsi, beaucoup plus

d'attention fut portée aux défauts de types lacune; la lacune simple étant stable dans le silicium à 77 K (azote liquide), et la bilacune à température ambiante. C'est l'étude du silicium irradié par électrons, grâce à la résonance paramagnétique électronique (EPR) par J.W. Corbett et G.D. Watkins dans les années 1960 {9,10}, qui constitue le point de départ de l'étude des défauts de type lacune, en permettant de déterminer la symétrie et la structure de ces défauts. Ces articles fondateurs sont encore aujourd'hui, près de 40 ans plus tard, parmi les articles les plus cités dans ce domaine.

Plusieurs techniques sont utilisées de façon usuelle dans l'étude des défauts de type lacune dans les matériaux irradiés. La résonance paramagnétique électronique est l'une des plus importantes en raison de la grande quantité et qualité d'informations qu'elle permet d'obtenir {17}. En plus de permettre la détermination directe du nombre absolu de défauts paramagnétiques, elle permet de donner de l'information sur la structure et la symétrie des défauts. EPR demeure la technique expérimentale servant d'étalon à la plupart des autres techniques utilisées dans ce domaine. Mis à part le fait que EPR soit une technique relativement difficile à utiliser, demandant une grande quantité d'équipement, elle comporte une autre limitation importante. Elle n'est bien sûr sensible qu'aux défauts paramagnétiques. L'état de charge de défauts, dépendant du niveau de Fermi dans les échantillons irradiés, il est possible qu'une bonne portion des bilacunes restent invisibles si elles ne portent aucune charge. Il faut alors considérer l'utilisation d'autres méthodes d'analyse.

Une seconde technique, utilisée dans la grande majorité des études portant sur la bilacune, est l'absorption infrarouge mesurée grâce à un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR). En effet, le silicium irradié présente plusieurs bandes d'absorption infrarouge facilement observables. La comparaison de cette absorption infrarouge avec les mesures EPR, a permis d'associer certaines de ces bandes avec la présence de bilacunes {22}. En particulier, une large bande située à $1.8 \mu\text{m}$ (5555 cm^{-1}), associée à la bilacune neutre {23}, permet par son intensité, d'étudier la concentration relative de bilacunes dans

* Deux types de références seront utilisés dans cet ouvrage. Les références entre accolades {}, renvoient à la bibliographie en fin de texte (page 87), alors que les références entre crochets [], sont utilisées pour les références internes à un article, et se trouvent en fin du chapitre concerné.

un échantillon. Une détermination quantitative du nombre de bilacunes, basée sur une comparaison avec EPR {24}, ne donne cependant que des résultats approximatifs ($\pm 50\%$).

Une méthode extrêmement efficace pour l'étude des défauts de type lacune dans les semiconducteurs, est la spectroscopie par l'annihilation de positrons (PAS) {44}. Cette technique se base sur le fait que des positrons, injectés dans un matériau comportant des défauts de type lacune, auront un temps de vie plus élevé que dans un matériau «sans défaut». Les positrons sont en effet piégés dans le puits de potentiel laissé par les atomes manquant du cristal, et leur temps de vie sera d'autant plus long que la densité électronique dans le défaut sera faible. Le temps de vie des positrons donne donc une indication sur le type de défauts présents dans le matériau, alors que le taux de piégeage renseigne sur la concentration de ces défauts. Encore une fois, le coefficient de correspondance entre taux de piégeage et concentration absolue de défauts provient de la comparaison avec d'autres techniques, souvent EPR {35}.

Une autre technique fréquemment utilisée dans l'étude des défauts ponctuels est la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS). Cette technique repose sur la mesure du taux d'émission et de capture des porteurs de charge par des défauts ponctuels. Cette technique s'avère cependant impossible à utiliser dans des échantillons très résistifs, tels qu'utilisés dans la présente étude. C'est pour cette raison que cette technique ne sera pas abordée dans le présent ouvrage.

Par contre, nous avons tiré profit de mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique, peu usitée dans l'étude traditionnelle des défauts ponctuels, est cependant très efficace pour mesurer la quantité d'énergie émise lors d'un recuit par les défauts d'un échantillon irradié. Cette technique ne donne toutefois pas d'information sur la nature de cette émission d'énergie, et il faut impérativement s'appuyer sur d'autres moyens pour en identifier la source.

C'est pour identifier les sources de cette énergie émise durant un recuit, ainsi que dans l'espoir de déterminer, expérimentalement, l'enthalpie associée aux bilacunes pro-

duites par irradiation, que nous nous sommes intéressés à ce projet. Si au départ, nous croyions qu'il était possible de mesurer l'enthalpie des bilacunes, simplement en divisant l'énergie émise durant un recuit, par le nombre absolu de bilacunes contenues dans l'échantillon, nous nous sommes rapidement aperçu qu'il n'en serait pas aussi aisé.

D'abord, la détermination quantitative du nombre de bilacunes dans un échantillon s'est avérée extrêmement difficile. La plupart des défauts n'étant pas paramagnétiques, la résonance paramagnétique conventionnelle ne pouvait mesurer la concentration de bilacunes. De plus, les échantillons ayant une résistivité élevée, aucune mesure DLTS classique, ni même couplée à une excitation optique, ne se sont avérés possibles pour évaluer la concentration de défauts.

Ensuite, il est rapidement devenu clair que plusieurs processus distincts étaient impliqués dans l'émission d'énergie mesurée par DSC. Il était donc nécessaire de tenter d'identifier ces différents processus en ayant recours à plus d'une technique expérimentale afin d'acquérir une vision complète du comportement de recuit des bilacunes.

C'est par la comparaison entre l'absorption infrarouge (IR) et l'annihilation de positrons sur les mêmes échantillons, que nous avons mis en évidence une apparente contradiction entre les résultats des deux méthodes. Cette contradiction peut être résolue si l'on considère que les bilacunes s'associent l'une à l'autre, sans pour autant former des défauts de type lacune plus importants, tels que la tétralacune ou l'hexalacune.

Finalement, l'importance des défauts de type interstitiels ne peut être négligée dans le silicium irradié par protons. L'ensemble de nos mesures prouvent qu'ils influencent notablement le comportement de recuit des bilacunes, et qu'ils sont responsables d'une portion importante de l'énergie émise durant un recuit.

Notre idée de départ, quoiqu'un peu naïve, nous a permis d'étudier avec attention la bilacune dans le silicium irradié et de raffiner notre connaissance de ses mécanismes de recuit. Le présent ouvrage présente donc ces résultats, en regroupant une collection d'articles que nous avons écrits sur ce sujet et que nous avons organisés de la façon suivante:

Le chapitre 1 constitué de l'article, « Divacancies in proton irradiated silicon: Characterization and annealing mechanisms » a été présenté lors de la 21^e conférence internationale sur les défauts dans les semiconducteurs[†], à Gießen en Allemagne en juillet 2001. Il présente nos premiers résultats et démontre l'existence d'au moins deux processus distincts responsables de l'énergie émise durant un recuit.

Le chapitre 2, « Divacancies in proton irradiated silicon: Comparison of annealing mechanisms studied with infrared spectroscopy and positron annihilation », présenté à l'occasion de la 13^e conférence internationale sur la modification de matériaux par faisceaux d'ions[‡], à Kobe au Japon en septembre 2002, présente des mesures IR et annihilation de positrons prises sur les mêmes échantillons. À partir des observations de l'article précédent, deux régimes de recuits ont été étudiés, l'un à 150°C et l'autre à 250°C. Si les mesures des deux méthodes sont en accord parfait à 150°C, ce n'est pas le cas pour les mesures à plus haute température. En effet, même si la réponse IR des bilacunes a complètement disparue après 60 min à 250°C, le temps de vie et taux de piégeage des positrons restent inchangés jusqu'à 500°C! Une première explication en terme de l'association des bilacunes est avancée.

Le chapitre 3, « Annealing mechanisms of divacancies in silicon », présenté en juillet 2003 à Århus au Danemark, lors de la 22^e conférence internationale sur les défauts dans les semiconducteurs, développe les idées avancées dans l'article précédent à partir de nouvelles mesures d'annihilation de positrons ayant une meilleure résolution statistique. Les recuit isothermes à des températures sous 150°C, mesurés grâce au taux de piégeage des positrons semble pointer vers un processus bimoléculaire ayant une énergie d'activation d'environ 1 eV. Les mesures ont par ailleurs démontré que le temps de vie des positrons n'était pas constant au delà de 250°C, mais tendait à augmenter légèrement. Cette légère hausse du temps de vie serait compatible avec l'hypothèse de l'association des bilacunes en forme de chaînes, mais ne serait pas assez élevée pour que les bilacunes aient fusionnées en défauts de type lacune plus gros, tels que la tétralacune ou hexalacune.

[†] International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS)

[‡] International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM)

Le chapitre 4, « Divacancies in proton irradiated silicon: Variation of ESR signal with annealing time », aussi présenté en juillet 2003 à Århus, présente une série de mesure EPR réalisée à l'Université Concordia à Montréal. Le but premier de cette analyse était de permettre une quantification du nombre de bilacunes présentes dans les échantillons, ainsi qu'une identification des défauts après un recuit à haute température. Il est devenu rapidement clair que la majorité des défauts dans ce type d'échantillons n'étaient pas paramagnétiques et que le signal EPR du silicium irradié par protons est très différent de celui du silicium irradié par électrons, où la bilacune est facilement identifiable. Les mesures ont cependant permis d'appuyer les articles précédents, en démontrant une différence marquée entre l'évolution du signal pour les recuits à 150°C et ceux à 250°C. En raison de problèmes techniques, dont le déménagement du département de physique de Concordia, du campus Sir George Williams au centre-ville vers le campus Loyola, nous n'avons pas poussé plus loin cette série de mesures.

Le chapitre 5, « Multiple heat release sources during annealing of proton irradiated silicon », soumis à la revue *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, tente de déterminer les sources de l'énergie émise mesurée par DSC durant un recuit jusqu'à 400°C. À l'aide d'une simulation SRIM du processus d'irradiation, nous déterminons qu'environ 5% des défauts produits durant irradiation à 77K restent dans l'échantillon à température de la pièce. Nous avançons l'hypothèse que les cascades de collision, créées par des reculs atomiques avec des énergies de plus de 1 keV, produisent des zones fortement endommagées où la formation d'agglomérats d'interstitiels, stables à température de la pièce, est favorisée. Ces agglomérats d'interstitiels ont ensuite un rôle primordial à jouer dans le comportement de recuit des bilacunes, en plus d'être responsables de plus de 50% de l'énergie mesurée par DSC. À l'aide d'un modèle de recuit des bilacunes, décrivant relativement bien les mesures d'absorption infrarouge, nous tentons d'identifier la portion d'énergie émise par le recuit des bilacunes. Ce modèle démontre par ailleurs la difficulté de comparaison entre des mesures de recuit isothermes et des mesures prises lors d'un balayage en température, lorsque plusieurs processus ayant des énergies d'activation différentes sont impliqués.

Chacun des chapitres est précédé d'une section d'introduction dans laquelle les principales techniques expérimentales sont brièvement décrites et le sujet du chapitre est mis dans son contexte plus large. Suivant le corps de l'ouvrage, nous avons ajouté l'appendice A, « Méthode Meechan-Brinkman » qui décrit en détail la méthode d'évaluation de l'énergie d'activation utilisée dans le chapitre 3, et décrite sous le nom de « cross-cut method ».

Finalement, la section bibliographique regroupe les références que nous jugeons utiles afin de compléter les sujets abordés dans cette thèse. Cette section est organisée de façon à présenter les références d'une manière compréhensible et directement utilisable, c'est-à-dire regroupées par sujet plutôt que par ordre de citation. Le lecteur avide de pousser cette recherche plus avant, saura y trouver nombre d'informations pertinentes.

Chapitre 1

Divacancies in proton irradiated silicon: Characterization and annealing mechanisms

Article publié dans:

Physica B **308-310** (2001) 462-464

auteurs: R. Poirier, S. Roorda, F. Schiettekatte, M. Lalancette, J. Zikovsky.

Ce chapitre présente nos tous premiers résultats obtenus sur les échantillons de silicium irradiés par protons. Le but de cette série de mesure était d'évaluer l'énergie émise par les bilacunes produites par ce type d'irradiation. Notre hypothèse était qu'en mesurant l'énergie émise durant un recuit par calorimétrie à balayage et en divisant cette quantité d'énergie par le nombre de bilacunes présentes dans l'échantillon, mesuré par absorption infrarouge, nous pourrions évaluer l'énergie émise par chacune des bilacunes.

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettent de mesurer des quantités de chaleur de plus de 0.01 mW, ce qui est suffisant pour mesurer l'énergie émise durant le recuit de trois ou quatre échantillons d'une dimension de 0.25 cm^2 , irradiés à une dose d'environ 1×10^{16} protons/cm². La technique de calorimétrie différentielle à balayage consiste à comparer la réponse d'un échantillon avec celle d'une référence alors qu'ils sont tous deux soumis au même traitement calorifique. À partir du moment où la température de recuit des défauts ponctuels présents dans l'échantillon est atteinte, ceux-ci deviennent mobiles et s'annihilent en libérant l'énergie qu'ils contiennent. Les défauts n'étant pas présents dans la référence, la comparaison des réponses donne directement l'énergie contenue dans les défauts qui s'annihilent.

La figure 1-1 représente schématiquement les principales composantes d'un calorimètre. Dans un calorimètre *idéal*, les résistances thermiques et chaleurs spécifiques sont complètement accordées, c'est-à-dire que:

$$\begin{aligned} C_{sm} &= C_{rm} = C_m \\ R_r &= R_s = R \\ R'_r &= R'_s = R' \end{aligned} \quad (1-1)$$

Notons cependant que $R \neq R'$ et $C_s \neq C_r$, sinon il n'y a rien à mesurer!

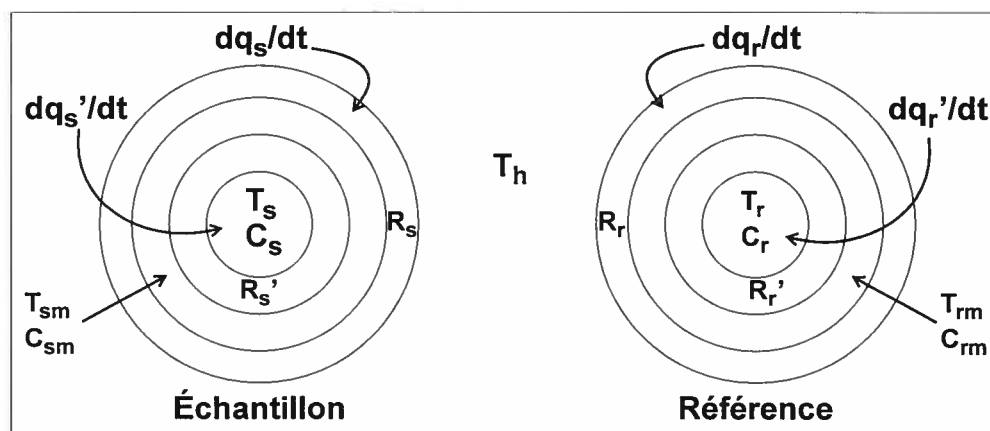


Figure 1-1: Représentation schématique d'un calorimètre. T_h représente la température de la source de chaleur. Les termes R_i sont des résistances thermiques et les dq_i/dt des flux de chaleur. T_s et C_s représentent respectivement la température et la chaleur spécifique réelle de l'échantillon, alors que T_{sm} et C_{sm} sont plutôt les valeurs mesurées par le calorimètre {54}.

Le flux de chaleur à travers une résistance thermique est régi par l'équation:

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{1}{R}\right) \Delta T. \quad (1-2)$$

Les équations du flux de chaleur pour l'échantillon dans la figure 1-1 sont:

$$\frac{dq_s}{dt} = \left(\frac{1}{R}\right) (T_h - T_{sm}) \quad (1-3)$$

$$\frac{dq_s'}{dt} = \left(\frac{1}{R'}\right)(T_{sm} - T_s) \quad (1-4)$$

Les flux de chaleur s'écrivent par ailleurs en terme des taux de variation de température comme:

$$\frac{dq_s}{dt} = C_{sm}\left(\frac{dT_{sm}}{dt}\right) + C_s\left(\frac{dT_s}{dt}\right) \quad (1-5)$$

$$\frac{dq_s'}{dt} = C_s\left(\frac{dT_s}{dt}\right) \quad (1-6)$$

Une mesure de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) consiste à faire varier la puissance appliquée de manière à ce que l'échantillon et la référence soient maintenus à la même température, $T_{sm} = T_{rm}$. On mesure la différence de flux de chaleur qui nous est donnée par la soustraction des équations (1-5) et (1-6):

$$\Delta\left(\frac{dq}{dt}\right) = \left(\frac{dT}{dt}\right)(C_s - C_r) \quad (1-7)$$

Le signal s'affranchit ainsi de la valeur de la résistance thermique de l'appareil (R) qui est fonction de la température et qui nécessite un étalonnage précis, difficile à obtenir.

La principale difficulté de cette technique est l'obtention d'une ligne de base qui soit constante et reproductible entre différents balayages. Il est donc primordial de conditionner l'appareil en faisant de nombreux balayages préparatoires. Une seconde limite importante de cette technique apparaît lorsque plusieurs processus émettant de la chaleur se superposent dans une même plage de températures. Puisque seule la quantité totale de chaleur émise est mesurée, il faut faire appel à d'autres techniques pour distinguer les différents processus.

Les mesures DSC présent sur nos échantillons ont montrées une structure comprenant au moins deux pics principaux dans l'énergie émise. Pour cette première étude, nous avons tenté de calculer les énergies d'activation grâce à une solution approchée de l'équation d'Arrhenius du premier ordre {8}. Cette technique nous donne cependant des résultats erronés, car nous verrons dans les articles subséquents que les processus sont trop complexes pour qu'une telle analyse donne des valeurs correctes des énergies d'activation. Les conclusions tirées sur les processus à partir de ces énergies d'activations sont par conséquent inexactes, mais la démonstration des données DSC, reste tout de même valable.

De plus pour mesurer la concentration de bilacunes présentent dans l'échantillon, nous avons utilisé l'absorption infrarouge à 1.8 μm . Cette large bande d'absorption observée dans tous les échantillons irradiés {21} a été, dès 1966, sans équivoque associée à la bilacune dans le silicium {22}. En effet, l'intensité de cette bande disparaît de concert avec la signature paramagnétique de la bilacune, observée par Corbett et Watkins {9, 10}. De plus, les échantillons sur lesquels est appliqué un stress uniaxial dans la direction $\langle 110 \rangle$, présentent un dichroïsme qui disparaît avec le même paramètre que la réorientation des bilacunes observée par EPR {22}.

Une limite importante de la comparaison entre mesures infrarouges et paramagnétiques est associée à l'état de charge des bilacunes. Cet état de charge est étroitement lié à la position du niveau de Fermi dans l'échantillon, position très mal connue pour des échantillons de très haute résistivité, après irradiation.

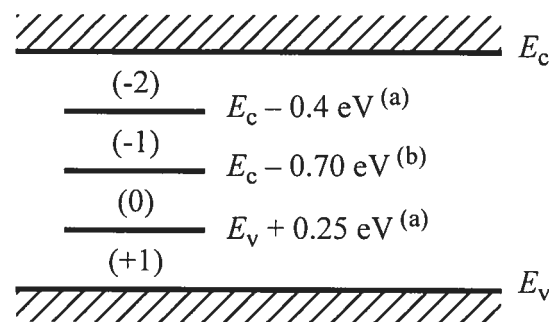


Figure 1-2: État de charge de la bilacune selon la position du niveau de Fermi dans la bande interdite du silicium. (a) tiré de la référence {22}, (b) tiré de {41}.

Il est clair cependant que la fluence d'irradiation, ainsi que les conditions d'illumination de l'échantillon durant une mesure spectroscopique, influencent fortement la population des bilacunes dans chacun des états de charge {41}. L'analyse de la bande d'absorption à 1.8 μm par de la lumière polarisée {23}, a permis de démontrer que seules les bilacunes neutres sont responsables de la bande à 1.8 μm , alors qu'elles sont complètement invisibles pour EPR, puisque diamagnétiques. Les bilacunes chargées négativement une fois, seraient par ailleurs invisibles par absorption infrarouge, alors qu'elles peuvent être observées par EPR.

L'état de charge des bilacunes présentes dans l'échantillon, pouvant varier selon la température, la dose d'irradiation et l'illumination de l'échantillon, ceci rend donc embarrassante une évaluation quantitative du nombre de bilacunes par la simple comparaison entre absorption infrarouge et résonance paramagnétique, surtout lorsque cette comparaison se fait entre échantillons et irradiations distinctes {24}. C'est pour cette raison que seule une mesure de la *concentration relative* des bilacunes est présentée dans cet article. La comparaison de cette concentration relative en fonction de la température de recuit avec l'énergie émise, nous permet cependant déjà de démontrer que des processus impliquant des défauts autres que la bilacune sont responsables d'une certaine fraction de l'énergie émise.

Les conclusions de cet article nous ont donc amené à rechercher d'autres méthodes pour tenter d'identifier les différents mécanismes émettant de la chaleur durant le recuit des échantillons irradiés, ainsi que pour quantifier le nombre absolu de bilacunes présentes dans un échantillon. Nous avons étudié nos échantillons grâce à l'annihilation de positrons (voir article 2 à la page 20, article 3 à la page 33 et article 5 à la page 54), ainsi que par résonance paramagnétique électronique (article 4 à la page 44).

Divacancies in proton irradiated silicon: characterization and annealing mechanisms

R. Poirier , S. Roorda, F. Schiettekatte, M. Lalancette, J. Zikovsky

Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces et département de physique, Université de Montréal, C.P. 6128 Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

abstract

Annealing of divacancies produced by ion bombardment of crystalline silicon has been characterized using differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared absorption (FTIR). DSC at a rate of 40°C/min shows two clear peaks in the heat release, one at 140°C and the other at 240°C. The activation energies of these peaks were calculated assuming first order kinetics and found to be approximately 1.2 eV and 1.5 eV. The remaining fraction of divacancies with respect to annealing temperature was measured by FTIR and compared to the remaining fraction of defects calculated from the heat released in DSC. Annealing measurements are in agreement with previous work on electron and neutron irradiation of Si despite much higher defect concentrations.

Keywords: Silicon; Divacancy; Ion implantation; Calorimetry; Annealing

Introduction

Despite more than three decades of work on vacancies and divacancies in crystalline silicon, some important aspects of these point defects are incompletely known and understood. In particular, the formation energy of divacancies has yet to be measured experimentally. Our aim is to measure that formation energy. Several studies were conducted on electron irradiated Si [1], however defect concentrations were always much lower than in ion irradiated Si. In this paper we describe the preparation and characterization of Si samples with divacancy concentrations high enough to be used for such a measurement.

Divacancies are produced by bombardment with 8 MeV protons which have enough energy to completely go through the samples and produce defects without leaving residual hydrogen which would react very effectively with vacancy-type defects to produce

unwanted point defects in our material [2,3]. The total amount of divacancies in an irradiated sample can be measured using infrared absorption [1,4], electron spin resonance (ESR) [5], positron annihilation study (PAS) [6] and deep level transient spectroscopy (DLTS). However, a quantitative evaluation of the divacancy count in a sample is very difficult to achieve. We plan to eventually do this by establishing a correlation between these different methods. The heat released during a thermal anneal measured using differential scanning calorimetry (DSC) clearly indicates two annealing mechanisms of different activation energies. This raises questions about the annealing behaviour of divacancies that must be answered before we can evaluate their formation energy by simply taking the ratio of the heat released to the total number of divacancies in the sample.

