



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
—ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837—

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΤΕΛΕΙΩΝ ΣΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

Διδακτορική Διατριβή

Θεοχάρης Αγγελέτος

Αθήνα 2023

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Μελέτη Ατελειών στο Πυρίτιο
με τη Χρήση Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας**

Θεοκάρης Ν. Αγγελέτος

A.M. 2012513

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Λόντος Χαράλαμπος, Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ (κύριος επιβλέπων)

Λυκοδήμος Βλάσιος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ

Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε, ΕΜΠ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Λυκοδήμος Βλάσιος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ

Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών
Επιστημών, ΕΜΠ

Γαρδέλης Σπυρίδων, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ.

Παπαθανασίου Αντώνιος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ

Σιμσερίδης Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ

Σκορδάς Ευθύμιος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ

Σταμόπουλος Δημοσθένης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ



Για την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής ο συγγραφέας της έλαβε οικονομική υποστήριξη στο πλαίσιο του Προγράμματος Υποτροφιών για Διδακτορικές Σπουδές από το «Κοινωφελές Ίδρυμα Αλέξανδρου Σ. Ωνάση» ως υπότροφος του Ιδρύματος (G ZL 001-1/2015-2016).

Οι απόψεις και οι θέσεις που περιέχονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελούν αποκλειστική ευθύνη του συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί απαραίτητως ότι αντιπροσωπεύουν καθ' ολοκληρίαν ή κατά μέρος τις απόψεις ή τις θέσεις κανενός από τους -καθ' οιονδήποτε τρόπο- σχετιζόμενους με αυτήν, οι οποίοι δεν φέρουν καμία ευθύνη για το περιεχόμενο της.

*Στη μητέρα μου Αφροδίτη,
Στις αδελφές μου, Ευαγγελία και Ζαχαρούλα
Στη σύντροφό μου Καλλιόπη*

*«Μέσα στη θλίψη της απέραντης μειριότητας, που μας πνίγει από παντού,
παρηγοριέμαι ότι κάπου, σε κάποιο καμαράκι, κάποιοι πεισματάρηδες
αγωνίζονται να εξουδετερώσουν τη φθορά»
Οδυσσέας Ελύτης*

*«Σ' αυτόν τον κόσμο, που ολοένα στενεύει, ο καθένας μας χρειάζεται τον άλλο.
Πρέπει ν' αναζητήσουμε τον άνθρωπο, όπου και να βρίσκεται...»
Γιώργος Σεφέρης*

*Μνημονεύοντας εκείνους που, στο μέτρο του ανθρώπου, με το βίο και τη συμπεριφορά τους
σε κάθε έκφανση της ανθρώπινης ύπαρξης, εντίμως και ειλικρινώς πορεύτηκαν στο «δρόμο»
που - κρίνοντας εκ του αποτελέσματος- οδηγεί προς ένα καλύτερο κόσμο.*

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει τέσσερα (4) πειράματα:

Στο **πρώτο πείραμα (Κεφ.3)** μελετάται με τη βοήθεια φασματοσκοπίας υπερύθρου, η συμπεριφορά της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ σε Cz-Si ακτινοβολημένο με νετρόνια. Το υλικό υπέστη θερμική κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία πριν από την ακτινοβολήση με σκοπό την ενίσχυση των αντίστοιχων σημάτων ζωνών της ατέλειας στα φάσματα. Τελικός στόχος ήταν να διερευνηθεί η παραγωγή και η ανόπτηση της παραπάνω ατέλειας που είναι γνωστή και ως «κέντρο C_4 ». Εκτός από τους δύο εντοπισμένους τρόπους ταλάντωσης (LVM) με συχνότητες στα 934 και 1018 cm^{-1} που εμφανίζονται σε μετρήσεις θερμοκρασίας δωματίου, εντοπίστηκε επίσης μια άλλη ζώνη απορρόφησης, στα 760 cm^{-1} . Η τελευταία ζώνη παρουσιάζει παρόμοια θερμική εξέλιξη με τις ζώνες 934 και 1018 cm^{-1} . Η ύπαρξή της, παρότι είχε προβλεφθεί από θεωρητικούς υπολογισμούς στο παρελθόν, εντούτοις, δεν έχει δημοσιευτεί μέχρι στιγμής πειραματικά ο εντοπισμός της σε φάσματα. Με την παρούσα μελέτη επιβεβαιώνεται αναμφίβολα η παρουσία της.

Κατά την ανόπτηση, η ένταση των τριών παραπάνω ζωνών στα φάσματα αρχίζει να μειώνεται στους ~ 140 C° ώσπου τελικά αυτές εξαφανίζονται στους ~ 200 C°, ενώ μετά την εξαφάνισή τους, δεν φαίνεται να αναδύονται ταυτόχρονα άλλες ζώνες. Οι ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί των συχνοτήτων LVMs του συμπλέγματος C_4 που πραγματοποιήσαμε επιβεβαίωσαν τη συσχέτιση της ζώνης 760 cm^{-1} με αυτό το κέντρο. Διερευνήθηκε η αντίδραση που περιγράφει την εξαφάνιση των ζωνών από τα φάσματα κατά τη διαδικασία της ανόπτησης και βρέθηκε ότι ακολουθεί κινητική δευτέρης τάξης, με μέση ενέργεια ενεργοποίησης $E \sim (0.50 \pm 0.02)$ eV.

Στο **δεύτερο πείραμα (Κεφ.4)** η σύνθετη ατέλεια $C_iO_i(Si_{ii})$ στο πυρίτιο, μελετήθηκε ενδελεχώς με την μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου. Κατά την ακτινοβολήση σχηματίζεται η ατέλεια C_iO_i (ή κέντρο C_3) η οποία για υψηλές δόσεις ακτινοβολίας παγιδεύει ενδοπλεγματικά άτομα πυριτίου (Si_i) οδηγώντας στον σχηματισμό της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ (ή κέντρο C_4) δίνοντας τις δύο γνωστές σχετικές ζώνες στα 939,6 και 1024 cm^{-1} . Οι ζώνες αυτές είναι ανιχνεύσιμες στα φάσματα, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου (RT) όσο και σε θερμοκρασία υγρού ηλίου (LHT). Κατά την ανόπτηση στους 150 °C, αυτές οι ζώνες μετασχηματίζονται σε τρεις άλλες ζώνες στα 725, 952 και 973 cm^{-1} , που ανιχνεύονται μόνο σε θερμοκρασίες LH. Κατά την περαιτέρω ανόπτηση στους 220 °C, αυτές οι ζώνες μετασχηματίζονται σε τρεις άλλες νέες ζώνες στα 951, 969,5 και 977 cm^{-1} , ανιχνεύσιμες τόσο σε θερμοκρασίες RT όσο και LH. Κατά την περαιτέρω ανόπτηση

στους 280 °C, οι παραπάνω ζώνες μετασχηματίζονται σε δύο νέες ζώνες, στα 973 και 1024 cm⁻¹. Οι τελευταίες ζώνες εξαφανίζονται πλήρως από τα φάσματα κατά την ανόπτηση στους 315 °C χωρίς την ακόλουθη εμφάνιση άλλων ζωνών.

Λαμβάνοντας υπόψη την κινητική των αντιδράσεων και την ιδιότητα της μεταστάθειας (bistability) των ατελειών, αναπτύξαμε ένα μοντέλο για να περιγράψουμε αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα. Η ανόπτηση στους 150 °C ενεργοποιεί τη σύλληψη των Si_i από τις ατέλειες C₄ που οδηγεί στο σχηματισμό της δομής C_iO_i(Si_i)₂. Η τελευταία δομή φαίνεται να είναι δισταθής (bistable). Κατά τη διάρκεια μετρήσεων σε θερμοκρασίες LH, η ατέλεια βρίσκεται σε μια στερεοδομή C_iO_i(Si_i)₂ σχετιζόμενη με την εμφάνιση των ζωνών απορρόφησης στα 725, 952 και 973 cm⁻¹. Για μετρήσεις RT η ατέλεια έχει μετατραπεί σε μία άλλη ομόλογη στερεοδομή συμβολιζόμενη ως C_iO_i(Si_i)₂* χωρίς ανιχνεύσιμες ζώνες στα φάσματα RT. Εξετάζονται και συζητούνται οι πιθανές γεωμετρίες των δύο διαμορφώσεων της C_iO_i(Si_i)₂. Κατά την ανόπτηση στους 220 °C, επιπλέον Si_i συλλαμβάνονται από την ατέλεια C_iO_i(Si_i)₂ οδηγώντας στο σχηματισμό του συμπλέγματος C_iO_i(Si_i)₃ με ζώνες ~951, ~969,5 και ~977 cm⁻¹ ανιχνεύσιμες τόσο σε RT όσο και σε LHT. Μετά από ανόπτηση στους 280 °C η τελευταία ατέλεια μετατρέπεται στην C_iO_i(Si_i)₄ με ζώνες ~973 και 1024 cm⁻¹ ανιχνεύσιμες τόσο σε RT όσο και σε LHT. Η τελευταία ατέλεια ανοπτύεται τελικά στους 315 °C, χωρίς να συνοδεύεται από την ανάπτυξη νέων ζωνών στα φάσματα.

Στο **τρίτο πείραμα (Κεφ.5)** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων εντοπισμένων τρόπων ταλάντωσης (LVMs) με τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας απορρόφησης σε δείγματα πυριτίου (Cz-Si) που υποβλήθηκαν σε ισόθερμη ανόπτηση στους 450 °C.

Αρχικά, μελετήσαμε την επίδραση της παρουσίας των ισοσθενών προσμίξεων άνθρακα (C) και κασσιτέρου (Sn) στην κινητική της διαδικασίας συσσωμάτωσης (aggregation) του οξυγόνου (O) στο πυρίτιο. Επιβεβαιώθηκε ότι ο ρυθμός μείωσης του οξυγόνου περιγράφεται από την εξίσωση Johnson-Mehl-Avrami (JMA) σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές στη βιβλιογραφία. Η ενέργεια ενεργοποίησης που σχετίζεται με τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης της διαδικασίας της συσσωμάτωσης, υπολογίζεται ότι είναι μεγαλύτερη, στο ντοπαρισμένο με άνθρακα πυρίτιο (CCz-Si) σε σχέση με το Cz-Si και ακόμα μεγαλύτερη στο ντοπαρισμένο με κασσίτερο πυρίτιο που περιέχει επίσης άνθρακα (SnCz-Si). Αυτό αποδίδεται στην παρουσία των ισοσθενών προσμίξεων οι οποίες μπορούν τόσο να επηρεάσουν την κινητική των ατόμων οξυγόνου κατά τη διαδικασία της συσσωμάτωσης, όσο και να οδηγήσουν στο σχηματισμό άλλων συμπλεγμάτων που σχετίζονται με το οξυγόνο.

Στη συνέχεια, μελετήσαμε την επίδραση του Sn στο σχηματισμό και την εξέλιξη ατελειών άνθρακα-οξυγόνου (C-O). Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του Sn καταστέλλει τον

σχηματισμό των ατελειών C-O όπως αυτό υποδεικνύεται από τη μείωση της έντασης των γνωστών ζωνών 683, 626 και 586 cm^{-1} της ατέλειας C_sO_i . Το φαινόμενο αποδίδεται στον ανταγωνισμό του Sn με τον C που μπορεί να αποτρέψει τη σύζευξη του O με τον C.

Τέλος, διερευνήσαμε την επίδραση του C και του Sn (co-doping) στο σχηματισμό θερμικών δοτών (TDs). Όσον αφορά τον άνθρακα, τα αποτελέσματά μας επιβεβαίωσαν προηγούμενες αναφορές ότι ο C καταστέλλει τον σχηματισμό των θερμικών δοτών. Είναι ενδιαφέρον όμως ότι όταν και ο C και ο Sn υπήρχαν ταυτόχρονα στο Si, ανιχνεύθηκαν, έστω και εξασθενημένες, οι ζώνες απορρόφησης των TDs. Σημειωτέο, είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι το Sn από μόνο του καταστέλλει τον σχηματισμό TDs. Στην περίπτωση του (C,Sn) codoping, το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στις ανταγωνιστικές τάσεις που αναπτύσσονται εξαιτίας της ταυτόχρονης παρουσίας των C και Sn στο πλέγμα του πυριτίου.

Στο **τέταρτο πείραμα (Κεφ.6)** χρησιμοποιούμε φασματοσκοπία υπέρυθρου για να μελετήσουμε την εξέλιξη της συγκέντρωσης του O και του C καθώς και την εξέλιξη των ζωνών που σχετίζονται με τα ιζήματα (precipitates) οξυγόνου σε νιοπαρισμένο με Sn κι ακτινοβολημένο με ηλεκτρόνια Si. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ισόχρονες ανοπτήσεις έως και τους 950 °C. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στη συσχέτιση ορισμένων ζωνών απορρόφησης με ορισμένες μορφολογίες ιζημάτων. Ανιχνεύθηκαν ζώνες απορρόφησης στα 1040, 1060, 1080 και 1170 cm^{-1} που αποδίδονται στη βιβλιογραφία γενικά σε διάφορες μορφολογίες ιζημάτων. Χρησιμοποιώντας επιχειρήματα από την κλασική θεωρητική μηχανική αποδώσαμε τη ζώνη 1040 cm^{-1} σε μια δομή που είναι πιο κοντά σε μια σφαιρική μορφολογία, ενώ οι ζώνες 1060 και 1080 cm^{-1} αποδόθηκαν σε δομές που είναι πιο κοντά σε οκταεδρικές και πολυεδρικές μορφολογίες, αντίστοιχα. Επιπλέον, η ζώνη στα 1170 cm^{-1} αποδόθηκε σε δισκοειδή (platelets) ιζήματα. Διερευνήθηκε λεπτομερώς η επίδραση του C, όπως και η ταυτόχρονη επίδραση C και Sn, ως προσμίξεων στο Si, στις μορφολογίες των ιζημάτων σε σχέση με τις αντίστοιχες ζώνες απορρόφησης. Βρέθηκε, ότι στο ακτινοβολημένο υλικό ο C προκαλεί αφενός την καταστολή του σχηματισμού σφαιροειδών ιζημάτων, αφετέρου δε, ενισχύει τα δισκοειδή ιζήματα. Από την άλλη, στο Si που περιέχει ταυτόχρονα C και Sn ανιχνεύθηκε η αντίθετη συμπεριφορά. Η παρουσία των δύο προσμίξεων τροποποιεί το πλήθος των ιζημάτων οξυγόνου και επηρεάζει τη σχετική αριθμητική χωρική πυκνότητα μεταξύ των σχηματισμένων μορφολογιών ιζημάτων στο Si, καθορίζοντας το εάν και κατά πόσο θα επικρατήσουν τα σφαιροειδή ή τα δισκοειδή ιζήματα. Το φαινόμενο συζητήθηκε λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της πυκνότητας των θέσεων πυρήνωσης (nucleation sites) στη διεπιφανειακή ενέργεια (interfacial energy) των ιζημάτων. Επιπλέον, μελετήθηκε ένα φαινόμενο αντίστροφης ανόπτωσης στην καμπύλη της θερμικής εξέλιξης του C, δηλαδή μια αξιοσημείωτη αύξηση της συγκέντρωσης του C που λαμβάνει χώρα

λίγο πριν από το στάδιο της ολοκληρωτικής εξαφάνισής του. Αυτό το στάδιο ανάκτησης, διαπιστώθηκε ότι ενισχύεται αρκετά στην περίπτωση της ταυτόχρονης εισαγωγής προσμίξεων C και Sn με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε Sn. Από την άλλη πλευρά, σε Si με υψηλή περιεκτικότητα Sn η παρατηρούμενη αντίστοιχη αύξηση του C είναι σημαντικά χαμηλότερη. Προτάθηκε μια εξήγηση που στηρίζεται στην ικανότητα του Sn να παγιδεύει προσωρινά, πλεγματικά κενά (vacancies), επηρεάζοντας έτσι για λίγο την ανάκτηση των ατόμων υποκατάστασης C στο πλέγμα του Si.

Θεματική περιοχή : Φυσική ημιαγωγών, Φυσική των Ατελειών, Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

Λέξεις κλειδιά : Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR), Οπτικές ιδιότητες, Ημιαγωγοί – Πυρίτιο, Κρυσταλλικές ατέλειες, Άνθρακας, Οξυγόνο, Ισοσθενείς προσμίξεις, Ντοπάρια (Doping), Θερμικές κατεργασίες, Ανόπτηση, Ακτινοβόληση με νετρόνια/ηλεκτρόνια, Θερμικοί δότες, Ιζήματα, Μέθοδος Czochralski

Abstract

In the **first experimental work (Ch.3)** we have reported infrared spectroscopy studies in neutron irradiated Cz-Si containing carbon. The material was thermally treated at high temperature prior to irradiation. The aim was to investigate the production and annealing of the $C_iO_i(Si_i)$ defect well-known as C_4 center. Besides the two standard LVMs at 934 and 1018 cm^{-1} detected always in room temperature measurements another band was also detected at 760 cm^{-1} . The latter band has the same annealing behavior as the 934 and 1018 cm^{-1} bands. Its existence has been predicted by theoretical calculations previously, but it has not reported definitely so far experimentally. The present study verifies unambiguously its presence. Upon annealing the above three bands begin to decay in the spectra at ~ 140 $^{\circ}C$ and disappear at ~ 200 $^{\circ}C$. No other bands appear to arise in the spectra upon the disappearance of the above bands. Semi-empirical calculations of the LVMs frequencies of the C_4 complex verify the correlation of the 760 cm^{-1} band with this center. The annealing kinetics of the bands was investigated and it was found that their decay follows a second order reaction with an average activation energy of $E \sim 0.50 \pm 0.02$ eV.

In the **second experimental work (Ch.4)** carbon-oxygen-self-interstitial complexes were investigated in silicon by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Upon irradiation, the C_iO_i defect (C_3) forms, which for high doses attracts self-interstitials (Si_i 's) leading to the formation of the $C_iO_i(Si_i)$ defect (C_4) with two well-known related bands at 939.6 and 1024 cm^{-1} at LH. The bands are detectable in the spectra both at RT and LH. Upon annealing at 150 $^{\circ}C$, these bands were transformed to three bands at 725, 952 and 973 cm^{-1} , detectable only at LH temperatures. Upon annealing at 220 $^{\circ}C$, these bands were transformed to three bands at 951, 969.5 and 977 cm^{-1} , detectable both at RT and LH temperatures. Annealing at 280 $^{\circ}C$, resulted in the transformation of these bands to two new bands at 973 and 1024 cm^{-1} . The latter bands disappear from the spectra upon annealing at 315 $^{\circ}C$ without the emergence of other bands in the spectra. Considering reaction kinetics and defect metastability we developed a model to describe the experimental results. Annealing at 150 $^{\circ}C$ triggers the capturing of Si_i 's by the C_4 defect leading to the formation of the $C_iO_i(Si_i)_2$ complex. The latter structure appears to be bistable: measuring at LH the defect is in configuration $C_iO_i(Si_i)_2$ giving rise to the bands at 725, 952 and 973 cm^{-1} , whereas on measurements at RT the defect converts to another configuration $C_iO_i(Si_i)_2^*$ without detectable bands in the spectra. Possible structures of the two $C_iO_i(Si_i)_2$ configurations are considered and discussed. Upon

annealing at 220 °C additional Si_i's are captured by the C_iO_i(Si_i)₂ defect leading to the formation of the C_iO_i(Si_i)₃ complex (~951, ~969,5 and ~977 cm⁻¹), which in turn on annealing at 280 °C converts to the C_iO_i(Si_i)₄ complex (~973, ~1024 cm⁻¹). The latter defect anneals out at 315°C, without being accompanied in the spectra by the growth of new bands.

In the **third experimental work (Ch.5)** localized vibrational mode (LVM) spectroscopy measurements on Czochralski silicon (Cz-Si) samples subjected to isothermal annealing at 450 °C are reported. Firstly, we studied the effect of carbon (C) and tin (Sn) isovalent dopants on the aggregation kinetics of oxygen. It is determined that the reduction rate of oxygen is described by the Johnson-Mehl-Avrami equation in accordance with previous reports. The activation energy related with the reaction rate constant of the process is calculated to increase from Cz-Si, to C-doped Cz-Si (CCz-Si), to Sn-doped Cz-Si contained C (SnCz-Si). This is attributed to the presence of the isovalent dopants that may impact both the kinetics of the oxygen atoms and also may lead to the formation of other oxygen- related clusters. Secondly, we studied the effect of Sn on the formation and evolution of carbon-oxygen (C-O) defects. It was determined that the presence of Sn suppresses the formation of the C-O defects as indicated by the reduction in the strength of the 683, 626 and 586 cm⁻¹ well-known bands of C_sO_i defect. The phenomenon is attributed to the association of Sn with C atoms that may prevent the pairing of O with C. Thirdly, we investigated the effect of C and Sn on the formation of thermal donors (TDs). Regarding carbon our results verified previous reports that carbon suppresses the formation of TDs. Interestingly, when both C and Sn are present in Si, very weak bands of TDs were observed, although it is known that Sn alone suppress their formation. This may be attributed to the competing strains of C and Sn in the Si lattice.

In the **fourth experimental work (Ch.6)** we employ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to study the evolution of O and C concentration as well as the evolution of the oxygen precipitate bands in electron- irradiated Sn-doped Si, subjected to isochronal anneals up to 950 °C. Special attention was given in connecting infrared absorption bands with certain precipitation morphologies. In this study, bands at 1040, 1060, 1080 and 1170 cm⁻¹ generally attributed to precipitate morphologies were detected. Using arguments from classical theoretical mechanics we have attributed the 1040 cm⁻¹ band to a structure more close to a spherical morphology, although the 1060 and 1080 cm⁻¹ bands were attributed to structures more close to octahedral and polyhedral morphologies, respectively. Additionally the band at 1170 cm⁻¹ was attributed to platelet precipitates. The effect of C and (C, Sn)

co-doping Si in the morphologies of the precipitates bands was investigated in detail. It was found that in the irradiated material C suppresses the formation of spheroidal precipitates although it enhances the platelet precipitates, whereas in Si containing C and Sn the opposite behavior was detected. The presence of the two impurities modifies the number of the O precipitates and affects the relative density among the formed morphologies in Si, determining whether the spheroidal or platelet precipitates will prevail. The phenomenon was discussed taking into consideration the effect of the density of the nucleation sites on the interfacial energy of the precipitates. Furthermore, an inverse annealing stage in the evolution curve of C, namely an increase of C concentration prior to its complete disappearance was studied. This recovery stage was determined to be enhanced in (C, Sn) co-doping Si with relatively low Sn content, although in Si with high Sn content the increase of C is substantially lower. An explanation was suggested based on the ability of the Sn to temporarily trap vacancies, thus affecting the restoration of the C substitutional atoms in the Si lattice

Subject area : Physics of semiconductors, Physics of Defects, Infrared Spectroscopy

Keywords : Infrared spectroscopy (FTIR), Optical properties, Semiconductors – Silicon, Crystalline defects, Carbon, Oxygen, Isovalent impurities, Dopping, Termal treatments, Annealing, Neutron/electron irradiation, Thermal donors, Precipitates, Czochralski method.

Επιστημονικές Δημοσιεύσεις – Υφιστάμενο Ερευνητικό Έργο

Σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά

1. Anastasiadou S., Anastasiadis L., **Angeletos T.**, Vandikas J., «A Multidimensional Statistical Analysis of Students' Attitudes toward Physics: The Case of 11th Grade Students of First-generation Immigrants in Greece», *International Journal of Diversity in Organisations, Communities and Nations*, **10**,1:341-356 (**2010**)
2. Anastasiadou S., Anastasiadis L., Vandikas J., **Angeletos T.**, «Implicative Statistical Analysis and the Principal Components Analysis in Recording Students' Attitudes toward Electronics and Electrical Constructions Subject», *International Journal of Technology, Knowledge and Society*, **7**, 1:63-77 (**2011**)
3. C.A.Londos, **T.Angeletos**, A.Chroneos, «Semi-empirical Modeling of the Di-interstitial Defect in Silicon», *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, **25**:5441-5445 (**2014**)
DOI: 10.1007/s10854-014-2326-z
4. C.A.Londos, **T.Angeletos**, E.N.Sgourou, A.Chroneos, «Engineering VO, C_iO_i and C_iC_s defects in irradiated Si through Ge and Pb doping», *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, **26**:2248-2256 (**2015**)
DOI: 10.1007/s10854-015-2677-0
5. **T. Angeletos**, E. N. Sgourou, A. Andrianakis, A. Diamantopoulou, A. Chroneos, C. A. Londos, «Oxygen aggregation kinetics, thermal donors and carbon-oxygen defect formation in silicon containing carbon and tin», *Journal Applied Physics*, **118**, 015704 (**2015**)
DOI: 10.1063/1.4923388
6. E. N. Sgourou, **T. Angeletos**, A. Chroneos, C. A. Londos, «Infrared Study of Defects in Nitrogen-Doped Electron Irradiated Silicon», *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, **27**, 2054-2061 (**2016**)
DOI: 10.1007/s10854-015-3991-2
7. **T. Angeletos**, A. Chroneos, C. A. Londos, «Infrared Studies of the Evolution of C_iO_i(Si_i) Defect in Irradiated Si Upon Isothermal Anneals», *Journal Applied Physics*, **119**, 125704 (**2016**)
DOI: 10.1063/1.4945110
8. S. –R. G. Christopoulos, E. N. Sgourou, **T. Angeletos**, R. V. Vovk, A Chroneos, C. A. Londos, «The C_iO_i(Si_i)₂ Defect in Silicon: Density Functional Theory Calculations», *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, **28**, 10295-10297 (**2017**)
DOI: 10.1007/s10854-017-6797-6
9. E. N. Sgourou, **T. Angeletos**, A. Chroneos, C. A. Londos, «IR Studies of the Oxygen and Carbon Precipitation Processes in Electron Irradiated Tin-doped Silicon», *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, **28**, 10298-10312 (**2017**)
DOI: 10.1007/s10854-017-6798-5
10. D. N. Aliprantis, G. Antonaras, **T. Angeletos**, E. N. Sgourou, A. Chroneos, C. A. Londos, «The C-O-V Defect in Neutron Irradiated Silicon: An Infrared Spectroscopy Study», *Material Science in Semiconductor Processing* **75**, 283-287 (**2018**)
DOI: 10.1016/j.mssp.2017.11.044
11. C. A. Londos, D. N. Aliprantis, G. Antonaras, M. S. Potsidi, and **T. Angeletos**, «Experimental and Theoretical Study of the C₄ Defect in Neutron Irradiated Silicon», *Journal of Applied Physics* **123**, 145702 (**2018**)
DOI: 10.1063/1.5024932

12. C. A. Londos, **T. Angeletos**, G. D. Antonaras, M. S. Potsidi, «Infrared Spectroscopy Studies of Localized Vibrations in Neutron Irradiated Silicon», *Journal of Material Science: Materials in Electronics* **(2019)**
DOI: 10.1007/s10854-019-01909-6
13. C. A. Londos, S. –R. G. Christopoulos, A. Chroneos, **T. Angeletos**, M. S. Potsidi, G. Antonaras, «The $C_i(Si)_n$ Defect in Neutron – Irradiated Silicon», *Journal of Material Science: Materials in Electronics* **31**: 930 – 934 **(2020)**
DOI: 10.1007/s10854-019-02602-4
14. M. S. Potsidi, N. Kuganathan, A. Chroneos, S.-R. G. Christopoulos, **T. Angeletos**, N. Sarlis, C. A. Londos, «Substitutional Carbon – Dioxygen Center in Irradiated Silicon», *Material Science in Semiconductor Processing* **127**, 105661 **(2021)**
DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105661
15. M. Potsidi, **T. Angeletos**, C. A. Londos, «The origin of infrared bands in nitrogen-doped Si», *Journal of Material Science: Electronic materials*, **57**:5507-5517 **(2022)**
16. C. A. Londos, A. Chroneos, E.N. Sgourou, I. Panagiotidis, **T. Angeletos**, M. Potsidi, «Comparative study of Oxygen- and Carbon-Related Defects in Electron Irradiated Cz-Si Doped with Isovalent Impurities» (Review), *Applied Science*, **12**, 8151 **(2022)**
DOI: 10.3390/app12168151

Σε πρακτικά επιστημονικών συνεδρίων

1. Anastasiadou S., **Angeletos T.**, «A Multidimensional Statistical Analysis of students Attitudes toward Physics», Ninth International Conference on Diversity in Organisations, Riga, Latvia **(2009)**
2. **T. Angeletos**, C. A. Londos, «A Spectroscopical Study of the $C_iO_i(Si)_1$ Absorption Bands Upon Isothermal Annealing in Irradiated Silicon at Liquid Helium Temperatures (L.H.T.)», XXXI Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science, Thessaloniki, Greece **(2015)**
3. **T. Angeletos**, C. A. Londos, «Infrared Studies of Defects in Nitrogen-Doped Electron Irradiated Silicon», XXXII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Material Science, Ioannina, Greece **(2016)**

Πρόλογος – Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί προϊόν ενός μέρους από το σύνολο της ερευνητικής δραστηριότητας που επιτελέστηκε στο πλαίσιο των διδακτορικών μου σπουδών στο Εργαστήριο Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών με Υπεύθυνο Καθηγητή του Εργαστηρίου και κύριο επιβλέποντά μου, τον Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής, κ. Χαράλαμπο Λόντο.

Η διατριβή διαρθρώνεται σε δύο βασικές ενότητες:

Στην πρώτη ενότητα (θεωρητική) που απαρτίζεται από τα δύο πρώτα κεφάλαια (Κεφ.1, Κεφ.2) αναπτύσσεται το θεωρητικό και τεχνικό υπόβαθρο που απαιτείται για να καταστεί κατανοητή η δεύτερη ενότητα (πειραματική). Συγκεκριμένα στο πρώτο κεφάλαιο παρατίθενται οι βασικές φυσικοχημικές, ιδιότητες του υλικού που εξετάζουμε, του πυριτίου, οι μέθοδοι παρασκευής του, οι κρυσταλλικές ατέλειες που εμφανίζονται σε αυτό και μεταβάλλουν τις εν γένει ιδιότητες του, καθώς και οι διάφοροι τρόποι με τους οποίους επεμβαίνουμε σε αυτό και τις επηρεάζουμε (ακτινοβόληση, θερμικές κατεργασίες, εισαγωγή προσμίξεων κ.ά.). Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσεται η βασική μέθοδος μελέτης των ατελειών στο πυρίτιο, που είναι η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία, παρατίθενται οι βασικές αρχές της, τα είδη και τα τεχνικά μέσα στα οποία στηρίζεται η εφαρμογή της κατά τη μελέτη των ιδιοτήτων των υλικών γενικότερα αλλά και πιο συγκεκριμένα του πυριτίου. Στην δεύτερη ενότητα (πειραματική) που απαρτίζεται από τα τέσσερα επόμενα κεφάλαια (Κεφ.3, Κεφ.4, Κεφ.5, Κεφ.6), αναπτύσσεται το κατεξοχήν πειραματικό μέρος της διατριβής υπό τη μορφή μίας αυτοτελούς μελέτης ανά κεφάλαιο. Τα δύο πρώτα πειραματικά κεφάλαια (Κεφ.3 και Κεφ.4) αφορούν στη μελέτη των ατελειών προερχόμενων από ακτινοβόληση ενώ τα δύο επόμενα (Κεφ.5 και Κεφ.6) αφορούν στη μελέτη των ατελειών κατόπιν κατεργασιών του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι κάθε ένα από τα τέσσερα (4) πειραματικά κεφάλαια αποτελεί και μία ξεχωριστή αυτοτελώς δημοσιευμένη εργασία σε διεθνή επιστημονικό περιοδικό με κριτές, ενώ η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί μόνο ένα υποσύνολο του όλου ερευνητικού έργου που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του χρόνου εκπόνησης της και οδήγησε στην δημοσίευση δεκατεσσάρων (14) επιστημονικών εργασιών σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά με κριτές, μέχρι στιγμής.

Πολύ σπανίως καταφέρνει κανείς να επιτύχει την ολοκλήρωση ενός πονήματος εντελώς μόνος του. Όσον αφορά σε εμένα, τίποτα από τα παραπάνω δε θα μπορούσε να επιτευχθεί δίχως τη ενθάρρυνση, τη συνδρομή, την υποστήριξη και την παροχή πάσης φύσεως βοήθειας, από ανθρώπους κυρίως του εγγύς περιβάλλοντός μου και άλλους με τους οποίους έχω αλληλεπιδράσει κατά τη διάρκεια της ενασχόλησής μου με αυτό το πόνημα. Θα ήταν παράληψη να μην αναφερθώ σε αυτούς, στις λίγες γραμμές που ακολουθούν και να τους ευχαριστήσω εκ βαθέων για όλα όσα μου προσέφεραν και συνεχίζουν να μου προσφέρουν.

Πρωτίστως, τον αξιότιμο κι αγαπητό μου Καθηγητή κ. Χαράλαμπο Λόντο, εξάιρετο άνθρωπο και χαρισματικό επιστήμονα, ευχαριστώ για τις συμβουλές του σε όλα τα επίπεδα, την συνεχή υποστήριξη του, την εμπιστοσύνη που έδειξε προς το πρόσωπό μου, την υπομονή και την κατανόησή του σε ανθρώπινο επίπεδο κατά τις δύσκολες περιόδους όπου οι ανάγκες της καθημερινής διαβίωσης και τα καθέκαστα αντιμάχονται σθεναρά και επίμονα την επίτευξη του υψηλού βαθμού συνέπειας, επιμέλειας και αφοσίωσης που απαιτεί η εκπόνηση ενός διδακτορικού και η επιστημονική έρευνα γενικότερα. Με τις επιστημονικές -και όχι μόνο- συζητήσεις μας, τη συμπεριφορά και το παράδειγμά του, μου προσέφερε πολύτιμα πνευματικά εφόδια σχετικά με τη Φυσική, την Επιστήμη, αλλά και τις σημαντικές αξίες που χαρακτηρίζουν τον τύπο του «Επιστήμονα – Ανθρώπου» τον οποίο με αξιοθαύμαστη ακρίβεια και ισορροπία καταφέρνει να διατηρεί επιτυχώς κι ο ίδιος. Δεν θα πάψει ποτέ να αποτελεί παράδειγμα και σημείο αναφοράς για εμένα.

Αισθάνομαι ιδιαίτερος την ανάγκη να αποδώσω ευχαριστίες και να προβώ στη μνεία του αγαπημένου, εκλιπόντα, Επίκουρου Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής Ε.Κ.Π.Α. κ. Εμμανουήλ Συσκάκη. Μεταλαμπαδεύοντας τις γνώσεις του και διδάσκοντάς μας έως την τελευταία στιγμή, με την αξιοπρέπεια και το ήθος του Ανθρώπου και του Δασκάλου – Επιστήμονα, ήταν πάντα εκεί παρών, όταν τον χρειαζόμασταν. Μέσα από την αλληλεπίδραση και τις συζητήσεις μας, με βοήθησε να εκτιμήσω περισσότερο τη χαρά της ανακάλυψης, την ομορφιά της απλότητας των πραγμάτων, την αφοσίωση στην έρευνα και τη σημασία της ειλικρινούς ανθρώπινης επικοινωνίας στην επιστημονική συνεργασία και όχι μόνο. Δεν μπορώ παρά να τον θυμάμαι πάντα με αγάπη, εκτίμηση και σεβασμό.

Τον αξιότιμο κι αγαπητό Καθηγητή του Τμήματος Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π. κ. Ιωάννη Ράπτη, ευχαριστώ πολύ για την εμπιστοσύνη, την υποστήριξη και τη συμβουλευτική στάση του από την αρχή των διδακτορικών μου σπουδών καθώς και για τη σημαντική εκπαίδευση που μου παρείχε με χαρά και προθυμία στο Εργαστήριο Φασματοσκοπίας Raman της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. που διευθύνει, με σκοπό τη διεξαγωγή συμπληρωματικών μετρήσεων σε δείγματα της παρούσας διατριβής.

Επίσης, τον αξιότιμο κι αγαπητό Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής Ε.Κ.Π.Α. κ. Βλάσιο Λυκοδήμο, ευχαριστώ για την υποστήριξη, τις συμβουλές του καθώς και τις γνώσεις που αποκόμισα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων micro-Raman που πραγματοποιήθηκαν στο ερευνητικό Εργαστήριο Φασματοσκοπίας Raman του «Ε.ΚΕ.Φ.Ε. Δημόκριτος» που με φιλοξένησε όντας Υπεύθυνος αυτού. Ανεμπόδιστα και με προθυμία αποδέχτηκε την πρόταση να συμμετάσχει ως μέλος της Τριμελούς μου Συμβουλευτικής Επιτροπής για την απρόσκοπτη συνέχιση της εκπόνησης του διδακτορικού μου.

Τον κ. Αναστάσιο Αλούπη μέλος Ε.Τ.Ε.Π. (Τμήμα Φυσικής Ε.Κ.Π.Α.) για την καταλυτική συμβολή του στην κατασκευή της πειραματικής διάταξης χαμηλών θερμοκρασιών καθώς και τον κ. Χρήστο Κύρκο, μέλος Ε.Τ.Ε.Π. (Τμήμα Φυσικής, Ε.Κ.Π.Α.). Αμφότεροι δε, συνέβαλαν

τα μέγιστα στο κομμάτι της υλικοτεχνικής υποστήριξης για την πραγμάτωση του πειραματικού μέρους του πονήματος τούτου, μέσω της πολύτιμης, άμεσης και πάντοτε αποτελεσματικής βοήθειάς τους επί της επίλυσης των τεχνικών εμποδίων που ανέκυπταν αναπόφευκτα κατά τη διάρκεια λειτουργίας των πειραματικών διατάξεων μας.

Ευχαριστώ πολύ τα μέλη της Επαγγελματικής Εξεταστικής Επιτροπής του διδακτορικού μου, που με χαρά και ενθουσιασμό δέχθηκαν άμεσα να συμμετέχουν σε αυτή ενθαρρύνοντάς με να αποπερατώσω το έργο της.

Ευχαριστώ θερμά το Κοινωνικό Ίδρυμα Αλέξανδρου Σ. Ωνάση για την οικονομική υποστήριξη μέσω της υποτροφίας που μου παρείχε με σκοπό την εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής (υπ' αριθμ. G ZL 001-1/2015-2016). Για την γενικότερη υποστήριξη και αρωγή που προσφέρει στους υποψηφίους διδάκτορες και τους νέους επιστήμονες, για τη γενικότερη φιλοσοφία που διαπνέει τους ευγενείς σκοπούς και τη λειτουργία του Ιδρύματος δεν μπορεί κανείς παρά να νιώθει εκτίμηση κι ευγνωμοσύνη. Ιδιαίτερος όμως ευχαριστώ την κ. Αντιγόνη Χαντζόλου του Τμήματος Υποτροφιών του Ιδρύματος, για την άψογη και υποδειγματική επικοινωνία που είχαμε και την αμοιβαία εμπιστοσύνη καθ' όλο το διάστημα της εκπόνησης.

Οφείλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Ομότιμο Καθηγητή κ. Παναγιώτη Βαρώτσο, τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Σαρλή, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ευθύμιο Σκορδά, τον Καθηγητή κ. Αλέξανδρο Χροναίο, τον Δρ. Γεώργιο Αντωνάρα, τη Δρ. Έφη Σγούρου, τη Δρ. Μαριάννα Ποσιδίη, τον M.Sc. Φυσικό Δημήτριο Αλιπράντη και την Δρ. Αγγελική Διαμαντοπούλου που μου προσέφεραν άμεσα ή έμμεσα τη βοήθειά τους σε διάφορα στάδια της εργασίας μου. Ιδιαίτερος ευχαριστώ τους φίλους και συναδέλφους διδάκτορες Δρ. Ευστράτιο Καπότη, Δρ. Δημήτριο Πεπόνη, τη Δρ. Αρίστη Χριστοφή, τη Δρ. Γεωργία Βερτσιώτη και το φίλο και συνάδελφο M.Sc Φυσικό Θεοφάνη Μπούμη για την επικοινωνιακή αλληλεπίδραση και την ενθάρρυνση. Δεν θα μπορούσα να κλείσω τις ευχαριστίες δίχως την αναφορά μου στον εξαιρετικό, μεταπτυχιακό τότε συμφοιτητή μου και νυν φίλο και συνάδελφο, M.Sc Φυσικό κ. Κωνσταντίνο Κάρκα ο οποίος συνεισέφερε τα μέγιστα στην κατασκευή, την εγκατάσταση, τη ρύθμιση και βαθμονόμηση της πειραματικής διάταξης μετρήσεων χαμηλών θερμοκρασιών και υψηλού κενού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Λόγω της βαθιάς γνώσης του αντικειμένου της Φυσικής που διαθέτει και των συζητήσεών μας, επιτεύχθηκε μεταξύ μας μία επικοινωνιακή ώσμωση γνώσεων και απόψεων και με βοήθησε πολλές φορές με τον τρόπο του. Η παραδειγματική δύναμη ψυχής που τον χαρακτηρίζει, το ήθος του, η επιμονή του για το καλύτερο παρά τις τυχόν προκύπτουσες αντιξοότητες αποτελούν χαρακτηριστικά προς μίμηση που επιθυμώ να αναπαράγω τόσο στον επιστημονικό όσο και τον κοινωνικό μου βίο.

Στο τέλος της ημέρας, αποσυρόμενος στο γραφείο ή το εργαστήριο για να δουλέψω, οι δικοί μου άνθρωποι ήταν αυτοί που εν τέλει έβλεπαν και ζούσαν μαζί μου τις ατέλειωτες ώρες της μελέτης και ξενυχτιών. Έτσι, για την οικογένειά μου και τη σύντροφό μου Καλλιόπη Παπαναστάση που μου συμπαραστάθηκαν όσο κανείς και συνεχίζουν, στηρίζοντας με υπομονή τις προσπάθειές μου σε κάθε επίπεδο, πιστεύοντας σε εμένα, ό,τι και να παραθέσω ως ευχαριστία θα είναι πραγματικά λίγο. Καθένας τις γνωρίζει προσωπικά καλύτερα την ευγνωμοσύνη μου τις αυτόν. Λαμβάνοντας την υποστήριξη αυτών των ανθρώπων τόσο σε ψυχολογικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο, την ενθάρρυνση, την εμπιστοσύνη και την υπομονή τις, με βοήθησαν ο καθένας με τον τρόπο του να φέρω εις πέρας το παρόν πόνημα καθώς και τις σπουδές μου γενικότερα εξαρχής.

Θεοχάρης Ν. Αγγελέτος

Αθήνα, Ιανουάριος 2023

Περιεχόμενα

	Σελ.
Περίληψη.....	vii
Abstract.....	xi
Επιστημονικές Δημοσιεύσεις – Υφιστάμενο Ερευνητικό Έργο.....	xv
Πρόλογος – Ευχαριστίες.....	xvii

ΕΝΟΤΗΤΑ Ι : ΘΕΩΡΙΑ

Κεφάλαιο 1 ΠΥΡΙΤΙΟ

1.1 Το πυρίτιο.....	3
1.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	3
1.1.2 Ηλεκτρονική δομή.....	4
1.1.3 Κρυσταλλική δομή.....	4
1.2 Μονοκρυσταλλικό πυρίτιο υψηλής καθαρότητας.....	5
1.2.1 Η μέθοδος Czochralski.....	6
1.2.2 Η μέθοδος Float Zone.....	8
1.3 Αποκλίσεις από τη μονοκρυσταλλικότητα.....	10
1.3.1 Σημειακές ατέλειες.....	12
1.3.2 Γραμμικές, επιφανειακές ατέλειες και ατέλειες όγκου.....	13
1.4 Κατεργασίες.....	16
1.4.1 Επίδραση της ακτινοβολίας.....	17
1.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	19
1.4.2.α Μηχανισμοί διάχυσης ατελειών.....	19
1.4.2.β Είδη ανοπητήσεων.....	20
1.4.2.γ Θερμική εξέλιξη ατελειών.....	23
1.4.3 Επίδραση των προσμίξεων	24
1.4.3.α Το οξυγόνο ως βασική πρόσμιξη του πυριτίου.....	24
1.4.3.β Οι ισοσθενείς προσμίξεις.....	25
1.4.4 Επίδραση της πίεσης	26
Αναφορές Κεφαλαίου 1.....	29

Κεφάλαιο 2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

2.1 Πλεγματικές ταλαντώσεις.....	37
2.1.1 Διαγράμματα διασποράς.....	38
2.1.2 Εντοπισμένοι τρόποι ταλάντωσης (LVM's).....	39
2.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία.....	40
2.2.1 Αρχή φασματοσκοπίας υπερύθρου.....	40

2.2.2 Διπολική ροπή και μηχανισμός απορρόφησης IR.....	43
2.2.3 Κβαντομηχανική περιγραφή μονοφωνονικής και διφωνονικής απορρόφησης.....	45
2.2.4 Κατηγορίες απορρόφησης IR.....	45
2.2.5 Εντοπισμός ατελειών μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου.....	47
2.2.6 Το φασματοσκόπιο – Η τεχνική FTIR.....	52
2.2.7 Σύγκριση FTIR και άλλων πειραματικών τεχνικών.....	58
Αναφορές Κεφαλαίου 2.....	61

ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙ : ΠΕΙΡΑΜΑ

ΜΕΡΟΣ Ι ΜΕΛΕΤΗ ΑΤΕΛΕΙΩΝ ΣΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ

Κεφάλαιο 3 Πειραματική και θεωρητική μελέτη της ατέλειας C₄ (C_iO_i(Si_i)) σε πυρίτιο ακτινοβολημένο με νετρόνια

3.1 Περίληψη.....	69
3.2 Εισαγωγή.....	69
3.3 Πειραματική Μέθοδος.....	73
3.4 Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	73
- Υπολογισμός των συχνοτήτων LVM με την ημι-εμπειρική μέθοδο.....	78
- Υπολογισμός της συχνότητας του συμπλέγματος C ₄	80
3.5 Συμπεράσματα.....	84
Αναφορές Κεφαλαίου 3.....	87

Κεφάλαιο 4 Μελέτη της θερμικής εξέλιξης της ατέλειας C_iO_i(Si_i) σε ακτινοβολημένο πυρίτιο κατά τη διάρκεια ισόθερμων ανοπτήσεων

4.1 Περίληψη.....	91
4.2 Εισαγωγή.....	92
4.3 Πειραματική μέθοδος.....	93
4.4 Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	94
4.5 Συμπεράσματα.....	108
Αναφορές Κεφαλαίου 4.....	111

ΜΕΡΟΣ ΙΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΤΕΛΕΙΩΝ ΣΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ ΚΑΤΟΠΙΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΕ ΥΨΗΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Κεφάλαιο 5 Κινητική επισυσσώρευσης (aggregation) οξυγόνου, θερμικοί δότες και σχηματισμός ατελειών άνθρακα – οξυγόνου σε πυρίτιο που περιέχει άνθρακα και κασσίτερο (Cz-Si:(C,Sn))

5.1 Περίληψη.....	117
5.2 Εισαγωγή.....	118
5.3 Πειραματική μέθοδος.....	121
5.4 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	122

- A. Κινητική της συσσώρευσης οξυγόνου στους 450 °C.....	122
- B. Η επίδραση του Sn στις ατέλειες C _s O _i	128
- Γ. Η επίδραση των C, Sn στους TDs.....	131
5.5 Συμπεράσματα.....	137
Αναφορές Κεφαλαίου 5.....	139
Κεφάλαιο 6 Μελέτη των διαδικασιών ιζηματοποίησης οξυγόνου και άνθρακα, σε πυρίτιο ντοπαρισμένο με κασσίτερο και ακτινοβολημένο με ηλεκτρόνια	
6.1 Περίληψη.....	145
6.2 Εισαγωγή.....	146
6.3 Πειραματική μέθοδος.....	149
6.4 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	150
6.5 Συμπεράσματα.....	171
Αναφορές Κεφαλαίου 6.....	173
Γενικό συμπέρασμα – Προοπτικές.....	183
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	
Π1. Πειραματική διάταξη μετρήσεων – Φυσική των οργάνων	185
- Σύστημα κενού (vacuum system).....	185
- Χαμηλό κενό (low vacuum)	
- Υψηλό κενό (high vacuum)	
- Σύστημα ψύξεως (cooling system).....	187
- Συμπιεστής (compressor)	
- Κρυοστάτης (cryostat)	
- Σύστημα λήψης μετρήσεων (measurement system).....	191
- Φασματοόμετρο (spectrometer)	
- Ψηφιακή επεξεργασία σήματος (digital signal processing)	
- Συστήματα ελέγχου πίεσης – θερμοκρασίας (<i>P</i> – <i>T</i> control systems).....	193
- I) Αισθητήρες	
- A) Έλεγχος κενού.....	193
- Μετρητής χαμηλού κενού Pirani	
- Μετρητής υψηλού κενού Penning	
- Μετρητής υψηλού κενού Λυχνία ιόντων Varian 564	
- B) Έλεγχος θερμοκρασίας.....	196
- Μετρητής θερμοζεύγους ή θερμοηλεκτρικού ζεύγους	
- Θερμόμετρο διόδου Γαλλίου – Αλουμινίου – Αρσενικού	
- Θερμόμετρο πλατίνας Pt	
- Θερμοστοιχείο Au/Fe – NiCr	
- II) Κονσόλες χειρισμού και απεικονίσεις ενδείξεων	199
- Κονσόλα υψηλού κενού	
- Ελεγκτής θερμοκρασίας – Heater	
Π2. Τεχνικά χαρακτηριστικά φασματομέτρου FT/IR	204
Π3. Θερμικές κατεργασίες	205

ΕΝΟΤΗΤΑ Ι

ΘΕΩΡΙΑ

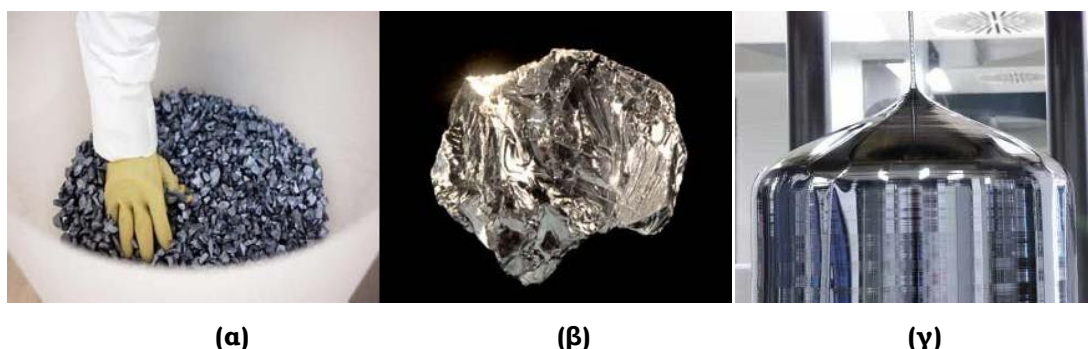
Κεφάλαιο 1 ΠΥΡΙΤΙΟ

1.1 Το Πυρίτιο

1.1.1 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Το πυρίτιο¹ (silicon, **Si**) είναι ένα χημικό στοιχείο, μεταλλοειδές της IV_A ομάδας του Περιοδικού Πίνακα με ατομικό αριθμό $Z=14$, ατομικό βάρος 28,0855 και τυπικούς αριθμούς οξείδωσης +2, +3, ±4. Το άμορφο πυρίτιο συνήθως συναντάται με τη μορφή καστανόχρωμης σκόνης, είναι κακός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, έχει πυκνότητα 2,329g/cm³ (20°C), σημείο τήξεως 1410°C και ζέσεως 2355°C. Το καθαρό κρυσταλλικό πυρίτιο² είναι ένα σκληρό κρυσταλλικό στερεό, γκρι-μπλε απόχρωσης και μεταλλικής λάμψης, κρυσταλλικής δομής ίδιας με αυτής του αδάμαντα και παραπλήσιες χημικές ιδιότητες με αυτόν. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι σχετικά αδρανές όμως γίνεται δραστικό σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντιδρώντας με τα αλογόνα και με κάποια μέταλλα κυρίως όμως με το οξυγόνο δίνοντας ένα επιφανειακό στρώμα οξειδίου πυριτίου.

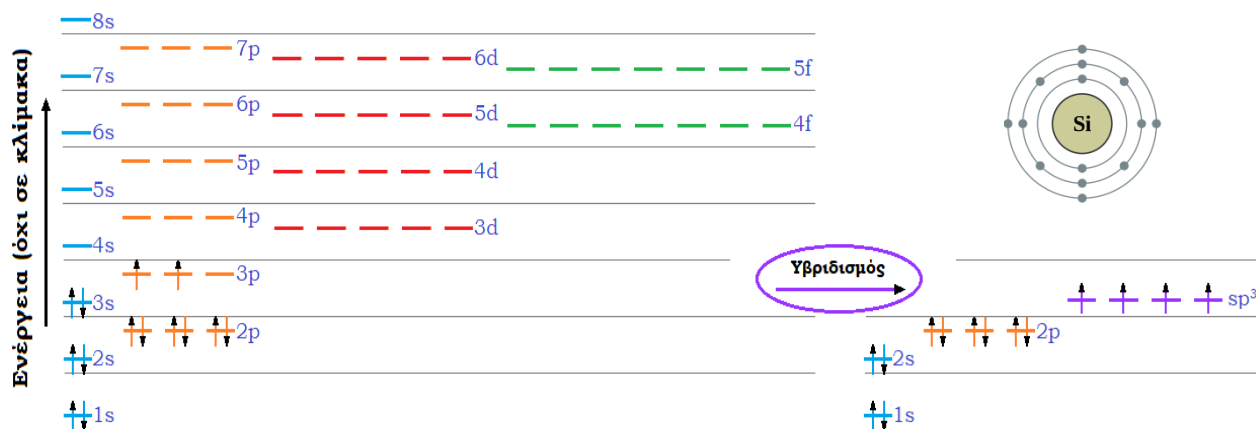
Στη φύση εμφανίζεται σε τρία σταθερά ισότοπα³ (Si-28 κατά 92,2%), Si-29 κατά 4,7% και Si-30 κατά 3,1%) και άλλα πέντε ραδιενεργά. Δεν βρίσκεται ποτέ ελεύθερο αλλά κυρίως με τη μορφή οξειδίων ή αλάτων. Έχοντας τέσσερα (4) μονήρη ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα το πυρίτιο μπορεί να συνάψει ομοιοπολικούς δεσμούς με οξυγόνο και άλλα στοιχεία (Al, Mg, Ca, K, Na, Fe κλπ). Αντιδρώντας με τον άνθρακα σε θερμοκρασίες άνω των 2000°C παράγει καρβίδιο του πυριτίου SiC ενώ με το υδρογόνο παράγει μια σειρά από υδρίδια και σιλάνια (silanes). Δεν αντιδρά με οξέα παρά μόνο με το HF.



Σχήμα 1: Πυρίτιο (α) ακατέργαστο, (β) καθαρό και (γ) μονοκρυσταλλικό.

1.1.2 Ηλεκτρονική Δομή

Το άτομο του πυριτίου¹ έχει μάζα $4,65 \cdot 10^{-26}$ kg, ακτίνα 110 pm και συνολικά δεκατέσσερα (14) ηλεκτρόνια που διευθετούνται στα ατομικά τροχιακά του σύμφωνα με την ηλεκτρονική του δομή ως εξής: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, δηλαδή πρόκειται για ένα στοιχειακό ημιαγωγό με τέσσερα (4) μονήρη ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα, με τη βοήθεια των οποίων συνάπτει ομοιοπολικούς δεσμούς με τέσσερις (4) πλησιέστερους γείτονες μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα.



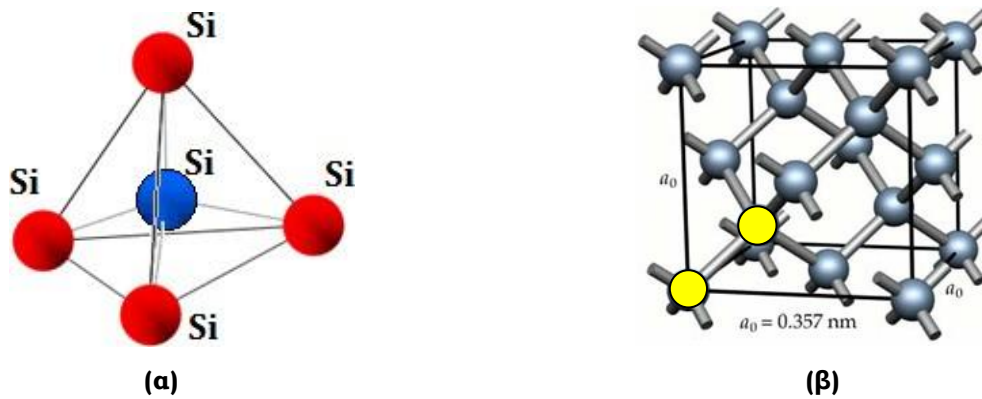
Σχήμα 2: Ηλεκτρονική δομή του πυριτίου

1.1.3 Κρυσταλλική Δομή

Η χωρική διευθέτηση των ατόμων εμφανίζει τάξη μακράς εμβέλειας και έτσι κατατάσσεται στην κατηγορία των κρυσταλλικών στερεών. Διαθέτει την κρυσταλλική δομή του αδάμαντα⁴ (Bravais fcc με διατομική βάση ή ισοδύναμα δύο όμοια fcc μετατοπισμένα το ένα ως προς το άλλο κατά το $\frac{1}{4}$ της διαγωνίου του κύβου). Σε κάθε πλεγματοειδές σημείο υπάρχει μία βάση από δύο όμοια άτομα Si στις θέσεις $(0,0,0)$ και $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Κάθε άτομο πυριτίου περιβάλλεται από άλλα τέσσερα (4) άτομα πυριτίου (πρώτοι γείτονες) που βρίσκονται στις κορυφές κανονικού τετραέδρου (τριγωνική πυραμίδα).

Η πειραματική τιμή της πλεγματοειδούς σταθεράς του πυριτίου σε θερμοκρασία δωματίου (ακμή κυψελίδας) είναι⁵ $a_{Si} = 5,43 \text{ \AA}$, ενώ η αριθμητική πυκνότητα των ατόμων είναι $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Επειδή στον όγκο της κυψελίδας $V_{Si} = (a_{Si})^3$ αντιστοιχούν τέσσερα (4) πλεγματοειδή σημεία, σε κάθε κυψελίδα αντιστοιχούν οκτώ (8) άτομα πυριτίου. Τέλος, η απόσταση μεταξύ δύο πλησιέστερων γειτόνων στο πλέγμα είναι

$$\frac{\sqrt{3}}{2} a_{Si} = 2.352 \text{ \AA}.$$



Σχήμα 3: (α) Η τετραεδρική διάταξη των ατόμων πυριτίου στο κρυσταλλικό πλέγμα και (β) η κρυσταλλική δομή του πυριτίου: Κυψελίδα $fcc \{(0,0,0), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})\}$ (τα άτομα της βάσης του πλέγματος απεικονίζονται με κίτρινο).

Ως ημιαγωγός, χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μικρού ενεργειακού χάσματος $E_g = 1.12 \text{ eV}^{6,7}$ μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας με που εξαρτάται αρνητικά από τη θερμοκρασία γι' αυτό και η αγωγιμότητα του πυριτίου αυξάνεται με αυτήν λόγω της δημιουργίας θερμικώς διεγερόμενων ηλεκτρικών φορέων (ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών).

1.2 Μονοκρυσταλλικό Πυρίτιο Υψηλής Καθαρότητας

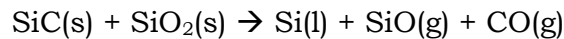
Η ιδιότητα της μονοκρυσταλλικότητας είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την κατασκευή ημιαγωγικών διατάξεων με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και λειτουργίες μιας και η ύπαρξη μη ελεγχόμενων αποκλίσεων⁸ (ατελειών) από αυτήν μπορεί να επηρεάσει την ευκινησία των ηλεκτρικών φορέων και να οδηγήσει, μέσω της μη ελεγχόμενης μεταβολής των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, στον ποιοτικό υποβιβασμό και έκπτωση της λειτουργικότητας των αντίστοιχων συσκευών στις οποίες βασίζονται.

Η αναγκαιότητα για τη χρήση μονοκρυσταλλικού πυριτίου στην έρευνα και στις τεχνολογικές εφαρμογές οδήγησε στην ανάπτυξη μεθόδων⁹ που επιτρέπουν την παρασκευή μονοκρυσταλλικού πυριτίου χωρίς προσμίξεις (για την ακρίβεια, πυριτίου στο οποίο οι συγκεντρώσεις των προσμίξεων είναι περιορισμένες στο ελάχιστο δυνατό). Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι παρασκευής μονοκρυσταλλικού πυριτίου είναι η μέθοδος Czochralski και η μέθοδος Float Zone, οι οποίες θα περιγραφθούν αναλυτικά παρακάτω.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την αποτελεσματική εφαρμογή αυτών των μεθόδων είναι η υψηλής καθαρότητας πολυκρυσταλλική μορφή στην οποία πρέπει να βρίσκεται το πυρίτιο και η οποία επιτυγχάνεται με μια σειρά διαφόρων σταδίων από τα οποία περνά¹⁰:

- 1) Η πρώτη ύλη για την παρασκευή μονοκρυσταλλικού πυριτίου είναι ένα είδος άμμου που ονομάζεται quartzite SiO_2 . Αυτή θερμαίνεται σε φούρνο μαζί με

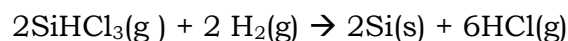
κάρβουνο (άνθρακας) και θρύμματα ξύλου και ακολουθεί μία ειδική κατεργασία σύμφωνα με την αντίδραση:



2) Το παραγόμενο MGS (Metallurgical-grade silicon) υφίσταται μηχανική κονιορτοποίηση και αντιδρά με άνυδρο υδροχλώριο παρουσία καταλύτη στους 300°C για την παρασκευή τριχλωροσιλανίου σύμφωνα με την αντίδραση:



3) Η απομάκρυνση των παραγόμενων ανεπιθύμητων χλωριδίων των προσμίξεων από το SiHCl₃ (υγρό, σε θερμοκρασία δωματίου) γίνεται με κλασματική απόσταξη και από το καθαρό προϊόν μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών CVD (Chemical Vapor Deposition) παράγεται τελικά το EGS (Υψηλής Ποιότητας Πολυκρυσταλλικό Πυρίτιο) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

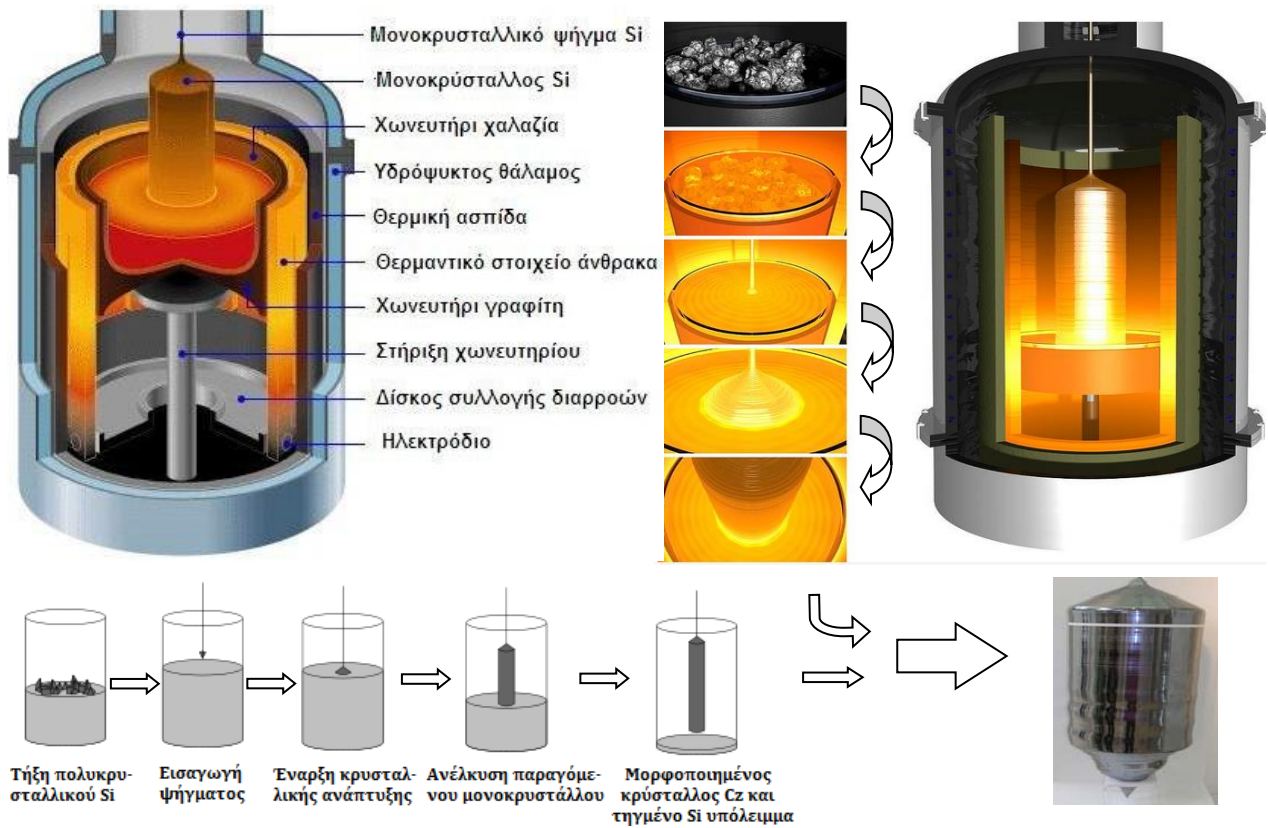


Το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο πλέον είναι έτοιμο να μετατραπεί σε μονοκρυστάλλο μέσω των δύο διαδικασιών που αναφέρθηκαν ανωτέρω και περιγράφονται στο εξής.

1.2.1 Η Μέθοδος Czochralski

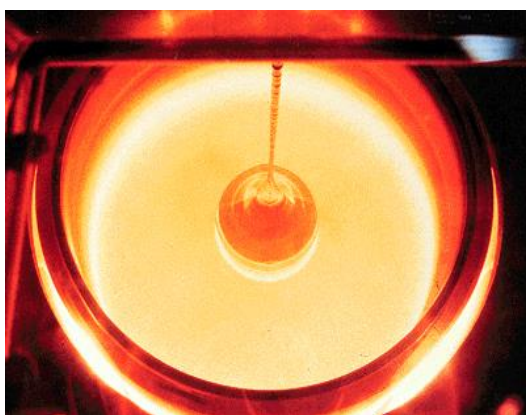
Κατά τη μέθοδο Czochralski¹¹, πολυκρυσταλλικό πυρίτιο υψηλής καθαρότητας συντήκεται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων ή ραδιοφωνικών πηνίων, σε θερμοκρασία περίπου 1450°C, με ποσότητα αραιού κράματος πυριτίου, εντός κοάνης τήξης που αποτελεί ένα μόνο τμήμα του μεγαλύτερου θαλάμου ανάπτυξης, αφού ο τελευταίος εκκενωθεί από τα υπάρχοντα αέρια και διοχετευθεί σε αυτόν αδρανής ατμόσφαιρα (Ar ή He σε χαμηλή πίεση της τάξης 12-20 Torr) για να αποτραπεί τυχόν είσοδος εξωτερικών αερίων κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου.

Στη συνέχεια, ένας αρχικός μονοκρυσταλλικός «πυρήνας» πυριτίου (διαμέτρου ~5 mm και μήκους ~10 – 30 cm) εμβαπτίζεται μερικώς στο κέντρο της επιφάνειας του τήγματος δρώντας ως ο μοναδικός «οδηγός» της κρυστάλλωσης του, ενεργοποιώντας έτσι την κρυσταλλοποίηση του πριν αυτή ξεκινήσει αυθόρμητα¹².

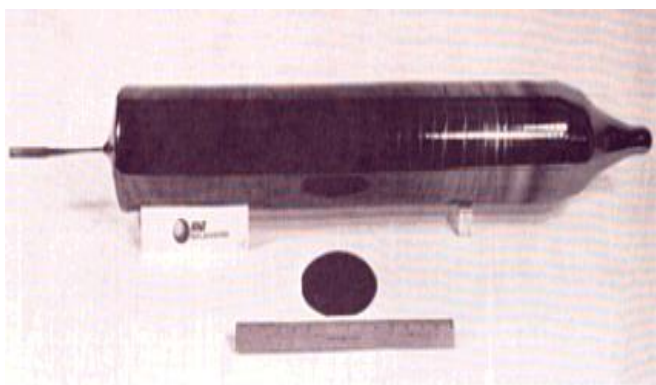


Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης παρασκευής μονοκρυσταλλικού πυριτίου κατά Czochralski και τα διάφορα στάδια της διαδικασίας.

Η ύπαρξη αρνητικής θερμοβαθμίδας προς τη μεριά του ψήγματος ευνοεί την κρυσταλλοποίηση του πυριτίου από τη μεριά αυτή. Η κοάνη κι ο πυρήνας περιστρέφονται αργά με αντίθετες γωνιακές ταχύτητες ενώ ο πυρήνας κινείται ταυτόχρονα αργά προς τα πάνω δημιουργώντας έτσι προς τα κάτω μία ράβδο μονοκρυσταλλικού πυριτίου με ρυθμό $\sim 2 \text{ mm/min}$, και διάμετρος 15 – 20 cm.



(α)



(β)

Σχήμα 5: Η μέθοδος Czochralski. Πραγματική φωτογραφία της διάταξης (α) κατά την παρασκευή του μονοκρυστάλλου (αριστερά) και (β) του προϊόντος μονοκρυστάλλου (δεξιά).

Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας η αντίδραση του πυριτίου με τα περικείμενα υλικά της διάταξης είναι αναπόφευκτη. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται αδρανή κατά το δυνατόν υλικά όπως SiO_2 (χαλαζίας) για τη κοάνη τήξης και αντιστάσεις άνθρακα⁴.