Sample preparation and analysis techniques

The samples were cut from three types of <111> Float-Zone crystalline silicon manufactured by Wacker: nominally undoped Si which is in fact a high resistivity (> 7000 ohm.cm) N-type crystal, N-type Si with a resistivity of about 60 ohm.cm and P-type Si with a resistivity of about 100 ohm.cm. The dopant concentrations in the N-type and P-type samples are lower than $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ while oxygen and carbon impurities concentrations are lower than $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ respectively. These are two orders of magnitude lower than the divacancy concentration in irradiated sample as measured by FTIR.

High energy proton bombardment of silicon is used to create vacancies in the crystalline structure by displacing atoms. Vacancies have a high diffusivity at room temperature and can coalesce into divacancies [7]. To limit emitted radiation during and after the experiment, early bombardments were made with 3.5 MeV protons and the samples were thinned by mechanical polishing to 100 μm using SiC grinding disks to allow the protons to go through them. Reproducibility was difficult to obtain by this method and the thinning process was abandoned. We now rather use 8 MeV protons which have sufficient energy to go through 300 μm of Si while losing approximately 3.5 MeV in the sample. Samples are irradiated to a fluence of $5 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ with a beam current below 750 nA rastered over an area of 9 cm^2 , thus keeping the areal power density below 0.3 W/cm^2 .

Furthermore, the samples are kept at liquid nitrogen temperature (77 K) during bombardment to avoid dynamical annealing of vacancies. After bombardment the samples are allowed to warm to room temperature and cut in pieces of approximately 5 x 5 mm.

The irradiation damage was characterized with a Bomem DA3 Fourier Transform Infrared Spectrometer with a CaF₂ beamsplitter and liquid-nitrogen-cooled MCT detector. A broad absorption peak around 1.8 μm associated with the divacancy [1,4] was observed in all irradiated samples. The absorbance (αd) of the 1.8 μm band, defined as the logarithm of the ratio of the sample intensity and of a reference intensity of an unirradiated sample measured under identical conditions, can be related to the areal density of divacancies (N_{vv}) in our sample using the criterion developed by Stein and co-workers [4] by the equation $N_{vv} = (\alpha d) 7.7 \times 10^{16}$ divacancies/cm².

The heat released during annealing of the radiation damage was monitored with a Perkin-Elmer DSC7 differential scanning calorimeter flushed with dry argon gas [8,9]. Two or three pieces of bombarded Si were stacked together in the sample pan of the DSC while the same number of unirradiated Si were loaded in the reference pan. Three identical scans from 20 to 400°C at a rate of 40°C/min were made for each measurement, preceded and followed by an isotherm of several minutes to allow the calorimeter to stabilize. The difference between the first and second scan represents the heat released by defect annealing in the sample, while the third scan allowed us to ensure that the baseline remained constant between consecutive scans.

Results and discussion

Fig. 1 presents a DSC scan of two irradiated samples at a rate of 40°C/min. Two peaks are clearly observable, one at 140°C and the other at 240°C, thus identifying two distinct annealing mechanisms for divacancies in c-Si. Assuming first order kinetics and a constant prefactor of 15 THz, a typical phonon frequency in silicon, the activation energies of these processes are found to be approximately 1.2 eV and 1.5 eV. The positions of the peaks varies with scanning rate but the calculated activation energies remain constant. The values of these activation energies are bound to change depending on the validity of our

assumptions which remain to be checked through isothermal annealing. Nevertheless, the activation energy of 1.2 eV agrees closely with values obtained from neutron and electron irradiation of silicon and is associated with the onset of divacancy migration [1,10]. The second mechanism remains to be identified, however it could be due to divacancy dissociation. The heat released may be integrated to yield the evolution of the divacancy concentration as shown in Fig. 2. Of course, by doing so we assume that the heat released is only due to divacancies, and that there is no contributions from simultaneously annealing interstitials, for example.

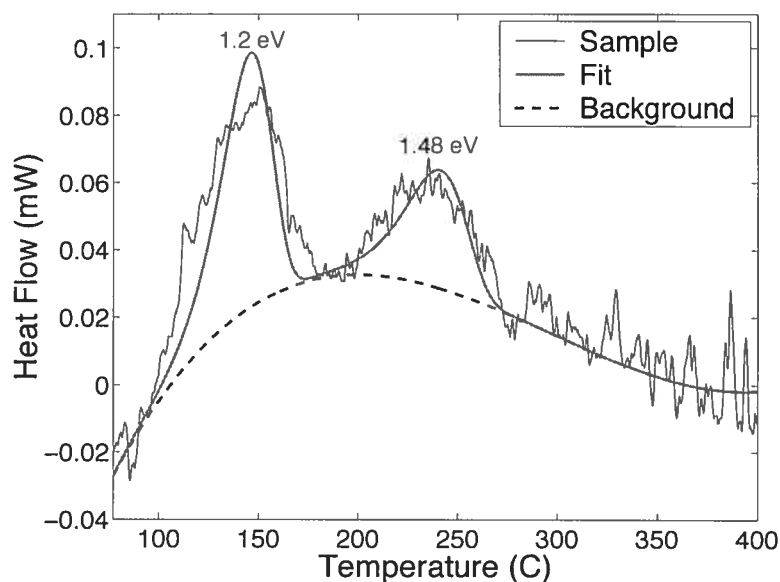


Fig.1: DSC scan of two irradiated samples at a rate of $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Two peaks are clearly observable, one at 140°C and the other at 240°C . Activation energies of 1.2 eV and 1.5 eV for the two processes respectively are obtained by fitting the peaks using first order kinetics and a constant prefactor of 15 THz.

The divacancy concentration in ion irradiated samples, as measured by FTIR, is approximately 10^{18} cm^{-3} , while it was about 10^{15} cm^{-3} for Si irradiated with electrons to similar fluences [5]. Fig. 2 shows the fraction of remaining divacancies as measured by FTIR and calculated from the DSC curve from Fig. 1. The samples in the first set (open symbols) were thinned to $100\text{ }\mu\text{m}$ and bombarded with 3.5 MeV protons before being annealed 15 min at the indicated temperature. No discernable difference between the three

types of silicon can be observed. This either indicate that dopants concentration ($< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) is too low to have an influence on the annealing mechanism or that they do not play a significant role in divacancy annihilation behaviour. This curve is comparable to the annihilation curve of neutron damage in silicon [10] even though defect concentrations were several orders of magnitudes higher in this study

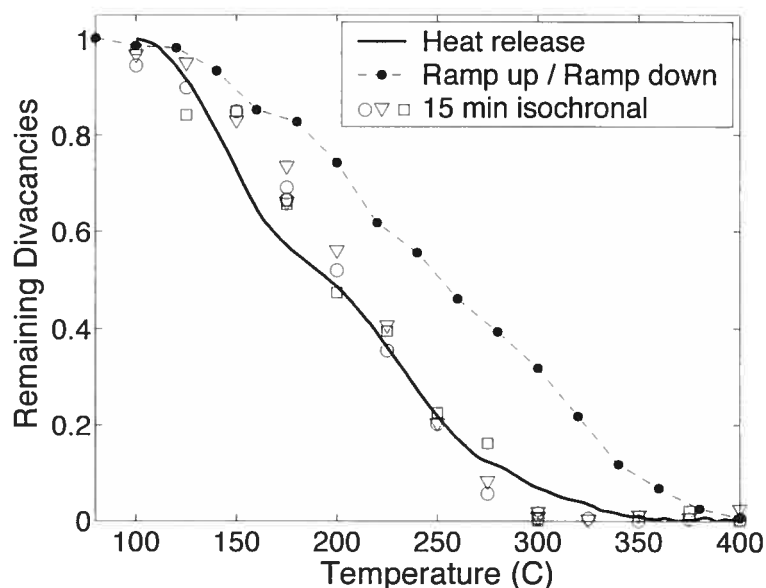


Fig.2: Remaining fraction of divacancies as measured by FTIR and calculated from the DSC curve from Fig. 1. A) Open symbols: 100 μm samples bombarded with 3.5 MeV protons annealed 15 min at the indicated temperature. B) Solid circles: 300 μm samples bombarded with 8 MeV protons scanned from 20°C to the temperature T and back at a rate of 80 °C/min. The dotted line is only a guide for the eye. C) Solid line: remaining fraction of divacancies calculated by integrating the DSC curve in Fig. 1, assuming that the heat released is entirely due to divacancy annihilation.

For the second set of data (filled circles), the samples were scanned in temperature from 20°C to the temperature T and immediately cooled at a rate of 80°C/min. The sample therefore received an equivalent thermal treatment and the results could then be directly compared to the third set of data (solid line) calculated by integrating the DSC curve in Fig. 1. If the heat released during annealing is entirely due to divacancies and if the 80°C/min scan and DSC are equivalent, the second and third data set would coincide. Since they

do not, either the kinetics are different or another process is emitting heat in the irradiated samples. This heat release could be associated with the background shown by the dotted line in Fig. 1 and must be related to annihilation of defects not visible by FTIR.

Conclusions

DSC measurements clearly show two distinct peaks in the heat released during annealing of proton irradiated silicon. The activation energies of these peaks were calculated assuming first order kinetics and found to be approximately 1.2 eV and 1.5 eV. The remaining fraction of divacancies with respect to annealing temperature was measured by FTIR and compared to the remaining fraction of defects calculated from the heat released in DSC. This comparison appears to indicate that the heat released during annealing is in part due to defects other than the divacancy. Our annealing measurements are in agreement with previous work on electron and neutron irradiation of Si in spite of much higher defect concentrations.

Acknowledgements

Many thanks to Réal Gosselin and Louis Godbout for their help with the accelerator. This work was made possible by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Le Fond pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche du Québec (FCAR) .

References

- [1] L.J. Cheng, J.C. Corelli, J.W. Corbett, G.D. Watkins. Phys. Rev. 152 (1966) 761
- [2] S.T. Picraux, F.L. Vook, H.J. Stein. Inst. Phys. Conf. Ser. No 46 (1979) 31
- [3] B.N. Mukashev, S.Z. Tokmoldin, M.F. Tamendarov, V.V. Frolov. Physica B 170 (1991) 545
- [4] H.J. Stein, F.L. Vook, D.K. Brice, J.A. Borders, S.T. Picraux. Rad. Eff. 6 (1970) 19
- [5] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev. 138 (1965) A543
- [6] S. Szpala, P. J. Simpson. J. Appl. Phys. 89 (2001) 5991
- [7] A. Bongiorno, L. Colombo. Phys. Rev. B 57 (1998) 8767
- [8] S. Roorda, G. Kajrys, J. Graham. Nucl. Inst. Phys. Res. B 90 (1994) 412
- [9] S. Roorda. Mat. Res. Soc. Symp. 316 (1994) 159
- [10] L. J. Cheng, J. Lori. Phys. Rev. 171 (1968) 856

Chapitre 2

Divacancies in proton irradiated silicon: Comparison of annealing mechanisms studied with infrared spectroscopy and positron annihilation

Article publié dans:

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **206** (2003) 85-89

auteurs: R. Poirier, V. Avalos, S. Dannefaer, F. Schiettekatte, S. Roorda.

Cet article présente l'évolution de l'intensité de la bande d'absorption infrarouge des échantillons irradiés après des recuits isothermes aux températures correspondant approximativement à la position des deux pics de chaleur émise, observés durant un balayage en température, soit 150°C et 250°C.

Les échantillons irradiés et analysés grâce à l'absorption infrarouge, ont ensuite été envoyés au professeur Steen Dannefaer de l'Université de Winnipeg afin de mesurer les paramètres d'annihilation de positrons. En effet, seule une comparaison de plusieurs techniques expérimentales permet de lever l'ambiguïté sur les mécanismes réels par lesquels les bilacunes s'annihilent. Par ailleurs, une disparition de la bande d'absorption infrarouge peut avoir une cause autre que l'annihilation du défaut; un changement d'état de charge du défaut en constitue un exemple.

La technique de spectroscopie par annihilation de positrons {44} que nous avons utilisée, repose sur la mesure du temps de vie des positrons produit par désintégration β^+ de l'isotope radioactif ^{22}Na en ^{22}Ne . Dans plus de 90% des cas, cette désintégration nucléaire

émet un positron d'une énergie maximale de 540 keV et s'accompagne de l'émission d'un photon γ de 1.274 MeV quelques 3.7 ps plus tard, permettant d'identifier le moment exact de la création du positron. Le positron ainsi créé possède suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon étudié, en perdant très rapidement la plus grande partie de son énergie cinétique, pour atteindre une énergie de l'ordre de l'énergie thermique dans l'échantillon, (~ 25 meV). Ce processus de thermalisation est beaucoup plus court que le temps de vie moyen du positron, ce qui lui permet de diffuser à travers l'échantillon, avant de s'annihiler avec un électron du cristal en émettant deux γ de 511 keV. Le temps de vie du positron est mesuré comme étant le temps écoulé entre l'émission du γ de 1.27 MeV et ceux de 511 keV. Les défauts de type lacune dans les échantillons constituent un puits de potentiel important pour les positrons qui s'y trouvent piégés et voient par le fait même, leur temps de vie augmenté par la réduction de la densité électronique dans le défaut.

Le temps de vie des positrons sera donc plus long dans un échantillon irradié contenant des défauts de type lacune, que dans un échantillon avant irradiation. La valeur de ce temps de vie pourra nous renseigner sur la nature des défauts de type lacune présents dans l'échantillon puisque la densité électronique est d'autant plus faible que le volume ouvert du défaut important. Le temps de vie des positrons dans la bilacune créée par irradiation électronique est d'environ 300 ps, déterminé expérimentalement et à partir de calculs théoriques {42}, et devrait être similaire pour les échantillons irradiés par protons.

Le taux de piégeage et le temps de vie des positrons dans les défauts sont déterminés à partir du spectre expérimental du temps de vie des positrons, à l'aide d'un modèle de piégeage. Cette analyse est effectuée à l'aide d'un logiciel basé sur des procédures de lissage {30}. Le taux de piégeage des positrons dans un type de défaut est directement proportionnel à la concentration de ce type de défaut dans l'échantillon. L'évaluation du coefficient de piégeage qui détermine cette proportionnalité, repose encore une fois sur la comparaison avec d'autres techniques, en particulier la résonance paramagnétique électronique {35}. Pour les mêmes raisons que précédemment¹, à savoir que cette comparaison ne pouvait encore être faite entre des mesures faites *sur les mêmes échantillons*, nous

1. Voir introduction du chapitre précédent, page 13.

n'avons pas évalué la concentration absolue de bilacunes à partir du taux de piégeage des positrons.

La sensibilité de cette technique expérimentale dépend, tout comme la résonance paramagnétique et l'absorption infrarouge, de l'état de charge de la bilacune (voir figure 1-2, page 12). En effet, puisque les positrons sont positifs, ils ne peuvent être piégés que par des défauts neutres ou négativement chargés. De plus, l'efficacité de piégeage du positron dépend de l'état de charge du défaut, ce qui complique l'évaluation quantitative de la concentration.

L'analyse du temps de vie des positrons en fonction d'un modèle de piégeage est une technique qui rencontre encore d'ardents détracteurs. Leur principale critique repose sur le fait qu'il est nécessaire d'extraire d'une seule courbe d'annihilation de positrons un grand nombre de paramètres. En effet, il faut inclure dans le modèle, le temps de vie des positrons dans le volume cristallin, le temps de vie et taux de piégeage pour chacun des types de défauts principaux, de plus il ne faut surtout pas négliger les corrections liées à la source, c'est-à-dire tenir compte des positrons qui s'annihilent dans la source radioactive avant de pénétrer dans l'échantillon. Ceci dépend bien sûr de la manière dont la source et l'échantillon sont placés en contact l'une avec l'autre.

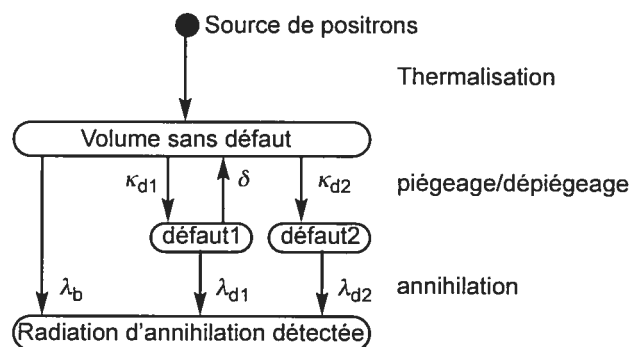


Figure 2-1: Schéma d'un modèle de piégeage des positrons comportant deux types de défauts distincts. Le taux d'annihilation du volume sans défaut est représenté par λ_b , alors que les taux de piégeage et d'annihilation pour chacun des défauts sont notés respectivement: κ_{d1} , λ_{d1} , κ_{d2} et λ_{d2} . Ce modèle inclut aussi un terme de dépiégeage δ , dépendant de la température. Adapté de [44].

Pour pallier à ces difficultés, une statistique énorme est normalement prise lors des mesures (plus d'un million de compte d'annihilation), mais même avec la meilleur volonté, il est facile de se tromper dans l'estimation des paramètres, ainsi que de sous-estimer les barres d'erreurs, qui ne sont pas indépendantes les unes des autres. Malgré ces difficultés, l'analyse du temps de vie des positrons est maintenant une technique établie pour étudier les défauts dans les semiconducteurs irradiés. Pour de plus amples informations sur la technique d'annihilation de positrons, ainsi qu'une description du modèle de piègeage, le lecteur peut se référer au livre de R. Krause-Rehberg et H.S. Leipner {44}.

Les résultats obtenus par la comparaison des mesures d'absorption infrarouge et d'annihilation de positrons, sont parmi les plus importants de cet ouvrage et montrent directement que le recuit des bilacunes produites par irradiation de protons, sont plus complexes que le recuit des bilacunes produites par irradiation électronique.

Divacancies in proton irradiated silicon: comparison of annealing mechanisms studied with infrared spectroscopy and positron annihilation

R. Poirier^a, V. Avalos^b, S. Dannefaer^b, F. Schiettekatte^a, S. Roorda^a

^a *Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces, département de physique, Université de Montréal, C.P. 6128 Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7.*

^b *Physics Department, University of Winnipeg, 515 Portage Avenue, Winnipeg, Manitoba, Canada, R3B 2E9.*

Abstract

Defects produced in 8 MeV proton irradiated silicon were studied using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and positron annihilation measurements (PAS). DSC measurements of irradiated samples show two peaks in the heat released during a temperature scan between 20°C to 400°C, indicating two distinct annealing mechanisms. Isothermal annealing of the divacancy absorption band monitored using FTIR, has been compared with PAS on similar samples. The two methods agree perfectly during isothermal annealing at 150°C, but at 250°C the 1.8 μm absorption band disappears after annealing for 60 minutes, whereas positron lifetime and trapping rate remain constant, and annealing to 500°C is required to remove the divacancy response. Since divacancies are not mobile at 150°C their annealing can be ascribed to recombination with mobile interstitials. The discrepancy observed during annealing at 250°C is suggested to be a consequence of some sort of divacancy agglomeration.

Keywords: Silicon, Defects, Divacancy, Ion Implantation, Infrared Absorption, Positron Annihilation,

Introduction

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) has identified the divacancy in electron irradiated silicon [1]. That led to the association of the 1.8 μm absorption band with the divacancy [2]. There is still doubt however as to the charge state that gives rise to this band [2-

5]. None of the EPR or IR based data gives a clue to how the divacancy disappears. Sinks of unknown nature were suggested [6], but no evidence of such sinks was reported.

Our DSC measurements, reported in a previous article [7], clearly show two peaks in the heat released during a 40°C/min temperature scan, one at 140°C and the other at 240°C. This suggests the presence of at least two distinct annealing mechanisms for divacancies in c-Si. These peaks had been fitted using first order kinetics to evaluate their activation energy and were found to be 1.2 eV and 1.5 eV respectively. However, isothermal annealing of irradiated samples at temperature ranging from 100°C to 300°C monitored using the 1.8 μm absorption band are not consistent with such a simple process. Evidently this situation demanded further investigation, therefore IR absorption and positron annihilation studies of these samples were undertaken in order to identify these mechanisms. If both methods yield the same results for isothermal annealing of defects at 150°C, they present unexplained discrepancies for annealing at 250°C. In order to tentatively explain these discrepancies, it is suggested that the divacancies disappear by two mechanisms, one at 150°C related to the diffusion of self-interstitials created during irradiation and the other at 250°C by divacancy agglomeration, which of course entails migration of divacancies.

Experiment

High purity n-type <111> Float-zone silicon wafers with a resistivity greater than 7000 ohm.cm and a thickness of 300 μm were irradiated with 8 MeV protons in a Tandem Van de Graaf 6 MV accelerator to a fluence of approximately 5×10^{16} ions/cm². Protons of such energies penetrate the wafer, creating vacancies through atomic collisions without leaving residual hydrogen in the silicon crystal. The protons lose approximately 3.5 MeV in electronic and atomic collisions in the crystal and to avoid dynamical annealing of the vacancies during irradiation, the samples were maintained at liquid nitrogen temperature (77K). After irradiation, the wafers were heated to room temperature (RT), at which vacancies in silicon are mobile and diffuse through the crystal to form divacancies.

The broad 1.8 μm infrared absorption band, observed in all irradiated samples and presumably associated with neutral divacancies [2,8] was monitored using a Fourier trans-

form infrared spectrometer equipped with a CaF_2 beamsplitter, a liquid nitrogen cooled mercury-cadmium-tellurium detector and a tungsten-halogen lamp as a light source. Absorbance of the irradiated samples at $1.8 \mu\text{m}$ was measured by comparing the absorption spectra of an irradiated sample to an unirradiated reference sample. Using the criterion developed by Stein et al. [8], the divacancy concentration is evaluated from these measurements to be of the order of 10^{18} cm^{-3} , much larger than the oxygen, carbon and phosphorous impurity concentrations (1×10^{16} , 2×10^{16} and $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, respectively) in this type of silicon.

Annealing of irradiated samples was performed using a Perkin-Elmer DSC7 calorimeter used as a programmable furnace. For these annealings, the samples were heated from 20°C to the annealing temperature at a rate of $500^\circ\text{C}/\text{min}$ for anneals at 140°C and 160°C and $200^\circ\text{C}/\text{min}$ for the other annealing temperatures. Sample preparation as well as FTIR and DSC analysis methods were described in greater detail in [7]. Positron annihilation measurements were performed at the University of Winnipeg using a ^{22}Na source sandwiched between two similar samples.

Results and discussion

Figure 1 shows the comparison between IR absorption at $1.8 \mu\text{m}$ (a), the positron lifetime (b) and associated positron trapping rate (c) for defects isothermal annealing at 150°C . The positron lifetime is related to the type of defect present in the sample, a higher lifetime being an indication of larger vacancy-type defects. The trapping rate on the other hand is an indication of the concentration of defects in the sample [9]. The positron lifetime of 280 ps is compatible with the presence of divacancies even though it is somewhat shorter than that in electron irradiated materials (310 ps) [10]. This lifetime component remains constant and indicates that the divacancies do not undergo structural changes during annealing at this temperature. Both the trapping rate associated with this lifetime component and the intensity of the IR absorption band decrease with increasing annealing time by 54%.

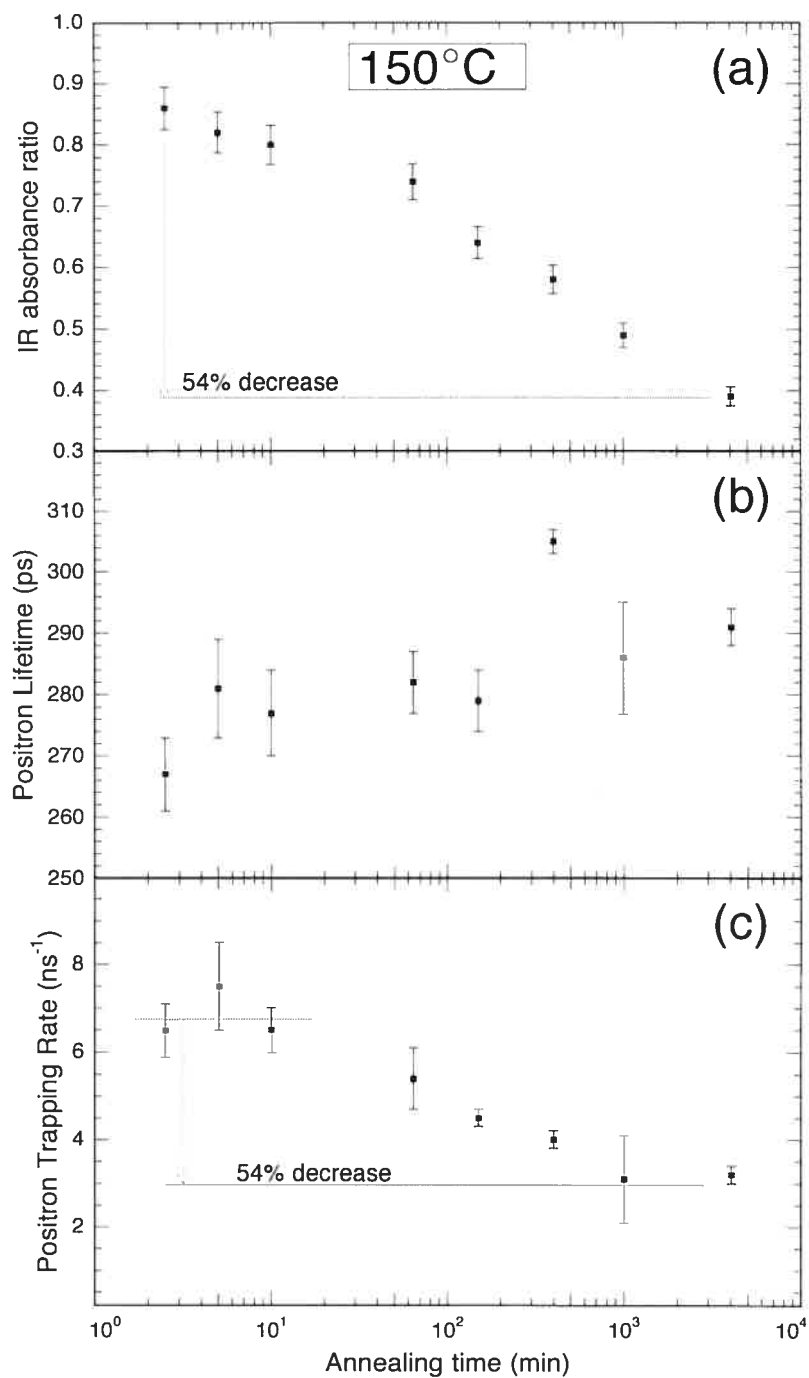


Fig.1: Isothermal annealing at 150°C . The data from both methods agree closely. Both IR absorbance at 1.8 micron (a) and trapping rate of positrons (c) decrease by 54%. The positron lifetime (b) of approximately 280 ps is consistent with the presence of divacancies and remains constant throughout the annealing stage.

Since the divacancy is not yet mobile at this temperature, this annealing must be the result of interstitial diffusion. Interstitials “evaporating” from clusters diffuse through the crystal and recombine with a vacancy in a divacancy or form stable complexes with other wandering interstitials or already existing stable interstitial clusters. Thus the 54% decrease in divacancy concentration is only the balance between these processes. No discrepancy between IR and PAS is expected from this annealing mechanism.

Figure 2 shows again the comparison between IR absorption at 1.8 μm (a), the positron lifetime (b) and associated positron trapping rate (c), but this time for isothermal annealing at 250°C. FTIR presents a rapid decrease of the 1.8 μm absorption band intensity, reaching zero in a little more than an hour. On the other hand, positrons lifetime as well as trapping rate remain constant no matter how long the annealing time and despite the fact that the IR signal has completely disappeared.

Figure 3 presents isochronal annealing of the defects above 250°C. The positron lifetime (a) indicate that a temperature of 500°C was necessary to remove the divacancy signal. The dramatic increase in lifetime after 500°C indicates a clustering into defects consisting of more than two vacancies. The decrease in positron trapping rate (b) indicate that the concentration of divacancy-type defects is rapidly decreasing, having annealed completely after 30 min at 575°C.

The IR isothermal annealing data for temperatures of 250°C and lower cannot be fitted using neither first nor second order kinetics, probably since more than one annealing mechanisms are at play simultaneously at those temperatures. The annealing of the divacancy 1.8 μm absorption band data for 275°C and 300°C can be fitted using a bimolecular mechanism ($N/N_0 = 1/(1 + \tau t)$), where N/N_0 is the remaining fraction of divacancies as measured by FTIR, τ the 2nd order annealing parameter and t the annealing time. If the annealing parameters for this 2nd order annealing follow Arrhenius law, they are consistent with an activation energy of 1.2 eV which was previously associated with the onset of divacancy migration [2,6,11].

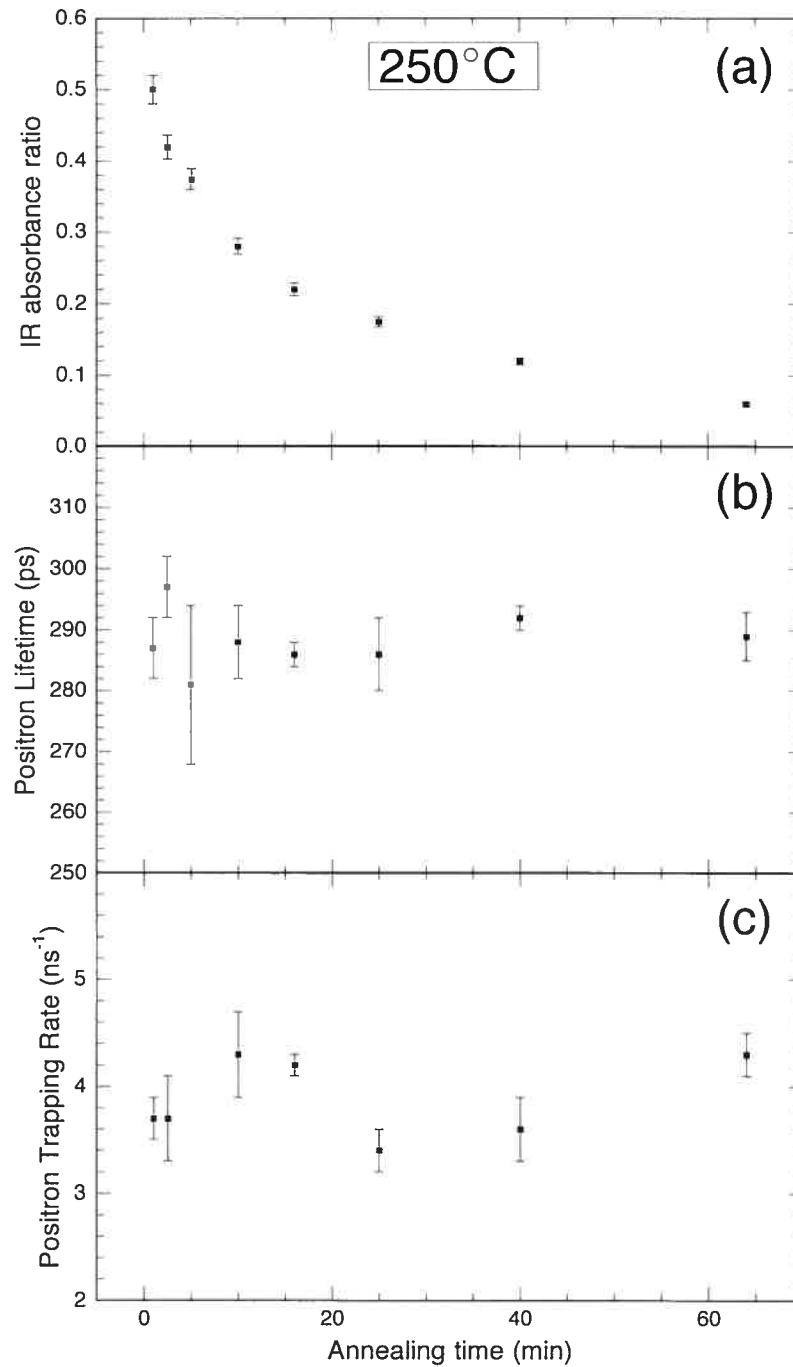


Fig.2: Isothermal annealing at 250°C. IR data (a) show a complete disappearance of the 1.8 micron absorption line after isothermal annealing for about 60 min, while positron lifetime (b) and trapping rate (c) remain constant no matter how long the annealing, suggesting that the divacancy concentration remains constant in the sample.

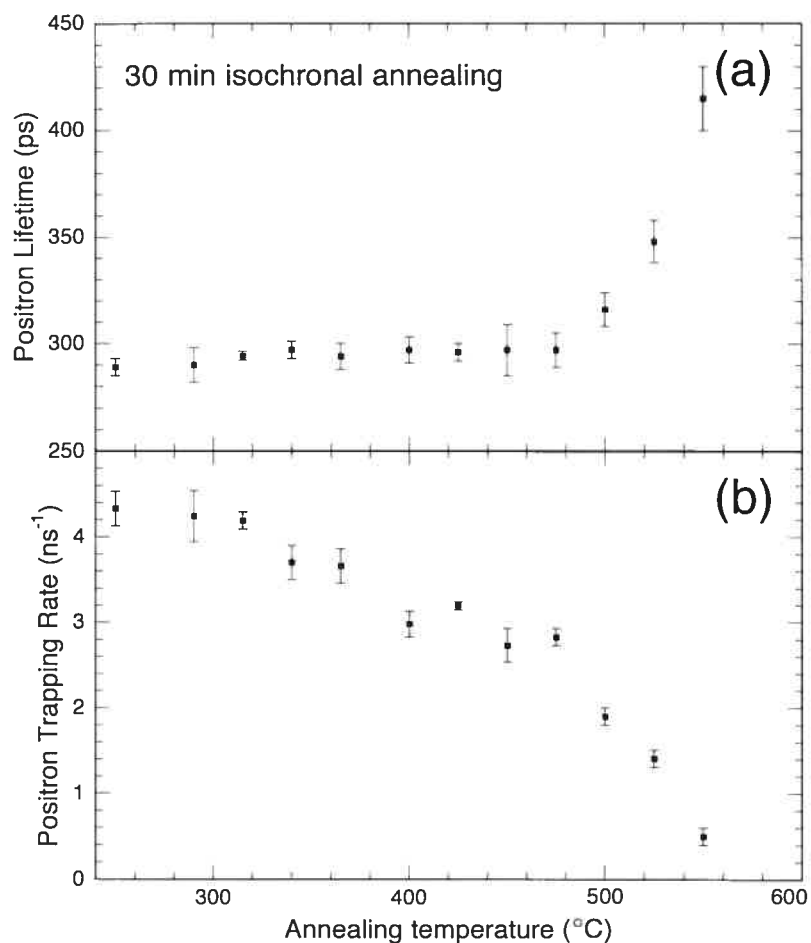


Fig.3: 30 min isochronal anneals above 250°C. The increase in positron lifetime (a) above 500°C indicates the formation of larger vacancy-type defects while the trapping rate (b) decreases to zero.

FTIR data at temperatures around 250°C seem to indicate that the divacancies are mobile in the crystal. If it is indeed so, they could loosely associate with one another, without yet forming larger defects. The electronic structure of the defects would be perturbed, thus removing the 1.8 μm absorption band. This perturbation does not have a significant effect on positrons which continue to monitor the presence of divacancies in the crystal. Only at temperatures higher than 500°C can the associated divacancies agglomerate into larger defects.

Conclusion

DSC measurements of proton irradiated Si show two distinct heat releasing processes during annealing. IR absorption and positron annihilation measurements are in complete agreement for isothermal annealing at temperatures around 150°C. It is suggested since divacancies are not yet mobile, that interstitials are responsible for this annealing stage. For higher temperatures annealing however, the 1.8 μm IR absorption band disappears while the positron response remains constant indicating the presence of divacancies up to 500°C. This discrepancy is tentatively explained using a model where the divacancies are becoming mobile and loosely associating with each other.

Further measurements such as Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and low-temperature measurements of the 3.6 μm IR absorption band associated with the singly negatively charged divacancy [4] are necessary to investigate the possibility that the discrepancy between IR and positron annihilation results may be due to a change in the charge state of the divacancy.

Acknowledgements

Many thanks to Réal Gosselin and Louis Godbout for their help with the accelerator, Marc Lalancette and Janik Zikovskiy for their help in acquiring some of the FTIR and DSC data. This work was made possible by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Le Fond pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche du Québec (FCAR).

References

- [1] G.D. Watkins, J.W. Corbett. *Phys. Rev.* 138 (1965) A543
- [2] L.J. Cheng, J.C. Corelli, J.W. Corbett, G.D. Watkins. *Phys. Rev.* 152 (1966) 761
- [3] L.J. Cheng, P. Vajda. *Phys. Rev.* 186 (1969) 816
- [4] F. Carton-Merlet, B. Pajot, P. Vajda. *Journal de physique, lettres.* 39 (1978) L113
- [5] J.-H. Svensson, B.G. Svensson, B. Monemar. *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 4192
- [6] P. Pellegrino, P. Lévêque, J. Lalita, A. Hallén, C. Jagadish, B. G. Svensson. *Phys. Rev. B*, 64 (2001)
- [7] R. Poirier, S. Roorda, F. Schiettekatte, M. Lalancette, J. Zikovskiy. *Physica B*, 308-310 (2001) 462
- [8] H.J. Stein, F.L. Vook, D.K. Brice, J.A. Borders, S.T. Picraux. *Rad. Eff.* 6 (1970) 19

- [9] R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner. Positron annihilation in semiconductors : defect studies, Springer series in solid-state sciences, Berlin, 1999.
- [10] A. Polity, F. Börner, S. Huth, S. Eichler, R. Krause-Rehberg. Phys. Rev. B, 58 (1998) 10363.
- [11] L.J. Cheng, J. Lori, Phys. Rev. 171 (1968) 856.

Chapitre 3

Annealing mechanisms of divacancies in silicon

Article publié dans:

Physica B **340-342** (2003) 609-612

auteurs: R. Poirier, V. Avalos, S. Dannefaer, F. Schiettekatte, S. Roorda.

L'article présenté dans ce chapitre utilise les mêmes techniques expérimentales pour l'analyse des bilacunes que l'article précédent, à savoir l'absorption infrarouge et l'annihilation de positrons.

Les mesures du temps de vie des positrons ont été faites cette fois avec plus de précision puisque les spectres ont été acquis avec 10 fois plus de comptes d'annihilation.

Grâce à ces nouvelles mesures, nous avons déterminé l'énergie d'activation pour le recuit des bilacunes aux températures en deçà de 200°C, en soustrayant la portion constante de la concentration relative de bilacunes. La méthode utilisée pour calculer l'énergie d'activation à partir de ces données, est la méthode Meechan-Brinkman présenté dans l'appendice A. à la page 85. Cette analyse montre que cette première phase de recuit suit un décroissance bimoléculaire avec une énergie d'activation de 1.0 ± 0.1 eV.

Dans un recuit suivant une cinétique bimoléculaire ou de deuxième ordre, le taux de variation de la concentration du défaut a la forme suivante:

$$\frac{dN}{dt} = -kN^2, \quad (3-1)$$

ce qui donne pour la concentration relative en fonction du temps:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{1 + N_0 \kappa t}, \quad (3-2)$$

où $\kappa = \kappa_0 \exp\left[\frac{-E}{kT}\right]$ est la constante de recuit et E , l'énergie d'activation. Puisque la bilacune exige une énergie d'activation de plus de 1.2 eV pour devenir mobile, ces résultats viennent donner du poids à l'hypothèse formulée précédemment, selon laquelle la première phase de recuit est due à l'annihilation de bilacunes avec des interstitiels diffusant à travers l'échantillon.

Par ailleurs, la plus grande précision des mesures d'annihilation de positrons dans cet article, nous permettent d'identifier une légère augmentation du temps de vie des positrons durant les recuits à plus de 250°C. Ceci vient appuyer l'hypothèse de l'agglomération des bilacunes en défauts intermédiaires, ne formant pas encore de défauts possédant un volume ouvert plus important.

Annealing mechanisms of divacancies in silicon

R. Poirier^a, V. Avalos^b, S. Dannefaer^b, F. Schiettekatte^a, S. Roorda^a

^a*Groupe de Recherche en Physique et Technologie des Couches Minces, Département de Physique, Université de Montréal, C.P. 6128 Succ. Centre-Ville, Montréal, Que., Canada H3C 3J7*

^b*Physics Department, University of Winnipeg, 515 Portage Avenue, Winnipeg, Man. Canada R3B 2E9*

Abstract

By combining infrared and positron annihilation spectroscopy new insight has been gained into the mechanism(s) by which divacancies in silicon anneal. Isothermal and isochronal annealings of 8 MeV proton irradiated Si strongly suggest two processes, one being due to recombination with interstitials, the other due to vacancy agglomeration, and the two processes have nearly the same activation energy.

Keywords: Silicon; Divacancies; Annealing; Positron annihilation

Introduction

The divacancy in silicon (V_2) is a radiation-produced defect that is well characterized by electron paramagnetic resonance (EPR) [1], infrared spectroscopy (FTIR) [2], and by positron annihilation spectroscopy (PAS) [3].

Annealing of V_2 starts at $\sim 125^\circ\text{C}$ in the cases of neutron and proton irradiation and at $\sim 250^\circ\text{C}$ in the case of electron irradiation, and based on the latter type of irradiation a migration energy of ~ 1.3 eV was found [1]. The mechanism(s) responsible for annealing are not clear, but it seems a common assumption that V_2 migrates to a sink that is not observable by EPR or by FTIR.

In this work FTIR and PAS have been used to investigate isochronal and isothermal annealing, and it is the results from PAS that provide an insight into the nature of the sinks.

Experimental

Undoped float-zone silicon was irradiated with 8 MeV protons to a dose of $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ using a beam current of $\sim 750 \text{ nA}$: the $300 \mu\text{m}$ thick wafer was clamped on a Cu block which was cooled by liquid N_2 during the irradiation. After irradiation, the samples were allowed to warm-up to 300 K, at which temperature about 1% of the vacancies created during irradiation agglomerate into divacancies.

Infrared absorption was made at room temperature as were most of the positron measurements. The absorption band peaking at $1.8 \mu\text{m}$ was used as a measure for the V_2 concentration after subtraction of the (significant) absorption-edge band.

Positron lifetime spectra each contained 10^7 counts and were analyzed [4] using two lifetime components for the unirradiated samples and three for the irradiated samples; in both cases the number of components was the minimum necessary for statistically acceptable fits, i.e. fits that gave normalized χ^2 values of 1.0 ± 0.1 .

Results and Discussion

Table I lists representative data for un-irradiated and irradiated samples. The first of the two lifetimes found in the un-irradiated case (216 ps) arises from 91% of the positrons annihilating in the defect-free crystal, and the second lifetime from positrons trapped by vacancy clusters which contain at least 4 vacancies [6].

Table I: Lifetime data for an unirradiated and an irradiated sample. Lifetime components (τ) and their respective intensities (I) are listed.

	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	I_1 (%)	I_3 (%)	I_2 (%)
Unirradiated	216±1	--	337±15	91±1.3	--	9±1
Irradiated	103±17	290±3	540±55	16±0.7	81±1	2.7±1.5

Large vacancy clusters are ubiquitous in Si according to PAS, but have to the authors knowledge not been observed by other techniques; For the irradiated cases, the first lifetime (103 ps) is reduced from 216 ps due to the irradiation-induced vacancies giving rise

to a lifetime of 290 ps. According to the positron trapping model [5] the first lifetime is given by

$$\tau_1 = (1/\tau_B - 1/\kappa)^{-1} \quad (1)$$

where τ_B is the bulk lifetime (218 ps [3]). The trapping rate, κ , is given

$$\kappa = I_2(1/\tau_B - 1/\tau_2)/I_1 \quad (2)$$

Using the data from Table I the value of τ_1 in the as-irradiated case is calculated to be 96 ± 5 ps. This agrees well with the value of 103 ps in Table I, so it can be concluded that the simple trapping model is applicable. The high intensity (81%) of this component prevents direct observation of the 337 ps component, and the 540 ps have too low an intensity to warrant physical interpretation. The 290 ps lifetime has in several positron works been attributed to divacancies, but in view of recent theoretical calculations [6,7], larger clusters may also contribute as will be discussed later.

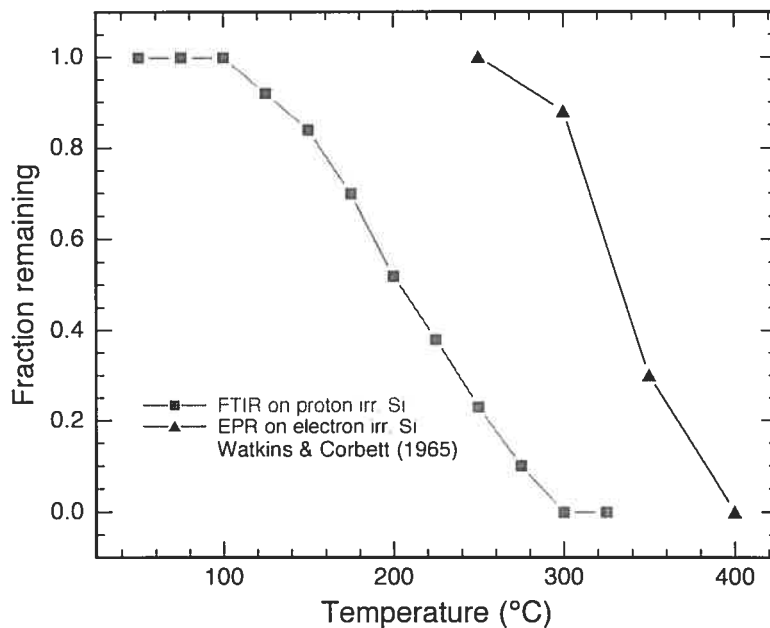


Fig.1: Fraction remaining of the $1.8 \mu\text{m}$ absorption band (■) and the EPR signal (▲, Ref. [1]) as a function of isochronal (15 m) annealing.

FTIR results for isochronal annealing of irradiated samples are shown in Fig.1 by the squares and are reproduced from [8]. Annealing is noticeable at 125°C for the proton irradiated samples, which is $\sim 125^\circ\text{C}$ lower than observed after electron irradiation [1]: This suggests that the damage created by proton (or neutron irradiation) differs from the damage caused by electron irradiation. Isothermal annealing at 85, 100, and 125°C was investigated using PAS and results are shown in Fig. 2. The parameter κ shown on the ordinate is the positron trapping rate (calculated from Eq. 2) and its value is proportional to the divacancy concentration: The value of κ before annealing is denoted κ_0 , so the ratio κ/κ_0 expresses the fraction remaining of vacancy related trapping sites. The positron lifetime was unaffected by annealing and had an average value of 295 ± 2 ps.