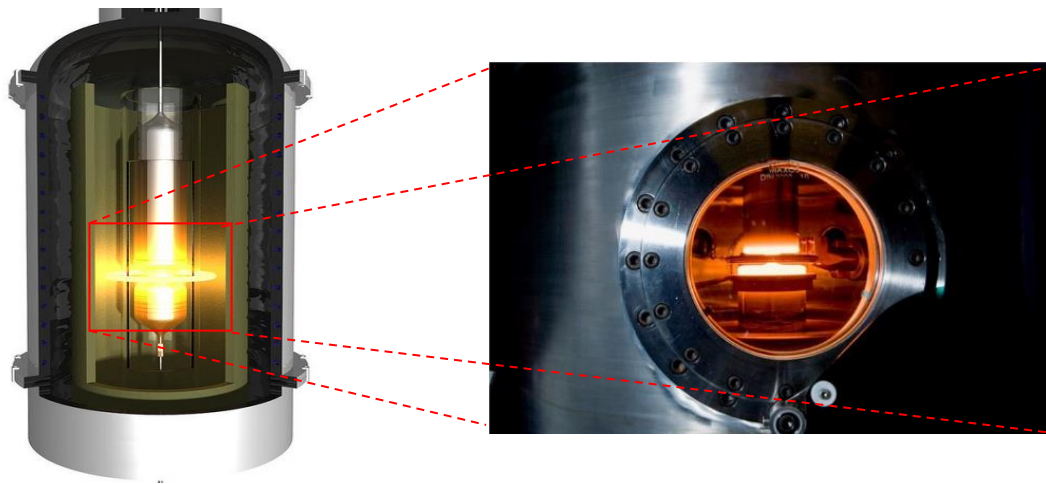
1.2.2 Η Μέθοδος Float Zone

Με τη μέθοδο αυτή¹³, μία κυλινδρική ράβδος πολυκρυσταλλικού πυριτίου τοποθετείται κατακόρυφα εντός ειδικού θαλάμου με αδρανή ατμόσφαιρα ενώ ένα ομοαξονικό δακτυλιοειδές πηνίο ραδιοφωνικών (HF) συχνοτήτων που δημιουργεί μία λεπτή (πάχους ~2 cm) ζώνη τήξης μέσω του φαινομένου Joule των επαγωγικών δινορρευμάτων¹⁴ που προκαλεί, σαρώνει τη ράβδο κατά μήκος, μετακινώντας έτσι και τη τηγμένη αυτή ζώνη. Η τελευταία διατηρεί τη συνοχή της μέσω δυνάμεων επιφανειακής τάσης¹⁵ ενώ οι προσμίξεις, έχοντας μεγαλύτερη διαλυτότητα στο υγρό μέρος της ράβδου σε σχέση το στερεό, «παρασύρονται» μαζί του από το ένα άκρο της ράβδου προς το άλλο και απομακρύνονται σε υγρή μορφή, έτσι που το εναπομένον υλικό υπεράνω της ζώνης τήξης να είναι «καθαρό» και μονοκρυσταλλικό.

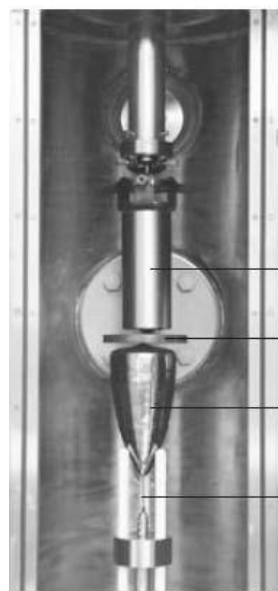
Όσες περισσότερες φορές γίνει η σάρωση τόσο υψηλότερη καθαρότητα θα έχει το μονοκρυσταλλικό προϊόν. Η ανάπτυξη του κάθε φορά γίνεται¹⁶ με ρυθμό ~3 – 5 mm/min ενώ η παραγόμενη διάμετρος του είναι ~ 10 – 15 cm.

Στο τέλος της διαδικασίας παρασκευής μονοκρυστάλλου, το προϊόν υλικό σε μορφή ράβδου κόβεται στα επιθυμητά κομμάτια ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται. Συνήθως τεμαχίζεται σε φέτες (wafer) το πάχος των οποίων, για φασματοσκοπικές μετρήσεις IR, είναι της τάξης των ~2 mm. Στη συνέχεια ακολουθεί ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των wafers με χρήση πρωτευόντων και δευτερευόντων τομών. Αφού υποβληθούν σε χημικό καθαρισμό και λείανση, τα wafers τεμαχίζονται περαιτέρω σε μικρότερα κομμάτια – πλακίδια μικρών διαστάσεων (δοκίμια ή δείγματα).

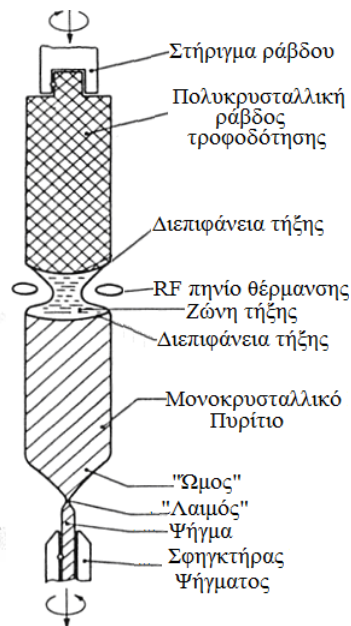
Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε¹⁷ ότι η μέθοδος Float Zone υπερτερεί έναντι της μεθόδου Czochralski όσον αφορά στην καθαρότητα του τελικού προϊόντος κρυστάλλου μιας και στην πρώτη περίπτωση το τηγμένο πυρίτιο δεν έρχεται σε επαφή με κανένα άλλο σώμα ενώ στη δεύτερη έρχεται σε επαφή με το γραφίτη (C) των ηλεκτροδίων και τη κοάνη ενώ έχει μεγαλύτερες εν γένει συγκεντρώσεις οξυγόνου. Γι' αυτό το Fz-Si χρησιμοποιείται ως δείγμα αναφοράς στις φασματοσκοπικές μετρήσεις καθιστώντας έτσι δυνατή την εκ των υστέρων αφαίρεση της ταλάντωσης υποβάθρου και



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 6: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης παρασκευής μονοκρυσταλλικού πυριτίου κατά *Float Zone*.

της ενδογενούς διφωνονικής απορρόφησης του κρυστάλλου όπως θα δούμε αργότερα. Από την άλλη το Si-Cz χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον σε επιστημονικές και τεχνολογικές εφαρμογές λόγω της μεγάλης ταχύτητας παραγωγής του και του χαμηλού κόστους.

Παραθέτουμε ένα συγκριτικό πίνακα με χαρακτηριστικά μεγέθη για τις δύο αυτές μεθόδους παρασκευής μονοκρυσταλλικού πυριτίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Χαρακτηριστικό	CZ	FZ
Ταχύτητα ανάπτυξης (mm/min)	1-2	3-5
Απουσία μετατοπίσεων	Ναι	Ναι
Χρήση χωνευτηρίου	Ναι	Όχι
Κόστος καταναλισκόμενου υλικού	Υψηλό	Χαμηλό
Χρόνος θέρμανσης/Ψύξης	Μεγάλος	Μικρός
Αξονική ομοιομορφία ειδικής αντίστασης	Χαμηλή	Καλή
Περιεχόμενο σε οξυγόνο (atoms/cm ³)	>1×10 ¹⁸	<1×10 ¹⁶
Περιεχόμενο σε άνθρακα (atoms/cm ³)	>1×10 ¹⁷	<1×10 ¹⁶
Περιεχόμενο σε μεταλλικές προσμίξεις	Υψηλότερο	Χαμηλότερο
Χρόνος ζωής φορέων μειονότητας (μs)	5-100	1000-20000
Μηχανική ενδυνάμωση	με 10 ¹⁷ cm ⁻³ οξυγόνο	με 10 ¹⁵ cm ⁻³ άζωτο
Παραγόμενη διάμετρος (mm)	150-200	100-150
Απαιτήση σε δεξιότητες χειριστή	Μικρή	Μεγάλη
Μορφή τροφοδότησης με πολυκρυσταλλικό πυρίτιο	Οποιαδήποτε	Ράβδος χωρίς ρωγμές

1.3 Αποκλίσεις από τη Μονοκρυσταλλικότητα

Ο ιδανικός κρύσταλλος χαρακτηρίζεται από μία περιοδικότητα στη δομή του πλέγματος που εκτείνεται θεωρητικά μέχρι το άπειρο¹⁸ («μια άπειρη επανάληψη στο χώρο ταυτοσήμων δομικών μονάδων») ή, ρεαλιστικά, μέχρι τα φυσικά όρια του στερεού σώματος. Στην πραγματικότητα όμως κανένα κρυσταλλικό υλικό δεν είναι απολύτως περιοδικό στην κρυσταλλική του δομή. Υπάρχει πάντα μία (τουλάχιστον) θερμοδυναμικής φύσεως αναγκαιότητα που επιβάλλει την ύπαρξη μιας απόκλισης από αυτή την ιδανική περιοδική κατάσταση. Είναι η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του κρυστάλλου¹⁹ η οποία επιβάλλει να υπάρχουν οι λεγόμενες ατέλειες Schottky και Frenkel. Η συγκέντρωση δε αυτών των ατελειών αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του κρυστάλλου. Ακόμα όμως και στο απόλυτο μηδέν η «κίνηση μηδενικού σημείου» (κβαντική συμπεριφορά) απαιτεί την ύπαρξη μιας στοιχειώδους ταλάντωσης των ατόμων περί των πλεγματικών θέσεων ισορροπίας. Μάλιστα, η ίδια η επιφάνεια ενός κρυστάλλου αποτελεί από μόνη της μια δισδιάστατη επίπεδη ατέλεια, με τα επιφανειακά της ηλεκτρόνια και τις καταστάσεις φωνονίων που τη χαρακτηρίζουν.

Τέλος εκτός από τις θερμοδυναμικά επιβεβλημένες αποκλίσεις στην κρυσταλλική περιοδικότητα, υπάρχουν οι πρακτικά αναπόφευκτες ή/και ηθελημένες πολλές φορές

εισαγωγές (doping) ατόμων άλλων στοιχείων (προσμίξεων/impurities) σε διάφορες θέσεις μέσα στο πλέγμα. Αυτά τα στοιχεία εισάγονται είτε κατά την διαδικασία παρασκευής των μονοκρυστάλλων, είτε δημιουργούνται κατά τις διεργασίες στις οποίες μπορεί να υποβληθεί ο τελευταίος (θερμικές κατεργασίες, διάχυση, λιθογραφία, χημική απόξεση, μεταλλοποίηση κ.ά.) καθώς και κατά τη σωματιδιακή ακτινοβόλησή του με ταχέως κινούμενα σωματίδια (ηλεκτρόνια ή νετρόνια)²⁰.

Οι αποκλίσεις από την αυστηρή περιοδικότητα ενός κρυσταλλικού πλέγματος ονομάζονται κρυσταλλικές ατέλειες (crystalline defects). Η παρουσία τους σε ένα κρύσταλλο μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στις κινητικές διαδικασίες διάχυσης και οξείδωσης, στις μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές και άλλες ιδιότητες του. Ανάλογα με τη φύση, τη σύσταση, τη θέση και γεωμετρία, τα ενεργειακά χαρακτηριστικά και γενικώς τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, οι ατέλειες διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες. Ανάλογα με τη γεωμετρία που έχουν και την έκταση που καταλαμβάνουν εντός του κρυστάλλου διακρίνονται σε τέσσερις (4) μεγάλες κατηγορίες¹⁸ όπως φαίνεται και σχηματικά στον επόμενο πίνακα:

- 1) Σημειακές ατέλειες (μηδενικών διαστάσεων)
- 2) Γραμμικές ατέλειες (μονοδιάστατες)
- 3) Επιφανειακές ατέλειες (διδιάστατες)
- 4) Ατέλειες όγκου (τριδιάστατες)

Για να μελετήσουμε τις κρυσταλλικές ατέλειες και να φθάσουμε να γνωρίζουμε όλες τις ιδιότητές τους θα πρέπει να έχουμε υπόψη ορισμένες παραμέτρους που τις χαρακτηρίζουν.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Είδος ατέλειας	Παραδείγματα
Σημειακές ατέλειες (Point or Zero- Dimensional Defects)	Ατέλειες κενού, Ενδοπλεγματικές ατέλειες, Ατέλειες Frenkel, Εξωγενείς ατέλειες
Γραμμικές ατέλειες (Line or One- Dimensional Defects)	Ευθύγραμμες μετατοπίσεις, Ελικοειδείς μετατοπίσεις, Βρόχοι μετατόπισης
Επιφανειακές ατέλειες (Area or Two-Dimensional Defects)	Stacking Faults Grain Boundaries (Κοκκώδη όρια)
Ατέλειες όγκου (Volume or Three-Dimensional Defects)	Ιζήματα (Precipitates)

Μία ποιοτική και ποσοτική περιγραφή μίας πλεγματικής ατέλειας σε ημιαγωγό πρέπει να παρέχει γνώση στις παρακάτω ιδιότητες:

1. Συγκέντρωση (Concentration)
2. Θερμικοί και οπτικοί ρυθμοί εκπομπής και σύλληψης φορέων
3. Ηλεκτρονική δομή (Electronic structure)
4. Κατάσταση φορτίου (Charge state)
5. Εάν η ατέλεια είναι απομονωμένη ή όχι
6. Συμμετρία της ατέλειας (Defect symmetry)
7. Εφησυχασμός πλέγματος στην περιοχή της ατέλειας (Lattice relaxation)
8. Χαρακτηρισμός της ατέλειας σαν Δότης ή Αποδέκτης
9. Χημική ταυτότητα (Chemical identity)
10. Φυσική Δομή(Configuration)
11. Ηλεκτρικές στάθμες της ατέλειας (Electrical levels)
12. Μηχανισμοί σύλληψης φορέων (Carrier capture mechanisms)
13. Μηχανισμοί διάχυσης και παράμετροι που τους χαρακτηρίζουν
14. Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης των σημειακών ατελειών
15. Θερμοκρασία εισαγωγής της ατέλειας στο πλέγμα
16. Θερμοκρασία ανόπτησης
17. Κινητική σχηματισμού
18. Κινητική καταστροφής
19. Μηχανισμοί σχηματισμού και σχετικές παράμετροι
20. Μηχανισμοί καταστροφής και σχετικές παράμετροι

1.3.1 Σημειακές Ατέλειες

Οι σημειακές ατέλειες ή ατέλειες «μηδενικών διαστάσεων» που θα μας απασχολήσουν κυρίως στην παρούσα διατριβή, είναι άτομα ή συγκροτήματα ατόμων⁴ που βρίσκονται έκτοπα της κανονικής τους θέσης, πλεγματικά κενά, άτομα του μητρικού κρυστάλλου σε μη κανονικές (ενδοπλεγματικές) θέσεις, πλεγματικά ή ενδοπλεγματικά άτομα προσμίξεων καθώς και συμπλέγματα των παραπάνω. Οι σημειακές ατέλειες στους ημιαγωγούς και ειδικότερα στο πυρίτιο ανεξαρτήτως των άλλων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους μπορούν να ομαδοποιηθούν ανάλογα με διάφορα κριτήρια, σε ορισμένες κατηγορίες.

Ανάλογα με τη χημική τους ταυτότητα (τη συγγένεια τους με το μητρικό κρύσταλλο) διακρίνονται σε δύο (2) μεγάλες κατηγορίες²¹:

- 1) Ενδογενείς ή εγγενείς (intrinsic) που τις συνιστούν άτομα ίδια με του μητρικού κρυστάλλου (συνήθως σε μικρές συγκεντρώσεις) όπως αυτοενδοπλεγματικά άτομα πυριτίου (Si(I)) ή συμβατικά το ίδιο το κενό (Vacancy).
- 2) Εξωγενείς που τις συνιστούν άτομα διαφορετικά από αυτά του μητρικού κρυστάλλου όπως οι προσμίξεις των διαφόρων στοιχείων.

Ανάλογα με το σθένος οι ατέλειες διακρίνονται σε:

- 1) Ισοσθενείς προσμίξεις (isovalent impurities) στις οποίες θα αναφερθούμε πιο αναλυτικά σε επόμενη παράγραφο λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους που καθιστούν χρήσιμες για τον έλεγχο των ιδιοτήτων των συσκευών που βασίζονται στο πυρίτιο και επομένως η μελέτη τους παρουσιάζει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον²². Αυτές είναι ο άνθρακας (C), το γερμάνιο (Ge), ο κασσίτερος (Sn) και ο μόλυβδος (Pb) που αφενός, λόγω του ίδιου σθένους με τα άτομα του πυριτίου, παρουσιάζουν ηλεκτρική ουδετερότητα μέσα στον κρύσταλλο, αφετέρου δε λόγω της διαφορετικής ομοιοπολικής ακτίνας τους συγκριτικά με τα τελευταία δημιουργούν ελαστικές πιέσεις στο εγγύτερο κρυσταλλικό περιβάλλον τους αλληλεπιδρώντας έτσι με άλλες ατέλειες (κυρίως ενδογενείς) επηρεάζοντας την κινητική τους με καταλυτικό τρόπο. Ονομάζονται δε και «ατέλειες-καταλύτες».
- 2) Μη ισοσθενείς προσμίξεις διαφόρων στοιχείων που ανήκουν σε γειτονικές (από αυτή του πυριτίου) ομάδες του περιοδικού πίνακα όπως το βόριο (B), το αρσενικό (As), ο φώσφορος (P), που, αναλόγως της ηλεκτρονικής δομής τους συνεισφέρουν με ηλεκτρόνια ή οπές στον κρύσταλλο και χαρακτηρίζονται ως δότες ή αποδέκτες αντιστοίχως.

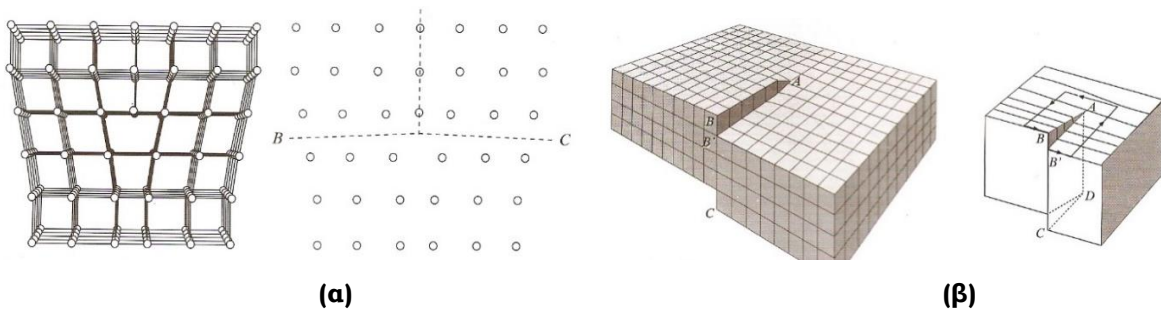
Ανάλογα με τη θέση που καταλαμβάνουν μέσα στον κρύσταλλο μπορούμε να διακρίνουμε²³ τις σημειακές ατέλειες σε:

- 1) Πλεγματικές (substitutional) όταν καταλαμβάνουν μία κανονική πλεγματική θέση αντικαθιστώντας ένα άτομο πυριτίου (έχουν προσεγγιστικά την ίδια ατομική ακτίνα με τα πλεγματικά).
- 2) Ενδοπλεγματικές (interstitial) όταν έχει διεισδύσει σε μια ενδιάμεση, των πλεγματικών, θέση.

1.3.2 Γραμμικές, Επιφανειακές Ατέλειες και Ατέλειες Όγκου

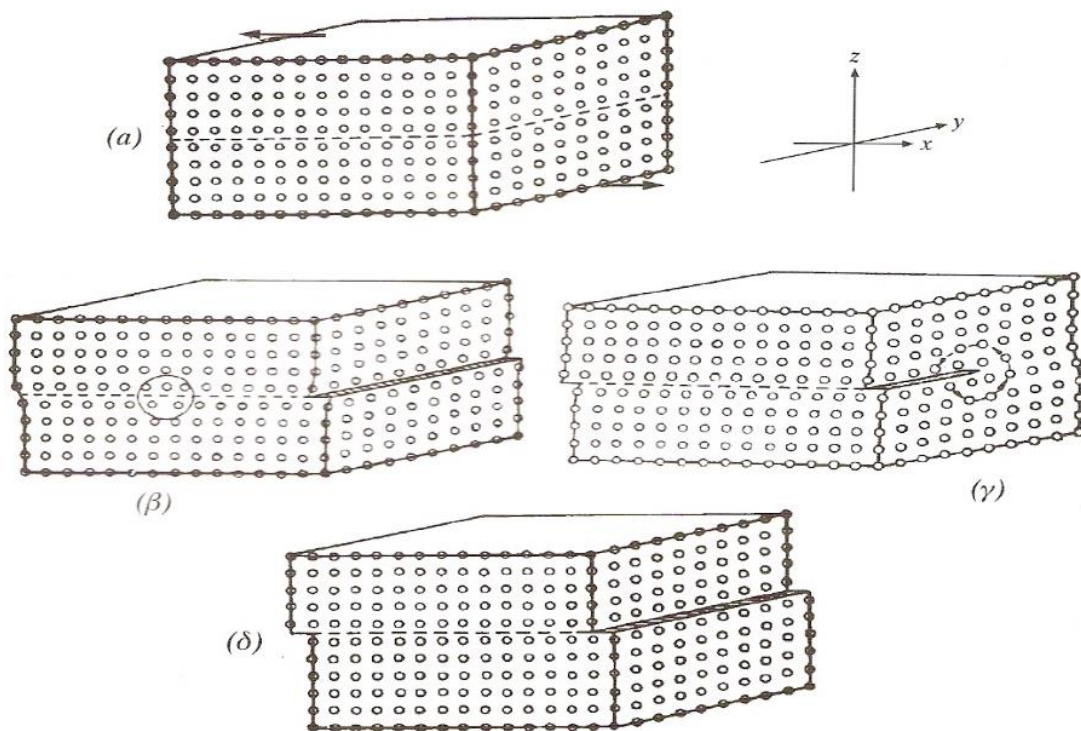
Δημιουργούνται εξαιτίας της μετανάστευσης λόγω θερμικής κίνησης πάνω από ορισμένη θερμοκρασία των διαφόρων ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα και την παγίδευσή τους σε ένα αρχικό κέντρο-ατέλεια με συσσώρευση τους στην περιοχή του, είτε εξαιτίας της βαθμίδας μηχανικής πίεσης που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του

κρυστάλλου εξαιτίας εσωτερικών ή εξωτερικών τάσεων με σκοπό να αποφορτιστεί μηχανικά η ελαστική ενέργεια του πλέγματος (μόνιμες παραμορφώσεις)¹⁸.



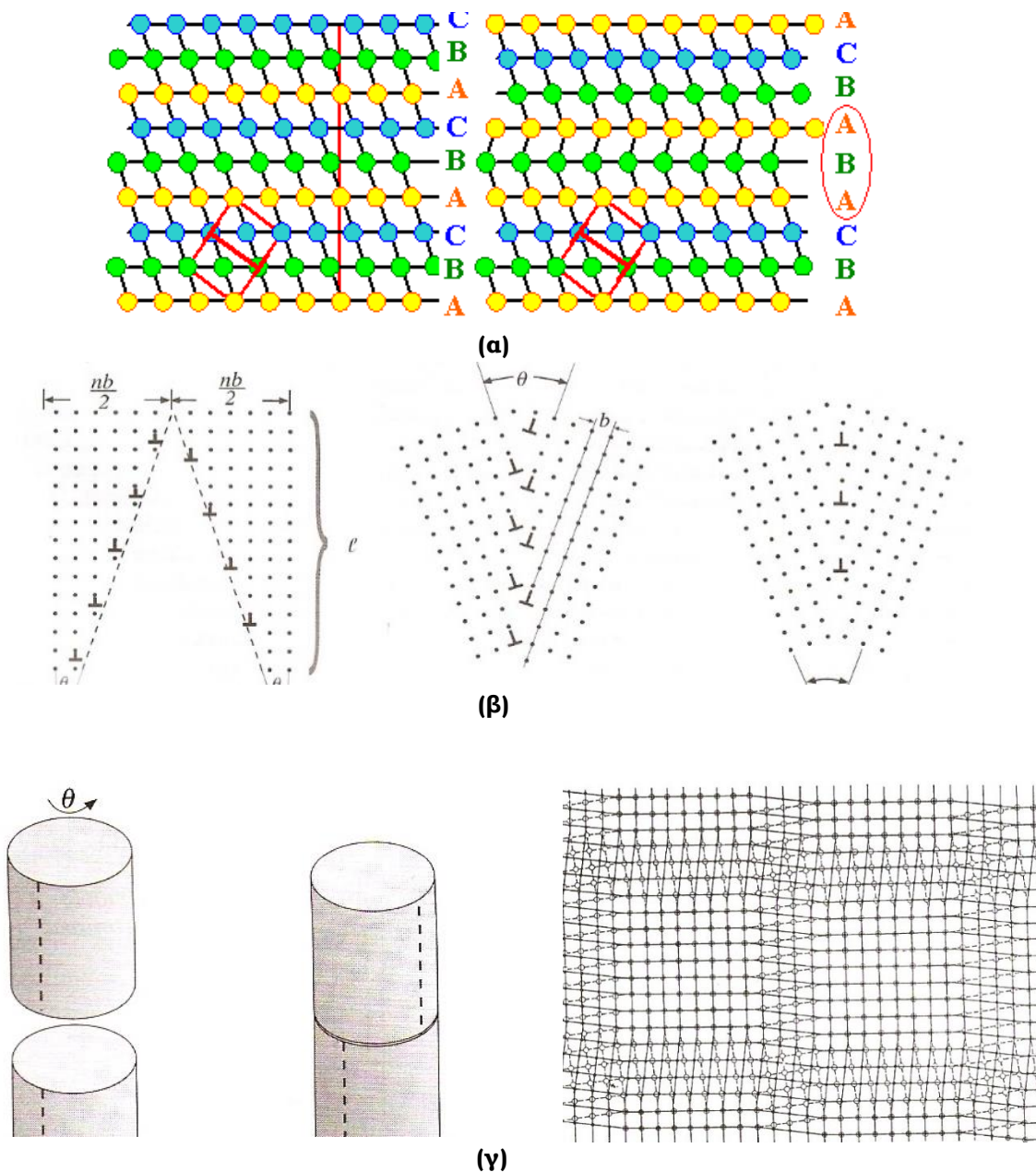
Σχήμα 7: Παραδείγματα μονοδιάστατων ατελειών: (α) Μετατόπιση ακμής, (β) Εξάρμωση βίδας (ελικοειδής μετατόπιση).

Αξίζει να κάνουμε μια αναφορά και σε ένα ιδιαίτερο είδος ατελειών που κατά τα άλλα ανήκει στην κατηγορία των τρισδιάστατων ατελειών ή ατελειών όγκου (volume defects), συναντάται όμως στη μελέτη των σημειακών ατελειών και προκύπτει ως μετασχηματισμός των τελευταίων ιδιαίτερος μετά από κατεργασίες υψηλών θερμοκρασιών του κρυστάλλου²³ Είναι τα **ιζήματα ατόμων (precipitates)** δηλαδή εγκλείσματα τριών διαστάσεων των εξωγενών και ενδογενών σημειακών ατελειών καθώς και περιοχές στο εσωτερικό του κρυστάλλου με μεγάλη συσσώρευση πλεγματικών κενών (voids ή defects associates).



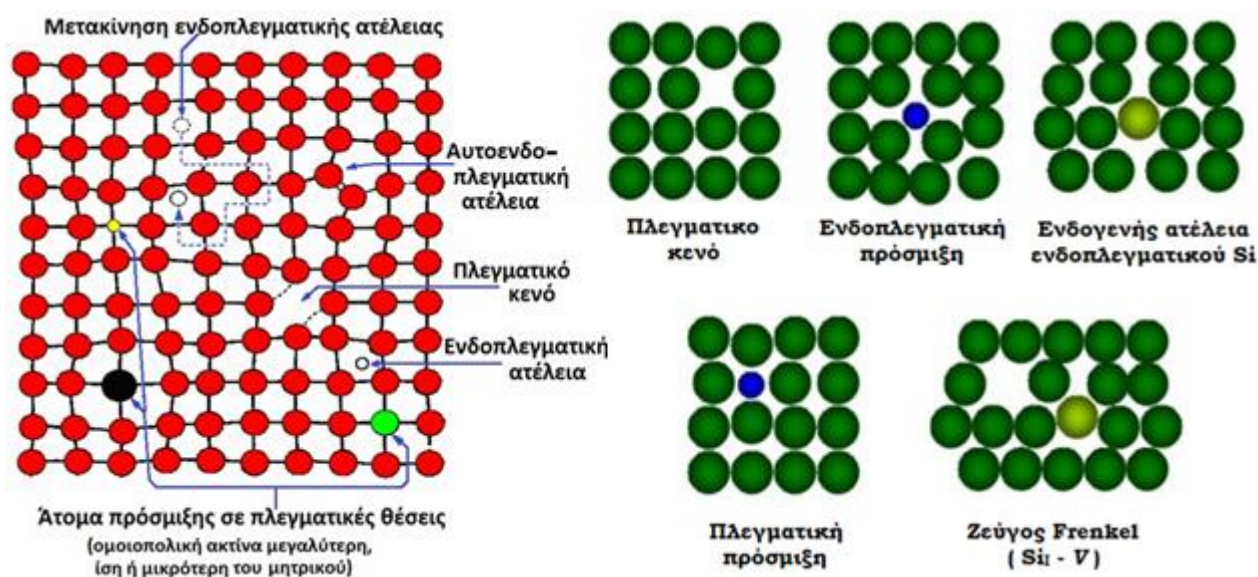
Σχήμα 8: (α) Τέλειος κρύσταλλος, (β) μετατόπιση ακμής, (γ) ελικοειδής μετατόπιση και (δ) πλαστική παραμόρφωση κρυστάλλου.

Ένας κρύσταλλος στον οποίο υπάρχει μια σχετικώς ομοιόμορφη χωρική κατανομή της συγκέντρωσης μιας πρόσμιξης, θεωρείται ως ένα στερεό διάλυμα. Σε κάθε θερμοκρασία η πρόσμιξη έχει ένα ορισμένο επίπεδο διαλυτότητας το οποίο μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας²⁴. Εάν η πρόσμιξη βρίσκεται στο μέγιστο όριο διαλυτότητας της για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία τότε με τη μείωσή της τελευταίας θα εμφανιστεί υπερκορεσμός (supersaturate) και τα επιπλέον άτομα της πρόσμιξης που δεν μπορούν να διαλυθούν πλέον θα υποστούν ιζηματοποίηση ή κατακρύμνιση (precipitation) δημιουργώντας περιοχές διαφορετικής φάσης από αυτή του περιεχόμενου μητρικού κρυστάλλου²⁵. Τα πιο συνήθη ιζήματα στο πυρίτιο προέρχονται από το οξυγόνο (O), τον άνθρακα (C), τις μεταλλικές προσμίξεις, το βόριο (B), το φωσφόρο (P) και άλλα στοιχεία.



Σχήμα 9: Παραδείγματα επιφανειακών ατελειών: (α) Stacking fault, (β) Κοκκώδες όριο, (γ) Διαφασικό σύνορο.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα αντιπροσωπευτικά είδη των απλών κρυσταλλικών σημειακών ατελειών αναλόγως με τη θέση τους μέσα στο μητρικό κρύσταλλο. Να σημειωθεί ότι κατά τις διάφορες κατεργασίες που μπορεί να υποβληθεί ο κρύσταλλος, οι ατέλειες που έχει, μεταναστεύουν μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα αλλάζοντας θέσεις και όταν βρεθούν κοντά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους δημιουργώντας ενεργειακά σταθερότερες δομές, δηλαδή νέες ατέλειες που είναι ευσταθείς σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 10: Προσομοίωση κρυστάλλου με τα βασικά είδη απλών ατελειών χαρακτηρισμένα ως προς τη θέση τους εντός του κρυσταλλικού πλέγματος.

Οι σημειακές ατέλειες όταν εισάγονται υπό τη μορφή προσμίξεων σε ένα ημιαγωγίμο κρύσταλλο όπως το πυρίτιο, είναι δυνατόν να εισάγουν νέες ενεργειακές στάθμες στο χάσμα του, μιας και διαταράσσουν την θεωρητικά τέλεια περιοδικότητα και συμμετρία του πλέγματος και όπως συμβαίνει κάθε φορά που έχουμε ελάττωση συμμετρίας, εμφανίζονται νέες ενεργειακές στάθμες. Οι νέες καταστάσεις θεωρούνται εντοπισμένες μιας και δεν εμπίπτουν στην περιοχή των επιτρεπόμενων καταστάσεων όπως αυτές προκύπτουν από το διάγραμμα διασποράς του κρυστάλλου και επομένως οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις που τις περιγράφουν παρουσιάζουν εκθετική μείωση με την αύξηση της απόστασης από την πρόσμιξη²⁶.

1.4 Κατεργασίες

Κατεργασία κρυστάλλου ή υλικού ονομάζουμε οποιαδήποτε εφαρμογή φυσικοχημικών τεχνικών με κατάλληλη επίδραση παραγόντων σε αυτόν με σκοπό τη μελέτη του (ερευνητικοί σκοποί) ή την ελεγχόμενη μεταβολή διαφόρων ιδιοτήτων του

προς όφελός μας (βιομηχανικοί σκοποί). Ορισμένες από τις συνηθισμένες κατεργασίες περιλαμβάνουν την επίδραση των παρακάτω παραγόντων στους κρυστάλλους κατά μόνας, κατά σειρά ή και ταυτόχρονα:

- 1) Ακτινοβολία
- 2) Θερμοκρασία
- 3) Πίεση
- 4) Εμφύτευση προσμίξεων (doping)

1.4.1 Επίδραση της Ακτινοβολίας

Η ακτινοβόληση κρυστάλλων πυριτίου με σωματιδιακή ακτινοβολία (ηλεκτρονίων, νετρονίων, ιόντων) ή ακτίνες- γ προκαλεί την παραγωγή μεγάλου αριθμού ατελειών στο εσωτερικό του υλικού. Ιδιαίτέρως, τα ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια προκαλούν ατομικές μετατοπίσεις σε πλεγματικά άτομα πυριτίου λόγω των διαδοχικών σκεδάσεων τους με αυτά (σκέδαση Rutherford) ενώ τα παραγόμενα Si(I) προκαλούν ατομικές μετατοπίσεις με τη σειρά τους σε άλλα δευτερογενώς, χωρίς όμως να προκαλούνται εκτεταμένες φθορές στο υλικό όπως συμβαίνει σε διαδικασίες όπως η εμφύτευση ιόντων. Έτσι το υλικό παραμένει συνολικά κρυσταλλικό κι όχι άμορφο²⁷. Τα παραγόμενα Si(I) αφήνουν πίσω τους μια περιοχή χωρίς τάξη πλούσια σε πλεγματικά κενά V τα οποία είτε αντιδρούν μεταξύ τους προς το σχηματισμό δίκενων V_2 είτε μεγαλύτερων συσσωματωμάτων (clusters) είτε, κατά το μάλλον (99%), επανασυνδέονται με τα Si(I)²⁸. Οι λεγόμενες πρωτογενείς ατέλειες (Si(I), V) (primary defects) κατά τη θερμική κατεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντιδρούν μεταξύ τους και με την πρόσμιξη του οξυγόνου (O) προς το σχηματισμό συμπλεγμάτων ατελειών, των δευτερευουσών ατελειών (secondary displacements). Η ισορροπία των ενδογενών ατελειών έχει έτσι σημαντική επίδραση στο σχηματισμό, τη συσσώρευση, την ανοπιητική συμπεριφορά και τις ιδιότητες των δευτερογενών^{28,29}.

Χαρακτηριστικές παράμετροι³¹ της ακτινοβόλησης των κρυστάλλων είναι οι:

- 1) Δόση της ακτινοβολίας
- 2) Είδος και φύση της ακτινοβολίας
- 3) Ενέργεια της ακτινοβολίας

Η αύξηση της δόσης μέχρι 10^{20} n/cm² αυξάνει τον αριθμό των παραγόμενων ζευγών (Si(I), V) ενώ από αυτό το όριο και πάνω δημιουργούνται εκτεταμένες κρυσταλλικές περιοχές χωρίς τάξη που όταν επικαλύπτονται μειώνουν την ακρίβεια των μετρήσεων³³. Η συνήθης δόση στα πειράματα είναι $10^{16} - 10^{18}$ n/cm².

Η φύση της ακτινοβολίας επηρεάζει την έκταση και το είδος των παραγόμενων ατελειών. Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια δημιουργούν σημειακές κυρίως ατέλειες ενώ

τα νετρόνια δημιουργούν επιπλέον και απομακρυσμένα μεταξύ τους συσσωματώματα περιοχών από Si(I) και V με μικρή πιθανότητα επανασύνδεσης³³.

Η μέγιστη ενέργεια που μπορεί να αποκτήσει το άτομο Si κατά την ακτινοβόληση είναι της τάξεως³³ των 2MeV, ενώ η ενέργεια που αποκτά τελικά το Si είναι το πολύ της τάξεως των 150 eV. Αποδεικνύεται δηλαδή ότι η ενέργεια που προσλαμβάνει ένα άτομο πυριτίου (Si) κατά την ηλεκτρονική του ακτινοβόληση είναι αρκετή για να το καταστήσει ενδοπλεγματικό αφήνοντας ένα κενό (V) πίσω στη θέση του σε απόσταση 4-5 διατομικών αποστάσεων, όχι όμως αρκετή για να προκαλέσει περαιτέρω τη μετατόπιση άλλων ατόμων Si με κατά το πρότυπο της χιονοσιβάδας (δευτερεύουσες μετατοπίσεις).

Κατά τα άλλα ο ρυθμός επανασύνδεσης των ζευγών Frenkel εξαρτάται από τη θερμοκρασία ακτινοβόλησης³⁴. Καθώς, σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, το ένα μέλος του ζεύγους γίνεται ευκίνητο, δύναται μέσω διάχυσης να μεταναστεύσει μέσα στον κρύσταλλο και να επανασυνδεθεί με το έτερον ήμισυ ή ακόμα και να αλληλοεπιδράσει ή να παγιδευτεί από άτομα προσμίξεων έως ότου η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας καταστήσει ευκίνητο και το άλλο μέλος του ζεύγους και ακολουθήσει κι εκείνο μια ανάλογη εξέλιξη³⁵. Ο ρυθμός επανασύνδεσης επίσης εξαρτάται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων μιας και αυτή αυξάνει την απόσταση μεταξύ των δύο μερών του ζεύγους Frenkel και επομένως μειώνει την πιθανότητα επανασύνδεσης του μετασταθούς πλέον ζεύγους. Σημειώνουμε ότι η συνολική ενέργεια που χρειάζεται για να έχουμε τη δημιουργία ζεύγους Frenkel (Si_i, V) υπολογίζεται περί τα 21 eV κι έχει τρεις συνεισφορές:

- 1) Διάρρηξη τεσσάρων (4) πυριτικών δεσμών Si-Si
- 2) Ενδοπλεγματική τοποθέτηση του ατόμου Si με (λαμβάνεται υπόψη η ενέργεια της τοπικής παραμόρφωσης του πλέγματος)
- 3) Σχηματισμός κενού στην αρχική πλεγματική θέση του ατόμου

Οι πρωτογενείς ατέλειες Si_i και V που επιβίωσαν κατανέμονται ομοιόμορφα μέσα στον κρύσταλλο³¹.

Σημαντικός παράγων που επηρεάζει την βιωσιμότητα των παραγόμενων πρωτογενών ατελειών και το βαθμό μετανάστευσής τους μέσα στον κρύσταλλο, είναι η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης μιας και η τελευταία προκαλεί θέρμανση του κρυστάλλου, με αποτελέσματα ίδια με αυτά της θερμικής ανόπτησης σε φούρνο³⁶. Επίσης η φύση της ακτινοβολίας όπως και το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού επηρεάζουν κι αυτά με τη σειρά τους το τελικό ποσοστό των ζευγών που θα επιβιώσουν³⁵.

Λόγω της ακτινοβολίας δημιουργούνται ατέλειες που ενώσεων προσμίξεων και πρωτογενών ατελειών (ατέλειες από ακτινοβόληση). Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονίσουμε ότι υπάρχει ένα άλλο είδος ατελειών που δημιουργούνται λόγω της θερμικής κατεργασίας των κρυστάλλων (θερμικοί δότες (thermal donors) και καθιζήματα (precipitates)).

Χαρακτηριστικά παραδείγματα από τις δύο αυτές κατηγορίες αποτελούν κεντρικό αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής και αυτές οι ατέλειες θα μελετηθούν παρακάτω εκτενώς.

1.4.2 Επίδραση της Θερμοκρασίας

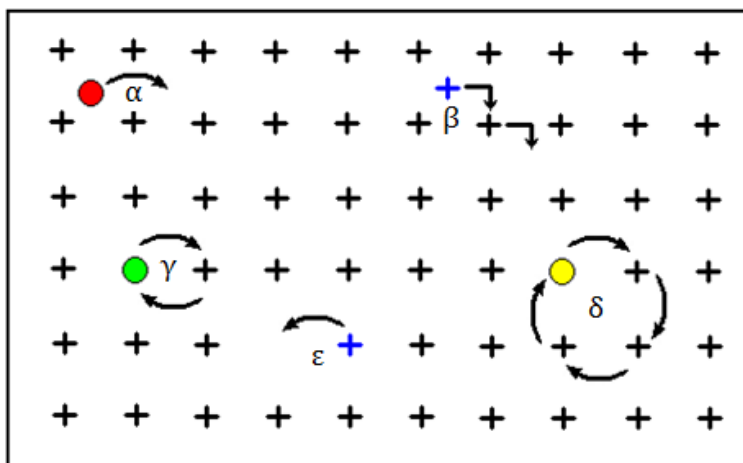
Από τη στιγμή που θα δημιουργηθούν οι πρωτογενείς ατέλειες στον κρύσταλλο, η εξέλιξή τους θα καθοριστεί από μία σειρά παραγόντων ο σημαντικότερος από τους οποίους είναι η θερμοκρασία. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, κάθε ατέλεια, λόγω θερμικής κίνησης, βρίσκεται σε διαρκή ταλαντωτική κίνηση περί της θέσης του ελαχίστου της ελεύθερης ενέργειας που τη χαρακτηρίζει, ενώ συγκρατείται ευσταθώς στη θέση αυτή μέσω ενός αντίστοιχου φραγμού δυναμικού ο οποίος αποτρέπει τη μετανάστευσή της στην αμέσως γειτονική της ευσταθή θέση³⁷.

Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία κάποιο ποσοστό των ατελειών αποκτούν την απαιτούμενη ενέργεια και ξεπερνούν τους φραγμούς μεταναστεύοντας στο πλέγμα μέσω διαδοχικών αλμάτων, μια διαδικασία γνωστή με το συνοπτικό όρο, διάχυση. Τότε λέμε ότι η ατέλεια έχει καταστεί ευκίνητη στο πλέγμα ενώ κατά τη διάχυση της μπορεί να συναντήσει άλλες ατέλειες με τις οποίες να αλληλεπιδράσει ή να παγιδευτεί δημιουργώντας νέες σύνθετες ατέλειες, ευσταθείς σε αυτή τη νέα θερμοκρασία²². Το μοντέλο αυτό συνεχίζεται κατά ανάλογο τρόπο με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Η διαδικασία αυτή κατά την οποία οι ασταθείς, στην εκάστοτε θερμοκρασία, ατέλειες εξαφανίζονται προς το σχηματισμό νέων περισσότερο ευσταθών, ονομάζεται ανόπτηση³⁸.

1.4.2.a Μηχανισμοί Διάχυσης Ατελειών

Οι μηχανισμοί διάχυσης των ατελειών στο πλέγμα είναι τέσσερις (4):

- 1) Από ενδοπλεγματική θέση σε μία ισότιμη γειτονική
- 2) Από ενδοπλεγματική θέση, στην γειτονική πλεγματική θέση ενός κανονικού ατόμου εκτοπίζοντάς το τελευταίο σε ενδοπλεγματική θέση
- 3) Ανταλλαγή θέσεων μεταξύ πλεγματικής πρόσμιξης και γειτονικού πλεγματικού ατόμου (είτε άμεσα, είτε έμμεσα κυκλικά που απαιτεί την ταυτόχρονη εναλλαγή σε περισσότερα από 3 άτομα)
- 4) Μετακίνηση και κατάληψη γειτονικού κενού (εφόσον υπάρχει), δηλαδή εναλλαγή θέσεων κενού και ατελειας, όπως φαίνεται στο σχήμα.



Σχήμα 11: Απλοί μηχανισμοί διάχυσης των σημειακών ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα: (α) Interstitial, (β) Interstitially, (γ) Exchange, (δ) Ring, και (ε) Vacancy mechanism.

1.4.2.β Είδη Ανοπτήσεων

Η ανοπτήση μιας ατέλειας μειώνει τη συγκέντρωση της ατέλειας με το χρόνο. Ο τρόπος δε με τον οποίο συμβαίνει αυτή είναι αποτέλεσμα της κινητικής της η οποία, όπως στη Χημεία, περιγράφει την μεταβολή των συγκεντρώσεων αντιδρώντων – προϊόντων ατελειών και παρέχει πληροφορίες για την κατανομή και την φύση τους.

Κάθε ατέλεια ευρισκόμενη στη θέση που καταλαμβάνει, λόγω της θερμικής ταλάντωσης της προβαίνει σε «απόπειρες» υπέρβασης του φραγμού δυναμικού που την καθιστά δέσμια στον κρύσταλλο. Αυτό γίνεται με μία συχνότητα ν_{at} και επειδή λόγω Boltzmann η πιθανότητα να καταλάβει μία ενεργειακά υψηλότερη κατάσταση μειώνεται εκθετικά με την ενέργεια³⁹, είναι δηλαδή:

$$\exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right) \quad (1.1)$$

όπου H_m η ενθαλπία μετανάστευσης (ύψος φραγμού δυναμικού) το γινόμενο αυτής της πιθανότητας με τη ν_{at} θα δίνει τον αριθμό των επιτυχημένων διαβάσεων (αλμάτων) ανά μονάδα χρόνου. Στην περίπτωση που για να μετακινηθεί μία σημειακή ατέλεια προϋποτίθενται κι άλλες επιμέρους διαδικασίες που χαρακτηρίζονται από ενέργειες E_i η καθεμία και για καθεμία από αυτές πρέπει να υπερνικηθεί ένας αντίστοιχος φραγμός δυναμικού ύψους E_i , τότε ο εκθέτης στο εκθετικό του Boltzmann θα είναι το άθροισμα όλων αυτών των ενεργειών (και συνεπώς μικρότερο ποσοστό ατελειών θα το επιτύχουν).

Ο συντελεστή διάχυσης αποδεικνύεται ότι δίδεται από τη σχέση:

$$D = D_o \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.2)$$

η οποία αποδεικνύεται και πειραματικά, όπου E η ενέργεια δραστηριοποίησης της διαδικασίας και D η σταθερά διάχυσης. Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης N_A της

ατέλειας A θα είναι:

$$\frac{dN_A}{dt} = -K \cdot N_A^\alpha \cdot N_B^\beta \quad (1.3)$$

όπου N_B η συγκέντρωση κάποιας άλλης ατέλειας B. Οι σταθερές α, β, \dots οι τάξεις της κινητικής. Ισχύει $K = \beta \cdot D$ όπου β ένας γεωμετρικός συντελεστής σχήματος της «παγίδας» της ατέλειας που ανοιπτήται. Θεωρώντας $\beta = 4\pi R^2$ τότε:

$$K = K_o \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.4)$$

όπου R η ακτίνα σύλληψης, K_o μία σταθερά της αντίδρασης και E η ενέργεια δραστηριοποίησης. Η σταθερά K έχει διαστάσεις αντιστρόφου χρόνου και τότε αν $K = 1/\tau$:

$$N = N_o \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.5)$$

$$\tau^{-1} = \tau_o^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.6)$$

$$v = v_o \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.7)$$

Γενικά η συγκέντρωση μιας ατέλειας είναι :

$$\frac{dN}{dt} = -K \cdot f(N) \quad (1.8)$$

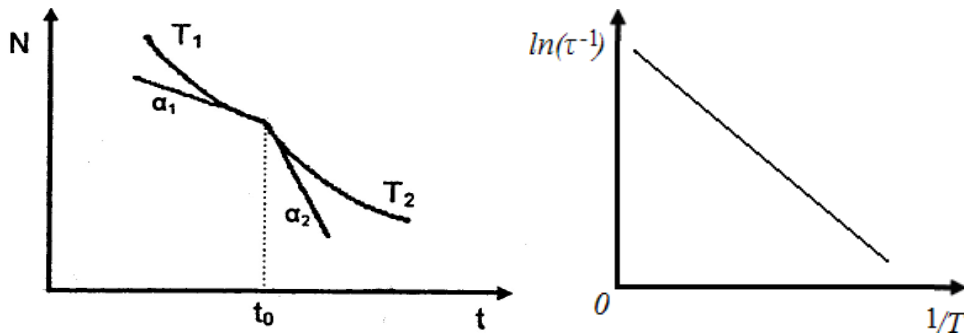
όπου $f(N)$ είναι μία μονότονα αύξουσα συνάρτηση του N ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.

Οι παράμετροι επομένως κινητικής της ανόπτωσης είναι η σταθερά K_o που περιέχει μία συχνότητα συνδεδεμένη με την διαδικασία και η ενέργεια δραστηριοποίησης E που εξαρτάται από την ακριβή διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα κατά την ανόπτωση, (πχ. ενέργεια μετακίνησης ή ενέργεια αποσύνδεσης σύνθετων ατελειών) και προσδιορίζεται πειραματικά με δύο φυσικά ισοδύναμους τρόπους²²:

- 1) Ισόθερμη ανόπτωση
- 2) Ισόχρονη ανόπτωση

Στην **ισόθερμη ανόπτωση**³⁴ καταγράφουμε το $N = N(t)$ για μια θερμοκρασία T_1 και για μια νέα T_2 (t_o είναι η χρονική στιγμή της θερμοκρασιακής αλλαγής) σύμφωνα με το σχήμα 12. Από το γραφικό προσδιορισμό των κλίσεων a_i και τις τιμές της θερμοκρασίας βρίσκουμε την ενέργεια ενεργοποίησης για την ανόπτωση της ατέλειας:

$$E = k \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (1.9)$$



Σχήμα 12: Ισόθερμη ανόπτωση και γραφικός προσδιορισμός των κλίσεων.

Πρακτικά (για κινητική πρώτης τάξης) ακολουθούμε τα εξής βήματα:

1. Μετρίεται η συγκέντρωση $N_i = N(t_i)$ μετά από κάθε θέρμανση του δείγματος σε μία σταθερή θερμοκρασία T_n και για χρόνους t_i (όχι απαραίτητα ίδιους σε κάθε θέρμανση)
2. Μέσω της σχέσης:

$$N_i = N_o \cdot \exp\left(-\frac{t_i}{\tau_i}\right) \quad (1.10)$$

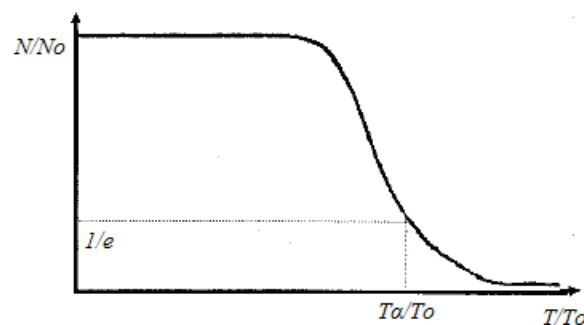
υπολογίζεται το τ_n για αυτή την T_n

3. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία για την επόμενη T_{n+1} και υπολογίζεται το νέο τ_{n+1} , κ.ό.κ.
4. Σχεδιάζεται η καμπύλη $(\ln(\tau^{-1}), 1/T)$ και λόγω της συμπεριφοράς Arrhenius που εκφράζεται μέσω τα σχέσης:

$$\tau^{-1} = \tau_o^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.11)$$

από την κλίση της προσδιορίζεται η ενέργεια E .

Στην **ισόχρονη ανόπτωση**³⁴ όπου το $K=K(T)$, ο λόγος dN/dt είναι πολύ μικρός στις χαμηλές θερμοκρασίες και πολύ μεγάλος σε μία χαρακτηριστική θερμοκρασία (στην πραγματικότητα σε ένα μικρό εύρος θερμοκρασιών), τη θερμοκρασία ανόπτωσης T_a όπου πρακτικά η ατέλεια εξαφανίζεται. Πρέπει να ξέρουμε την χαρακτηριστική συνάρτηση $f(N)$ και επομένως την τάξη της κινητικής. Ποιοτικά η $N(T) = N(T_o, K_o, \tau)$ συμπεριφέρεται όπως στο σχήμα 13.



Σχήμα 13: Η μεταβολή της συγκέντρωσης μιας ατέλειας κοντά στη θερμοκρασία ανόπτωσης της.

Πρακτικά ακολουθούμε τα εξής βήματα (υποθέτοντας για μια πρώτη εκτίμηση

κινητική 1^{ης} τάξης ως συνήθως):

1. Μετρίεται η συγκέντρωση N_0 σε μια θερμοκρασία αναφοράς T_0
2. Μετρίεται η συγκέντρωση N_n μετά από κάθε θέρμανση σε θερμοκρασία $T_n = T_0 + n \cdot \Delta T$ για το ίδιο πάντα παρελθόν χρονικό διάστημα Δt
3. Από τη σχέση:

$$N_n = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_n}\right) \quad (1.12)$$

υπολογίζεται το τ_n για κάθε T_n

4. Σχεδιάζεται η καμπύλη ($\ln(\tau^{-1}), 1/T$) και λόγω της συμπεριφοράς Arrhenius για τη σταθερά χρόνου:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.13)$$

από την κλίση της προσδιορίζουμε την ενέργεια E .

1.4.2.γ Θερμική Εξέλιξη Ατελειών

Από τη στιγμή που το παραθέν μονοκρυσταλλικό πυρίτιο ακτινοβοληθεί σωματιδιακά και παραχθούν οι πρωτογενείς ατέλειες στον κρύσταλλο, αρχίζει η διαδικασία της ανόπτησης²⁹ δεδομένου ότι τα άτομα του Si_i ακόμα και σε θερμοκρασία υγρού ηλίου (LHT) είναι ευκίνητα και συνεπώς είναι ικανά να:

1. Δημιουργούν διμερή ζεύγη Si_i-Si_i (di-interstitial) (στο εξής Si_i ή $(Si)_i$ ή I ή (I))
2. Παγιδεύονται από προσμίξεις οξυγόνου (O) και άνθρακα (C)³⁰ (δημιουργώντας κέντρα-συμπλέγματα που θα καταστραφούν με τη σειρά τους σε θερμοκρασία δωματίου)

Στη συνέχεια, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, τα κενά (V) γίνονται ευκίνητα⁴⁰ και μεταναστεύουν στο πλέγμα με κάποιους από τους μηχανισμούς διάχυσης που αναφέρθηκαν ανωτέρω έως ότου παγιδευτούν κάποια στιγμή από άλλες προσμίξεις, η κυριότερη από τις οποίες είναι το οξυγόνο (O), σχηματίζοντας το A-center (VO). Σε αυτό το κέντρο αργότερα μπορούν να προστεθούν άλλα κενά ή οξυγόνα (μέσω δύο διαφορετικών καναλιών αντίδρασης) και να σχηματίσουν σύνθετες ατέλειες της μορφής V_mO_n . Όσον αφορά τον άνθρακα (C) κι αυτός με τη σειρά του σε θερμοκρασία δωματίου δίνει διάφορα συμπλέγματα ατελειών τα πιο χαρακτηριστικών των οποίων είναι το C_iC_s και το C_iO_i ενώ σε κρυστάλλους ακτινοβολημένους με υψηλή δόση παρατηρούνται δομές όπως $C_i(I)$, $C_iO_i(I)$, $C_iC_s(I)$ και C_sC_c ⁴¹ λόγω του μεγάλου ποσοστού Si_i που παρήχθησαν κι επιβίωσαν έως τη στιγμή αυτή.

1.4.3 Επίδραση των Προσμίξεων

Η ανάγκη για τη δημιουργία πυριτίου με μεγάλη αντίσταση στην ακτινοβολήση αλλά και η ανάγκη για βελτίωση της ποιότητας των συσκευών η λειτουργία των οποίων βασίζεται στο πυρίτιο δημιούργησε την απαίτηση για ευρεία κατανόηση των προσμίξεων και ατελειών στο Cz-Si και οδήγησε σε διάφορες στρατηγικές για μηχανική ατελειών, κυρίως προσμίξεων (impurities) δηλαδή τη χρήση τους ως εργαλείο για το έλεγχο των ιδιοτήτων του υλικού^{42-45,82, 46, 47}. Η εισαγωγή προσμίξεων γίνεται αθέλητα κατά τα διάφορα στάδια της παρασκευής ή και κατεργασίας του πυριτίου αλλά και ηθελημένα (ελεγχόμενα) οπότε ονομάζεται «ντοπάρισμα» ή doping.

1.4.3.α. Το Οξυγόνο ως Βασική Πρόσμιξη του Πυριτίου

Το οξυγόνο (O) είναι η βασική πρόσμιξη στο Cz-Si και εισάγεται χωρίς πρόθεση κατά τη διάρκεια της παρασκευής. Φιλοξενείται σε ενδοπλεγματικές θέσεις (O_i) και είναι ηλεκτρικά ανενεργό. Κατά τη διάρκεια των ανοπτήσεων συμμετέχει σε μια πληθώρα αντιδράσεων μεταξύ ατελειών, τα προϊόντα των οποίων μπορούν να επηρεάσουν τις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του Si⁴⁸. Το οξυγόνο αποτελεί μεγάλη παγίδα για τα κενά σχηματίζοντας το ζεύγος VO που είναι εκτός από το δίκενο (V_2) η πιο σημαντική ατέλεια στο ακτινοβολημένο Si. Εξαιτίας της ηλεκτρικής του δραστηριότητας (electrical activity) το VO μπορεί να δρα ως κέντρο επανασύνδεσης⁴⁹, επηρεάζοντας έτσι την απόδοση των συσκευών. Λόγω αυτής της συμπεριφοράς το VO μελετήθηκε με πολυάριθμες πειραματικές τεχνικές⁴⁸⁻⁵⁵. Τα αποτελέσματα αυτά σε συνεργασία με θεωρητικές έρευνες^{56, 57} οδήγησαν σε μια λεπτομερή κατανόηση του ζεύγους VO, με την ηλεκτρική και οπτική του συμπεριφορά να έχουν πλήρως χαρακτηριστεί.

Κατά τις θερμικές κατεργασίες το οξυγόνο λαμβάνει μέρος σε μια σειρά αντιδράσεων, κάποιες από τις οποίες οδηγούν στο σχηματισμό των συμπλεγμάτων VO_n ^{58,59} μέσω της προσθήκης ατόμων οξυγόνου στο αρχικό ζεύγος VO. Το επόμενο μέλος της οικογένειας είναι το VO_2 που σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης $VO + O_i \rightarrow VO_2$. Αυτό το κέντρο έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω των μοναδικών του ιδιοτήτων, όπως ότι είναι μετασταθές^{60,61}. Έχει επίσης προταθεί⁶² ότι το VO_2 παίζει ρόλο κλειδί στις διαδικασίες ιζηματοποίησης (precipitation) του οξυγόνου.

1.4.3.β. Οι Ισοσθενείς Προσμίξεις

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, μία ιδιαίτερη κι ενδιαφέρουσα κατηγορία προσμίξεων είναι οι λεγόμενες ισοσθενείς, προσμίξεις ατόμων των χημικών στοιχείων που ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα με αυτό (14^η ομάδα ή ομάδα του άνθρακα (C), ή IV Κύρια Ομάδα Π.Π.) δηλαδή προσμίξεις ατόμων άνθρακα (C), γερμανίου (Ge), κασσιτέρου (Sn) και μόλυβδου (Pb). Λόγω του ότι έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στην εξώτατη στοιβάδα σθένους μπορούν να υποκαταστήσουν πλεγματικά άτομα πυριτίου χωρίς να μεταβληθεί ο αριθμός των πρώτων γειτόνων με τους οποίους μπορεί να συναφθεί ομοιοπολικός δεσμός καθώς και να μην εισαχθούν επιπλέον ενεργειακές ηλεκτρονικές στάθμες στο χάσμα του ημιαγωγικού κρυστάλλου (ηλεκτρικά ανενεργές) όμως λόγω:

1) Της διαφορετικής ομοιοπολικής ακτίνας τους σε σχέση με το άτομο του πυριτίου, και

2) Της διαφορετικής τους μάζας

επιδρούν με διάφορους ενδιαφέροντες τρόπους στις ιδιότητες του πυριτίου σε κάθε θερμοκρασία, όπως η παγίδευση ατελειών, η δημιουργία δευτερογενών τελειών, η δημιουργία τάσεων εφελκυστικών ή θλιπτικών (συμπιεστικών) στο εγγύς κρυσταλλικό περιβάλλον της πρόσμιξης, επιδρώντας στα χαρακτηριστικά των αντιδράσεων που συμβαίνουν μεταξύ των ατελειών κατά τη διάρκεια κατεργασιών στο υλικού. Αυτή η ιδιότητα των ισοσθενών προσμίξεων να λειτουργούν ως «ατέλειες – καταλύτες» μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επηρεάσει και να ελέγξει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατελειών κατά τη διάρκεια της παρασκευής του κρυστάλλου αλλά και κατά τις διάφορες κατεργασίες όπως η ακτινοβολήση και οι θερμικές κατεργασίες

Το νιοπάρισμα του πυριτίου με ισοσθενή πρόσμιξη αποδείχθηκε πολύ σημαντικό ιδιαίτερα για τον έλεγχο ατελειών που περιέχουν κενά και οξυγόνα καθώς και για τις διαδικασίες ιζηματοποίησης του οξυγόνου. Για παράδειγμα το γερμάνιο (Ge) επηρεάζει^{30,63,64} το σχηματισμό και τη θερμική σταθερότητα του VO και ακόμα τη μετατροπή του σε VO₂.

Ο κασσίτερος (Sn) για παράδειγμα έχει διαπιστωθεί⁶⁵⁻⁶⁷ ότι μειώνει σημαντικά το σχηματισμό του VO και ακόμα το μετασχηματισμό του σε VO₂. Λόγω της μεγαλύτερης ατομικής ακτίνας σε σχέση με το πυρίτιο, τόσο του Ge όσο και του Sn, έχουν και τα δύο την τάση να συλλαμβάνουν κενά και έχει αναφερθεί ο σχηματισμός των ζευγών GeV και SnV^{63,66}. Και τα δυο αυτά κέντρα δεν είναι οπτικά ενεργά και επομένως δεν δίνουν ζώνες σε φάσμα IR. Τουλάχιστον τέσσερις ηλεκτρικές στάθμες έχουν συνδεθεί⁶⁸ με το ζεύγος SnV.

Ο μόλυβδος (Pb) είναι μια άλλη ισοσθενής πρόσμιξη με ατομική ακτίνα ($r_{Pb} = 1.44$ Å) μεγαλύτερη από αυτή του Sn ($r_{Sn} = 1.41$ Å), και αναμένεται να σχηματίζει PbV ζεύγη και επομένως να επηρεάζει τη συμπεριφορά των ατελειών που περιέχουν κενά και

οξυγόνα (V_nO_m). Δεν υπάρχουν ενδείξεις^{69,70} για κάποια ηλεκτρική στάθμη που να σχετίζεται με ατέλειες που περιέχουν το άτομο του Pb στο Si. Πιο συγκεκριμένα δεν υπάρχει καμία ένδειξη⁷⁰ για ηλεκτρική στάθμη που να αποδίδεται στο ζεύγος PbV. Ακόμη, δεν έχει μέχρι στιγμής αναφερθεί κάποιο οπτικό σήμα που να σχετίζεται με την παρουσία του Pb στο πλέγμα (όσο είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε). Οι ιδιότητες και η συμπεριφορά του Pb απέχουν πολύ από το να είναι ολοκληρωμένες και το αποτέλεσμα της παρουσίας του στο πλέγμα, στις ατέλειες λόγω ακτινοβόλησης, δεν έχει πλήρως διερευνηθεί. Η εισαγωγή του Pb στο πλέγμα Si συνήθως συνοδεύεται και από την εισαγωγή C. Ο λόγος είναι ότι το Pb έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από αυτή του Si ($r_{Si} = 1.17 \text{ \AA}$), ενώ η ατομική ακτίνα του C είναι μικρότερη ($r_C = 0.77 \text{ \AA}$). Η ταυτόχρονη εισαγωγή τους σταθεροποιεί τα άτομα Pb σε πλεγματικές θέσεις και έτσι εμποδίζεται η ιζηματοποίηση τους⁷¹⁻⁷³.

Σε αυτό το πλαίσιο (σχετικά με το Sn) έχει προταθεί το ταυτόχρονο ντοπάρισμα του Cz-Si με C και Sn^{74,75} ως μια υποσχόμενη στρατηγική ελέγχου ατελειών για τη βελτίωση της αντίστασης στην ακτινοβόληση του πυριτίου. Είναι ενδιαφέρον να διερευνηθεί πυρίτιο που έχει ντοπάρισμα με C και Pb. Η ικανότητα του C να συνδέεται με διάφορες προσμίξεις και ατέλειες στο Si⁷⁶⁻⁷⁸, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν ερευνώνται ατέλειες λόγω ακτινοβόλησης.

1.4.4 Επίδραση της Πίεσης

Η μηχανική τάσεων είναι μια σημαντική στρατηγική για τη βελτίωση της ποιότητας των ημιαγωγικών συσκευών⁷⁹. Η συμπεριφορά του υπό τάση πυριτίου είναι διαφορετική σε σχέση με το πυρίτιο που δε βρίσκεται υπό τάση. Για παράδειγμα η διάχυση στο υπό τάση πυρίτιο είναι τελείως διαφορετική^{80,81,82} από αυτή στο πυρίτιο που δε βρίσκεται υπό τάση. Η αλλαγή στη διάχυση των ενδογενών ατελειών και των προσμίξεων, επηρεάζει τις αντιδράσεις ανάμεσα στις ατέλειες από ακτινοβόληση και τις διαδικασίες ιζηματοποίησης στο πυρίτιο.

Η εισαγωγή σε πλεγματική θέση ισοσθενών προσμίξεων όπως το Sn και το Pb επηρεάζει^{81,83} τις διαδικασίες ιζηματοποίησης του οξυγόνου ως αποτέλεσμα των τοπικών τάσεων που εισάγονται στο πλέγμα. Εφόσον η μετανάστευση του οξυγόνου επηρεάζεται από τα Sn⁸¹, Pb⁸³ και C⁸⁴, κανείς περιμένει ότι ο σχηματισμός των συμπλεγμάτων VO_n θα επηρεάζεται επίσης.

Η εφαρμογή υψηλής υδροστατικής πίεσης έχει βρεθεί επίσης ότι επηρεάζει σημαντικά τις ατέλειες λόγω ακτινοβόλησης⁸⁵ και τις διαδικασίες ιζηματοποίησης του οξυγόνου^{86, 87}, ενώ η εφαρμογή εξωτερικής μονοαξονικής πίεσης σε ένα μελετώμενο κρύσταλλο ενδέχεται να επηρεάσει το φασματικό αποτύπωμα (ένταση και συχνότητα)

γραμμών απορρόφησης μίας σημειακής ατέλειας που το γραμμικό της σχήμα κείται επί του άξονα επί του οποίου εφαρμόζεται η εξωτερική μονοαξονική τάση (ως αποτέλεσμα της μεταβολής των γεωμετρικών χαρακτηριστικών (μήκη και γωνίες δεσμών της). Σε διάφορες μελέτες έχει χρησιμοποιηθεί η πίεση για την έρευνα και τον έλεγχο των ιδιοτήτων των ημιαγωγών^{88,89}. Οι ομοιότητες και οι διαφορές στη συμπεριφορά του υπό τάση πυριτίου (ή υλικού που έχει υποστεί εξωτερική πίεση ή που έχει τοπικές τάσεις λόγω ντοπαρίσματος με ισοσθενείς προσμίξεις) αναμένεται να βοηθήσει την κατανόηση της συμπεριφοράς του Si και τη λειτουργικότητα των σχετικών συσκευών.

Αναφορές Κεφαλαίου 1

- ¹ David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, CRC Press (2003-2004).
- ² Ε. Ν. Οικονόμου, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, τ.1, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο (1997).
- ³ Pajot B. & Deltour J. P., Infrared Phys., **7**: 195 (1967).
- ⁴ P. Pichler, Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon, Springer, Berlin (2004).
- ⁵ Kantorovich Lev, Quantum Theory of the Solid State: An Introduction, Springer (2004).
- ⁶ Robert Levy, Αρχές της Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως, μωφρ. Χρήστος Παπαγεωργόπουλος, Γ. Α. Πνευματικού, Αθήνα (1977).
- ⁷ M. S. Tyagi, Introduction to semiconductor materials and devices, John Wiley & Sons, U.S.A (1991).
- ⁸ Ε. Φύτρος, Διδακτορική διατριβή, Μελέτη πλεγματικών ατελειών με τη μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας σε κρυστάλλους πυριτίου ακτινοβολημένους με νετρόνια», Πανεπιστήμιο Αθηνών – Τμήμα Φυσικής, Αθήνα (2000).
- ⁹ Newman R.B. and Gordon D., Carbon in Monocrystalline Silicon, Handbook on Semiconductors, Elsevier Science B.V. **3**: 1557 (1994).
- ¹⁰ Peter Woditsch, Wolfgang Koch, Solar Energy Materials & Solar Cells, **72**: 11-26 (2006).
- ¹¹ G. Muller & P. Rudolph, Encyclopedia of Materials: Science & Technology, pp.1866-1873, Crystal Growth from the Melt, Elsevier Science Ltd (2001).
- ¹² R. A. Brown, Theory of transport processes in single crystal growth from the melt, AIChE Journal **34**: 881–911, (1988).