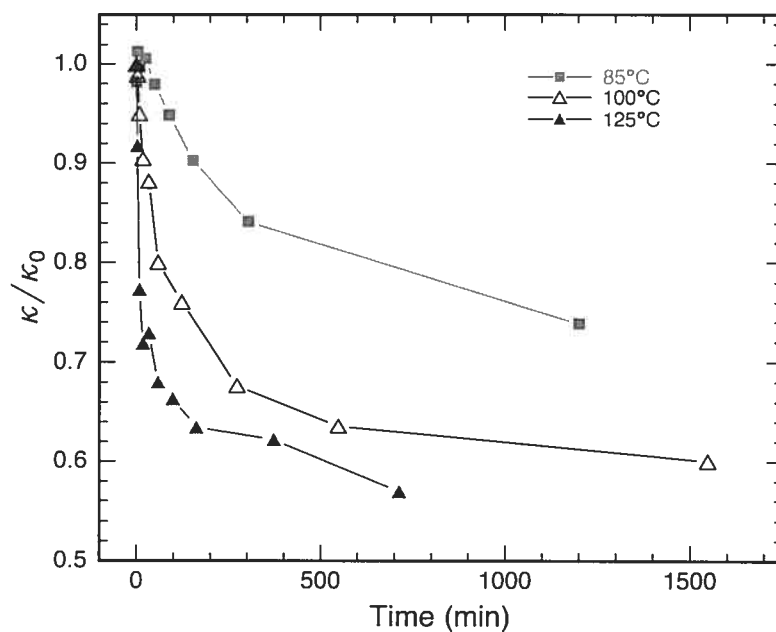


Fig.2: Fraction remaining of the positron response during isothermal annealing at 85°C (■), 100°C (△), and 125°C (▲).

The fraction remaining approaches asymptotically values that depend on the annealing temperatures so the partial removal of divacancies between 85 and 125°C was analyzed by assuming that the trapping rate has two contributions, one that anneals out at low temperatures, κ' , and another that does not, κ'' .

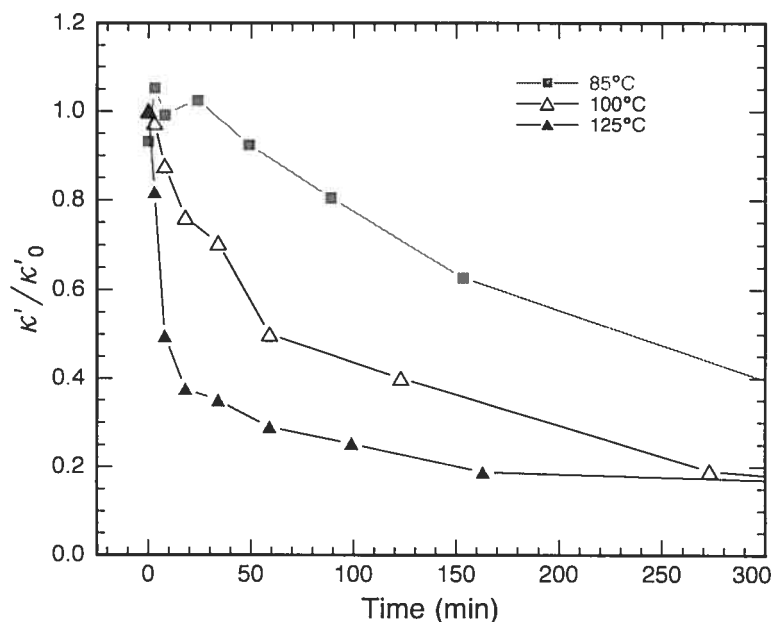


Fig.3: Fraction remaining after subtraction of the asymptotic values indicated in Fig. 2: 85°C (■), 100°C (△), and 125°C (▲). The cross-cut method gave an activation energy of 1.00 ± 0.1 eV.

Thus the experimentally determined ratio κ/κ_0 equals $(\kappa' + \kappa'')/(\kappa_0' + \kappa_0'')$, and with $\kappa'' = \kappa_0''$, values of the pertinent parameter κ'/κ_0' are easily calculated, and results are shown in Fig. 3. From these data the activation energy for vacancy removal was determined to be 1.00 ± 0.1 eV using values of κ'/κ_0' in the range of 0.3 to 0.9. Annealing of vacancies proceeded according to a second order process, as shown in Fig. 4, as deduced from the proportionality between $(\kappa_0'/\kappa' - 1)$ and time of annealing. The attempt frequency deduced from the analysis is between 5×10^{12} and $5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, which is in good agreement with the atomic vibrational frequency in silicon: Hence, no significant entropy term needs to be invoked in the migration process.

In view of the agreement between PAS and IR data during low temperature annealing [9] and that the activation energy of 1.0 eV is close to that for diinterstitials [10], but is too low for vacancy migration (1.3 eV), we conclude that stationary divacancies are removed by mobile interstitials. Differential scanning calorimetry qualitatively supports this conclusion by the significant peak of heat-release in the 80-175°C range [8]. It should be

pointed out that after electron irradiation the low temperature annealing is absent (cf. Fig.1), and this might be a consequence of “light” particle irradiation which cannot create multiple displacements within a small volume.

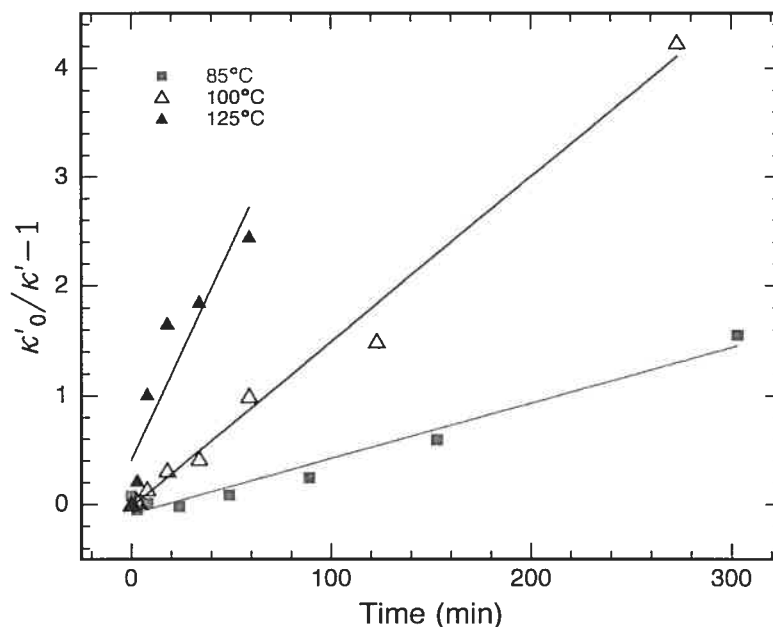


Fig.4: Plot of $(\kappa_0'/\kappa' - 1)$ versus time which should give a linear relationship in the case of a second order process.

It was found earlier [9], that an analysis of isothermal annealing at 275°C and 300°C of the 1.8 μm absorption band gave an activation energy of 1.2 ± 0.2 eV and a 2nd order process; the activation energy agrees with former analyses of electron irradiated silicon but not with the order. PAS, on the other hand, showed that the lifetime of 295 ps persisted to temperatures well beyond 300°C, suggesting persistence of divacancies! We have repeated the PAS measurements by doing isochronal annealing experiments to 500°C, while increasing the accuracy of the measurements by a factor of two. The results are shown in Fig.5, and we can now observe that the positron lifetime does increase, albeit only slightly, upon annealing to 500°C. Thus, vacancy agglomeration does indeed take place, and the small increase in lifetime supports theoretical calculations [6, 7] that the vacancies are strung together like in a chain.

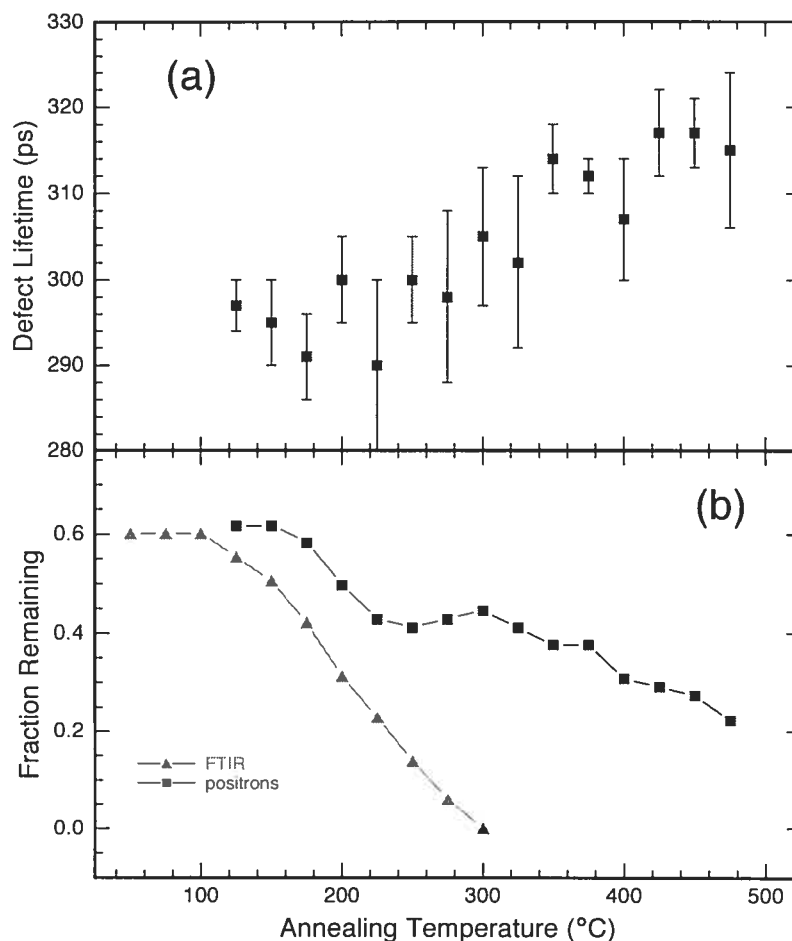


Fig.5: Isochronal annealing (15 min) of the isothermally annealed sample at 100°C for 1500 min. Positron data (■) are shown together with FTIR data (▲) in panel (b). The fraction remaining is calculated using the amount of response before any annealing.

Annealing above 500°C showed [9] a rapid increase from 300 ps to 420 ps. This indicates that the string-like vacancy agglomerates become unstable and 3-dimensional vacancy clusters are formed. At the end of the annealing the intensity of the 420 ps component was essentially the same as the intensity observed for the grown-in vacancy clusters. These clusters cannot be distinguished from the final trap for the irradiation-produced vacancies

Conclusion

Annealing of divacancies in proton irradiated Si is suggested to consist of two closely overlapping temperature activated processes. The first is due to recombination with interstitials (activation energy 1.0 eV), and the second is due to migration of divacancies, with the well known activation energy of ~ 1.3 eV.

Data suggests that chains of vacancies are formed during the higher temperature ($\sim 250^\circ\text{C}$) migration of V_2 and accounts for the disappearance of FTIR absorption at $1.8\ \mu\text{m}$ and the persistence of the vacancy response according to PAS. The chains are stable up to $\sim 500^\circ\text{C}$, above which they form larger 3-D vacancy clusters.

Acknowledgement

This research was supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada.

References

- [1] G. D. Watkins, J. W. Corbett, Phys.Rev. 138 (1965) 543.
- [2] L. J.Cheng, J.C. Correlli, J.W. Corbett, G. D. Watkins, Phys. Rev. 152 (1966) 761.
- [3] V. Avalos, S. Dannefaer, Phys. Rev. B 54 (1996) 1724.
- [4] P. Kirkegaard, N.J. Pedersen, M. Eldrup, PATFIT-88 Risø, Report M-2740 (Risø, Dk-4000 Roskilde, Denmark).
- [5] R. N. West, Adv. Phys. 22 (1973) 263.
- [6] M. Saito, A. Oshiyama, Phys. Rev. B 53 (1996) 7810.
- [7] T.E.M. Staab, A. Sieck, M. Haugk, M. J. Puska, Th. Frauenheim, H. S. Leipner, Phys. Rev. B 65 (2002) 115210.
- [8] R. Poirier, S. Roorda, F. Schiettekatte, M. Lalancette, J.Zikovsky, Physica B 308-310 (2001) 462.
- [9] R. Poirier, V. Avalos, S. Dannefaer, F. Schiettekatte, S.Roorda, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 206 (2003) 85.
- [10] Y. H. Lee, N. N. Gerasimenko, J. W. Corbett, Phys. Rev. B 14 (1976) 4506.

Chapitre 4

Divacancies in proton irradiated silicon: Variation of ESR signal with annealing time

Article publié dans:

Physica B **340-342** (2003) 752-755

auteurs: R. Poirier, V. Avalos, S. Dannefaer, F. Schiettekatte, S. Roorda, S.K. Misra.

Puisque la plupart des techniques expérimentales se fondent sur une comparaison de leurs résultats avec ceux obtenus par résonance paramagnétique électronique (EPR), il était normal que nous tentions nous-même de prendre des mesures EPR afin d'effectuer une comparaison entre les différentes techniques utilisées *sur les mêmes échantillons*.

La résonance paramagnétique électronique est l'absorption résonante de radiation électromagnétique par un système d'électrons placé dans un champ magnétique. Dans un champ magnétique statique, la dégénérescence énergétique due aux spins électroniques est levée et une absorption se produit lorsqu'une transition est induite entre deux niveaux par de la radiation électromagnétique. L'énergie d'interaction entre un électron paramagnétique et un champ magnétique constant peut être décrite avec assez de précision par l'Hamiltonien de spin suivant:

$$H = \beta(\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) + \sum_j (\vec{I}_j \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}_j) \quad (4-1)$$

Le premier terme représente l'interaction Zeeman entre un électron de spin \vec{S} ($S = 1/2$) et le champ magnétique \vec{H} . Le second terme est une somme sur chacun des

sites cristallins, de l'interaction hyperfine du spin avec le spin nucléaire \vec{I}_j d'un isotope ^{29}Si (abondance: 4.7%, $I = 1/2$), au site cristallin j {15}. Les facteurs \tilde{g} et \tilde{A} sont anisotropes et exprimés en termes de tenseurs symétriques. La résonance paramagnétique, dépend donc fortement de l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique, surtout lorsque les défauts étudiés ont une orientation cristalline spécifique.

La structure électronique ainsi que la symétrie des défauts est donc mise en évidence par la structure fine de cette absorption et leur identification est alors possible {17}. Une autre caractéristique fondamentale de EPR est qu'elle permet une détermination quantitative du nombre de défauts, puisque l'aire sous la courbe d'absorption micro-onde correspond au nombre de spin contribuant à la résonance {18}. Pour réussir une telle analyse quantitative, il est important de s'assurer que la courbe d'absorption EPR, soit libre de toute distorsion et d'étalonner l'intensité mesurée à partir d'un échantillon contenant un nombre connu de spins résonants. Un tel échantillon peut être fabriqué à partir d'un échantillon de silicium dopé d'un nombre connu d'atomes de phosphore ($[\text{P}] > 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), réduit en poudre et encapsulé dans un matériel diamagnétique {16}.

Dans les semiconducteurs, seuls les défauts présentent des couches électroniques où les électrons ne sont pas en paire, permettant ainsi une résonance paramagnétique, ce qui s'avère un procédé très efficace pour les étudier. Cette technique est bien entendu limitée par l'état de charge des défauts (voir figure 1-2, à la page 12), puisqu'elle ne peut qu'observer les défauts ayant un électron non-pairé. Il est ainsi impossible d'observer par EPR la bilacune neutre, qui constitue le défaut responsable de la bande d'absorption infrarouge à $1.8 \mu\text{m}$. Toutefois, la bilacune négativement chargée une fois, est observable avec cette technique et nous désirions savoir si elle était présente dans l'échantillon en quantité appréciable, et si le comportement de recuit observé par EPR serait comparable à celui observé par absorption infrarouge et annihilation de positrons.

L'appareil de résonance paramagnétique utilisé ne nous permettait pas, dans sa configuration d'alors, de prendre des mesures en illuminant les échantillons, ce qui aurait peut-être permis de changer l'état de charge d'une partie des défauts électriquement neutres en défauts chargés négativement, donc paramagnétiques. Seule une très faible portion des

défauts produits dans nos échantillons irradiés étaient paramagnétiques. De plus le signal paramagnétique dans ce type d'échantillon est beaucoup plus complexe que dans les échantillons irradiés par électrons, rendant impossible l'identification des bilacunes par une analyse simple. La complexité du signal provient probablement de la création de défauts paramagnétiques dans les régions hautement désordonnées des cascades créées par les protons. Cette différence entre irradiation de protons et d'électrons est développée plus en détail dans le chapitre 5, à la page 58.

Étant donné les limitations de l'appareil, de sa non-disponibilité en raison du déménagement du laboratoire de résonance, ainsi que de la complexité en vue d'obtenir des résultats significatifs, cette avenue de recherche a été abandonnée en faveur des mesures de calorimétrie et d'annihilation de positrons. Nous avons néanmoins jugé important d'inclure les résultats obtenus par EPR dans cet ouvrage, puisqu'ils permettent d'appuyer les résultats des autres techniques expérimentales, à savoir la présence de mécanismes de recuits très différents selon la température. Nous croyons par ailleurs que sans des mesures de résonance paramagnétiques électroniques sur les échantillons irradiés par protons, il sera impossible de quantifier et d'identifier les défauts présents dans l'échantillon aux différentes étapes de recuit.

Divacancies in proton irradiated silicon: variation of ESR signal with annealing time

R. Poirier^a, V. Avalos^b, S. Dannefaer^b, F. Schiettekatte^a, S. Roorda^a,
S.K. Misra^c

^a *Groupe de Recherche en Physique et Technologie des Couches Minces, Département de Physique, Université de Montréal, C.P. 6128 Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7*

^b *Physics Department, University of Winnipeg, 515 Portage Avenue, Winnipeg, Manitoba, Canada, R3B 2E9*

^c *Physics Department, Concordia University, 1455 de Maisonneuve Blvd. W., Montréal, Québec, Canada, H3G 1M8*

Abstract

Annealing of divacancies in 8 MeV proton-irradiated silicon was investigated using Electron Paramagnetic Resonance (EPR). This paper presents the results for annealing at 160°C for up to 600 min and for one sample annealed at 250°C. The EPR signal shows a clear evolution with annealing time for annealing at 160°C. Annealing for 40 min at 250°C, yields almost the same EPR signal as for a 600 min anneal at 160°C, but with a lowered intensity. In the light of previous results, the EPR behaviour substantiate the presence of two distinct annealing stages for defects in proton-irradiated silicon.

Keywords: Divacancies, annealing, positron annihilation, electron spin resonance

Introduction

Electron paramagnetic resonance (EPR) is amongst the first experimental techniques used to study radiation damage in silicon, and in particular was essential in the identification of the divacancy in silicon and in determination of its structure [1]. The comparison of EPR with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) has led to the association of the 1.8 mm absorption band with the divacancy [2]. Since most techniques are only sensitive to specific charge states of the defects, only a conjunction of those techniques can lead to a complete picture of the divacancy in irradiated silicon. In view of the foregoing, it was attempted in previous work [3-5], to gain a better understanding of the annealing mechanisms of divacancies produced in crystalline silicon by proton irradiation, using differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FTIR) and positron annihilation

spectroscopy (PAS), on samples having the same thermal history. These studies have identified three different annealing stages for the divacancy in proton-irradiated silicon.

A first stage, around 150°C, corresponding to the recombination of divacancies with migrating interstitial defects (activation energy of ~ 1.0 eV). A second stage at higher temperature ($\sim 250^\circ\text{C}$), due to divacancy migration (activation energy of ~ 1.2 eV) and association in chain-like defects. And finally, a third stage occurring at 500°C, where string-like vacancies agglomerate into large 3-dimensional vacancy clusters.

In this paper we present the first Electron Paramagnetic Resonance (EPR) results for our samples. EPR measurements are required for a direct comparison between defects created in proton irradiated Si, and most of the early studies on electron irradiated Si. Moreover, precise determination of the absolute number of divacancies in irradiated samples, can only be done with EPR, since FTIR and PAS both rely on this technique for calibration [6,7]. Our hope is to further understand the annealing mechanisms of divacancies in proton irradiated silicon, and eventually measure the amount of energy released by each divacancy.

Experiment

High purity n-type $\langle 111 \rangle$ Float-zone silicon wafers, with a resistivity greater than 7000 ohm.cm and a thickness of 300 μm , were irradiated with 8 MeV protons in a 6 MV Tandem accelerator, to a fluence of $\sim 4 \times 10^{16}$ ions/cm². The samples were irradiated at liquid nitrogen temperature to avoid dynamical annealing of the defects during irradiation. The beam current was ~ 750 nA, rastered over an area of 9 cm². A Monte Carlo simulation of the irradiation process estimates that 27 vacancies are created for each incoming ion. After irradiation, the samples were allowed to warm-up to 300 K, at which temperature about 1% of the vacancies created during irradiation agglomerate into divacancies. The expected divacancy concentration in the sample, after irradiation and warm-up, is therefore of the order of 10^{18} divacancies/cm³ (20 ppm).

Annealing of the irradiated samples was performed in a Perkin-Elmer DSC7 calorimeter, used as a programmable furnace, to ensure that every sample had the same thermal

history. The samples were heated from 20°C to the annealing temperature, at a rate of 500°C/min. The annealing time quoted in the following figures relates to the time the sample spent at the annealing temperature, and does not include heating/cooling time.

The EPR signal was recorded in a Bruker ER 200 D-SRC spectrometer with an ER 301M Field Controller in a TE104 double rectangular cavity using a frequency of ~9.60 GHz (X-band) and a field ranging from 3000 to 4000 Gauss. The samples were mounted such that the <111> orientation, normal to the sample's surface, was parallel to $\pm 1^\circ$ to the magnetic field in the cavity. The spectra were acquired in the dark with no illumination of the samples at a temperature of 10 K in a continuous flow cryostat ESR9 from Oxford Instruments.

Results

The main differences between this set of samples and most of the early EPR studies of radiation induced defects in silicon [1,8] are : 1) the crystallographic orientation of the samples is <111> instead of <100> or <110>; 2) The samples were irradiated with high doses of high energy protons, which have enough energy to create damage cascades involving several primary and secondary recoiling atoms. Interstitial clusters are surely more important in these samples than in the electron irradiated samples.

Fig.1 shows the evolution of EPR signal with annealing time at 160°C up to 600 min as well as one sample annealed at 250°C for 40 min. All spectra were collected with the same sample orientation and temperature. The foremost feature of this set of data is the disappearance of a resonance peak (labeled A) at a g factor of 2.017, while another peak (labeled B) at 2.011 is increasing in intensity, as the annealing time at 160°C is increased.

A comparison of the intensity of these two peaks with respect to the annealing time is presented in Fig.2. The absolute number of spins was measured by comparing the intensity of the resonance peak to the intensity of a reference sample made of polycrystalline silicon doped with 4×10^{15} phosphorus atoms in polyethylene, 0.6 mm thick.

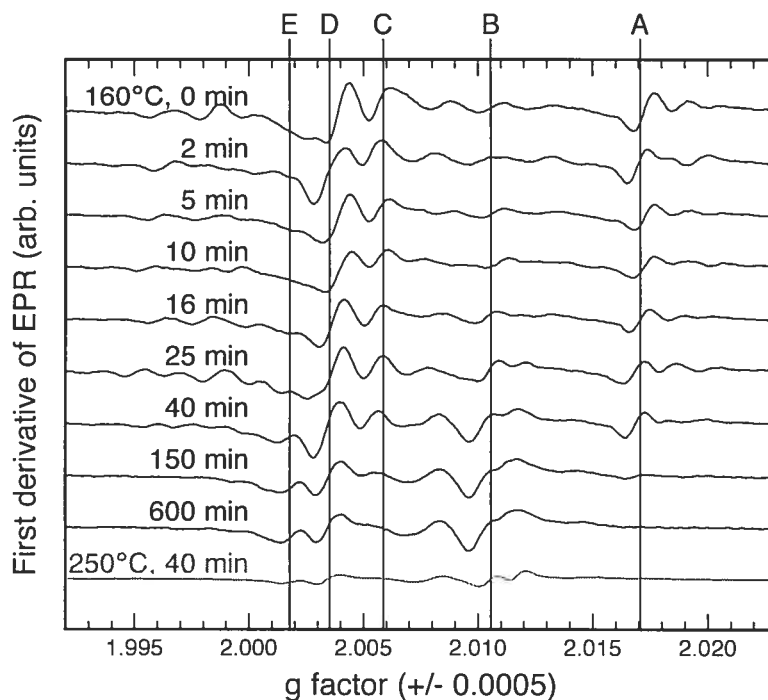


Fig.1: EPR spectra of irradiated samples annealed at 160°C and 250°C. The signal shows a clear evolution with increasing annealing time at 160°C up to 600 min. Labels A through E, indicate the position of principal resonance peaks. Note the resonance at 2.017 (A) disappearance while correspondingly a resonance at 2.011 (B) is increasing in intensity. Peak C at $g = 2.002$ has the same behaviour as resonance A and most probably comes from the same center. Intensity of peak D decreases with no discernable trend, and peak E appears after 25 min and increases slightly afterward.

The fairly low number of resonating spins, compared to the expected number of defects in the sample, is due to the fact that the EPR spectra were acquired in the dark, and that most defects were diamagnetic as neutral divacancies. This fact is corroborated, by positron measurements [4,5] showing that a very small fraction of the divacancies are negatively charged at low temperature in the dark. The intensity of peak A decreases with an exponential trend of $1 \times 10^{12} \exp(-0.02t)$, where t is the annealing time in minutes. Correspondingly, the intensity of peak B increases with the same exponential trend, but approximately 4 (± 0.5) times faster. This last peak (B) is most likely the Si-P1 spectrum identified as a dominant paramagnetic center in ion irradiated silicon [8]. This P1 spec-

trum was observed to appear at $g = 2.011$ for the $\langle 111 \rangle$ orientation after 170°C annealing, and was modeled in the aforementioned article to be a five-vacancy cluster. However, positron annihilation measurements [4,5] taken on our samples, do not show any increase in positron lifetime below 500°C , which would indicate the presence of larger vacancy clusters such as the pentavacancy.

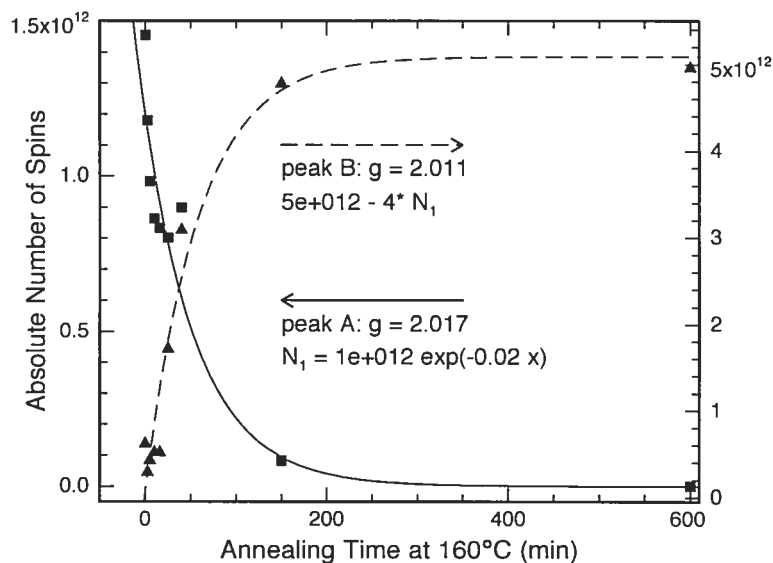


Fig.2: Intensity (in absolute number of spins) with respect to annealing time (in minutes) at 160°C for the peaks A at $g = 2.011$ (left scale) and B at $g = 2.017$ (right scale). Resonance A decreases with an exponential trend, while resonance B increases with the same exponential behaviour but with a factor of 4 in the intensity.

Resonance peak C identified in fig.1, follows very closely the behaviour of resonance peak A discussed previously. Both are thus most likely to arise from the same defect center. Although peak D shows a tendency to decrease with annealing time, and peak E appears after 25-40 min annealing and increases slightly in intensity, their behaviour could not be established as accurately as for the other peaks.

Fig.3 shows the comparison of the EPR signal of a sample annealed at 160°C for 600 min and another sample annealed at 250°C for 40 min. Both signals are very similar, but

for one peak at $g = 2.012$ that is significantly larger after the 250°C anneal. The intensity ratio between the two signals is a factor of 3.5 ± 0.5 . We may compare this EPR intensity decrease with the ratio of remaining divacancy concentration between the two samples. This was obtained by measuring the 1.8 mm FTIR absorption for both samples, before and after their respective anneal. This concentration ratio yields a factor of 4.3 ± 0.2 . The discrepancy in the reduction of signal intensity for EPR and FTIR, can be due to either that the EPR signal is not due to the divacancy, or that negatively charged vacancies (observed with EPR) do not anneal as quickly as neutral ones (observed with FTIR) during the first stage of the anneal. Another fact to consider is that as defects anneal in the sample, the fermi level position can change in the silicon band gap, resulting in a change in the charge state population distribution of the defects.

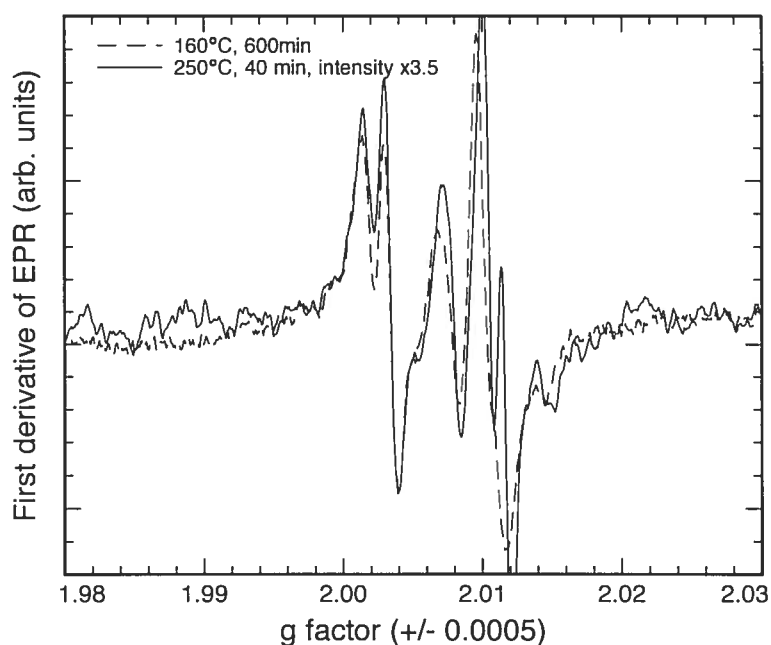


Fig.3: Comparison of the EPR signals for samples annealed at 160°C for 600 min (dashed line) and 250°C for 40 min (solid line). The intensity of the 250°C signal was multiplied by a factor of 3.5 to help the comparison of both spectra. The signals are very similar, despite the increase in intensity of a single resonance peak at $g = 2.012$ in the 250°C signal.

Conclusions

The EPR signal defects produced with 8 MeV proton irradiation of silicon, shows a clear evolution in the first 600 min of annealing at 160°C. Annealing of a sample to 250°C for 40 min, essentially leads to the same signal with a lowered intensity. This substantiates the presence of a first defect annealing stage at temperatures around 160°C, before complete annealing of the divacancies, and that differs significantly from annealing at higher temperatures (~ 250°C).

Of course further EPR spectra, including angular dependant measurements and illumination of the samples, are necessary in order to associate the different resonance peaks with specific defects. This identification is necessary before any more conclusions can be reached regarding the comparison of EPR results with FTIR and PAS in proton irradiated Si.

Nevertheless, the results presented here show that direct comparison of EPR data with other spectroscopic techniques such as FTIR and PAS, on the same samples, is necessary to gain a complete picture of divacancy annealing behaviour in ion implanted silicon.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the help of Réal Gosselin and Louis Godbout with the accelerator operation. This work was supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

References

- [1] G. D. Watkins, J. W. Corbett. *Phys. Rev.* 138 (1965) A543.
- [2] L.J. Cheng, J.C. Corelli, J.W. Corbett, G.D. Watkins, *Phys. Rev.* 152 (1966) 761.
- [3] R. Poirier, S. Roorda, F. Schiettekatte, M. Lalancette, J. Zikovsky. *Physica B* 308–310 (2001) 462.
- [4] R. Poirier, V. Avalos, S. Dannefaer, F. Schiettekatte, S. Roorda. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 206 (2003) 85.
- [5] R. Poirier, V. Avalos, S. Dannefaer, F. Schiettekatte, S. Roorda. These proceedings.
- [6] H. J. Stein, F. L. Vook, D. K. Brice, J. A. Borders, S. T. Picraux. *Radiat. Eff.* 6 (1970) 19
- [7] P. Mascher, S. Dannefaer, D. Kerr. *Phys. Rev. B*, 40 (1989) 11764.
- [8] Y.-H. Lee, J. W. Corbett. *Phys. Rev. B.* 8 (1973) 2810.

Chapitre 5

Multiple heat release sources during annealing of proton irradiated silicon

Article soumis à:

Physical Review B : condensed matter and materials physics

auteurs: R. Poirier, S. Roorda, F. Schiettekatte.

Ce chapitre est constitué d'un article de synthèse soumis à PRB, mettant en perspective l'ensemble des données infrarouges recueillies sur les échantillons irradiés, et les comparant directement avec les mesures calorimétriques d'énergie libérée durant un balayage en température. Alors que dans les articles précédents, les données de recuits isothermes mesurées par absorption infrarouge et annihilation de positrons n'étaient que qualitativement reliées à la chaleur libérée durant un balayage calorimétrique, le présent article tente une comparaison quantitative et soulève plusieurs points importants tout en exposant les limites d'une telle comparaison.

Le principal obstacle à une comparaison quantitative de la chaleur libérée aux mesures d'absorption infrarouge est l'impossibilité de déterminer précisément le nombre absolu de bilacunes présentes dans un échantillon irradié. Cependant à l'aide d'estimations raisonnables, il nous est possible d'évaluer quelle portion de l'énergie émise lors d'un balayage calorimétrique, est due aux bilacunes et de démontrer qu'une large portion de cette énergie provient de processus autres, n'impliquant pas les bilacunes dans l'échantillon.

Nous avons par ailleurs développé un modèle simple pour le recuit des bilacunes, nous permettant de comparer les données isothermes avec l'énergie émise lors d'un balayage en

température, dans le but d'en identifier les structures et de les associer à des processus de recuit précis. Il ressort cependant de l'utilisation de ce modèle, qu'une telle comparaison est très ardue lorsque plusieurs mécanismes se chevauchent dans une même plage de température. En effet, la validité des équations décrivant les mesures infrarouge isothermes, n'est pas nécessairement assurée lors d'un balayage en température, qui semble avoir une cinétique dépendant de la méthode de recuit. L'utilisation d'un tel modèle est cependant nécessaire pour l'identification des processus responsables de l'émission de chaleur.

Nous avons trouvé les solutions numériques des équations différentielles de notre modèle à l'aide de l'algorithme *NDSolve* du logiciel *Mathematica 2.2*¹. Les paramètres utilisés dans cette analyse proviennent en partie de mesures expérimentales, mais la plupart ont été déterminés comme étant les meilleurs paramètres permettant à notre modèle de comparer l'ensemble de nos données expérimentales. La portée physique de chacun de ces paramètres doit bien sûr être relativisée, puisque toute l'analyse présentée dans cet article, montre bien que le relâchement de chaleur se fait suivant des processus plus complexes que ceux pris en compte dans le modèle de recuit.

1. Stephen Wolfram. *Mathematica, A system for doing mathematics by computer*, second edition, Addison-Wesley publishing, 1991. *NDSolve*: section 3.9.7, Numerical Solution of Differential Equations, p.696.

Multiple heat release sources during annealing of proton irradiated silicon

Rémi Poirier, Sjoerd Roorda, and François Schiettekatte

*Université de Montréal, Département de physique, C.P. 6128 Succ. Centre-Ville, Montréal,
Québec, Canada, H3C 3J7.*

I. Abstract

By comparing data from divacancy infrared response, positron lifetime and differential scanning calorimetry, several sources are identified for the heat released during annealing of defects produced in silicon by 8 MeV proton irradiation. The isothermal annealing of the 1.8 μm infrared absorption band was used as a monitor for the remaining fraction of divacancies during annealing at temperatures ranging from 100 to 300°C. The heat released during a temperature scan was measured using differential scanning calorimetry up to 400°C. Both sets of data show evidence of at least three different stages in the divacancy annealing in this type of samples. We show that approximately 5% of the defects created during irradiation at 77K, remain in the sample at room temperature before further annealing. A model is developed to account for the divacancy IR absorption isothermal evolution and to make a direct comparison of this evolution to the heat released during a calorimetric temperature scan. This comparison establishes that at most 50% of the heat released during annealing up to 400°C involves divacancies, the remaining heat arising from interstitial processes. The use of such a model emphasizes the difficulty in comparing data obtained from dynamic temperature scans with data acquired from spectroscopic methods such as infrared absorption, in which isothermal annealings are performed, when several annealing processes are involved.

PACS: 61.72Cc, 61.72Ji, 61.80Jh.

Keywords: Silicon; Defects; Divacancy; Ion implantation; Infrared absorption; Calorimetry

II. Introduction

Irradiation induced point defects are of great fundamental and technological importance for device processing [1,2] as well as for spatial applications [3] and radiation detectors [4]. The presence of even a few parts per billion of point defects can change significantly the properties of a semiconducting material. Point defects also constitute the building blocks of extended defects, which are a major cause of reduced carrier mobility and leakage currents in semiconductor devices.

Defect evolution after electron irradiation of Si has been well studied for several decades [5]. Defects produced by proton irradiation however, were much less scrutinized [6]. Because the energy transfer between lattice atoms and incoming protons is more efficient than with electron irradiation, recoiling atoms can have enough energy to create collision cascades, in which the local density of defects can be much larger than in electron irradiation. This increases the probability of agglomeration into defects clusters, stable to higher temperatures. In particular, the release of interstitials from clusters at elevated temperature, will significantly influence the annealing behaviour of other defects in the crystal. The annealing mechanism of divacancies in such a material is therefore expected to be radically different than in electron-irradiated silicon.

Previously reported results [7-9] on annealing of proton irradiated silicon suggest the presence of at least two distinct annealing stages for the divacancy; one partial annealing at temperatures below 200°C, most likely to arise from the diffusion of interstitials through the crystal, and another stage around 250°C, arising from the onset of divacancy mobility and bonding into a new defect, stable up to 500°C. Larger open-volume defects, such as tetravacancies or hexavacancies, were observed in the samples by positron lifetime measurements, only above 500°C.

In this paper we will compare the divacancy annealing processes observed using the annealing of IR divacancy response, to the heat released during a differential scanning calorimetry (DSC) experiment. This comparison will show that two very different kinetics seem to exist, whether the defects anneal at an isothermal temperature or during a temper-

ature scan. It will also become clear through an evaluation of the number of divacancies present in an irradiated sample, that processes involving divacancy annealing can only account for at most 50% of the total heat released, indicating that half of the annealing processes in irradiated silicon do not involve divacancies. Although these processes were always suspected to take place, we have here a direct evidence of their existence, even though we may not yet identify them.

III. Experimental procedures

A. Divacancy production with proton irradiation

The silicon wafers used in this study were made of high purity n-type float-zone silicon of $\langle 111 \rangle$ crystallographic orientation, a resistivity higher than 7000 ohm.cm, and a thickness of 300 μm . Impurity concentrations in this type of silicon are fairly low: $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for the oxygen, $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for the carbon and less than 10^{13} cm^{-3} for the phosphorus impurities.

Proton irradiations were performed using a tandem 6 MV accelerator. The silicon wafers were irradiated with 8 MeV protons to a fluence of $(4 \pm 0.4) \times 10^{16}$ protons/cm². This energy is sufficient for the protons to go through 300 μm of Si, while losing 3.5 MeV in the sample. Hydrogen being an impurity highly reactive with vacancy-type defects, this energy was chosen so that no residual hydrogen was left in the sample. The proton beam was rastered over an area of 8.41 cm², while the beam current was below 750 nA, thus keeping the areal power density below 0.3 W/cm². Furthermore, to avoid dynamical annealing of the produced defects, the samples were mounted in contact with a copper block filled with liquid nitrogen. The protons traversing the wafer's thickness would interact with any vacuum grease normally used to enhance thermal contact between the sample and the holder. Use of such grease was therefore kept to a minimum, in areas not subject to irradiation, to avoid surface contamination of the irradiated samples. After bombardment, the samples were allowed to warm-up to room temperature (RT) and cut in pieces of approximately 5 x 5 mm². They were subsequently cleaned in solvents to remove surface contamination before being further analyzed.

A Monte Carlo SRIM 2000 [10] simulation of the irradiation process, using full damage cascades calculation, a silicon displacement energy of 15 eV and 10^5 ions, estimates that the number of defects is 1×10^{18} atoms/cm² in our target. However, a significant fraction of the defects are actually produced by primary recoils with an energy much larger than the displacement energy. SRIM indicates that 1/10 of the primary recoil atoms have an energy above 1 keV, 1/100 above 10 keV and 1/1000 above 100 keV. The results illustrated in Fig. 1, show that a primary knock-on atom (PKO) of 10 keV can produce a cascade with more than 200 displaced atoms, and that a PKO of 100 keV can produce more than 1000 displaced atoms in a single cascade.

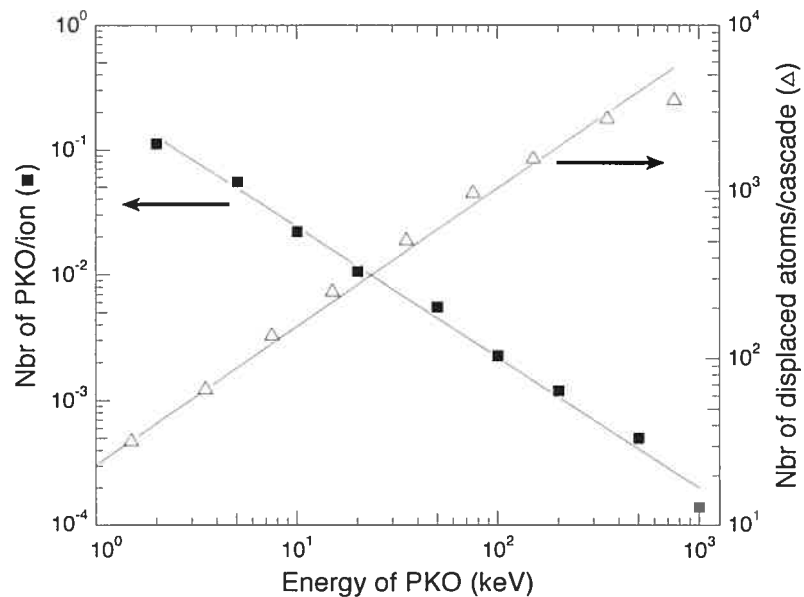


Fig.1: SRIM simulation results for irradiation of 8 MeV H^+ through 300 μ m of silicon. The left scale, corresponding to the square data points, displays the number of primary knock-on (PKO) atoms per ion with respect to their energy in keV. The right scale, and the open triangles, shows the number of displaced atoms in a cascade with respect to the energy of the primary knock-on atom. Both solid lines are the best linear fit of the data in a log-log plot.

Irradiation with 8 MeV protons therefore produces both isolated defects and regions of highly disordered material. Molecular dynamics simulations done by Nordlund et al. [11] estimate that or 50% of all defects produced by PKO with energies above 1 keV, are found

in clusters of 6 or more defects. The balance is constituted of isolated defects, comparable to the defects produced by electron irradiation. On average however, each incoming ion will create 27 vacancies and the same number of interstitials. This constitutes 7×10^{-4} displaced atom per bulk silicon atom (DPA). This is much lower than the critical atom displacement, necessary to produce amorphous zones, between 0.1 and 0.3 DPA [12]. It is not clear how many defect clusters do survive room temperature annealing since their annealing depends on the details of the interface with the crystal [13], but we surmise that a large number of the interstitials remaining in the samples at room temperature, are to be found in clusters in the highly disordered regions of the cascades. Reference [13] indicates that point defects does not seem to influence the annealing of such defects clusters, and that we may consider the two processes to be distinct. Annealing of clusters however, may release interstitials that will be mobile in the crystal, and in our view could influence significantly the evolution of point defects.

By comparing the number of produced vacancies calculated using SRIM, and the number of divacancies measured with infrared absorption, we find that only $3(\pm 2)\%$ of the created vacancies are observed as divacancies, the rest having annealed during irradiation or during the warm-up from 77K to room temperature, or stored in damage clusters.

B. Fourier transform infrared spectroscopy

The broad $1.8 \mu\text{m}$ absorption band, observed in every irradiated sample [14] and unambiguously associated with divacancies [15], was monitored using a Bomem DA3 Fourier transform infrared spectrometer, equipped with a CaF_2 beamsplitter, a liquid-nitrogen-cooled mercury-cadmium-tellurium (MCT) detector and a tungsten-halogen lamp as a light source. The absorbance (αd) of the $1.8 \mu\text{m}$ band, defined as the logarithm of the ratio of the sample intensity to the reference intensity of an unirradiated sample, from the same wafer, measured under identical conditions, was used to follow the divacancy evolution in the samples (figure 2).

From the maximum absorbance of this band, the concentration of divacancies in the samples can be evaluated [17] to be of the order of $0.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. This evaluation is based

on the comparison between the intensity of the absorption band after neutron irradiated silicon [16], and the measured divacancy concentration using electron paramagnetic resonance studies on electron irradiated silicon [18]. There is however a 50% uncertainty on the absolute concentration of divacancies using this method. Nevertheless, this concentration of defects is about 50 times the impurity concentrations in this type of silicon, and we assume that vacancy-impurity complexes will play a negligible role in the annealing mechanisms. Despite the divacancy absolute concentration enormous uncertainty, the relative absorbance, which corresponds to the relative divacancy concentration remaining in the same sample after annealing, can be determined with an accuracy better than 5%. Reproducibility in the determination of the absorbance was easily established by measuring several times the same sample, under similar conditions.