- ¹³ K. P. Gupta, R. O. Gregory, M. Rossnick, *Journal of Crystal Growth*, **44**: 526-532, North-Holland Publishing Company (1978).
- ¹⁴ H. J. Rost, R. Menzel, A. Luedge, H. Riemann, *Journal of Crystal Growth*, **360**: 43-46 (2012).
- ¹⁵ A. Luedge, H. Riemann, M. Wuenscher, G. Behr, W. Loeser, A. Muiznieks, *Crystal Growth Processes Based on Capillarity: Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques*, Wiley-Blackwell, Chapt. 4 / p. 203 (2010).
- ¹⁶ R. L. Collins, *Journal of Crystal Growth*, **42**: 490-492, North-Holland Publishing Company (1977).
- ¹⁷ A.R. Bean, R.C. Newman, *Solid State Communications*, **9**: 271-274, Pergamon Press, Grain Britain (1971).
- ¹⁸ C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Willey & Sons (1985).
- ¹⁹ Π. Α. Βαρώτσος, Κ. Δ. Αλεξόπουλος, *Φυσική Στερεάς Κατάστασης*, Σαββάλας, Αθήνα (1995).
- ²⁰ C. A. Londos, L. G. Fytros, G. J. Georgiou, *Defect and Diffusion Forum*, **171-172**:1-32, Scitec Publications, Switzerland (1999).
- ²¹ M. S. Potsidi, C. A. Londos, *Journal of Applied Physics*, **100**, 033523 (2006).
- ²² V. I. Fistul, *Impurities on Semiconductors: Solubility, Migration and other Interactions*, CRC Press (2004).
- ²³ H. Bender, J. Vanhellenmont, *Handbook on Semiconductor*, edited by T. S. Moss and S. Mahajan, Elsevier, New York (1994).
- ²⁴ A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassela, *Journal of Crystall Growth*, **126**: 63-69, North-Holland, Elsevier Science Publisherd (1993).
- ²⁵ M. Medula, O. Caha, J. Bursik, *Journal of Crystall Growth*, **348**: 53-59, Elsevier Science Publisherd (2012).

- ²⁶ R. Weber Eicke, *Physica B*, **1**: 340-342 (2003).
- ²⁷ R. C. Newman, *Rep. Prog. Phys.*, **45**: 1163 (1982).
- ²⁸ C. Claeys, J. Vanhellefont, *Rad. Eff. in Solids*, **127**: 267 (1994).
- ²⁹ G. D. Watkins, In *Radiation Damage in Semiconductors*, 97, Paris Dunod (1965).
- ³⁰ A. BreLOT and Charlemagne, *Radiation Effects in Semiconductors*, ed. J. W. Corbett and G. D. Watkins, New York: Cordon and Breach (1971).
- ³¹ R. C. Newman, A. R. Bean, *Radiat. Eff.* **8**: 189 (1971).
- ³² R. C. Newman, D. H. J. Totterdell, *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, **8**: 3944 (1975).
- ³³ Kinchin G. H., Pease R. S., *The Displacement of Atoms in Solids by Radiation*, *Reports on Progress in Physics*, **18**: 1 (1955).
- ³⁴ J. Bourgoin, M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors II*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New-York (1983).
- ³⁵ G. D. Watkins, *Intrinsic defects in silicon*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **3**: 227 (2000).
- ³⁶ A. K. Antonenko, V. V. Bolotov, A. V. Druvechenskii, A. Stuchinskii, V. A. Kharchenko, A. A. Stuk, *Sov. Phys. Semicond.*, **22**: 560 (1988).
- ³⁷ Ν. Α. Οικονόμου, Α. Κ. Θαναηλάκης, *Φυσική και Τεχνολογία των Ημιαγωγών*, τ.Α', εκδ. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (1996).
- ³⁸ Χ. Α. Λόντος, *Φασματοσκοπικές Μέθοδοι στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης*, Πανεπιστήμιο Αθηνών (2007).
- ³⁹ D. Maroudas, S. T. Pantelides, *Chemical Engineering Science*, **49**, No.17, pp. 3001- 3014 (1994).
- ⁴⁰ C. A. Londos, N. V. Sarlis, L. G. Fytros, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **163**, 325 (1997).

- ⁴¹ C. A. Londos, M. S. Potsidi, G. D. Antonaras, A. Andrianakis, *Physica B*, **367-377**, 165-168 (2006).
- ⁴² Y. Smimizu, M. Uematsu, and K. M. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 095901 (2007).
- ⁴³ D. Caliste and P. Pochet, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 135901 (2006);
G. D. Watkins, *J. Appl. Phys.* **103**, 106106 (2008);
A. Chroneos, R. W. Grimes, and C. Tsamis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **9**, 536 (2006);
A. Chroneos, H. Bracht, R. W. Grimes, and B. P. Uberuaga, *Mater. Sci. Eng. B* **154-155**, 72 (2008).
- ⁴⁴ A. Chroneos, R. W. Grimes, and H. Bracht, *J. Appl. Phys.* **105**, 016102 (2009);
A. Chroneos and C. A. Londos, *J. Appl. Phys.* **107**, 093518 (2010).
- ⁴⁵ D. Caliste, P. Pochet, T. Deutsch, and F. Lancon, *Phys. Rev. B* **75**, 125203 (2007).
- ⁴⁶ K. Murata, Y. Yasutake, K. Nittoh, S. Fukatsu, and K. Miki, *AIP Adv.* **1**, 032125 (2011);
H. Bracht and A. Chroneos, *J. Appl. Phys.* **104**, 076108 (2008);
A. Chroneos, *Phys. Status Solidi B* **244**, 3206 (2007).
- ⁴⁷ C. A. Londos, E. N. Sgourou, A. Chroneos, and V. V. Emtsev, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 105024 (2011).
- ⁴⁸ *Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals*, edited by F. Shimura (Academic, San Diego, 1994), Vol. **42**.
- ⁴⁹ S. D. Brotherton and P. Bradley, *J. Appl. Phys.* **53**, 5720 (1982).
- ⁵⁰ G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **121**, 1001 (1961).
- ⁵¹ J. L. Lindstrom and B. G. Svensson, in *MRS Symposia Proceeding No. 59* (Materials Research Society, Pittsburgh, 1986), p. 45.
- ⁵² L. C. Kimerling, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **31**, 221 (1977)
- ⁵³ H. G. Grimeiss, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **46**, 39 (1985).

- ⁵⁴ C. A. Londos, Phys. Status Solidi A **113**, 503 (1989).
- ⁵⁵ C. A. Londos, Phys. Status Solidi A **92**, 609 (1985).
- ⁵⁶ J. Coutinho, R. Jones, P. R. Briddon, and S. Oberg, Phys. Rev. B **62**, 10824 (2000).
- ⁵⁷ M. Pesola, J. von Boehm, T. Mattila, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **60**, 11449 (2000).
- ⁵⁸ J. W. Corbett, G. D. Watkins, and R. S. McDonald, Phys. Rev. **135**, 5A (1964).
- ⁵⁹ V. J. B. Torres, J. Coutinho, R. Jones, M. Barroso, S. Oberg, and P. R. Briddon, Physica B, **376-377**, 109 (2006).
- ⁶⁰ J. L. Lindstrom, L. I. Murin, B. G. Svensson, V. P. Markevich, and T. Hallberg, Physica B **340-342**, 509 (2003).
- ⁶¹ C. A. Londos, N. Sarlis, L. Fytros, and K. Papastergiou, Phys. Rev. B **53**, 6900 (1996).
- ⁶² V. V. Voronkov and R. Falster, J. Appl. Phys. **91**, 5802 (2001).
- ⁶³ C. A. Londos, A. Andrianakis, V. V. Emtsev, and H. Ohyama, Semicond. Sci. Technol. **24**, 075002 (2009).
- ⁶⁴ C. A. Londos, A. Andrianakis, E. N. Sgourou, V. V. Emtsev, and H. Ohyama, J. Appl. Phys. **107**, 093520 (2010).
- ⁶⁵ G. D. Watkins, Phys. Rev. B **12**, 4383 (1975).
- ⁶⁶ B. G. Svensson, J. Svensson, G. Davies, and J. W. Corbett, Appl. Phys. Lett. **51**, 2257 (1987).
- ⁶⁷ A. Chroneos, C. A. Londos, and E. N. Sgourou, J. Appl. Phys. **110**, 093507 (2011).

- ⁶⁸ E. Simoen, C. Clays, V. B. Neimash, A. Kraitichinscii, N. Kra'sko, O. Puzenko, A. Blondeel, and P. Clauws, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2838 (2000).
- ⁶⁹ M. L. David, E. Simoen, C. Clays, V. B. Neimash, N. Kra'sko, A. Kraitichinscii, V. Voytovych, V. Tishchenko, and J. F. Barbot, in *Proceedings of the High Purity Silicon VIII*, Electrochem. Soc. Ser. Proc. 2004-05, 395 (2004).
- ⁷⁰ M. L. David, E. Simoen, C. Clays, V. B. Neimash, M. Kra'sko, A. Kraitichinscii, V. Voytovych, A. Kabaldin, and J. F. Barbot, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S2255 (2005).
- ⁷¹ M. L. David, E. Simoen, C. Clays, V. B. Neimash, M. Kra'sko, A. Kraitichinscii, V. Voytovych, A. Kabaldin, and J. F. Barbot, *Solid State Phenom.* **108-109**, 373 (2005).
- ⁷² K. Milants, J. Verheyden, T. Balancira, W. Deweerdt, H. Pattyn, S. Bukshpan, D. L. Williamson, F. Vermeiren, G. Van Tendeloo, C. Vieken, S. Libbrecht, and C. Van Haesendonck, *J. Appl. Phys.* **81**, 2148 (1997).
- ⁷³ I. T. Canham, M. R. Dyball, and K. G. Barraclough, *Mater. Sci. Eng.*, B **4**, 95 (1989).
- ⁷⁴ A. BreLOT, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **19**, 220 (1992).
- ⁷⁵ E. V. Lavrov, M. Funciulli, M. Kaukonen, R. Jones, and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **64**, 125212 (2001).
- ⁷⁶ G. Davies and R. C. Newman, in *Handbook in Semiconductors*, edited by S. Mahajan (Elsevier, Amsterdam, 1994), Vol. 3, p. 1557.
- ⁷⁷ C. A. Londos, *Phys. Rev. B* **35**, 6295 (1987).
- ⁷⁸ C. A. Londos, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **27**, 2089 (1988).
- ⁷⁹ M. L. Lee, E. A. Fitzgerald, M. T. Bulsara, M. T. Currie, and A. Lochtefeld, *J. Appl. Phys.* **97**, 011101 (2005).

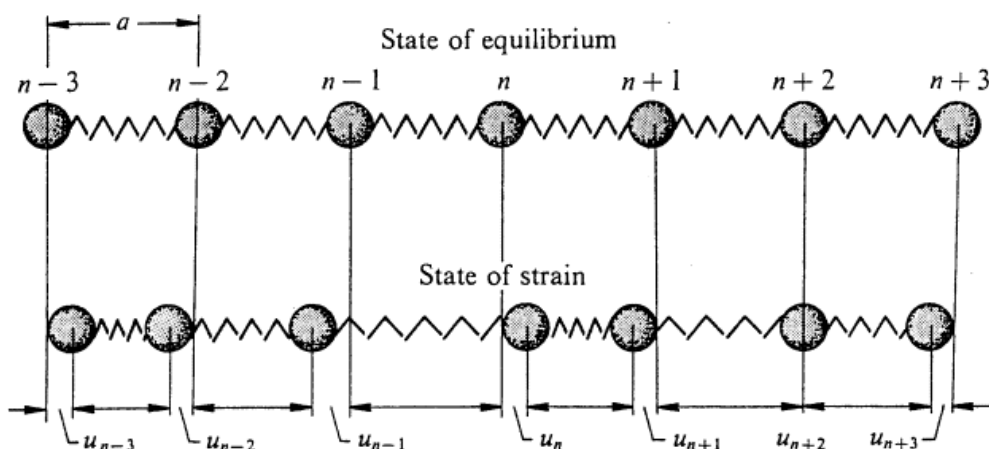
- ⁸⁰ Z. Zeng, J. D. Murphy, R. J. Falster, X. Ma, D. Yang, and P. R. Wilshaw, *J. Appl. Phys.* **109**, 063532 (2011).
- ⁸¹ K. Z. Rushchanskii, P. Pochet, and F. Lancon, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 152110 (2008);
D. Caliste, K. Z. Rushchanskii, and P. Pochet, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 031908 (2011).
- ⁸² C. Clays, E. Simoen, V. B. Neimash, A. Kraitichinscii, M. Kra'sko, O. Puzenko, A. Blondeel, and P. Clauws, *J. Electrochem. Soc.* **148**, G738 (2001).
- ⁸³ M. Kra'sko, V. V. Voitovych, V. B. Neimash, and A. M. Kraitichinscii, *Ukr. J. Phys.* **49**, 691 (2004).
- ⁸⁴ F. Shimura, T. Higushi, and R. S. Hockett, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 69 (1988).
- ⁸⁵ C. A. Londos, G. J. Antonaras, M. S. Potsidi, A. Misiuk, I. V. Antonova, and V. V. Emtsev, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S2349 (2005).
- ⁸⁶ V. V. Emtsev, Jr., C. A. J. Ammerlaan, V. V. Emtsev, G. A. Oganesyanyan, B. A. Andreev, D. F. Kuritsyn, A. Misiuk, B. Surma, and C. A. Londos, *Phys. Status Solidi B* **235**, 75 (2003).
- ⁸⁷ A. Misiuk, J. Bac Misiuk, A. Barch, A. Romano, M. Rodriguez, I. V. Antonova, V. P. Popov, C. A. Londos, and J. Jun, *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, 483 (2001).
- ⁸⁸ C. N. Koumelis, G. E. Zardas, C. A. Londos, and D. K. Leventouri, *Acta Crystallogr. A* **32**, 306 (1976).
- ⁸⁹ H. Tahini, A. Chroneos, R. W. Grimes, and A. Dimoulas, *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 195802 (2012).

Κεφάλαιο 2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

2.1 Πλεγματικές Ταλαντώσεις

Στο απλό κρυσταλλικό μοντέλο φανταζόμαστε τα άτομα στις κανονικές τους θέσεις να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, συζευγμένα ανά δύο, με δυνάμεις που θα μπορούσαν να προσομοιαστούν σε πρώτη προσέγγιση με αόρατα ελατήρια¹, η ελαστική σταθερά των οποίων διαφέρει ανάλογα με το ζεύγος των ατόμων τα οποία συνδέουν. Τα άτομα ή ιόντα ενός κρυστάλλου ταλαντώνονται (ακόμα και στο απόλυτο μηδέν) γύρω από τις πλεγματικές θέσεις (θέσεις ελάχιστης δυναμικής ενέργειας και ευσταθούς ισορροπίας). Οι παρεκκλίσεις από αυτές τις θέσεις συνεπάγονται την ανάπτυξη δυνάμεων επαναφοράς που τείνουν να επαναφέρουν το άτομο στη θέση ισορροπίας.

Για μικρές μετατοπίσεις (θεωρία διαταραχών) μπορούμε² να υποθέσουμε ότι έχουμε αρμονική συμπεριφορά (δυνάμεις επαναφοράς ανάλογες των μετατοπίσεων από τις θέσεις ισορροπίας) παρόλο που ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά στο απόλυτο μηδέν) υπάρχει αναρμονικότητα ιδιαίτερα στα στερεά με χαμηλό σημείο τήξης. Από τη θεωρία της Φασματική Ανάλυση γνωρίζουμε ότι όταν έχουμε ένα σύνολο από συζευγμένους ταλαντωτές, η πολύπλοκη κίνησή τους μπορεί να περιγραφεί ισοδύναμα ως γραμμική επαλληλία απλών αρμονικών ταλαντώσεων που ονομάζονται κανονικοί τρόποι ταλάντωσης ή αλλιώς *normal modes*. Κάθε κανονικός τρόπος ταλάντωσης περιγράφει μια κατάσταση όπου όλα τα άτομα ταλαντώνονται με σταθερές σχέσεις φάσεων, οι δε διαφορικές εξισώσεις κίνησης των αντίστοιχων κανονικών μεταβλητών που προκύπτουν, είναι αποσυσζευγμένες μεταξύ τους και «διαγωνιοποιούν» το πρόβλημα.



Σχήμα 14: Σχηματική παράσταση των ταλαντώσεων ενός γραμμικού κρυσταλλικού πλέγματος και η αντιμετώπιση των ατόμων ως ταλαντωτών.

Τα πλάτη και οι κανονικές συχνότητες των normal modes δίνονται με την εφαρμογή της Ανάλυσης κατά Fourier στη συνισταμένη πραγματική κίνηση του συστήματος. Το σύνολο αυτών των παραμέτρων (πλάτη, συχνότητες) συνιστούν το «φάσμα» του ταλαντωτή.

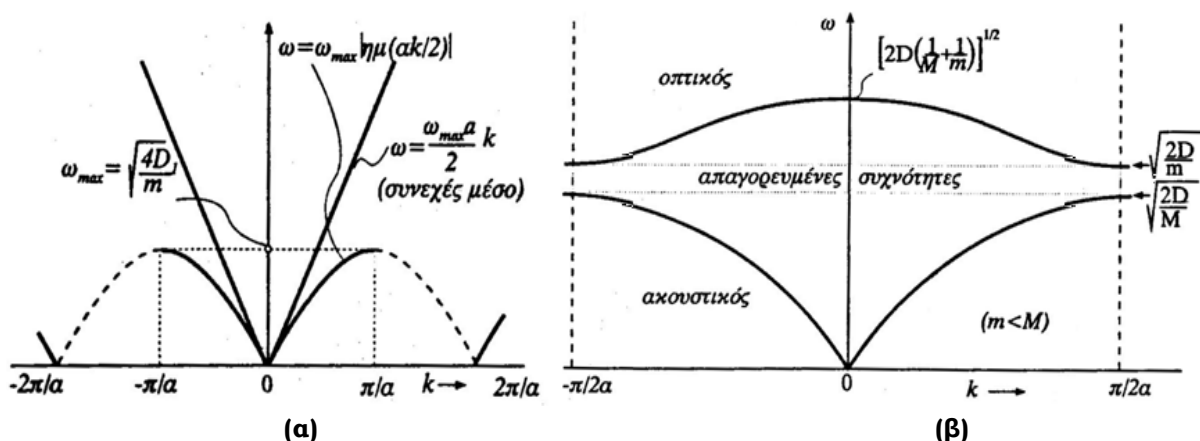
Από την απαίτηση, οι λύσεις της διαφορικής εξίσωσης κίνησης του n-οστού ατόμου του κρυστάλλου, να έχουν μορφή οδεύοντος κύματος¹ :

$$u_n = Ae^{i(qx_n - \omega t)} \quad (2.1)$$

δηλαδή να αντιστοιχούν σε κυματικές – πλεγματικές διαταραχές που να μπορούν να διαδίδονται ελεύθερα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, προκύπτει μια σχέση που μεταξύ της ω (συχνότητα) και του k (κυματαριθμός). Η σχέση $\omega = \omega(k)$ ονομάζεται εξίσωση διασποράς ή διασκεδασμού¹ ή απλά διασπορά και υποδεικνύει ποια είναι οι επιτρεπόμενα ζεύγη τιμών (ω, k) που αντιστοιχούν στα αντίστοιχα επιτρεπόμενα κύματα που μπορούν να διαδοθούν ελεύθερα εντός του κρυστάλλου.

2.1.1 Διαγράμματα Διασποράς

Η παραπάνω σχέση $\omega = \omega(k)$ απεικονίζεται γραφικά με κατάλληλα διαγράμματα διασποράς (οπτικοποίηση σχέσης διασκεδασμού) όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Στην περίπτωση ενός πραγματικού τρισδιάστατου κρυστάλλου η κατάσταση είναι κάπως πιο πολύπλοκη και απεικονίζεται με πιο σύνθετα διαγράμματα¹ .



Σχήμα 15: Διαγράμματα διασποράς σε (α) μονοατομικό και (β) διατομικό, γραμμικό πλέγμα (όπου a η πλεγματική σταθερά, m και M οι μάζες των ατόμων, D η σταθερές των ελατηρίων).

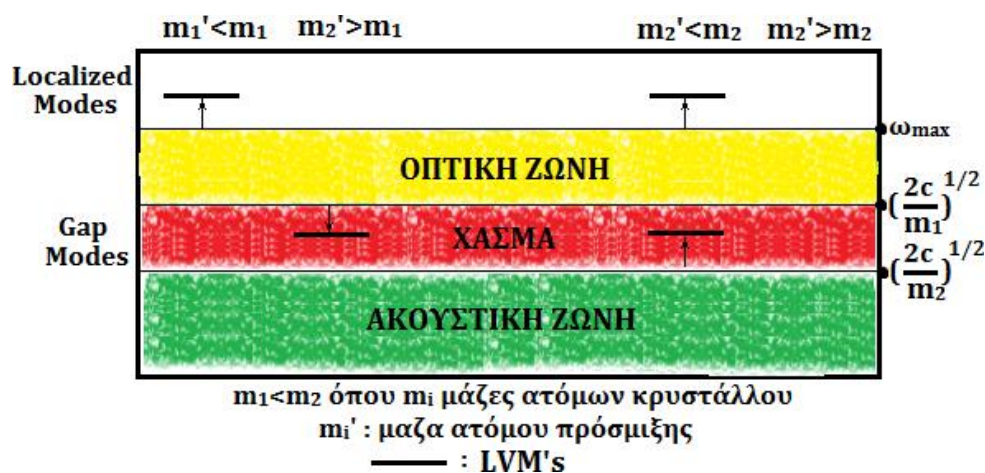
Οι καμπύλες διασποράς αλλάζουν ανάλογα με τη διεύθυνση της θεωρούμενης ταλάντωσης, είναι δηλαδή συνάρτηση κατεύθυνσης διότι αλλάζουν οι «σταθερές» των «ελατηρίων» στις διάφορες διευθύνσεις.

Επομένως, σε ένα τρισδιάστατο (3D) διατομικό ($N=2$) κρύσταλλο υπάρχουν 3 ακουστικοί κλάδοι (2TA+LA) και 3 οπτικοί κλάδοι (2TO+LO) των καμπύλων διασκεδασμού οι οποίοι γενικά δεν είναι εκφυλισμένοι και η σχέση διασκεδασμού $\omega = \omega(k)$ για κάθε κλάδο εξαρτάται από την διεύθυνση του k .

2.1.2 Εντοπισμένοι Τρόποι Ταλάντωσης (LVM's)

Οι προσμίξεις και γενικότερα οι σημειακές ατέλειες καταστρέφουν την περιοδική συμμετρία του πλέγματος¹ και προκαλούν μεταβολές στις ενέργειες των ατόμων της περιοχής της ατέλειας. Η ατέλεια ταλαντώνεται με διαφορετικό τρόπο ως προς τα γειτονικά πλεγματικά σημεία, συνιστώντας ένα μεμονωμένο ταλαντωτή που εισάγει νέες ενεργειακές στάθμες στο ενεργειακό διάγραμμα του διαταραγμένου πλέον κρυστάλλου.

Οι καινούριες αυτές συχνότητες (normal modes) εξαρτώνται από την μάζα της πρόσμιξης και τις σταθερές των δυνάμεων αλληλεπίδρασης, ενώ βρίσκονται έξω από την περιοχή επιτρεπόμενων συχνοτήτων του τέλειου κρυστάλλου. Για συγκεκριμένες προσμίξεις, (π.χ. ελαφρότερες των ατόμων του κρυστάλλου) θα δούμε αργότερα ότι $\omega_{\text{προσμι}} > \omega_{\text{max}}$ όπως φαίνεται στο σχήμα.



Σχήμα 16: Διάγραμμα συχνοτικών ζωνών διατομικού μονοδιάστατου κρυστάλλου και εντοπισμένοι τρόποι ταλάντωσης αυτού (LVM's).

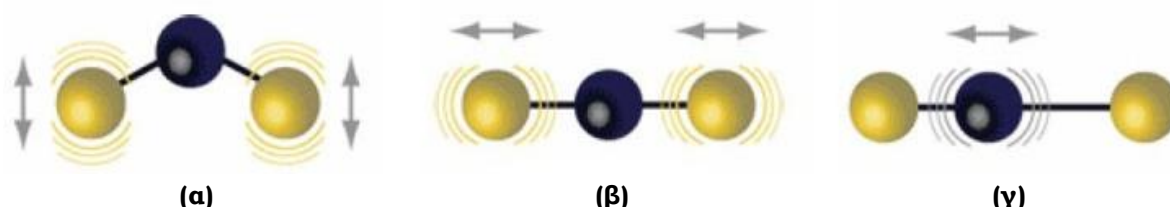
Η παρουσία του ατόμου της πρόσμιξης στο πλέγμα αναγκάζει τα γειτονικά του άτομα να συμπεριφέρονται σαν να έχουν διαφορετική μάζα (ενεργός μάζα) m^*_n όπου n ο αριθμός του ατόμου-γείτονα σε σχέση με τη θέση του ως προς την πρόσμιξη ($n = 1, 2, 3, \dots$) εννοώντας ότι με $n = 0$ παριστάνουμε τη θέση του ίδιου του ατόμου της πρόσμιξης στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Τότε, το πλάτος ταλάντωσης του n -οστού γείτονα θα δίδεται από τη σχέση:

$$u_n = u_0 e^{-2n\varepsilon_j} \quad (2.2)$$

όπου $\varepsilon_j = 1 - \frac{m_j}{m}$ με $0 < \varepsilon_j < 1$ είναι η παράμετρος μάζας της πρόσμιξης, m_j είναι η μάζα της πρόσμιξης και m είναι η μάζα ενός ατόμου του κρυστάλλου που φιλοξενεί την πρόσμιξη στο κρυσταλλικό του πλέγμα.

Ο n -οστός γείτονας ταλαντώνεται με πλάτος που μειώνεται εκθετικά σε συνάρτηση με την απόσταση (n) από την πρόσμιξη και μάλιστα όσο μειώνεται η μάζα της τελευταίας (αυξάνεται το ε_j) τόσο το φαινόμενο της ταλάντωσης περιορίζεται ολοένα και περισσότερο στους πιο κοντινούς γείτονες της πρόσμιξης. Οι αντίστοιχες ταλαντώσεις δεν μπορούν να διαδοθούν μέσα στον κρύσταλλο και λέγονται εντοπισμένες (localized) και η πειραματική μέθοδος μελέτης τους καλείται Φασματοσκοπία Εντοπισμένων Τρόπων Ταλάντωσης (Localized Vibrational Mode Spectroscopy (LVM-spectroscopy)).



Σχήμα 17: Παραδείγματα κανονικών τρόπων ταλάντωσης (normal modes) στο μόριο του CO₂ (α) γωνιακός καμπτικός (angle bending), (β) συμμετρικός εκτατικός (symmetric stretching) και (γ) αντισυμμετρικός εκτατικός (antisymmetric stretching)

2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

2.2.1 Αρχή Φασματοσκοπίας Υπερύθρου

Η έρευνα των κρυσταλλικών σωμάτων σε τέτοιο βαθμό, ώστε να είναι γνωστές σε βάθος τόσες πληροφορίες για τη δομή και τις ιδιότητες τους θα ήταν αδύνατη χωρίς την ύπαρξη και χρήση μεθόδων οι οποίες μας δείχνουν τι ακριβώς συμβαίνει «μέσα» στον κρύσταλλο. Στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης διαθέτουμε¹ πολλές μεθόδους που μας αποκαλύπτουν τη δομή των κρυστάλλων (και εμμέσως διαδικασίες που μπορεί να λαμβάνουν χώρα σ' ένα κρύσταλλο) όπως την κρυσταλλική περίθλαση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ακτινών-X (Debye-Scherrer, Στρεφόμενου κρυστάλλου, Μέθοδος Laue), την κρυσταλλική περίθλαση σωματιδιακής ακτινοβολίας (νετρονίων, ηλεκτρονίων), και μας παρέχουν διάφορες πληροφορίες για τα υπό μελέτη υλικά, όπως η φασματοσκοπία (υπέρυθρη, βαθιών σταθμών DLTS, αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης ATR, μεταβατική MTCS, PITS, οπτική DLOS), διηλεκτρική

φασματοσκοπία TSDC, φασματοσκοπία φθορισμού, φλογοφωτομετρία, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού κ.ά.

Η Φασματοσκοπία έχει την προέλευσή της στο περίφημο εκείνο πείραμα του Νεύτωνα που πρώτος το 1668 επέτυχε να λάβει φάσμα του ηλιακού φωτός με παρεμβολή ενός διαφανούς πρίσματος στη πορεία λεπτής φωτεινής δέσμης. Από τότε μέχρι σήμερα η Φασματοσκοπία έχει εξελιχθεί αλματωδώς και συμπεριλάβει τη μελέτη φασμάτων σε όλες τις περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και πέραν του ορατού φωτός, όπως είναι τα ραδιοκύματα, τα μικροκύματα, το απώτερο και εγγύς υπέρυθρο, το υπεριώδες, τις ακτίνες X και τις ακτίνες γ, καθώς επίσης και μη ηλεκτρομαγνητική (σωματιδιακή) ακτινοβολία που παρουσιάζει βεβαίως κυματική συμπεριφορά (κυματική θεωρία της ύλης κατά de Broglie).

Η υπέρυθρη ακτινοβολία καλύπτει περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με μήκη κύματος από 0.8μm έως 1mm, από το ερυθρό του ορατού έως τα μικροκύματα⁴. Ο William Coblentz απέδειξε ότι διαφορετικές ομάδες ατόμων και μορίων απορροφούν συγκεκριμένα και χαρακτηριστικά μήκη κύματος στην περιοχή του υπέρυθρου.

Η πλέον διαδεδομένη πειραματική μέθοδος μελέτης των εντοπισμένων τρόπων ταλάντωσης που οφείλονται σε κάποια πρόσμιξη σε ομοιοπολικούς κρυστάλλους, είναι η υπέρυθρη φασματοσκοπία. Στη μέθοδο αυτή, υπέρυθρη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει στον κρύσταλλο και εάν η συχνότητα της συμπίπτει με κάποια συχνότητα ταλάντωσης των L.V.M.'s του κρυστάλλου τότε έχουμε συντονισμό, με άμεση συνέπεια τη μέγιστη απορρόφηση ακτινοβολίας και την εμφάνιση συγκεκριμένων κορυφών απορρόφησης στο φάσμα της απορρόφησης του κρυστάλλου. Ειδικά οι εντοπισμένοι τρόποι ταλάντωσης σε ομοιοπολικούς κρυστάλλους που οφείλονται σε κάποια πρόσμιξη οδηγούν σε συγκεκριμένες κορυφές στο φάσμα απορρόφησης του κρυστάλλου στο υπέρυθρο. Μέσω των κορυφών αυτών μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση των προσμίξεων στον κρύσταλλο και να εξάγουμε πληροφορίες για τη θέση της πρόσμιξης στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή⁴, του μορίου που μελετάται, δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπέρυθρου υπο τη μορφή γραμμών απορρόφησης και μπορούν να μας δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών, που υπάρχουν στο δείγμα. Συνήθως μετράται η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σε σχέση με συχνότητα η οποία εκφράζεται από το νόμο των Beer-Lambert.

Η υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από όλα τα σώματα που έχουν που έχουν ορισμένη θερμοκρασία. Τα μόρια ενός αερίου, υγρού ή στερεού σώματος βρίσκονται σε διαρκή θερμική κίνηση, σε κάθε θερμοκρασία πάνω από το απόλυτο μηδέν. Δεδομένου

ότι τα άτομα που σχηματίζουν τα μόρια περιέχουν ηλεκτρικά φορτία, λειτουργούν ως κέντρα ταλάντωσης ηλεκτρικού φορτίου και άρα ως πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ευρεία περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Εκτός από τον Ήλιο, στις πηγές υπέρυθρων ακτίνων περιλαμβάνονται επίσης οι φλόγες, οι σπινθήρες και οι ηλεκτρικές εκκενώσεις, οι λαμπτήρες ατμών υδραργύρου, οι λαμπτήρες νέον, οι λαμπτήρες πυράκτωσης βολφαμίου ή άνθρακα, εφόσον λειτουργούν σε χαμηλότερη από την κανονική τάση, ορισμένες διατάξεις λέιζερ αερίου, οι διόδοι κ.ά.

Ως ιδανική πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας θα μπορούσε να θεωρηθεί εκείνη που θα παρείχε συνεχή και υψηλή ενέργεια ακτινοβολήσης σε όλο το εύρος του υπέρυθρου φάσματος. Το ολικό ποσό της ενέργειας που ακτινοβολεί και η φασματική κατανομή αυτής της ενέργειας είναι άμεσα εξαρτώμενα από τη θερμοκρασία της πηγής. Είναι φανερό ότι η σχισμή ενός μέλανος σώματος σε υψηλή θερμοκρασία θα αποτελούσε την ιδανική πηγή για την περίπτωση αυτή, ωστόσο κάτι τέτοιο δεν είναι εφικτό για την τεχνολογία των φασματόμετρων που συζητάμε. Παρόλα αυτά αρκετές πηγές υπέρυθρης ακτινοβολίας που ακολουθούν τα χαρακτηριστικά μέλανος σώματος στην υπέρυθρη περιοχή έχουν κατασκευαστεί όπως οι :

Globar : Κατασκευάζεται από καρβίδιο του πυριτίου. Λειτουργεί σε θερμοκρασία (1200-1250) °C και παράγει ισχύ 125 Watt , από τα οποία το μεγαλύτερο μέρος την θερμαίνει. Για να αποτραπεί η μετάδοση θερμότητας στο υπόλοιπο σύστημα περιβάλλεται από υδατικό κάλυμμα. Η περιοχή συχνοτήτων που ακτινοβολεί κυμαίνεται στο εύρος (50 – 8750) cm⁻¹. Χαρακτηρίζεται από σταθερότητα, μακρά διάρκεια λειτουργίας, ενώ το μειονέκτημα της είναι η έντονη παραγωγή θερμότητας .

Nichrome wire : Κατασκευάζεται από χρωμιούχο νικέλιο. Λειτουργεί σε θερμοκρασία (1200-1250) °C και παράγει ισχύ μικρότερη από την *Globar*, συνεπώς θερμαίνεται λιγότερο. Προκειμένου να μην μεταδίδει θερμότητα στο υπόλοιπο σύστημα μπορεί να κρυώνει χρησιμοποιώντας αέρα . Ακτινοβολεί στην περιοχή συχνοτήτων (400-7500) cm⁻¹. Χαρακτηρίζεται από μικρή διάδοση θερμότητας στο υπόλοιπο σύστημα, αλλά έχει μικρή διάρκεια ζωής.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

Τύπος Ακτινοβολίας	Συχνότητα ^(a) (s ⁻¹)	Μήκος κύματος (cm)	Ενέργεια (eV)	Τύπος μοριακής ή ατομικής μεταβολής	Τύπος φασματοσκοπίας
Ραδιοκύματα	10 ⁵ –10 ⁹	10 ⁵ –10 ¹	10 ⁻⁹ –10 ⁻⁵	Προσανατολισμός πυρηνικού spin σε μαγνητικό πεδίο	πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) ^(v) Πυρηνικού τετραπολικού συντονισμού (NQR) ^(v)
Μικροκύματα	10 ⁹ –10 ¹¹	10 ¹ –10 ⁻¹	10 ⁻⁵ –10 ⁻³	Προσανατολισμός ηλεκτρονικού spin σε μαγνητικό πεδίο Περιστροφή βαρέων μορίων	Ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (ESR) ^(δ) Άπω υπέρυθρου, Μικροκυμάτων
Άπω υπέρυθρο	10 ¹¹ –10 ¹³	10 ⁻¹ –2 × 10 ⁻³	10 ⁻³ –10 ⁻¹	Περιστροφή ελαφρών μορίων Ταλαντώσεις βαρέων μορίων	Άπω υπέρυθρο
Υπέρυθρο	10 ¹³ –10 ¹⁴	2 × 10 ⁻³ –7 × 10 ⁻⁵	10 ⁻¹ –10 ⁰	Ταλαντώσεις ελαφρών μορίων Ταλάντωση-Περιστροφή	Υπέρυθρου (IR) ^(ε)
Υπεριώδες, Ορατό και Εγγύς υπέρυθρο	10 ¹⁴ –10 ¹⁵	7 × 10 ⁻⁵ –2 × 10 ⁻⁵	10 ⁰ –10 ¹	Μεταπτώσεις ηλεκτρονίων σθένους Διάσπαση χημικών δεσμών	Ηλεκτρονική, Φθορισμού Ατομικής απορρόφησης, Raman ^(στ)
Υπεριώδες	10 ¹⁵ –10 ¹⁷	2 × 10 ⁻⁵ –2 × 10 ⁻⁷	10 ¹ –10 ³	Ιονισμός ατόμων και μορίων Διάσπαση χημικών δεσμών	
Ακτίνες Χ	10 ¹⁷ +10 ¹⁹	2 × 10 ⁻⁷ –2 × 10 ⁻⁹	10 ³ –10 ⁵	Απόσπαση εσωτερικών ηλεκτρονίων	Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία ακτίνων Χ (XPS) ^(ζ) περίθλαση ακτίνων Χ
Ακτίνες γ	10 ¹⁹ –10 ²¹	10 ⁻⁹ –10 ⁻¹¹	10 ⁵ –10 ⁷	Διάσπαση πυρήνων	Mössbauer

2.2.2 Διπολική Ροπή και Μηχανισμός Απορρόφησης IR

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την κρυσταλλική ύλη μπορεί ισοδύναμα να περιγραφεί με την αλληλεπίδραση των φωτονίων της με τα φωνόνια που αναπαριστούν τις ατομικές πλεγματικές ταλαντώσεις. Σε αυτή την περιγραφή το φαινόμενο της πλεγματικής απορρόφησης συνίσταται στη μετατροπή της ενέργειας των απορροφημένων φωτονίων σε ενέργεια φωνονίων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τα τελευταία επιβάλλεται να έχουν την ίδια ενέργεια και ορμή με τα φωτόνια που απορροφήθηκαν, ενώ ταυτόχρονα να εγείρουν τρόπους ταλάντωσης τέτοιους που να μεταβάλλουν τη διπολική ροπή μιας δομής στο εσωτερικό του κρυστάλλου, επιτρέποντας έτσι τη σύζευξη της διπολικής ροπής με το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας⁵. Η σύζευξη επιτυγχάνεται κυρίως μέσω τριών μηχανισμών:

- 1) Ο μηχανισμός ενός φωνονίου (μονοφωνονικός) κατά τον οποίο για κάθε φωτόνιο που απορροφάται, δημιουργείται ένα και μοναδικό φωνόνιο στο πλέγμα του κρυστάλλου. Κυριαρχεί σε ιοντικούς κρυστάλλους όπου το οπτικό φωνόνιο που δημιουργείται προκαλεί ταλάντωση των αντίθετα φορτισμένων ιόντων, με αποτέλεσμα την άμεση μεταβολή της διπολικής ροπής του κρυστάλλου, ενώ δεν παίζει κανένα ρόλο για την περίπτωση των ομοιοπολικών κρυστάλλων. Στους ομοιοπολικούς κρυστάλλους η κατανομή του φορτίου γύρω από τα γειτονικά άτομα είναι συμμετρική και έτσι η διπολική ροπή σε αυτούς τους κρυστάλλους

είναι χωρικά αμετάβλητη και ίση με μηδέν. Κατά συνέπεια αυτοί οι κρύσταλλοι δεν μπορούν να απορροφήσουν με διαδικασία ενός φωνονίου⁶. Όταν υπάρχουν προσμίξεις βέβαια διαταράσσεται η ισορροπία και είναι δυνατός ο μηχανισμός ενός φωνονίου λόγω της προϋπάρχουσας δημιουργημένης διπολικής ροπής της ατέλειας. Να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός αυτός πραγματοποιείται μόνο σε μία συγκεκριμένη συχνότητα της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η απορρόφηση με διαδικασία ενός φωνονίου λαμβάνει χώρα μόνο όταν η συχνότητα του φωτονίου ισούται με τη συχνότητα που αντιστοιχεί στο μέγιστο του (εγκάρσιου) οπτικού κλάδου του κρυστάλλου⁷. Για αυτό το λόγο, σε υλικά στα οποία απουσιάζει⁸ ο οπτικός κλάδος (όπως π.χ. στο χαλκό) δεν μπορεί να υπάρξει μονοφωνονική απορρόφηση. Από την άλλη μεριά, αν υπάρχουν πολλοί οπτικοί (εγκάρσιοι) κλάδοι, θα υπάρχει απορρόφηση στο μέγιστο του κάθε κλάδου.

- 2) Ο μηχανισμός δυο ή περισσότερων φωνονίων κατά τον οποίο για κάθε φωτόνιο που απορροφάται, περισσότερα από ένα φωνόνια δημιουργούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η απορρόφηση με διαδικασία δύο φωνονίων συμβαίνει σε μία ευρεία περιοχή συχνοτήτων αντίθετα από την απορρόφηση με διαδικασία ενός φωνονίου, που πραγματοποιείται σε μία μόνο συχνότητα. Το πρώτο φωνόνιο δημιουργεί αλλαγές στην πυκνότητα του ηλεκτρικού φορτίου (επάγονται φορτία στα άτομα) με αποτέλεσμα την εμφάνιση προσωρινής ηλεκτρικής διπολικής ροπής ώστε το δεύτερο φωνόνιο, προκαλώντας με τη σειρά του ταλαντώσεις αυτών των ατόμων, να οδηγεί στη μεταβολή αυτής της διπολικής ροπής και να οδηγεί στην απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αντίστοιχης συχνότητας⁹. Απορρόφηση με διαδικασία δύο φωνονίων δίνουν όλοι οι κρύσταλλοι, τόσο οι ιοντικοί και οι πολωμένοι ομοιοπολικοί, όσο και οι μη πολωμένοι ομοιοπολικοί. Στους κρυστάλλους που δίνουν απορρόφηση με διαδικασία ενός φωνονίου, η διαδικασία δύο φωνονίων παίζει δευτερεύοντα ρόλο. Αντίθετα, η απορρόφηση με διαδικασία δύο φωνονίων κυριαρχεί στους ομοιοπολικούς κρυστάλλους

Η απορρόφηση με διαδικασία δυο φωνονίων έχει ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο πιο ισχυρή είναι η απορρόφηση. Για το λόγο αυτό είναι προτιμότερο οι μετρήσεις να λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

- 3) Ο μηχανισμός ενός φωνονίου εξαιτίας ατελειών ή προσμίξεων στον κρύσταλλο¹⁰. Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου δημιουργείται ένα φωνόνιο στην περιοχή της ατέλειας το οποίο εγείρει έναν τρόπο ταλάντωσης της. Εάν ο τρόπος αυτός ταλάντωσης της, μεταβάλλει τη διπολική ροπή, η ατέλεια είναι «οπτικά ενεργή», δηλαδή απορροφά ακτινοβολία στο υπέρυθρο. Επιπλέον το φωνόνιο αυτό δε

διαδίδεται στον κρύσταλλο διότι με την ενέργεια του ταλαντώνεται μόνο η ατέλεια. Πρόκειται δηλαδή για εντοπισμένο φωνόνιο.

Γενικά, η ατομική απορρόφηση λαμβάνει χώρα για συχνότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου. Γι' αυτό και τα φαινόμενα αυτά μελετώνται από τα εργαστήρια υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

2.2.3 Κβαντομηχανική Περιγραφή Μονοφωνονικής και Διφωνονικής Απορρόφησης

Θεωρώντας την αδιατάρακτη μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου συμβολίζουμε με H_0 τη χαμιλτονιανή συνάρτηση της. Η προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με συχνότητα ω και ηλεκτρική συνιστώσα $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$ αλληλεπιδρά με τη διπολική ροπή $\vec{\mu}$ της κυψελίδας οπότε η νέα χαμιλτονιανή μπορεί να γραφτεί ως:

$$H = H_0 + V(t) \quad (2.3)$$

όπου $V(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ το δυναμικό της διαταραχής που οφείλεται στην πρόσπτωση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου στη μοναδιαία κυψελίδα. Αν θεωρήσουμε, χωρίς βλάβη της γενικότητας, ότι η διεύθυνση πόλωσης του ηλεκτρικού πεδίου, όπως και η διεύθυνση στην οποία βρίσκεται και μεταβάλλεται η ηλεκτρική διπολική ροπή $\vec{\mu}$, είναι ο άξονας z , τότε σύμφωνα με τη θεωρία των χρονεξαρτημένων διαταραχών εφαρμοσμένη στην περίπτωση περιοδικών διαταραχών¹¹ και εξαιτίας του γεγονότος ότι το δυναμικό διαταραχής είναι μικρό σε σχέση με την αδιατάρακτη χαμιλτονιανή H_0 , η χαμιλτονιανή γράφεται σε αυτή την περίπτωση¹², ως εξής:

$$\Gamma = \frac{\pi^2 E_0^2}{h \Delta E} |\langle f | \mu | i \rangle|^2 \quad (2.4)$$

όπου Γ είναι ο ρυθμός μετάβασης από την αρχική κατάσταση $|i\rangle$ στην τελική κατάσταση $|f\rangle$. Η αναπτυγμένη κατά Taylor ηλεκτρική διπολική ροπή για σχετικά μικρές από μετατοπίσεις z από τη θέση ισορροπίας είναι:

$$\mu = \mu_{eq} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial z}\right)_{eq} z + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial z^2}\right)_{eq} \frac{z^2}{2} + \dots \quad (2.5)$$

όπου ο δείκτης eq δηλώνει την θέση ισορροπίας (equilibrium). Με βάση το ανάπτυγμα (2.5) μπορούμε να γράψουμε την (2.4) ως εξής:

$$\Gamma = \frac{\pi^2 E_0^2}{h \Delta E} \left\{ |\langle f | \mu_{eq} | i \rangle|^2 + \left| \langle f | \left(\frac{\partial \mu}{\partial z}\right)_{eq} z | i \rangle \right|^2 + \left| \langle f | \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial z^2}\right)_{eq} \frac{z^2}{2} | i \rangle \right|^2 + \dots \right\} \quad (2.6)$$

Ο πρώτος όρος της αγκύλης της (2.6) δε συνεισφέρει στο ρυθμό μετάβασης Γ αφού η ηλεκτρική διπολική ροπή στη θέση ισορροπίας μ_{eq} είναι μια σταθερά που βγαίνει έξω από το εσωτερικό γινόμενο και οι καταστάσεις $|i\rangle$ και $|f\rangle$ είναι ορθοκανονικές μεταξύ τους, δηλαδή το εσωτερικό τους γινόμενο είναι μηδέν, $\langle f|i\rangle = 0$.

Η απορρόφηση από τον κρύσταλλο πραγματοποιείται¹³ μέσω του δεύτερου και του τρίτου όρου της αγκύλης (καθώς και μέσω ανώτερων όρων, οι οποίοι όμως έχουν μικρή συνεισφορά). Συγκεκριμένα, ο δεύτερος όρος της αγκύλης αναφέρεται στην απορρόφηση με διαδικασία ενός φωνονίου. Βλέπουμε εδώ την αναγκαιότητα να υπάρχει χωρικά μεταβαλλόμενη ηλεκτρική διπολική ροπή $\left(\frac{\partial\mu}{\partial z}\right)_{eq} \neq 0$, προκειμένου να μπορεί να πραγματοποιηθεί αυτή η διαδικασία. Ο τρίτος όρος της αγκύλης αναφέρεται στην απορρόφηση με διαδικασία δύο φωνονίων και ισχύει πάντα.

2.2.4 Κατηγορίες Απορρόφησης IR

Διακρίνουμε τρεις (3) βασικές κατηγορίες απορρόφησης στο υπέρυθρο από κρυστάλλους ημιαγωγών^{14,15}

- 1) Ηλεκτρονική απορρόφηση³ (near IR 1-5 μm) των φωτονίων από ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους ή μιας στάθμης δότη στο χάσμα προς τη ζώνη αγωγιμότητας είτε από ηλεκτρόνια σθένους προς μια στάθμη αποδέκτη στο χάσμα, είτε από ηλεκτρόνια σθένους προς τη στάθμη ατέλειας/πρόσμιξης (localized modes) είτε από τη στάθμη αυτή στη ζώνη αγωγιμότητας. Οι τρεις αυτές διαδικασίες αυτές καθορίζουν την λεγόμενη αιχμή της ηλεκτρονικής απορρόφησης (δηλαδή σε μικρότερα μήκη κύματος έχουμε μόνο ηλεκτρονικές μεταβάσεις) που για το Si βρίσκεται στα 8500 cm^{-1} .
- 2) Ατομική-Πλεγματική απορρόφηση¹⁴ όπου η ενέργεια των φωτονίων μετατρέπεται σε ενέργεια ταλάντωσης των ατόμων και με προϋπόθεση ότι η διπολική ροπή του κρυστάλλου μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της απορρόφησης ώστε να υπάρχει μηχανισμός σύζευξης

Η σύζευξη επιτυγχάνεται μέσω τριών μηχανισμών όπως αναφέρθηκε ανωτέρω:

- 1) Ο μονοφωνονικός κατά τον οποίο για κάθε απορροφούμενο φωτόνιο δημιουργείται ένα φωνόνιο στο πλέγμα του κρυστάλλου. Κυριαρχεί σε ιοντικούς κρυστάλλους όπου το οπτικό φωνόνιο που δημιουργείται προκαλεί ταλάντωση των αντίθετα φορτισμένων ιόντων, με αποτέλεσμα την άμεση μεταβολή της διπολικής ροπής του κρυστάλλου.

- 2) Ο πολυφωνονικός κατά τον οποίο για κάθε φωτόνιο που απορροφάται περισσότερα από ένα φωνόνια δημιουργούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα (ενδογενής απορρόφηση και βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ ω_{\max} και $2\omega_{\max}$). Σε μη πολωμένους κρυστάλλους όπως του Si ή του Ge των οποίων τα άτομα είναι αφόρτιστα, ο μηχανισμός των δυο φωνονίων είναι καθοριστικός διότι το πρώτο φωνόνιο σπάζει την συμμετρία αντιστροφής της κυψελίδας και φορτίζει τα δυο άτομα που αυτή περιέχει ενώ το δεύτερο προκαλεί την ταλάντωση τους με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η διπολική ροπή του κρυστάλλου¹⁵. Σε αντίθεση με τις άλλες, η ένταση της πολυφωνονικής απορρόφησης ελαττώνεται μειούμενης της θερμοκρασίας.
- 3) Ο μονοφωνονικός εξαιτίας ατελειών ή προσμίξεων στον κρυστάλλο¹⁶. Οι πολώσεις των ηλεκτρονικών νεφών που προκαλούνται στην γειτονιά της πρόσμιξης οδηγούν στην εμφάνιση διπολικής ροπής και συνεπώς είναι πλέον επιτρεπτή η απορρόφηση με την διαδικασία ενός φωνονίου. Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου δημιουργείται ένα φωνόνιο στην περιοχή της ατέλειας το οποίο εγείρει έναν τρόπο ταλάντωσης της. Επειδή η ατέλεια έχει ενεργό φορτίο, εάν ο τρόπος αυτός ταλάντωσης της μεταβάλλει την διπολική ροπή του κρυστάλλου η ατέλεια είναι οπτικά ενεργή. Επιπλέον το φωνόνιο αυτό δεν διαδίδεται στον κρυστάλλο επειδή με την ενέργεια του ταλαντώνεται μόνο η ατέλεια. Πρόκειται δηλαδή για εντοπισμένο φωνόνιο. Η ατομική απορρόφηση συμβαίνει σε μήκη κύματος του μέσου Υπερύθρου δηλαδή στην περιοχή ($400-2000 \text{ cm}^{-1}$).
- 4) Ο πολυφωνονικός (δύο φωνονίων) εξαιτίας ατελειών ή προσμίξεων στον κρυστάλλο. Το φωτόνιο απορροφάται και δημιουργεί δύο φωνόνια. Το πρώτο προκαλεί την απομάκρυνση του ενός ατόμου από την θέση ισορροπίας του σε τρόπο που να επάγει φορτίο στο δεύτερο άτομο, ενώ το δεύτερο προκαλεί την ταλάντωση του φορτισμένου πλέον δεύτερου ατόμου.
- 5) Απορρόφηση ελευθέρων φορέων (ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, και οπών στη ζώνη σθένους).

2.2.5 Εντοπισμός Ατελειών μέσω Φασματοσκοπίας Υπερύθρου

Οι ατέλειες δίνουν κατά την αλληλεπίδραση τους με την H/M ακτινοβολία είτε:

1. Ταλαντωτικές μεταβάσεις
2. Ηλεκτρονικές μεταβάσεις

Στην πρώτη (εντοπισμός LVM) η ατέλεια διεγείρεται σε υψηλότερη ταλαντωτική ενεργειακή κατάσταση. Η ενδεδειγμένη φασματοσκοπία γι' αυτό είναι η dispersive kind

IR. Μειονέκτημα της είναι η μικρή διακριτική ικανότητα ($\sim 4\text{cm}^{-1}$) όμως δεν απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες μέτρησης ούτε συνθήκες κενού.

Στην δεύτερη βασιζόμαστε στο ότι σε χαμηλή θερμοκρασία ένα δέσμιο ηλεκτρόνιο (ή μια οπή) ευρισκόμενο στη βασική κατάσταση ενός ατόμου δότη (ή ενός αποδέκτη) διεγείρεται σε μια υψηλότερη δέσμια. Η τεχνική που χρησιμοποιείται είναι η Fourier Transform InfraRed (FTIR). Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η πολύ μεγάλη διακριτική ικανότητα περίπου 0.04cm^{-1} , ενώ απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες και ο κρύσταλλος υπό κενό. Αναλυτικά για αυτή θα αναφερθούμε παρακάτω.

Η πλέον διαδεδομένη πειραματική μέθοδος μελέτης των εντοπισμένων τρόπων ταλάντωσης Local Vibration Modes (LVM's), που οφείλονται σε κάποια πρόσμιξη ή γενικά σημειακή ατέλεια σε ομοιοπολικούς κρυστάλλους όπως είναι οι κρύσταλλοι πυριτίου, είναι η υπέρυθη φασματοσκοπία. Όταν Η/Μ ακτινοβολία συχνότητας ίσης με τη συχνότητα των LVM's προσπέσει πάνω στον κρύσταλλο, τότε έχουμε συντονισμό δηλαδή μέγιστη απορρόφηση ακτινοβολίας από τις διάφορες ατέλειες, με άμεση συνέπεια την εμφάνιση συγκεκριμένων κορυφών στο φάσμα απορρόφησης του κρυστάλλου. Μέσω των κορυφών αυτών μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση των προσμίξεων στον κρύσταλλο και να εξάγουμε διάφορες πληροφορίες για την πρόσμιξη στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Κάθε εντοπισμένος τρόπος ταλάντωσης δίνει στο φάσμα μια κορυφή με χαρακτηριστικό ύψος $a(\omega)$, που αναφέρεται στην ένταση της απορρόφησης, και πλάτος $\Delta\omega$. Πειραματικά το πλάτος ημισείας τιμής (FWHM) της γραμμής ενός LVM μικραίνει όσο μικραίνει η θερμοκρασία. Επίσης η ενδογενής απορρόφηση από τον κρύσταλλο (οφειλόμενη σε διαδικασία απορρόφησης με δύο φωνόνια) ελαττώνεται με την θερμοκρασία. Δεδομένου ότι η ενδογενής απορρόφηση είναι στην περιοχή $(\omega_{\max}, 2\omega_{\max})$ όπου οι προσμίξεις δίνουν τα αντίστοιχα LVM's τους είναι σαφές ότι για καλύτερες πειραματικές μετρήσεις (δηλαδή λεπτές γραμμές προσμίξεων στο φάσμα μη επηρεαζόμενες από τον «θόρυβο» της ενδογενούς απορρόφησης) απαιτείται τα πειράματα να διεξάγονται σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες θερμοκρασίες¹⁶. Υπάρχει ένα όριο εύρεσης της συγκέντρωσης της πρόσμιξης της τάξης $N_{\text{op}} = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ με την έννοια ότι μικρότερες συγκεντρώσεις προσμίξεων δεν εντοπίζονται με την μέθοδο IR.

Ο υπολογισμός της ολοκληρωμένης απορρόφησης των οπτικά ενεργών εντοπισμένων συχνοτήτων ατελειών σε έναν κρύσταλλο Si σύμφωνα με την κλασική φυσική γίνεται ως εξής: Στο κλασικό μοντέλο¹⁸ ο τρόπος ταλάντωσης της ατέλειας προσομοιάζεται με την ταλάντωση ενός ηλεκτρικού διπόλου, διεγερόμενο από εξωτερικό αίτιο δηλαδή την ηλεκτρική συνιστώσα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Η ταλάντωση του διπόλου περιέχει και γραμμικό όρο απόσβεσης, με συντελεστή απόσβεσης γ . $E(t)$ είναι το μέτρο του ηλεκτρικού πεδίου στη θέση όπου βρίσκεται το δίπολο.

Θα θεωρήσουμε ότι η ατέλεια στον κρύσταλλο είναι ένα δίπολο που συνίσταται από ένα άτομο με φορτίο $+q$ και μάζα m και ένα άτομο με φορτίο $-q$ και μάζα M . Το δίπολο τίθεται σε εξαναγκασμένη ταλάντωση υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της IR ακτινοβολίας. Η ιδιοσυχνότητα ταλάντωσης του δίπολου είναι:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (2.7)$$

όπου f η σταθερά δύναμης μεταξύ των δυο ατόμων, ενώ μ η ανηγμένη μάζα του δίπολου που είναι ίση με:

$$\mu = [(1/M) + (1/m)]^{-1} \quad (2.8)$$

Η μονοδιάστατη εξίσωση κίνησης της είναι¹⁸:

$$\mu \ddot{x} + \mu \gamma \dot{x} + \mu \omega_0^2 x = qE(t) \quad (2.9)$$

Όπου γ ο συντελεστής απόσβεσης της ταλάντωσης της ατέλειας. Το γ έχει διαστάσεις συχνότητας και εξαρτάται από τη συχνότητα της ακτινοβολίας, ενώ $E(t)$ το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας.

Το πλάτος x_0 της ταλάντωσης της ατέλειας ισούται με¹⁸:

$$x_0 = \frac{qE_0}{\mu \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}} \quad (2.10)$$

όπου ω η συχνότητα της IR ακτινοβολίας E_0 το πλάτος ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας. Ο ρυθμός απορρόφησης ενέργειας της ατέλειας στον χρόνο ενός κύκλου της ακτινοβολίας $\left(\frac{2\pi}{\omega}\right)$ ή διαφορετικά η μέση απορροφόμενη ισχύς της ατέλειας είναι¹⁸

$$\langle P_{abs} \rangle = \frac{\gamma \mu \omega^2 x_0^2}{2} \quad (2.11)$$

Θεωρώντας ότι περιέχονται N ατέλειες στη μονάδα του όγκου του κρυστάλλου, ο συντελεστής απορρόφησης τους ορίζεται ως $\alpha(\omega)$ και είναι ίσος με¹⁸

$$\alpha(\omega) = \frac{N \langle P_{abs} \rangle}{I_0} \quad (2.12)$$

όπου I_0 η ένταση της προσπίπτουσας στον κρύσταλλο IR ακτινοβολίας που είναι ίση με¹⁸

$$I_0 = n \frac{E_0^2}{8\pi} \quad (2.13)$$

όπου ℓ η ταχύτητα του φωτός και n δείκτης διάθλασης του κρυστάλλου Si.

Η (2.12) με χρήση των (2.11), (2.10) και (2.13) γίνεται¹⁸

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\gamma Nq^2}{cn\mu} \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.14)$$

Η ολοκληρωμένη απορρόφηση των ατελειών στον κρύσταλλο θα είναι¹⁸

$$A = \int_0^{+\infty} \alpha(\omega) d(\omega) \quad (2.15)$$

Αντικαθιστώντας στην (2.15) την έκφραση του συντελεστή απορρόφησης (2.14) καταλήγουμε στην

$$A = \frac{4\pi\gamma Nq^2}{nc\mu} \int_0^{+\infty} \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} d(\omega) \quad (2.16)$$

Το ολοκλήρωμα της εξίσωσης (2.16) έχει πρακτικά τιμή μηδέν για όλες τις συχνότητες της IR ακτινοβολίας εκτός από μια στενή ζώνη συχνοτήτων γύρω από την τιμή ω_0

$$\omega = \omega_0 \pm \delta\omega \quad (2.17)$$

όπου $\delta\omega \ll \omega_0$.

Στη ζώνη των συχνοτήτων αυτών, δεδομένου ότι η συχνότητα γ εξαρτάται από την συχνότητα της ακτινοβολίας, θα ισχύει¹⁸ $\gamma \ll \omega_0$

και η ολοκληρωμένη απορρόφηση των ατελειών στον κρύσταλλο (2.16) θα είναι¹⁸

$$A = \frac{2\pi^2 Nq^2}{nc\mu} \quad (2.18)$$

Εδώ στην περίπτωση μια πρόσμιξης, το q δεν είναι το πραγματικό φορτίο της πρόσμιξης αλλά το ενεργό, δηλαδή το λεγόμενο «εμφανές φορτίο» της. Αντιπροσωπεύει τον βαθμό σύζευξης του κανονικού τρόπου ταλάντωσης (LVM) με το H/M κύμα^{19,20}. Είναι η διπολική ροπή μ ανά μονάδα μετατόπισης του συγκεκριμένου τρόπου ταλάντωσης $q = \frac{\partial\mu}{\partial x}$. Γενικά το εμφανές φορτίο δεν συμπίπτει με το στατικό φορτίο της πρόσμιξης. Έχει βρεθεί ότι ο άνθρακας που είναι ουδέτερη πρόσμιξη έχει εμφανές φορτίο $q_{\text{ανθρακ}} \sim 2.5 e$, ενώ το βόριο, που είναι αποδέκτης, έχει $q_{\text{βοριο}}$ περίπου e . Τονίζεται ότι το εμφανές φορτίο είναι άγνωστη παράμετρος και έχει μάλιστα διαφορετική τιμή για κάθε πρόσμιξη και διαφορετική τιμή για την ίδια την πρόσμιξη ανάλογα με την θέση της στο πλέγμα.

Όσον αφορά την συγκέντρωση N πρέπει να τονιστεί ότι είναι δυνατόν να μη αντιπροσωπεύει την πραγματική συγκέντρωση της πρόσμιξης στον κρύσταλλο αφού η πρόσμιξη μπορεί να είναι παρούσα σε διαφορετικές θέσεις στο πλέγμα ή να αποτελεί συστατικό συνθετότερων ατελειών (complexes). Προφανώς η μέτρηση του N με χημικές ή ηλεκτρικές μεθόδους δεν είναι πάντα δυνατή.

Το εμβαδόν που εκπροσωπεί ο όρος $\int ad\omega$ στην πράξη μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω σχέση

$$\int ad\omega = \alpha\Delta \quad (2.19)$$

όπου Δ το πλάτος ημισείας τιμής της γραμμής (FWHM). Η παράσταση αυτή είναι μετρήσιμη άρα γνωστή. Για να είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης N από μετρήσεις του συντελεστή απορρόφησης a , με δεδομένη την ύπαρξη δύο αγνώστων (N, n) στην σχέση απορρόφησης, επιβάλλεται η ανάγκη εύρεσης ενός συντελεστή βαθμονόμησης. Αυτός ο συντελεστής μπορεί να προκύψει από μετρήσεις διαφορετικών πειραμάτων¹³. Από ανεξάρτητες λοιπόν μετρήσεις βάζοντας γνωστές συγκεντρώσεις της πρόσμιξης και μετρώντας την ολοκληρωμένη ένταση της γραμμής μπορούμε να καταλήξουμε σε μια σχέση της μορφής

$$\int ad\omega = kN \quad (2.20)$$

όπου προφανώς η παράμετρος k έχει την τιμή

$$k = \frac{2\pi^2 q^2}{nc\mu} \quad (2.21)$$

Επειδή όμως $\int ad\omega = \alpha\Delta$ έπεται ότι $N = \frac{1}{k} a\Delta$ ή καλύτερα

$$N = k * a\Delta \quad (2.22)$$

Ο συντελεστής k καλείται συντελεστής βαθμονόμησης (calibration factor) και συνδέει άμεσα την ολοκληρωμένη ένταση της γραμμής μιας πρόσμιξης με την συγκέντρωση της πρόσμιξης. Τονίζεται πάλι ότι ο συντελεστής k προσδιορίζεται μόνο πειραματικά με ανεξάρτητες μετρήσεις όπως ηλεκτρικές, χημικές ή Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS).

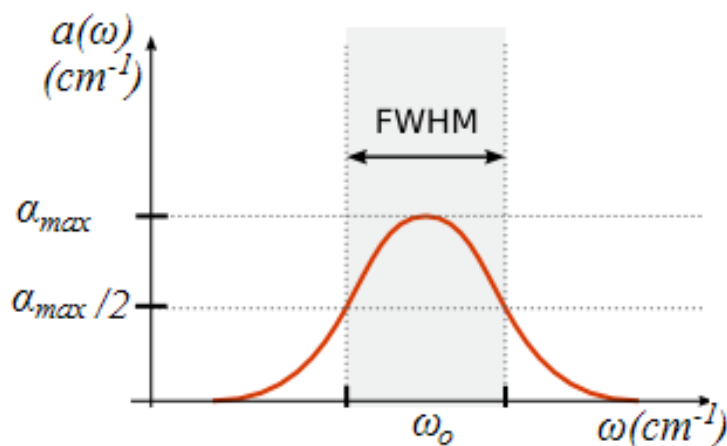
Παρακάτω παραθέτουμε μερικές τιμές συντελεστών απορρόφησης για τον άνθρακα και το οξυγόνο στο Si.

$$[C_s] = 1.1 \times 10^{17} \frac{a\Delta \text{ atoms}}{7 \text{ cm}^3}, [O_i] = 3.14 \times 10^{17} a \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3} \quad (2.23)$$

Στην περίπτωση του οξυγόνου (γραμμή 9 μm) το πλάτος ημισείας τιμής είναι $\Delta = 35 \text{cm}^{-1}$ στους 300 K και δεν επηρεάζεται από την διακριτική ικανότητα της συσκευής γι' αυτό μπορούμε να το ενσωματώσουμε στην τιμή του συντελεστή βαθμονόμησης.

Τέλος θεωρώντας ότι $\Delta = 2 \text{cm}^{-1}$ και $\eta = e$, προκύπτει $a_{\text{max}} = 1 \text{cm}^{-1}$ για $N = 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Για την οριακή μέτρηση ύψους $a_{\text{max}} = 0.1 \text{cm}^{-1}$ προκύπτει ότι υπάρχει ένα όριο εύρεσης της συγκέντρωσης της πρόσμιξης της τάξης $N_{\text{op}} = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ με την έννοια ότι μικρότερες συγκεντρώσεις προσμίξεων δεν εντοπίζονται με την μέθοδο IR¹³, αφού στην πράξη $\Delta > 2 \text{cm}^{-1}$ και $n > e$ οπότε τελικά τα ύψη των κορυφών είναι μη μετρήσιμα.

Στο IR φάσμα κρυστάλλου η απορρόφηση μιας οπτικά ενεργής ατέλειας είναι μία λορεντζιανή της οποίας το κέντρο βρίσκεται στην ιδιοσυχνότητα ω_0 της ατέλειας και τα άκρα σε μια στενή ζώνη συχνοτήτων γύρω από την τιμή ω_0 . Το μέγεθος Δ στο φάσμα είναι το εύρος της καμπύλης απορρόφησης στο μισό ύψος της μέγιστης απορρόφησης της ατέλειας και συμβολίζεται ως F.W.H.M.



Σχήμα 18: Σχηματική αναπαράσταση Lorentzian απορρόφησης γύρω από τη συχνότητα ω_0 και F.W.H.M.

2.2.6 Το Φασματοσκόπιο – Η Τεχνική FTIR

Για να συλλέξουμε την ακτινοβολία και να αναλύσουμε το προκύπτον φάσμα χρειαζόμαστε βεβαίως τα αντίστοιχα όργανα. Έτσι λοιπόν αναπτύχθηκαν²¹ κατάλληλα οπτικά συστήματα, οι φασματογράφοι (ή φασματοσκόπια απορρόφησης), που μπορούν να κάνουν αυτόματα, γρήγορα και αξιόπιστα ανάλυση του φάσματος του φωτός αφού αλληλεπιδράσει με την ύλη. Μετρώντας την απορρόφηση μιας δέσμης φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος από ένα δείγμα και κατασκευάζοντας την καμπύλη απορρόφησης/συγκέντρωσης έναντι συχνοτήτων, μπορούμε να βγάλουμε χρήσιμα συμπεράσματα για το είδος, τη δομή και τη συγκέντρωση μιας ουσίας που περιέχεται στο δείγμα. Οι φασματογράφοι αποτελούνται γενικά από μια φωτεινή πηγή, διάφορα κάτοπτρα που κατευθύνουν την δέσμη, ένα μονοχρωμάτορα με τον οποίο επιλέγουμε το μήκος κύματος που θέλουμε, μια κυψελίδα με το δείγμα και έναν ανιχνευτή. Οι φασματογράφοι απορρόφησης χωρίζονται σε φασματογράφους μονής δέσμης και διπλής δέσμης. Η διαφορά τους είναι ότι οι διπλής δέσμης χωρίζουν την ακτινοβολία της πηγής σε δυο δέσμες. Η μια από αυτές περνάει μέσα από το προς μέτρηση δείγμα και η άλλη από ένα πρότυπο δείγμα (ή μηδενικό δείγμα). Ένας μηχανισμός στέλνει εναλλάξ τις δυο δέσμες στο πρίσμα και αυτό στον ανιχνευτή. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να μετρήσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια την συγκέντρωση επεκτείνοντας την περιοχική

μέτρησης της πυκνότητας και σε μη γραμμικές περιοχές της απορρόφησης και να παρακάμψουμε τα σφάλματα λόγω ηλεκτρονικού θορύβου και ελαττώματος κατασκευής. Η μέτρηση γίνεται αφαιρώντας τις δυο μετρήσεις που δίνει ο ανιχνευτής ψηφιακά ή αναλογικά, φιλτράροντας την DC τάση και μετρώντας το πλάτος της εναλλασσόμενης τάσης που παίρνουμε.