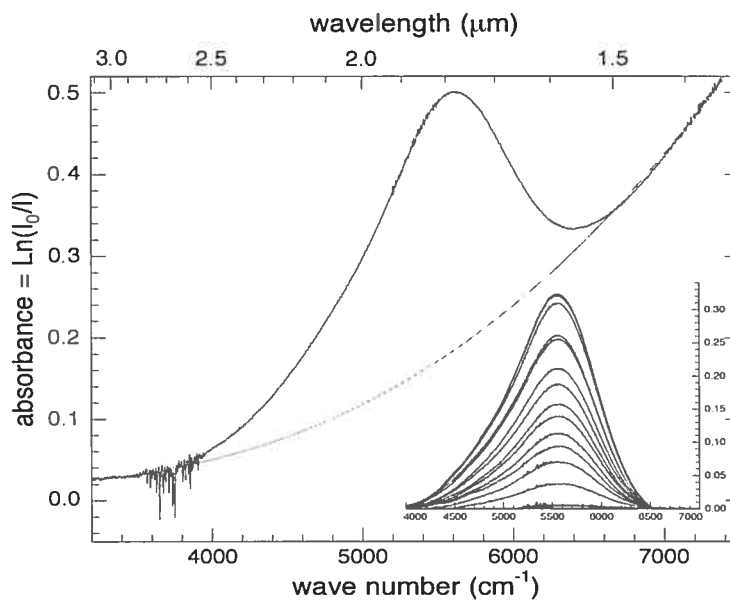


Fig.2: 1.8 μm absorption band, associated with the divacancy. This absorption band is situated on top of a large “band-edge absorption”, which is suggested to arise from a modification of the conduction-band edge following irradiation [14]. To calculate the absorbance of divacancies, this background must be removed [15, 17], as shown in the main part of the above graph. The inset shows the evolution of the 1.8 μm divacancy absorbance, after background removal, for 15 minutes isochronal annealings ranging from 100°C to 400°C, with 20°C increments.

C. *Differential scanning calorimetry*

The heat released during annealing of the irradiation damage was monitored with a Perkin-Elmer DSC7 differential scanning calorimeter. In this method, two crucibles, containing irradiated samples and unirradiated reference material respectively, are kept to the same temperature while being heated at a constant rate. The reference samples were made of pieces of silicon from the same wafer as the irradiated samples, and had been heated several times in order to insure that they were thermally stable up to the highest temperature of the experiment. Three irradiated samples rested in the sample pan, while the same number of reference samples were placed in the other crucible to balance the heat capacity of the apparatus. They were heated from a constant temperature bath at 20°C, up to 400°C at rates of 20, 40, or 80 °C/min. For each measurement, three identical scans were taken without removing the samples from the crucibles. They were each preceded and followed with an isotherm of several minutes, to allow for the calorimeter to stabilize. The difference between the first and second scan represents the heat released by defects annealing in the sample, while the third scan allowed us to verify that the baseline remained constant between consecutive scans. The temperature and heat scales of the apparatus were calibrated using the melting point and latent heat of pure zinc and indium reference materials.

IV. **Experimental results**

A. *1.8 μm infrared absorption band*

Figure 3 presents the decrease of the 1.8 μm IR band intensity with respect to annealing time for different temperatures below 200°C. We readily observe a very fast annealing stage in the first few minutes, followed by a longer component, annealing only a fraction of the total divacancy concentration in the sample.

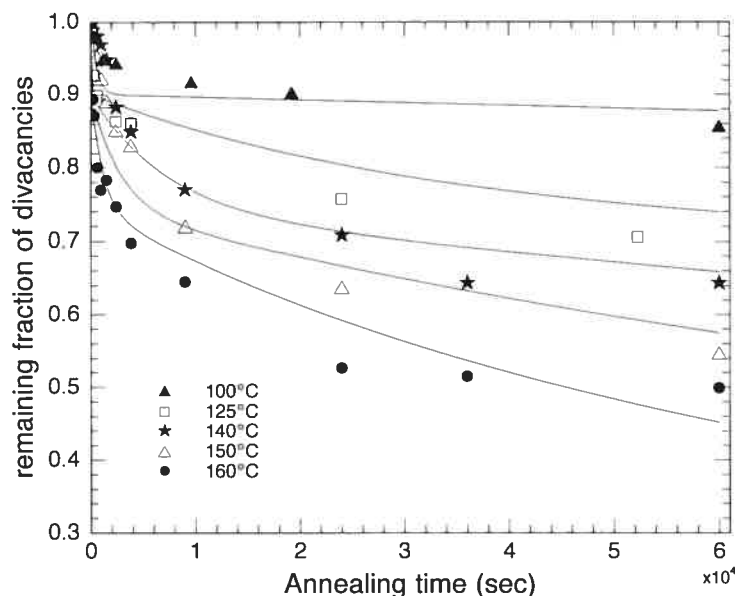


Fig.3: *Decrease of the 1.8 μm IR band intensity for isothermal annealing at temperatures below 200°C. Solid lines are calculated using the annealing model described in section V.*

The fact that only a fraction (less than 50%) of the divacancies anneals out, shows that they are not yet mobile, and that annealing must be the result of the diffusion of another defect created during irradiation. The most likely candidates for this low temperature annealing, are interstitials released from clusters and moving through the lattice. This “lower” temperature annealing is not observed in electron-irradiated silicon [18] in which collision cascades are scarce and very few interstitials remain in the samples. This annealing stage cannot be successfully explained with a simple first or second order process, and is most probably the result of several processes with different activation energies, such as interstitial dissolution from a variety of cluster sites.

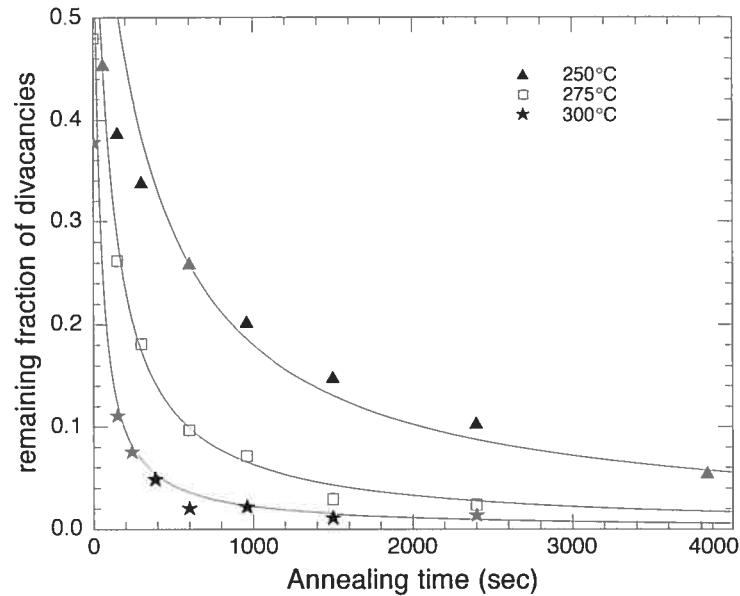


Fig.4: *Decrease of the 1.8 μm band intensity for isothermal annealing at temperatures above 200°C. Solid lines are calculated using the annealing model described in section V.*

Figure 4 illustrates the isothermal annealing of the 1.8 μm band intensity for temperatures above 200°C. Contrarily to the low temperature case, this set of data shows a complete annealing of the divacancy response in little more than one hour, and can be successfully approximated using a bimolecular process with an activation energy of 1.2 ± 0.1 eV, previously associated with the onset of divacancy migration [15,19,20].

B. Remaining fraction of divacancies

In order to evaluate the remaining fraction of divacancies during a DSC scan, irradiated samples were scanned, from 20°C to the temperature T, and immediately cooled at a rate of 80°C/min. A sample thus annealed, received a similar heat treatment as a sample scanned from 20°C to the temperature T, at a rate of 40°C/min. Using this method, we can measure the remaining fraction of divacancies with respect to temperature during a DSC scan (Fig.5). The validity of this comparison is confirmed through the use of the model described in section V; the remaining fraction of divacancies, calculated for a DSC scan at

40°C/min, differed by less than 10% from the remaining fraction calculated for a ramp-up/ramp-down at 80°C/min.

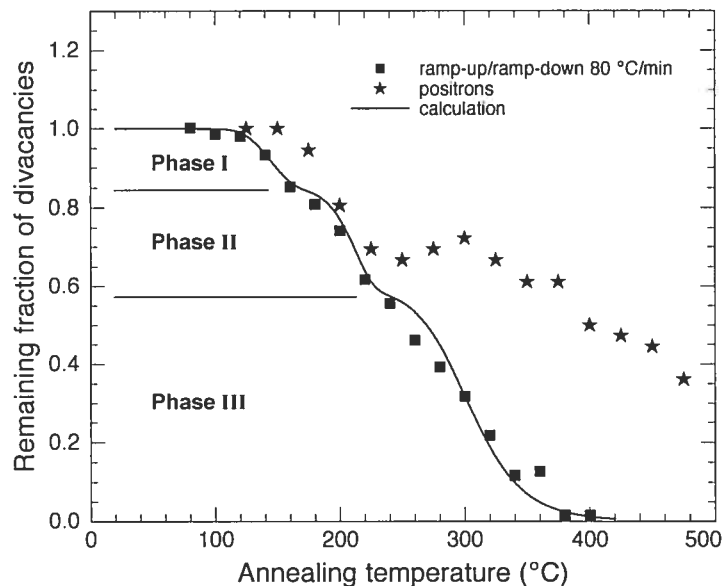


Fig.5: (■) Remaining fraction of divacancies, measured using the 1.8 μm absorption band after a temperature scan from 20°C to the temperature T and back at a rate of 80°C/min. The IR data shows three distinct phases for divacancy annealing. (★) Remaining fraction of divacancies measured using positron trapping rate after isochronal annealing (data from [9]). The solid line was calculated using the annealing model described in section V.

In Figure 5, three phases for the divacancy annealing can be observed in the IR absorption data. The two first phases are not significantly distinct from each other, but we nevertheless distinguish them for subsequent purposes. As discussed previously, the annealing of divacancies in this temperature range arises from more than one processes, most likely related to interstitial diffusion. The third phase coincided with the onset of divacancy mobility in silicon. This figure also compares the remaining fraction of divacancies measured using IR absorption to positron annihilation results [21]. The remaining fraction of divacancies can be evaluated using the positron trapping rate at divacancy sites before and after annealing. The data, in both sets of measurements, clearly show a partial annealing of the divacancy response up to 200°C. Beyond this temperature, a persistence

of the positron divacancy response is observed and seems to indicate that divacancy-type defects are still present in the sample, even if there is no more IR absorption at $1.8 \mu\text{m}$. The discrepancy between IR absorption and positron annihilation has been previously discussed in [8, 9].

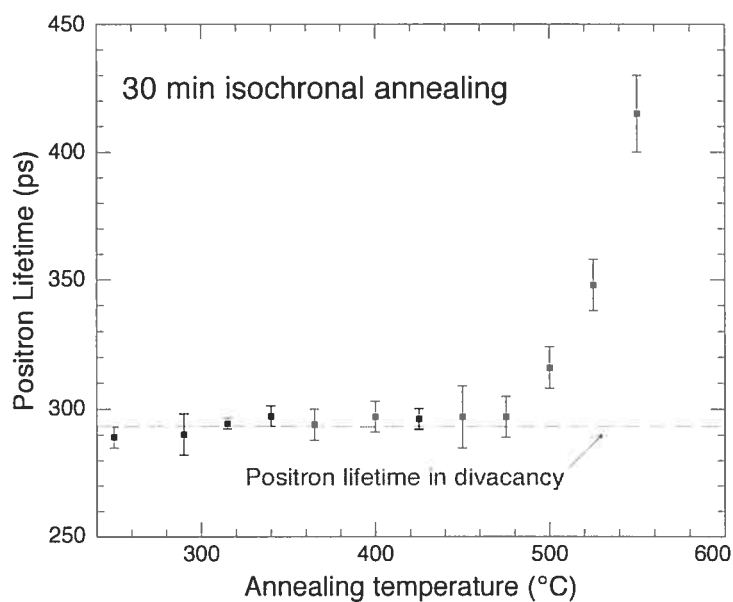


Fig.6: Positron lifetime data from reference [8]. Each point represents the positron lifetime measured on the same sample annealed for 30 min at a specific temperature. This graph shows the persistence of divacancy response well beyond 400°C , and agglomeration into larger open-volume defects at temperatures above 500°C .

The positron lifetime measurements suggest that instead of simply being removed from the crystal, the divacancies associate together into another type of defect, in which the electronic levels are sufficiently disturbed to remove the IR response, but the electron density remains roughly the same, so the positron annihilation behaviour is only but slightly affected. A possible candidate for this defect is the association of two divacancies in a next-nearest neighbour configuration. Calculations [23] show that such an association is energetically favourable, the two bounded divacancies having a total energy lower by

1 eV compared to the unbounded case. The calculations also show a disappearance of the IR absorption band, while the positron trapping rate is only changed slightly.

C. Heat released by annealing defects

Figure 7 displays the heat release during a temperature scan of three irradiated samples at rates of 20, 40 and 80 °C/min. We clearly identify two peaks rising over a large background in the released power, indicating the presence of at least two distinct annealing processes, as well as a variety of overlapping processes causing the background heat release. Defect reorganization between an assortment of interstitial clusters in the cascades regions, is a plausible source for this heat release extending over the whole temperature range.

The temperature at which the peaks are occurring shifts as the scanning rate is increased, as expected from an activated process. At 400°C, a relatively important heat-flow is still measurable during the isotherm following the DSC scan. This energy release is in agreement with positron measurements (Fig.5), establishing that annealing processes are occurring at temperatures above 400°C, even if isolated divacancies seem to have completely annealed-out.

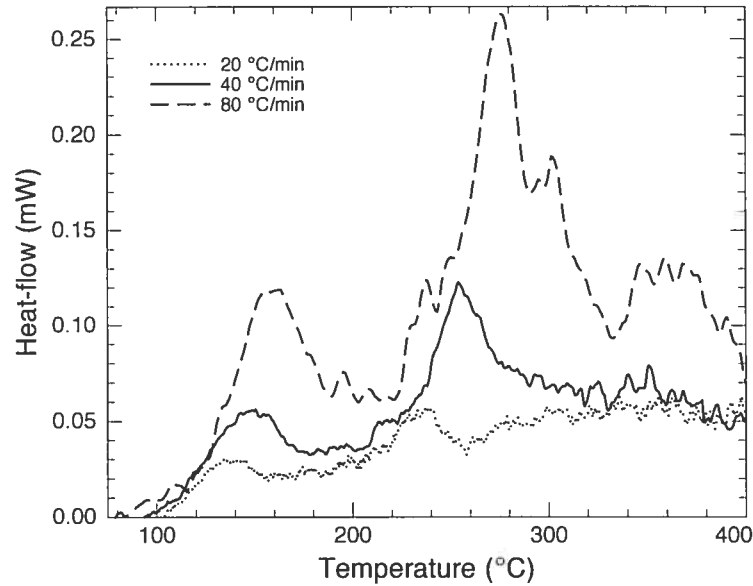


Fig.7: Power released during DSC scans at rates of 20, 40 and 80°C/min. The scan at 40°C/min is in fact the average of three similar scans each with three irradiated samples.

In the next paragraphs, we will compare the heat released during a DSC scan to the estimated absolute number of defects observed in the samples by infrared absorption, in order to evaluate the fraction of heat released associated with divacancy annealing.

Integration of the heat-flow spectra yields $25 (\pm 5)$ mJ. Assuming that during a DSC scan, each divacancy in the annealing samples recombines with 2 interstitials, and that the energy released during such a recombination will be, at most, the sum of the formation energy for each individual defect, approximately 3 eV each [22], a divacancy annealing with two interstitials should then release approximately $10 (\pm 2)$ eV.

The absolute number of divacancies in the samples, $9(\pm 4.5) \times 10^{15}$ divacancies, is obtained from the product of the measured divacancy concentration ($0.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), with the volume of the three samples used in the DSC scan ($3 \times 0.006 \text{ cm}^3$). From Fig.3 and Fig.5, we have concluded that interstitial processes were responsible for less than 50% of the divacancy annealing, the remaining divacancies agglomerating together and releasing roughly 1 eV [23].

From these assumptions, annealing of the divacancies observed in IR, account for at most 32 (± 18)% of the total heat released. Since positron lifetime measurements [8, 9] have shown that vacancy agglomeration into larger open-volume defects occurs only above 500°C, the balance of the measured heat, must result from the annealing of interstitial-type defects, or defect clusters. Assuming as before, 3 eV released by each annealing interstitial, we find that the remaining amount of emitted energy would come from 4 (± 2)% of the interstitials originally created during irradiation, or in terms of defects per atoms in the crystal, 4 (± 2) $\times 10^{-5}$ DPA. Using this amount of remaining interstitials, and taking into account the interstitials annealed with the divacancies, we find that the concentration of interstitials present in the samples before annealing, in the disordered regions resulting from large cascades, is 6 (± 3)% of the produced interstitials during irradiation. The remainder having annealed between 77K and RT, or during the irradiation itself.

The rather large uncertainties on the previous quantities, derive from the uncertainty in the absolute concentration of divacancies measured using IR absorbance at 1.8 μm . Notwithstanding these incertitudes, this analysis establishes that at most 50% of the measured heat released during a DSC scan can come from divacancy annealing, and that the number of defects remaining in the samples after irradiation and before annealing is 3 to 6% of the created defects during irradiation.

V. Annealing model

From the discussion in the previous section, it is evident that a model of divacancy alone, cannot account for the total amount of heat released during DSC. Nevertheless, we can develop a model for divacancy annealing, from the IR data available, and compare the calculated heat-released, from this component alone, to the overall DSC spectrum. This approach is relevant since the annealing processes of the damage clusters that may store energy related to the heat flow background, does not seem to be affected by point defects [13]. We proceed in this way in order to attempt to identify the different structures of the heat release. It is important to keep in mind however, that developing equations to describe isothermal annealing and extending them to a dynamical scan by assuming that $dt/dT = 1/\tau$, (where t , T and τ represent respectively time, temperature and heating

rate), entails many problems [24]. We nonetheless proceed with this method, as most thermal analysis treatment do the same, and shall discuss later our results.

In order to properly account for the IR data below 200°C, we introduce two distinct interstitial processes, with slightly different activation energies. The following equation (1) governs the concentration of interstitials released from clusters or trapping sites and annihilating with divacancies. C_1^t and C_2^t represent the concentration of trapped interstitials which will ultimately be responsible for divacancy annealing. C^f represents the concentration of interstitial-defects released from their trapping sites and available for annealing, while C_{vv} , is the remaining fraction of divacancies. The coefficient A is an attempt frequency, which should be of the order of the atomic vibrational frequency in silicon, and was set to be 10^{13} s^{-1} . The coefficient B should be the product of an attempt frequency and an interaction volume between annealing defects. In order to keep the number of parameters to a minimum, we have used in equation (2), the same coefficient for interstitial-divacancy and for divacancy-divacancy interaction, although we acknowledge that in reality they may be different, they should approximately be of the same order of magnitude. The constant k is the Boltzmann constant in eV/K, and T , the temperature, which in the case of a DSC scan is itself a function of time, and written as: $T = 293 + \tau t$, where τ is the heating rate in K/sec. The E_i represent the respective activation energies of the interstitial release or recombination processes.

$$\begin{aligned} \frac{dC^f}{dt} = & AC_1^t \exp\left[\frac{-E_1}{kT}\right] \\ & + AC_2^t \exp\left[\frac{-E_2}{kT}\right] \\ & - BC^f C_{vv} \exp\left[\frac{-E_3}{kT}\right] \end{aligned} \quad (1)$$

Equation (2), governs the concentration of divacancies remaining in the annealing sample. The first term of the right hand side, relates to the annealing with interstitials, while the second term gives rise to the bimolecular decay of the 1.8 μm IR absorption, associated with divacancy migration and association (Fig.4). When an interstitial annihi-

lates with one vacancy in a divacancy, the remaining vacancy will be mobile in the sample. For this model, we have considered that this mobile vacancy will rapidly annihilate with an interstitial and thus will not influence the activation of the process, but only the total heat released.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{vv}}{dt} = & -BC^f C_{vv} \exp\left[\frac{-E_3}{kT}\right] \\ & - BC_{vv}^2 \exp\left[\frac{-E_4}{kT}\right] \end{aligned} \quad (2)$$

Equation (3) was used to calculate the power per unit volume emitted during a DSC scan by annealing divacancies. The constants H_i are the energy released by each annihilation process. H_1 was set at 10 eV, since we consider that two interstitials annihilate with two vacancies, releasing less than 3 eV each. H_2 was set at a lower value, 1 eV of released energy, being the calculated approximate energy difference between two isolated divacancies and two divacancies bound together [23].

$$\begin{aligned} \text{heatflow} = & H_1 \left\{ BC^f C_{vv} \exp\left[\frac{-E_3}{kT}\right] \right\} \\ & + H_2 \left\{ BC_{vv}^2 \exp\left[\frac{-E_4}{kT}\right] \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

The parameters presented in Table I were used to calculate the solid curves in figures 3 through 5. The interstitial concentrations were adjusted for Figure 5 to a slightly higher value, ($0.05 \times C_{vv}(0)$ higher), but this is only the result of a slightly different thermal contact during irradiation, that can affect the initial interstitial concentrations in samples produced with different irradiations.

The data for isothermal annealing above 200°C (Fig.4) was found to be consistent with a bimolecular mechanism with an activation energy of 1.2 ± 0.1 eV. This was therefore used as the starting point in the determinations of the other coefficients and activation energies found in Table I. Other terms were investigated in the development of the model,

Table I: Parameters used for calculations.

Parameter	Value	Description	Source
$C_{vv}(0)$	0.5×10^{18}	Initial concentration of divacancies (cm^{-3})	Evaluated using Stein, Vook, et al. method, ref. [17]
$C_1^f(0)$	$0.1 (\pm 0.05) \times C_{vv}(0)$	Concentration of defect #1 annihilating with divacancies (cm^{-3})	Estimated to best fit the data in figures 3, 4 and 5
$C_2^f(0)$	$0.2 (\pm 0.05) \times C_{vv}(0)$	Concentrations of defect #2 annihilating with divacancies (cm^{-3})	Estimated to best fit the data in figures 3, 4 and 5
A	10^{13}	1st order prefactor (s^{-1})	A priori value, of the order of the atomic vibrational frequency in silicon
B	6×10^{-9}	2nd order prefactor ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)	Estimated to best fit the data in figures 3, 4 and 5
E_1	1.1	Release energy interstitial #1 (eV)	Estimated to best fit the data in figures 3, 4 and 5
E_2	1.38	Release energy interstitial #2 (eV)	Estimated to best fit the data in figures 3, 4 and 5
E_3	0.9	Activation energy of interstitial-divacancy recombination (eV)	Estimated to best fit the data in figures 3, 4 and 5
E_4	1.23	Migration energy of divacancy (eV)	Measured value using bimolecular decay for isothermal annealing of FTIR data (fig. 4)
H_1	10	Energy released by interstitial-divacancy recombination (eV)	Estimation for the annealing of two divacancies with two interstitials
H_2	1	Energy released by association of divacancies (eV)	Estimated from the binding energies calculated in ref [23]

such as diffusion-limited reaction or concentration-limited terms, but there were not found to enhance the fitting accuracy enough to justify the increasing complexity of the model without further experimental evidence for their relevance.