Το ύψος της απορρόφησης (*ABS*) μετριέται στις μονάδες απορρόφησης του οργάνου ανά μονάδα απορρόφησης του οργάνου και είναι συνεπώς ένας αδιάστατος αριθμός. Ο λόγος της εκπεμπόμενης *I* προς την προσπίπτουσα *I*₀ ένταση ακτινοβολίας στον κρύσταλλο κατά την διάρκεια λήψης του IR φάσματος συνδέεται με το (*ABS*) μέσω της σχέσης²²:

$$(ABS) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{1}{2.3} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.24)$$

και για κρύσταλλο Si δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-2\alpha d) \quad (2.25)$$

όπου *d* → cm το πάχος του δείγματος. Προκύπτει έτσι ότι:

$$\alpha_{max} = \frac{2.3}{d} (ABS) \quad (2.26)$$

Στο Si η ολοκληρωμένη απορρόφηση της ατέλειας δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται ο κρύσταλλος κατά την διάρκεια λήψης του φάσματος²³. Αυτό μας επιτρέπει να θεωρήσουμε το εμβαδόν της καμπύλης απορρόφησης *A* ανεξάρτητο της θερμοκρασίας.

Ωστόσο εάν η μέτρηση γίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες (4 K – 100 K) η ζώνη απορρόφησης της ατέλειας στενεύει γύρω από την κεντρική συχνότητα απορρόφησης ω_0 με αποτέλεσμα το F.W.H.M. της καμπύλης απορρόφησης να μικραίνει και το ύψος που είναι ανάλογο του συντελεστή απορρόφησης να αυξάνεται καθιστώντας την καμπύλη απορρόφησης πιο λεπτόκυρτη (οξύκυρτη) γεγονός που μας διευκολύνει στον εντοπισμό των συχνοτήτων απορρόφησης και στην εμβαδομέτρηση τους για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της απορροφούσας δομής (μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών).

Επιπλέον η ενδογενής ατομική απορρόφηση του Si (μηχανισμοί απορρόφησης δυο και τριών φωνονίων) στο IR φάσμα του κρυστάλλου παρίσταται ως απορρόφηση υποβάθρου, και επειδή εξαρτάται από την θερμοκρασία του κρυστάλλου μειώνεται αισθητά όταν η λήψη του φάσματος γίνει σε χαμηλή θερμοκρασία¹⁰.

Ο συντελεστής απορρόφησης *a* εκφράζεται σαν άθροισμα τριών συνιστωσών:

$$a = a_0 + a_1 + a_2 \quad (2.27)$$

όπου a_0 : η απορρόφηση της πρόσμιξης, a_1 : η ενδογενής απορρόφηση του πλέγματος και a_2 : η απορρόφηση των ελεύθερων φορέων. Για να υπολογίσουμε μόνο την απορρόφηση που οφείλεται στην πρόσμιξη πρέπει να εξαλειφθούν οι άλλες δύο συνιστώσες. Η ενδογενής απορρόφηση a_1 αφαιρείται εύκολα χρησιμοποιώντας ένα δεύτερο δείγμα από το ίδιο υλικό και του ίδιου πάκους, το οποίο δεν περιέχει την πρόσμιξη (φασματοσκοπία διπλής δέσμης). Η απορρόφηση λόγω φορέων είναι δυνατόν να εξαλειφθεί με δυο τρόπους. Είτε ντοπάροντας τον κρύσταλλο καταλλήλως είτε ακτινοβολώντας τον και εισάγοντας ατέλειες οπότε παγιδεύονται οι φορείς.

Κατά την διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι φασματοσκοπίων FTIR, τα οποία εκμεταλλεύονται το φαινόμενο της συμβολής σε συνδυασμό με την τεχνική ηλεκτρονικής ανάλυσης Fourier ενός συμβολογράμματος επεκτείνοντας έτσι σημαντικότητα τις τελευταίες δεκαετίες την περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου²⁴. Στην καρδιά ενός τέτοιου συστήματος βρίσκεται ένα συμβολόμετρο Michelson. Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης (beam splitter) που παρεμβάλλεται μεταξύ των σε γωνία 45° όπως φαίνεται στο κάτωθι σχήμα.

Τα βασικά μέρη ενός φασματοσκοπίου είναι τα εξής:

- 1) Η πηγή της ακτινοβολίας
- 2) Διαιρέτης δέσμης – Διαχωριστής

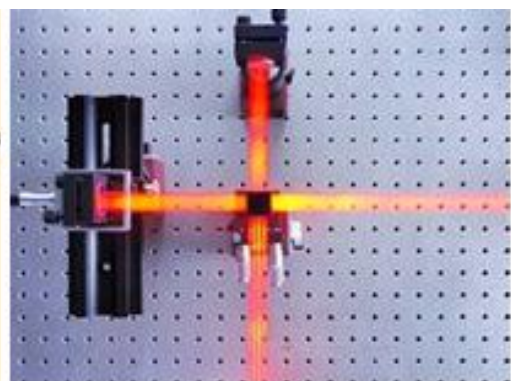
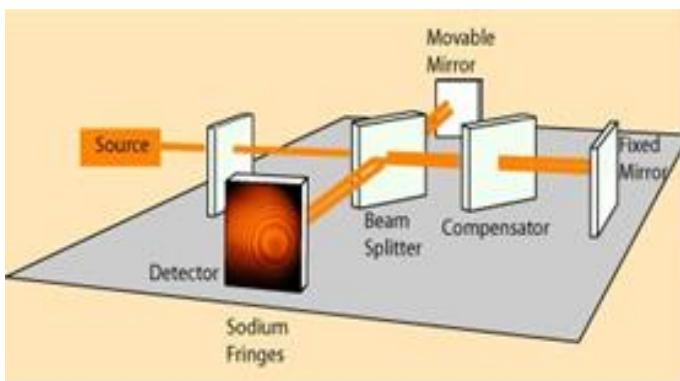
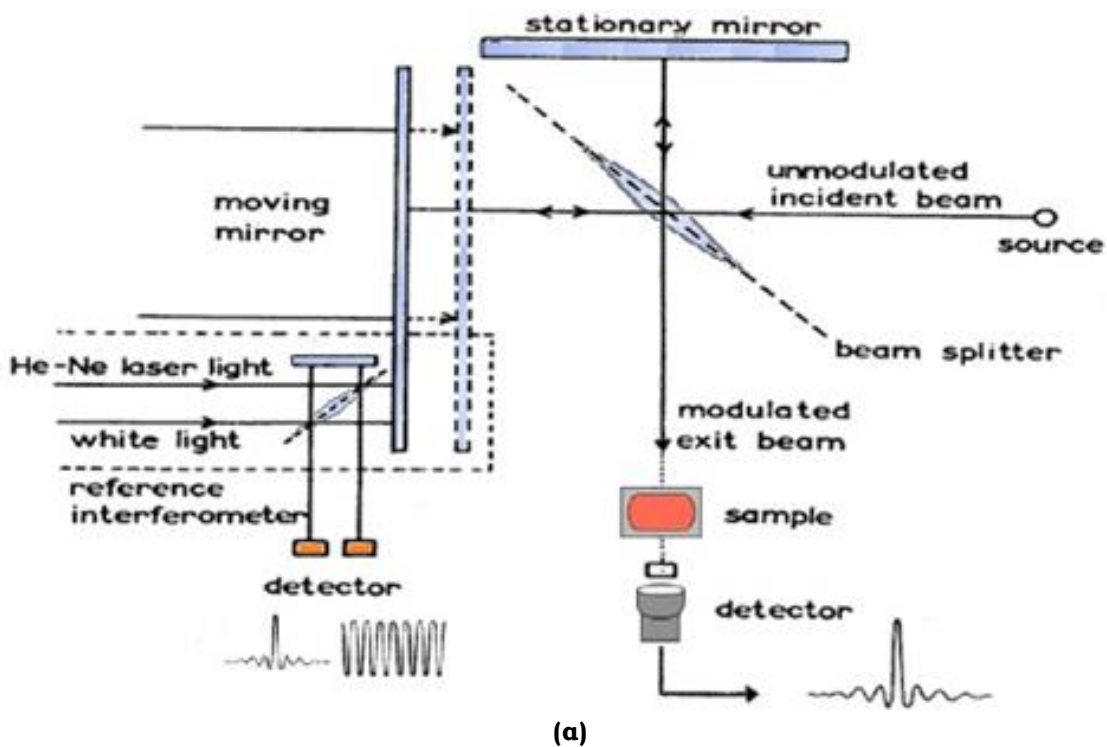
Σύστημα δυο παράλληλων πλακών βρωμίδιου της ποτάσας, χωριζόμενων από κενό αέρος, η μία εκ των οποίων περιβάλλεται από λεπτό φιλμ Γερμανίου (Ge) (καλύπτει όλη την πλάκα εκτός από το μέσο της) ενώ η άλλη όχι, που διαθλά την εισερχόμενη κατά 50% προς τον ακίνητο καθρέπτη και κατά 50% την αφήνει να το διαπερνά προς τον κινούμενο, παράγοντας έτσι ένα συμμετρικό συμβολόγραμμα του δείγματος μας. Κατόπιν ανακλάσεως, όταν επανενωθούν στο σημείο διάσπασης μόνο το 50% της αρχικής ενέργειας μεταφέρεται στο δείγμα (διότι το άλλο 50% εγκλωβίστηκε ως στάσιμο κύμα στο χώρο μεταξύ των ακίνητων άκρων (ακίνητου καθρέπτη και διαχωριστή)).

- 3) Συμβολομετρητής

Διάταξη που καθορίζει τη θέση του κινούμενου καθρέπτη. Η λειτουργία της στηρίζεται σε ένα πηνίο που διαρρέεται από ρεύμα, πάνω και κάτω από το οποίο υπάρχει κανονικός μαγνήτης και στην ίδια κατεύθυνση με αυτό υπάρχει ένας κινητός μαγνήτης επί του οποίου στερεώνεται το κινούμενο κάτοπτρο. Με εισαγωγή αέρα δια μέσου ενός σωλήνα που περνάει μέσα από το πηνίο, ο κινητός μαγνήτης ωθείται να κινηθεί προς τα δεξιά όμως λόγω αυτεπαγωγής ο μαγνήτης έπειτα από μια ορισμένη απόσταση θα αρχίσει να πλησιάζει το πηνίο κινούμενος

προς τα αριστερά κ.ό.κ. Η παλίνδρομη κίνηση αυτή κινεί μαζί και τον κινητό καθρέπτη των δύο συμμετρικών ακραίων θέσεων ($-l < s < l$).

Η διάταξη περιλαμβάνει και ένα μικρό συμβολόμετρο αναφοράς laser He-Ne (για την μέτρηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου με μεγάλη ακρίβεια, και συνεπώς της συχνότητας της ακτινοβολίας) και πηγή λευκού φωτός (για να καθορίζει την έναρξη της διαδικασίας συλλογής δεδομένων (trigger)). Το σταθερό κατόπτρο του συμβολομέτρου αναφοράς ρυθμίζεται έτσι ώστε το μέγιστο του συμβολογράμματος του λευκού φωτός να εκδηλώνεται όταν $s = s_{max}$ για το κυρίως συμβολόμετρο).



Σχήμα 19: Τμήμα φασματομέτρου στην περιοχή του συμβολομέτρου (α),(β) διαγραμματική αναπαράσταση και (γ) πραγματική φωτογραφία.

4) Ανιχνευτές [δύο (2)]

Ο πρώτος μετρά την εξερχόμενη από το δείγμα ένταση ακτινοβολίας (συμβολόγραμμα). Αποτελείται από πυροηλεκτρικό υλικό (εξάρτηση ηλεκτρικών ιδιοτήτων από τη θερμοκρασία του) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένας μεταβλητός πυκνωτής. Σε κάθε θέση του κινουμένου καθρέπτη, αισθάνεται διαφορετική ένταση ακτινοβολίας, άρα διαφορετική θερμοκρασία, άρα διαφορετική διάφορα δυναμικού στα άκρα του.

Η γνώση της ακριβούς θέσης του κινουμένου καθρέπτη στην οποία θα γίνεται μέτρηση της τάσης να σχηματίσω το συμβολόγραμμα, επιτυγχάνεται με τον δεύτερο ανιχνευτή, παρόμοιου με τον πρώτο.

Μονοχρωματική ακτινοβολία $\nu_0 = (1/\lambda_0)$ χωρίζεται σε δύο δέσμες ίσης εντάσεως $I(\nu_0)$. Μετά την ανάκλαση συμβάλλουν και δίδουν $I(s) = I(\nu_0) \cos^2(2\pi\nu_0 s)$, s η οπτική διαφορά δρόμου μεταξύ του κινουμένου και του ακινήτου καθρέπτη. Λόγω συνεχούς φάσματος πηγής έχουμε:

$$I(s) = \int I(\nu) \cos^2(2\pi\nu s) d\nu \quad (2.26)$$

που κατευθύνεται στο δείγμα και εξερχόμενη απ' αυτό αποτελεί το συμβολόγραμμα $F(s)$ το οποίο έχει τα χαρακτηριστικά του σχήματος που ακολουθεί:

- 1) Ισχύει $-L \leq s \leq L$ όπου L η απόσταση του ακινήτου καθρέπτη από τον διαιρέτη δέσμης
- 2) Μεγιστοποιείται για $s = 0$, όταν οι δυο καθρέπτες ισαπέχουν απ' το διαιρέτη
- 3) Είναι συμμετρικό ως προς την τιμή $s = 0$.

Το φάσμα εκπομπής υπερύθρου (IR) του δείγματος $S(\nu)$ προκύπτει με μετασχηματισμό Fourier επί του συμβολογράμματος δηλαδή:

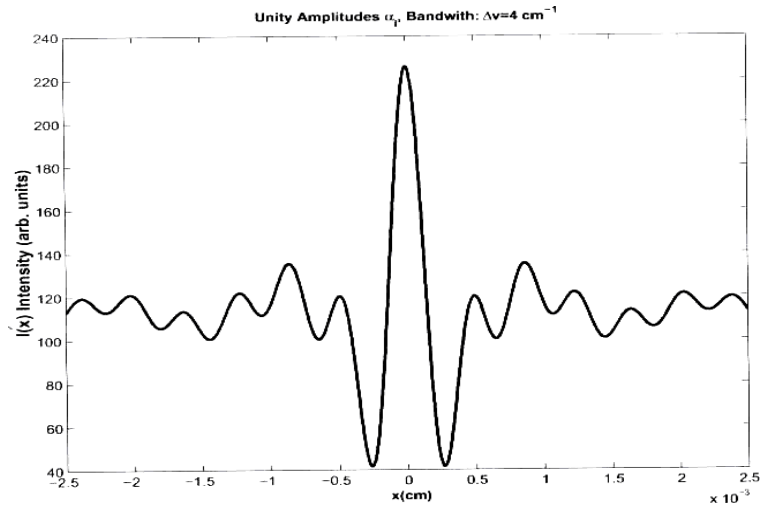
$$S(\nu) = \int F(s) \exp(-2\pi \cdot i\nu s) ds \quad (2.28)$$

Στην πράξη όμως αυτό δεν είναι δυνατόν δεδομένου ότι $-L \leq s \leq L$. Μαθηματικά αυτό αντιστοιχεί με πολλαπλασιασμό του $F(s)$ με μία συνάρτηση $D_i(s)$ η οποία μηδενίζει την ένταση $F(s)$ για τιμές του s απολύτως μεγαλύτερες του L , μία διαδικασία που είναι γνωστή ως αποδισμός και είναι συνήθης στην ψηφιακή επεξεργασία σημάτων. Έτσι έχουμε:

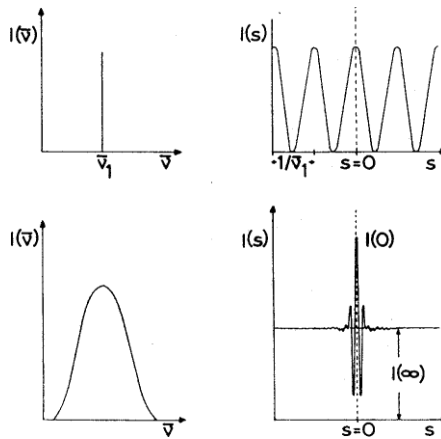
$$T(\nu) = S(\nu) D_r(\nu) = \int F(s) D_r(s) \exp(-2\pi \cdot i\nu s) ds \quad , \quad \nu_i \leq \nu \leq \nu_f \quad (2.29)$$

όπου ν_i και ν_f η αρχική και τελική συχνότητα αντιστοίχως του φάσματος. Το φάσμα απορρόφησης του δείγματος θα προκύψει από το φάσμα εκπομπής μέσω της σχέσης:

$$A(\nu) = \log \frac{1}{T(\nu)} \quad (2.30)$$



(α)

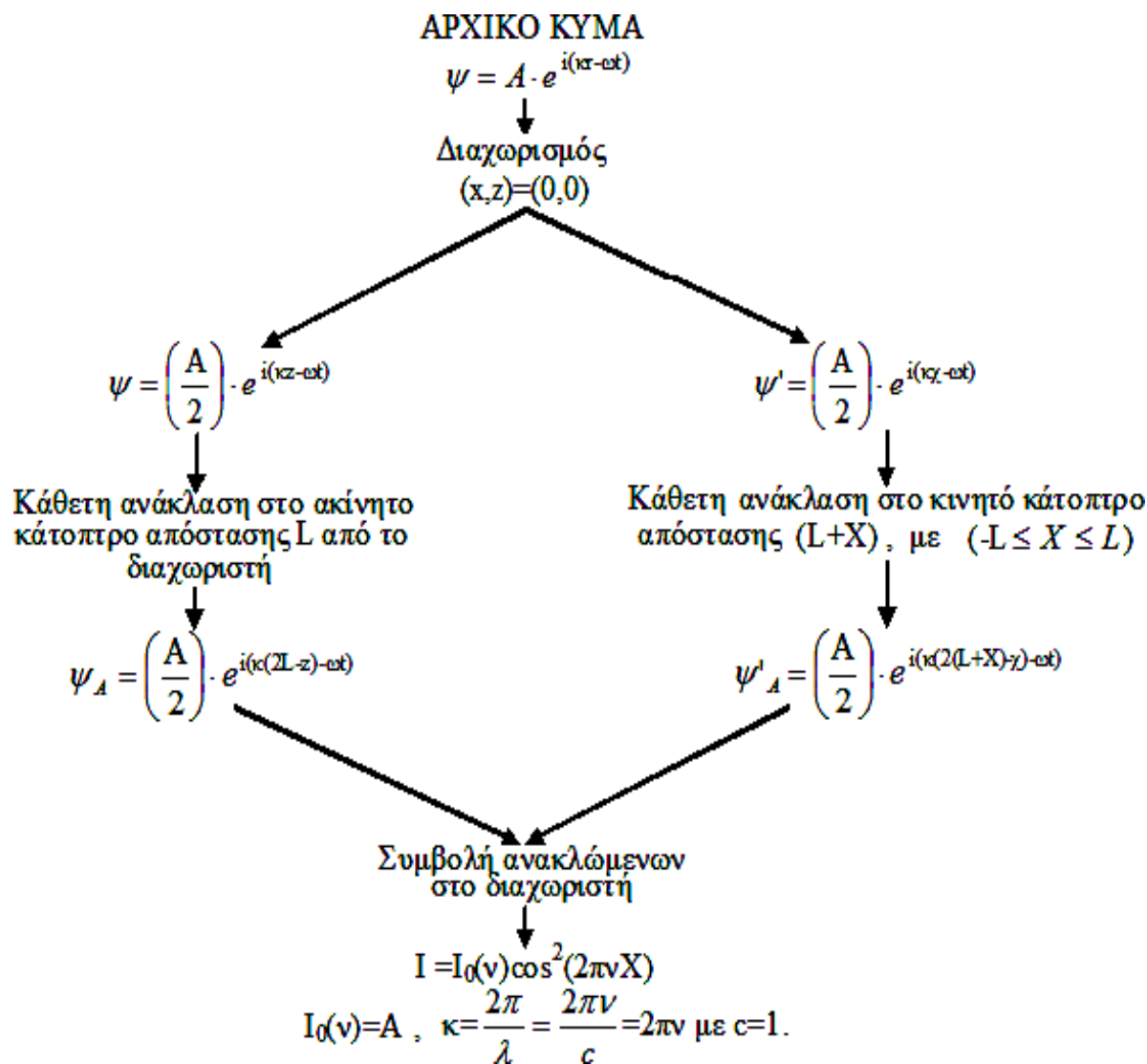


(β)

(γ)

Σχήμα 20: Συμβολόγραμμα φάσματος (α) απορρόφησης δείγματος με τυχαία πλάτη, (β) εκπομπής μονοχρωματικής δέσμης και (γ) πολυχρωματικής εκπομπής.

Το βολταϊκό σήμα εισέρχεται στον υπολογιστή σε αναλογική μορφή και ακολουθεί μετατροπή του σε ψηφιακή μορφή από την οποία διαμορφώνεται το συμβολόγραμμα του δείγματος. Οι ανιχνευτές αυτοί που αναφέρθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των θερμικών ανιχνευτών. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι αλλαγές που υφίστανται οι φάσεις των κυμάτων από την εκπομπή έως την έξοδο από το συμβολόμετρο.



Σχήμα 21: Διάγραμμα ροής της πορείας της δέσμης από την αρχική εκπομπή της έως τη συμβολή σε απόσταση $L+X$ από το κάτοπτρο.

2.2.7 Σύγκριση FTIR και Άλλων Πειραματικών Τεχνικών

Η τεχνική FTIR (Fourier Transform Infra Red) συγκεντρώνει μία σειρά πλεονεκτήματα έναντι άλλων όπως είναι η διαχωριζόμενη δέσμης IR (Dispersive). Τα φασματόμετρα FTIR που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι φασματόμετρα τρίτης γενιάς και παρουσιάζουν ορισμένα αξιόλογα πλεονεκτήματα^{25,26}:

- 1) Ο λόγος σήματος προς θόρυβο του φάσματος είναι σημαντικά μεγαλύτερος σε σχέση με τα φασματόμετρα προηγούμενης γενιάς.
- 2) Η ακρίβεια στη συχνότητα είναι υψηλή. Το σφάλμα κυμαίνεται στην περιοχή $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$.
- 3) Ο χρόνος σάρωσης για όλες τις συχνότητες είναι πολύ μικρός ($\sim 1 \text{ sec}$).

- 4) Η διακριτική ικανότητα είναι εξαιρετικά υψηλή ($0,1 \sim 0,005 \text{ cm}^{-1}$).
- 5) Η περιοχή σάρωσης είναι ευρεία.
- 6) Οι παρεμβολές από το διάχυτο φως είναι μειωμένες. Εξαιτίας όλων αυτών των πλεονεκτημάτων και αρκετών ακόμα τα φασματοόμετρα FTIR αντικατέστησαν τα φασματοόμετρα πρίσματος (Dispersive IR spectrometer).
- 7) Σε κάθε τιμή της κατανομής $I(s)$ που εκφράζει την ροή προς το δείγμα περιλαμβάνεται όλο το εύρος των συχνοτήτων του φάσματος και όχι κάθε συχνότητα ξεχωριστά.
- 8) Το φάσμα απορρόφησης $A(\nu)$ προκύπτει σε ελάχιστο χρόνο.
- 9) Οι επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του ίδιου φάσματος με την διαδικασία averaging οδηγεί σε μείωση του θορύβου και ενίσχυση των μικρών κορυφών.
- 10) Η διακριτική ικανότητα του οργάνου εξαρτάται μόνο από τη μέγιστη απόσταση του κινητού καθρέπτη από το $s = 0$. Άρα η αύξηση της διακριτικής ικανότητας δεν γίνεται εις βάρος της ευαισθησίας του ανιχνευτή.
- 11) Μόνο το 50% της εκπεμπόμενης από την πηγή ακτινοβολίας οδηγείται στο χώρο του δείγματος και άρα θερμαίνει σχετικά λιγότερο το δείγμα επηρεάζοντας ελάχιστα το φάσμα απορρόφησης του αντίθετα από άλλες μεθόδους.
- 12) Έχει μόνο ένα κινούμενο μέρος (κινούμενος καθρέπτης) άρα λιγότερο πιθανό να αποσταθεροποιηθεί το οπτικό του σύστημα, σε αντίθεση με άλλα όργανα.
- 13) Μείωση των ταλαντώσεων γύρω από τις κορυφές, στο φάσμα εκπομπής (χάρη στον αποδισμό).
- 14) Η ύπαρξη «βιβλιοθήκης» φασμάτων IR παρέχει την δυνατότητα ανάλυσης επί μέρους συστατικών ενός μείγματος και άρα τελικά την ποσοτική ανάλυση του.
- 15) Υψηλή ποιότητα φάσματος λόγω δυνατότητας αφαίρεσης, προσαρμογής (fitting), εμβαδομέτρησης και υπομέτρησης, εξομάλυνσης θορύβου (smoothing) κ.ά. με τη χρήση H/Y σε σύνδεση με το όργανο.

Ωστόσο όπως κάθε πειραματική τεχνική έχει και τα μειονεκτήματά της έναντι άλλων όπως:

- 1) Λόγω υψηλής ακριβείας είναι ευαίσθητο στις αλλαγές της «ατμόσφαιρας» του θαλάμου του δείγματος λόγω παρουσίας υδρατμών και CO_2 και απαιτείται πολλές φορές η κένωση/αντικατάσταση ατμόσφαιρας με άζωτο.
- 2) Απαιτήση ακριβούς ρύθμισης των οπτικών μερών του οργάνου (συμβολομέτρου κλπ) σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοσκόπια τα οποία, σε περίπτωση κακής ρύθμισης, δίνουν χειρότερης ποιότητας φάσματα αλλά χρησιμοποιήσιμα. Στο FTIR δεν παρέχεται καμία πληροφορία σε περίπτωση κακής ρύθμισης ή απορρύθμισης του οργάνου.

Αναφορές Κεφαλαίου 2

- ¹ Π. Α. Βαρώτσος, Κ. Δ. Αλεξόπουλος, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Σαββάλας, Αθήνα (1995).
- ² Π. Ιωάννου, Θ. Αποστολάτος, Στοιχεία Θεωρητικής Μηχανικής, leader Books, Αθήνα (2004).
- ³ H.Y.Fan, X.W.Lan, S.X.Chu, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **57**,643 (1996)
- ⁴ Peter J. Larkin, IR and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation, Ed. Elsevier Inc. (2011) ISBN: 978-0-12-386984-5.
- ⁵ R.C. Newman and R. Jones, Oxygen in Silicon, in Semiconductors and Semimetals, edited by F. Shimura, Academic Press, Orlando, **42**, 289 (1994).
- ⁶ S. Hunklinger, Festkörperphysik, Oldenbourg, Munchen-Berlin (2007)
- ⁷ Ε. Ν. Οικονόμου, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, τόμος 1, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο (1997).
- ⁸ Ε. Ν. Οικονόμου, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, τόμος 2, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο (2003).
- ⁹ M. M. Pradhan, R. K. Garg, and M. Arora, Infrared Phys. 27, 25 (1987).
- ¹⁰ R. C. Newman, Infrared studies of crystal defects, Taylor and Francis, London (1973).
- ¹¹ A. Wachter, H. Hoerber, Compendium of theoretical physics, Springer (2006).
- ¹² Σ. Τραχανάς, Κβαντομηχανική Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο (2005).
- ¹³ Ε. Συσκάκης, Μ. Καλαμιώτου, Α. Ντόβα, Χ. Λόντος, Γ. Παπαϊωάννου, Εργαστηριακές ασκήσεις του μεταπτυχιακού μαθήματος «προχωρημένο εργαστήριο», Αθήνα (2003).

- ¹⁴ P.Klocek, Handbook of Infrared optical materials, Optical Engineering, Dekker, New York (1991).
- ¹⁵ M.M.Pradham, K.R.Garg, M.Arora, *InfraredPhys*, **27**, 25 (1987).
- ¹⁶ R.C.Newman, Infrared Studies of Crystal Defects, Taylor and Francis, London (1973);
B. Smith, Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy (1996).
- ¹⁷ M.Stavola, Vibration Spectroscopy of Light Element Impurities in Semiconductors: Identification of Defects in Semiconductors, Academic Press, Boston (1999).
- ¹⁸ M. D. McCluskey, Appl. Phys. Rev. **87**, 3593 (2000).
- ¹⁹ P. Pichler, Intrinsic Point Defects, Impurities and Their Diffusion in Silicon, Springer, Berlin (2004).
- ²⁰ P. Bruesch, Phonons: Theory and experiments II, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1986).
- ²¹ Εγκυκλοπαίδεια «Επιστήμη και Ζωή», Εκδόσεις Χατζηϊακώβου Α.Ε. (2007-2008).
- ²² Fan H. Y., Infra-red Absorption in Semiconductors, Rep. Prog. Phys. **19**, 107(1956).
- ²³ Kittel C., Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Εκδ. Γ. Πνευματικού, Αθήνα (1986).
- ²⁴ B.Smith, Fundamental of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, CRC Press (1996).
- ²⁵ Jasco Corporation 2967-5, Ishikawa-cho, Hachioji-shi, Model FT-IR-400 Plus Fourier Transform Infrared Spectrometer, Hardware/Function Manual, P/N:0302-0499C, Tokyo 192-8537, April 2002, JAPAN.

²⁶ Jasco Corporation, *Model FT-IR-400 Plus Fourier Transform Infrared Spectrometer, Operation Manual*, P/N:0302-1854B (*Jasco Spectra Manager for Windows™*), Japan (2002).

ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙ

ΠΕΙΡΑΜΑ

ΜΕΡΟΣ Ι

ΜΕΛΕΤΗ ΑΤΕΛΕΙΩΝ ΣΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ

Κεφάλαιο 3 Πειραματική και Θεωρητική Μελέτη της Ατέλειας C_4 ($C_iO_i(Si_i)$) σε Πυρίτιο Ακτινοβολημένο με Νετρόνια

3.1 Περίληψη

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετάται, η συμπεριφορά της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ σε Cz-Si ακτινοβολημένο με νετρόνια που περιέχει άνθρακα, με τη βοήθεια φασματοσκοπίας υπερύθρων. Πριν από την ακτινοβολήση το υλικό υπέστη θερμική κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία. Στόχος ήταν να διερευνηθεί η παραγωγή και η ανόπτηση της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ που είναι γνωστή και ως «κέντρο C_4 ». Εκτός από τους δύο εντοπισμένους τρόπους ταλάντωσης (LVM) με συχνότητες στα 934 και 1018 cm^{-1} ανιχνεύσιμους σε μετρήσεις θερμοκρασίας δωματίου, εντοπίστηκε και μια άλλη ζώνη απορρόφησης, στα 760 cm^{-1} . Η τελευταία ζώνη παρουσιάζει παρόμοια θερμική εξέλιξη με τις ζώνες 934 και 1018 cm^{-1} . Η ύπαρξή της είχε προβλεφθεί από θεωρητικούς υπολογισμούς στο παρελθόν, αλλά δεν έχει δημοσιευτεί μέχρι στιγμής ο πειραματικός εντοπισμός της και η παρουσία της σε φάσματα.

Κατά την ανόπτηση, η ένταση των τριών παραπάνω ζωνών στα φάσματα αρχίζει να μειώνεται στους $\sim 140\text{ C}^\circ$ ώσπου τελικά αυτές εξαφανίζονται στους $\sim 200\text{ C}^\circ$, ενώ μετά την εξαφάνισή τους, δεν φαίνεται να αναδύονται ταυτόχρονα άλλες ζώνες. Οι ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί των συχνοτήτων LVMs του συμπλέγματος C_4 επιβεβαιώνουν τη συσχέτιση της ζώνης 760 cm^{-1} με αυτό το κέντρο. Από τη κινητική μελέτη της αντίδρασης ανόπτησης των ζωνών βρέθηκε ότι η ανόπτηση διέπεται από αντίδραση δεύτερης τάξης, με μέση ενέργεια ενεργοποίησης $E \sim (0,50 \pm 0,02)\text{ eV}$.

3.2 Εισαγωγή

Σε ακτινοβολημένο πυρίτιο Cz-Si που περιέχει άνθρακα, οι κυρίαρχες ατέλειες που σχηματίζονται είναι σύμπλοκα σχετιζόμενα με οξυγόνο και άνθρακα^{1,2}. Όσον αφορά την οικογένεια των ατελειών που σχετίζονται με τον άνθρακα, η ακολουθία σχηματισμού τους έχει ως εξής:

Η πρώτη ατέλεια που παράγεται είναι ο ενδοπλεγματικός άνθρακας C_i που σχηματίζεται μέσω του μηχανισμού αντικατάστασης κατά Watkins (Watkins replacement mechanism), σύμφωνα με τον οποίο τα ενδοπλεγματικά άτομα C_s μετατρέπονται σε άτομα C_i μέσω της σύλληψης ενός ενδοπλεγματικού ατόμου πυριτίου

(Si_i) (ανά άτομο ενδοπλεγματού άνθρακα) που έχει παραχθεί κατά τη διαδικασία της ακτινοβόλησης. Η ατέλεια C_i έχει ανιχνευθεί με ηλεκτρικές και οπτικές τεχνικές και έχει συσχετιστεί με ένα πλήθος σημάτων. Έτσι, δύο βαθιές ενεργειακές στάθμες^{3,4}, εντός του ενεργειακού χάσματος, μία $E_v + 0,28$ eV και μία $E_c - 0,10$ eV (από μελέτες Φασματοσκοπίας Βαθέων Σταθμών, DLTS), δύο ορθορομβικά σήματα^{4,5} με ονομασίες G-12 και Si-L6 (από μελέτες Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού, EPR), δύο ζώνες απορρόφησης⁶ στα 922 και 932 cm⁻¹ (από μελέτες Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας, FTIR), και μια γραμμή μηδενικού - φωνωνίου στα 856 meV (μελέτες PL) έχουν συσχετιστεί με την ατέλεια C_i. Σε θερμοκρασία δωματίου η ατέλεια C_i είναι ευκίνητη και ενώνεται με άνθρακα και οξυγόνο για να σχηματίσει μαζί τους τα κέντρα C_iC_s και C_iO_i αντίστοιχα.

Η ατέλεια C_iO_i έχει επίσης εντοπιστεί με διάφορες πειραματικές τεχνικές. Έτσι, μια βαθιά ενεργειακή στάθμη⁸ στα $E_v + 0,38$ eV (μελέτες DLTS), ένα μονοκλινικό-I σήμα⁹ (monoclinic-I) ονομαζόμενο ως G-15 (μελέτες EPR), ορισμένες γραμμές απορρόφησης στα 529, 540, 550, 585, 742 και 865, 1116 cm⁻¹ (μελέτες FTIR)^{2,10-11} και μία γραμμή μηδενικού-φωνωνίου^{2,12} στα 790 meV (μελέτες PL) έχουν συσχετιστεί με την ατέλεια C_iO_i. Για υψηλές δόσεις ακτινοβολίας, μερικά από τα παραγόμενα ενδοπλεγματού άτομα πυριτίου, που επιβιώνουν από εξουδετέρωσή τους με τα πλεγματού κενά, παγιδεύονται στη συνέχεια από τα C_i, C_iC_s και C_iO_i οδηγώντας στο σχηματισμό μεγαλύτερων συμπλεγμάτων^{2,10-15} όπως είναι τα κέντρα C_i(Si_i)_n, C_iC_s(Si_i)_n και C_iO_i(Si_i)_n με $n = 1, 2, \dots$.

Περαιτέρω, χρησιμοποιήθηκε αριθμητική μοντελοποίηση της θερμικής εξέλιξης των σημάτων των ατελειών^{12,16-18}, για την κατανόηση και την εξήγηση των φασμάτων οπτικής απορρόφησης στο ακτινοβολημένο πυρίτιο. Τελικός στόχος είναι η πρόβλεψη της συγκέντρωσης των ατελειών και η κατανόηση της εξέλιξής και του ρόλου που διαδραματίζουν σε μια προσπάθεια βελτίωσης της ποιότητας διαφόρων συσκευών, όπως για παράδειγμα των ανιχνευτών ακτινοβολίας κ.ά.

Το πρώτο μέλος της τελευταίας οικογένειας ατελειών από τις αναφερόμενες είναι το σύμπλεγμα C_iO_i(Si_i). Σε αντίθεση με τις ατέλειες C_i και C_iO_i που έχουν ανιχνευθεί με πολλές πειραματικές τεχνικές, το C_iO_i(Si_i) ανιχνεύθηκε μόνο με φασματοσκοπία IR και συγκεκριμένα, δύο ζώνες απορρόφησης^{2,10,12} στα 934 και 1018 cm⁻¹ (σε μετρήσεις θερμοκρασίας δωματίου, RT) έχουν συσχετιστεί με αυτή την ατέλεια. Δεν έχουν αναφερθεί σήματα από μελέτες DLTS, EPR και PL για το κέντρο αυτό. Σε κάθε περίπτωση, η εικόνα που έχουμε σχηματίσει για το κέντρο C_iO_i(Si_i) δεν είναι ολοκληρωμένη. Υπάρχουν διάφορα αναπάντητα ερωτήματα που αφορούν στη δομή, την ηλεκτρική δραστηριότητα, τον αριθμό των σχετικών LVM's και την εξέλιξη αυτής της ατέλειας κατά τις θερμικές ανοπτήσεις.

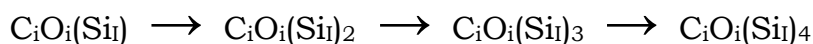
Όσον αφορά στη γεωμετρία του του κέντρου C_4 , έχουν μελετηθεί τουλάχιστον τρεις πιθανές διαμορφώσεις^{19,20}. Στις δύο από αυτές, που συμβολίζονται ως $C_4(a)$ και $C_4(c)$, το άτομο οξυγόνου είναι τρισθενές ενώ στην τρίτη $C_4(b)$ είναι δισθενές. Αυτή η τελευταία δομή της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ προτείνεται επίσης²¹ σε μια άλλη εργασία στην οποία επισημαίνεται ότι η δομή C_4 είναι παρόμοια με τη δομή «τύπου-Ο» του συμπλέγματος $C_iO_iH^{22}$. Από την άλλη πλευρά, άλλες μελέτες²³ κατέληξαν υπέρ των δύο άλλων γεωμετριών $C_4(a)$ και $C_4(c)$ της ατέλειας.

Όσον αφορά την ηλεκτρική δραστηριότητα, θεωρητικές μελέτες έχουν βρει^{19,20} ότι και οι τρεις διαμορφώσεις, $C_4(a)$, $C_4(b)$ και $C_4(c)$, θα πρέπει να εισάγουν βαθιές στάθμες στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, όμως δεν υπάρχουν μέχρι στιγμής αντίστοιχες πειραματικές ενδείξεις που υποστηρίζουν αυτό το θεωρητικό εύρημα. Αυτή η πειραματική απουσία ηλεκτρικής δραστηριότητας αποτελεί σημείο ενδιαφέροντος, καθώς όπως έχει ήδη επισημανθεί¹⁹, η δομή $C_iO_i(Si_i)$ που περιλαμβάνει τα C_i , O_i και (Si_i) , αναμένεται να είναι ηλεκτρικά ενεργή.

Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες του κέντρου C_4 , αν και θεωρητικές μελέτες^{19,20} έχουν συσχετίσει ορισμένα LVM's με τις τρεις γεωμετρίες του ($C_4(a)$, $C_4(b)$ και $C_4(c)$) ωστόσο, σε μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών, μόνο δύο ζώνες IR, στα 940 και 1024 cm^{-1} έχουν ανιχνευθεί πειραματικά και έχουν συσχετιστεί μέχρι στιγμής με το κέντρο C_4 . Το γεγονός αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρον μιας και η ατέλεια $C_iO_i(Si_i)$ σχηματίζεται με την προσθήκη ενός (Si_i) στο προϋπάρχον ζεύγος C_iO_i το οποίο έχει τουλάχιστον ήδη επτά (7) LVM's και αναμένεται ότι ένας παρόμοιος αριθμός LVM's θα συσχετιστεί με τη δομή $C_iO_i(Si_i)$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μια ζώνη στα 753 cm^{-1} , η οποία συγκαταλέγεται μεταξύ των θεωρητικά προβλεπόμενων LVM's, που σχετίζονται με το σύμπλεγμα C_4 , έχει δημιουργήσει²⁰ ερωτήματα εξαιτίας της αδυναμίας εντοπισμού της μέχρι τώρα πειραματικά.

Όσον αφορά στη φασματοσκοπική συμπεριφορά του κέντρου C_4 κατά την ανόπτησή του, υπάρχουν επίσης αμφιλεγόμενα σημεία στη βιβλιογραφία. Σε μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών (LT) το κέντρο φαίνεται να μετατρέπεται^{24,25} και να λαμβάνει διαδοχικά τρεις (3) διαφορετικές γεωμετρικές διαμορφώσεις, κατά την ανόπτησή του, παράγοντας αντίστοιχες σχετικές ζώνες απορρόφησης IR, αν και οι ζώνες απορρόφησης των δύο τελευταίων γεωμετριών της δεν ανιχνεύονται σε μετρήσεις θερμοκρασίας δωματίου (RT). Υπάρχουν δύο απόψεις αυτής της φασματοσκοπικής συμπεριφοράς. Από τη μία έχει προταθεί²⁴ ότι, όταν η θερμοκρασία ανόπτησης αυξάνεται, η ατέλεια περνά διαδοχικά σε πιο σταθερές γεωμετρίες της δομής $C_iO_i(Si_i)$. Αυτές οι γεωμετρίες ανιχνεύονται σε μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών από την παρουσία ορισμένων υπέρυθρων ζωνών απορρόφησης που σχετίζονται κατ' αντίστοιχο τρόπο με αυτές. Από την άλλη, μια εναλλακτική εξήγηση που προτάθηκε²⁵ είναι ότι κατά την αύξηση της

θερμοκρασίας, η ατέλεια C_4 παγιδεύει ενδοπλεγματικά άτομα πυριτίου και μετατρέπεται διαδοχικά σε μεγαλύτερες και πιο πολύπλοκες δομές^{2,13} σύμφωνα με το σχήμα:



στο οποίο το $C_iO_i(Si_i)_2$ παρουσιάζει το φαινόμενο της μεταστάθειας (metastability). Συγκεκριμένα, σε μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών το $C_iO_i(Si_i)_2$ εμφανίζει ορισμένες ζώνες απορρόφησης, ενώ σε μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου η ατέλεια έχει μετασχηματιστεί²⁵ σε άλλη γεωμετρία ίδιας σύστασης χωρίς όμως ανιχνεύσιμες ζώνες IR (ανενεργές). Προφανώς, υπάρχουν πολλά σημεία ενδιαφέροντος σχετικά με τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά της ομάδας ατελειών C_4 που χρειάζονται περαιτέρω μελέτη.

Σε αυτήν την εργασία, πραγματοποιήσαμε νετρονική ακτινοβόληση πυριτίου Cz-Si που περιέχει C, έπειτα από θερμική κατεργασία την οποία υπέστη, με σκοπό να ενισχύσουμε την ένταση των σχετικών σημάτων ώστε να διερευνήσουμε την ύπαρξη πιθανών επιπρόσθετων IR ζωνών του συμπλέγματος $C_iO_i(Si_i)$ και έπειτα να μελετήσουμε τη συμπεριφορά τους. Πράγματι, ως αποτέλεσμα της θερμικής κατεργασίας του Cz-Si σε υψηλή θερμοκρασία (HT), σχηματίζονται εκτεταμένες ατέλειες (extended defects) καθώς το διαλυμένο οξυγόνο στον κρύσταλλο επισυσσωρεύεται και καθιζάνει, όπως είναι για παράδειγμα τα καθιζήματα οξυγόνου (oxygen precipitates), οι ραβδόμορφες γραμμικές ατέλειες (rod-like defects) και οι εξαρμώσεις (dislocations) ²⁶⁻²⁹. Είναι σημαντικό να γνωρίζει κανείς το γεγονός ότι τα Si_i που εκπέμπονται κατά τη διάρκεια της ιζηματοποίησης, αντισταθμίζουν την σμίκρυνση του πλεγματικού όγκου που σχετίζεται με αυτήν τη διαδικασία. Αυτά τα Si_i συλλαμβάνονται στην περιφέρεια των ιζημάτων, δηλαδή στη διεπιφάνεια μεταξύ των ιζηματικών μορφωμάτων οξυγόνου και της περικείμενης κρυσταλλικής μήτρας του Si²⁹⁻³¹. Κατά τη διάρκεια, λοιπόν, της ακτινοβόλησης, μερικά από αυτά τα παγιδευμένα Si_i απελευθερώνονται καθιστώντας έτσι την περιοχή της διεπιφάνειας μεταξύ του ιζήματος οξυγόνου και της περικείμενης κρυσταλλικής πυριτικής μήτρας, πρόσθετη πηγή εκπομπής Si_i στο πλέγμα. Αυτό οδηγεί σε μια ενίσχυση της παραγωγής των ατελειών, στην διαδικασία σχηματισμού των οποίων εμπλέκονται τα Si_i όπως για παράδειγμα οι ατέλειες που σχετίζονται με τον C και το O. Έτσι, εκτός από τις δύο ζώνες στα 934 και τα 1018 cm^{-1} του κέντρου C_4 , διαπιστώθηκε η ύπαρξη μίας ακόμα ζώνης στα 760 cm^{-1} , στα φάσματα που μελετήθηκαν, η οποία έχει την ίδια θερμική συμπεριφορά και εξέλιξη όχι τυχαία κατά την ανόπτηση με τις άλλες δύο ζώνες.

Διερευνήθηκε επίσης η κινητική που περιγράφει τη ανόπτηση των παραπάνω τριών ζωνών και παρήχθησαν ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί προκειμένου να εκτιμηθούν οι συχνότητες LVM's της ατελειας $C_iO_i(Si_i)$.

3.3 Πειραματική Μέθοδος

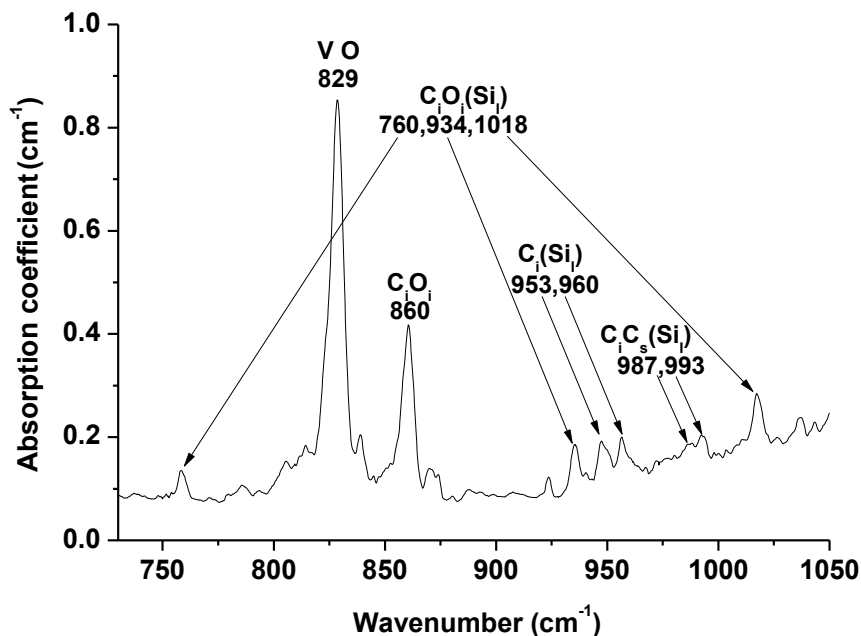
Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν δείγματα Cz-Si πάχους 2 mm με οξυγόνο και άνθρακα σε συγκεντρώσεις $7,2 \times 10^{17}$ και $1,52 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ αντίστοιχα. Αρχικά, υποβλήθηκαν σε θερμικές κατεργασίες στους 1000 °C για 5 ώρες. Στη συνέχεια, ακτινοβολήθηκαν με δόση ταχέων νετρονίων ενέργειας 5 MeV σε ροή $1 \times 10^{17} \text{ n cm}^{-2}$, υπό θερμοκρασία ~ 40 °C. Μετά την ακτινοβολήση τα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαδοχικές ισοχρονικές ανοιπήσεις, διάρκειας 20 λεπτών η καθεμία, με τη θερμοκρασία ανοιπήσης να αυξάνεται κατά ~ 10 °C μετά από κάθε ανοιπήτικό βήμα κατεργασίας – μέτρησης. Κατά τη διάρκεια των ανοιπήσεων, τα δείγματα ήταν τοποθετημένα σε ειδικά διαμορφωμένη κυψέλη από χαλαζία και ολόκληρο σύστημα της εισήχθη σε ευρύτερο σωλήνα από χαλαζία, για να αποφευχθεί τυχόν ρύπανση του από τα τοιχώματα του κλιβάνου.

Μετά από κάθε στάδιο ανοιπήσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας σε θερμοκρασία δωματίου, με τη βοήθεια φασματομέτρου διαχωρισμού δέσμης (dispersion spectrometer) τύπου Jasco-IR 700. Η φασματική συχνотική ανάλυση (resolution) ήταν στο όριο του 1 cm^{-1} . Επίσης, η διφωνονική απορρόφηση (background two-phonons inherent absorption of Si) αφαιρέθηκε ηλεκτρονικά από κάθε φάσμα, χρησιμοποιώντας το φάσμα αναφοράς δείγματος FZ-Si ίσου πάχους με τα υπό μελέτη δείγματα.

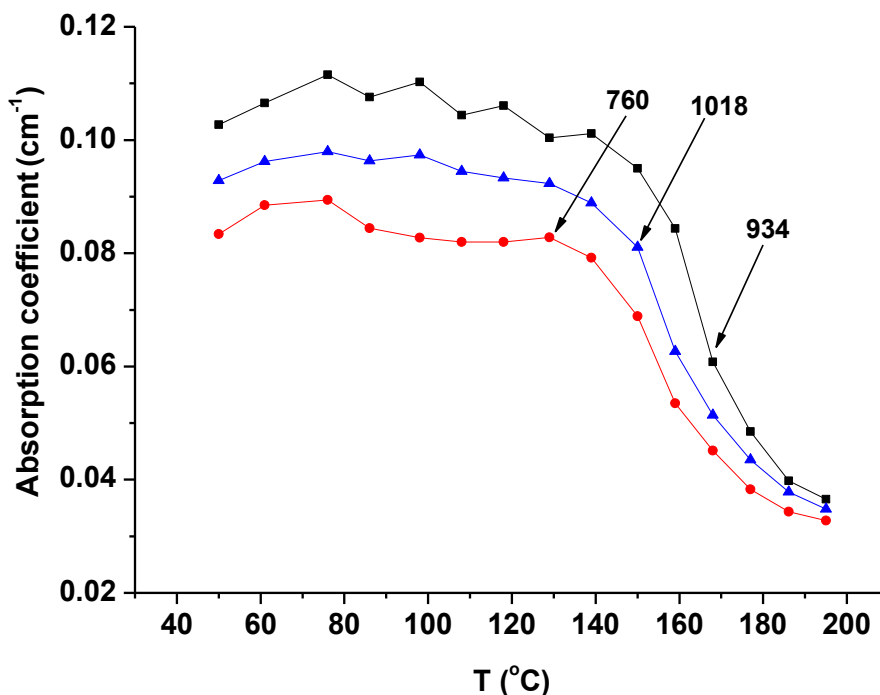
3.4 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Το σχήμα 22 δείχνει τμήμα του φάσματος IR του δείγματος μετά την κατεργασία του σε υψηλή θερμοκρασία (HT) στους 1000 °C και την επακόλουθη ακτινοβολήση του στην περιοχική συχνοτήτων από 750 έως 1050 cm^{-1} . Εντοπίζονται οι γνωστές ζώνες¹⁴ των VO (829 cm^{-1}), C_iO_i (860 cm^{-1}), $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)$ ($934, 1018 \text{ cm}^{-1}$), $\text{C}_i(\text{Si}_i)$ ($953, 960 \text{ cm}^{-1}$) και $\text{C}_i\text{C}_s(\text{Si}_i)$ ($987, 993 \text{ cm}^{-1}$) στα φάσματα καθώς και μια ζώνη στα 760 cm^{-1} . Συγκεκριμένα, οι κυματαριθμοί των ατελειών που εντοπίστηκαν από εμάς είναι γενικά μικρότεροι από αυτούς που αναφέρονται στη βιβλιογραφία διαφέροντας από τους τελευταίους λιγότερο από $1-2 \text{ cm}^{-1}$. Ελπίζουμε επομένως ότι αυτές οι αλλαγές δεν θα προκαλέσουν προβλήματα υπολογισμού στους άλλους ερευνητές του πεδίου και δεν έρχονται σε αντίθεση με τα πορίσματα της βιβλιογραφίας. Σε κάθε περίπτωση όμως, τέτοιες τιμές από την ομάδα μας έχουν ήδη δημοσιευτεί^{14,15}.

Ένα άλλο σημείο, όσον αφορά το κέντρο $C_iC_s(Si_i)$ ($987, 993\text{ cm}^{-1}$), είναι ότι προηγούμενη έρευνα¹¹ έχει αποδώσει αυτές τις συχνότητες στα κέντρα $C_iO_i(Si_i)_2$ και $C_iO_i(Si_i)_3$, αντίστοιχα. Προφανώς, οι δύο εργασίες είναι σε διαφωνία και αναμένουμε ότι η μελλοντική έρευνα θα ρίξει νέο φως σε αυτό το ζήτημα.



Σχήμα 22: Τμήμα του φάσματος IR του ακτινοβολημένου με νετρόνια Cz-Si, μετά από θερμική κατεργασία στους 1000 °C.



Σχήμα 23: Θερμική εξέλιξη των ζωνών απορρόφησης 760, 934 και 1018 cm⁻¹.

Το σχήμα 23 δείχνει είναι η θερμική εξέλιξη των ζωνών 934, 1018 cm⁻¹ της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$, καθώς και η εξέλιξη της ζώνης 760 cm⁻¹, κατά τη διάρκεια των

ισοχρονικών ανοπτήσεων. Οι τρεις ζώνες αρχίζουν να αποσυντίθενται στους ~ 140 °C και εξαφανίζονται από τα φάσματα όλες μαζί ακριβώς κάτω από ~ 200 °C, χωρίς την ταυτόχρονη ανάπτυξη άλλων ζωνών στα φάσματα κατά τη διάρκεια της εξαφάνισής τους. Αυτή είναι μια ένδειξη κοινής προέλευσης των ζωνών και ως εκ τούτου της μεταξύ τους συσχέτισης. Επιπλέον, υπάρχουν θεωρητικοί υπολογισμοί^{19,20} που προβλέπουν την ύπαρξη μιας ζώνης περίπου στα 753 cm⁻¹ που προήλθε από το κέντρο C_iO_i(Si_i).

Σε μια προσπάθεια ισχυρής συσχέτισης της πειραματικής μας ζώνης 760 cm⁻¹ με το κέντρο C₄ θα ήταν απαραίτητο να υπολογίσουμε τις ενέργειες ενεργοποίησης των τριών ζωνών. Για να γίνει αυτό, πρέπει να μελετήσουμε την κινητική ανόπτησης που διέπει τις αντιδράσεις που περιγράφουν την αποσύνθεση των τριών παραπάνω ζωνών. Επομένως, είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η τάξη της κινητικής αυτών των αντιδράσεων. Για το σκοπό αυτό υποθέτουμε ότι ακολουθούν μια κινητική τάξης γ που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$(d [C]) / dt = -k_{\gamma} [C]^{\gamma} \quad (3.1)$$

όπου [C] είναι η συγκέντρωση της ατέλειας και k_{γ} η σταθερά ρυθμού (rate constant) που διέπει την αντίδραση. Στη συνέχεια θα προσπαθήσουμε να υπολογίσουμε την τιμή του γ που ταιριάζει καλύτερα με τα πειραματικά δεδομένα. Η εξίσωση (3.1) οδηγεί στις ακόλουθες εκφράσεις³²⁻³⁴ της k_{γ} :

$$k_{\gamma} \Delta t = \ln([C]_t/[C]_{t+\Delta t}) , \text{ για } \gamma = 1 \quad (3.2)$$

$$k_{\gamma} \Delta t = (1/[C]_t^{(\gamma-1)}) - (1/[C]_{t+\Delta t}^{(\gamma-1)}) , \text{ για } \gamma \neq 1 \quad (3.3)$$

Μέσω των εξισώσεων (3.2) και (3.3) μπορούμε να λάβουμε τιμές της k_{γ} για κάθε θερμοκρασία ανόπτησης T. Φυσικά, αυτές οι τιμές αλλάζουν με την τιμή της τάξης αντίδρασης γ. Για κάθε τιμή γ, η ενέργεια ενεργοποίησης E_{γ} της διαδικασίας μπορεί να υπολογιστεί κάνοντας το διάγραμμα Arrhenius $\ln(k_{\gamma}) = f(1/T)$. Αυτό αντιστοιχεί σε μια ευθεία γραμμή με κλίση (E_{γ}/k_B), όπου k_B είναι η σταθερά Boltzmann. Το επόμενο βήμα είναι να βρεθεί η κατάλληλη τιμή του γ που περιγράφει ικανοποιητικά ανάλογα με τη στάθμη σημαντικότητας της προσέγγισης που θεωρούμε, την κινητική που ακολουθούν τα πειραματικά δεδομένα. Για το σκοπό αυτό υπολογίζουμε το συντελεστή συσχέτισης r_{γ} της γραμμικής παλινδρόμησης για οποιαδήποτε τιμή του γ, η οποία ορίζεται³⁵ από την έκφραση:

$$r_\gamma = \frac{n \cdot \sum \frac{1}{T} \ln(k_\gamma) - \sum \frac{1}{T} \ln(k_\gamma)}{\sqrt{\left[n \cdot \sum \left(\frac{1}{T} \right)^2 - \left(\sum \frac{1}{T} \right)^2 \right] \cdot \left[n \cdot \sum (\ln(k_\gamma))^2 \right]}} \quad (3.4)$$

όπου n είναι ο αριθμός των σημείων που χρησιμοποιούνται στην γραμμική παλινδρόμηση. Η πιο αποδεκτή τιμή του γ είναι αυτή για την οποία η τιμή του r_γ γίνεται μέγιστη³². Το σχήμα 24 είναι μια γραφική παράσταση του συντελεστή συσχέτισης r_γ του γ , για τις τρεις ζώνες 760, 934 και 1018 cm^{-1} . Όπως φαίνεται αμέσως, η μέγιστη τιμή του r_γ για όλες αυτές τις ζώνες λαμβάνεται για την τιμή του $\gamma \sim 2$, υποδεικνύοντας ότι η κύρια αντίδραση που περιγράφει την αποσύνθεση των ζωνών είναι δευτέρης τάξης.

Έτσι, για την περίπτωση μας με $\gamma = 2$ η έκφραση (3.3) γίνεται:

$$k_2 \Delta t = 1/[C]_t - 1/[C]_{t+\Delta t} \quad (3.5)$$

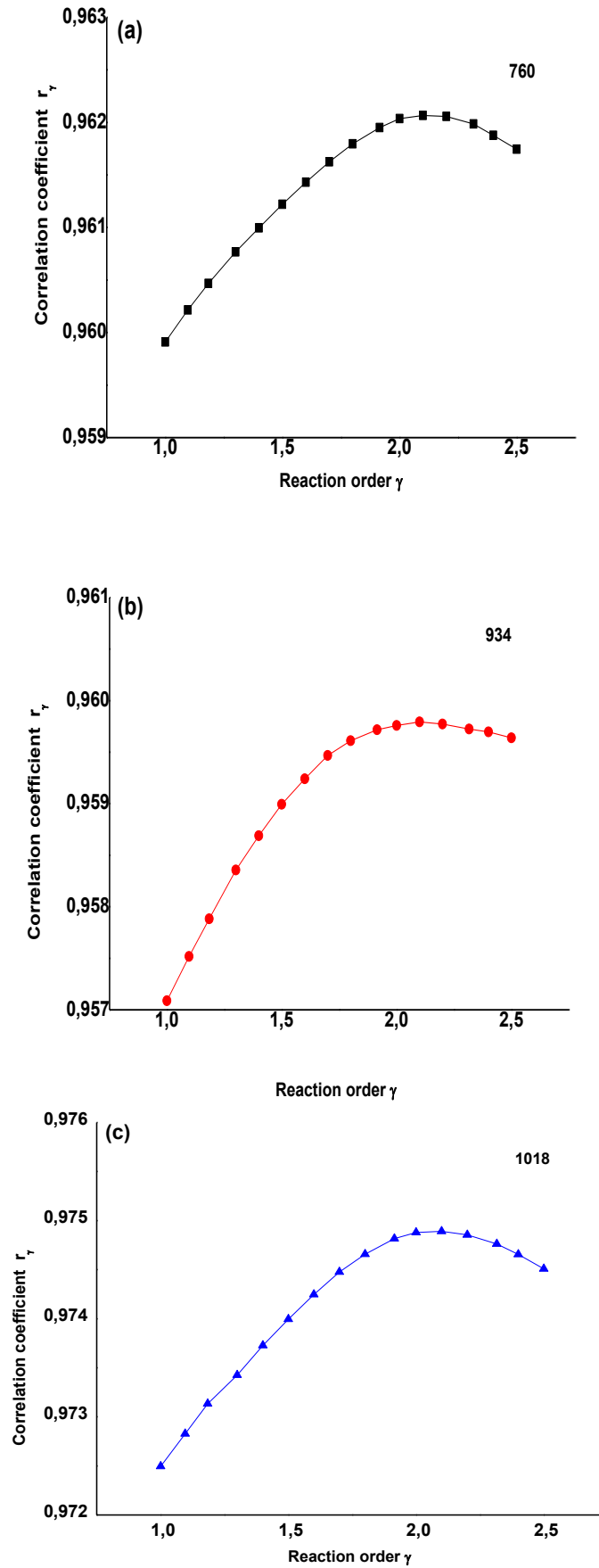
που γράφεται καλύτερα ως:

$$k_2 \tau = 1/[C']_t - 1/[C]_0 \quad (3.6)$$

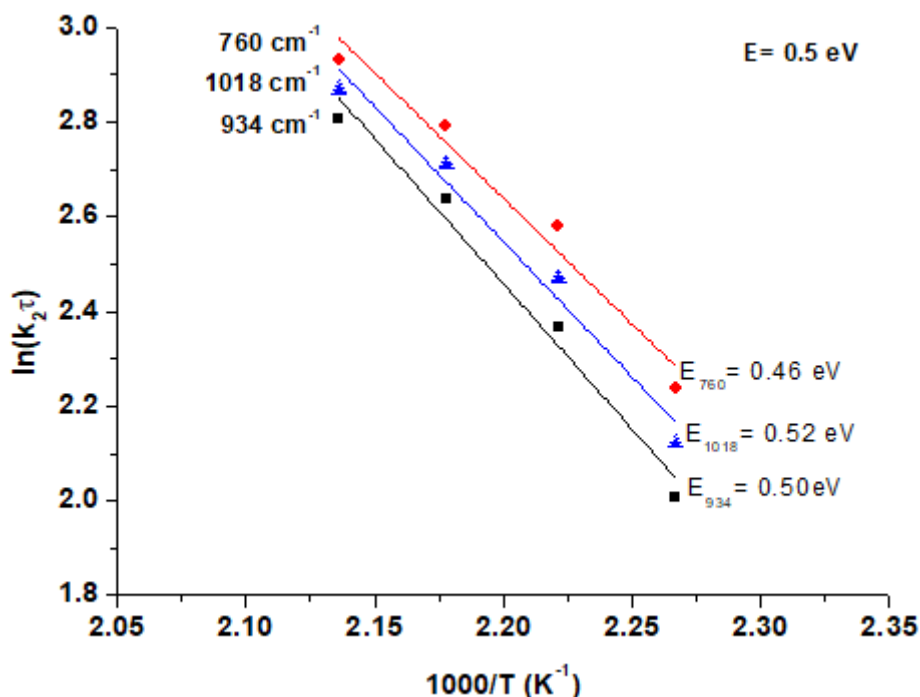
όπου το k_2 εξαρτάται εκθετικά από τη θερμοκρασία:

$$k_2 \propto e^{\left(-\frac{E}{k_B T} \right)} \quad (3.7)$$

με E την ενέργεια ενεργοποίησης της διαδικασίας, k_B τη σταθερά Boltzmann, $[C]_0$ την αρχική συγκέντρωση της ατέλειας και $[C']$ τη συγκέντρωση της μετά την ανόπτηση για χρόνο τ , στη θερμοκρασία T . Έτσι, προσαρμόζοντας το $\ln(k_2)$ συναρτήσεως του $(1/T)$ στην περιοχή 160 – 200 °C, όπου τα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν κατά το βέλτιστο τη συμπεριφορά Arrhenius, (σχήμα 25) βρήκαμε παρόμοιες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για τις τρεις ζώνες, δηλαδή $E_{760} = 0,46 \text{ eV}$, $E_{934} = 0,50 \text{ eV}$ και $E_{1018} = 0,52 \text{ eV}$, ένα επιπλέον υποστηρικτικό στοιχείο ότι οι ζώνες προέρχονται από το ίδιο κέντρο, την ατέλεια $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)$. Η μέση ενέργεια ενεργοποίησης των ζωνών είναι $\sim 0,50 \pm 0,02 \text{ eV}$. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι η ανόπτηση διέπεται από την ακόλουθη αντίδραση: $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i) + (\text{Si}_i) \rightarrow \text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_2$. Είναι σημαντικό ότι, σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες²⁵, το $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_2$ δεν αναμένεται να ανιχνευθεί σε μετρήσιμες θερμοκρασίες δωματίου σε συμφωνία με τα παρόντα αποτελέσματα, όπου δεν προκύπτουν νέες ζώνες στα φάσματα όταν οι ζώνες του κέντρου $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)$ ανοπτούνται.



Σχήμα 24: Συντελεστής συσχέτισης (Correlation coefficient) συναρτήσει της τάξης της αντίδρασης στην περίπτωση των ζωνών (a) 760, (b) 934 και (c) 1018 cm^{-1} .



Σχήμα 25: Διάγραμμα Arrhenius για την εξέλιξη των ζωνών 760, 934 και 1018 cm⁻¹.

Υπολογισμός των συχνοτήτων LVM με την ημι-εμπειρική μέθοδο

Προκειμένου να υπολογίσουμε τις συχνότητες ταλάντωσης (LVMs) ενός συμπλέγματος, θα χρησιμοποιήσουμε μια ημι-εμπειρική μέθοδος που έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενες εργασίες³⁶. Σε αυτήν τη μέθοδο, υποθέτουμε ότι η δομή που συγκροτεί την υπό μελέτη ατέλεια, αποτελείται από δύο ξεχωριστές ατέλειες, σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους. Προφανώς, οι συχνότητες LVM αυτών των δύο μεμονωμένων ατελειών τροποποιούνται εντός της συνολικής δομής. Για τον υπολογισμό των τροποποιημένων συχνοτήτων θεωρούμε ότι κάθε ατέλεια ταλαντώνεται πλησίον του ελάχιστου δυναμικού που ακολουθεί ένα αντίστοιχο νόμο δύναμης (power-law)^{36, 37}:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (3.8)$$

Το θετικό και αρνητικό μέρος στην Εξ.(3.8) αναφέρεται στην απωστική και ελκτική αλληλεπίδραση αντίστοιχα, ε είναι η απόλυτη τιμή του δυναμικού $U(r)$ στη θέση ισορροπίας r_0 του ταλαντούμενου ατόμου της ατέλειας και $\sigma = \frac{\sqrt{2}}{2} r_0$.

Για την περίπτωση ενός ομοιοπολικού δεσμού³⁷ ισχύει με καλή προσέγγιση $n = 4$ και $m = 2$. Η τροποποίηση του εκλιτικού μέρους του δυναμικού μπορεί να περιγραφεί με την εισαγωγή μιας παραμέτρου λ ως εξής:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - (1 + \lambda) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (3.9)$$

Θέτοντας την πρώτη παράγωγο της δυναμικής ενέργειας, στη θέση ισορροπίας, ίση με το μηδέν, βρίσκουμε από την Εξ.(3.8) ότι:

$$r = \sigma \sqrt{\frac{2}{1+\lambda}} \quad (3.10)$$

Στη συνέχεια, υπολογίζοντας την πρώτη παράγωγο στη θέση ισορροπίας, βρίσκουμε:

$$\left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r_0} = \frac{4\varepsilon}{\sigma^2} (1 + \lambda)^3 \quad (3.11)$$

Δεδομένου ότι αυτή η δεύτερη παράγωγος ισούται με τη σταθερά δύναμης και η τελευταία είναι ανάλογη με το τετράγωνο της συχνότητας ταλάντωσης, μπορούμε να γράψουμε:

$$\omega = \alpha \Omega \quad (3.12)$$

όπου Ω είναι η συχνότητα κάθε μεμονωμένης ατέλειας και ω είναι η τροποποιημένη συχνότητα που αυτή εμφανίζει εντός της σύνθετης δομής. Η παράμετρος α σχετίζεται με το λ μέσω της έκφρασης:

$$\alpha = (1 + \lambda)^{3/2} \quad (3.13)$$

Η ενέργεια δεσμού E_{bond} μπορεί να γραφτεί ως^{36,38}:

$$E_{bond} = V_2(1 - a_m) \quad (3.14)$$

όπου το V_2 είναι η ομοιοπολική ενέργεια και a_m η μεταλλικότητα (metallicity)³⁶. Η μεταλλικότητα είναι ένα μέτρο^{38,39} μεταλλικού χαρακτήρα ενός ομοιοπολικού δεσμού. Θα υποθέσουμε ότι η ενέργεια στην Εξ.(3.14) προέρχεται από το δυναμικό τύπου power-law:

$$U_{\zeta}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^4 - (1 - \zeta) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^2 \right] \quad (3.15)$$

όπου ζ είναι μια παράμετρος που μετρά την επίδραση της μεταλλικότητας^{36,38}. Από την Εξ.(3.11) έχουμε την ακόλουθη έκφραση για τη θέση ισορροπίας:

$$E_{bond} = \varepsilon(1 - \zeta)^2 \quad (3.16)$$

Συγκρίνοντας τις Εξ.(3.14) και (3.16) βρίσκουμε:

$$\zeta = 1 - \sqrt{1 - a_m} \quad (3.17)$$

Όταν υπάρχουν προσμίξεις στο πλέγμα, η μεταλλικότητα των ατόμων πυριτίου που συνδέονται με αυτές τις προσμίξεις αναμένεται να αλλάξει και λογικά θα πρέπει να ληφθεί υπόψη μια μέση τιμή της $\langle a_m \rangle$ στους υπολογισμούς. Έστω ζ_i και ζ_f οι αρχικές και τελικές τιμές αντίστοιχα της παραμέτρου ζ , καθώς και τις κατάλληλες μέσες τιμές $\langle a_m \rangle_i$ και $\langle a_m \rangle_f$ της μεταλλικότητας ενός ατόμου πυριτίου πριν και μετά την εισαγωγή της πρόσμιξης, τότε η διαφορά:

$$\zeta_f - \zeta_i = (1 - \sqrt{1 - \langle a_m \rangle_f}) - (1 - \sqrt{1 - \langle a_m \rangle_i}) \quad (3.18)$$

μπορεί να θεωρηθεί ως η μεταβολή στο ελκτικό τμήμα του δυναμικού για το άτομο Si σε σχέση με τη διαταραχή που εισάγεται από το άτομο της πρόσμιξης. Στη συνέχεια, υπολογίζοντας τις αντίστοιχες μεταλλικότητες $\langle a_m \rangle_i$ και $\langle a_m \rangle_f$ και για μία συγκεκριμένη ατέλεια, μπορούμε τελικά να βρούμε την παράμετρο λ και επομένως την παράμετρο a . Έτσι, από την Εξ.(3.12) μπορούμε τελικά να υπολογίσουμε τις συχνότητες ω της συνολικής ατέλειας όπως περιγράφεται παρακάτω.