Although the model describes poorly the low temperature annealing (Fig.3), it approximates very well the isothermal annealing above 200°C (Fig.4), and the remaining fraction of divacancies (Fig.5) measured with IR absorption. This model is thus satisfactory to account for the annealing of the IR divacancy response in our irradiated samples.

Figure 8 shows the comparison of the calculated heat released by divacancies using our model (solid line), and the measured heat released by all irradiation defects (dashed

lines), during a DSC scan at a rate of $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The parameters used for the calculation are the same as the ones used for the remaining fraction of divacancies in Fig. 5.

From this comparison, we see that the first peak in the DSC spectrum agrees well with the first annealing stage for the divacancy in our model. The height difference for the first peak is within the uncertainty on the absolute number of divacancies in the sample, and this does not constitute a major incompatibility of the model.

The second divacancy annealing stage calculated using the model, seems to occur before the second DSC peak. Even if a large part of the DSC signal comes from annealing mechanisms involving defects other than the divacancy, this does not account for the higher temperature at which the maximum heat released is occurring. Since the calculated heat release by divacancy annealing exhibits the same structure as the measured heat release, it would be surprising if this second DSC peak arose from a completely different process.

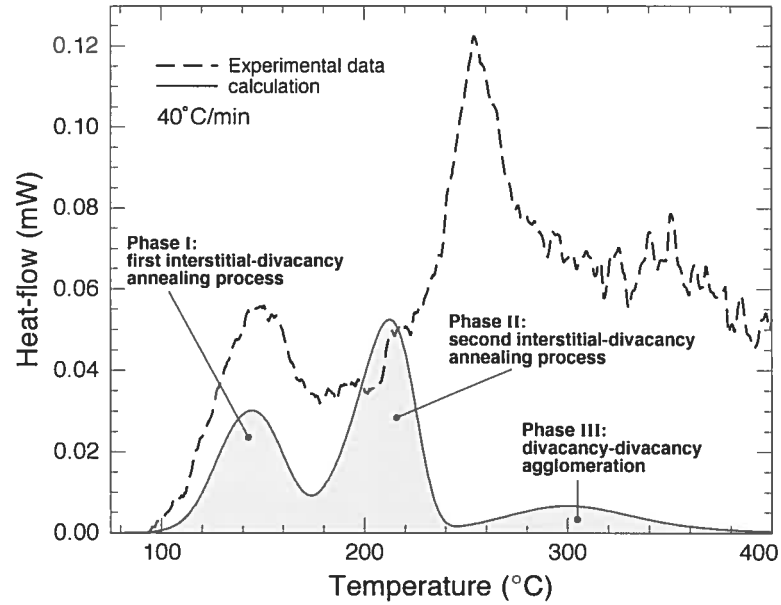


Fig.8: Comparison between the calculated heat released by divacancies during a DSC scan at a rate of $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ using our model (solid line) and the experimental DSC spectrum of the heat released by all defects in a proton irradiated sample (dashed line). For the calculated heat release, we have identified the three annealing stages of the model, relating to the three phases observed in fig. 5.

In our view this discrepancy emphasizes the difficulty of using isothermal equations and extending them to dynamical temperature scans when the interplay of several processes, such as release of defects from clusters, defects diffusion and recombination, involving different activation energies and reaction rates. A further example of this difficulty is presented in Appendix A, with the application of the Kissinger method [24-26] to determine the activation energies from the DSC data.

The third divacancy annealing stage, associated with the onset of divacancy mobility and association into bounded divacancies, does not release enough heat to account for the whole spectrum above 250°C . This third annealing stage, correlates at least qualitatively with the third apparent peak around 350°C in the DSC signal (see fig. 7 and fig. 8). Since the agglomeration of bounded divacancies into tetravacancies or hexavacancies, seems to occur only above 500°C in these samples (see fig. 6), a large part of the heat released in the region 300 to 400°C , must therefore come from other types of defect structures.

In order to study the heat released during agglomeration in larger defects, further calorimetric investigation of proton irradiated silicon should measure the DSC up to 700°C, temperature at which extended defects such as rod-like defects and dislocation loops, start to form in silicon [27].

VI. Conclusions

Using IR absorption data and calorimetry measurements, supported by positron annihilation measurements, we have shown three important facts of defects annealing in proton irradiated silicon. First, About 5% of the vacancies and interstitials created during irradiation at 77 K, remain in the sample at room temperature before higher temperature annealing.

Secondly, at most 50% of the heat released during a DSC scan up to 400°C, comes from annealing processes involving divacancies. Since positron measurements, taken on the same samples, have shown vacancy agglomeration into larger open-volume defects only above 500°C, the remaining 50% of the heat released below 400°C, unaccounted for by divacancies annealing, must come from interstitial processes and defect cluster evolution. We suggest that defect reorganization between an assortment of defect clusters, produced in the highly damaged regions of cascades caused by recoils with energies above 1 keV during irradiation, is responsible for the extended background heat released measured in DSC. But whatever the cause of this heat release, it is clear that most spectroscopic techniques used in defect analysis are only sensitive to a fraction of the annealing processes.

Finally, using a simple model to compare the isothermal evolution of the divacancy IR response and the heat released during scanning calorimetry, we have established that the interplay of several processes during divacancy annealing, made a direct comparison between the two sets of data very difficult, and certainly not straightforward. As calorimetric techniques are becoming more usual in the study and analysis of radiation induced defects, this last result should serve as a warning to anyone who wishes to compare dynamical and isothermal data for defect annealing processes.

Unfortunately, as it becomes clear after this analysis, one cannot simply use the total heat released, and divide this amount of energy by the concentration of divacancies to estimate the enthalpy of such a point defect. Nonetheless, we are confident that a model, based on the one described in this work, can be elaborated so the two peaks in heat released can be associated with divacancy-interstitial annihilation, and the mechanisms behind annealing of divacancies in proton irradiated silicon, better understood.

VII. Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the help of Réal Gosselin and Louis Godbout with the accelerator operation. We are indebted to Steen Dannefaer and Victor Avalos for their positron data and stimulating discussions. This work was made possible by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Le Fond pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche du Québec (FCAR).

VIII. References

- [1] MRS Bulletin, june 2000, vol 25, no 6.
- [2] Science, august 1998, vol 281, no 5379.
- [3] M. Yamaguchi. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, 68 (2001) 31.
- [4] B.C. MacEvoy, G. Hall. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 3, 243 (2000).
- [5] G.D. Watkins. *The Lattice Vacancy in Silicon*, in *Deep Centers in Semiconductors*, 2nd Edition. S.T. Pantelides, editor. Gordon and Breach Science Publishers, 1992, chapter 3.
- [6] V.S. Vavilov, N.U. Isaev, B.N. Mukashev, A.V. Spitsyn. *Sov. Phys. Semicond.* 6, 907 (1972).
- [7] R. Poirier, S. Roorda, F. Schiettekatte, M. Lalancette, J. Zikovsky, *Physica B*, 308-310 (2001) 462.
- [8] R. Poirier, V. Avalos, S. Dannefaer, F. Schiettekatte, S. Roorda. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 206 (2003) 85.
- [9] R. Poirier, V. Avalos, S. Dannefaer, F. Schiettekatte, S. Roorda. *Physica. B*, 340-342 (2003) 609.
- [10] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, 1985.
- [11] K. Nordlund, M. Ghaly, R.S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia, J. Tarus. *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 7556.
- [12] S. Roorda, W.C. Sinke, J.M. Poate, D.C. Jacobson, S. Dierker, B.S. Dennis, D.J. Eaglesham, F. Spaepen, P. Fuoss. *Phys. Rev. B*, 44 (1991) 3702.
- [13] M.J. Caturla, T. Diaz de la Rubia, L.A. Marqués. *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 16683.

- [14]H.Y. Fan, A.K. Ramdas. J. Appl. Phys. 30, (1959), 1127.
- [15]L.J. Cheng, J.C. Corelli, J.W. Corbett, G.D. Watkins. Phys. Rev. 152 (1966) 761.
- [16]L.J. Cheng, J. Lori. Phys. Rev. 171 (1968) 856.
- [17]H.J. Stein, F.L. Vook, D.K. Brice, J.A. Borders, and S.T. Picraux. Rad. Eff. 6 (1970) 19.
- [18]G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev. 138 (1965) A543, and A555.
- [19]P. Pellegrino, P. L ev eque, J. Lalita, A. Hall en, C. Jagadish, B.G. Svensson. Phys. Rev. B, 64 (2001)
- [20]L.J. Cheng, J. Lori. Phys. Rev. 171 (1968) 856.
- [21]R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner. Positron annihilation in semiconductors: Defects studies, Springer Series in Solid-State Sciences, Berlin, 1999.
- [22]T. Sinno, Z.K. Jiang, R.A. Brown. Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 3028.
- [23]D. V. Makhov, L. J. Lewis, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 255504.
- [24]M.E. Brown. Introduction to Thermal Analysis. Chapman & Hall, 1988. Chapter 13: "Reaction kinetics from thermal analysis."
- [25]H.E. Kissinger. J. Res. Nat. Bur. Stand. 57 (1956) 217.
- [26]H.E. Kissinger. Anal. Chem. 29 (1957) 1702.
- [27]J. L. Benton, S. Libertino, P. Kringh oj, D. J. Eaglesham, J. M. Poate, S. Coffa. J. Appl. Phys. 82 (1997) 120.

IX. Appendix A

To further illustrate the problem of applying an isothermal reaction equation to a dynamical scan when the interplay of several processes is taking place, one may try to determine the annealing parameters from the DSC curves.

A standard way of determining these parameters relies on the Kissinger method [24-26]. This method is based on the Arrhenius rate equation for an homogeneous reaction,

$$d\alpha/dt = \exp[-E/(kT)]g(\alpha) \quad , \quad (4)$$

in which α represents the evolving quantity, (in this case the defect concentration), T is of course the temperature, A the Arrhenius prefactor, E the activation energy, and k the Boltzmann constant. The function $g(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ determines the order of reaction through the parameter n .

The application of the Arrhenius equation to heterogeneous processes such as defect annealing is questioned by many, and furthermore the relationship between $d\alpha/dt$ and $d\alpha/dT$ can be far from simple. We proceed however as most treatment do and assume

that $dt/dT = 1/\tau$, (where t , T and τ represent respectively time, temperature and heating rate). The Arrhenius equation can now be rewritten as:

$$d\alpha/dT = (A/\tau)\exp[-E/(kT)]g(\alpha), \quad (5)$$

The power released by annealing defects in a DSC scan will be proportional to the rate of defect annihilation, thus to $(d\alpha/dT)$. During a temperature scan, the maximum in released power will occur when,

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left(\frac{E}{kT^2} - \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \frac{n}{(1-\alpha)} \right) = 0. \quad (6)$$

By combining equations (4) and (6), we obtain

$$\frac{E}{kT_{\max}^2} = \frac{A}{\tau} \exp[-E/(kT_{\max})] n (1-\alpha)^{n-1}. \quad (7)$$

The Kissinger method consists of plotting $\ln[\tau/T_{\max}^2]$ against $1/T_{\max}$ for different heating rates. The slope of this plot will then be $-E/k$ and the offset $\ln[(An(1-\alpha)^{n-1})/(E/k)]$. For a first order reaction ($n = 1$), the Arrhenius prefactor A is easily calculated, but for a second order processes ($n = 2$), such as an interstitial-divacancy annihilation, we must evaluate $(1-\alpha)$ at the peak's maximum. For this we can use the remaining fraction of divacancies in fig.5 to determine that $(1-\alpha)$ equals 0.8 ± 0.05 when the first peak occurs, and 0.55 ± 0.05 for the second peak.

Fig. 9 shows the application of the Kissinger method for the position of the two peaks in the DSC curves of Fig. 7. From this plot, we find that the activation energy of the process giving rise to the first peak would be 0.9 ± 0.4 eV, with a prefactor $A = (5 \pm 1) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ if $n = 1$, or $A = (3.4 \pm 0.9) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ if $n = 2$. For the second peak, the activation energy would be 0.75 ± 0.08 eV with a prefactor A of $(3.1 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ if $n = 1$, or $A = (2.8 \pm 0.7) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ if $n = 2$.

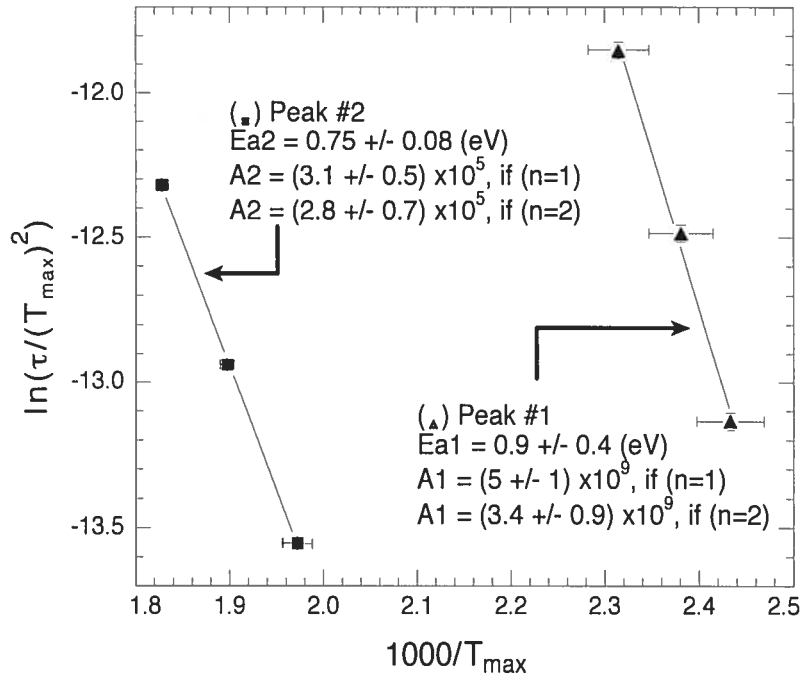


Fig.9: Application of the Kissinger method [24-26] to determine the activation energy of the processes responsible for the two DSC peaks in Fig. 7. The exponential prefactor A , was calculated for both a first and second order processes. The determination of the activation energy does not depend on the order of reaction.

Again, we must recall that these numbers are calculated assuming that the application of the Arrhenius equation is valid, and that the processes follow either a first or second order reaction. The interpretation of A and E calculated using the Kissinger method for both peaks is far from easy, and the interplay of several activated processes during the DSC, such as interstitial release and defect diffusion, makes the previous analysis too simple to merely take these numbers at face value. One should be critical before comparing these results to isothermal data, and declare that the results are or not in agreement. In the case presented here, we do not believe that the Kissinger method yields acceptable results.

CONCLUSION

Résumons à présent les principaux résultats de cette étude sur le recuit des défauts produits dans le silicium par irradiation de protons.

Deux faits importants ressortent de l'analyse des données. Tout d'abord, le recuit des bilacunes est plus complexe que l'on ne pourrait le croire simplement par les mesures d'absorption infrarouge. Ce sont les mesures d'annihilation de positrons qui permettent de suivre l'évolution des bilacunes entre le moment où elles deviennent mobiles, s'associent entre elles et finalement coalescent, au-delà de 450°C, en défauts de taille plus importante. Ensuite, on ne peut négliger l'importance des défauts de type interstitiels créés lors de l'irradiation par protons. Ils sont responsables d'une grande partie du recuit des bilacunes avant qu'elles ne deviennent mobiles, et ils émettent une fraction importante de l'énergie mesurée par calorimétrie.

C'est la création de larges cascades de collision qui constitue la différence majeure entre ce type d'irradiation et l'irradiation électronique. En effet, pendant une irradiation de protons, les collisions produisant des reculs primaires de plus de 10 keV et formant des cascades comptant plusieurs centaines d'atomes déplacés sont fréquentes. Ces cascades engendrent des zones fortement endommagées où l'on retrouve plus de 10% de tous les défauts produits par irradiation à 77K.

Ces régions fortement endommagées favorisent la formation d'une variété d'agglomérats d'interstitiels. Ces agglomérats, plus ou moins stables selon leur taille et leur structure, se dissolvent donc sur un large domaine de températures et influencent considérablement le recuit des bilacunes. Les agglomérats les moins stables se dissolvent avant que les bilacunes ne soient mobiles dans le cristal, et sont ainsi responsables du recuit partiel des bilacunes observé grâce à l'absorption infrarouge et l'annihilation de positrons en-deçà de 200°C.

L'évolution de la bande d'absorption infrarouge associée aux bilacunes au-delà de 200°C, montre clairement un recuit bimoléculaire avec une énergie d'activation de 1.2 eV, ainsi qu'une disparition complète de la bande d'absorption après 60 min. Ce comportement indique sans équivoque que les bilacunes sont mobiles dans ce domaine de température, et qu'elles semblent s'associer entre elles pour former un nouveau type de défaut. Les mesures d'annihilation de positrons, prises sur les mêmes échantillons, ne montrent quant à elles, qu'une faible diminution du taux de piégeage ainsi qu'une légère augmentation du temps de vie des positrons. Ceci confirme que les bilacunes se sont associées entre elles, mais en un défaut dont la densité électronique n'est pas très différente de celle de la bilacune. Un tel défaut pourrait être formé par l'association de bilacunes séparées entre elles par un site atomique et vue comme une chaîne de lacunes. Selon des calculs numériques, cette configuration est stable, le temps de vie des positrons dans un tel défaut est légèrement plus élevé que dans une bilacune isolée, et la bande d'absorption infrarouge propre à la bilacune disparaît complètement. Ce n'est qu'à des températures au-delà de 450°C, que les défauts coalescent en tétralacunes, puis en hexalacunes, correspondant à une augmentation substantielle du temps de vie des positrons.

L'énergie émise durant un recuit, mesurée par calorimétrie différentielle à balayage, présente deux pics distincts ainsi qu'un large fond étendu. En comparant cette structure aux mesures IR, nous avons déterminé que la source des deux pics d'énergie, provient probablement du recuit des bilacunes avec des interstitiels, alors que le large fond est quant à lui constitué de nombreux processus avec des énergies d'activation distinctes, incluant le mouvement des bilacunes et leur association, ainsi que la réorganisation des défauts interstitiels entre agglomérats dans les régions fortement endommagées. Les processus impliquant les bilacunes ne sont par ailleurs responsables que d'au plus de la moitié de l'énergie émise, le complément provenant de processus n'impliquant que des interstitiels ou des agglomérats. La quantité d'énergie totale émise durant le recuit d'un échantillon irradié, correspond au recuit d'environ 5% des défauts produits durant l'irradiation à 77K, le reste ayant disparu entre la température d'irradiation et la température ambiante.

Plusieurs avenues intéressantes s'offrent à présent à ceux qui voudrait pousser plus loin cette étude. Tout d'abord une évaluation plus précise du nombre de bilacunes dans les échantillons s'impose. Une possibilité serait l'illumination des échantillons pendant une mesure EPR {14}. Cette technique permettrait de changer l'état de charge des bilacunes neutres en bilacunes chargées négativement, ce qui les rendrait paramagnétiques et observables par EPR. Une étude plus approfondie, permettrait sûrement d'identifier des résonances paramagnétiques associées aux interstitiels et ainsi de suivre leur évolution pendant le recuit. Par ailleurs, l'utilisation de la photoluminescence permettrait entre autres d'identifier la présence d'hexalacunes dans l'échantillon {56, 57} et de comparer les résultats obtenus par annihilation de positrons concernant leur apparition. Un autre projet intéressant serait de mesurer l'énergie émise en fonction de la dose et l'énergie d'irradiation, ce qui permettrait d'étudier la formation des défauts dans les cascades de collision. Finalement, une méthode astucieuse pour mesurer la concentration de bilacunes dans un échantillon irradié, serait de faire diffuser du cuivre à travers l'échantillon à une température inférieure à celle de recuit des bilacunes. Le cuivre ainsi diffusé viendrait décorer les défauts présents dans l'échantillon. En mesurant la concentration de cuivre restant après dissolution complète de l'échantillon dans un acide, la concentration de défauts dans l'échantillon pourrait être évaluée. Une telle méthode est déjà utilisée par certains groupes de recherche tentant de déterminer avec précision la concentration de défauts dans un échantillon.

L'étude fondamentale des défauts ponctuels créés par irradiation dans le silicium, est loin d'avoir épuisé les avenues de recherches intéressantes. Avec la pression constante imposée sur la pureté des matériaux semiconducteurs par la miniaturisation et l'intégration des composantes électroniques, de même que la demande pour des détecteurs et dispositifs à vocation spatiale résistants davantage aux radiations, la connaissance des processus de création et d'évolution des défauts ponctuels s'avère capitale.

CONTRIBUTION DE L'AUTEUR À CHACUN DES ARTICLES

Chapitre 1

Divacancies in proton irradiated silicon: Characterization and annealing mechanisms

J'ai préparé les échantillons, ce qui au départ impliquait le polissage des échantillons de 300 à 100 μm , avant irradiation. J'ai effectué l'irradiation des échantillons avec l'accélérateur Tandem. J'ai ensuite pris la majorité des mesures FTIR et DSC présentées dans l'article. J'ai été aidé dans mon travail par Marc Lalancette et Janik Zikovsky, dont je supervisait le travail d'été, et qui ont pris certaines des mesures FTIR et DSC en plus d'aider à l'irradiation des échantillons. J'ai fait les calculs et analysé les résultats. J'ai ensuite été responsable de la rédaction de l'article et de la création des figures.

Chapitre 2

Divacancies in proton irradiated silicon: Comparison of annealing mechanisms studied with infrared spectroscopy and positron annihilation

J'ai préparé les échantillons, pris les mesures FTIR et effectués tous les recuits isothermes sur les échantillons. Une minorité des mesures ont été prises par Marc Lalancette et Janik Zikovsky. Les échantillons ont ensuite été envoyés à Winnipeg, où ils ont été analysés par annihilation de positrons par Steen Dannefaer et Victor Avalos. J'ai participé à l'élaboration des idées, j'ai exécuté les calculs concernant les mesures FTIR. J'ai été responsable de la rédaction de l'article et de la création des figures.

Chapitre 3

Annealing mechanisms of divacancies in silicon

J'ai préparé l'ensemble des échantillons et été responsable de la prise et analyse des données FTIR. Ces échantillons ont ensuite été analysés par PAS par Steen Dannefaer et Victor Avalos. J'ai participé à l'élaboration des idées et à la rédaction de l'article en collaboration avec Steen Dannefaer. J'ai aussi réalisé les figures dans la version présente de l'article; cette modification à la version publiée a été faite par soucis de clarté et d'uniformité de style.

Chapitre 4

Divacancies in proton irradiated silicon: Variation of ESR signal with annealing time

J'ai préparé tous les échantillons, effectué les recuits et la prise de mesures EPR, à l'Université Concordia. J'ai été responsable de l'analyse de ces mesures EPR, de leur interprétation, de la rédaction de l'article et de la réalisation des figures.

Chapitre 5

Multiple heat release sources during annealing of proton irradiated silicon

J'ai préparé tous les échantillons et réalisé l'ensemble des mesures, mis à part les données d'annihilation de positrons, effectuées à Winnipeg par Victor Avalos et Steen Dannefaer. J'ai développé le modèle de recuit et effectué les calculs en utilisant le logiciel *Mathematica* de Wolfram Research. J'ai par ailleurs approché Dmitry Makhov et Laurent Lewis, pour qu'ils réalisent des simulations concernant l'agglomération des bilacunes. J'ai rédigé l'article et réalisé les figures.

Appendice A

MÉTHODE MEECHAN-BRINKMAN

La méthode Meechan-Brinkman [95], dite de «cross-cut», mentionnée dans l'article 3: «Annealing mechanisms of divacancies in silicon» à la page 33, est une méthode utilisée pour déterminer l'énergie d'activation d'un processus, sans préalablement savoir s'il est du premier ou deuxième ordre.

Prenons par exemple une équation régissant la concentration de bilacunes durant un recuit isotherme,

$$\frac{dC_v}{dt} = F(C_v)e^{-E/(kT)} \quad (A-1)$$

dans laquelle, C_v représente la concentration de bilacunes à un temps donné et $F(C_v)$ est une fonction de C_v . De plus, E représente l'énergie d'activation du processus de recuit, k la constante de Boltzmann et T la température de recuit. Si $F(C_v) = C_v$, nous sommes en présence d'un processus du premier ordre, par contre si $F(C_v) = C_v^2$, le processus est du deuxième ordre. En ce qui nous concerne, nous ne poserons aucune hypothèse quant à la nature de $F(C_v)$ et nous écrirons:

$$\frac{dC_v}{F(C_v)} = e^{-E/(kT)} dt \quad (A-2)$$

Maintenant, pendant le processus de recuit de $t = 0$ à $t = t$, la concentration de bilacunes variera de C_{v0} à C_v c'est-à-dire:

$$\int_{C_{v0}}^{C_v} \frac{dC_v}{F(C_v)} = te^{-E/(kT)} \quad (A-3)$$

En faisant deux recuits à des températures différentes, T_1 et T_2 , on obtient deux courbes distinctes qui ressemblent à celles illustrées dans la figure 1.

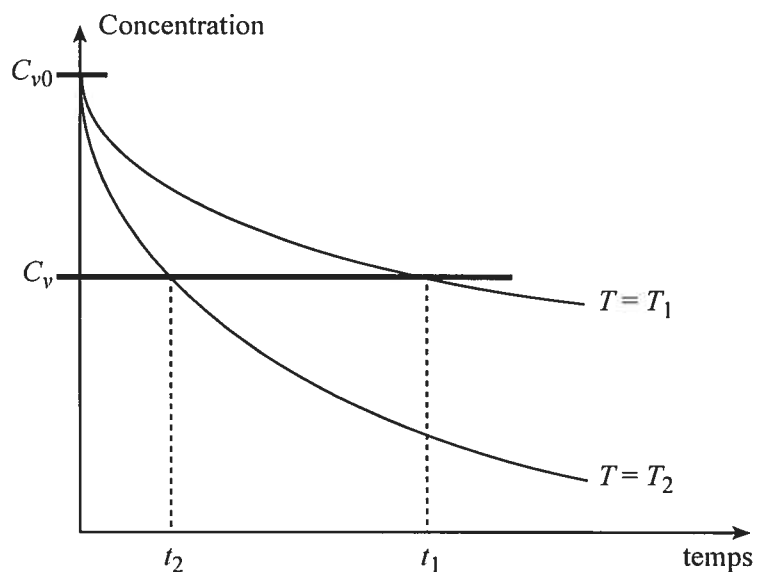


Fig. A-1. Illustration de la méthode «cross-cut».

Pour une valeur donnée de C_v , la valeur du terme de gauche de l'équation (3) est la même dans les deux cas. On obtient donc:

$$t_1 e^{-E/(kT_1)} = t_2 e^{-E/(kT_2)} \quad (A-4)$$

À partir de l'équation (4), on trouve donc que l'énergie d'activation est:

$$E = \frac{kT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) \quad (A-5)$$

En utilisant plusieurs concentrations (C_v), on s'assure que l'énergie d'activation ne varie pas durant le recuit.

RÉFÉRENCES

OUVRAGES GÉNÉRAUX

- [1] J.H. Crawford Jr., L.M. Slifkin, *Point Defects in Solids Vol. 2 Semiconductors and Molecular Crystals*. Plenum Press, 1975.
- [2] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [3] M. Lannoo, J. Bourgoin. *Point Defects in Semiconductors I: Theoretical Aspects*. Springer-Verlag, 1981.
- [4] M. Lannoo, J. Bourgoin. *Point Defects in Semiconductors II: Experimental Aspects*. Springer-Verlag, 1983.
- [5] F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend. *Point Defects in Materials*. Academic Press, 1988.
- [6] G.D. Watkins. *The Lattice Vacancy in Silicon*, Chapitre 3 de *Deep Centers in Semiconductors*, 2nd Edition. S.T. Pantelides, editor. Gordon and Breach Science Publishers, 1992.
- [7] A.M. Stoneham. *Theory of Defects in Solids, Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors*. Clarendon Press, Oxford, 2001.
- [8] Abramowitz, Milton, Stegun, editors. *Handbook of mathematical functions, with formulas, graphs and mathematical tables*. New York, Dover, 1965.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

- [9] G.D. Watkins, J.W. Corbett. *Defects in Irradiated Silicon: Electron Paramagnetic Resonance of the Divacancy*. Phys. Rev. **138**, A543 (1965).
- [10] J.W. Corbett, G.D. Watkins. *Production of Divacancies and Vacancies by Electron Irradiation of Silicon*. Phys. Rev. **138**, A555 (1965).

- [11] C.A.J. Ammerlaan, G.D. Watkins. *Electron-Paramagnetic-Resonance Detection of Optically Induced Alignment in Silicon*. Phys. Rev. B **5**, 3988 (1972).
- [12] Y.H. Lee, J.W. Corbett. *EPR study of defects in neutron-irradiated silicon: Quenched-in alignment under $\langle 110 \rangle$ -uniaxial stress*. Phys. Rev. B **9**, 4351 (1974).
- [13] G.D. Watkins. *EPR studies of the lattice vacancy and low-temperature damage processes in silicon*. Inst. Phys. Conf. Ser. No **23**, Chapter 1 (1975).
- [14] Y.H. Lee, T.D. Bilash, J.W. Corbett. *Photo-EPR experiments on defects in irradiated silicon*. Rad. Effects **29**, 7 (1975).
- [15] Y.H. Lee, N.N. Gerasimenko, J.W. Corbett. *EPR study of neutron-irradiated silicon: A positive charge state of the $\langle 100 \rangle$ split di-interstitial*. Phys. Rev. B **14**, 4506 (1976).
- [16] A. Stesmans. *The Application of Submetallic Phosphorus-Doped Si as ESR Marker*. J. Magn. Resonance **76** (1988) 14.
- [17] C.P. Poole. *Electron Spin Resonance, A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. 2nd Edition. Dover Publications, New York, 1996.
- [18] R. Czoch. *Quantitative EPR - Sensitivity to experimental conditions and optimal setting of recording parameters*. Appl. Magn. reson. **10**, 293 (1996).
- [19] M. Pesola, J. von Boehm, S. Pöykkö, R. M. Nieminen. *Spin-density study of the silicon divacancy*. Phys. Rev. B, **58**, 1106 (1998).
- [20] P. Stallinga, P. Johannesen, S. Herstrøm, K. Bonde Nielsen, B.B. Nielsen, J.R. Byberg. *Electron paramagnetic resonance study of hydrogen-vacancy defects in crystalline silicon*. Phys. Rev. B, **58**, 3842 (1998).

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

- [21] H.Y. Fan, A.K. Ramdas. *Infrared Absorption and Photoconductivity in Irradiated Silicon*. J. Appl. Phys. **30**, 1127 (1959).

- [22] L.J. Cheng, J.C. Corelli, J.W. Corbett, G.D. Watkins. *1.8-, 3.3- and 3.9- μ Bands in Irradiated Silicon: Correlations with the Divacancy*. Phys. Rev. **152**, 761 (1966).
- [23] L.J. Cheng, P. Vajda. *Effect of Polarized Light on the 1.8-, 3.3-, and 3.9- μ Radiation-Induced Absorption Bands in Silicon*. Phys. Rev. **186**, 816 (1969).
- [24] H.J. Stein, F.L. Vook, D.K. Brice, J.A. Borders, S.T. Picraux. *Infrared studies of the crystallinity of ion implanted Si*. Radiation Effects, **6**, 19 (1970).
- [25] R.C. Newman. *Infra-Red Studies of the Crystal Defects*. Taylor & Francis, 1973.
- [26] F. Carton-Merlet, B. Pajot, P. Vajda. *Intrinsic Defects in Neutron-Irradiated Silicon, An Infrared Study*. Journal de physique, lettres. **39**, L113 (1978).
- [27] J. Chamberlain. *The Principles of Interferometric Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1979.
- [28] J.H. Svensson, B.G. Svensson, B. Monemar. *Infrared Studies of the Divacancy in Silicon: New Properties of the Singly Negative Charge State*. Phys. Rev. B. **38**, 4192 (1988).

ANNIHILATION DE POSITRONS

- [29] R.N. West. *Positron Studies of Condensed Matter*. Taylor & Francis Ltd, London, 1974.
- [30] P. Kirkegaard, N.J. Pedersen, M. Eldrup, PATFIT-88 Risø, Report M-2740, (Risø, Dk-4000 Roskilde, Denmark).
- [31] S. Dannefaer, P. Mascher, D. Kerr. *Monovacancy Formation Enthalpy in Silicon*. Phys. Rev. Lett. **56**, 2195 (1986).
- [32] P. J. Schultz, K.G. Lynn. *Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces*. Rev. Mod. Phys. **60**, 701 (1988).
- [33] P. Hautojärvi, P. Huttunen, E. Punkka, A. Vehanen. *Vacancy-Type Defects in Ion-Implanted Si Studied by Slow Positron Beam*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 104 (1988).

- [34] M.J. Puska, C. Corbel. *Positron States in Si and GaAs*. Phys. Rev. B, **38**, 9874 (1988)
- [35] P. Mascher, S. Dannefaer, D. Kerr. *Positron trapping rates and their temperature dependencies in electron-irradiated silicon*. Phys. Rev. B **40**, 11764 (1989).
- [36] S. Mäkinen, H. Rajainmäki. *Low-temperature positron-lifetime studies of proton-irradiated silicon*. Phys. Rev. B, **42**, 11166 (1990).
- [37] P.J. Simpson, M. Vos, I.V. Mitchell, C. Wu, P.J. Schultz. *Ion-Beam-induced damage in silicon studied using variable-energy positrons, Rutherford backscattering, and infrared absorption*. Phys. Rev. B, **44**, 12180 (1991).
- [38] M. Saito, A. Oshiyama. *Lifetime of positrons trapped at Si vacancies*. Phys. Rev. B, **53**, 7810 (1996).
- [39] A. Kawasuso, S. Okada. *Anomalous Temperature Dependence of Positron Trapping due to Divacancy in Si*. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 605 (1997).
- [40] M. Hakala, M.J. Puska, R.M. Nieminen. *Momentum distributions of electron-positron pairs annihilating at vacancy clusters in Si*. Phys. Rev. B, **57**, 7621 (1998).
- [41] H. Kauppinen, C. Corbel, J. Nissilä, K. Saarinen, P. Hautojärvi. *Photoionization of the silicon divacancy studied by positron-annihilation spectroscopy*. Phys. Rev. B, **57**, 12911 (1998).
- [42] A. Polity, F. Börner, S. Huth, S. Eichler, R. Krause-Rehberg. *Defects in electron-irradiated Si studied by positron-lifetime spectroscopy*. Phys. Rev. B, **58**, 10363 (1998).
- [43] J. Kuriplach, A. L. Morales, C. Dauwe, D. Segers, M. Sob. *Vacancies and vacancy-oxygen complexes in silicon: Positron annihilation with core electrons*. Phys. Rev. B, **58**, 10475 (1998).
- [44] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors, Defect Studies*. Springer-Series in Solid-State Sciences vol 127. Springer-Verlag, Berlin, 1999.

[45] S. Dannefaer, V. Avalos. *Positron annihilation study of divacancies in silicon illuminated by monochromatic light*. Phys. Rev. B, **60**, 1729 (1999).

[46] S. Spazla, P.J. Simpson. *Charge states of divacancies in self-implanted doped Si*. J. Appl. Phys. **89**, 5991 (2001).

[47] T.E.M. Staab, A. Sieck, M. Haugk, M. J. Puska, Th. Frauenheim, H. S. Leipner. *Stability of large vacancy clusters in silicon*. Phys. Rev. B **65**, 115210 (2002).

SPECTROSCOPIE TRANSITOIRE DES NIVEAUX PROFONDS

[48] Y. Painchaud. *Étude des processus de piégeage et de dépiégeage dans le silicium cristallin par spectroscopie transitoire des niveaux profonds*. Mémoire de Maîtrise, Université de Montréal, département de physique, 1988.

[49] M. Shur. *Physics of Semiconductor Devices*. Prentice Hall, 1990.

[50] Kh.A. Abdullin, B.N. Mukashev. *Vacancy Defects in Silicon Single Crystals Bombarded at 77K*. Semiconductors **29**, 169 (1995).

[51] Yu.N. Erokhin, J. Ravi, G.A. Rozgonyi, C.W. White. *In Situ Electric Field Perturbation of DeepTrap Accumulation in Silicon During Proton Ion Implantation*. Appl. Phys. Lett. **66**, 1656 (1995).

[52] C.R. Cho, N. Yarykin, R.A. Brown, O. Kononchuk, G.A. Rozgonyi, R.A. Zhur. *Evolution of Deep-Level Centers in p-Type Silicon Following Ion Implantation at 85K*. Appl. Phys. Lett. **74**, 1263 (1999).

[53] P. Pellegrino, P. Lévêque, J. Wong-Leung, C. Jagadish, B.G. Svensson. *Separation of Vacancy and Interstitial Depth Profiles in Ion-Implanted Silicon: Experimental Observation*. Appl. Phys. Lett. **78**, 3442 (2001).

CALORIMÉTRIE

[54] M.E. Brown. *Introduction to Thermal Analysis*. Chapman and Hall, 1988.

[55] S. Roorda, G. Kajrys, J. Graham. *Calorimetry of ion beam damage in silicon*. Nucl. Inst. Phys. Res. B, **90**, 412 (1994).

PHOTOLUMINESCENCE

[56] B.; Hourahine, R. Jones, A.N. Safonov, S. Öberg, P.P.R. Briddon, S.K. Estreicher. *Identification of the Hexavacancy in Silicon with the B_{80}^4 optical center*. Phys. Rev. B, **61**, 12594 (2000).

[57] G. Davies, R. Harding, T. Jin, A. Mainwood, J. Leung-Wong. *Optical studies of ion-implantation centres in silicon*. Nucl. Inst. Phys. Res. B, **186**, 1 (2001).

CRÉATION DE DÉFAUTS PAR IRRADIATION

[58] H.J. Stein. *Comparison of Neutron and Gamma-Ray Damage in n-Type Silicon*. J. Appl. Phys. **37**, 3382 (1966).

[59] L.J. Cheng, J. Lori. *Characteristics of Neutron Damage in Silicon*. Phys. Rev. **171**, 856 (1968).

[60] H.J. Stein. *Photoconductivity Study of Divacancy Formation in Neutron-Irradiated Si*. Appl. Phys. Lett. **15**, 61 (1969).

[61] V.S. Vavilov, N.U. Isaev, B.N. Mukashev, A.V. Spitsyn. *Radiation Effects in n-Type Silicon Irradiated with 10-MeV Protons*. Sov. Phys. Semicond. **6**, 907 (1972).

[62] V.S. Vavilov, V.B. Glazman, N.U. Isaev, B.N. Mukashev, A.V. Spitsyn. *Influence of the Irradiation Temperature and of the Nature of Dopant on the Formation of Defects in n-type Electron-Irradiated Silicon*. Sov. Phys. Semicond. **8**, 303 (1974).

[63] L.C. Kimmerling, J.M. Poate. *Lattice Defects in Ion-Implanted Semiconductors*. Inst. Phys. Conf. Ser. **23**, 126 (1975).

[64] G.M. Grigor'eva, L.G. Kolodin, L.B. Kreinin, B.N. Mukashev, K.Kh. Nusupov. *Radiation Defects in p-Type Silicon Irradiated with 30 MeV Protons*. Sov. Phys. Semicond. **11**, 1278 (1977).

[65] J.W. Corbett, J.P. Karins, T.Y. Tan. *Ion-Induced Defects in Semiconductors*. Nucl. Inst. Meth. **182/183**, 457 (1981).

[66] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, 1985.

[67] B.N. Mukashev, M.F. Tamendarov, S.Zh. Tokmoldin, V.V. Frolov. *Hydrogen Implantation into Silicon, Infra-red Absorption Spectra and Electrical Properties*. Phys. Stat. Sol. (a) **91**, 509 (1985).

[68] S. Padgaonkar, S.D. Dhole, V.N. Bhoraskar. *Comparison of 14 MeV Neutron-Induced and 1 MeV Electron-Induced Radiation Damage in Crystalline Silicon*. J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 702 (1991).

Voir aussi référence [10]

INTERSTITIELS ET DI-INTERSTITIELS

[69] W. Frank. *The Nature of Interstitials in Silicon and Germanium*. Inst. Phys. Conf.Ser. **23**, 23 (1975).

[70] Kh.A. Abdullin, B.N. Mukashev, M.F. Tamendarov, T.B. Tashenov. *Electronic levels and properties of the self-interstitials in irradiated silicon*. Phys. Lett. A, **166**, 40 (1992).

[71] Y. H. Lee. *Silicon di-interstitial in ion-implanted silicon*. Appl. Phys. Lett. **73**, 1119 (1998).

[72] N.E.B. Cowern, G. Mannino, P.A. Stolk, F. Roozeboom, H.G.A. Huizing, J.G.M. van Berkum, F. Cristiano, A. Claverie, M. Jaraiz. *Energetics of self-interstitials clusters in Si*. Phys. Rev. Lett. **82**, 4460 (1999).

[73] W. K. Leung, R. J. Needs, G. Rajagopal, S. Itoh, S. Ihara. *Calculations of Silicon Self-Interstitial Defects*. Phys. Rev. Lett., **83**, 2351 (1999).

[74] R. J. Needs. *First Principles calculations of self-interstitials defect structures and diffusion paths in silicon*. J. Phys.: Condensed Matter, **11**, 10437 (1999).

[75] L. Colombo. *Native Defects and their Interactions in Silicon*. Physica B, **273-274**, 458 (1999).

[76] S. Roorda. *Self-interstitials have never been observed in crystalline silicon. How about amorphous Si?* Mat. Res. Symp. Proc. **609**, A16.1.1 (2000).

AMAS DE LACUNES

[77] K. Gill, G. Hall, B. MacEvoy. *Bulk damage effects in irradiated silicon detectors due to clustered divacancies*. J. Appl. Phys. **82**, 126 (1997).

[78] J. L. Hastings, S. K. Estreicher, P. A. Fedders. *Vacancy aggregates in silicon*. Phys. Rev. B, **56**, 10215 (1997).

[79] A. Bongiorno, L. Colombo. *Interaction between a monovacancy and a vacancy cluster in silicon*. Phys. Rev. B, **57**, 8767 (1998).

[80] A. Bongiorno, L. Colombo, T. Diaz de la Rubia. *Structural and binding properties of vacancy clusters in silicon*. Erophys. Lett. **43**, 695 (1998).

[81] Estreicher, PL et V6

Voir aussi référence [47]

DÉFAUTS ÉTENDUS

[82] S. Libertino, J. L. Benton, S. Coffa, D. J. Eaglesham. *Defect Evolution in Ion-Implanted Si: From Point to Extended Defects*. Mat. Res. Soc. Symp.Proc. **504**, 3 (1998).

[83] S. Takeda, M. Kohyama, K. Ibe. *Interstitial defects on $\{311\}$ in Si and Ge. Line defect configuration incorporated with a self-interstitial atom chain*. Phil. Mag. A, **70**, 287 (1994).

[84] G. Z. Pan, K. N. Tu. *Transmission electron microscopy on $\{113\}$ rodlike defects and $\{111\}$ dislocation loops in silicon-implanted silicon*. J. Appl. Phys., **82**, 601 (1997).

[85] S. Libertino, S. Coffa, J. L. Benton, K. Halliburton, D. J. Eaglesham. *Formation, evolution and annihilation of interstitial clusters in ion implanted Si*. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, **148**, 247 (1999).

[86] J. Kim, F. Kirchoff, J. W. Wilkins, F. S. Khan. *Stability of Si-Interstitial Defects: From Point to Extended Defects*. Phys. Rev. Lett., **84**, 503 (2000).

[87] F. Schiettekatte, S. Roorda, R. Poirier, M.O. Fortin, S. Chazal, R. Héliou. *Dose and implantation temperature influence on extended defects nucleation in c-Si*. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, **164-165**, 425 (2000).

[88] N. Cuendet, T. Halicioglu, W. A. Tiller. *Energetics of microvoid formation in Si from supersaturated vacancies*. Appl. Phys. Lett. **67**, 1063 (1995).

MÉTHODES DE CALCULS THÉORIQUES

[89] M. T. Yin, M. L. Cohen. *Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Applications to Si and Ge*. Phys. Rev. B, **26**, 5668 (1982).

[90] C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho. *Tight-Binding Molecular Dynamics Study of Defects in Silicon*. Phys. Rev. Lett. **66**, 189 (1991).

[91] T. Sinno, Z. K. Jiang, R. A. Brown. *Atomistic Simulation of Point Defects in Silicon at High Temperature*. Appl. Phys. Lett. **68**, 3028 (1996).

[92] H. Seong, L.J. Lewis. *First-Principles study of the structure and energetics of neutral divacancies in silicon*. Phys. Rev. B, **53**, 9791 (1996).

[93] L. Colombo, M. Tang, T. Diaz de la Rubia, F. Cargnoni. *Structure, Energetics, Clustering and Migration of Point Defects in Silicon*. Physica Scripta **T66**, 207 (1996).

[94] S. K. Estreicher. *Structure and Dynamics of Point Defects in Crystalline Silicon*. Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 513 (2000).

DIFFUSION, MIGRATION ET ANNIHILATION

[95] C.J. Meechan, J.A. Brinkman. *Electrical Resistivity Study of Lattice Defects Introduced in Copper by 1.25-MeV Electron Irradiation at 80 °K*. Phys. Rev. **103**, 1193 (1956).

[96] H.J. Stein. *Electrical Studies of Neutron-Irradiated n-Type Si: Defect Structure and Annealing*. Phys. Rev. **163**, 801 (1967).

[97] F.L. Vook, H.J. Stein. *Evidence of vacancy motion in low temperature ion-implanted Si*. Radiation Effects, **6**, 11 (1970).

[98] J.C. Bourgoin, J.W. Corbett. *Ionization effects on impurity and defect migration in semiconductors*. Inst. Phys. Conf. Ser. No. **23**, 149 (1975).

[99] B. G. Svensson, K. Johnsson, D. X. Xu, J. H. Svensson, J. L. Lindström. *Annealing of divacancy-related infrared absorption bands in boron-doped silicon*. Radiation Effects and Defects in Solids, **111-112**, 439 (1989).

[100] S. Roorda. *Divacancy annealing in silicon monitored by differential calorimetry and infrared absorption spectroscopy*. Mat. Res. Soc. Symp. **316**, 159 (1994).

[101] S. Coffa, S. Libertino. *Room-temperature diffusivity of self-interstitials and vacancies in ion-implanted Si probed by in situ measurements*. Appl. Phys. Lett. **73**, 3369 (1998).

[102] T. Okino, T. Shimozaki. *Thermal equilibrium concentration and diffusivities of intrinsic point defects in silicon*. Physica B, **273-274**, 509 (1999).