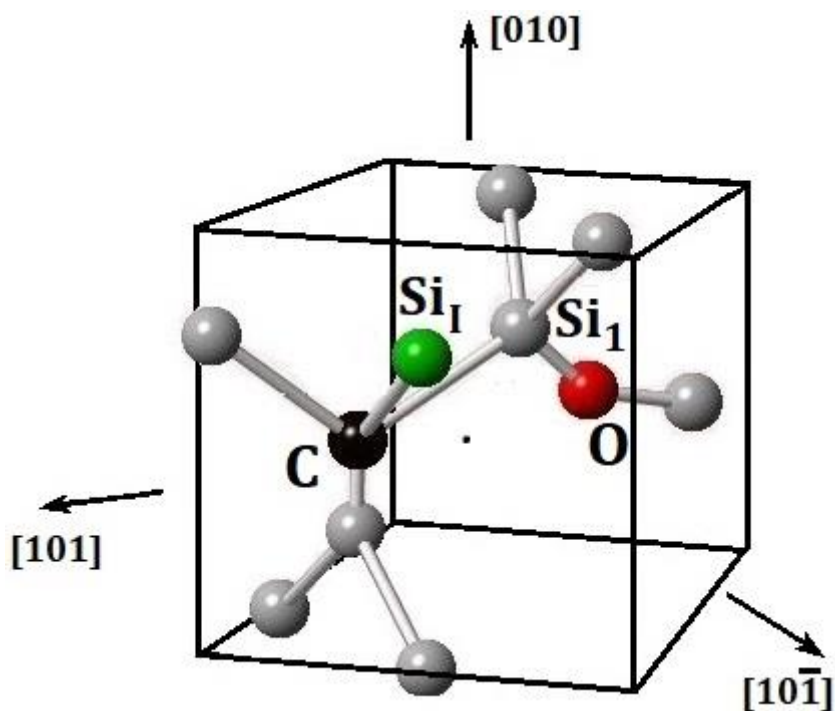
Υπολογισμός της συχνότητας του συμπλέγματος C₄

Για τον υπολογισμό των LVMs του κέντρου C_iO_i(Si_i) είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η πιο πιθανή δομή της ατέλειας αυτής. Όπως αναφέραμε παραπάνω, έχουν προταθεί τρεις διαφορετικές γεωμετρίες για το κέντρο C_iO_i(Si_i), που συμβολίζονται σαν C₄(a), C₄(b) και C₄(c)¹⁹. Στις γεωμετρίες C₄(a) και C₄(c) το άτομο οξυγόνου είναι τρισθενές (threefold coordinated), ενώ στη C₄(b) είναι δισθενές. Και οι τρεις γεωμετρίες¹⁹ έχουν συχνότητες LVMs που θα μπορούσαν να είναι συμβατές με τις παρατηρούμενες ζώνες στα 934 cm⁻¹

¹ (σχετιζόμενη με τον C) και 1018 cm⁻¹ (σχετιζόμενη με το O) σε μετρήσεις θερμοκρασίας δωματίου¹⁰, καθώς και τη νέα ζώνη που αναφέρεται εδώ στα 760 cm⁻¹. Η σχετικά υψηλότερη συχνότητα, συνδεόμενη με το άτομο του O, για την περίπτωση του τρισθενούς ατόμου O στο κέντρο C_iO_i(Si_l) (γεωμετρίες C₄(a) και C₄(c)) υπολογίζεται στην περιοχή των 750 cm⁻¹ (πράγματι, 753 cm⁻¹ για C₄(a) και 763 cm⁻¹ για C₄(c))¹⁹. Αυτό ισχύει επίσης για την ατέλεια C_iO_i²², με το άτομο O να είναι επίσης τρισθενές και για το οποίο η υψηλότερη σχετιζόμενη ζώνη βρίσκεται στα 742 cm⁻¹. Συγκεκριμένα, η ζώνη 742 cm⁻¹ της ατέλειας C_iO_i είναι ασυνήθιστα ευρεία, με πλάτος ημισείας τιμής²² (full width half maximum (FWHM)) ~10 cm⁻¹. Εύλογα, πρέπει να περιμένουμε ότι ένα τρισθενές άτομο στην ατέλεια C_iO_i(Si_l) θα είχε επίσης τη ζώνη των 750 cm⁻¹ πολύ ευρεία. Τώρα, η ζώνη 1018 cm⁻¹ (που σχετίζεται με το O) στις διαμορφώσεις C₄(a) και C₄(c) αντιστοιχεί σε ένα τρόπο ταλάντωσης που αποτελεί προϊόν συνδυασμού¹⁹ δύο ζωνών, μίας στα ~750 cm⁻¹ και μίας στα ~250 cm⁻¹. Δεδομένου ότι η ζώνη ~750 cm⁻¹ αναμένεται να είναι πολύ ευρεία, η ζώνη στα ~1018 cm⁻¹ αναμένεται να είναι επίσης πολύ ευρεία. Ωστόσο, το πλάτος της ζώνης 1018 cm⁻¹ βρίσκεται να είναι στην πραγματικότητα μη αναμενόμενα μικρό ~4,7 cm⁻¹ (σχήμα 22). Έτσι, η ζώνη 1018 cm⁻¹ δεν θα μπορούσε να σχετίζεται με τις γεωμετρίες C₄(a) και C₄(c). Επομένως, φαίνεται πιο λογικό ότι η πιο πιθανή δομή της ατέλειας C_iO_i(Si_l) να είναι αυτή της γεωμετρίας C₄(b), με ένα δισθενές άτομο οξυγόνου. Μια παρόμοια δομή, με ένα δισθενές άτομο οξυγόνου, έχει επίσης προταθεί από τους Davies et al (αναφορά 21). Η ατέλεια C_iO_i(Si_l) με ένα δισθενές άτομο οξυγόνου (σχήμα 26) θα μπορούσε να θεωρηθεί ως μία ατέλεια C_i(Si_l) που βρίσκεται δίπλα σε ένα ενδοπλεγματικό άτομο οξυγόνου O_i. Η ατέλεια O_i έχει μια πολύ γνωστή ζώνη¹ στα 1107 cm⁻¹ σε θερμοκρασία δωματίου που σχετίζεται με ένα εκτατικό τρόπο ταλάντωσης (stretching mode) του οξυγόνου, ενώ η ατέλεια C_i(Si_l) έχει δύο ζώνες¹⁴ στα 960 και 953 cm⁻¹. Βλέπουμε ότι η ζώνη 934 cm⁻¹ (που σχετίζεται με το C) στο κέντρο C_iO_i(Si_l) είναι πολύ κοντά στις τιμές συχνοτήτων ζωνών της ατέλειας C_i(Si_l). Μπορεί να θεωρηθεί ότι αυτός ο τρόπος ταλάντωσης του C_iO_i(Si_l) σχεδόν δεν επηρεάζεται από την παρουσία ενδοπλεγματικού ατόμου οξυγόνου. Αυτό οφείλεται πιθανώς στο γεγονός ότι η κατεύθυνση ταλάντωσης αυτού του τρόπου λειτουργίας είναι κάθετη προς την κατεύθυνση της ταλάντωσης του τρόπου εκτατικού τρόπου ταλάντωσης του O_i. Πράγματι, δεδομένου ότι οι σταθερές δύναμης του εκτατικού τρόπου ταλάντωσης είναι γενικά πολλές φορές μεγαλύτερες από τις σταθερές δύναμης των τρόπων ταλάντωσης κάμψης δεσμών (bending modes) που σχετίζονται με αλλαγές στις γωνίες, μια κάθετη σε σχέση με τον εκτατικό, διαταραχή αυτού του καμπτικού τρόπου ταλάντωσης δεν θα επηρέαζε και πολύ τη συχνότητά της.

Οι άλλοι δύο τρόποι ταλάντωσης, 1018 cm⁻¹ (που σχετίζονται με το O) και 760 cm⁻¹ (που σχετίζονται με το C) μπορούν να θεωρηθούν ως διαταραγμένοι τρόποι ταλάντωσης

των 1107 cm^{-1} (εκτατικός τρόπος ταλάντωσης του O_i) και 953 cm^{-1} (ή 960 cm^{-1}) της ατέλειας $C_i(\text{Si}_i)$, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, εφαρμόζουμε τη μέθοδο που περιγράφεται παραπάνω για την περίπτωση της ατέλειας C_4 . Το άτομο άνθρακα περιβάλλεται από τέσσερα άτομα Si, ένα εκ των οποίων (ας το ονομάσουμε Si_1) τοποθετείται μεταξύ του άνθρακα και του το άτομο οξυγόνου (σχήμα 26). Το τελευταίο άτομο έχει δύο γειτονικά άτομα Si (ένα εκ των οποίων είναι Si_1).



Σχήμα 26: Το κέντρο $C_iO_i(\text{Si}_i)$ στην $C_4(b)$ δομή του.

Έστω το Ω_o (1107 cm^{-1}) τη συχνότητα του O_i η οποία τροποποιείται σε ω_o εντός της δομής C_4 . Στη συνέχεια θα υπολογίσουμε το ω_o θεωρητικά και θα το συγκρίνουμε με την πειραματική τιμή στα 1018 cm^{-1} του κέντρου C_4 . Παρομοίως, έστω το Ω_c (953 cm^{-1} ή 960 cm^{-1}) τη συχνότητα του $C_i(\text{Si}_i)$ που τροποποιείται εντός του κέντρου C_4 σε ω_c . Θα υπολογίσουμε επίσης ω_c θεωρητικά και θα το συγκρίνουμε με την πειραματική τιμή στα 760 cm^{-1} του κέντρου C_4 . Σημειώνουμε ότι η μεταλλικότητα (metallicity) του πυριτίου έχει τιμή $\alpha_m = 0,81$ (πίνακας I στην αναφορά 38). Στην περίπτωση της πρόσμιξης του οξυγόνου στο πυρίτιο, ο δεσμός Si-O είναι πολύ λιγότερο μεταλλικός από τον δεσμό Si-Si^{36,39} και επομένως η συμβολή του στη μεταλλικότητα του Si1 είναι αμελητέα. Έτσι, η μεταλλικότητα για το άτομο Si1 στο πλαίσιο του μοντέλου μας θα δίδεται από τη σχέση:

$$\langle \alpha_m \rangle_{i,O} = \frac{3 \cdot 0.81 + 1 \cdot 0}{4} = 0.6075 \quad (3.19)$$

Στην περίπτωση της πρόσμιξης του άνθρακα στο πυρίτιο, η μεταλλικότητα του δεσμού Si – C είναι λογικό να λαμβάνεται ίση με τη μέση τιμή της μεταλλικότητας του δεσμού Si – Si ($a_m = 0,81$) και του δεσμού C – C ($a_m = 0,40$) (πίνακας I στην αναφορά 38), δηλαδή $(0,81 + 0,40) / 2 = 0,162$. Έτσι, η μεταλλικότητα του ατόμου πυριτίου Si1 θα δοθεί από τη σχέση:

$$\langle \alpha_m \rangle_{i,C} = \frac{3 \cdot 0,81 + 1 \cdot \frac{0,81+0,4}{2}}{4} = 0,7588 \quad (3.20)$$

Η μεταλλικότητα του Si1 εντός του ελατιώματος C₄ είναι:

$$\langle \alpha_m \rangle_f = \frac{2 \cdot 0,81 + 1 \cdot \frac{0,81+0,4}{2} + 1 \cdot 0}{4} = 0,5563 \quad (3.21)$$

και από την Εξ.(3.18) για την περίπτωση οξυγόνου που βρίσκουμε:

$$\zeta_f - \zeta_{i,O} \approx -0,0396 \quad (3.22)$$

ενώ για την περίπτωση του C βρίσκουμε

$$\zeta_f - \zeta_{i,C} \approx -0,1750 \quad (3.23)$$

Δεδομένου ότι ο εκτατικός τρόπος ταλάντωσης του O_i είναι προσανατολισμένος προς τα δύο άτομα πυριτίου που συνδέονται με το άτομο οξυγόνου, μπορεί κανείς να γράψει³⁶:

$$\lambda_O = \frac{\zeta_f - \zeta_{i,O}}{2} \approx -0,0198 \quad (3.24)$$

Αν και το άτομο άνθρακα περιβάλλεται από τέσσερα άτομα πυριτίου αντί για δύο, η σχέση (3.24) μπορεί επίσης να ισχύει για την περίπτωση του ατόμου άνθρακα, οπότε:

$$\lambda_C = \frac{\zeta_f - \zeta_{i,C}}{2} \approx -0,0875 \quad (3.25)$$

Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι οι σταθερές δύναμης για τους εκτατικούς (stretching) τρόπους ταλάντωσης είναι γενικά πολλές φορές μεγαλύτερες από τις σταθερές δύναμης που σχετίζονται με τους καμπτικούς (bending) τρόπους ταλάντωσης

δεσμών και συνεπώς μπορεί να ληφθεί υπόψη ότι η συνολική συμβολή των δεσμών Si – C, για τους σκοπούς αυτού του ημι-εμπειρικού μοντέλου, έχει το ίδιο αποτέλεσμα με αυτήν της μάλλον γραμμικής ατέλειας Si – O – Si οξυγόνου. Έτσι, αντικαθιστώντας αυτές τις τιμές λ_o και λ_c στην Εξ.(3.13), βρίσκουμε τις αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων a_o και a_c και, κατά συνέπεια, από την Εξ.(3.12) βρίσκουμε τελικά $\omega_o = 1074 \text{ cm}^{-1}$ και $\omega_c = 829 \text{ cm}^{-1}$ (ή 837 cm^{-1}), αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές είναι αρκετά κοντά στις πειραματικές τιμές 1018 cm^{-1} και 760 cm^{-1} αντίστοιχα (τα σχετικά σφάλματα είναι μόνο $\sim 6\%$ και $\sim 9\%$ αντίστοιχα).

Τα τελευταία χρόνια φυσικά, χρησιμοποιήθηκαν συνήθως προηγμένες θεωρητικές μέθοδοι που χρησιμοποιούν για παράδειγμα υπολογισμούς συναρτησιακών πυκνότητας (density functional calculations DFT)^{19,21} για τον προσδιορισμό της δομής και των συχνοτήτων LVMs των ατελειών. Στη μελέτη μας, προσεγγίσαμε το ζήτημα από άλλη σκοπιά, όπως περιγράφεται αναλυτικά προηγουμένως, λαμβάνοντας υπόψη τις συχνοτήτες ταλάντωσης των επιμέρους συστατικών της δομής μιας ατέλειας και υπολογίζοντας τις αλλαγές τους όταν συμμετέχουν στη συνολική δομή της ατέλειας, επιτρέποντας έτσι τον υπολογισμό συχνοτήτων της ατέλειας σε καλή προσέγγιση, με απλές μεθόδους. Αυτή η μέθοδος είναι προφανώς λιγότερο αυστηρή από εκείνη που περιλαμβάνει υπολογισμούς DFT, ωστόσο καταφέρνει να προσδιορίσει όλες τις πειραματικά ανιχνευόμενες συχνοτήτες του κέντρου C₄.

Πιθανές πηγές σφαλμάτων στη μέθοδο μας ίσως οι ακόλουθες. Αρχικά, η αλλαγή στο ελκτικό μέρος του $U(r)$ (Εξ. 3.9) εκφράζεται με την εισαγωγή της αριθμητικής παραμέτρου λ . Ωστόσο, αυτή είναι μια προσέγγιση πρώτης τάξης, αν και η πραγματική διόρθωση είναι σίγουρα πιο περίπλοκη. Δεύτερον, υπεισέρχεται ένα σφάλμα στον τρόπο υπολογισμού του όρου μεταλλικότητα a_m . Αυτή η ποσότητα υπολογίζεται προσεγγιστικά, καθώς χρησιμοποιούμε μια μέση τιμή της. Πράγματι, στους υπολογισμούς μας υποθέσαμε ότι κάθε δεσμός συνεισφέρει ισοδύναμα, στη μέση τιμή της μεταλλικότητας και πως η εισαγωγή του δεν τροποποιεί τις αντίστοιχες τιμές των υπολοίπων.

3.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήσαμε πειραματικές και θεωρητικές μελέτες της ατέλειας C_iO_i(Si_i) (C₄) σε ακτινοβολημένο Si. Ο συνδυασμός θερμικής κατεργασίας και ακτινοβολήσης των δειγμάτων με νετρόνια διευκόλυνε την ανίχνευση ασθενών σημάτων προερχόμενα από την C₄. Χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία υπέρυθρων, εντοπίσαμε μια επιπλέον ζώνη στα $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$ που έδειξε την ίδια κινητική εξέλιξης και ανόπτησης με τις άλλες δύο ζώνες στα 934 και 1018 cm^{-1} του κέντρου C_iO_i(Si_i). Αυτή είναι μια ισχυρή ένδειξη ότι η ζώνη 760 cm^{-1} προέρχεται επίσης από το κέντρο C_iO_i(Si_i).

Επιπλέον, η ανόπτηση τους στα φάσματα ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης με ενέργεια ενεργοποίησης $E \sim 0,50 \pm 0,02$ eV. Αυτό υποδηλώνει ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση: $C_iO_i(Si_i) + Si_i \rightarrow C_iO_i(Si_i)_2$. Οι ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί έδωσαν σημαντική υποστήριξη σε αυτήν την απόδοση και επιπλέον πρότειναν ότι η πιο πιθανή γεωμετρία της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ είναι αυτή που περιέχει ένα δισθενές άτομο οξυγόνου στη δομή της.

Αναφορές Κεφαλαίου 3

- ¹ C. A. Londos, L. G. Fytros, G. J. Georgiou, Defect and Diffusion Forum Vols **171-172**, 1 (1999).
- ² G. Davies and R. C. Newman, in Handbook on Semiconductors, Materials, Properties and Preparations Vol. **3b**, edited by T. S. Moss and S. Mahajan (Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1994), p. 1557.
- ³ L. C. Kimerling, M. T. Assom, J. L. Benton, P. J. Drevinsky, and C. E. Cafer, Mater. Sci. Forum **38-41**, 141 (1989).
- ⁴ L. W. Song and G. D. Watkins, Phys. Rev. B **42**, 5759 (1990).
- ⁵ G. D. Watkins and K. L. Brower, Phys. Rev. Lett. **36**, 1329 (1976).
- ⁶ A. R. Bean and R. C. Newman, Solid State Commun. **8**, 175 (1970).
- ⁷ P. Leary, R. Jones, S. Oberg, and V. J. B. Torres, Phys. Rev. B **55**, 2188 (1997).
- ⁸ P. M. Mooney, L. J. Cheng, M. Suli, G. D. Gerson, and J. W. Corbett, Phys. Rev. B **15**, 3836 (1977).
- ⁹ J. M. Trombetta and G. D. Watkins, Appl. Phys. Lett. **51**, 1103 (1987).
- ¹⁰ C. A. Londos, M. S. Potsidi, G. D. Antonaras, and A. Andrianakis, Physica B Vols **376-377**, 165 (2006).
- ¹¹ L. I. Murin, V. P. Markevich, J. L. Lindstrom, M. Kleverman, J. Hermansson, T. Hallberg and B. G. Svensson, Solid state Phenomena Vols **82-84**, 57 (2002).
J. Coutinho, R. Jones, P. R. Briddon, S. Oberg, L. I. Murin, V. P. Markevich, J. L. Lindstrom, Phys. B **308-310**, 305 (2001).
- ¹² G. Davies, E. C. Lightowers, R. C. Newman, and A. S. Oates, Semicond. Sci. Technol. **2**, 524 (1987).
- ¹³ S. P. Chappell and R. C. Newman, Semicond. Sci. Technol. **2**, 691 (1987).

- ¹⁴ C. A. Londos, M. S. Potsidi, E. Stakakis, *Physica B Vols* **340-342**, 551 (2003).
- ¹⁵ M. S. Potsidi, C. A. Londos, *J. Appl. Phys.* **100**, 033523 (2006).
- ¹⁶ B. C. MacEvoy, G. Hill, *Mater. Sci. Semicond. Processing* **3**, 243 (2000).
- ¹⁷ M. Huhtinen, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* **491**, 194 (2002).
- ¹⁸ G. Davies, *Materials Science Forum Vols* **38-41**, 151 (1989).
- ¹⁹ D. J. Backlund and S. K. Estreicher, *Phys. Rev B* **77**, 205205 (2008).
- ²⁰ D. J. Backlund and S. K. Estreicher, *Physica B* **401-402**, 163 (2007).
- ²¹ G. Davies, S. Hayama, S. Hao, B. Bech Nielsen, J. Coutinho, M. Sanati, S. K. Estreicher, K.M. Itoh, *Phys. Rev B* **71**, 115212 (2005).
- ²² J. Coutinho, R. Jones, P. R. Briddon, S. Oberg, L. I. Murin, V. P. Markevich, J. L. Lindstrom, *Phys. Rev B* **65**, 014109 (2001).
- ²³ H. Wang, A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou & U. Schwingensclogl, *Scientific reports* **4**, 4909 (2014).
- ²⁴ L. I. Murin, J. L. Lindstrom, G. Davies V. P. Markevic, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **253**, 210 (2006).
- ²⁵ T. Angeletos, A. Chroneos, and C. A. Londos, *J. Appl. Phys.* **119**, 125704 (2016).
- ²⁶ H. Bender and J. Vanhellefont, in *Handbook on Semiconductors, Materials, Properties and Preparations Vol. 3b*, edited by T. S. Moss and S. Mahajan (Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1994), p. 1637.
- ²⁷ A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, and A. Stella, *J. Appl. Phys.* **77**, 4169 (1995).
- ²⁸ R. C. Newman, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R335 (2000).

- ²⁹ U. Gosele, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **59**, 419 (1986).
- ³⁰ R. C. Newman, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **104**, 25 (1988).
- ³¹ H. Scmalz and J. Vanhellefont, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **262**, 15 (1992).
- ³² S. Ishino, F. Nakazawa and R. Hasiguti, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1033 (1963).
- ³³ P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press (1994).
- ³⁴ K. J. Laidler, Chemical Kinetics, Happer & Row, Publishers, New York (1987).
- ³⁵ E. Grow, F. Davis, and M. Maxfield, Statistical manual, Dover Publ., Inc., New York 1960, (pp.157 to 158).
- ³⁶ C.A. Londos, N. Sarlis, L.G Fytros, K. Papastergiou, Phys. Rev. B **53**, 6900 (1996).
- ³⁷ W. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids (Dover Publications, Inc., New York, 1989).
- ³⁸ W. Harrison, Phys. Rev. B **27**, 3592 (1983).
- ³⁹ S. Pantelides, W. Harrison, Phys. Rev. B **13**, 2667 (1976).

Κεφάλαιο 4 Μελέτη της Θερμικής Εξέλιξης της Ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ σε Ακτινοβολημένο Πυρίτιο κατά τη Διάρκεια Ισόθερμων Ανοπτήσεων

4.1 Περίληψη

Η συνθετη ατέλεια $C_iO_i(Si_i)$ στο πυρίτιο, αποτελούμενη από (άνθρακα-οξυγόνο-ενδοπλεγματοειδές ατομο πυριτίου), μελετήθηκε ενδελεχώς με την μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερούθρου. Κατά την ακτινοβολήση σχηματίζεται η ατέλεια $C_iO_i(C_3)$ η οποία για υψηλές δόσεις ακτινοβολίας παγιδεύει ενδοπλεγματοειδή ατομα πυριτίου (Si_i) οδηγώντας στον σχηματισμό της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ (ή C_4) δίνοντας τις δύο γνωστές σχετικές ζώνες στα $939,6$ και 1024 cm^{-1} . Οι ζώνες αυτές είναι ανιχνεύσιμες στα φάσματα, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου (RT) όσο και σε θερμοκρασία υγρού ηλίου (LH). Κατά την ανόπτηση στους 150 °C , οι τελευταίες ζώνες μετατράπηκαν σε τρεις άλλες ζώνες στα $725, 952$ και 973 cm^{-1} , που ανιχνεύονται μόνο σε θερμοκρασίες LH. Κατά την ανόπτηση στους 220 °C , αυτές οι ζώνες μετασχηματίστηκαν σε τρεις άλλες νέες στα $951, 969,5$ και 977 cm^{-1} , ανιχνεύσιμες τόσο σε θερμοκρασίες RT όσο και LH. Περαιτέρω ανόπτηση στους 280 °C , είχε ως αποτέλεσμα τη μετατροπή αυτών των ζωνών σε δύο νέες ζώνες, στα 973 και 1024 cm^{-1} . Οι τελευταίες ζώνες εξαφανίζονται πλήρως από τα φάσματα κατά την ανόπτηση στους 315 °C χωρίς την ακόλουθη εμφάνιση άλλων ζωνών στα σε αυτά.

Λαμβάνοντας υπόψη την κινητική των αντιδράσεων και την ιδιότητα της μεταστάθειας (bistability) των ατελειών, αναπτύξαμε ένα μοντέλο για να περιγράψουμε αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα. Η ανόπτηση στους 150 °C ενεργοποιεί τη σύλληψη του Si_i από την ατέλεια C_4 που οδηγεί στο σχηματισμό της δομής $C_iO_i(Si_i)_2$. Η τελευταία δομή φαίνεται να είναι δισταθής (bistable) Κατά τη διάρκεια μετρήσεων σε συνθήκες LH, η δομή της ατέλειας βρίσκεται σε διαμόρφωση (configuration) $C_iO_i(Si_i)_2$ δίνοντας τις ζώνες απορρόφησης $725, 952$ και 973 cm^{-1} , ενώ σε μετρήσεις RT η ατέλεια έχει μετατραπεί σε μία άλλη διαμόρφωση $C_iO_i(Si_i)_2^*$ χωρίς ανιχνεύσιμες ζώνες στα φάσματα. Στη συνέχεια συζητήθηκαν οι πιθανές γεωμετρίες των δύο διαμορφώσεων της $C_iO_i(Si_i)_2$. Κατά την ανόπτηση στους 220 °C , επιπλέον Si_i 's συλλαμβάνονται από την ατέλεια $C_iO_i(Si_i)_2$ που οδηγούν στο σχηματισμό του συμπλέγματος $C_iO_i(Si_i)_3$, το οποίο με τη σειρά του μετά από ανόπτηση στους 280 °C μετατρέπεται στο σύμπλεγμα $C_iO_i(Si_i)_4$. Η τελευταία ατέλεια ανοιπύεται τελικά στους 315 °C , χωρίς να συνοδεύεται από την ανάπτυξη νέων ζωνών στα φάσματα.

4.2 Εισαγωγή

Το οξυγόνο (O) και ο άνθρακας (C) είναι οι πιο κοινές προσμίξεις στο Si, που εισάγονται ακούσια στο πλέγμα κατά την αρχική ανάπτυξη των κρυστάλλων. Κατά την ακτινοβόληση οι προσμίξεις O και C αλληλεπιδρούν¹ για να σχηματίσουν την πιο σημαντική ατέλεια που σχετίζεται με άνθρακα – οξυγόνο, την C_iO_i (ή κέντρο C₃). Για υψηλές δόσεις ακτινοβολίας το κέντρο C_iO_i δρα^{1,2,3} ως κέντρο πυρηνοποίησης για τα Si_i οδηγώντας αρχικά στο σχηματισμό του συμπλόκων C_iO_i(Si_i) (ή C₄) και στη συνέχεια μεγαλύτερων συμπλόκων όπως το C_iO_i(Si_i)₂, το C_iO_i(Si_i)₃, και ούτω καθεξής.

Γενικότερα, η αριθμητική μοντελοποίηση πειραματικών δεδομένων σχετικά με την ακτινοβόληση Cz-Si που περιείχε άνθρακα σε αυξημένες δόσεις έδειξε^{3,4} ότι τα Si_i μπορούν να συλληφθούν διαδοχικά από τα αρχικά σχηματισμένα ζεύγη C_iO_i και C_iC_s και να οδηγήσουν στη συνέχεια στο σχηματισμό μεγαλύτερων συμπλεγμάτων της μορφής C_iO_i(Si_i)_n και C_iC_s(Si_i)_n. Οι τελευταίες μεγάλες δομές αναμένεται επίσης να σχηματιστούν κατά τη διάρκεια των θερμικών ανοιπήσεων των κέντρων C_iO_i(Si_i) και C_iC_s(Si_i), τα οποία αποτελούν έτσι τα πρώτα μέλη των αντίστοιχων οικογενειών των ατελειών αυτών. Τα συμπλέγματα C_iC_s(Si_i) δεν εμπίπτουν στο πεδίο ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης.

Όσον αφορά την οικογένεια C_iO_i(Si_i)_n και ιδιαίτερα την εξέλιξη των ζωνών που εμφανίζονται στα φάσματα IR με ισόχρονες ανοιπήσεις και οι ατέλειες που σχετίζονται με αυτές τις ζώνες, υπάρχουν διαφορετικές απόψεις στη βιβλιογραφία και δεν έχει επιτευχθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα μέχρι στιγμής. Από την μια μεριά, οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν τόσο σε κρυσταλλικές όσο και σε RT μετρήσεις έχουν δείξει μια περίπλοκη συμπεριφορά ανοιπήσης^{5,6} του κέντρου C₄, όπως εμφανίζεται στα φάσματα υπέρυθρων (IR). Πράγματι, αναφέρθηκε^{5,6} ότι σε μετρήσεις χαμηλής θερμοκρασίας, που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια 30 λεπτών ισόχρονων ανοιπήσεων, οι δύο ζώνες στα 940 και 1024 cm⁻¹ οι οποίες σχετίζονται με το κέντρο C₄ που σχηματίστηκε κατά την ακτινοβόληση, μετασχηματίζονται όταν η θερμοκρασία ανοιπήσης φτάσει ~ 200 °C σε μια δεύτερη ομάδα τριών ζωνών στα 724, 952 και 973 cm⁻¹, οι οποίες με τη σειρά τους στους ~ 250 – 275 °C μετατρέπονται σε μια άλλη τρίτη ομάδα τριών ζωνών στα 951, 969 και 977 cm⁻¹. Οι τελευταίες ζώνες εξαφανίζονται τελικά από τα φάσματα στους ~ 300 – 325 °C χωρίς την ταυτόχρονη εμφάνιση νέων ζωνών σε αυτά. Στις μετρήσεις σε RT⁵, η πρώτη ομάδα των δύο ζωνών εμφανίζεται στα 936 και 1020 cm⁻¹ αλλά είναι σημαντικό ότι η δεύτερη ομάδα δομών δεν παρατηρείται στα φάσματα.

Έχει προταθεί^{5,6} ότι οι παραπάνω τρεις ομάδες ζωνών σχετίζονται με τρεις διαφορετικές γεωμετρίες C₄, C₄* και C₄** αντίστοιχα της αρχικής δομής C_iO_i(Si_i) οι οποίες κατά την αύξηση της θερμοκρασίας ανοιπήσης μετατρέπονται θερμικά πιο σε σταθερές διαμορφώσεις της δομής κατά το σχήμα C₄ → C₄* → C₄**. Από την άλλη πλευρά, οι θεωρητικοί υπολογισμοί με τη μέθοδο density functional calculations

(DFT)^{7,8} αμφισβήτησαν το παραπάνω συμπέρασμα. Πράγματι, όλες οι γεωμετρικές βελτιστοποιήσεις συγκλίνουν σε τρεις διαμορφώσεις⁸ της δομής $C_iO_i(Si_i)$, αλλά οι υπολογισμένες συχνότητες εντοπισμένων τρόπων ταλάντωσης (LVMs) δεν συνάδουν με τις παρατηρούμενες⁵ πειραματικές συχνότητες. Υπογραμμίζεται, ότι πρόσφατοι υπολογισμοί DFT⁹, κατέληξαν σε συμβατά συμπεράσματα σε σχέση με προηγούμενες θεωρητικές εργασίες^{7,8} σχετικά με τη δομή $C_iO_i(Si_i)$.

Η εικόνα σχετικά με τη δομή $C_iO_i(Si_i)$ είναι ελλιπής και απαιτούνται πρόσθετες πληροφορίες για την επίλυση των παραπάνω ζητημάτων. Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήσαμε ισόθερμες ανοιπήσεις σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες από RT έως 315 °C και πραγματοποιήσαμε κυρίως μετρήσεις LH για να μελετήσουμε τους μετασχηματισμούς της δομής $C_iO_i(Si_i)$. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της ανόπτησης σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, διάφορες αντιδράσεις μεταξύ των διαφόρων ατελειών μπορούν να λάβουν χώρα ελεγχόμενες από την αντίστοιχη κινητική τους. Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν σε μεταστατικές καταστάσεις των ατελειών. Εδώ, παρουσιάζουμε ένα μοντέλο σχετικά με τους μετασχηματισμούς της δομής $C_iO_i(Si_i)$ λαμβάνοντας υπόψη το σχηματισμό συμπλοκών $C_iO_i(Si_i)_n$, $1 \leq n \leq 4$, με το $C_iO_i(Si_i)_2$ να εμφανίζει μια δισταθή συμπεριφορά (bistability). Ειδικότερα προτείνουμε ότι η τελευταία ατέλεια αλλάζει μεταξύ δύο διαφορετικών γεωμετρικών διαμορφώσεων ανάλογα με τη θερμοκρασία της μέτρησης.

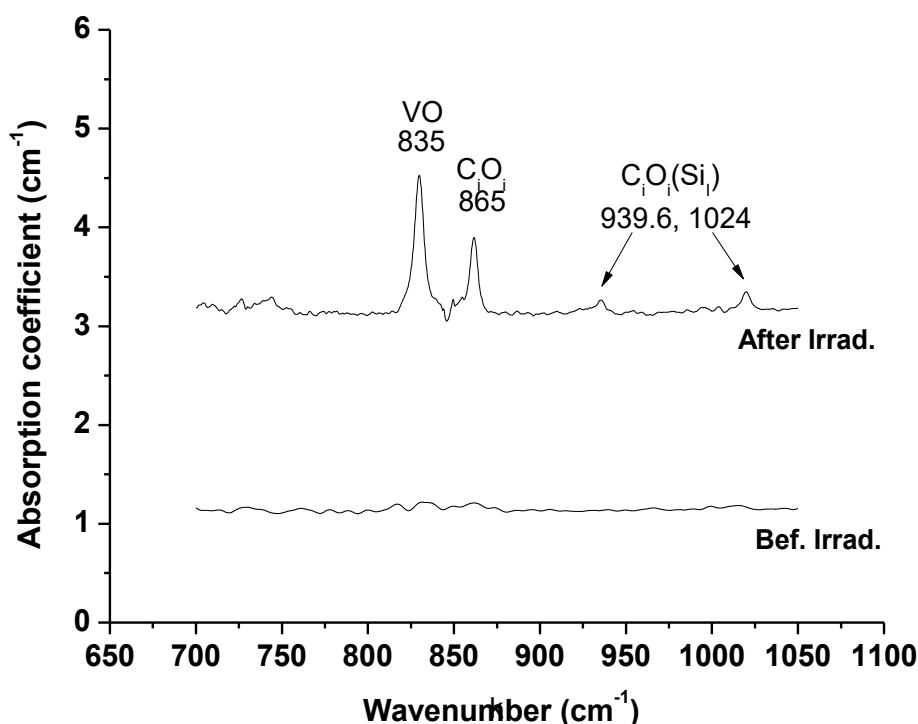
4.3 Πειραματική Μέθοδος

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το πείραμα κόπηκαν από προλειασμένες γκοφρέτες (wafers) Cz-Si πάχους 2 mm με αρχικές συγκεντρώσεις οξυγόνου $[O_i]_0$ και άνθρακα $[Cs]_0$ περίπου $6,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ και $1,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν από τις εντάσεις των ζωνών 1107 και 605 cm^{-1} των προσμείξεων O_i και C_s χρησιμοποιώντας τους συντελεστές βαθμονόμησης^{10,11} $3,14 \times 10^{17}$ και $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ αντίστοιχα. Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με ηλεκτρόνια ενέργειας 2 MeV στους 80 °C, με δόση ροής $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ χρησιμοποιώντας τον επιταχυντή Dynamitron στο Takasagi-JAERI (Ιαπωνία). Μετά την ακτινοβολήση, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σωλήνα χαλαζία για να αποφευχθεί η μόλυνση τους εκ του περιβάλλοντος και στη συνέχεια εισήχθησαν σε ανοικτό κλίβανο όπου υποβλήθηκαν σε διαδοχικές ισόθερμες ανοιπήσεις στους 150, 220, 280 και 315 °C. Σε καθεμία από αυτές τις θερμοκρασίες, πραγματοποιήθηκαν αρκετές επαναλαμβανόμενες ανοιπήσεις διάρκειας μίας ή δύο ωρών. Μετά από κάθε στάδιο ανόπτησης, τα φάσματα IR λήφθηκαν σε θερμοκρασίες LH (~ 10 K) χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο JASCO-470 plus

FTIR που λειτουργούσε με διακριτική ικανότητα 1 cm^{-1} . Η εξέλιξη των παρόντων ζωνών παρακολουθήθηκε προσεκτικά. Η ενδογενής απορρόφηση δύο φωνονίων αφαιρέθηκε πάντοτε για κάθε φάσμα χρησιμοποιώντας ένα δείγμα τύπου Float-Zone Si ίσου πάχους με το δείγμα CZ-Si και μετρημένο στην αντίστοιχη θερμοκρασία μέτρησης του εκάστοτε δείγματος. Τα φάσματα IR που παρουσιάζονται παρακάτω αναφέρονται στο ίδιο δείγμα που υποβλήθηκε διαδοχικά σε θερμικές κατεργασίες, δηλαδή ισόθερμες ανοπτήσεις στις διάφορες θερμοκρασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω.

4.4 Αποτελέσματα και Συζήτηση

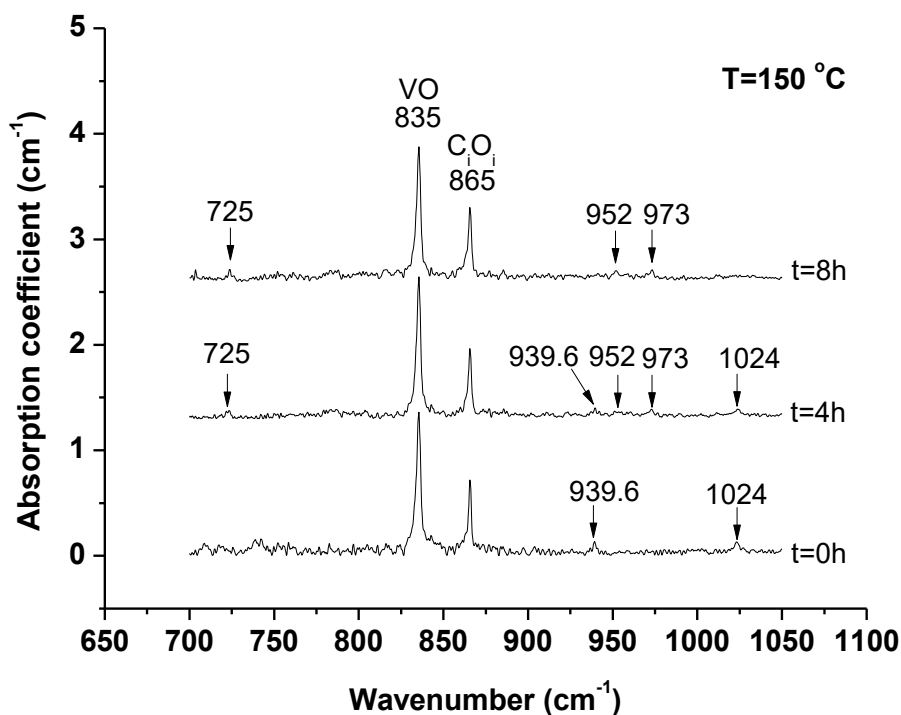
Το σχήμα 27 παρουσιάζει το φάσμα IR ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος πριν και μετά την ακτινοβολία που λαμβάνεται σε θερμοκρασία LH. Εμφανίζονται οι ζώνες IR των VO (835 cm^{-1}), C_iO_i (865 cm^{-1}) και C_4 ($939,6, 1024 \text{ cm}^{-1}$).



Σχήμα 27: Τμήματα IR φάσματος απορρόφησης ενός χαρακτηριστικού δείγματος Cz-Si μετρημένα πριν και μετά από την ακτινοβολία σε θερμοκρασία υγρού ηλίου (LH).

Το σχήμα 28 παρουσιάζει μια σειρά φασμάτων IR που λαμβάνονται σε θερμοκρασία LH μετά από ισόθερμη ανοπτηση στους $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Δείχνει τη σταδιακή εξαφάνιση των ζωνών $939,6$ και 1024 cm^{-1} του C_4 και την ανάδυση κατά τη διάρκεια των ανοπτησης μιας δεύτερης ομάδας ζωνών στα $725, 952$ και 973 cm^{-1} . Οι προτάσεις για τη δομή της τελευταίας ατέλειας θα συζητηθούν παρακάτω. Είναι σημαντικό ότι αυτές οι ζώνες δεν εμφανίζονται^{5,6} σε μετρήσεις RT. Σε σχέση με αυτό σημειώνουμε ότι

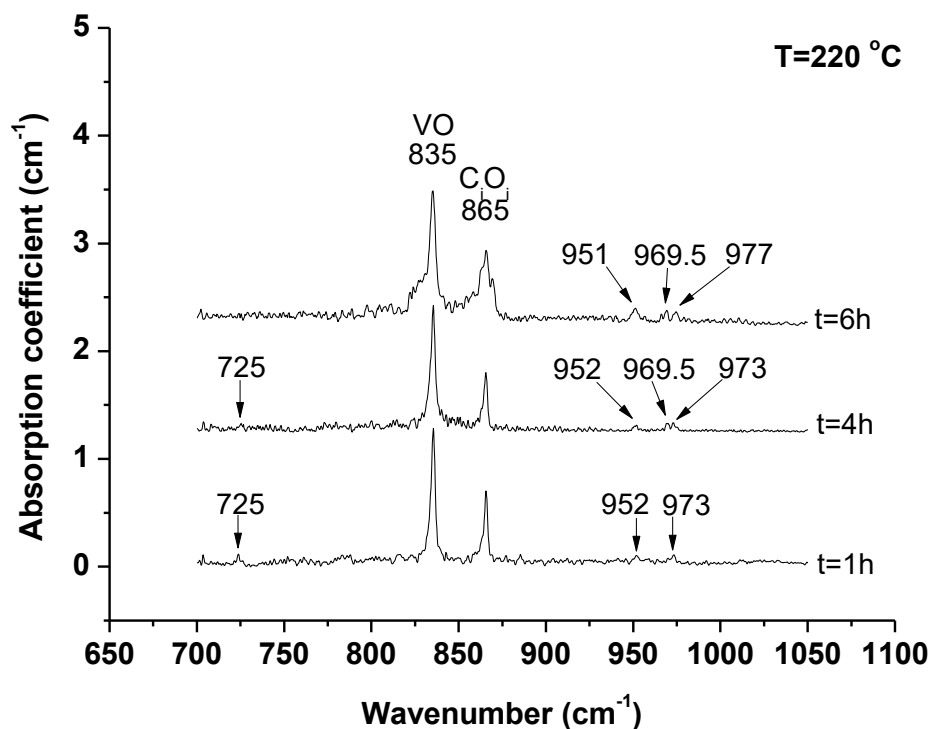
προηγούμενες μελέτες μετρήσεων RT σε ακτινοβολημένο με νετρόνια Si, ανέφεραν¹² δύο ζώνες του κέντρου C₄ στα 934 και 1018 cm⁻¹.



Σχήμα 28: Τμήματα χρονοσειράς IR φασμάτων απορρόφησης μετρημένα σε θερμοκρασία LH, μετά από ισόθερμη ανόπτηση στους 150 °C, για διάφορες χρονικές διάρκειες θέρμανσης.

Αυτές οι ζώνες αρχίζουν να εξαφανίζονται από τα φάσματα με ισόχρονες ανοπτήσεις σε θερμοκρασίες άνω των 150 °C χωρίς την εμφάνιση συνοδευτικών ζωνών στα φάσματα, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που ανέφεραν οι Murin et al.^{5,6}. Επιπλέον, δύο ζώνες στα 945 και 964 cm⁻¹ ανιχνεύθηκαν¹² να αναδύονται στα φάσματα στους ~ 230 °C. Οι δύο τελευταίες ζώνες, που αντιστοιχούν στις δύο ζώνες της τρίτης ομάδας που αναφέρθηκαν^{5,6} παραπάνω, έχουν συσχετιστεί προσωρινά¹³ με την δομή C₁C_s(Si)₂.

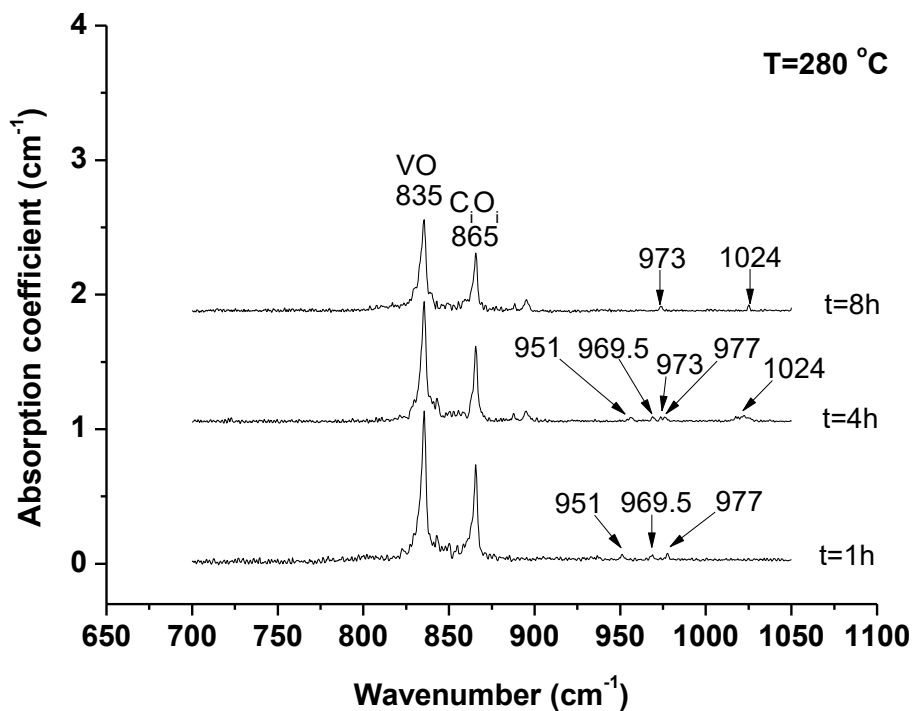
Το σχήμα 29 παρουσιάζει μια σειρά φασμάτων IR που λαμβάνονται σε θερμοκρασία LH μετά από ισόθερμη ανόπτηση στους 220 °C. Δείχνει τη σταδιακή εξαφάνιση των ζωνών στα 725, 952 και 973 cm⁻¹ και την εμφάνιση κατά τη διάρκεια των ανοπτησης μιας τρίτης ομάδας ζωνών στα 951, 969,5 και 977 cm⁻¹. Οι προτάσεις για τη δομή της τελευταίας ατέλειας θα συζητηθούν παρακάτω.



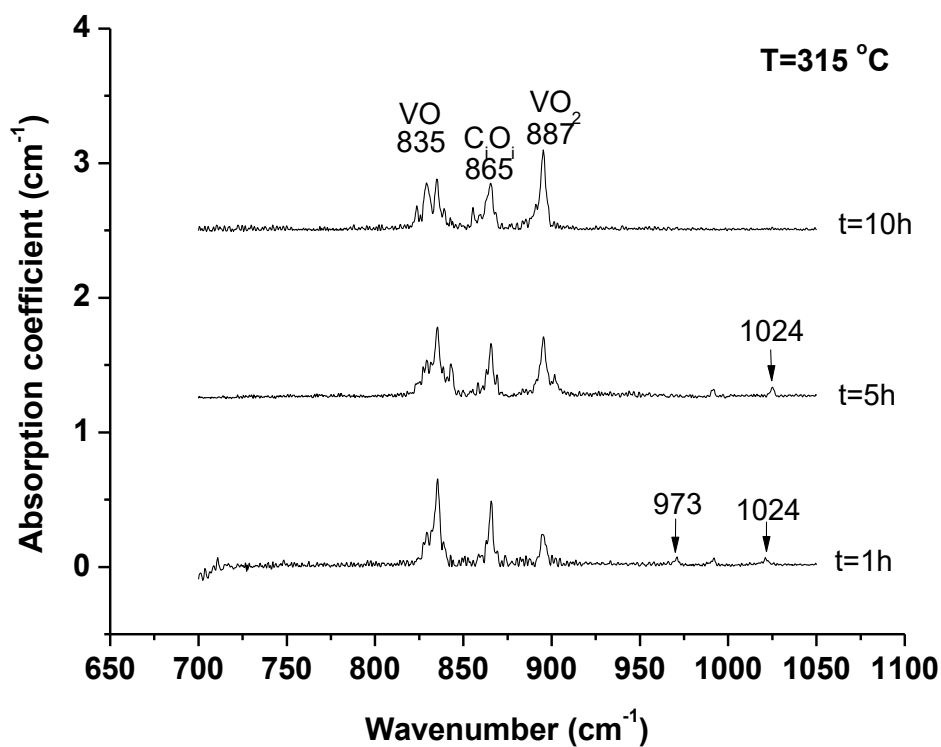
Σχήμα 29: Τμήματα χρονοσειράς IR φασμάτων απορρόφησης μετρημένα σε θερμοκρασία LH μετά από ισόθερμη ανόπτηση στους 220 °C για διάφορες χρονικές διάρκειες θέρμανσης.

Το σχήμα 30 παρουσιάζει μια σειρά φασμάτων IR που ελήφθησαν μετά από ισόθερμη ανόπτηση στους 280 °C. Δείχνει τη σταδιακή εξαφάνιση των ζωνών στα 951, 969,5 και 977 cm^{-1} και την ανάδυση κατά τη διάρκεια των ανόπτησης μιας τέταρτης ομάδας ζωνών στα 973 και 1024 cm^{-1} . Και πάλι, προτάσεις για τη δομή της ατέλειας που δίνει την προέλευση των τελευταίων ζωνών θα συζητηθούν παρακάτω.

Το σχήμα 31 παρουσιάζει μια σειρά φασμάτων IR που λαμβάνονται μετά από ισόθερμη ανόπτηση στους 315 °C. Δείχνει τη σταδιακή εξαφάνιση των ζωνών στα 973 και 1024 cm^{-1} . Μετά από 10 ώρες ανόπτησης στους 315 °C, αυτές οι δύο ζώνες εξαφανίζονται από τα φάσματα χωρίς να συνοδεύονται από την εμφάνιση νέων ζωνών στα φάσματα.



Σχήμα 30: Τμήματα χρονοσειράς IR φασμάτων απορρόφησης μετρημένα σε θερμοκρασία LH μετά από ισόθερμη ανόπτηση στους 280 °C για διάφορες χρονικές διάρκειες θέρμανσης.



Σχήμα 31: Τμήματα χρονοσειράς IR φασμάτων απορρόφησης μετρημένα σε θερμοκρασία LH μετά από ισόθερμη ανόπτηση στους 315 °C για διάφορες χρονικές διάρκειες θέρμανσης.

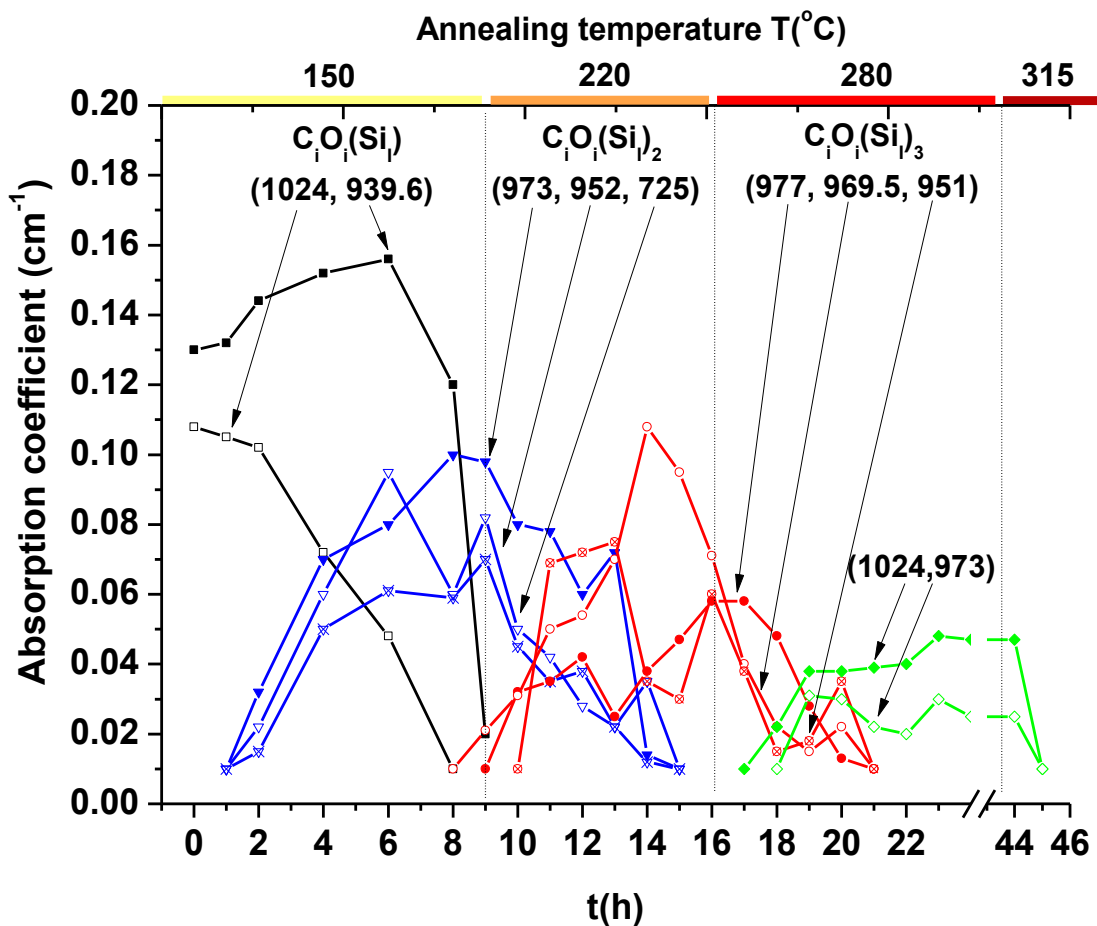
Συγκεκριμένα, η τελευταία ομάδα ζωνών δεν αναφέρθηκε από τους Murin et al.^{5,6} είτε σε μετρήσεις LH είτε σε RT. Παρόλα αυτά, μια ζώνη στα 1020 cm⁻¹ έχει αναφερθεί¹⁴ ότι εμφανίζεται στα φάσματα των μετρήσεων RT σε μια ακολουθία 20-λεπτων ισόχρονων ανοπτήσεων. Η ζώνη εμφανίζεται πάνω από τους ~ 250 °C και εξαφανίζεται από τα φάσματα περίπου στους ~ 450 °C.

Για να αποκτήσουμε μια σαφέστερη προοπτική του φαινομένου που περιγράφουμε, εισάγουμε το σχήμα 32 που δείχνει την εξέλιξη όλων των ζωνών IR που παρατηρούνται στα φάσματα κατά τη διάρκεια της σειράς των ισόθερων ανοπτήσεων στους 150, 220, 280 και 315 °C κατ' αντιστοιχία. Οι τιμές στον κάτω οριζόντιο άξονα του διαγράμματος αντιπροσωπεύουν σε κάθε σημείο του, το συνολικό χρόνο ανόπτησης ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία ανόπτησης και πρέπει να διαβάζονται με προσοχή. Για παράδειγμα, η τιμή $t = 12$ h αντιστοιχεί στο δείγμα που υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία στους 150 °C για 9 ώρες και στη συνέχεια στους 220 °C για 3 ώρες. Παρομοίως, η τιμή 20 ώρες σημαίνει ότι το ίδιο δείγμα υποβλήθηκε σε ισόθερες ανοπτήσεις στους 150 °C για 9 ώρες, στους 220 °C για 7 ώρες και στους 280 °C για 4 ώρες.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις μας οδήγησαν να προτείνουμε το ακόλουθο μοντέλο. Για θερμική κατεργασία στους 150 °C και καθώς ο χρόνος ανόπτησης αυξάνει, οι μετρήσεις LH δείχνουν ότι οι δύο ζώνες της πρώτης ομάδας ζωνών (939,6 και 1024 cm⁻¹) αντικαθίστανται σταδιακά στα φάσματα από τις τρεις ζώνες της δεύτερης ομάδας (725, 952 και 973 cm⁻¹).

Κατά τη διάρκεια της ανόπτησης θα μπορούσαν να λάβουν χώρα διάφορες αντιδράσεις. Δεδομένου ότι το C₄ είναι ένα σχετικά μεγάλο σύμπλεγμα, δεν είναι πιθανό⁵ να διαχέεται σαν ενιαία ακέραια δομή στο κρυσταλλικό πλέγμα. Επιπλέον, δεν υπάρχουν ενδείξεις για οποιαδήποτε διάσπαση της ατέλειας αυτής και επομένως είναι λογικό να θεωρηθεί ότι άλλες ατέλειες που είναι παρούσες θα μπορούσαν να κινηθούν και να αντιδράσουν με το κέντρο C₄. Ένας ισχυρά πιθανός υποψήφιος για αυτό, μπορεί να είναι τα Si_I που εκλύονται^{15,16} από ζεύγη Si_I. Αυτά, θα μπορούσαν να συλληφθούν από το C₄ για να σχηματίσουν το σύμπλεγμα C_iO_i(Si_I)₂, μέσω της αντίδρασης C_iO_i(Si_I) + Si_I → C_iO_i(Si_I)₂.

Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη η εικόνα των φασμάτων σε σχέση με τη θερμοκρασία της μέτρησης. Το γεγονός ότι οι τρεις ζώνες (725, 952 και 973 cm⁻¹) της δεύτερης ομάδας δεν εμφανίζονται^{5,6} στις μετρήσεις RT, είναι μια ισχυρή ένδειξη ότι η ατέλεια C_iO_i(Si_I)₂ εμφανίζει χαρακτηριστικά διστάθειας (bistability)^{17,18} δηλαδή δυνατότητα μετασχηματισμού μεταξύ δύο διαφορετικών γεωμετριών. Τέτοιες οι αλλαγές, είναι χαρακτηριστικές μεταβάσεων φάσης δεύτερης τάξης¹⁹.



Σχήμα 32: Εξελίξεις όλων των IR ζωνών απορρόφησης που ανιχνεύονται στο φάσμα κατά τη διάρκεια της σειράς των ισόθερμων ανοπτήσεων εφαρμοσμένων στις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες 150, 220, 280, 315 °C.

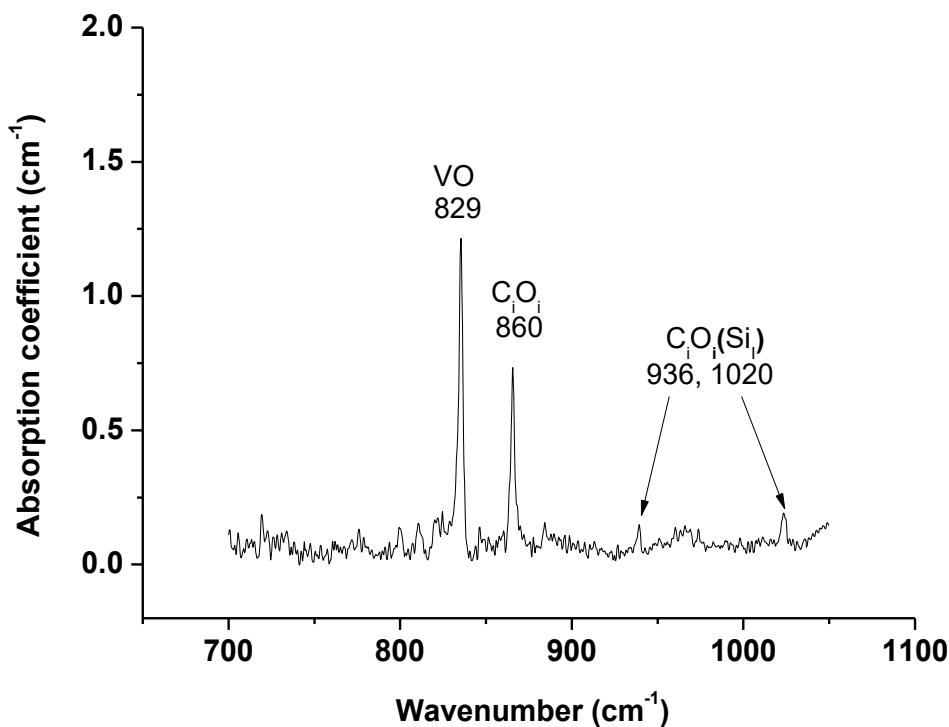
Συγκεκριμένα στην περίπτωση μας, λόγω της ακτινοβόλησης, το επίπεδο Fermi βρίσκεται⁵ στη μέση του απαγορευμένου χάσματος του Si και επομένως η μετατροπή από τη μία γεωμετρία στην άλλη δεν μπορεί να οφείλεται σε αλλαγές σχετιζόμενες με την κατάσταση του φορτίου της ατέλειας, καθώς αυτή βρίσκεται μόνιμα σε μία συγκεκριμένη κατάσταση φορτίου. Είναι ενδιαφέρον ότι έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία²⁰ ένα είδος μεταστάθειας (metastability), όπου η ατέλεια αλλάζει από τη μία γεωμετρία στην άλλη λόγω αλλαγών στη θερμοκρασία του δείγματος, ως αποτέλεσμα μεταβολών της εντροπίας ανάμεσα σε αυτές τις γεωμετρίες της (entropy-driven metastability). Σε γενικές γραμμές, για να μετατραπεί μία δισταθής ατέλεια από τη μία γεωμετρική δομή στην άλλη, πρέπει να υπερφαλαγγίσει ένα ενεργειακό φραγμό. Με άλλα λόγια, σε μια ορισμένη θερμοκρασία, οι δύο γεωμετρίες της ατέλειας διαχωρίζονται από ένα ενεργειακό φραγμό με την σταθερή δομή της ατέλειας να είναι εκείνη της οποίας η ελεύθερη ενέργεια Gibbs G ($G = H - S \cdot T$, όπου H και S είναι η ενθαλπία και η εντροπία της δομής αντίστοιχα) παρουσιάζει απόλυτο ελάχιστο. Σε περίπτωση που η εντροπία της ατέλειας μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, τότε σε μια συγκεκριμένη κρίσιμη θερμοκρασία μπορεί να συμβεί

$\Delta H = T \cdot \Delta S$, όπου κανένας φραγμός δεν χωρίζει πια μεταξύ τους τις δύο γεωμετρίες της ατέλειας. Πάνω από αυτήν τη θερμοκρασία υπερισχύει η άλλη²⁰ η οποία αποτελεί πλέον την νέα ευσταθή γεωμετρία για αυτή τη θερμοκρασία και στην οποία μετέρχεται η ατέλεια. Οι μετρήσεις των φασμάτων στα LH και RT επιβεβαιώνουν την ύπαρξη των τριών ζωνών στην πρώτη περίπτωση και την έλλειψη οποιωνδήποτε ζωνών στη δεύτερη.

Το σχήμα 33 παρουσιάζει ένα χαρακτηριστικό φάσμα IR που λαμβάνεται με μετρήσεις RT μετά από ανόπτηση στους 150 °C, για 8 ώρες. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οι τιμές των δύο ζωνών απορρόφησης της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ σε συνθήκες RT είναι τώρα 936 και 1020 cm^{-1} . Συγκρίνοντας το σχήμα 33 με το σχήμα 28 που ελήφθη με μετρήσεις υπό συνθήκες LH μετά την ίδια θερμική επεξεργασία, παρατηρούμε ότι η δεύτερη ομάδα ζωνών στα 725, 952 και 973 cm^{-1} απουσιάζει στο σχήμα 33. Σε μια πρώτη προσπάθεια για να ερμηνευτούν τα αποτελέσματα, μπορεί να προταθεί ότι μεταβολές στην εντροπία συναρτήσει της θερμοκρασίας μέτρησης διέπουν τη συμπεριφορά της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)_2$, όπως φαίνεται από την εικόνα στα φάσματα IR που ελήφθησαν σε μετρήσεις LH και RT. Η τελευταία ατέλεια φαίνεται να μετατρέπεται από μία γεωμετρία $C_iO_i(Si_i)_2$ (725, 952 και 973 cm^{-1}) μετρούμενη σε συνθήκες LH, προς μία άλλη γεωμετρία $C_iO_i(Si_i)_2^*$ (χωρίς ανιχνεύσιμα LVMs) μετρούμενη σε συνθήκες RT.

Σε αυτό το μοντέλο, αναμένει κανείς ότι η μετατροπή θα πραγματοποιηθεί σε μία χαρακτηριστική κρίσιμη θερμοκρασία T όπου $\Delta H = T \cdot \Delta S$. Φυσικά, απαιτούνται συστηματικές μελέτες για τον προσδιορισμό της ακριβούς τιμής αυτής της θερμοκρασίας. Οι προτάσεις για τις πιθανές γεωμετρίες των δύο δομών της $C_iO_i(Si_i)_2$ θα συζητηθούν παρακάτω.

Στις θερμικές κατεργασίες στους 220 °C (βλέπε σχήμα 29) καθώς ο χρόνος ανόπτησης αυξάνεται, οι μετρήσεις LHT δείχνουν ότι οι τρεις ζώνες της δεύτερης ομάδας (725, 952 και 973 cm^{-1}) αντικαταστάθηκαν σταδιακά στα φάσματα από τις τρεις ζώνες της τρίτης ομάδας (951, 969,5 και 977 cm^{-1}). Με την ίδια συλλογιστική, όπως περιγράφεται παραπάνω, λαμβάνοντας υπόψη τα προηγούμενα μοντέλα^{3,4,21,22} όπου η προσομοίωση πειραματικών δεδομένων πρότεινε τη διαδικασία διαδοχικής σύλληψης των Si_i από την ατέλεια $C_iO_i(Si_i)$, θεωρούμε ότι συλλαμβάνονται επιπλέον Si_i από το $C_iO_i(Si_i)_2$ γεγονός που οδηγεί επακόλουθα στο σχηματισμό ενός κέντρου $C_iO_i(Si_i)_3$ σύμφωνα με την αντίδραση $C_iO_i(Si_i)_2 + Si_i \rightarrow C_iO_i(Si_i)_3$.

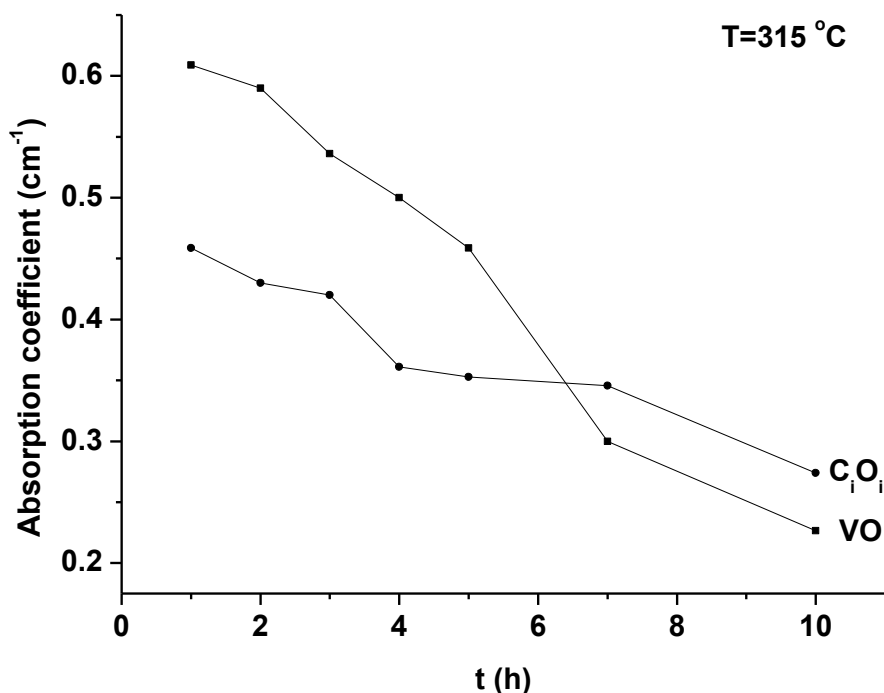


Σχήμα 33: Τμήμα IR φάσματος απορρόφησης ενός χαρακτηριστικού δείγματος Cz-Si μετρημένο μετά από ισόθερμη ανόπτηση στους 150 °C για 8 h.

Επιπλέον, για θερμικές κατεργασίες στους 280 °C (βλ. σχήμα 30), οι τρεις ζώνες της τρίτης ομάδας (951, 969,5 και 977 cm^{-1}) δίνουν τη θέση τους σε μια τέταρτη ομάδα ζωνών στα 973 και 1024 cm^{-1} που προέρχονται από το $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_4$, που σχηματίζεται όταν κατά τον ίδιο τρόπο τα Si_i συλλαμβάνονται από το κέντρο $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_3$ σύμφωνα με την αντίδραση $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_3 + \text{Si}_i \rightarrow \text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_4$. Οι πηγές αυτών των Si_i είναι μεγάλες και εκτεταμένες δομές ατελειών, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης, οι οποίες ενσωματώνουν στην περιοχή τους αυτά τα Si_i^{23} και στη συνέχεια υπό συνθήκες ανόπτησης τα αποδεσμεύουν σταδιακά δρώντας ως πηγές τους στον κρύσταλλο. Πρόσφατες μελέτες²⁴ έχουν προτείνει ένα κέντρο με τέσσερα (4) ενδοπλεγματικά άτομα πυριτίου (tetra self-interstitial cluster) ως ένα πιθανό υποψήφιο.

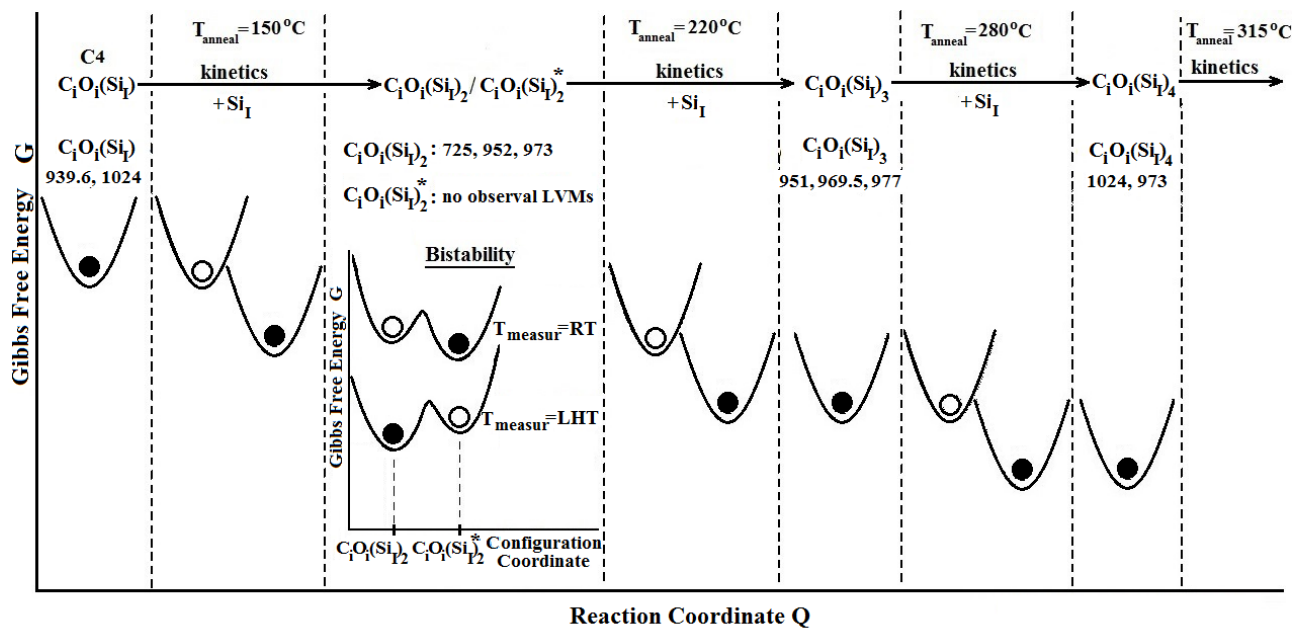
Για θερμικές κατεργασίες στους 315 °C οι δύο τελευταίες ζώνες (973 και 1024 cm^{-1}) εξαφανίζονται ολοκληρωτικά δια παντός από τα φάσματα χωρίς την ταυτόχρονη έγερση νέων ζωνών (βλ. σχήμα 31). Μια πιθανότητα είναι ότι τα σήματα από μια δομή $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_5$ που σχηματίζεται από την αντίστοιχη αντίδραση σχηματισμού $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_4 + \text{Si}_i \rightarrow \text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_5$ είναι πολύ αδύναμα και δεν μπορούν να ανιχνευθούν. Είναι επίσης πιθανό ότι η δομή $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_n$ δεν μπορεί να περιέχει περισσότερα από τέσσερα (4) Si_i . Έτσι, η δομή $\text{C}_i\text{O}_i(\text{Si}_i)_4$ καταρρέει πιθανώς αποσυντιθέμενη στα συστατικά της C, O και Si_i 's. Η απελευθέρωση των Si_i αναμένεται να προκαλέσει αλλαγές στη συγκέντρωση των ατελειών C_iO_i και VO

λόγω των αντιδράσεων $C_s + Si_I \rightarrow C_i$, και $C_i + O_i \rightarrow C_iO_i$ στην προηγούμενη περίπτωση και της αντίδρασης $VO + Si_I \rightarrow O_i$ στην τελευταία περίπτωση. Το σχήμα 34 παρουσιάζει την εξέλιξη των ατελειών C_iO_i και VO κατά την ισοθερμη ανόπτηση στους 315 °C. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν μπορεί να συναχθεί καμία ένδειξη από αυτές τις καμπύλες για την υποστήριξη της παραπάνω επιχειρηματολογίας και αυτό το σημείο χρειάζεται περαιτέρω έρευνα.



Σχήμα 34: Εξέλιξη των ατελειών C_iO_i και VO κατά τη διάρκεια ισόθερμων ανοπτήσεων στους 315 °C.

Το σχήμα 35 είναι μια σχηματική αναπαράσταση των διαδοχικών δομών $C_iO_i(Si_I)_n$, $1 \leq n \leq 4$ καθώς η αρχική ατέλεια μετατρέπεται από το ένα μέλος της οικογένειας στο άλλο (αυξανόμενο n) κατά τη διάρκεια της ανόπτησης σε ορισμένες θερμοκρασίες του πειράματος. Αντιπροσωπεύει την μεταβολή της ενέργειας Gibbs G έναντι μίας «τετμημένης αντίδρασης» (reaction coordinate) που υποδεικνύει συμβολικά το κανάλι της κατεύθυνσης εξέλιξης της αντίδρασης, καθ' όλη τη διάρκεια όπου η ατέλεια μετατρέπεται σταδιακά από την αρχική δομή $C_iO_i(Si_I)$ στη τελική δομή $C_iO_i(Si_I)_4$. Η προτεινόμενη διστάθεια (bistability) της δομής $C_iO_i(Si_I)_2$ απεικονίζεται στο ένθετο σχήμα από ένα διάγραμμα συντεταγμένων κατεύθυνσης αντίδρασης (configuration coordinate diagram) που αντιπροσωπεύει τον μετασχηματισμό της παραπάνω ατέλειας μεταξύ των δύο αντίστοιχων γεωμετριών που λαμβάνει σε LH και σε RT συνθήκες μετρήσεων.



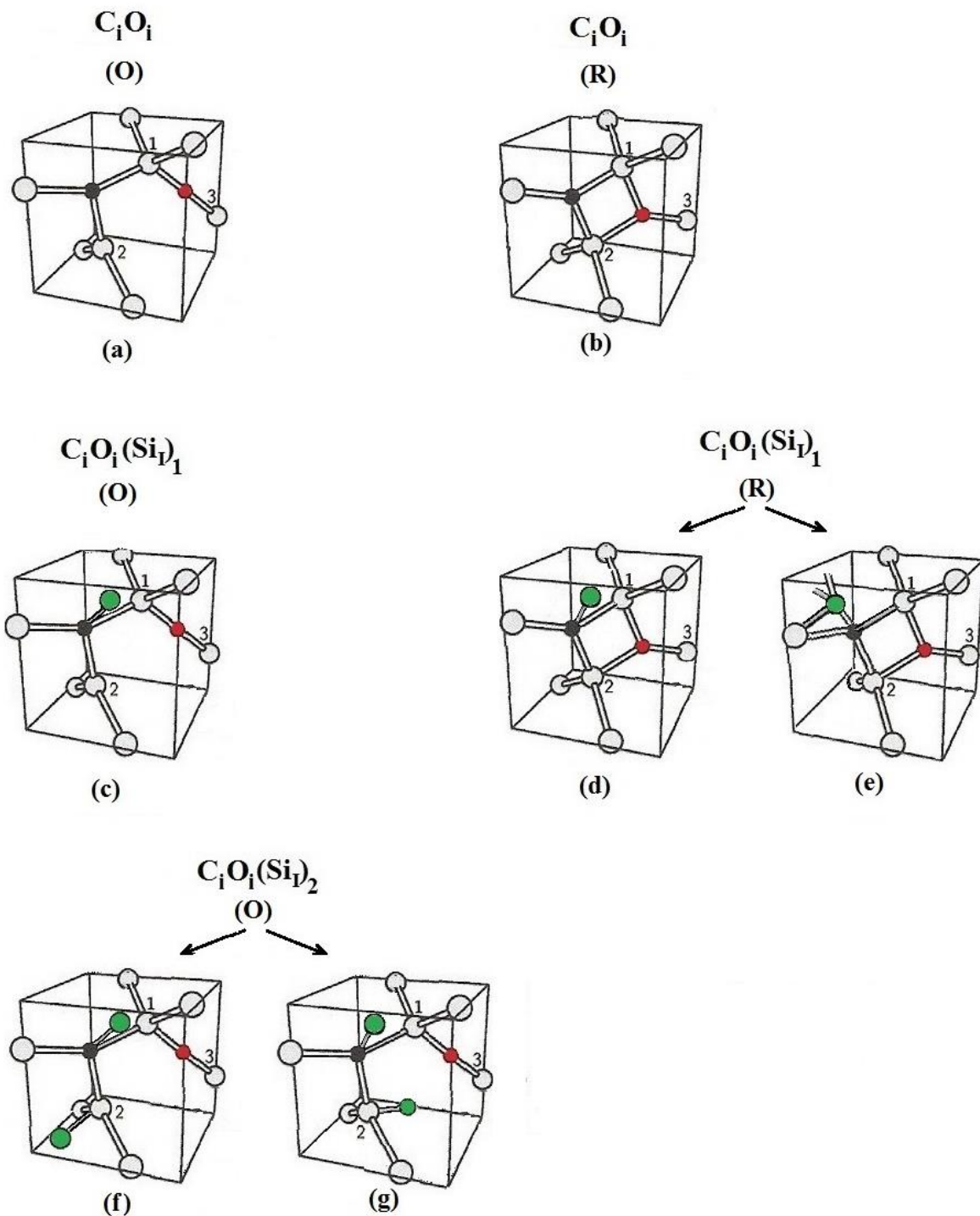
Σχήμα 35: Σχηματική αναπαράσταση των μετασχηματισμών της ατέλειας $C_iO_i(Si)_n$: Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs διαμέσου της πορείας της αντίδρασης της ατέλειας $C_iO_i(Si)_n$ εμπειρεύουσα το φαινόμενο της μεταστάθειας (bistability) της δομής $C_iO_i(Si)_2$. Μετά την ανόπτηση στους 315 °C, ουδεμία IR ζώνη απορρόφησης δεν παρατηρείται στα αντίστοιχα φάσματα των δειγμάτων.

Προς υποστήριξη της παραπάνω πρότασης, είναι σημαντικό να μελετηθεί και να συζητηθεί η δομή των διαδοχικών μελών της οικογένειας ατελειών $C_iO_i(Si)_n$. Για να γίνει αυτό, είναι απαραίτητο να αναλογιστούμε τη δομή της ατέλειας C_iO_i . Αυτή εμφανίζεται σε δύο μορφές²⁵ όπου στην πρώτη το O_i είναι δισθενές (μορφή-O) (σχήμα 36(a)) και στη δεύτερη το O_i είναι τρισθενές (μορφή-R) (σχήμα 36(b)). Η ονομασία R προέρχεται από τη γεωμετρική διαμόρφωση της ατέλειας όπου τα άτομα πλέγματος O_i , C_i και δύο πλεγματικά άτομα Si σχηματίζουν δακτύλιο (Ring). Η δομή $C_iO_i(Si)_1$ προκύπτει από τη σύνδεση ενός ατόμου Si_1 στην πρωταρχική ατέλεια C_iO_i . Στη βιβλιογραφία έχουν συζητηθεί τουλάχιστον τρεις γεωμετρίες αυτής της ατέλειας^{8,26,27} οι οποίες παρουσιάζονται στα σχήματα 36(c), (d) και (e). Το Si_1 είναι προσαρτημένο στο πλάι του ατόμου C_i ^{7,8}. Ο άνθρακας είναι πολύ πιο ηλεκτραρνητικός από το Si , οπότε το Si_1 «προτιμά» (ευνοείται ενεργειακά) να συνδέεται με το άτομο C_i παρά με το άτομο $Si(2)$. Επιπλέον, ο C έχει μικρότερη ομοιοπολική ακτίνα από εκείνη του Si , οπότε υπάρχει περισσότερος διαθέσιμος χώρος για να τοποθετηθεί το άτομο Si_1 δίπλα σε αυτό το άτομο του άνθρακα. Η δομή $C_iO_i(Si)_1$ είναι παρόμοια με την δομή C_iO_iH ²⁷ όπου το άτομο Si_1 αντικαθιστά το άτομο H. Στην πρώτη γεωμετρία του $C_iO_i(Si)_1$ (σχήμα 36(c)) το άτομο $Si(2)$ και το άτομο O_i διαχωρίζονται, ενώ στη δεύτερη γεωμετρία το άτομο $Si(2)$ και το άτομο O_i είναι συνδεδεμένα, (σχήμα 36(d)). Αυτές οι δύο γεωμετρίες του $C_iO_i(Si)_1$ προκύπτουν^{26,27} από τις αντίστοιχες δύο γεωμετρίες (O-form και R-form) του ζεύγους

C_iO_i (σχήματα 36(a) και (b)). Η τρίτη γεωμετρία του $C_iO_i(Si_i)$ που απεικονίζεται στο σχήμα 36(e), είναι μια εναλλακτική δομή που προτείνεται από τους Estreicher και Backlund^{7,8} όπου τα άτομα O και C συνδέονται ξανά σε μορφή R.

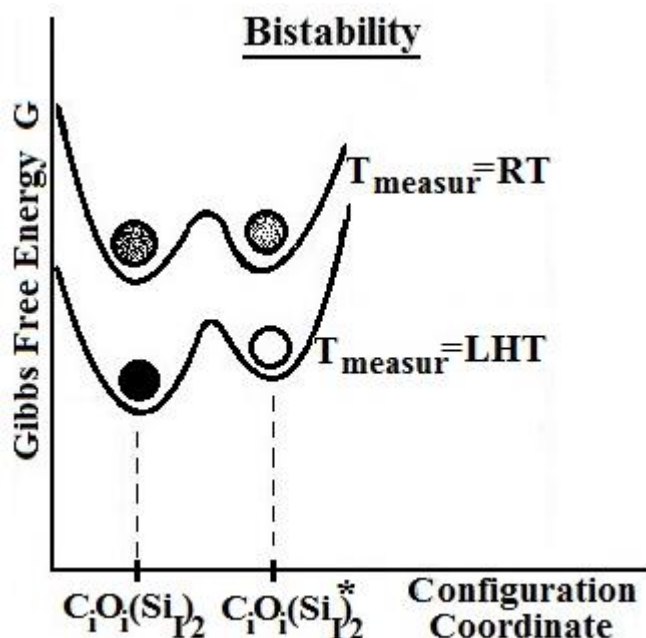
Κατά την ανόπτηση στους 150 °C ένα επιπλέον άτομο Si_i συλλαμβάνεται από την ατέλεια $C_iO_i(Si_i)$ οδηγώντας στο σχηματισμό μιας δομής $C_iO_i(Si_i)_2$, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι παρόμοια κατ' αντιστοιχία με το $C_iO_iH_2$ ²⁷. Μεταξύ πολλών εναλλακτικών γεωμετρικών διευθετήσεων της ατέλειας στο χώρο του πλέγματος, η ενεργειακά πιο ευνοϊκή δομή είναι αυτή όπου το δεύτερο άτομο Si_i συνδέεται με το $Si(2)$ στην αντίθετη πλευρά σε σχέση με το άτομο O_i (βλ. σχήμα 36(f)). Σε αυτήν τη γεωμετρία ο δεσμός $Si(2)-Si_i$ είναι κάθετος προς τον δεσμό $C-Si_i$. Μια δεύτερη γεωμετρία είναι αυτή με το άτομο Si_i στην ίδια πλευρά με το άτομο O_i ²⁷ (βλ. σχήμα 36(g)). Και οι δύο αυτές γεωμετρικές δομές του $C_iO_i(Si_i)_2$ προέρχονται από τη μορφή O της παράγουσας δομής $C_iO_i(Si_i)$. Όπως αναφέρθηκε, η μεταστάθεια (bistability) της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)_2$ εκδηλώνεται στα φάσματα με ζώνες LVMs της γεωμετρικής διαμόρφωσης που λαμβάνει χώρα σε μετρήσεις LH, ενώ δεν παρατηρήθηκαν ζώνες στην άλλη γεωμετρία που λαμβάνει χώρα σε μετρήσεις RT. Η προτεινόμενη μεταστάθεια του $C_iO_i(Si_i)_2$ σχετίζεται με τις δύο παραπάνω γεωμετρίες της ατέλειας όπως απεικονίζεται στα σχήματα 36(f) και (g). Ωστόσο, η έλλειψη ζωνών στη δεύτερη διαμόρφωση της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)_2$ δεν συμβιβάζεται εύκολα με την παραπάνω πρόταση. Πράγματι, και οι δύο γεωμετρίες της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)_2$ αναμένεται να προκαλούν ζώνες IR στα φάσματα. Τονίζεται εδώ, ότι οι θεωρητικές μελέτες των Backlund και Estreicher⁸ έδειξαν ότι ορισμένες από τις ζώνες IR της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ θα μπορούσαν να είναι πολύ ασθενείς και ως εκ τούτου πολύ μικρές για να ανιχνευθούν ή να παρατηρηθούν στο φάσμα.

Στην παραπάνω εξήγηση θεωρήθηκε ότι το ενεργειακό φράγμα που διαχωρίζει τις δύο γεωμετρίες εξαρτάται από τη θερμοκρασία ενώ μάλιστα υπάρχει μια κρίσιμη θερμοκρασία για την οποία αυτό το φράγμα εξαλείφεται και όπου η μία γεωμετρία μετατρέπεται πλήρως στην άλλη. Αυτή η πρόταση, ωστόσο, δεν συμβαδίζει με τη μη ανίχνευση της δεύτερης που παρατηρείται σε μετρήσεις RT. Έτσι, θα μπορούσε να προταθεί μια εναλλακτική εξήγηση. Εξετάζουμε πάλι τις δύο παραπάνω γεωμετρίες που απεικονίζονται στα σχήματα 36 (f) και (g) της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)_2$. Στις LH μετρήσεις η ατέλεια $C_iO_i(Si_i)_2$ βρίσκεται στη γεωμετρία που απεικονίζεται στο σχήμα 36(f). Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η ατέλεια μετατρέπεται στη δεύτερη που απεικονίζεται στο σχήμα 36(g).



Σχήμα 36: Διάφορες γεωμετρικές διαμορφώσεις των ατελειών C_iO_i ((a) και (b)), $C_iO_i(Si_i)$ ((c), (d) και (e)) και $C_iO_i(Si_1)_2$ ((f) και (g)) αντίστοιχα. Οι μαύρες σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα του C_i και οι κόκκινες του O_i αντίστοιχα, ενώ η πράσινη είναι το επιπλέον άτομο πυριτίου που προστίθεται. Οι λευκές σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα του πυριτίου της πυριτικής κρυσταλλικής μήτρας.

Αναλόγα, στην πρόταση των Coutinho et al.²⁷ για τη δομή $C_iO_iH_2$ όπου η δεύτερη γεωμετρία της ατέλειας έχει μία υψηλότερη ενέργεια 0,6 eV, θεωρούμε ότι μεταξύ των δύο γεωμετριών του $C_iO_i(Si_i)_2$, αυτή που αντιπροσωπεύεται στο σχήμα 36(g) είναι ενεργειακά υψηλότερη από αυτήν που απεικονίζεται στο σχήμα 36 (f).



Σχήμα 37: Διάγραμμα γεωμετρικών διαμορφώσεων στο οποίο παριστάνονται για την περίπτωση μετρήσεων υπό συνθήκες RT και οι δύο γεωμετρίες δομής του $C_iO_i(Si_i)_2$ να είναι αμφοότερες κατειλημμένες.

Σε αυτό το νέο μοντέλο όμως, θεωρούμε ότι το ο ενεργειακός φραγμός που διαχωρίζει τις δύο γεωμετρίες δεν αλλάζει ουσιαστικά με τη θερμοκρασία. Η πιθανότητα μετάβασης είναι ανάλογη με τον παράγοντα Boltzmann $\exp(-\Delta G / kT)$. Δεδομένου ότι $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, έχουμε $\exp(-\Delta G / kT) = \exp(-\Delta H / kT) \cdot \exp(\Delta S / k)$. Θεωρώντας όμως ότι το $\Delta S / k$ είναι αρκετά μικρό ώστε να μπορεί να αμεληθεί, τότε η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο διαμορφώσεων είναι ΔH και η πιθανότητα της μετάβασης είναι ουσιαστικά ανάλογη με την $\exp(-\Delta H / kT)$. Έτσι, θεωρώντας ότι το ΔH είναι σχεδόν ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία, μπορεί να υποθέσουμε ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τη θερμοκρασία LH προς την υψηλότερη θερμοκρασία RT, η ατέλεια $C_iO_i(Si_i)_2$ ευρισκόμενη αρχικά στην πρώτη γεωμετρία, μεταβαίνει σταδιακά στη δεύτερη γεωμετρία ως περισσότερο ενεργειακά προτιμητέα. Το ποσοστό του πληθυσμού της ατέλειας που καταλαμβάνεται από τις δύο γεωμετρίες μεταβάλλεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία T τόσο χαμηλότερη είναι η αναλογία μεταξύ των πληθυσμών των δύο γεωμετρικών δομών, $C_iO_i(Si_i)_2$ και $C_iO_i(Si_i)_2^*$. Αυτό σημαίνει ότι ο πληθυσμός στη δεύτερη αυξάνεται με τον παράγοντα T . Με αυτόν τον τρόπο σκέψης και οι δύο γεωμετρίες αναμένεται να είναι στατιστικά σημαντικά κατειλημμένες σε μετρήσεις

RT, εάν η διαδικασία μετατροπής δεν έχει ολοκληρωθεί σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών. Αυτό στην ουσία οδηγεί σε ακόμη χαμηλότερες εντάσεις των αντίστοιχων ζωνών στα φάσματα και επομένως δεδομένου ότι τα σήματα είναι αδύναμα, δεν μπορούν να ανιχνευθούν πρακτικά. Το αντίστοιχο διάγραμμα γεωμετρικών συντεταγμένων (configuration coordinate diagram) είναι αυτό του σχήματος 37 όπου φαίνονται στην RT ότι και οι δύο γεωμετρίες της ατέλειας είναι κατειλημμένες. Επιστρέφοντας τώρα σε θερμοκρασίες LH, το μεγαλύτερο μέρος της ατέλειας βρίσκεται να έχει την αντίστοιχη γεωμετρία χαμηλής ενέργειας (σχήμα 36 (f)) και τα σήματά της μπορούν να ανιχνευθούν ξανά στα φάσματα. Δεν έχουν προταθεί γεωμετρίες της ατέλειας $C_iO_iH_2$ ²⁷ παραγόμενες αντίστοιχα από τη μορφή-R της δομής C_iO_iH . Λαμβάνοντας υπόψη, ωστόσο, ότι τα Si_i και H είναι διαφορετικές οντότητες, δεν είναι απίθανο να υφίσταται μία ατέλεια $C_iO_i(Si_i)_2$ που παράγεται από την αντίστοιχη μορφή-R της δομής $C_iO_i(Si_i)$. Αυτή η ατέλεια θα προέκυπτε απλώς από την προσάρτηση ενός Si_i στη μορφή-R της δομής $C_iO_i(Si_i)$ (σχήμα 36 (d) ή (e)). Η σχετικά μικρή διαφορά ενέργειας που υπολογίστηκε από τις πρόσφατες μελέτες DFT^{8,9} μεταξύ της μορφής-O και μορφής-R της δομής $C_iO_i(Si_i)$ μας επιτρέπει να θεωρήσουμε ότι οι αντίστοιχες μορφές της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)_2$ μπορεί επίσης να είναι ενεργειακά συγκρίσιμες. Αυτό υποδηλώνει ότι η ατέλεια $C_iO_i(Si_i)_2$ μπορεί να εναλλάσσεται μεταξύ της O-μορφής και της R-μορφής αντί για τις δύο O-μορφές που εξετάστηκαν παραπάνω. Αυτές οι απόψεις ενθαρρύνουν περαιτέρω πειραματικές και θεωρητικές μελέτες για να επιβεβαιώσουν αφενός την διαστάθεια της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)_2$ και αφετέρου τις ακριβείς γεωμετρικές διαμορφώσεις στις οποίες μετασχηματίζεται η ατέλεια για μετρήσεις μεταξύ LH και RT.

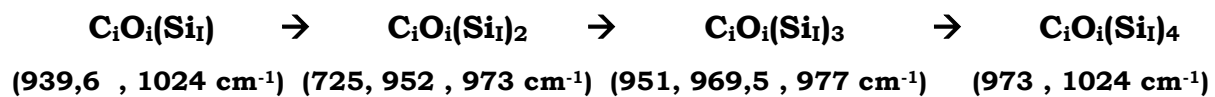
Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει ομοιότητα μεταξύ των οικογενειών ατελειών $C_iO_i(Si_i)_n$ και VO_n ^{28,29} στο Si. Και οι δύο οικογένειες παράγονται μετά από ακτινοβολήση και ακόλουθη θερμική ανόπτηση όπου στην πρώτη περίπτωση στο αρχικά σχηματισμένο κέντρο $C_iO_i(Si_i)$ συνδέονται διαδοχικά τα Si_i , ενώ στη δεύτερη περίπτωση στο αρχικά σχηματισμένο ζεύγος VO προστίθενται διαδοχικά τα άτομα του οξυγόνου κατά την διάρκεια των ανοιπήσεων. Το δεύτερο μέλος της οικογένειας VO_n , η ατέλεια VO_2 , εμφανίζει³⁰ διαστάθεια (bistability) και εκεί η θερμοκρασία παίζει απλώς κάποιο ρόλο στην υφιστάμενη συμπεριφορά. Εδώ στην περίπτωση της οικογένειας $C_iO_i(Si_i)_n$ προτείνουμε ότι το δεύτερο μέλος της, δηλαδή η δομή $C_iO_i(Si_i)_2$, εμφανίζει επίσης κάποιο είδος διαστάθειας, όπου όμως η θερμοκρασία εδώ είναι η κύρια παράμετρος που ελέγχει τη συμπεριφορά της.

Όσον αφορά τις ατέλειες $C_iO_i(Si_i)_3$ και $C_iO_i(Si_i)_4$, δεν υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία σχετικά με τις πιθανές δομές τους, ιδίως τη θέση του τρίτου Si_i στην ατέλεια $C_iO_i(Si_i)_3$ και τη θέση του τέταρτου Si_i στην ατέλεια $C_iO_i(Si_i)_4$. Οι θέσεις δευτέρων γειτόνων για το επιπρόσθετο Si_i πιθανολογούνται ως γεωμετρικές διευθετήσεις για αυτές τις δομές.

Η συνολική εικόνα της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ είναι σαφώς ελλιπής και υπάρχουν πολλά σημεία που πρέπει ακόμη να ληφθούν υπόψη^{7,8}. Πρώτον, ο αριθμός των ανιχνευόμενων ζωνών LVMs της ατέλειας βρίσκεται μικρότερος από το αναμενόμενο. Η ατέλεια $C_iO_i(Si_i)$ που σχηματίστηκε αμέσως μετά την ακτινοβόληση έχει δύο ζώνες σε σύγκριση με τις επτά ζώνες^{8,26} της C_iO_i , από την οποία παράγεται αυτή. Δεύτερον, το κέντρο C_iO_i είναι ηλεκτρικά ενεργό δίνοντας μια ηλεκτρική στάθμη μέσα στο ενεργειακό χάσμα του πυριτίου, σε αντίθεση με το $C_iO_i(Si_i)$. Πράγματι, δεν έχει αναφερθεί πειραματικά καμία ηλεκτρική δραστηριότητα για το κέντρο $C_iO_i(Si_i)$, αν και θεωρητικές μελέτες⁸ έχουν προβλέψει μία ηλεκτρική στάθμη στο χάσμα για αυτήν την ατέλεια. Τρίτον, η ατέλεια εμφανίζει γεωμετρική μεταστασιμότητα (configuration metastability) δηλαδή γεωμετρική αλλαγή δομής κατά την απόψυξη και τη μέτρησή της από LT σε RT, αλλά το προτεινόμενο μοντέλο^{5,6} από πειραματικά αποτελέσματα δεν συμφωνεί με τα αποτελέσματα που προέρχονται από θεωρητικούς υπολογισμούς^{7,8}. Η παρούσα μελέτη επιχειρεί να κατανοήσει τη μεταστασιμότητα της ατέλειας και να εξετάσει τους μηχανισμούς που ελέγχουν την επιδεικνυόμενη συμπεριφορά. Σε επόμενο βήμα, δείγματα Cz-Si που να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα είναι απαραίτητο να ακτινοβοληθούν με μεγάλη δόση ακτινοβολίας για να καταστεί δυνατή μια λεπτομερέστερη μελέτη των ισχνών σημάτων της οικογένειας ατελειών $C_iO_i(Si_i)_n$ $1 \leq n \leq 4$.

4.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρων για μια συστηματική μελέτη της εξέλιξης, του συμπλόκου $C_iO_i(Si_i)$ (C_4) που παράγεται σε ακτινοβολημένο Cz-Si που περιέχει άνθρακα, μέσω ισοθέρμων ανοιπήσεων. Παρακολούθησαμε την ελάττωση (decay) και την ταυτόχρονη ανάπτυξη (growth) των αντίστοιχων ζωνών στα φάσματα κατά τη διάρκεια των ισοθέρμων ανοιπήσεων σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες. Συμπεράναμε ότι η εξέλιξη της ατέλειας $C_iO_i(Si_i)$ φαίνεται να ελέγχεται από συγκεκριμένη κινητική. Η κινητική αυτή χαρακτηρίζεται από ένα μηχανισμό διαδοχικής προσθήκης ενδοπλεγματικών ατόμων Si_i στην αρχική δομή, δημιουργώντας τα διαδοχικά ανώτερα μέλη της οικογένειας $C_iO_i(Si_i)_n$, $1 \leq n \leq 4$. Είναι ενδιαφέρον ότι η δομή $C_iO_i(Si_i)_2$ παρουσιάζει διστάθεια (bistability), με την ατέλεια να μετασχηματίζεται ανάμεσα σε δύο διαφορετικές γεωμετρικές διαμορφώσεις για μετρήσεις σε θερμοκρασίες LH και RT, αντίστοιχα. Γενικά, εμφανίζονται κατά σειρά οι δομές:



που αντιπροσωπεύουν τις διαδοχικές δομές της ατέλειας κατά τα στάδια των ισοθέρμων ανοιπήσεων σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.

Αναφορές Κεφαλαίου 4

- ¹ V. V. Voronkov, R. Falster, C. A. Londos, E. N. Sgourou, A. Andrianakis, and H. Ohyama, *J. Appl. Phys.* **110**, 093510 (2011);
C. A. Londos, E. N. Sgourou, A. Chroneos, and V. V. Emtsev, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 105024 (2011);
L. I. Murin, V. P. Markevich, J. L. Lindström, M. Kleverman, J. Hermansson, T. Hallberg and B. G. Svensson, *Solid State Phenom.* **82-84**, 57 (2002);
E. N. Sgourou, D. Timerkaeva, C. A. Londos, D. Aliprantis, A. Chroneos, D. Caliste, and P. Pochet, *J. Appl. Phys.* **113**, 113506 (2013);
A. Chroneos and C. A. Londos, *J. Appl. Phys.* **107**, 093518 (2010)
- ² G. Davies and R. C. Newman in: T. S. Moss (Ed.), *Handbook in Semiconductors*, Vol.3b Edited by S. Mahajan, Elsevier Science B. V. , Amsterdam, 1994, 1557-1635; C.A. Londos, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 645 (1990);
M. R. Brozel, R. C. Newman and D. H. J. Totterdell, *J. Phys. C* **8**, 243 (1975)
- ³ G. Davies E. C. Lightowlers, R. C. Newman and A. S. Oates, *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 524 (1987)
- ⁴ A. S. Oates, R. C. Newman, J. M. Tucker, G. Davies and E. C. Lightowlers, *MRS* **59**, 59 (1986)
- ⁵ L. I. Murin, J. L. Lindstrom, G. Davies, V. P. Markevich, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **253**, 210 (2006)
- ⁶ L. I. Murin, B. G. Svensson, V. P. Markevich, A. R. Peaker, *Solid State Phenomena* **205-206**, 218 (2014)
- ⁷ D. J. Backlund and S. K. Estreicher, *Physica B* **401-402**, 163 (2007)
- ⁸ D. J. Backlund and S. K. Estreicher, *Phys. Rev. B* **77**, 205205 (2008)
- ⁹ H. Wang, A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou, and U. Schwingenschlögl, *Sci. Rep.* **4**, 4909 (2014)

- ¹⁰ J. L. Regolini, J. P. Stroquert, C. Ganter, and P. Siffert, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2165 (1986)
- ¹¹ A. Baghdadi, W. M. Bullis, M. C. Choarkin, Y. Li, R. I. Scace, R. W. Series, P. Stallhofer, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2015 (1989)
- ¹² C. A. Londos, M. S. Potsidi, G. D. Antonaras, A. Andrianakis, *Physica B* **376-377**, 165 (2006)
- ¹³ M. S. Potsidi C. A. Londos, *J. Appl. Phys.* **100**, 033523 (2006)
- ¹⁴ C. A. Londos, E. N. Sgourou, A. Andrianakis, A. Misiuk, V. V. Emtsev, H. Ohyama, *Solid State Phenomena* **178-179**, 147 (2011)
- ¹⁵ Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1119 (1998)
- ¹⁶ C. A. Londos, G. Antonaras, M. S. Potsidi, D. N. Aliprantis, A. Misiuk, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* **18**, 721 (2007)
- ¹⁷ A. Chante, *Appl. Phys. A.* **48**, 3 (1989)
- ¹⁸ J. L. Benton, *J. Electron. Mater.* **18**, 199 (1989)
- ¹⁹ V. A. Ivanyukovich, V. I. Karas', and V. M. Lomako, *Sov. Phys. Semicond.* **23**, 164 (1989)
- ²⁰ B. Hamilton, A. R. Peaker and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1627 (1988)
- ²¹ G. Davies, *Mater. Sci. Forum* **38-41**, 151 (1989)
- ²² S. P. Chappell and R. C. Newman, *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 691 (1987)
- ²³ R. C. Newman and R. Jones, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by F. Shimura (Academic, San Diego, 1994), **42** p. 289
- ²⁴ V. Quemener, B. Raeissi, F. Herklotz, L. I. Murin, E. V. Monakhov, and B. G. Svensson, *J. Appl. Phys.* **118**, 135703 (2015)

- ²⁵ R. Jones and S. Öberg, Phys. Rev. Lett. **68**, 86 (1992)
- ²⁶ G. Davies, S. Hayama and S. Hao, B. B. Nielsen, J. Coutinho, M. Sanati, S. K. Estreicher, K. M. Itoh, Phys. Rev. B **71**, 115212 (2005)
- ²⁷ J. Coutinho and R. Jones, P. R. Briddon, S. Öberg, L. I. Murin, V. P. Markevich, J. L. Lindström, Phys. Rev. B **65**, 014109 (2002)
- ²⁸ L. I. Murin, J. L. Lindstrom, B. G. Svensson, V. P. Markevich, A. R. Peaker and C. A. Londos, Solid State Phenomena **108-109**, 267 (2005)
- ²⁹ C. A. Londos, L. G. Fytros, G. J. Georgiou, Defect and Diffusion Forum **171-172**, 1 (1999)
- ³⁰ J. L. Lindström, L. I. Murin, B. G. Svensson, V. P. Markevich, T. Hallberg, Physica B **340-342**, 509 (2003)

ΜΕΡΟΣ ΙΙ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΤΕΛΕΙΩΝ ΣΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ ΚΑΤΟΠΙΝ
ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΕ ΥΨΗΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Κεφάλαιο 5 Κινητική Επισυσώρευσης (Aggregation) Οξυγόνου, Θερμικοί Δότες και Σχηματισμός Ατελειών Άνθρακα – Οξυγόνου σε Πυρίτιο που περιέχει Άνθρακα και Κασσίτερο (Cz-Si:(C,Sn))

5.1 Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετώνται τα αποτελέσματα μετρήσεων εντοπισμένων τρόπων ταλάντωσης (LVMs) με τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας απορρόφησης σε δείγματα πυριτίου Czochralski (Cz-Si) που υποβλήθηκαν σε ισόθερμη ανόπτηση στους 450 °C.

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας των ισοσθενών προσμίξεων άνθρακα (C) και κασσιτέρου (Sn) στην κινητική της διαδικασίας συσσωμάτωσης του οξυγόνου (O) στο πυρίτιο. Επιβεβαιώθηκε ότι ο ρυθμός μείωσης του οξυγόνου περιγράφεται από την εξίσωση Johnson-Mehl-Avrami, σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές. Η ενέργεια ενεργοποίησης που σχετίζεται με τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης της διαδικασίας, υπολογίζεται ότι αυξάνεται από το Cz-Si, στο ντοπαρισμένο με άνθρακα πυρίτιο (CCz-Si), και μετέπειτα στο ντοπαρισμένο με κασσίτερο πυρίτιο που περιέχει επίσης άνθρακα (SnCz-Si). Αυτό αποδίδεται στην παρουσία των ισοσθενών προσμίξεων οι οποίες μπορούν τόσο να επηρεάσουν την κινητική των ατόμων οξυγόνου όσο και να οδηγήσουν στο σχηματισμό άλλων συμπλεγμάτων που σχετίζονται με το οξυγόνο.

Στη συνέχεια, μελετήσαμε την επίδραση του Sn στο σχηματισμό και την εξέλιξη ατελειών άνθρακα - οξυγόνου (C-O). Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του Sn καταστέλλει τον σχηματισμό των ατελειών αυτών όπως αυτό αποδεικνύεται από τη μείωση της έντασης των γνωστών ζωνών 683, 626 και 586 cm^{-1} της ατέλειας C_sO_i . Το φαινόμενο αποδίδεται στη αλληλεπίδραση του Sn με τον C γεγονός που μπορεί να περιορίσει τη σύζευξη του O με τον C.

Τέλος, διερευνήσαμε την επίδραση του C και του Sn στο σχηματισμό θερμικών δοτών (TDs). Όσον αφορά τον άνθρακα, τα αποτελέσματά μας επιβεβαίωσαν προηγούμενες αναφορές ότι ο άνθρακας καταστέλλει τον σχηματισμό των θερμικών δοτών. Είναι ενδιαφέρον ότι όταν ο C και ο Sn υπάρχουν ταυτόχρονα στο Si, ανιχνεύθηκαν έστω και εξασθενημένες οι ζώνες απορρόφησης των TDs, αν και είναι γνωστό ότι το Sn από μόνο του ήδη καταστέλλει τον σχηματισμό τους. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στα ανταγωνιστικές τάσεις που αναπτύσσονται εξαιτίας της ταυτόχρονης παρουσίας των C και Sn στο πλέγμα του πυριτίου.

5.2 Εισαγωγή

Το οξυγόνο είναι η κυρίαρχη ατέλεια που εισάγεται ακούσια στο Si κατά την κρυσταλλική του ανάπτυξη. Ενσωματώνεται στο πλέγμα κυρίως σε ενδοπλεγματικές θέσεις (μορφή O_i) και συμμετέχει μαζί με άλλες προσμίξεις όπως ο άνθρακας σε συμπλέγματα σχηματίζοντας διάφορα κέντρα απορρόφησης στο Si. Το υλικό Cz-Si είναι κορεσμένο από οξυγόνο στη θερμοκρασία τήξης του και επομένως καθίσταται υπέρκορο κατά την ψύξη του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας ανομοιογενούς κατανομής του οξυγόνου εντός του υλικού. Κατά συνέπεια, για τεχνολογικούς σκοπούς είναι σημαντικό να επιτευχθεί ομογενοποίηση στην κατανομή του με σκοπό το υλικό να καταστεί κατάλληλο για την κατασκευή συσκευών που η λειτουργία τους βασίζεται σε αυτό. Για το σκοπό αυτό, απαιτείται θερμική κατεργασία του υλικού. Στις θερμικές κατεργασίες, πάνω από τη θερμοκρασία των $350\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁻¹⁷, τα άτομα οξυγόνου καθίστανται ευκίνητα και αρχίζουν να συσσωρεύονται σχηματίζοντας συσσωματώματα οξυγόνου, οι οποίες εμφανίζουν συμπεριφορά διπλών δοτών. Αυτές οι ατέλειες είναι ευρέως γνωστές ως θερμικοί δότες (thermal donors (TDs)). Υπάρχουν ολόκληρες οικογένειες τέτοιων δοτών ανάλογα με τη θερμοκρασία στην οποία έχει πραγματοποιηθεί η κατεργασία του υλικού. Η πρώτη οικογένεια TDs σχηματίζεται στην θερμοκρασιακή περιοχή $350 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ που περιλαμβάνει μικρά συσσωματώματα ατόμων οξυγόνου, ως αποτέλεσμα του αρχικού σταδίου της διαδικασίας καθίζησης οξυγόνου (precipitation process). Ο σχηματισμός θερμικών δοτών επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του Si και ως εκ τούτου είναι κρίσιμο να γνωρίζουμε λεπτομερώς τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους, προκειμένου να καταστείλουμε τις επιβλαβείς επιπτώσεις τους στη λειτουργία των αντίστοιχων συσκευών. Έτσι, η διαδικασία σχηματισμού τους μελετήθηκε εντατικά και εκτενώς τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά τα τελευταία εξήντα χρόνια¹⁻¹⁷.

Υπέρυθρες ζώνες απορρόφησης εντός του εύρους των τριών συχνοτικών περιοχών $575 - 580\text{ cm}^{-1}$, $720 - 750\text{ cm}^{-1}$ και $975 - 1015\text{ cm}^{-1}$ έχουν δημοσιευθεί στη βιβλιογραφία και έχουν συσχετισθεί με τα πρώτα στάδια της διαδικασίας συσσώρευσης του οξυγόνου στο πυρίτιο, που αρχίζει με το σχηματισμό διμερών οξυγόνου (oxygen dimers) με δομές που περιλαμβάνουν μεγαλύτερο αριθμό ατόμων οξυγόνου και ενώνονται μεταξύ τους κατά τη διάρκεια των θερμικών επεξεργασιών¹⁸⁻²⁵. Ο άνθρακας είναι η άλλη κύρια πρόσμιξη στο Si, εκτός από το οξυγόνο, που προστίθεται ομοίως αναπόφευκτα στο πλέγμα κατά την ανάπτυξη του. Ως στοιχείο ομάδας IV του περιοδικού πίνακα, ο άνθρακας ενσωματώνεται σε πλεγματικές θέσεις (C_s) και είναι ηλεκτρικά ουδέτερος έχοντας το ίδιο σθένος με τα άτομα του πυριτίου (ισοσθενής). Λόγω του μικρού μεγέθους τους, τα άτομα άνθρακα δημιουργούν τις συνθήκες για τη δημιουργία εν

δυνάμει προτιμητέων θέσεων κατάληψης από τα άτομα του οξυγόνου στο εγγύς περιβάλλον τους. Αυτές οι θέσεις χρησιμεύουν στην ουσία ως θέσεις πυρηνοποίησης για τη συσσώρευση οξυγόνου²⁶. Σημειωτέον, στο Cz-Si με υψηλή συγκέντρωση άνθρακα, τα συμπλέγματα C_sO_i που σχηματίζονται μετά από θερμικές κατεργασίες μπορούν να ανιχνευθούν με φασματοσκοπία IR ακόμη και σε Si που δεν έχει υποστεί ακόμα ανοπτητικές κατεργασίες (as grown). Τρεις δορυφορικές ζώνες με την ένδειξη X, Y και Z στα 586, 637 και 684 cm^{-1} αντίστοιχα, έχουν συσχετιστεί με τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης της ατέλειας C_sO_i ^{3,27,28}. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι η παρουσία άνθρακα καταστέλλει τον σχηματισμό TDs στο Si ^{3,29}. Έχει προταθεί^{30,31} ότι αυτή η μείωση του σχηματισμού τους οφείλεται στην ανταγωνιστική διαδικασία της αλληλεπίδρασης ατόμων οξυγόνου και άνθρακα στο σχηματισμό συμπλοκών άνθρακα-οξυγόνου. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οι μετρήσεις της θερμικής εξέλιξης των εντάσεων απορρόφησης του άνθρακα και των απωλειών από το στερεό διάλυμα κατά την ανόπτηση στους 450 °C σε Cz-Si που περιείχε άνθρακα, έδειξαν ότι αφαιρούνται δύο άτομα O_i για κάθε άτομο C_s , ενώ μια ζώνη στα 1026 cm^{-1} έχει αποδοθεί στο σύμπλεγμα C- O_2 ^{3,32,33}. Σύμφωνα με μια εναλλακτική εξήγηση^{34,35} η καταστολή των θερμικών δοτών λόγω της παρουσίας του άνθρακα στο πλέγμα, αποδόθηκε στην απελευθέρωση αυτό-ενδοπλεγματού ατόμων πυριτίου (Si_i), τα οποία θεωρήθηκε ότι εμπλέκονται στη διαδικασία παραγωγής των TDs. Πιο συγκεκριμένα, τα άτομα C αντιδρούν έντονα με το Si_i μειώνοντας τη συγκέντρωσή των τελευταίων οδηγώντας τελικά σε μείωση του σχηματισμού θερμικών δοτών. Μελέτες για την κινητική σχηματισμού θερμικών δοτών έδειξαν ότι κατά τη διάρκεια του σχηματισμού, συμβαίνει ταυτόχρονα επίσης και διάσπαση καθώς και μετασχηματισμός τους σε ηλεκτρικά ανενεργά κέντρα. Οι τελευταίες διαδικασίες βρέθηκε να επηρεάζονται από την παρουσία του C, οδηγώντας στην καταστολή των TDs^{36,37}. Κατά μία άλλη προσέγγιση, η καταστολή των θερμικών δοτών σε πυρίτιο που περιέχει άνθρακα έχει συσχετιστεί με την επίδραση που έχει η δημιουργία ελαστικών τάσεων που εισάγονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του πυριτίου εξαιτίας της παρουσίας των ατόμων του άνθρακα. Τα άτομα του άνθρακα όπως έχει αναφερθεί είναι μικρότερα από εκείνα του πυριτίου. Επομένως όταν τα πρώτα αντικαθιστούν τα δεύτερα, στις θέσεις υποκατάστασης εισάγουν εφελκυστικά πεδία τάσεων τα οποία τείνουν να αντισταθμιστούν από τα συμπιεστικά πεδία των μεγαλύτερων ατόμων οξυγόνου στις διάμεσες θέσεις της περιοχής πέριξ της ισοσθενούς πρόσμιξης του άνθρακα. Ως αποτέλεσμα, η τάση για συσσωμάτωση οξυγόνου εξασθενεί, οδηγώντας σε μείωση του σχηματισμού των TDs ^{29,38,39}. Είναι σημαντικό να τονισθεί ότι παρότι το φαινόμενο της επίδρασης του άνθρακα στο σχηματισμό θερμικών δοτών μπορεί να ερμηνευθεί και να γίνει κατανοητό μέσω διαφόρων οπτικών γωνιών διαφορετικών

μοντέλων προσέγγισης, εντούτοις η εικόνα που έχουμε δεν είναι πλήρης διότι η ακριβής δομή (σύσταση και γεωμετρική διαμόρφωση) των TDs δεν είναι πλήρως γνωστή ακόμα⁴⁰.

Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο του σχηματισμού TDs στο Si, με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας του υλικού για την κατασκευή αντίστοιχων συσκευών, είναι η εισαγωγή ισοσθενών προσμίξεων (isovalent doping). Ο κασσίτερος (Sn) είναι στοιχείο της IV κύριας ομάδας, όπως και η πρόσμιξη του άνθρακα. Ενσωματώνεται στο πλέγμα Si σε θέσεις υποκατάστασης (πλεγματικές) και είναι ηλεκτρικά ουδέτερος, ως ισοσθενής. Ο Sn έχει ομοιοπολική ακτίνα $r_{\text{Sn}} = 1,41 \text{ \AA}$ που είναι μεγαλύτερη από αυτήν του Si ($r_{\text{Si}} = 1,17 \text{ \AA}$). Εισάγει συμπιεστικά (θλιπτικά) πεδία στο πλέγμα λειτουργώντας ως ενεργή παγίδα για τα πλεγματικά κενά (V)^{41,42}. Από την άλλη πλευρά ο C, που έχει ομοιοπολική ακτίνα $r_{\text{C}} = 0,77 \text{ \AA}$, λειτουργεί ως αποτελεσματική παγίδα για το Si. Έχει αναφερθεί^{43,44} ότι το Sn-ντοπαρισμένο *n*-τύπου Si καταστέλλει τον σχηματισμό TDs, αν και άλλες εργασίες ανέφεραν⁴⁵ καμία ανάλογη επίδραση δεν παρατηρήθηκε Sn-ντοπαρισμένο *p*-τύπου Si. Προκειμένου να εξηγηθεί ο ρόλος του Sn στη μείωση των TDs, προτάθηκε⁴⁴ ότι σχηματίζονται μεταστατικά (metastable) συμπλέγματα O – Sn. Ως αποτέλεσμα, η διαθεσιμότητα ατόμων οξυγόνου στη διαδικασία συσσώρευσης του μειώνεται οδηγώντας σε καταστολή του σχηματισμού TDs. Εναλλακτικά, προτάθηκε⁴³ ότι οι ελαστικές τάσεις που προκλήθηκαν στο πλέγμα λόγω της υποκατάστασης των ατόμων Si που βρίσκονται σε πλεγματικές θέσεις, με τα μεγαλύτερα (σε σχέση με αυτά του πυριτίου) άτομα Sn, οδήγησαν σε μείωση της πιθανότητας σύλληψης του ατόμου οξυγόνου από ένα κέντρο που σχετίζεται με οξυγόνο για να σχηματίσει τελικά αυτό μια δομή TD. Αξιοσημείωτα, η μείωση του σχηματισμού TDs στο ντοπαρισμένο με Ge πυρίτιο, αποδόθηκε⁴⁶ στις ελαστικές τάσεις που εισάγονται από τα τελευταία στο πλέγμα Si, οι οποίες προκαλούν μια αύξηση του ενεργειακού φραγμού που σχετίζεται με τη συσσώρευση ατόμων οξυγόνου. Αυτό θα μπορούσε να μειώσει τις συγκεντρώσεις της οιονεί χημικής ισορροπίας των συμπλεγμάτων οξυγόνου⁴⁷ καταστέλλοντας τελικά τον σχηματισμό των TDs. Μπορούμε να επεκτείνουμε αυτό το επιχείρημα στην περίπτωση του ντοπαρισμένου με Sn πυριτίου, όπου η σχετικά ακόμα μεγαλύτερη ομοιοπολική ακτίνα του Sn έχει ως αποτέλεσμα ισχυρότερες αναπτυσσόμενες ελαστικές τάσεις που οδηγούν τελικά σε χαμηλότερο ποσοστό σχηματισμού TDs.

Όπως αναφέραμε παραπάνω, οι διαδικασίες κατασκευής συσκευών, η λειτουργία των οποίων βασίζεται στο Si, περιλαμβάνουν διάφορες θερμικές κατεργασίες. Τέτοιες κατεργασίες στους ~450 °C οδηγούν στο σχηματισμό θερμικών δοτών. Αυτός ο σχηματισμός επηρεάζεται από την παρουσία C και Sn. Και οι δύο προσμίξεις καταστέλλουν τη δημιουργία TDs, αν και με διαφορετικούς μηχανισμούς η καθεμία. Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να μελετήσει την επίδραση της ταυτόχρονης παρουσίας

υψηλής συγκέντρωσης C και Sn στο σχηματισμό των TDs στο Si. Αυτό είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον, λόγω του γεγονότος ότι τα C και Sn επηρεάζουν διαφορετικά τις ενδογενείς ατέλειες του πυριτίου, αφού το C επηρεάζει το Si_i και το Sn το V αντιστοίχως. Έτσι, ο συνδυασμός και των δύο προσμίξεων στο πλέγμα Si αναμένεται να έχει σημαντικό αντίκτυπο στην απόδοση της συσκευής. Σημειωτέον, το ζήτημα της συνέργειας των C και Sn στο Si είχε επισημανθεί και παλαιότερα⁴⁸. Θεωρήθηκε ως ένα πιθανό τεχνολογικό εργαλείο από την άποψη της «σκλήρυνσης» (με την έννοια της ανθεκτικότητας του υλικού) στην ακτινοβόληση του υλικού Si.

5.3 Πειραματική Μέθοδος

Σε αυτήν την εργασία, χρησιμοποιήσαμε τρεις ομάδες μηχανικά λειασμένων δειγμάτων Cz πάχους ~ 2 mm, νιοπαρισμένων με C ή/και με Sn. Συγκεκριμένα, ένα δείγμα Cz-Si με συγκέντρωση άνθρακα κάτω από το όριο ανίχνευσης, ένα δείγμα CCz-Si που περιείχε C και ένα δείγμα SnCz-Si που περιείχε Sn. Το τελευταίο δείγμα περιείχε επίσης C της ίδιας περίπου τάξης με το δείγμα CCz-Si. Όλα τα δείγματα ήταν τύπου-*n* με συγκέντρωση φωσφόρου ~ 10¹⁵ cm⁻³. Η συγκέντρωση του Sn προσδιορίστηκε με φασματομετρία μάζας δευτερογενών ιόντων (SIMS) και η τιμή της δόθηκε από τον προμηθευτή των δειγμάτων. Το οξυγόνο και οι συγκεντρώσεις άνθρακα των δειγμάτων υπολογίστηκαν από τη ζώνη απορρόφησης IR του οξυγόνου στα ~1106 cm⁻¹ και τη ζώνη απορρόφησης του άνθρακα 606 cm⁻¹, χρησιμοποιώντας τους συντελεστές βαθμονόμησης 3,14x10¹⁷ cm⁻² για το οξυγόνο και 1x10¹⁷ cm⁻² για τον άνθρακα, αντίστοιχα^{49,50}. Λεπτομέρειες για τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στον πίνακα 4.

Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε μια σειρά ισόθερμων ανοπτήσεων στους 450 °C και χρονικής διάρκειας 8 ωρών η καθεμιά. Μετά από κάθε βήμα ανόπτησης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις IR απορρόφησης σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας φασματοόμετρο τύπου Fourier Transform IR (FTIR) διακριτικής ικανότητας 1 cm⁻¹. Κάθε φορά απαλείφθηκε η απορρόφηση δύο φωνονίων αφαιρώντας το φάσμα ενός καθαρού δείγματος Float zone, ισοπαχούς με το υπό μελέτη δείγμα, στην ίδια θερμοκρασία μέτρησης, από το φάσμα απορρόφησης του υπό μελέτη δείγματος.

5.4 Αποτελέσματα και Συζήτηση

A. Κινητική της συσσώρευσης οξυγόνου στους 450 °C

Το σχήμα 38 παρουσιάζει την εξέλιξη του O_i έναντι του χρόνου για την ισόθερμη ανόπτηση στους 450 °C. Ο λόγος μείωσης της συγκέντρωσης του ενδοπλεγματικού οξυγόνου ορίζεται⁵¹ από την αδιάστατη έκφραση:

$$y = \frac{[O_i(0) - O_i(t)]}{[O_i(0) - O_s]} \quad (5.1)$$

όπου $O_i(t)$ και O_s είναι οι συγκεντρώσεις του οξυγόνου τη χρονική στιγμή t και της στερεάς διαλυτότητάς του, αντίστοιχα. Η διαλυτότητα οξυγόνου σε θερμοκρασία T δίνεται⁵² από την έκφραση:

$$O_s = 3,24 \cdot e^{-\frac{1,03 \text{ eV}}{k_B T}} \quad (\text{atoms/cm}^3) \quad (5.2)$$

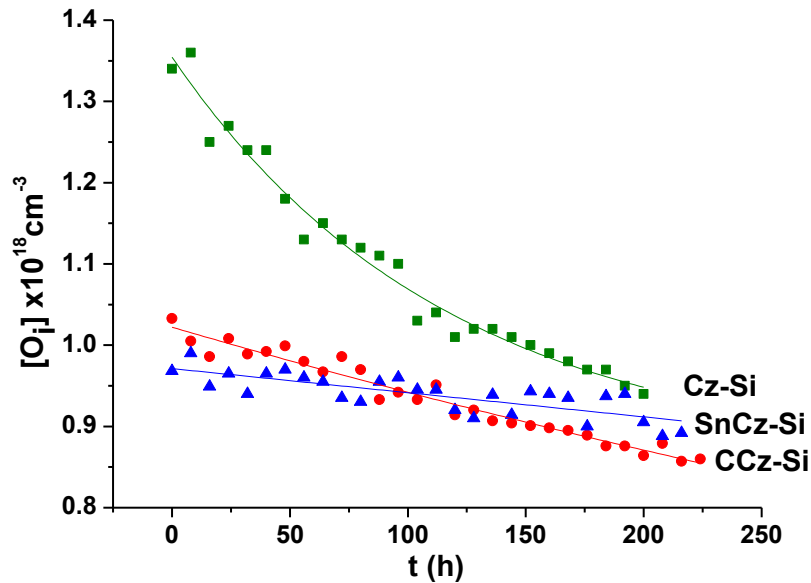
ΠΙΝΑΚΑΣ 4 Συγκεντρώσεις οξυγόνου, άνθρακα και κασσιτέρου των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Δείγμα	[Sn] $10^{18}(\text{cm}^{-3})$	[O] _i $10^{18}(\text{cm}^{-3})$	[C] _s $10^{18}(\text{cm}^{-3})$
Cz-Si	-	1,34	-
CCz-Si	-	1,03	1,36
SnCz-Si	9	0,97	0,94

Στο εύρος θερμοκρασίας 450 – 650 °C, ο λόγος μείωσης y του οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης t υπακούει στην εξίσωση Johnson-Mehl-Avrami (JMA)⁵¹ κατά την οποία:

$$y = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (5.3)$$

όπου n και k είναι ο εκθέτης του χρόνου και ο σταθερά ρυθμού αντίδρασης. Η τιμή του n κυμαίνεται κανονικά από 0,5 έως 2,5 και με τον κατάλληλο τρόπο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταξινόμηση των αντιδράσεων σύμφωνα με την κινητική τους⁵³.

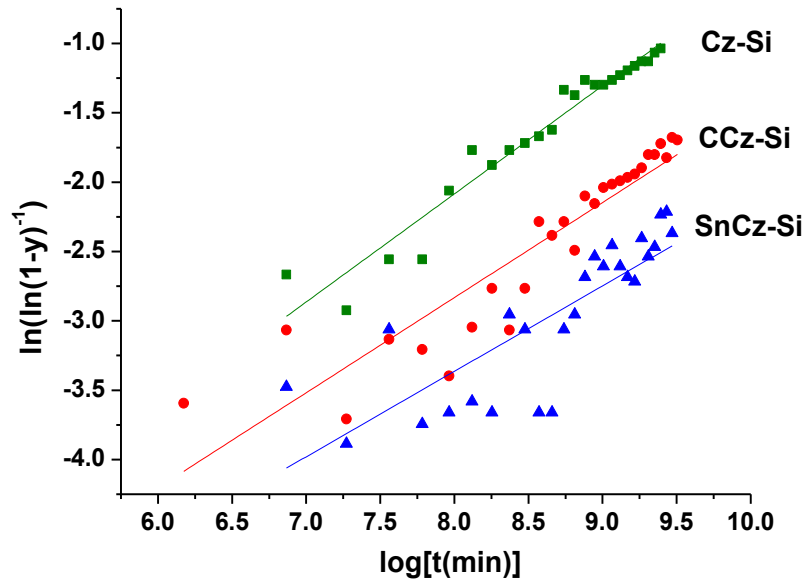


Σχήμα 38: Η εξέλιξη του O_i συναρτήσει του χρόνου απόπτωσης στους $450\text{ }^\circ\text{C}$ για τα δείγματα Cz-Si (πράσινη τετράγωνη διάστιξη), CCz-Si (κόκκινη κυκλική διάστιξη) και SnCz-Si (μπλε τριγωνική διάστιξη).

Το σχήμα 39 δείχνει το διάγραμμα της ποσότητας $\{\ln[\ln(1-y)^{-1}]\}$ συναρτήσει της ποσότητας $[\ln t(\text{min})]$ για τα δεδομένα μας, υποδεικνύοντας ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ αυτών των δύο ποσοτήτων. Σύμφωνα με την Εξ.(5.3) η αντίστοιχη κλίση της ευθείας είναι ίση με n και η τιμή με τον κατακόρυφο άξονα ίση με $(n \cdot \ln k)$. Οι τιμές των n και k , που προσδιορίζονται από το σχήμα 39 για καθένα από τα τρία δείγματα, αναφέρονται στον πίνακα 5 που παρατίθεται παρακάτω.

Παρατηρούμε ότι ο ρυθμός αντίδρασης k είναι μικρότερος στο Cz-Si που είναι ντοπαρισμένο με C και ακόμη μικρότερος στο Cz-Si που περιέχει άνθρακα και είναι ντοπαρισμένο με Sn. Όσον αφορά την παράμετρο n που καθορίζει τον εκθέτη χρόνου στην Εξ.(5.3), παρατηρούμε ότι στο ντοπαρισμένο με άνθρακα Cz-Si, έχει τιμή περίπου ίδια με αυτή του Cz-Si, ενώ είναι μικρότερη στην περίπτωση του ντοπαρισμένου με κασσίτερο Cz-Si.

Σημειώνουμε δε, ότι οι τιμές του n είναι ίσες με 0,78 και 0,77 αντιστοίχως για δείγμα χωρίς άνθρακα (Cz-Si) και για δείγμα πλούσιο σε άνθρακα (CCz-Si), όντας στην ουσία πολύ κοντά στην τιμή του $n = 0,73$ που έχει δημοσιευθεί για την περίπτωση των ισόθερμων κατεργασιών στους $450\text{ }^\circ\text{C}$. Ωστόσο, στην περίπτωση του Cz-Si ντοπαρισμένου με Sn, η αντίστοιχη τιμή είναι $n = 0,62$. Η τελευταία τιμή είναι παρόμοια με την τιμή των 0,60 που έχει δημοσιευθεί⁵¹ για την περίπτωση κατεργασιών στους $500\text{ }^\circ\text{C}$. Σημειωτέον, το n έχει αναφερθεί⁵¹ ότι μειώνεται στην περιοχή των $\sim 450 - 500\text{ }^\circ\text{C}$.



Σχήμα 39: Διάγραμμα της ποσότητας $\{\ln[\ln(1-y)^{-1}]\}$ συναρτήσει της ποσότητας $[\ln t(\text{min})]$, για δείγματα Cz-Si (πράσινη τετράγωνη διάστιξη), CCz-Si (κόκκινη κυκλική διάστιξη) και SnCz-Si (μπλε τριγωνική διάστιξη).

Αναμφισβήτητα, η επίδραση του Sn στην κινητική που διέπει την διαδικασία πυρηνοποίησης του οξυγόνου στους 450 °C είναι συγκρίσιμη κατ' αναλογία, με την επίδραση που έχει η αύξηση της θερμοκρασίας της ισόθερμης ανόπτησης από τους 450 στους 500 °C στο Cz-Si.

Επιπλέον, η σταθερά της αντίδρασης k δίνεται από την έκφραση:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (5.4)$$

όπου E_g είναι η ενέργεια ενεργοποίησης. Με την εφαρμογή της Εξ.(5.4) στην περίπτωση των CCz-Si και SnCz-Si και λαμβάνοντας το λόγο των δύο αντίστοιχων σχέσεων, έχουμε :

$$\frac{k_{CCz}}{k_{SnCz}} = \frac{(k_{CCz})_0}{(k_{SnCz})_0} \cdot e^{-\frac{(E_g \text{ SnCz} - E_g \text{ CCz})}{k_B T}} \quad (5.5)$$

Τώρα υποθέτοντας⁵¹ ότι $(k_{CCz})_0 \approx (k_{SnCz})_0$ προκύπτει ότι:

$$E_g \text{ SnCz} - E_g \text{ CCz} = k_B T \cdot \ln\left(\frac{k_{CCz}}{k_{SnCz}}\right) \quad (5.6)$$

Όπως βλέπουμε στον πίνακα 5 της σελίδας 127, είναι $k_{CCz} > k_{SnCz}$ και επομένως $E_{g, SnCz} > E_{g, CCz}$. Αντίστοιχα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι $k_{Cz} > k_{CCz}$. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης του ρυθμού αντίδρασης είναι μεγαλύτερη στο CCz-Si σε σχέση με το Cz-Si και περαιτέρω ακόμα μεγαλύτερη στο SnCz-Si. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην εισαγωγή των ισοσθενών προσμίξεων στο πλέγμα που επηρεάζουν την κινητική των ατόμων και το σχηματισμό συστάδων που σχετίζονται με το οξυγόνο^{44,54-58}. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι έχει προσδιοριστεί ότι το Sn μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης οξυγόνου στο Si⁴⁴.

Είναι λογικό να θεωρήσει κανείς ότι ο εκθέτης χρόνου n και η ενέργεια ενεργοποίησης E_g να εμφανίζουν αντίθετες συμπεριφορές, δηλαδή η αύξηση του ενός συνδέεται με τη μείωση του άλλου. Για να αναδειχθεί πιο ξεκάθαρα αυτό το φαινόμενο, θα μπορούσαμε να συνδυάζουμε τις Εξ.(5.3) και Εξ.(5.4) για να εκφράσουμε το n ως συνάρτηση του E_g . Πρώτον, παρατηρούμε ότι στην περιοχή θερμοκρασιών 450 – 650 °C, το O_s μπορεί να προσδιοριστεί από την Εξ.(5.2) και έχει τιμές $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ που είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερες από τη συγκέντρωση οξυγόνου στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το πείραμα. Έτσι το O_s μπορεί να θεωρηθεί αριθμητικά αμελητέο σε σχέση με τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις που συμμετέχουν στην εξίσωση και να αγνοηθεί κατά προσέγγιση. Επομένως, οι Εξ.(5.1) και Εξ.(5.3) μπορούν να γραφτούν αντίστοιχα κατά προσέγγιση και ως εξής:

$$y = \frac{[O_i(0) - O_i(t)]}{[O_i(0) - O_s]} \approx 1 - \frac{O_i(t)}{O_i(0)} \quad (5.7)$$

και
$$O_i(t) = O_i(0)e^{-(kt)^n} \quad (5.8)$$

Λαμβάνοντας τον λογάριθμο της Εξ.(5.8) αντικαθιστώντας το k από την Εξ.(5.4) παίρνουμε:

$$\ln\left(\frac{O_i(0)}{O_i(t)}\right) = (tk_0)^n e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (5.9)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι έχουμε στη διάθεσή μας δύο δείγματα, που καθένα τους ως υλικό χαρακτηρίζεται από το ζεύγος τιμών (E_{g1}, n_1) και (E_{g2}, n_2) , αντίστοιχα, από την Εξ.(5.9) όταν την εφαρμόσουμε για καθένα δείγμα και διαιρέσουμε κατά μέλη έχουμε:

$$\frac{\ln\left(\frac{O_i(0)_1}{O_i(t)_1}\right)}{\ln\left(\frac{O_i(0)_2}{O_i(t)_2}\right)} = (tk_0)^{n_1 - n_2} e^{-\frac{(n_1 E_{g1} - n_2 E_{g2})}{k_B T}} \quad (5.10)$$

όπου $O_i(0)_1$, $O_i(t)_1$ και $O_i(0)_2$, $O_i(t)_2$ είναι οι συγκεντρώσεις του O_i στην αρχή της ανόπτησης και στο χρόνο ανόπτησης t αντίστοιχα για κάθε δείγμα. Ορίζουμε την ποσότητα c με την ακόλουθη έκφραση:

$$c = \frac{\frac{\ln\left(\frac{O_i(0)_1}{O_i(t)_1}\right)}{\ln\left(\frac{O_i(0)_2}{O_i(t)_2}\right)}}{(tk_0)^{n_1} e^{-\frac{n_1 E_{g1}}{k_B T}}} \quad (5.11)$$

Προφανώς, το c είναι πάντα θετικό επειδή οι λόγοι $O_i(0)_1/O_i(t)_1$ και $O_i(0)_2/O_i(t)_2$ είναι μεγαλύτεροι από 1. Επομένως, η Εξ.(5.10) μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$c = (tk_0)^{-n_2} e^{\frac{n_2 E_{g2}}{k_B T}} > 0 \quad (5.12)$$

και λαμβάνοντας τον λογάριθμό της έχουμε:

$$n_2 = \frac{\ln c}{\left(\frac{E_{g2}}{k_B T}\right) + \ln(tk_0)} \quad (5.13)$$

Προφανώς, η ενέργεια ενεργοποίησης E_g αυξάνεται, καθώς η παράμετρος n μειώνεται. Στην περίπτωση μας, οι τιμές του n που αναφέρονται στον πίνακα 5 της σελίδας 127, δείχνουν ότι το n μειώνεται από το Cz-Si, στο CCz-Si και στο SnCz-Si, αν και οι ενέργειες ενεργοποίησης E_g δείχνουν μια αντίθετη τάση όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η κινητική εξίσωση που διέπει την εξέλιξη του οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου⁵¹ κατά τη διάρκεια ισόθερμων ανοπτήσεων στους ~450 °C έχει την έκφραση:

$$\frac{dO_i(t)}{dt} = -\lambda \cdot O_i(t)^3 \quad (5.14)$$

Με την επίλυση αυτής της εξίσωσης έχουμε τη σχέση:

$$\left(\frac{O_i(0)}{O_i(t)}\right)^2 - 1 = 2 \cdot \lambda \cdot O_i(t)^2 \quad (5.15)$$

Το σχήμα 40 της σελίδας 128 επαληθεύει ότι τα δεδομένα μας ακολουθούν αυτήν την εξίσωση σε συμφωνία με προηγούμενες δημοσιευμένες αναφορές στη

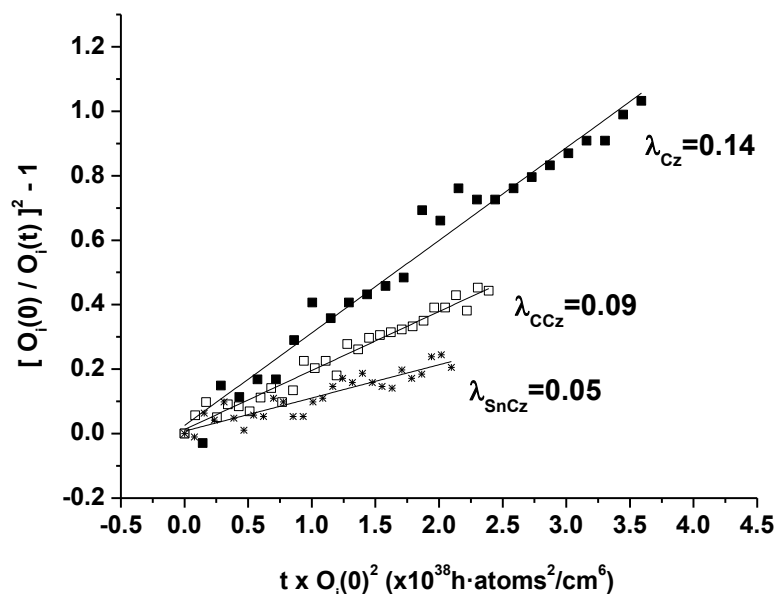
βιβλιογραφία⁵⁹. Από τις αντίστοιχες κλίσεις λαμβάνουμε τις τιμές του λ που αναφέρονται και στον πίνακα 5 παρακάτω. Παρατηρούμε ότι η σταθερά λ της κινητικής Εξ.(5.14) που περιγράφει το ρυθμό μεταβολής του οξυγόνου κατά την ανόπτηση στους ~ 450 °C μειώνεται στο CCz-Si σε σύγκριση με το δείγμα Cz-Si και περαιτέρω μειώνεται περισσότερο στο δείγμα SnCz-Si. Αυτό αντικατοπτρίζει τη σημαντική επίδραση των ισοσθενών προσμίξεων στις διαδικασίες συσσωμάτωσης οξυγόνου στο Si. Η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στη συσχέτιση του O με τον C και τον Sn κατά τη διάρκεια των ανοπτήσεων που μπορεί να επηρεάσει την κινητική της απώλειας οξυγόνου από το στερεό διάλυμα κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας. Σημειωτέον, έχει διαπιστωθεί ότι η μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης από ~ 500 σε ~ 450 °C (βλ. σχήμα 6 της αναφοράς 51) προκαλεί μείωση της τιμής του λ υποδεικνύοντας μια παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν που έχει η εισαγωγή ισοσθενών προσμίξεων μεγαλύτερου ατομικού μεγέθους από το πυρίτιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5 Οι τιμές των n , k και λ των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Δείγμα	n	k ($\times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$)	λ ($\times 10^{-38} \text{ h} \cdot \text{cm}^2$) ⁻¹
Cz-Si	0,78	23,3	0,14
CCz-Si	0,77	7,56	0,09
SnCz-Si	0,62	1,43	0,05

Το σχήμα 41 παρουσιάζει την εξέλιξη του C συναρτήσει του χρόνου για την ισόθερμη ανόπτηση στους 450 °C για τα δείγματα CCz-Si και SnCz-Si. Προφανώς η συνολική διακύμανση (εύρος μεταβολής) του C κατά τη διάρκεια των 224 ωρών της ισόθερμης ανόπτησης, είναι μεγαλύτερη για την περίπτωση του CCz-Si. Θα ήταν ενδιαφέρον να συγκρίνουμε τις απώλειες οξυγόνου με τις απώλειες άνθρακα για αυτά τα δύο δείγματα.

Για να γίνει αυτό πραγματοποιήθηκαν αρχικά οι καμπύλες που περιγράφουν κατά το δυνατόν καλύτερα την εξέλιξη του οξυγόνου (βλ. σχήμα 38) και του άνθρακα (βλ. σχήμα 41). Από αυτές τις καμπύλες μπορούμε να υπολογίσουμε την απώλεια οξυγόνου ΔO_i και την απώλεια άνθρακα ΔC_s για αυτά τα δύο δείγματα.



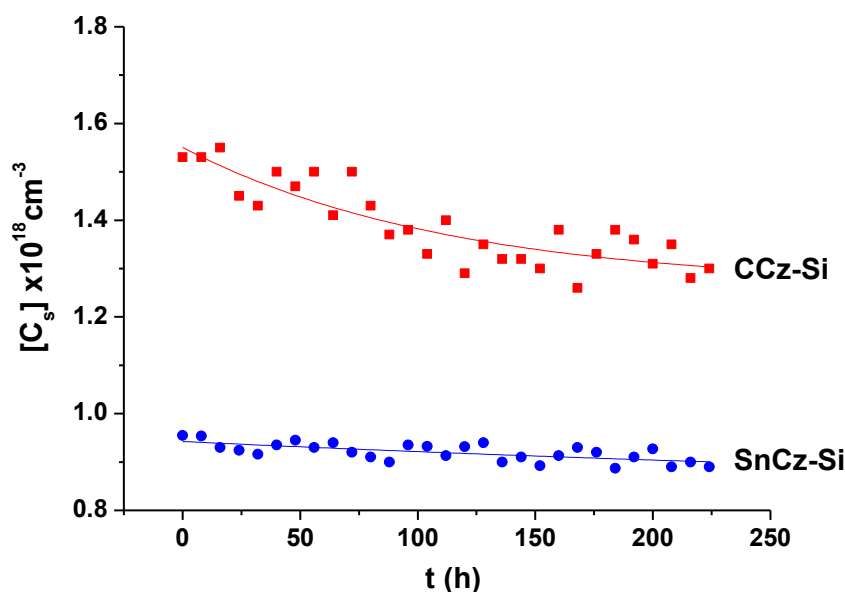
Σχήμα 40: Διάγραμμα της ποσότητας $\{[O_i(0)/O_i(t)]^2 - 1\}$ συναρτήσει της ποσότητας $t \times O_i(0)^2$ για τα δείγματα Cz-Si (μαύρη τετράγωνη διάστιξη), CCz-Si (Λευκή τετράγωνη διάστιξη) και SnCz-Si (διάστιξη αστερίσκου). Σε κάθε περίπτωση φαίνονται οι αντίστοιχες τιμές του λ .

Το σχήμα 42 απεικονίζει ΔO_i συναρτήσει του ΔC_s κατά την πορεία της ισόθερμης ανόπτησης στους ~ 450 °C. Οι αντίστοιχες κλίσεις ($\Delta O_i/\Delta C_s$) βρέθηκαν να είναι $\sim 2,05$ για το δείγμα CCz-Si και $\sim 1,55$ για το δείγμα SnCz-Si. Η πρώτη τιμή είναι σύμφωνη με προηγούμενες αναφορές^{3,33} ότι δηλαδή η σχετική απώλεια ατόμων άνθρακα και οξυγόνου από το στερεό διάλυμα ακολουθεί το εξής μοτίβο: «απώλεια δύο ατόμων O_i για κάθε απολεσθέν άτομο C». Ωστόσο, για την περίπτωση του δείγματος SnCz-Si αυτή η αναλογία είναι σημαντικά χαμηλότερη υποδεικνύοντας ότι ενεργοποιούνται πρόσθετα κανάλια αντιδράσεων που περιλαμβάνουν άτομα οξυγόνου και άνθρακα λόγω της παρουσίας Sn. Τα άτομα Sn είναι μια αποτελεσματική παγίδα για τα V_s αν και τα άτομα C είναι μια αποτελεσματική παγίδα για Si_i και ως εκ τούτου αναμένεται ότι, όταν υπάρχουν και οι δύο προσμίξεις, η ισορροπία μεταξύ αυτών των πρωτογενών ατελειών (V, Si_i) θα επηρεαστεί, οδηγώντας τελικά σε αλλαγή του λόγου απώλειας ($\Delta O_i/\Delta C_s$).

B. Η επίδραση του Sn στις ατέλειες C_sO_i

Το σχήμα 43 δείχνει τμήματα των φασμάτων απορρόφησης IR στην περιοχή των $560 - 700 \text{ cm}^{-1}$ για τα δείγματα Cz-Si, CCz-Si και SnCz-Si. Στα φάσματα του δείγματος

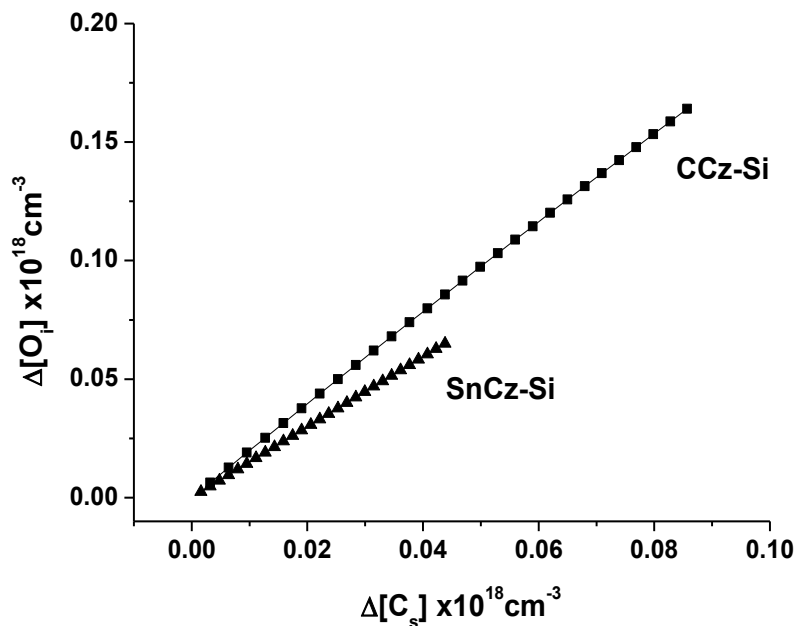
CCz-Si και του SnCz-Si φαίνονται τρεις γνωστές ζώνες στα 683, 636 και 586 cm^{-1} που αποδίδονται στην ατέλεια C_sO_i .



Σχήμα 41: Διάγραμμα της εξέλιξης του C_s συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης στους 450 °C για τα δείγματα CCz-Si (κόκκινη τετράγωνη διάστιξη) και SnCz-Si (μπλε κυκλική διάστιξη).

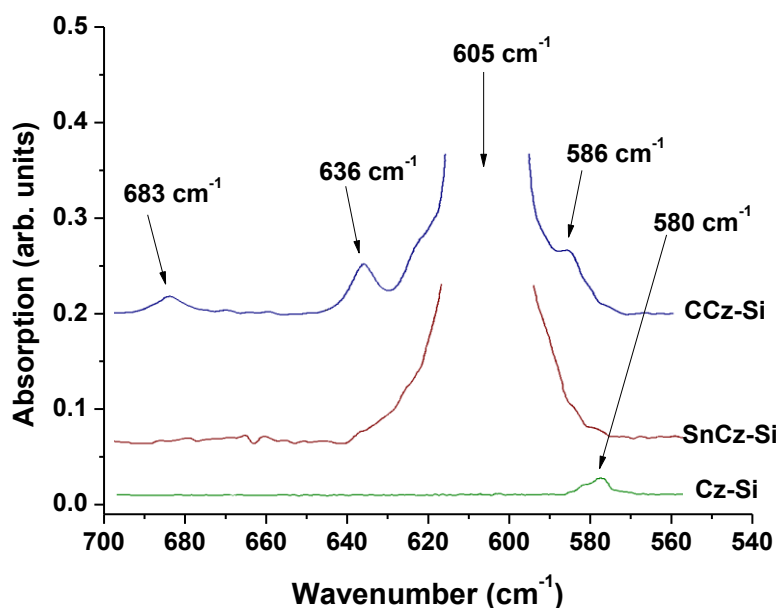
Στην τελευταία περίπτωση η ένταση αυτών των ζωνών είναι σημαντικά χαμηλότερη. Η μείωση του σχηματισμού της ατέλειας C_sO_i υποδεικνύει ότι η παρουσία Sn στο πλέγμα Si επηρεάζει αρνητικά τη συσχέτιση των ατόμων C και O στην πορεία της ανόπτησης. Μία άλλη πιθανή εξήγηση θα μπορούσε επίσης να είναι ότι ενδέχεται να σχηματίζεται η ατέλεια $\text{Sn-C}_s\text{O}_i$, κάτι όμως που δεν έχει παρατηρηθεί μέχρι στιγμής πειραματικά. Προς υποστήριξη ωστόσο αυτής της ιδέας, αναφέρουμε ότι οι υπολογισμοί DFT υποδεικνύουν ότι τα C_sO_i είναι συνδεδεμένα στο Sn (βλ. σχήμα 5 της αναφοράς 55).

Το σχήμα 44 δείχνει την εξέλιξη της ζώνης 636 cm^{-1} του C_sO_i συναρτήσει του χρόνου στα δύο δείγματα. Οι άλλες δύο ζώνες στα 586 και στα 683 cm^{-1} δείχνουν παρόμοια εξάρτηση από τη θερμοκρασία ανόπτησης. Στην περίπτωση του δείγματος CCz-Si η ένταση των τριών ζωνών φαίνεται ότι αυξάνεται με το χρόνο ανόπτησης και σταθεροποιείται γύρω στο $t = 200$ h. Στην περίπτωση του δείγματος SnCz-Si η ένταση όλων των ζωνών είναι πολύ ισχνή καθ' όλη τη διάρκεια της ανόπτησης χωρίς να εμφανίζεται κάποια ιδιαίτερη τάση.

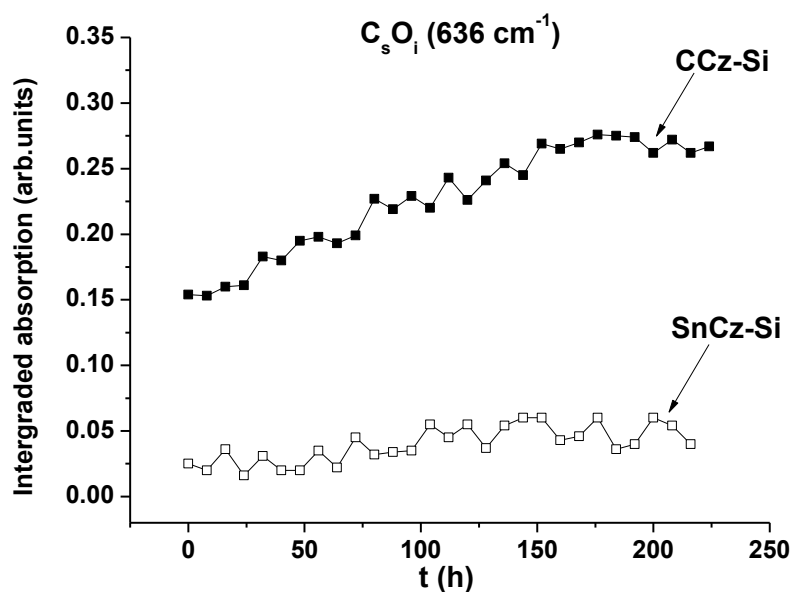


Σχήμα 42: Διάγραμμα απωλειών οξυγόνου ΔO_i συναρτήσει των απωλειών του άνθρακα ΔC_s από το διάλυμα ως αποτέλεσμα της ανόπτησής στους ~ 450 °C για το CCz-Si (μαύρη τετράγωνη διάστιξη) και για το SnCz-Si (μαύρη τρίγωνη διάστιξη).

Στο σχήμα 43 εμφανίζεται επίσης μια ζώνη στα 580 cm^{-1} που σχετίζεται με TDs^{24,60}. Το σχήμα 45 της σελίδας 132 παρουσιάζει την εξέλιξη αυτής της ζώνης και δείχνει να έχει παρόμοια συμπεριφορά με τις άλλες ζώνες TDs που θα συζητηθούν αργότερα.



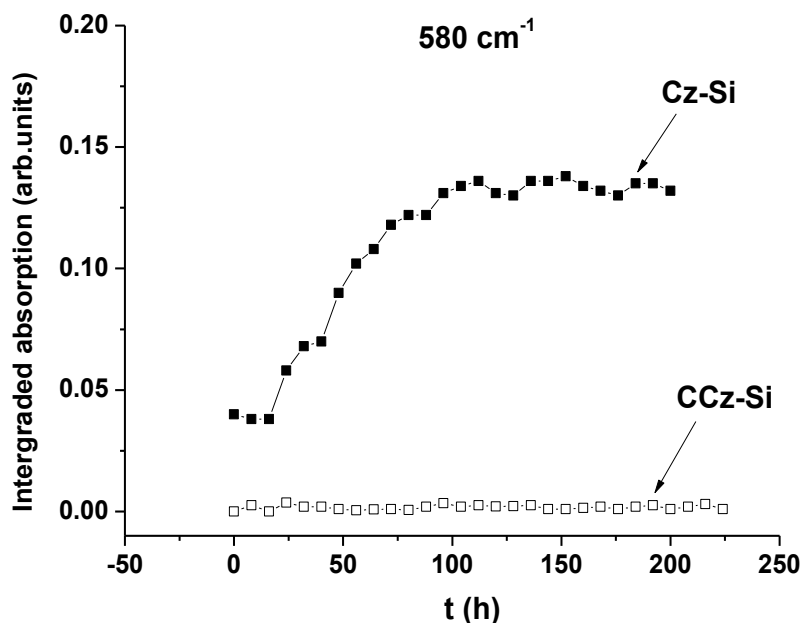
Σχήμα 43: Τμήμα φάσματος IR στην περιοχή $560\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ για τα δείγματα Cz-Si, CCz-Si και SnCz-Si.



Σχήμα 44: Η εξέλιξη της ζώνης C_sO_i 636 cm^{-1} για τα δείγματα CCz-Si και SnCz-Si.

Γ. Η επίδραση των C, Sn στους TDs

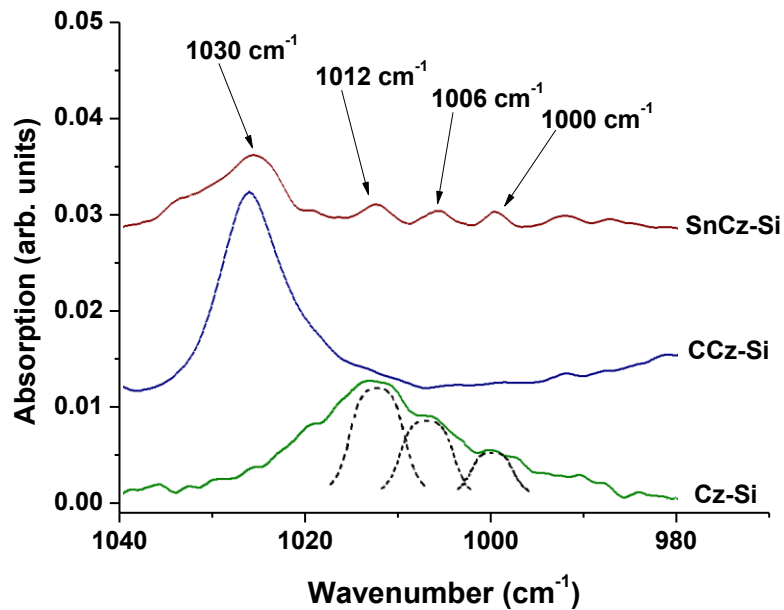
Το σχήμα 46 δείχνει τμήματα φάσματος IR στην περιοχή των $980 - 1040\text{ cm}^{-1}$ για τα δείγματα Cz-Si, CCz-Si και SnCz-Si. Στη φασματική περιοχή των $990 - 1030\text{ cm}^{-1}$ του δείγματος Cz-Si φαίνεται μια ευρεία ζώνη που εξελίσσεται κατά την ανόπτηση. Η ανάλυση κατά Lorentzian αυτής της περιοχής αποκάλυψε την παρουσία τριών ζωνών στα 1000 , 1006 και 1012 cm^{-1} . Οι δύο πρώτες είχαν συσχετιστεί προηγουμένως με TDs ενώ η τρίτη με την ατέλεια του διμερούς οξυγόνου¹⁶ (oxygen dimer). Από την άλλη πλευρά, αυτές οι τρεις ζώνες δεν υπάρχουν στα φάσματα του δείγματος CCz-Si. Αυτό ήταν αναμενόμενο αφού ο C καταστέλλει το σχηματισμό των TDs ^{36,39,61}. Από την άλλη πλευρά οι παραπάνω ζώνες φαίνονται στα φάσματα του δείγματος SnCz-Si. Πράγματι, οι δύο ζώνες TDs στα 1000 και 1006 cm^{-1} καθώς και η ζώνη του διμερούς οξυγόνου στα 1012 cm^{-1} εμφανίζονται στα φάσματα αλλά τα αντίστοιχα σήματα είναι πολύ αδύναμα σε σύγκριση με αυτά του δείγματος Cz-Si. Σημειώνουμε δε, ότι οι ζώνες αυτές υπάρχουν στο δείγμα SnCz-Si αλλά απουσιάζουν στο δείγμα CCz-Si. Το δείγμα SnCz-Si περιέχει C της ίδιας περίπου τάξης μεγέθους με αυτό του CCz-Si.



Σχήμα 45: Η εξέλιξη της ζώνης 580 cm^{-1} έναντι του χρόνου ανόπτησης στους $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ για τα δείγματα Cz-Si και CCz-Si.

Είναι γνωστό ότι τόσο ο C^{36,39,61} όσο και ο Sn⁴⁹ καταστέλλουν το σχηματισμό θερμικών δοτών. Ωστόσο, οι μηχανισμοί που διέπουν τη μείωση των TDs είναι διαφορετικοί για τις δύο περιπτώσεις, όπως αναφέραμε παραπάνω. Ο C εισάγει εφελκυστικά πεδία τάσεων στο πλέγμα, ενώ ο Sn από την άλλη συμπιεστικά-θλιπτικά. Η παρουσία και των δύο στο Si μπορεί να οδηγήσει σε αντιστάθμιση των αυτών των τάσεων στο πλέγμα, καθιστώντας λιγότερο ισχυρή την επίδραση του C στη δημιουργία TDs, επιτρέποντας έτσι ένα σχετικά μικρό σχηματισμό τους, που εκδηλώνεται στα φάσματα IR του SnCz-Si με την εμφάνιση των προαναφερθέντων ασθενών κορυφών TDs σε αντίθεση με την περίπτωση του CCz-Si. Σημειωτέον ότι, οι τρεις ζώνες που σχετίζονται με TDs στα 1000 , 1006 και 1012 cm^{-1} εμφανίζονται πολύ αδύναμες στα φάσματα και ως εκ τούτου η σύγκριση των εντάσεών τους μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων είναι δύσκολη. Για το λόγο αυτό συγκρίναμε την ολοκληρωμένη απορρόφηση αντί των συντελεστών απορρόφησης των ζωνών.

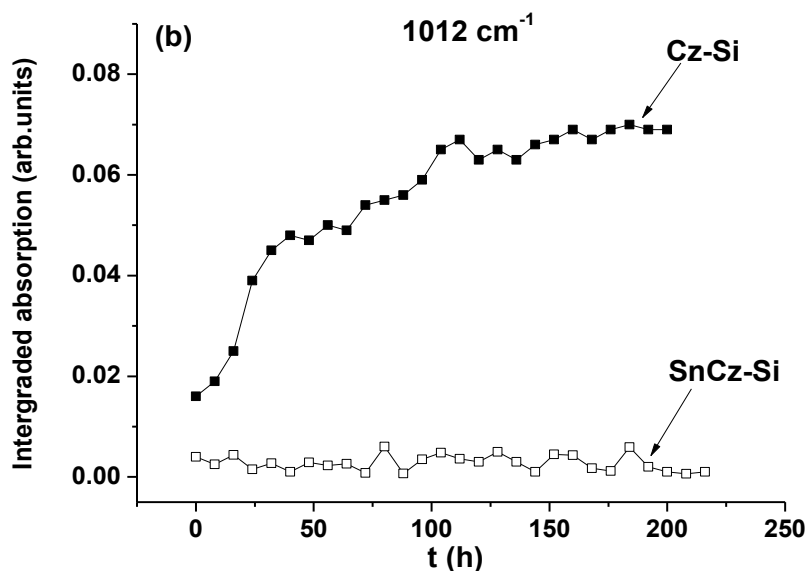
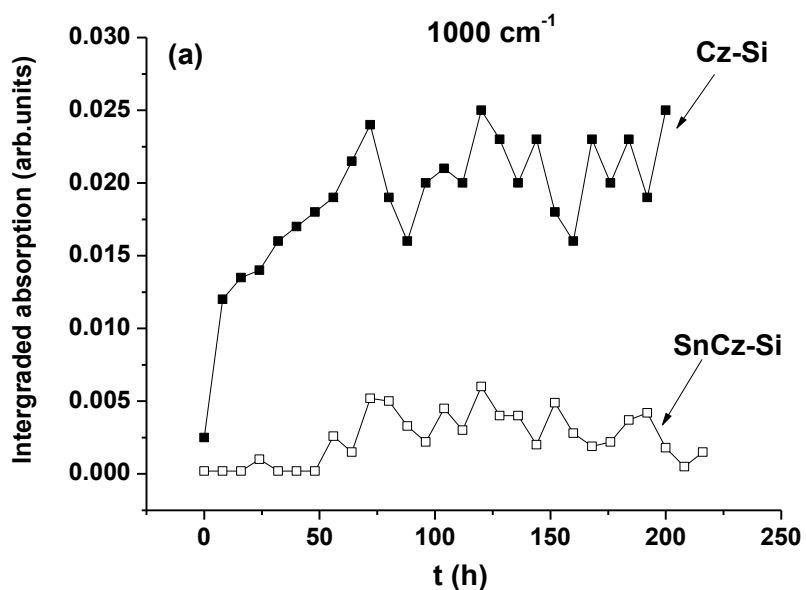
Το σχήμα 47 της σελίδας 135 δείχνει την εξέλιξη των ζωνών (α) 1000 και (β) 1012 cm^{-1} αντίστοιχα. Η συμπεριφορά της ζώνης 1006 cm^{-1} κατά την ανόπτηση είναι παρόμοια με αυτή της 1000 cm^{-1} . Οι δύο τελευταίες ζώνες που αποδίδονται σε TDs σταθεροποιούνται μετά από χρόνο ανόπτησης $t \sim 100\text{ h}$ στους $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ η τρίτη ζώνη στα 1012 cm^{-1} που σχετίζεται με το διμερές οξυγόνου στο Si, συνεχίζει να αυξάνεται, σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές¹⁶.



Σχήμα 46: Τμήμα φάσματος IR στην περιοχή 980 – 1040 cm^{-1} για τα δείγματα Cz-Si, CCz-Si και SnCz-Si.

Επιπλέον, υπάρχει μια ζώνη στα 1030 cm^{-1} στα φάσματα του δείγματος CCz-Si (σχήμα 46). Αυτή η ζώνη σχετίζεται³ με την ατέλεια C-O₂ και είναι επίσης παρούσα στα φάσματα του δείγματος SnCz-Si, παρότι ασθενέστερη εκεί. Το σχήμα 48 της σελίδας 135 παρουσιάζει την εξέλιξη της ζώνης 1030 cm^{-1} . Η μείωση της έντασης της ζώνης στο υλικό SnCz-Si μπορεί να οφείλεται σε παρόμοιους λόγους όπως αναφέραμε παραπάνω για την περίπτωση των τριών ζωνών της ατέλειας C_sO_i στο τελευταίο υλικό σε σύγκριση με το CCz-Si.

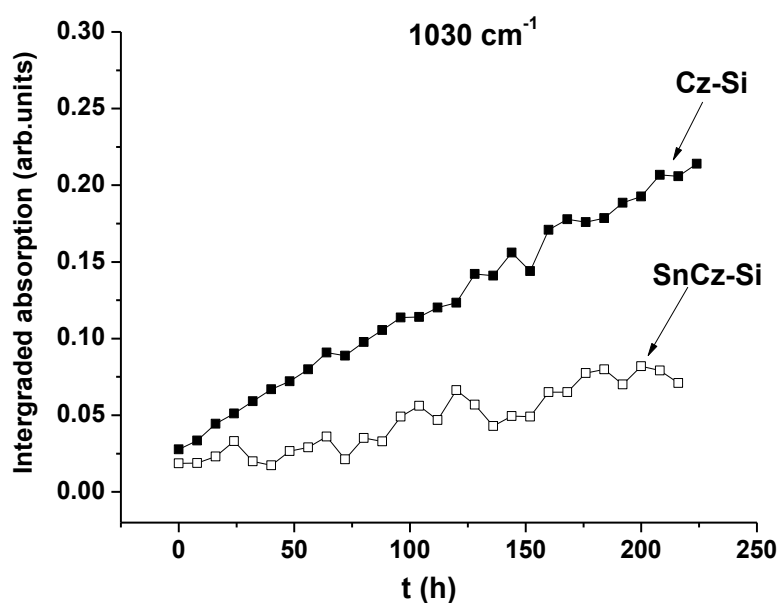
Το σχήμα 49 της σελίδας 136 δείχνει τμήματα των φάσματος IR στην περιοχή των $720 - 750 \text{ cm}^{-1}$ για τα δείγματα Cz-Si, CCz-Si και SnCz-Si. Η κατά Lorentzian ανάλυση ανέδειξε την ύπαρξη τεσσάρων ζωνών στα $728, 734, 739$ και 745 cm^{-1} . Τρεις από αυτές τις ζώνες στα $728, 734$ και 745 cm^{-1} έχουν αναφερθεί προηγουμένως¹⁸ και σχετίζονται με τις ζώνες στα $1000, 1006$ και 1012 cm^{-1} αντίστοιχα. Οι ζώνες στο υλικό CCz-Si είναι πολύ αδύναμες. Οι ζώνες εμφανίζονται επίσης αδύναμες και στο υλικό SnCz-Si αν και ελαφρώς ισχυρότερες από αυτές του υλικού CCz-Si όπου παρουσιάζουν αντίστοιχα παρόμοια συμπεριφορά με τις ζώνες που ανήκουν στο εύρος συχνοτήτων $980 - 1040 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 47: Η εξέλιξη των ζωνών (α) 1000 cm^{-1} και (β) 1012 cm^{-1} έναντι χρόνου ανόπτησης στους $450\text{ }^\circ\text{C}$ για τα δείγματα Cz-Si και SnCz-Si.

Αυτή η παρατήρηση υποστηρίζει την προηγούμενη πρότασή μας ότι όταν υπάρχουν ταυτόχρονα ισοσθενείς προσμίξεις ατόμων C όσο και Sn στο πλέγμα Si, η αντιστάθμιση των τάσεων επιτρέπει μια ασθενή αύξηση της έντασης των ζωνών TDs, δηλαδή μια αντίστοιχη αύξηση του σχηματισμού τους. Για τις ζώνες στα 734 cm^{-1} και 745 cm^{-1} , προσδιορίστηκε ότι κατά την ανόπτηση έχουν συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη των 1006 cm^{-1} και 1012 cm^{-1} στα δείγματα Cz-Si (σχήμα 47), η οποία επαληθεύει τη σύνδεση μεταξύ των δύο ομάδων ζωνών όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως¹⁸. Ωστόσο, η ζώνη 728 cm^{-1} παρουσιάζει μια απροσδόκητη μείωση της έντασης κατά την ανόπτηση που

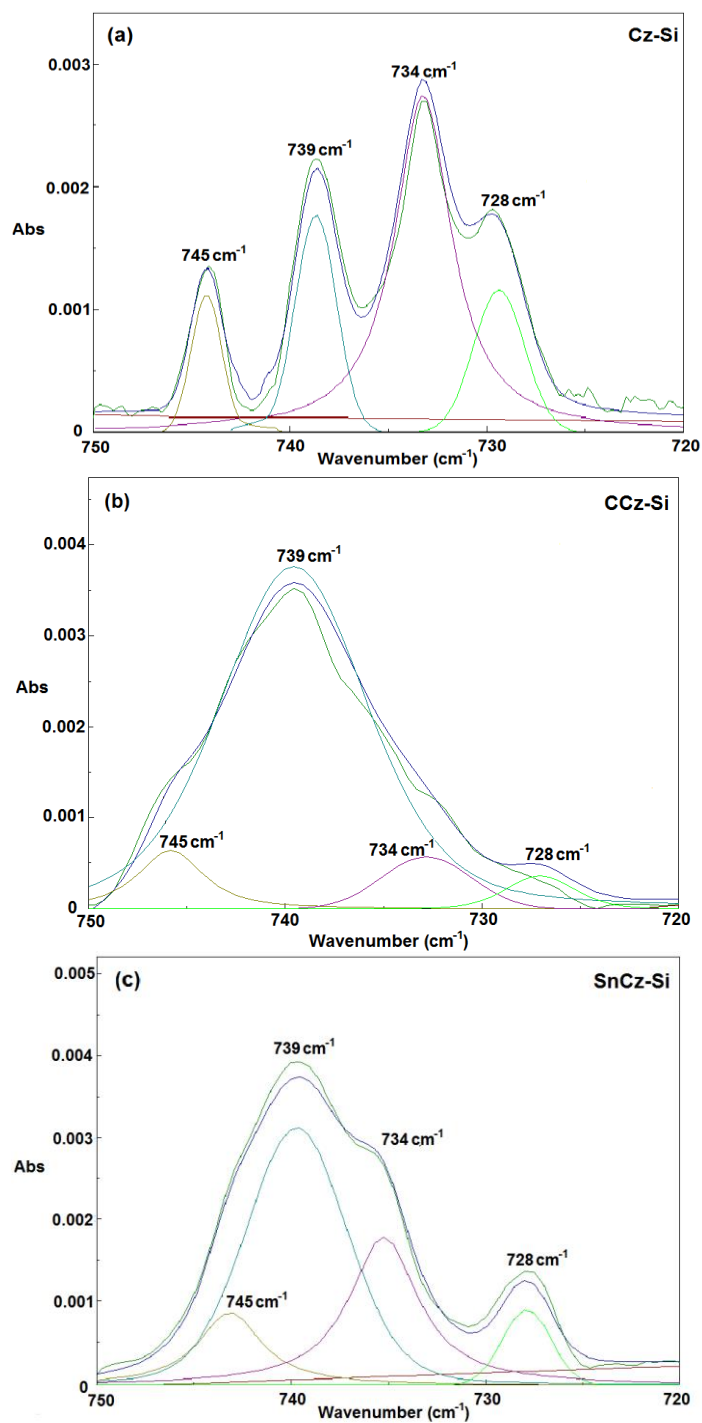
απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση. Στην παρούσα μελέτη του εύρους συχνοτήτων 720 – 750 cm^{-1} , παρατηρείται και μια άλλη ζώνη στα 739 cm^{-1} στα φάσματα όλων των δειγμάτων η οποία δεν είχε αναφερθεί σε προηγούμενες δημοσιεύσεις¹⁸. Το σχήμα 50 της σελίδας 137 δείχνει την εξέλιξη αυτής της ζώνης στα δείγματα Cz-Si, CCz-Si και SnCz-Si, ενώ παρουσιάζει μια παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη των ζωνών TDs που απεικονίζονται στα σχήμα 47 και 50. Ωστόσο, το γεγονός ότι η ζώνη εμφανίζεται ισχυρότερη στα δείγματα CCz-Si λειτουργεί εναντιωματικά προς τη συσχέτισή του με τους TDs. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό το γεγονός ότι τα σύμπλοκα VO_m χρησιμεύουν ως πρόδρομοι για την διαδικασία πυρηνοποίησης ιζημάτων οξυγόνου και τέτοια ακριβώς σύμπλοκα μπορούν να σχηματιστούν κατά τη διάρκεια των θερμικών ανοπτήσεων.^{62,63} Από την άλλη πλευρά, η ατέλεια VO_m θα μπορούσε να αλληλεπιδράσει με τον άνθρακα για να σχηματίσει μεγαλύτερες συστάδες ατελειών. Είναι ενδιαφέρον ότι μια ζώνη στα 762 cm^{-1} έχει συσχετιστεί προηγουμένως με μια δομή VO_5C_s .⁶⁴



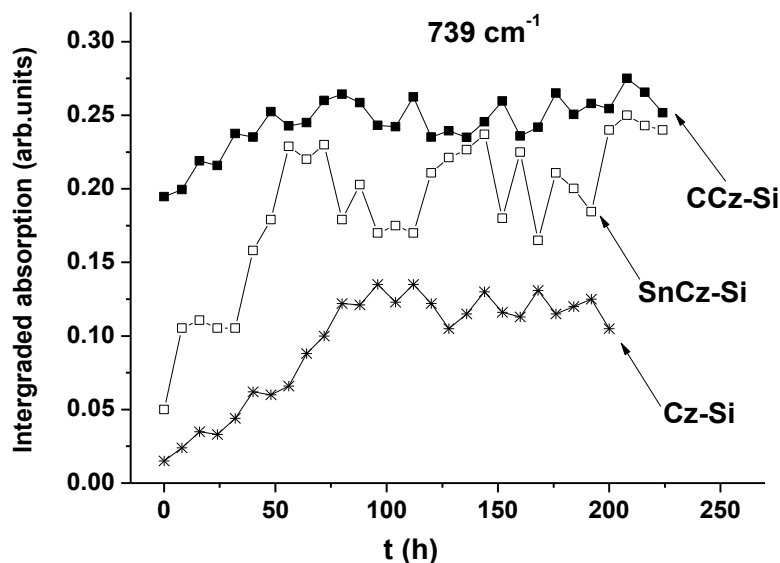
Σχήμα 48: Η εξέλιξη της ζώνης 1030 cm^{-1} συναρτήσει του χρόνου απόπτησης στους 450 $^{\circ}\text{C}$ για τα δείγματα CCz-Si και SnCz-Si.

Παρομοίως, η ζώνη 739 cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί, προς το παρόν με επιφύλαξη, σε μια δομή της οικογένειας VO_mC_s . Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι όταν υπάρχουν ταυτόχρονα και C και Sn, όπως στην περίπτωση του δείγματος SnCz-Si, η ζώνη φαίνεται πιο αδύναμη σε σχέση με την αντίστοιχη στο φάσμα του δείγματος CCz-Si γεγονός που υποδεικνύει και πάλι την επίδραση της αντιστάθμισης των τάσεων μεταξύ των δύο αυτών ισοσθενών προσμίξεων. Το τελευταίο, έχει σίγουρα επίδραση στη

διαθεσιμότητα ενδογενών ατελειών (V και Si_i) που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των θερμικών κατεργασιών, γεγονός που αντικατοπτρίζεται και στην ισχύ των σχετικών ζωνών.



Σχήμα 49: Τμήμα φάσματος IR με προσαρμογή (fitting) στην περιοχή 720 – 750 cm⁻¹ για τα δείγματα Cz-Si, CCz-Si και SnCz-Si.



Σχήμα 50: Η εξέλιξη της ζώνης 739 cm^{-1} για τα δείγματα Cz-Si, CCz-Si και SnCz-Si.

5.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία LVM για τη μελέτη δειγμάτων Cz-Si, CCz-Si και SnCz-Si που υποβλήθηκαν σε ισόθερμη ανόπτηση στους $450\text{ }^\circ\text{C}$. Διερευνώντας την επίδραση του C και του Sn στην κινητική επισυσσώρευσης (aggregation) του οξυγόνου, συμπεραίνεται ότι ο ρυθμός μείωσης του οξυγόνου υπακούει στην εξίσωση JMA. Διαπιστώθηκε ότι:

- 1) Η ενέργεια ενεργοποίησης E_g που σχετίζεται με τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης της διαδικασίας συσσωμάτωσης αυξάνεται από το Cz-Si, στο CCz-Si, σε περαιτέρω στο SnCz-Si, αν και η σταθερά λ δείχνει αντίθετη τάση. Από την άλλη πλευρά, ο εκθετικός παράγων n στην εξίσωση JMA είναι σχεδόν ίσος για τα δείγματα Cz-Si και CCz-Si, αν και μειώνεται στην περίπτωση του δείγματος SnCz-Si.

Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι:

- 2) Η παρουσία Sn καταστέλλει τον σχηματισμό ατελειών που σχετίζονται ταυτόχρονα με τον άνθρακα και το οξυγόνο, γεγονός που αντικατοπτρίζεται στη μείωση της έντασης των ζωνών 683 , 626 και 586 cm^{-1} του C_sO_i και της ζώνης 1030 cm^{-1} του C-O_2 .
- 3) Η επίδραση των C και Sn στον σχηματισμό TDs είναι σημαντική. Συγκεκριμένα, ο C και ο Sn καταστέλλουν ανεξάρτητα τον σχηματισμό των TDs στο Si, αν και οι μηχανισμοί είναι διαφορετικοί στις δύο περιπτώσεις. Όταν όμως υπάρχουν

ταυτόχρονα οι προσμίξεις C και Sn (codoping), οι ζώνες απορρόφησης των TDs εμφανίζονται ασθενείς στα φάσματα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αντιστάθμιση των τάσεων που εισάγονται από τις δύο προσμίξεις και ως εκ τούτου το συνολικό αποτέλεσμα οδηγεί τελικά σε μείωση του σχηματισμού TDs. Όπως είναι κατανοητό, η ταυτόχρονη εισαγωγή των ισοσθενών προμιξεων C και Sn είναι ένας πολλά υποσχόμενος συνδυασμός για την καταστολή των TDs στο Si οι οποίοι επηρεάζουν εν γένει αρνητικά την ποιότητα των κυκλωμάτων Si στις αντίστοιχες συσκευές.

Αναφορές Κεφαλαίου 5

- ¹ C. S. Fuller, N. B. Ditzenberger, N. B. Hannay, and E. Buehler, Phys. Rev. **96**, 833 (1954).
- ² W. Kaiser, Phys. Rev. **105**, 1751 (1957).
- ³ A. R. Bean and R. C. Newman, J. Phys. Chem. Solids **33**, 255 (1972).
- ⁴ S. Muller, M. Sprenger, E. G. Sieverts and C. A. J. Ammerlaan Solid State Commun. **25**, 987 (1978).
- ⁵ D. Wruck and P. Gaworzewski, Phys. Status Solidi (a) **56**, 557 (1979).
- ⁶ L. C. Kimerling and J. L. Benton, Appl. Phys. Lett. **39**, 410 (1981).
- ⁷ M. Tajima, U. Gösele, J. Weber and R. Sauer, Appl. Phys. Lett. **43**, 270 (1983).
- ⁸ B. Pajot, H. Compain, J. Lerouelle and B. Clerjaud, Physica B+C **117 & 118**, 110 (1983).
- ⁹ G. S. Oehrlein and J. W. Corbett, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **14**, 107 (1983).
- ¹⁰ M. Stavola, Physica B **146**, 187 (1987).
- ¹¹ P. Wagner and J. Hage, Appl. Phys. A **49**, 123 (1989).
- ¹² C. A. Londos, M. J. Binns, A. R. Brown, S. A. McQuaid and R. C. Newman, Appl. Phys. Lett. **62**, 1525 (1993).
- ¹³ N. Meilwes, J. M. Spaeth, W. Gotz and G. Pensl, Semicond. Sci. Technol. **9**, 1623 (1994).
- ¹⁴ Oxygen in Silicon, Semiconductor and Semimetals, Edited by F. Shimura (Academic, New York, 1994), Vol. **42**.

- ¹⁵ Early stages of oxygen precipitation in silicon, Edited by R. Jones (NATO ASI series 1996), Vol. **17**, and references therein.
- ¹⁶ J. L. Lindström and T. Hallberg, Phys. Rev. Lett. **72**, 2729 (1994).
- ¹⁷ J. L. Lindström and T. Hallberg, J. Appl. Phys. **77**, 2684 (1995).
- ¹⁸ T. Hallberg and J. L. Lindström, J. Appl. Phys. **79**, 7570 (1996).
- ¹⁹ L. I. Murin, T. Hallberg, V. P. Markevich and J. L. Lindström, Phys. Rev. Lett. **80**, 93 (1997).
- ²⁰ M. Pesola, Y. J. Lee, J. von Boehm, M. Kauloken and R. M. Nieminen, Phys. Rev. Lett. **84**, 5343 (2000).
- ²¹ R. Jones, J. Coutinho, S. Öberg, and P. R. Briddon, Physica B **308-310**, 8 (2001).
- ²² Y. J. Lee, M. Pesola, J. von Boehm and R. M. Nieminen, Phys. Rev. Lett. **86**, 3060 (2001).
- ²³ Y. J. Lee, J. von Boehm, M. Pesola, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **66**, 075219 (2002).
- ²⁴ J. Coutinho, R. Jones, L. I. Murin, V. P. Markevich, J. L. Lindström, S. Öberg, and P. R. Briddon Phys. Rev. Lett. **87**, 235501 (2001).
- ²⁵ L. I. Murin, J. L. Lindström, V. P. Markevich, A. Misiuk and C. A. Londos, J. Phys.: Condens. Matter **17**, S2237 (2006).
- ²⁶ J. Lerouelle, Phys. Stat. Sol. (a) **67**, 177 (1981).
- ²⁷ R. C. Newman and R. S. Smith, J. Phys. Chem. Solids **30**, 1493 (1969).
- ²⁸ G. Davies , R. C. Newman, in Carbon in Monocrystalline Silicon, Handbook in Semiconductors, Edited by S. Mahajan (Elsevier, Amsterdam, 1994) Vol. **3**, pp 1557- 1635.

- ²⁹ D. Helmreich and E. Sirtl, in "Semiconductor Silicon 1977 ", eds. H. R. Huff and E. Sirtl, The Electrochem. Soc. Softbound Ser., Princeton, 626 (1977).
- ³⁰ P. Gaworzewski and E. Hild, Phys. Stat. Sol. (a) **92**, 129 (1985).
- ³¹ U. Gösele, K. Y. Ahn, B. P. R. Marioton, T. Y. Tan and S. T. Lee, Appl. Phys. **A48**, 219 (1989)
- ³² R. C. Newman A. S. Oates and F. M. Livingston J. Phys. C.: Solid State Phys., **16**, L667 (1983).
- ³³ J. L. Lindström, H. Werman and G. S. Oehrlein, Phys. Stat. Sol. (a) **99**, 581 (1987).
- ³⁴ R. C. Newman, J. Phys. C.: Solid State Phys. **18**, L967 (1985).
- ³⁵ P. Deak, L. C. Snyder and J. W. Corbett, Phys. Rev. B **45**, 11612 (1992).
- ³⁶ L. I. Murin and V. P. Markevich, Semiconductors **27**, 108 (1983).
- ³⁷ A. Ourmazd, W. Schroter and A. Bourret, J. Appl. Phys. **56**, 1670 (1984).
- ³⁸ P. Wagner and J. Hage Appl. Phys. **A49**, 123 (1989).
- ³⁹ L. I. Murin and V. P. Markevich, Mater. Sci. Forum **196-201**, 1315 (1995).
- ⁴⁰ X. Yu, J. Chen, X. Ma, and D. Yang, Mater. Sci. Eng. R **74**, 1 (2013).
- ⁴¹ G. D. Watkins, Phys. Rev. B **12**, 4383 (1975).
- ⁴² M. Fanciulli, J. R. Byberg, Physica B **273-274**, 524 (1999).
- ⁴³ Yu. V. Pomezov, M. G. Sosnin, L. I. Khirunencko and V. I. Yashnik, Semiconductors **34**, 994 (2000).
- ⁴⁴ V. B. Neimash, A. Kraitchinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, C. Clays, E. Simoen, B. Svensson and A. Kuznetsov, J. Electroch. Soc. **147**, 2727 (2000).

- ⁴⁵ W. Wijaranacula, *J. Appl. Phys.* **69**, 2737 (1991).
- ⁴⁶ Yu . M. Batitskii, N. I. Gorbacheva, P. M. Grinshtein, M. A. Il'in, V. P. Kuznetsov, M. G. Mil'vidskii and B. M. Turovskii, *Sov. Phys. Semicond.* **22**, 187 (1988).
- ⁴⁷ W. Kaiser, H. L. Frisch, and H. Reiss, *Phys. Rev.* **112**, 1546 (1958).
- ⁴⁸ A. BreLOT, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **19**, 220 (1972).
- ⁴⁹ A. Baghdadi, W. M. Bullis, M. C. Choarkin, Y.-Z. Li, R. I. Seace, R. W. Series, P. Stallhofer, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2015 (1989).
- ⁵⁰ J. L. Regolini, J. P. Stoquert, C. Ganter, and P. Sifferty, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2165 (1986).
- ⁵¹ H. Yamanaka, *J. Appl. Phys.* **33**, 3319 (1994).
- ⁵² R. A. Craven: *Semiconductor Silicon 1981*, eds. H. R. Huff, R. J. Kriegler and Y. Takeishi (Electrochemical Society, Pennington, 1981) p. 273.
- ⁵³ J. Burke: *The kinetics of Phase Transformation in Metals* (Pergamon, London, 1965) Chap. 7.
- ⁵⁴ C. Clays, E. Simoen, V. B. Neimash, A. Kraitchinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, A. Blondeel, and P. Clauws, *J. Electrochem. Soc.* **148**, G738 (2001).
- ⁵⁵ A. Chroneos, C. A. Londos, and E. N. Sgourou, *J. Appl. Phys.* **110**, 093507 (2011).
- ⁵⁶ E. N. Sgourou, D. Timerkaeva, C. A. Londos, D. Aliprantis, A. Chroneos, D. Caliste, and P. Pochet, *J. Appl. Phys.* **113**, 113506 (2013).
- ⁵⁷ C. Gao, X. Ma, D. Yang, *Phys. Stat. Sol. A*, **210**, 2199 (2013).
- ⁵⁸ H. Wang, A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou, and U. Schwingenschlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8487 (2014).
- ⁵⁹ M. P. Guse and R. Kleinhenz, *J. Appl. Phys.* **72**, 4615 (1992).

- ⁶⁰ J. L. Lindström and T. Hallberg Early stages of oxygen precipitation in silicon, Edited by R. Jones (NATO ASI series 1996), Vol. **17**, p. 41, J. Lerouelle, Phys. Stat. Sol. (a) **67**, 177 (1981)
- ⁶¹ R. C. Newman, in Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Crystalline Silicon, edited by J. C. Mikkelsen, Jr., S. J. Pearton, J. W. Corbett, and S. J. Pennycook (MRS, Pittsburgh, PA, 1986), Vol. 59, p. 403.
- ⁶² V. V. Voronkov and R. Falster, J. Electrochem. Soc. **149**, G167 (2002).
- ⁶³ P. Dong, J. Zhao, X. B. Liang, D. X. Tian, S. Yuan, X. G. Yu, X. Y. Ma, and D. R. Yang, J. Appl. Phys. **117**, 025705 (2015).
- ⁶⁴ C. A. Londos, D. Aliprantis, E. N. Sgourou, A. Chroneos, and P. Pochet, J. Appl. Phys. **111**, 123508 (2012).

Κεφάλαιο 6 Μελέτη των Διαδικασιών Ιζηματοποίησης Οξυγόνου και Άνθρακα, σε Πυρίτιο Ντοπαρισμένο με Κασσίτερο και Ακτινοβολημένο με Ηλεκτρόνια

6.1 Περίληψη

Το οξυγόνο (O) και ο άνθρακας (C) είναι βασικές προσμίξεις στο πυρίτιο (Si) και ο έλεγχος των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς τους είναι ένα σημαντικό ζήτημα για τη μικροηλεκτρονική βιομηχανία, μάλιστα μερικές από αυτές τις ιδιότητες μπορεί να ελεγχθεί με εκούσια εισαγωγή ισοσθενών προσμίξεων στο Si. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήσαμε φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για να μελετήσουμε την εξέλιξη της συγκέντρωσης O και C καθώς και την εξέλιξη των ζωνών που σχετίζονται με τα ιζήματα οξυγόνου σε ντοπαρισμένο με κασσίτερο (Sn) πυρίτιο (Si) και ακτινοβολημένο με ηλεκτρόνια που υποβάλλεται σε ισόχρονες ανοιπήσεις έως και τους 950 °C. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στη συσχέτιση ορισμένων ζωνών απορρόφησης με ορισμένες μορφολογίες ιζημάτων. Ανιχνεύθηκαν ζώνες απορρόφησης στα 1040, 1060, 1080 και 1170 cm^{-1} που αποδίδονται γενικά σε μορφολογίες ιζημάτων. Χρησιμοποιώντας επιχειρήματα από την κλασική θεωρητική μηχανική αποδώσαμε τη ζώνη των 1040 cm^{-1} σε μια δομή που είναι πιο κοντά σε μια σφαιρική μορφολογία, ενώ οι ζώνες 1060 και 1080 cm^{-1} αποδόθηκαν σε δομές πιο κοντά σε οκταεδρικές και πολυεδρικές μορφολογίες, αντίστοιχα. Επιπλέον, η ζώνη στα 1170 cm^{-1} αποδόθηκε σε δισκοειδή ή αλλιώς πεπλατυσμένα (platelet) ιζήματα. Διερευνήθηκε λεπτομερώς η επίδραση του C και η ταυτόχρονη επίδραση C και Sn, ως προσμίξεων στο Si, στις μορφολογίες των ιζημάτων καθώς και στη μορφή των αντίστοιχων ζωνών απορρόφησης τους. Βρέθηκε, ότι στο ακτινοβολημένο υλικό ο C προκαλεί καταστολή του σχηματισμού σφαιροειδών ιζημάτων ενώ ενισχύει τα δισκοειδή ιζήματα. Από την άλλη, στο Si που περιέχει ταυτόχρονα C και Sn ανιχνεύθηκε η αντίθετη συμπεριφορά. Η παρουσία των δύο προσμίξεων στο Si τροποποιεί τη συγκέντρωση των ιζημάτων οξυγόνου και επηρεάζει τη σχετική αριθμητική χωρική πυκνότητα μεταξύ των δημιουργούμενων μορφολογιών τους, καθορίζοντας το εάν και κατά πόσο θα επικρατήσουν τα σφαιροειδή έναντι των δισκοειδών ιζημάτων ή το αντίστροφο. Το φαινόμενο προσεγγίστηκε λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της πυκνότητας των θέσεων πυρήνωσης στη διεπιφανειακή ενέργεια των ιζημάτων. Επιπλέον, μελετήθηκε ένα παρατηρούμενο στάδιο της αντίστροφης ανόπτησης στην καμπύλη της θερμικής εξέλιξης του C, δηλαδή μια παρατηρούμενη αξιοσημείωτη αύξηση της συγκέντρωσης του C λίγο πριν το στάδιο της ολοκληρωτικής εξαφάνισής του. Αυτό το «στάδιο ανάκτησης», όπως αναφέρθηκε, διαπιστώθηκε ότι ενισχύεται αρκετά στην περίπτωση ταυτόχρονης εισαγωγής προσμίξεων C και Sn με σχετικά χαμηλή

περιεκτικότητα σε Sn, ενώ σε Si με υψηλή περιεκτικότητα Sn η παρατηρούμενη αντίστοιχη αύξηση του C είναι σημαντικά χαμηλότερη. Προτάθηκε μια εξήγηση που στηρίζεται στην ικανότητα του Sn να παγιδεύει προσωρινά πλεγματοειδή κενά (vacancies) επηρεάζοντας την ανάκτηση των ατόμων υποκατάστασης C στο πλέγμα του Si.

6.2 Εισαγωγή

Το Si παραμένει ένα κύριο υλικό ημιαγωγών για πολυάριθμες νανοηλεκτρονικές, αισθητήρες και φωτοβολταϊκές συσκευές¹⁻⁴. Η ελαχιστοποίηση των διαστάσεων των συσκευών καθιστά τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε μικροσκοπικό επίπεδο κρυσταλλικών ατελειών πολύ σημαντικές καθώς μπορεί να επηρεάσουν τις ιδιότητες του υλικού και κατά συνέπεια της λειτουργίας των αντίστοιχων συσκευών⁵⁻⁸. Για το λόγο αυτό, η λεπτομερής κατανόησή τους δεν είναι απλώς χρήσιμη αλλά λογικά επιβεβλημένη. Ειδικότερα κατά την κατασκευή συσκευών, η θερμική ανόπτηση, η ακτινοβολία και το ντόπινγκ είναι ορισμένες από τις πιο βασικότερες και συνηθισμένες τεχνολογικές διαδικασίες του Si, ωστόσο, αναπόφευκτα εισάγουν ατέλειες σε αυτό. Οι ανοιπήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα τη εμφάνιση ιζημάτων⁹⁻¹⁴ των προσμίξεων O και C, οι οποίες εισάγονται ακούσια κατά την ανάπτυξη του κρυσταλλικού πλέγματος. Επιπλέον, η ακτινοβολία των δειγμάτων δημιουργεί σύμπλοκα ατελειών που σχηματίζονται από αντιδράσεις μεταξύ των πρωτογενών ατελειών που είναι οι κενές θέσεις (V) και τα αυτο-ενδοπλεγματοειδή άτομα Si (Si_i) καθώς και των ατελειών O και C, συμπεριλαμβανομένων του δί-κενου, του κενού – οξυγόνου και συμπλεγμάτων οξυγόνου – άνθρακα.^{9,12,15} Λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο ειδών ατελειών και ειδικότερα των ατελειών από ακτινοβολία που συνήθως επηρεάζουν την ανάπτυξη και την εξέλιξη των ιζημάτων.^{16,17}

Τα ιζήματα και οι ατέλειες από ακτινοβολία επηρεάζουν τη ποιότητα λειτουργίας και επομένως την ποιότητα των συσκευών που βασίζονται στο Si. Ο έλεγχος τους (engineering) είναι σημαντικός τόσο από τεχνολογικής άποψης (για τη βελτίωση της απόδοσης των συσκευών) όσο και για επιστημονικούς σκοπούς (απόκτηση καλύτερης κατανόησης του Si ως υλικό). Για το σκοπό αυτό, το doping με ισοσθενείς προσμίξεις έχει αναδειχθεί ως ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος πρακτικός τρόπος για την τροποποίηση των ιδιοτήτων του υλικού Si. Οι ισοσθενείς προσμίξεις (όπως για παράδειγμα το Sn) όταν εισάγονται στο πλέγμα του Si καταλαμβάνουν θέσεις πλέγματος (υποκαθιστούν άτομα Si στις κρυσταλλικές θέσεις τους) και παρόλο που έχουν περιορισμένη επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες, μπορούν να τροποποιήσουν τη φυσικοχημική συμπεριφορά του υλικού ως αποτέλεσμα της δημιουργίας ελαστικών

τάσεων στο πλέγμα. Η παρουσία τους μπορεί να έχει σημαντικές συνέπειες¹⁸⁻²⁶ στις ιδιότητες του Si και στη συμπεριφορά γενικότερα. Μπορούν να ενισχύσουν τη μηχανική αντοχή του υλικού και να επηρεάσουν την κινητικότητα του εκάστοτε φορέα προσφέροντας δυνατότητες για «μηχανική ενεργειακού χάσματος». Λόγω της διαφοράς της ομοιοπολικής ακτίνας του ισοσθενούς ατόμου με το άτομο Si υπάρχουν επίσης δυνατότητες για ελεγχόμενη μεταβολή παραμέτρων πλέγματος (engineering). Μπορούν να επηρεάσουν τον πληθυσμό των διαφόρων μικροατελειών ενισχύοντας τη θερμική σταθερότητα του υλικού και ή ακόμα να βελτιώσουν την ανθεκτικότητα του υλικού έναντι της ακτινοβολίας. Επιπλέον, μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα V και/ή τα Si_i επηρεάζοντας τις συγκεντρώσεις τους σε τέτοιο βαθμό που να αποτελεί σημαντικό παράγοντα για διάφορα φαινόμενα και αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τα διάφορα μετέπειτα στάδια επεξεργασίας του Si. Επιπλέον, έχουν ισχυρό αντίκτυπο στον σχηματισμό των αντίστοιχων ατελειών που σχετίζονται με τα V και Si_i's, λόγω των επαγόμενων παραμορφώσεων που προκαλούν στο πλέγμα. Το κλειδί είναι η μελέτη και η κατανόηση της επίδραση των ισοσθενών προσμίξεων στο σχηματισμό ιζημάτων O και C κάτι που επηρεάζει την κατασκευή σύγχρονων ηλεκτρονικών συσκευών με βάση το Si.

Το O είναι μια ηλεκτρικά ουδέτερη πρόσμιξη που κατά την ανάπτυξη του πλέγματος του Si ενσωματώνεται αναπόφευκτα καταλαμβάνοντας ενδοπλεγματικές θέσεις σε αυτό. Κατά τη διάρκεια των θερμικών κατεργασιών σε υψηλές θερμοκρασίες, οι προσμίξεις υπερκορεσμένου οξυγόνου τείνουν να συσσωματώνονται οδηγώντας προς το σχηματισμό ιζημάτων της μορφής SiO_x.^{10,11} Τα ιζήματα οξυγόνου μπορεί να έχουν θετικές αλλά και αρνητικές συνέπειες στη λειτουργικότητα των συσκευών.²⁶⁻³¹ Πράγματι μπορεί να είναι ευεργετικά λειτουργώντας ως παγίδες ή καταβόθρες των, επιβλαβών για την ποιότητα λειτουργίας, μεταλλικών προσμίξεων (εσωτερική απορρόφηση) καθώς επίσης μπορεί να ενισχύουν τη μηχανική αντοχή και σταθερότητα των «γκοφρετών πυριτίου» (Si – wafer) αποτρέποντας την ενδοπλεγματική ολίσθηση ή ενδοκρυσταλλική κίνηση των διαφόρων εξαρμώσεων. Επιπλέον, μπορεί να δρουν σε συνδυασμό με τις περικείμενες, γειτονικές κρυσταλλικές ατέλειες, ως κέντρα ανασυνδυασμού και αναδιαμόρφωσης των ατελειών που οδηγούν στη μείωση της απόδοσης των αντίστοιχων συσκευών. Ανάλογα με τη θερμική ιστορία του υλικού και τη θερμοκρασία των θερμικών επεξεργασιών, τα ιζήματα O λαμβάνουν διαφορετικές μορφολογίες^{10,11} που καθεμιά δημιουργεί έναν πλήθος ζωνών IR ³²⁻³⁴ στη φασματική περιοχή 1000 – 1300 cm⁻¹, γύρω από το πασίγνωστο ισχυρό σήμα της IR ζώνης οξυγόνου στα 1107 cm⁻¹. Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός ιζημάτων της μορφής SiO_x συνοδεύεται από αύξηση του κρυσταλλικού όγκου, η οποία προκαλεί συμπιεστικές παραμορφώσεις στο πλέγμα. Ένας τρόπος με τον οποίο αυτές οι μηχανικές τάσεις μπορούν να ανακουφιστούν είναι με την εκπομπή Si_i από την αντίστοιχη πλεγματική περιοχή.

Ο άνθρακας είναι μια ισοσθενής πρόσμιξη που ενσωματώνεται στο πλέγμα Si σε θέσεις υποκαταστάτη (δηλαδή πλεγματικές) και είναι ηλεκτρικά ανενεργός. Σε θερμικές κατεργασίες υψηλών θερμοκρασιών του Si, εάν η συγκέντρωση του είναι πάνω από το όριο διαλυτότητάς του, τείνει^{12,14,35} να κατακρημνιστεί οδηγώντας στο σχηματισμό καρβιδίου του πυριτίου (SiC) ή εναλλακτικά στο σχηματισμό χαλαρών συσσωματωμάτων C-Si. Και οι δύο διαδικασίες οδηγούν σε μείωση του κρυσταλλικού όγκου και συνοδεύονται από την αντίστοιχη συνεπαγόμενη απορρόφηση των Si_i's. Δεδομένου ότι η διαδικασία της κατακρήμνισης O συνοδεύεται από την εκπομπή Si_i's η ταυτόχρονη παρουσία O και C στο πλέγμα Si ανακουφίζει τις παραμορφώσεις διευκολύνοντας τη συγκαταβύθιση και των δύο ατελειών. Η επίδραση του C στη διαδικασία συσσωμάτωσης O είναι ένα σύνθετο ζήτημα και διερευνάται από την κοινότητα λόγω του σημαντικού τεχνολογικού ενδιαφέροντός που παρουσιάζει.³⁵⁻³⁹ Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήσαμε δείγματα πλούσια σε C καθώς και δείγματα ντοπαρισμένα ταυτόχρονα (co-doped) με C και Sn σε μια προσπάθεια να διερευνηθεί η επίδραση της εισαγωγής ισοσθενών προσμίξεων (isovalent doping) C και Sn στη συσσώρευση οξυγόνου και η επίδραση του Sn στη επισυσώρευση O και C σε ακτινοβολημένο Si.

Οι ακτινοβολίες ή/και οι εμφυτεύσεις συνήθως χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με θερμικές κατεργασίες στις διαδικασίες κατασκευής συσκευών. Ωστόσο, ο σχηματισμός ατελειών που προκαλούνται από ακτινοβολία στο Si περιλαμβάνει αντιδράσεις με V και Si_i. Έτσι, ατέλειες ή κέντρα όπως τα VO, C_iO_i, C_iC_s και τα συμπλέγματα ανόπτησης V_nO_m και C_iO_iSi_i^{9,12,40-44} που σχηματίζονται, επηρεάζουν την παραγωγή και την ισορροπία των συγκεντρώσεων του V και του Si_i. Δεδομένου ότι αυτές οι πρωτογενείς ατέλειες παίζουν σημαντικό ρόλο στις διαδικασίες επισυσώρευσης O και C^{9-14,45-48}, είναι απαραίτητο να μελετηθούν τέτοιες διεργασίες σε ακτινοβολημένο υλικό. Ιδιαίτερα, οι ατέλειες VO και VO₂ έχουν προταθεί⁴⁹ ότι λειτουργούν ως θέσεις πυρήνων συμπύκνωσης για την κατακρήμνιση του O. Θα εισάγουμε στο εξής για τέτοιου είδους ατέλειες τον όρο «πυρηνωποιητές». Όπως αναφέραμε παραπάνω, το doping με ισοσθενείς προσμίξεις είναι μια συνετή επιλογή για τον έλεγχο και τη βελτίωση της ποιότητας του υλικού Cz-Si για την κατασκευή συσκευών. Η εισαγωγή Sn είναι επίσης σημαντική επιλογή για τη διαμόρφωση των σχετικών ιδιοτήτων του υλικού Si. Καθώς το Sn είναι μεγαλύτερο από το Si, προσελκύει πιο εύκολα τα V και αυτό μειώνει τον σχηματισμό ατελειών VO και VO₂.⁵⁰⁻⁵² Επιπλέον, το Sn καταστέλλει τον σχηματισμό ατελειών που σχετίζονται με τον C⁵¹ επαληθεύοντας τα αποτελέσματα προηγούμενων μελετών που πραγματοποιήθηκαν με χρήση φωτοφωταύγειας.^{28,53} Σε αυτό το πλαίσιο η εισαγωγή Sn έχει προταθεί ως τρόπος ενίσχυσης της ανθεκτικότητας του υλικού Si στην ακτινοβολία, ειδικά για εφαρμογές που σχετίζονται με ηλιακά κύτταρα και ανιχνευτές που λειτουργούν σε περιβάλλοντα ακτινοβολίας (λόγου χάριν διαστημικά όργανα, ανιχνευτές

σωματιδίων, ιατρικές συσκευές ή συσκευές πυρηνικών διατάξεων κ.ά.) .^{54,55} Επιπλέον, δεδομένου ότι το Sn έλκει το V και ο C συνδέεται με το Si, η ταυτόχρονη εισαγωγή Sn και C στο Si έχει προταθεί⁵⁰ για την περαιτέρω αύξηση της ανθεκτικότητας του τελευταίου στην ακτινοβολία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την αξιολόγηση της υποβάθμισης συσκευών που βασίζονται σε αυτό το υλικό. Επιπλέον, η παρουσία Sn επηρεάζει σημαντικά τον σχηματισμό θερμικών δοτών καθώς και τα ιζήματα O που σχηματίζονται σε θερμικές κατεργασίες υψηλών θερμοκρασιών. ^{28,56-60}

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήσαμε φασματοσκοπία FTIR για να διερευνήσουμε την επίδραση της εισαγωγής της ισοσθενούς πρόσμιξης Sn στην εξέλιξη των ατελειών O και C σε πλούσιο σε άνθρακα Cz-Si που υποβάλλεται σε ακτινοβολία με ηλεκτρόνια και επακόλουθες ισόχρονες ανοιπήσεις έως τους 950 °C. Η μελέτη της επίδρασης του ζεύγους προσμίξεων (C, Sn) στο Si θα μας βοηθήσει να κατανοήσουμε πληρέστερα τους μηχανισμούς που διέπουν τις διαδικασίες καθίζησης του O και του C καθώς και τους τρόπους με τους οποίους τα ισοσθενή άτομα Sn επηρεάζουν αυτές τις διαδικασίες. Δεδομένου ότι το V και το Si_i παίζουν καθοριστικό ρόλο⁶¹⁻⁶⁷ στις διεργασίες καθίζησης O και C, μπορούμε αντιστρόφως να εμβαθύνουμε την κατανόησή μας σχετικά με τους μηχανισμούς μέσω των οποίων αυτές οι πρωτογενείς ατέλειες επηρεάζουν τη ιζηματοποίηση των δύο αυτών ατελειών σε πυρίτιο κατεργασμένο σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, θα μπορούσαμε να ενισχύσουμε τις τεχνολογικές δυνατότητες βελτίωσης του υλικού, παρέχοντας τρόπους για τον έλεγχο θερμικών ατελειών (engineering strategies) οι οποίοι δυνητικά βρίσκουν εφαρμογή σε ανάλογα συστήματα. Οι ισοσθενείς προσμίξεις λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους τους εισάγουν τάσεις στο πλέγμα Si που επηρεάζουν τις διαδικασίες επισυσώρευσης O και C. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή υψηλής υδροστατικής πίεσης έχει προσδιοριστεί^{68,69} ότι έχει παρομοίως σημαντική επίδραση στις διαδικασίες ιζηματοποίησης του O και η συγκριτική μελέτη των σχετικών αποτελεσμάτων θα ενίσχυε την κατανόησή μας για τα δύο φαινόμενα.

6.3 Πειραματική Μέθοδος

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη κόπηκαν από προλειασμένα wafers Cz-Si με διαστάσεις 10x15x2 mm³ που περιείχαν C. Εκτός από ένα δείγμα τιλοδοτημένο ως Cz-Si με χαμηλή ποσότητα C και ένα δείγμα τιλοδοτημένο ως Cz-Si:C με υψηλή περιεκτικότητα σε C, έχουμε επίσης χρησιμοποιήσει άλλα δείγματα Cz-Si που περιείχαν άνθρακα και ήταν νιοπαρισμένα με Sn (τιλοδοτημένο αντίστοιχα ως Cz-Si:C,Sn_L με χαμηλή συγκέντρωση κασιτέρου (low Sn) και Cz-Si:C,Sn_H με υψηλή αντίστοιχα (high Sn). Οι συγκεντρώσεις οξυγόνου (1107 cm⁻¹) και

άνθρακα (605 cm^{-1}) υπολογίστηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου μέσω των συντελεστών βαθμονόμησης^{10,12} $3,14 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ και $1,0 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$, αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις των ισοσθενών προσμείξεων στα δείγματα μετρήθηκαν με δευτερογενή φασματομετρία μάζας ιόντων (SIMS) και οι τιμές συγκεντρώσεων δόθηκαν από το πιστοποιητικό του προμηθευτή. Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με ηλεκτρόνια 2 MeV με ροή δόσης $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-2}$, στους $\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$, χρησιμοποιώντας τον επιταχυντή Dynamitron στο Takasaki-JAERI (Ιαπωνία). Πληροφορίες σχετικά με τις συγκεντρώσεις των προσμίξεων δίνονται στον Πίνακα 6. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις O και C στο Cz-Si:C,Sn_H μετά την ακτινοβόληση ήταν υψηλότερες από ό,τι πριν από την ακτινοβόληση. Η αύξηση του C αποδόθηκε⁷⁰ στην ύπαρξη συμπλεγμάτων Sn_sC_s στο πλέγμα του Si, ως αποτέλεσμα της διαδικασίας της ανάπτυξης, τα οποία κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας μετατρέπονται σε σύμπλοκα Sn_sC_i αντιδρώντας με τα Si_i (Sn_sC_s + Si_i → Sn_sC_i). Η ατέλεια Sn_sC_i είναι ασταθής στη θερμοκρασία ακτινοβόλησης και διασπάται στις συστατικές της ατέλειες (Sn_sC_i → Sn_s + C_i). Τότε το C_i όντας ευκίνητο σε αυτές τις θερμοκρασίες μετατρέπεται σε C_s (C_i → C_s + Si_i) με αποτέλεσμα την αύξηση του C_s. Επιπλέον, η παρατηρούμενη αύξηση του O_i μετά την ακτινοβόληση μπορεί να αποδοθεί⁷⁰ στην παρουσία συμπλεγμάτων Sn_sO_i στο πλέγμα Si που, ως αποτέλεσμα της ακτινοβόλησης, οδηγεί στην απελευθέρωση περισσότερων ατόμων O_i μέσω των αντιδράσεων Sn_sO_i + Si_i → Sn_iO_i και Sn_iO_i → Sn_i + O_i με αποτέλεσμα τελικά την αύξηση του O_i. Στην περίπτωση του δείγματος Cz-Si:C,Sn_L με χαμηλό Sn, μόνο η συγκέντρωση του O παρατηρήθηκε να αυξάνεται μετά την ακτινοβόληση. Φαινομενικά, η απελευθέρωση ατόμων C από προϋπάρχοντα σύμπλοκα Sn_sC_s σε αυτό το δείγμα δεν είναι αρκετή για να καλύψει την απώλεια C λόγω του σχηματισμού ατελειών C_iO_i και C_iC_s ως αποτέλεσμα της ακτινοβολίας («C losses»), έτσι ώστε συνολικά η τελική συγκέντρωση C να είναι χαμηλότερη από αυτήν πριν από την ακτινοβόληση.

Μετά την ακτινοβόληση, όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ισόχρονες ανοιπήσεις με βήμα $\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ έως τους $950\text{ }^\circ\text{C}$ και διάρκειας 20 λεπτών η καθεμιά, σε ανοιχτούς κλιβάνους. Μετά από κάθε βήμα ανοίτησης, τα φάσματα IR καταγράφηκαν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας φασματόμετρο FTIR (JASCO-470 plus) με ανάλυση 1 cm^{-1} . Η απορρόφηση υποβάθρου δύο φωνονίων αφαιρέθηκε από κάθε φάσμα χρησιμοποιώντας ένα δείγμα αναφοράς (Float-Zone Sample ή FZ-Si) ίσου πάχους.

6.4 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Ως αποτέλεσμα των θερμικών ανοιπήσεων και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, το σχήμα της ζώνης O στα 1107 cm^{-1} παραμορφώνεται λόγω της παρουσίας άλλων ζωνών που αναδύονται στα φάσματα στην ίδια περιοχή συχνοτήτων και προέρχονται από

ιζήματα του O.^{11-13,71} Η συμβολή κάθε μεμονωμένης ζώνης απορρόφησης κάποιου τύπου ιζήματος στο συνολικό σήμα μπορεί να ανακτηθεί κάνοντας ψηφιακή αποσυνέλιξη χρησιμοποιώντας προφίλ γραμμών απορρόφησης τύπου Lorentzian.

Το σχήμα 51 δείχνει τη Lorentzian αποσυνέλιξη της ζώνης O στα 1107 cm⁻¹ για χαρακτηριστικές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της ανόπτησης για τα Cz-Si (51(a)), Cz-Si:C (51(b)), Cz-Si:C,Sn_L (51(c)) και Cz-Si:C,Sn_H (51(d)) δείγματα αντίστοιχα. Η ανάλυση δείχνει την ύπαρξη πέντε επιπλέον ζωνών σε συχνότητες περίπου 1000, 1040, 1060, 1080 και 1170 cm⁻¹. Σημειωτέον, οι ζώνες που βρέθηκαν από την παραπάνω ανάλυση με προφίλ Lorentzian εκτός από τη χρησιμότητά τους στη μαθηματική περιγραφή του φάσματος, έχουν μεγάλη φυσική σημασία, καθώς υπάρχουν άφθονες πειραματικές ενδείξεις, από διάφορες μετρήσεις που επίσης πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία, ότι οι ζώνες αυτές σχετίζονται με μορφολογίες των ιζημάτων οξυγόνου.^{11-13, 71-76}

Αρχικά, θα συζητήσουμε την προέλευση κάθε συγκεκριμένης ζώνης σε μια προσπάθεια να συσχετίσουμε τις συχνότητες της ζώνης απορρόφησης με το σχήμα και τη μορφολογία ορισμένων δομών ιζήματος O.

Ένας μαθηματικός τρόπος για να μελετήσουμε τη συμπεριφορά ενός ιζήματος είναι να θεωρήσουμε το σχήμα του ως κατά προσέγγιση ελλειψοειδές με τρεις κύριους άξονες (a_1, a_2, a_3). Οι διάφορες αναλογίες των κύριων αξόνων μπορούν να περιγράψουν σωστά όλα τα πιθανά κοινά σχήματα ιζημάτων που είναι ο δίσκος, η σφαίρα και η «βελόνα».^{72, 77-78} Αυτό το σχήμα εξαρτάται κυρίως από τη συνολική ελεύθερη ενέργεια F της δομής, δηλαδή το άθροισμα μεταξύ της ενέργειας της ελαστικής παραμόρφωσης και της επιφανειακής ενέργειας (διεπιφανειακή).^{48, 79}

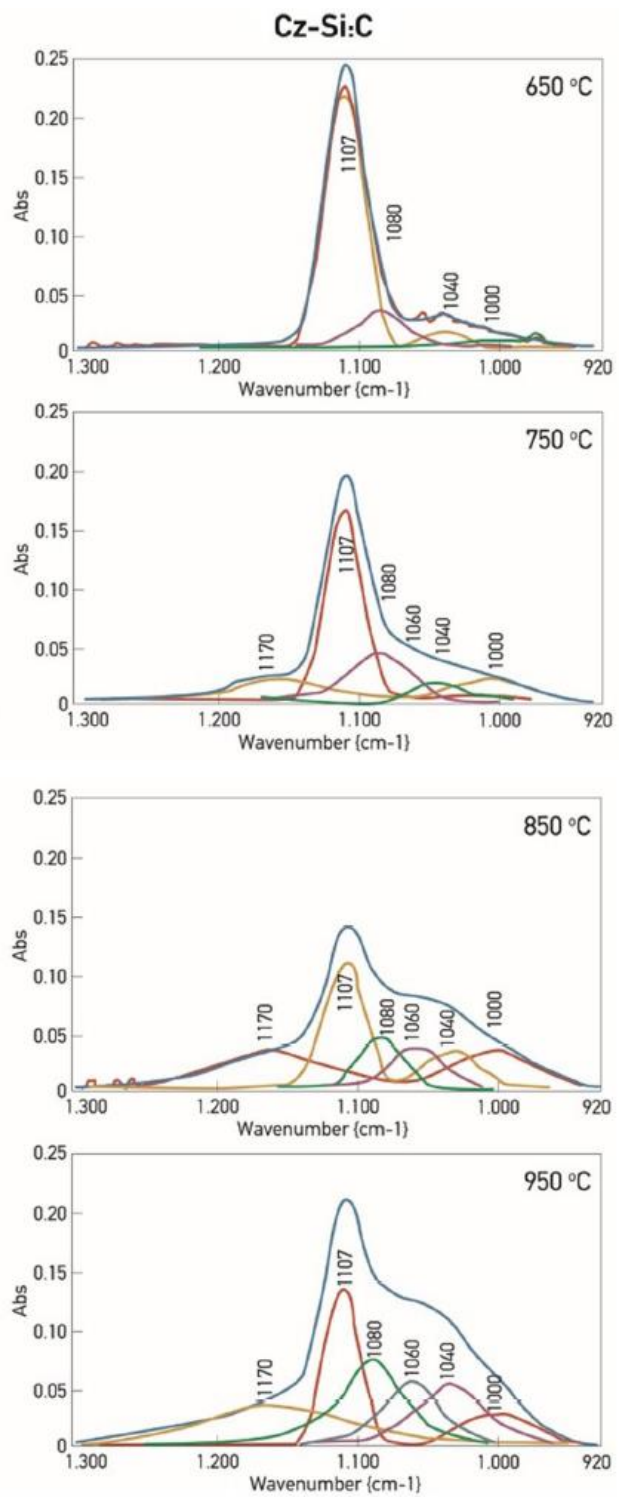
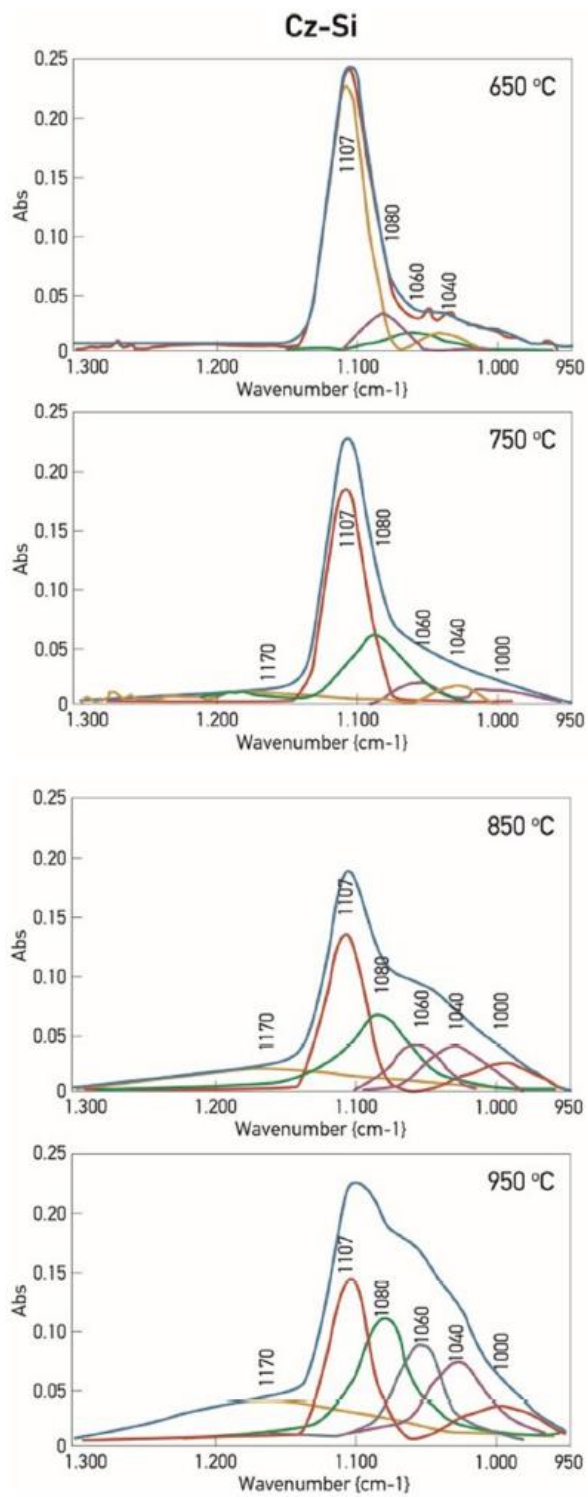
Πίνακας 6 Πληροφορίες των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία. Οι συγκεντρώσεις του Sn καθώς επίσης και του O_i και του C_s πριν (ο) και μετά την ακτινοβόληση (a.i.) για ηλεκτρονική δέσμη ενέργειας 2 MeV και δόσης 1x10¹⁸ e⁻cm⁻² υπό συνθήκες θερμοκρασίας ακτινοβόλησης $T_{irr} \approx 70$ °C. Το [C]_{max} συμβολίζει τη μέγιστη συγκέντρωση του άνθρακα κατά τη διάρκεια της σειράς των ισοχρόνων ανοπτήσεων.

Sample Name	[Sn] (10 ¹⁸ cm ⁻³)	[C _s] _ο (10 ¹⁷ cm ⁻³)	[C _s] _{a.i.} (10 ¹⁷ cm ⁻³)	[O _i] _ο (10 ¹⁷ cm ⁻³)	[O _i] _{a.i.} (10 ¹⁷ cm ⁻³)	[C _s] _{max} (10 ¹⁷ cm ⁻³)
Cz-Si	-	0,5	<0,2	9,5	8,8	-
Cz-Si:C	-	2,2	1,2	10,0	8,9	1,5
Cz-Si:C,Sn_L	0,3	4,7	2,5	9,6	10,7	3,7
Cz-Si:C,Sn_H	9,0	2,0	2,6	9,2	9,7	2,5

Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος ενός ιζήματος, τόσο μικρότερος είναι ο λόγος της ενέργειας παραμόρφωσης πλέγματος προς την (δι)επιφανειακή ενέργεια. Προφανώς, εφόσον το μέγεθος του ιζήματος είναι μικρό, ο κυρίαρχος ενεργειακός όρος είναι η επιφανειακή ενέργεια που ευνοεί γενικά μια σφαιροειδή μορφολογία, αφού αυτή η μορφολογία ελαχιστοποιεί αυτόν τον όρο. Όταν το μέγεθος ενός ιζήματος αυξάνεται, κυρίαρχος όρος ενέργειας καθίσταται η ενέργεια της ελαστικής παραμόρφωσης (όγκου) που ευνοεί το σχηματισμό της μορφολογίας των δισκοειδών ιζημάτων. Αυτή η μορφολογία ελαχιστοποιεί την αναλογία της ενέργειας ελαστικής παραμόρφωσης προς την επιφανειακή ενέργεια. Έτσι, τα δισκοειδή ιζήματα φαίνεται να είναι πιο ευνοϊκά σε σύγκριση με τα σφαιρικά για την περίπτωση ιζημάτων μεγαλύτερου μεγέθους.⁷⁹

Προκειμένου να συσχετίσει κανείς, το φασματοσκοπικό προφίλ απορρόφησης υπερύθρων των μικρών ιζημάτων SiO₂ με τη μορφολογία τους, ο Hu χρησιμοποίησε⁷⁷ ένα μοντέλο βασισμένο σε μια θεωρία μέσης διηλεκτρικής συνάρτησης για να περιγράψει την απορρόφηση από την άποψη της πόλωσης της δομής του ιζήματος στο Si. Βρέθηκε ότι η ζώνη IR στα 1230 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί στα δισκοειδή.⁷⁷

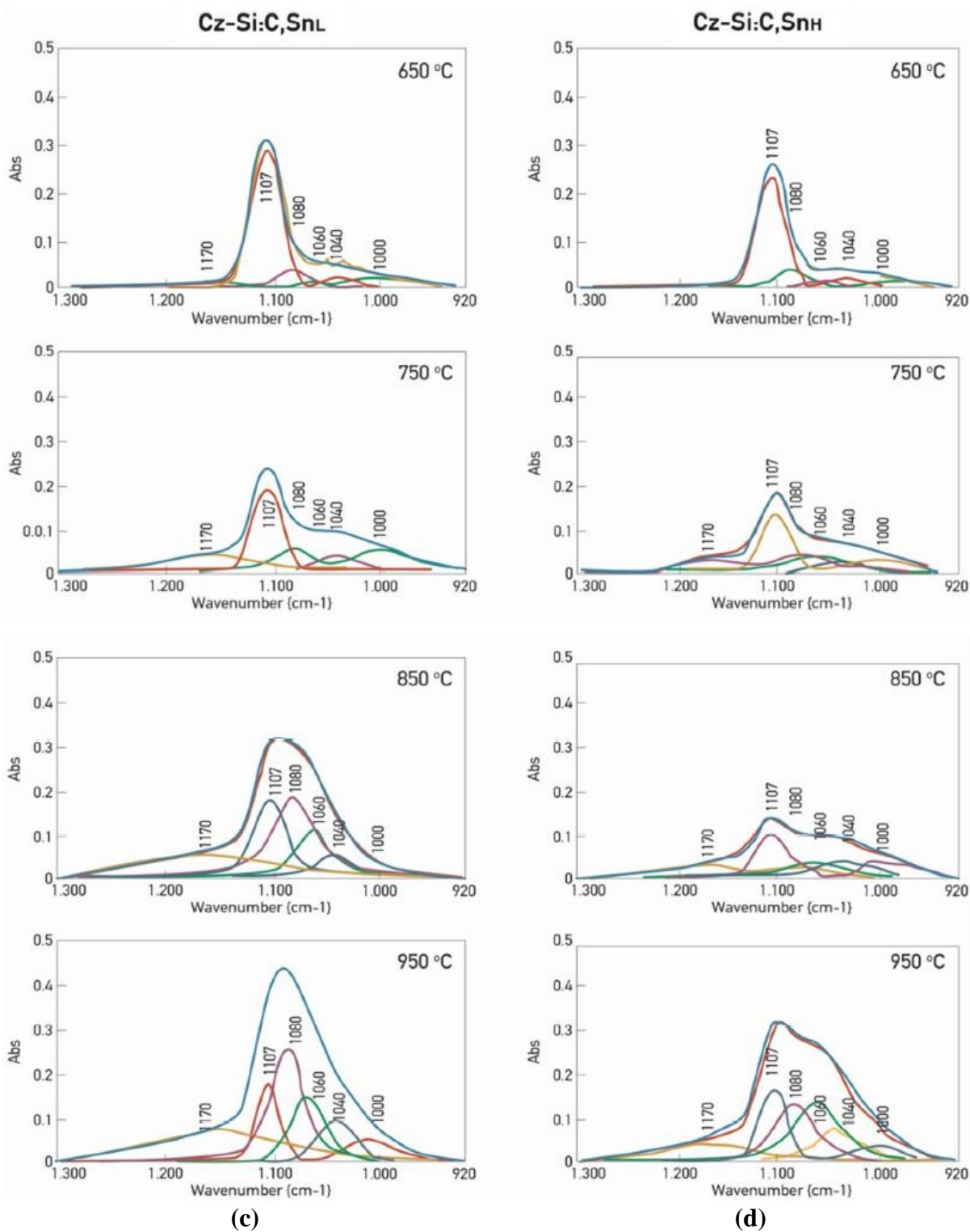
Επιπλέον, οι Sassella et al.⁷² υποθέτοντας ότι το σχήμα του ιζήματος διαμορφώνεται ως ελλειψοειδές εκ περιστροφής με μεταβλητή αναλογία διαμέτρου/πάχους m (δηλ. $m = 1$ για σφαίρες και $m \gg 1$ για λεπτούς δίσκους) και εφαρμόζοντας προσομοιώσεις της Θεωρίας Ενεργού Μέσου (EMT) έδειξε ότι τα ιζήματα σε σχήμα δίσκου δίνουν μια ζώνη περίπου 1254 cm⁻¹ ενώ τα σφαιρικού σχήματος ιζήματα είναι υπεύθυνα⁷² για έναν αριθμό ζωνών υπερύθρου στην περιοχή 1050 – 1150 cm⁻¹. Είναι άξιο λόγου το γεγονός ότι η ζώνη στα 1230 cm⁻¹ δεν είναι παρούσα στα φάσματα μας. Αυτό το σημείο θα συζητηθεί λεπτομερώς παρακάτω.



(a)

(b)

(σνέχεια σχήματος στην επόμενη σελίδα.) →



Σχήμα 51: Αποσυνέλιξη και προσαρμογή (fitting) της της υπέρυθρης ζώνης απορρόφησης ζώνης IR στην περιοχή των 1107 cm^{-1} (Οι) σε προφίλ Lorentzian για τα δείγματα Cz-Si (α), Cz-Si:C (β), Cz-Si:C, Sn_L (γ) και Cz-Si:C,Sn_H (δ), μετά από ακτινοβόληση σε διάφορες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της αλληλουχίας ισόχρονων ανοπτησεων διάρκειας 20' η καθεμία στο εύρος θερμοκρασιών μεταξύ RT και 950°C.

Ο προσδιορισμός του ελαστικού πεδίου ενός ελλειψοειδούς εγκλείσματος και η εξάρτησή του από το σχήμα της σχετικής δομής μελετήθηκε διεξοδικά θεωρητικά από τον Eshelby.⁸⁰ Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας, ο Voronkov⁷⁹ υπολόγισε την κρίσιμη τιμή του όρου $P^2 \cdot R$, όπου R είναι η ακτίνα του μορφώματος και το P είναι η ενεργή πίεση που δημιουργείται ως αποτέλεσμα της επαγόμενης παραμόρφωσης λόγω της διαφοράς μεταξύ του όγκου V_p του απαράμορφωτου σωματιδίου και του όγκου V_c της απαράμορφωτης κοιλότητας της κρυσταλλικής μήτρας που το φιλοξενεί. Ένα από τα συμπεράσματα αυτής της ανάλυσης ήταν ότι η συνολική ελεύθερη ενέργεια F ενός σφαιροειδούς ιζήματος οξυγόνου εξαρτάται από την αναλογία διαστάσεων a , δηλαδή το λόγο του μικρότερου ημιάξονα c προς το μεγαλύτερο ημιάξονα a της δομής (aspect ratio). Επιπρόσθετα, προσδιορίστηκε^{81,82} ότι όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία ανόπτησης (ή κατά ισοδύναμο τρόπο όσο μεγαλύτερος ο χρόνος ανόπτησης, στην αντίστοιχη περίπτωση των ισόχρονων ανοπτήσεων) τόσο μεγαλύτερη είναι η ακτίνα R του ιζήματος και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερη η πίεση P της δομής. Τα σχήματα 1 (a-d) στην αναφορά 79 περιγράφουν τις μεταβολές των καμπυλών της συνολικής ελεύθερης ενέργειας μιας δομής ιζήματος σε σχέση με την αναλογία διαστάσεων για τέσσερις τιμές πίεσης P αντιστοίχως ή ισοδύναμα για τέσσερις αντίστοιχες τιμές θερμοκρασίας ανόπτησης. Για παράδειγμα, το σχήμα 1(a) αναφέρεται σε χαμηλή τιμή πίεσης P ή θερμοκρασίας ανόπτησης, σε προγενέστερο στάδιο της διαδικασίας καθίζησης, ενώ το σχήμα 1 (d) αναφέρεται σε μεγαλύτερη τιμή πίεσης P ή αντιστοίχως θερμοκρασίας ανόπτησης σε μεταγενέστερο στάδιο της διαδικασίας. Με μία επισκόπηση του σχήματος 1 μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι για χαμηλές θερμοκρασίες ανόπτησης (σχήμα 1(a)) υπάρχει μόνο ένα ελάχιστο της συνολικής ελεύθερης ενέργειας που χαρακτηρίζεται από μια συγκεκριμένη τιμή της καμπυλότητας δομής, η οποία αντιστοιχεί στη σφαιρική μορφολογία ($a \sim 1$). Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η καμπύλη ολικής ελεύθερης ενέργειας σταδιακά αλλάζει μορφή και εμφανίζεται ένα δεύτερο τοπικό ελάχιστο (σχήμα 1(b)), σε χαμηλότερη τιμή a ($\sim 0,4$), που αντιστοιχεί γενικά σε μια σφαιροειδή μορφολογία. Η θέση αυτού του ελάχιστου μετατοπίζεται συνεχώς ολισθαίνοντας προς μικρότερες τιμές του a καθώς η θερμοκρασία ανόπτησης γίνεται μεγαλύτερη (σχήμα 1(c)) ενώ η συμμετρία της αντίστοιχης δομής μειώνεται ολοένα και περισσότερο. Το ιζηματικό μόρφωμα μετασχηματίζεται σταδιακά σε μια πιο ασύμμετρη δομή ($a \sim 0,2$), που αντιστοιχεί στη μορφολογία δισκοειδών ιζημάτων (platelets). Το ελάχιστο της συνολικής ελεύθερης ενέργειας χαρακτηρίζεται τώρα από μεγαλύτερη τιμή καμπυλότητας από αυτή της σφαιρικής (σύγκριση σχημάτων 1(a) και (b)).

Από την κλασική θεωρητική μηχανική, σε κάθε σταθερή θέση ισορροπίας (δηλαδή στο ελάχιστο που παρουσιάζει η ενέργεια της δομής σε σχέση με διάφορες

στερεοδιατάξεις στις οποίες δυνητικά θα μπορούσε να διαμορφωθεί αυτή ή συναρτήσει ισοδύναμα των σχετικών συντεταγμένων χώρου), για «μικρές» μετατοπίσεις $\delta a = (a - a_0)$ από τη θέση ισορροπίας a_0 , η καμπύλη δυναμικού μπορεί να προσεγγιστεί τοπικά κατά βέλτιστο τρόπο με μια παραβολική καμπύλη της μορφής:

$$U(a) = \frac{1}{2}k(a - a_0)^2 \quad (5.1)$$

όπου το k αντιπροσωπεύει τον όρο $\left[\frac{\partial^2 U(a)}{\partial a^2}\right]_{a_0}$ που είναι ανάλογος με την τιμή της καμπυλότητας της καμπύλης δυναμικού στο $a = a_0$.

Αντίστοιχα, δεδομένου ότι η συχνότητα ω είναι ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του k , αναμένεται ότι η συχνότητα που χαρακτηρίζει τη ζώνη απορρόφησης των ιζηματικών μορφωμάτων δισκοειδούς μορφολογίας, να είναι υψηλότερη από εκείνη της σφαιροειδούς. Γενικά, η σφαιροειδής μορφολογία περιλαμβάνει είτε σφαιρικά ιζήματα (δομή με την υψηλότερη συμμετρία), είτε οκταεδρικά ιζήματα (δομή με χαμηλότερη συμμετρία) είτε πολυεδρικά ιζήματα (δομή με ακόμη χαμηλότερη συμμετρία). Λαμβάνοντας τον λόγο των συχνοτήτων της ζώνης απορρόφησης που ονομάζονται ω_{sph} και ω_{plat} , για τις μορφολογίες του σφαιροειδούς και του δισκοειδούς ιζήματος αντίστοιχα, με μάζες M_{sph} και M_{plat} αντίστοιχα, έχουμε:

$$\frac{[\partial^2 U(a_0)/\partial a^2]_{plat}}{[\partial^2 U(a_0)/\partial a^2]_{sph}} = \frac{k_{plat}}{k_{sph}} = \frac{M_{plat}\omega_{plat}^2}{M_{sph}\omega_{sph}^2}$$

ή

$$\frac{\omega_{plat}}{\omega_{sph}} = \left\{ \left(\frac{M_{plat}}{M_{sph}} \right) \cdot \frac{[\partial^2 U(a_0)/\partial a^2]_{plat}}{[\partial^2 U(a_0)/\partial a^2]_{sph}} \right\}^{1/2} \quad (5.2)$$

Λαμβάνοντας πάλι υπόψη το σχήμα 1 της αναφοράς 79, η καμπύλη συνολικής ελεύθερης ενέργειας ενός ελλειψοειδούς ιζήματος στην περιοχή του συνολικού ελάχιστου προσαρμόστηκε με μια πολυωνυμική συνάρτηση $f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$. Η βέλτιστη προσαρμογή επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας μια παραβολική συνάρτηση ($a_n = 0$, για $n \geq 3$). Σε χαμηλές θερμοκρασίες απόπτωσης (παραπέμπουμε στο σχήμα 1(α)) το μέγεθος της δομής του ιζήματος είναι μικρό. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες απόπτωσης (ανατρέξτε στα σχήματα 1(β), (γ) και (δ)) το μέγεθος του ιζήματος αναμένεται να αυξηθεί σταδιακά. Σημειωτέον, η καμπυλότητα του ελαχίστου της καμπύλης ολικής ελεύθερης ενέργειας έχει μεγαλύτερη τιμή στην περίπτωση του σχήμα 1(δ) σε σύγκριση με την αυτή του σχήματος 1(α). Επιπλέον, η θέση του ελάχιστου αντιστοιχεί σε χαμηλότερο λόγο διαστάσεων στην περίπτωση του σχήματος 1(δ).

Επιπλέον, συγκρίνοντας τα σφαιροειδή και τα δισκοειδή ιζήματα (προσαρμόζοντας τις καμπύλες στα σχήματα 1(c) και (d)) προκύπτουν οι αντίστοιχες παραβολικές συναρτήσεις:

$$f_{sph}(x) = 654a^2 - 467a + 78, \quad a_{0\ sph}(x) = 0,35, \quad [\partial^2 U(a_0)/\partial a^2]_{sph} = 1308$$

$$f_{plat}(x) = 7183a^2 - 325a + 235, \quad a_{0\ plat}(x) = 0,23, \quad [\partial^2 U(a_0)/\partial a^2]_{plat} = 14366$$

όπου το $f_{sph}(x)$ και το $f_{plat}(x)$ αναφέρονται στα σφαιροειδή και τα δισκοειδή ιζήματα αντίστοιχα. Έτσι, από την εξίσωση (5.2) έχουμε:

$$\frac{\omega_{plat}}{\omega_{sph}} = 3,32 \cdot \left(\frac{M_{plat}}{M_{sph}} \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

Τώρα, ας υποθέσουμε ότι η πυκνότητα μιας σφαιροειδούς δομής δεν είναι πολύ διαφορετική από αυτή μιας δισκοειδούς, καθώς το μήκος δεσμού της μονάδας SiO₂ είναι πρακτικά το ίδιο μεταξύ των δύο μορφολογιών. Συγκεκριμένα, η διαφορά της πραγματικής πίεσης P στο οξείδιο, μεταξύ σφαιροειδών και δισκοειδών δομών είναι ~9% (συγκρίνετε τα σχήματα 1(c) και (d) στην αναφορά 79). Αυτή η αλλαγή του P κατανέμεται μεταξύ όλων των μονάδων SiO₂ του ιζήματος και επομένως η πραγματική αλλαγή του μήκους του δεσμού μιας μεμονωμένης μονάδας SiO₂ είναι πρακτικά αμελητέα. Έτσι, η αναλογία των μαζών m_{plat}/m_{sph} θα μπορούσε να ληφθεί περίπου ίση με την αναλογία των όγκων V_{plat}/V_{sph} . Αυτοί οι όγκοι έχουν μετρηθεί με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM)⁸³⁻⁸⁵ και έχουν υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη θεωρία του Ham⁸⁶. Οι αντίστοιχες τιμές είναι $V_{sph} \approx 10 \text{ nm}^3$ και $V_{plat} \approx 100 \text{ nm}^3$ αντίστοιχα, από τις οποίες λαμβάνουμε $V_{plat}/V_{sph} \approx 0,1$. Αντικαθιστώντας τις παραπάνω τιμές του λόγου όγκου αντί του λόγου μάζας στην εξίσωση (5.3) τελικά έχουμε:

$$\frac{\omega_{plat}}{\omega_{sph}} \approx 1,05 \quad (5.4)$$

Ένα τελευταίο σχόλιο σχετικά με τη σχέση (5.3) αξίζει να σημειωθεί. Είναι γνωστό ότι για την περίπτωση των μεμονωμένων μορίων, η συχνότητα είναι ανάλογη με την αντίστροφη τετραγωνική ρίζα της μάζας τους. Η ανάλυσή μας δείχνει ότι αυτή η σχέση θα μπορούσε να επεκταθεί και για τις μάζες των ιζηματικών μορφωμάτων. Αυτό είναι λογικό δεδομένου ότι η βασική συλλογική συχνότητα ταλάντωσης (collective mode) που σχετίζεται με την IR απορρόφηση ενός τέτοιου μορφώματος, εξαρτάται τόσο από το μέγεθος όσο και από το σχήμα του και όχι από το είδος των εσωτερικών του χημικών δεσμών που συνιστούν τη δομή.^{11, 87} Στο παρόν πείραμα έγινε εφαρμογή της ανάλυσης με προφίλ Lorenzian στην περιοχή 950 – 1300 cm⁻¹ γύρω από τη ζώνη του οξυγόνου στα 1107 cm⁻¹. Οι ζώνες

απορρόφησης υπερύθρων στα $\omega_1 = 1170$, $\omega_2 = 1080$, $\omega_3 = 1060$ και $\omega_4 = 1040 \text{ cm}^{-1}$ σχετίζονται με ιζήματα O.⁷²⁻⁷⁶

Πριν προχωρήσουμε στην αναγνώριση αυτών των ζωνών, είναι απαραίτητο να συζητήσουμε την απουσία της ζώνης στα 1230 cm^{-1} από τα φάσματα μας. Αυτή η ζώνη έχει αποδοθεί^{32,71,77,87} σε δισκοειδή ιζήματα. Η δομή γίνεται IR ενεργή μόνο όταν το μέγεθός της είναι μικρότερο από $0,36 \mu\text{m}$ και μετατοπίζεται προς χαμηλότερους κυματαριθμούς όταν η δομή των ιζημάτων γίνεται πιο σφαιροειδής⁷⁷. Σε συμφωνία με τα παραπάνω, έχει αναφερθεί⁸⁸ ότι ένα λεπτό πεπλατυσμένο σφαιροειδές (απλούστευση δισκοειδούς) με αναλογία διαστάσεων $\sim 0,01$ δημιουργεί μια ζώνη απορρόφησης στα 1227 cm^{-1} . Η σταδιακή αλλαγή της μορφολογίας από σχήματα που μοιάζουν με πλάκες σε πιο σφαιροειδή σχήματα με μεγαλύτερο λόγο διαστάσεων μετατοπίζει τη συχνότητα σε χαμηλότερους κυματοαριθμούς⁸⁸. Είναι αξιοσημείωτο ωστόσο ότι η ζώνη των 1230 cm^{-1} δεν έχει ανιχνευθεί στα φάσματα σε έναν αριθμό προηγούμενων πειραματικών εργασιών^{32,37,71,87,89-91}. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι κυρίαρχοι παράγοντες που καθορίζουν τη μορφολογία μιας δομής ιζήματος είναι η διαδικασία θερμικής κατεργασίας καθώς και η αρχική συγκέντρωση οξυγόνου και άνθρακα του υλικού Si.

i) Όσον αφορά την πρόσμειξη οξυγόνου, έχει προσδιοριστεί⁹² ότι η αρχική συγκέντρωση οξυγόνου του δείγματος παίζει καθοριστικό ρόλο στον καθορισμό της επικρατούσας μορφολογίας των μετέπειτα σχηματιζόμενων ιζημάτων. Ειδικότερα, όταν αυτή η συγκέντρωση είναι χαμηλότερη από μια κρίσιμη τιμή, τα ιζήματα είναι κυρίως οκταεδρικές ή/και πολυεδρικές δομές λόγω του πολύ χαμηλού βαθμού υπερκορεσμού οξυγόνου και δεν μπορούν να σχηματιστούν δισκοειδή ιζήματα υπό αυτές τις συνθήκες⁹². Σε συμφωνία δε με αυτό, αναφέρθηκε³² ότι σε δείγματα που υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία, η ζώνη των 1230 cm^{-1} των δισκοειδών εμφανίζεται στα φάσματα των δειγμάτων υψηλής συγκέντρωσης οξυγόνου, αν και σε δύο δείγματα χαμηλής συγκέντρωσης οξυγόνου η ζώνη απουσιάζει.

ii) Όσον αφορά τις θερμικές κατεργασίες, έχει παρατηρηθεί^{11,87,89,93-97} ότι όταν τα δείγματα υποβάλλονται σε χρονικά παρατεταμένες κατεργασίες προ-ανόπτησης σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες^{11,87-89,93-95} δηλαδή στους $\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ή ακόμη χαμηλότερες^{37,90,96} δηλαδή στους $\sim 450 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$ λαμβάνουν χώρα φαινόμενα εκπομπής μεγάλης ποσότητας Si_i και σχηματίζονται ραβδόμορφες ατέλειες⁹⁰. Περαιτέρω ανόπτηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οδηγεί αυτές τις ατέλειες να δρουν κατά προτίμηση ως πυρήνες για την κατακρήμνιση ατελειών οξυγόνου⁹⁰ αντί για το σχηματισμό νέων δισκοειδών ιζημάτων ή αντί της περαιτέρω κατακρήμνισης επί των ήδη υπαρχόντων δισκοειδών ιζημάτων. Ουσιαστικά, αυτή η αλληλουχία ανόπτησης δύο σταδίων οδηγεί σε καταστολή του σχηματισμού δισκοειδών⁹⁰. Επιπλέον, διαπιστώθηκε⁹⁰ ότι στην περίπτωση παρατεταμένων θερμικών κατεργασιών προ-ανόπτησης σε χαμηλές

θερμοκρασίες, το μέγεθος και η πυκνότητα των ραβδοειδών ιζηματικών μορφωμάτων αυξάνεται. Η ανόπτηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγεί αυτά τα ραβδοειδή μορφώματα – ατέλειες να μετατραπούν σε ιζήματα ανακουφίζοντας έτσι την καταστολή των δισκοειδών^{11,87,90}. Ωστόσο, σε αυτές τις υψηλότερες θερμοκρασίες, πρώτον, δεν εμφανίζεται πλέον επαρκής ποσότητα θέσεων πυρήνωσης για τα ιζήματα οξυγόνου και δεύτερον, ορισμένοι ήδη υπάρχοντες μικροί πυρήνες ιζημάτων εξαφανίζονται⁹⁰. Στην ουσία, με άλλα λόγια, δεν σχηματίζονται δισκοειδή κάτω από αυτές τις συνθήκες. Πράγματι, για μεγαλύτερες χρονικές διάρκειες προ-ανόπτησης, μπορεί να υπάρχουν μόνο μεγάλα δισκοειδή που επιβίωσαν μέσω του ανωτέρω φαινομένου καταστολής⁹⁰. Εάν, όμως, αυτές οι δομές έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από 0,36 μm δεν δίνουν καμία απορρόφηση⁷⁷ στα 1230 cm⁻¹. Εξάλλου, οποιαδήποτε διεργασία που ξεκινά από μικρούς πυρήνες που επέζησαν από τη συρρίκνωση ή το φαινόμενο της συνένωσης⁹⁰ και θα μπορούσαν δυνητικά να οδηγήσουν στο σχηματισμό δισκοειδών ιζημάτων σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δεν υφίστανται πλέον. Αντίθετα, αυτοί οι μικροί πυρήνες προτιμούν να μετασχηματίζονται σε δομές ιζήματος υψηλότερου λόγου διαστάσεων ή να διαλύονται και να σχηματίζουν μικροϊζήματα^{87,90}. Είναι αρκετά σημαντικό ότι προγενέστερα έχει μελετηθεί και προσδιοριστεί^{87,91} η μετάβαση μεταξύ μορφολογιών που μοιάζουν με πλάκες (δίσκους) και μορφολογιών με μεγαλύτερο λόγο διαστάσεων, όπως για παράδειγμα οκταεδρικό. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η ενίσχυση της πυκνότητας των μικροατελειών, που εισάγεται από τις κατεργασίες προ-ανόπτησης χαμηλών θερμοκρασιών, δημιουργεί τις κατάλληλες προϋποθέσεις για την καταστολή των μορφολογιών των δισκοειδών ιζημάτων. Επιπλέον, στην περίπτωση τέτοιων κατεργασιών προ-ανόπτησης υψηλών θερμοκρασιών, ο σχηματισμός μικροτελειών δεν ευνοείται και επομένως θα μπορούσαν να σχηματιστούν δισκοειδή⁹⁶.

Συνοπτικά, όταν τα δείγματα υποβάλλονται σε κατεργασία προ-ανόπτησης χαμηλών θερμοκρασιών ακολουθούμενη από θερμική ανόπτηση υψηλής θερμοκρασίας, η ζώνη των 1230 cm⁻¹ γενικά δεν ανιχνεύεται.

iii) Όσον αφορά τον άνθρακα, προηγούμενες εργασίες έδειξαν^{37,89,93-96} ότι σε δείγματα Cz-Si με πρόσμιξη άνθρακα που υποβλήθηκαν σε διάφορες θερμικές κατεργασίες δεν παρατηρήθηκαν τα 1230 cm⁻¹. Η παρουσία άνθρακα καταστέλλει τον σχηματισμό ιζημάτων οξυγόνου μεγάλου μεγέθους και ευνοεί το σχηματισμό ιζημάτων υψηλότερης αριθμητικής πυκνότητας αλλά μικρότερου μεγέθους⁹³. Υπάρχουν δύο βασικά σημεία καθοριστικής σημασίας για το φαινόμενο. Από τη μια πλευρά ο άνθρακας απελευθερώνει τις μηχανικές ελαστικές τάσεις στο πλέγμα και από την άλλη τα δισκοειδή ιζήματα σταθεροποιούνται μόνο όταν η τοπική τάση είναι υψηλή. Ως αποτέλεσμα, η παρουσία άνθρακα αναγκάζει τις δομές των δισκοειδών να μετασχηματιστούν⁹⁴ σε πολυεδρικές δομές, οι οποίες έχουν γενικά μεγαλύτερο λόγο

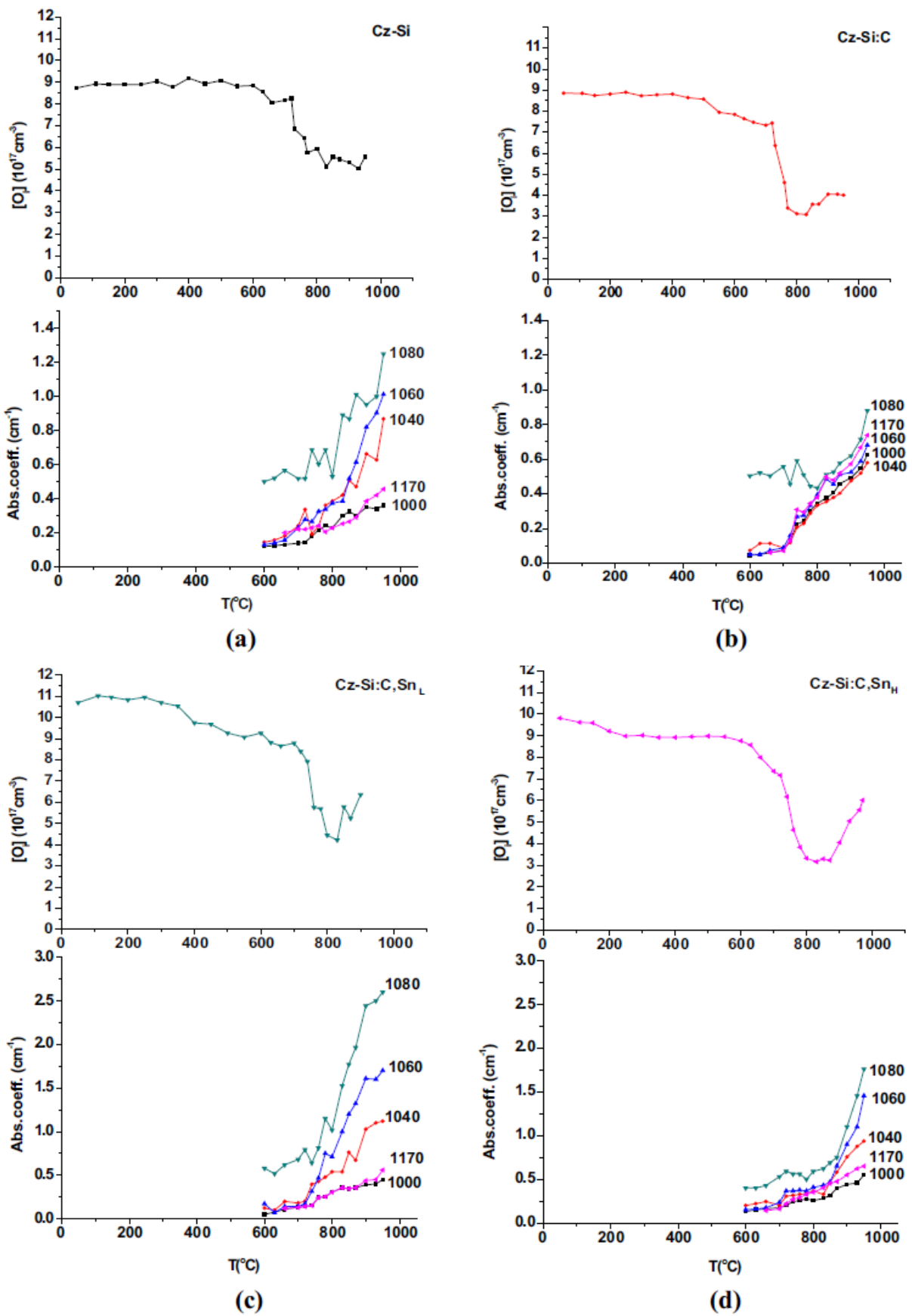
διαστάσεων. Είναι σημαντικό ότι μια ζώνη στα $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ έχει αποδοθεί^{71,75-76,78} σε δισκοειδή ιζήματα. Στην παρούσα μελέτη, ακτινοβολημένα δείγματα Cz-Si που περιείχαν άνθρακα υποβλήθηκαν σε ισόχρονη ανόπτηση ξεκινώντας από χαμηλές θερμοκρασίες ~ 100 έως ~ 950 °C. Η αλληλουχία ισόχρονων ανοπτήσεων θα μπορούσε να προσιδιαστεί κατά προσέγγιση με μια θερμική επεξεργασία δύο σταδίων όπου το πρώτο βήμα συμβαίνει σε σχετικά χαμηλή T και το δεύτερο στάδιο σε σχετικά υψηλή T . Σε συμφωνία και με την αναφορά 37, απουσιάζει η ζώνη των 1230 cm^{-1} . Αντίθετα, μια ζώνη στα 1170 cm^{-1} που βρέθηκε στα φάσματα μας σχετίζεται με μορφολογίες δισκοειδών ιζημάτων^{71,75-76,78}. Η τελευταία ζώνη θεωρείται ότι προέρχεται από μια λεπτή πεπλατυσμένη σφαιροειδή μορφολογία, η οποία προσεγγίζει αυτή ενός δισκοειδούς^{71,88}. Προφανώς, ο λόγος διαστάσεων του είναι μεγαλύτερος από αυτόν της μορφολογίας του δισκοειδούς ιζήματος που σχετίζεται με τη ζώνη των 1230 cm^{-1} . Επιστρέφοντας στην ανάλυση των αποτελεσμάτων μας, πρέπει να αναφέρουμε ότι όλα τα στοιχεία από διάφορες μελέτες μέχρι τώρα μας οδήγησαν στη συσχέτιση της ζώνης των 1170 cm^{-1} με τα δισκοειδή ιζήματα, ενώ οι ζώνες 1060 και 1080 cm^{-1} με σφαιροειδή ιζήματα.⁷²⁻⁷⁶ Η ζώνη στα 1040 cm^{-1} βρίσκεται λίγο πιο έξω από το εύρος συχνοτήτων ($1050-1150 \text{ cm}^{-1}$) όπου εμφανίζονται ζώνες σφαιροειδών ιζημάτων⁷². Προηγούμενες μελέτες έχουν συσχετίσει αυτή τη ζώνη με δενδριτικού τύπου (ή βελονοειδή) ιζήματα^{73,98-99}. Θα συζητηθεί αυτό το θέμα στη συνέχεια. Επιπλέον, μια ζώνη στα 1000 cm^{-1} που ανιχνεύτηκε στα φάσματα μας, δεν έχει συσχετιστεί με καμία γνωστή μορφολογία ιζήματος έως τώρα. Λαμβάνοντας υπόψη εξίσωση (5.4) η αντίστοιχη αναλογία συχνοτήτων, για τις παρούσες πειραματικά ανιχνευόμενες ζώνες, είναι $\omega_1/\omega_2 = 1,08$, $\omega_1/\omega_3 = 1,10$ και $\omega_1/\omega_4 = 1,13$. Η θεωρητικά ληφθείσα αναλογία (σχήμα 51) $\omega_{plat} / \omega_{sph} = 1,05$ παρήχθη με σύγκριση των εικόνων 1(c) και (d), της αναφοράς 79 και συσχετίζει τη συχνότητα που αποδίδεται σε ένα δισκοειδές ιζήμα με την αντίστοιχη συχνότητα ενός σφαιροειδούς ιζήματος. Προηγουμένως είχε προταθεί⁷¹ ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συμμετρία μιας ιζηματικής μορφολογίας, τόσο χαμηλότερη είναι η συχνότητα της σχετικής ζώνης IR ή τόσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία $\omega_{plat} / \omega_{sph}$. Έτσι, δεδομένου ότι το πιο συμμετρικό σχήμα μεταξύ όλων των σφαιροειδών μορφολογιών είναι το σφαιρικό, που έχει τη χαμηλότερη συχνότητα, είναι πιο πιθανό να συνδεθεί η αναλογία $\omega_1 / \omega_4 = 1,13$ -και επομένως η ζώνη των 1040 cm^{-1} - με μια δομή που η μορφολογία της είναι πιο κοντά -κατά την έννοια της γεωμετρικής συγγένειας- σε αυτή της σφαιρικής. Αντίστοιχα, η αναλογία $\omega_1 / \omega_3 = 1,10$ αντιστοιχεί σε μορφολογία χαμηλότερης συμμετρίας από αυτή των 1040 cm^{-1} . Για το σκοπό αυτό, η ζώνη των 1060 cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί σε μια δομή πιο κοντά σε μια οκταεδρική μορφολογία. Ομοίως, κατά το ίδιο σκεπτικό, ο λόγος $\omega_1 / \omega_2 = 1,08$ αντιστοιχεί σε μια μορφολογία με ακόμη χαμηλότερη συμμετρία και, ως εκ τούτου, η ζώνη των 1080 cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί σε μια δομή πιο

κοντά σε μια πολυεδρική μορφολογία. Τέλος, όσον αφορά στη ζώνη των 1000 cm^{-1} που ανιχνεύθηκε σε αυτές τις μελέτες, δεν είναι εύκολο να γίνει οποιαδήποτε απόδοση. Αρχικά, δεν έχει αναφερθεί εξ όσων γνωρίζουμε οποιαδήποτε απόδοση μιας τέτοιας ζώνης σε ιζήματα. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι τα φάσματα απορρόφησης των ιζημάτων οξειδίου στο Si αναμένεται να βρίσκονται στην περιοχή Reststrahlen του σύνθετου υλικού, η οποία είναι μεταξύ $100\text{-}101 \sim 1000$ έως $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$. Δεδομένου ότι η τιμή των 1000 cm^{-1} βρίσκεται στο κατώτερο όριο της περιοχής Reststrahlen, δεν θεωρήθηκε συνετό να γίνει οποιαδήποτε απόδοση και απαιτείται περαιτέρω πειραματική και θεωρητική εργασία για την επίλυση της προέλευσης αυτής της ζώνης.

Το σχήμα 52 εμφανίζει τη θερμοκρασιακή εξέλιξη της έντασης ζώνης απορρόφησης του ενδοπλεγματού οξυγόνου (1107 cm^{-1}) για τα δείγματα Cz-Si, Cz-Si:C, Cz-Si:C,Sn_L και Cz-Si:C,Sn_H καθώς και εξέλιξη των ζωνών που σχετίζονται με την κατακρήμνιση του. Ο σκοπός είναι τριπλός: πρώτον, η παρακολούθηση των μεταβολών στην εξέλιξη του O κατά την πορεία των ισόχρονων ανοπιήσεων, ως αποτέλεσμα της παρουσίας του C στο Cz-Si:C σε σύγκριση με το Cz-Si, δεύτερον, η παρακολούθηση των μεταβολών του O λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας δύο εξωγενών προσμίξεων C και Sn στα δείγματα Cz-Si:C,Sn_L και Cz-Si:C,Sn_H, τρίτον και τελευταίο η παρακολούθηση της εξέλιξης των ζωνών ιζήματος O στα διάφορα δείγματα.

Είναι αξιοσημείωτο ότι μετά την ακτινοβολήση τα φάσματα των δειγμάτων περιέχουν διάφορες ζώνες που σχετίζονται με το O και το C. Η προέλευση και η συμπεριφορά αυτών των ζωνών έχουν μελετηθεί λεπτομερώς στις προηγούμενες μελέτες μας¹⁰²⁻¹⁰³ και δεν θα εξεταστούν εδώ.

Σχετικά με την εξέλιξη της ζώνης του οξυγόνου παρατηρούμε αρχικά ότι σε όλα τα δείγματα υπάρχουν δύο στάδια μείωσης καθώς αυξάνεται η T απόπτωσης. Το πρώτο στάδιο είναι σε θερμοκρασιακό εύρος από RT έως $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$. Σε αυτό το πρώτο στάδιο η μείωση της συγκέντρωσης του O είναι μικρή αλλά είναι μεγαλύτερη στο δείγμα Cz-Si:C από ότι στο Cz-Si. Είναι ακόμη μεγαλύτερη στα δείγματα Cz-Si:C,Sn_L και Cz-Si:C,Sn_H.



Σχήμα 52: Η θερμοκρασιακή εξέλιξη της ζώνης ενδοπλεγματικού οξυγόνου στα 1107 cm^{-1} , καθώς και των άλλων ζωνών IR στα 1000 , 1040 , 1060 , 1080 και 1170 cm^{-1} που αντιπροσωπεύουν διάφορες μορφολογίες ιζημάτων οξυγόνου για τα δείγματα Cz-Si (a), Cz-Si:C (b), Cz-Si:C,Sn_L (c) και Cz-Si:C,Sn_H (d), αντίστοιχα.

Αυτό το στάδιο σχετίζεται ασφαλώς με τον σχηματισμό και μετασχηματισμό των διαφόρων ατελειών από ακτινοβόληση (για παράδειγμα VO και C_iO_i), τα οποία κατά την ανόπτηση δημιουργούν μεγαλύτερα συμπλέγματα (συστάδες).¹⁰²⁻¹⁰³ Τέτοιες συστάδες ατελειών είναι, για παράδειγμα, οι διάφορες ατέλειες τύπου VO_n και γενικά V_nO_m καθώς και ατέλειες που σχετίζονται με άνθρακα-οξυγόνο όπως κέντρα $C_iO_i(Si)_n$. Επιπλέον, στους ~450 °C τα άτομα O αρχίζουν να διαχέονται στο πλέγμα Si και αρχίζουν να συσσωματώνονται ^{10,104} σχηματίζοντας αρχικά θερμικούς δότες (TDs) και σε μεταγενέστερο στάδιο θερμοκρασιακής εξέλιξης, τα ιζήματα O.

Όλες αυτές οι διαδικασίες απαιτούν τη συμμετοχή του O, η οποία αντανακλάται στη μείωση της συγκέντρωσης του. Όταν ο C είναι παρών στο υλικό σχηματίζονται επιπροσθέτως σύμπλοκα άνθρακα-οξυγόνου.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Επιπλέον, σημειώνουμε ότι ο C ενισχύει¹⁰⁸ τον σχηματισμό του VO και γενικά των ατελειών τύπου VO_n . Σημειώνουμε επίσης ότι το C καταστέλλει¹¹⁻¹² το σχηματισμό TDs. Προφανώς, η μείωση της απώλειας O λόγω του κατεσταλμένου σχηματισμού TDs δεν αντισταθμίζει την πρόσθετη απώλεια O λόγω του ενισχυμένου σχηματισμού συμπλεγμάτων VO_n και της παραγωγής ατελειών άνθρακα-οξυγόνου.

Έτσι, η μείωση του O σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη στο Cz-Si:C από ότι στο δείγμα Cz-Si.

Αυτό αναμένεται λόγω της πρόσθετης αλληλεπίδρασης μεταξύ O και C στο πρώτο δείγμα. Στην περίπτωση τώρα του ταυτόχρονου ντόπινγκ C και Sn, η παρουσία του Sn κάνει την κατάσταση ακόμα πιο πολύπλοκη αλλά και ενδιαφέρουσα.

Αρχικά, σημειώνουμε ότι το Sn γενικά καταστέλλει ^{51,109-110} τον σχηματισμό VO, VO_n καθώς και το σχηματισμό των ατελειών C_iO_i και $C_iO_i(Si)_n$. Δεύτερον, το Sn καταστέλλει επίσης¹¹¹ τον σχηματισμό TDs. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ^{60,111-114} ότι παρατηρείται ο σχηματισμός συμπλεγμάτων SnVO καθώς και ζευγών Sn-O. Σε αυτό το σημείο είναι αξιοσημείωτο να αναφέρουμε ότι προτάθηκε⁶⁰ ότι τα ζεύγη Sn-O θα μπορούσαν να χρησιμεύσουν ως θέσεις πυρήνων για την ετερογενή κατακρήμνιση προσμίξεων O στο Si. Λαμβάνοντας υπόψη όλες αυτές τις αντιδράσεις και διεργασίες στις οποίες συμμετέχει το O, η απώλεια O σε δείγματα που έχουν ταυτόχρονα ντοπαριστεί με C και Sn (cooping), δηλαδή εν προκειμένω στα Cz-Si:C,Sn_L και Cz-Si:C,Sn_H αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από αυτή στο του δείγματος Cz-Si:C, γεγονός που επαληθεύτηκε και στις μελέτες μας (σχήμα 52).

Στο δεύτερο στάδιο, εντός του θερμοκρασιακού εύρους μεταξύ 700 – 800 °C παρατηρείται μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του O (σχήμα 52). Αυτή η μείωση υπογραμμίζει και σηματοδοτεί την έναρξη της κύριας διαδικασίας καθίζησης ενώ εκδηλώνεται με την αύξηση των διαφόρων ζωνών ιζημάτων που συζητήθηκαν προηγουμένως. Συγκρίνοντας τις καμπύλες εξέλιξης των δειγμάτων Cz-Si και Cz-Si:C

παρατηρείται αμέσως ότι η συνολική απώλεια O σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερη στο δείγμα που περιέχει C. Για να συζητήσουμε αυτές τις παρατηρήσεις πρέπει να εξετάσουμε την ταυτόχρονη εξέλιξη των ζωνών του ιζήματος. Όπως αβίαστα διαπιστώνεται άμεσα από τη σύγκριση των σχημάτων 51(a) και (b), η ισχύς των ζωνών ιζήματος είναι χαμηλότερη στο δείγμα Cz-Si:C που εκ πρώτης όψεως είναι το αντίθετο από αυτό που αναμενόταν λόγω της μεγαλύτερης απώλειας O στο Si κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ιζηματοποίησης. Ωστόσο, μια μεγαλύτερη απώλεια συγκέντρωσης του ενδοπλεγματικού οξυγόνου δεν συνεπάγεται απαραίτητως αύξηση της αριθμητικής πυκνότητας των ιζημάτων, καθώς η περιεκτικότητα σε O υφίσταται πρόσθετη μείωση λόγω του σχηματισμού συμπλοκών άνθρακα-οξυγόνου¹¹⁵ όπως, για παράδειγμα, τα διαταραγμένα κέντρα C_iO_i.¹¹⁶⁻¹¹⁷ Σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να αποκλειστεί η απώλεια των ατόμων O σε άγνωστες καταβόθρες. Επιπλέον, έχει υποστηριχθεί¹¹⁵ ότι σε υλικά που πλούσια σε C και O μπορεί να υπάρχουν ταυτόχρονα ιζήματα τύπου SiO₂ και SiC (οξειδίων και καρβιδίων πυριτίου). Στην περίπτωση αυτή, καθώς τα άτομα C συμμετέχουν στα σύμπλοκα του O, υπάρχει περίσσεια διαθέσιμου Si_i που διαλύει τα υπάρχοντα ιζήματα O με αποτέλεσμα την καταστολή τους¹¹⁵. Λαμβάνοντας υπόψη τώρα τα δείγματα με πρόσμιξη Sn, παρατηρούμε ότι οι εντάσεις των ζωνών απορρόφησης των σφαιροειδών ιζημάτων 1040, 1060 και 1080 cm⁻¹ είναι γενικά ισχυρότερες σε αυτά τα δείγματα (σχήματα 52(c) και (d)) από ό,τι στο Cz-Si και στο Cz-Si:C (σχήματα 52(a) και (b)). Αυτό μπορεί να φανεί καλύτερα με μια άλλη παρουσίαση των αποτελεσμάτων όπως στο σχήμα 53. Αυτό το σχήμα παρουσιάζει, για λόγους σύγκρισης, την μεταβολή των 1000 (a), 1040 (b), 1060 (c), 1080 (d) και 1170 cm⁻¹ (e) ζωνών αντίστοιχα για τα δείγματα Cz-Si, Cz-Si:C, Cz-Si:C,Sn_L και Cz-Si:C,Sn_H όπου φαίνεται ξεχωριστά η εξέλιξη κάθε συγκεκριμένης ζώνης για όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία. Μια απλή συγκριτική επισκόπηση δείχνει ότι οι ζώνες ιζήματος O στα 1040, 1060 και 1080 cm⁻¹ που σχετίζονται με σφαιροειδείς μορφολογίες ιζημάτων, είναι χαμηλότερης έντασης στο δείγμα Cz-Si:C σε σύγκριση με τα Cz-Si, Cz-Si:C,Sn_L και Cz-Si:C,Sn_H. Το αντίθετο παρατηρείται για την περίπτωση της ζώνης δισκοειδούς ιζήματος στα 1170 cm⁻¹. Η έντασή του είναι υψηλότερη στο δείγμα Cz-Si:C από ότι στα δείγματα Cz-Si:C,Sn_L και Cz-Si:C,Sn_H ενώ είναι ακόμη χαμηλότερη στο δείγμα Cz-Si.

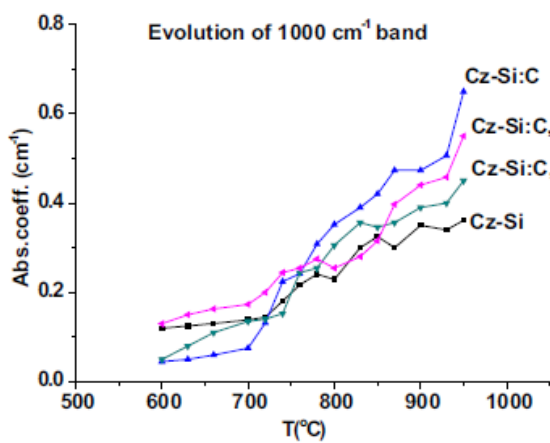
Αρχικά παρατηρούμε ότι σε όλα τα δείγματα, τόσο τα σφαιροειδή όσο και δισκοειδή ιζήματα βρίσκονται παρόντα στα φάσματα. Η κατακρήμνιση λαμβάνει χώρα^{49,118-122} είτε με ομοιογενή είτε/και με ετερογενή πυρήνωση. Στην πρώτη περίπτωση, τα άτομα O που συσσωρεύονται χρησιμεύουν ως πιθανές θέσεις πυρηνοποίησης μέσω δημιουργίας αρχικών σφαιρικών ιζηματικών μορφωμάτων, ενώ στην τελευταία περίπτωση η κατακρήμνιση του O συμβαίνει σε ετερογενείς θέσεις διαφόρων προσμίξεων, όπως για παράδειγμα εδώ, των C και Sn, καθώς και σε ομάδες ατελειών, όπως για παράδειγμα

εδώ, των ατελειών VO και VO₂ καθώς και σε ορισμένες μορφές συμπλόκων O – C. ^{49,116-122} Γενικά, η ομογενής κατακρήμνιση αναμένεται να οδηγήσει σε σφαιροειδή ιζήματα, ενώ η ετερογενής κατακρήμνιση να οδηγήσει σε δισκοειδή ιζήματα¹¹⁸⁻¹²¹. Γενικώς όμως η πραγματικότητα είναι πολλές φορές περισσότερο πολύπλοκη από τη περιγραφόμενη μιας και θεωρητικά μπορεί να λάβει χώρα ακόμα και μία ομογενής πυρηνοποίηση δισκοειδών ιζημάτων.¹²⁰ Επομένως, είναι προφανές ότι στο δείγμα μας αναμένεται να σχηματιστούν σφαιροειδή και δισκοειδή ιζήματα κατά τη διάρκεια της ανόπτησης του ακτινοβολημένου υλικού και αυτό επαληθεύεται στα φάσματα IR από την παρουσία ζωνών που σχετίζονται με αυτές τις μορφολογίες.

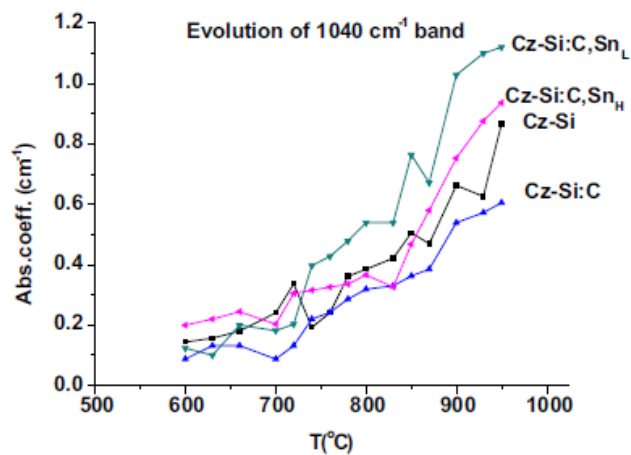
Ας συζητήσουμε τώρα τα αποτελέσματά μας υπό το πρίσμα της παραπάνω θεώρησης, εντός του πλαισίου που σκιαγραφήθηκε. Στην περίπτωση του δείγματος Cz-Si:C, σε σύγκριση με το δείγμα Cz-Si, η παρουσία κέντρων άνθρακα – οξυγόνου εκτός από τα κέντρα ενδοπλεγματικού κενού – οξυγόνου, παρέχει πρόσθετες θέσεις για μη ομογενή πυρηνοποίηση και επομένως τα δισκοειδή ιζήματα αναμένεται να έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα σε αυτό το υλικό (Cz-Si:C). Αυτό πιστοποιείται και φασματοσκοπικά από τη μεγαλύτερη ένταση της αντίστοιχης ζώνης στα 1170 cm⁻¹ (ανατρέξτε στο σχήμα 52(ε)).

Στην περίπτωση των δειγμάτων με ταυτόχρονο ντόπινγκ C και Sn, η ένταση της ζώνης των δισκοειδών είναι υψηλότερη από αυτή του δείγματος Cz-Si αλλά χαμηλότερη από εκείνη του δείγματος Cz-Si:C. Πράγματι σε αυτά τα (C, Sn) δείγματα, η πρόσθετη παρουσία του Sn ενισχύει τον αριθμό των θέσεων πυρήνωσης που οδηγούν στο σχηματισμό περισσότερων δισκοειδών ιζημάτων από ό,τι στην περίπτωση του απλού δείγματος Cz-Si. Ωστόσο, η ένταση της ζώνης των δισκοειδών είναι χαμηλότερη στο (C,Sn) δείγμα με ταυτόχρονο ντόπινγκ από ό,τι στο δείγμα Cz-Si:C. Συγκεκριμένα, σε προηγούμενες μελέτες^{51,109} έχουμε αναφέρει ότι το Sn καταστέλλει το σχηματισμό των VO, VO₂ και των ζευγών C_iO_i. Στην περίπτωση δειγμάτων με πρόσμιξη Sn που υποβάλλονται σε θερμικές ανοπτήσεις, έχει προταθεί ο ισχυρισμός ότι ο ανταγωνισμός μεταξύ O και Sn για τη σύλληψη του V μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του αριθμού των κενών θέσεων που συνδέονται με άτομα οξυγόνου για να σχηματίσουν κέντρα τύπου V – O. Αυτά τα κέντρα ωστόσο παρέχουν^{48,49} θέσεις πυρήνωσης κυρίως ετερογενούς τύπου. Η μείωσή τους αντικατοπτρίζεται στη χαμηλότερη ένταση της ζώνης των δισκοειδών, 1170 cm⁻¹ στα δείγματα με ταυτόχρονο ντοπάρισμα (C,Sn) σε σύγκριση με το δείγμα Cz-Si:C. Στην περίπτωση τώρα των σφαιροειδών ζωνών ιζήματος στα 1040, 1060 και 1080 cm⁻¹ που σχηματίζονται κυρίως μέσω μιας διαδικασίας ομογενούς πυρήνωσης, η έντασή τους είναι σαφώς χαμηλότερη για το δείγμα Cz-Si:C σε σύγκριση με το δείγμα Cz-Si (σχήμα 52(b), (c) και (d)). Έχει αναφερθεί⁷⁵ ότι η ποσότητα των σφαιροειδών ιζημάτων αναμένεται να είναι περίπου τέσσερις (4) φορές μεγαλύτερη από αυτή των δισκοειδών

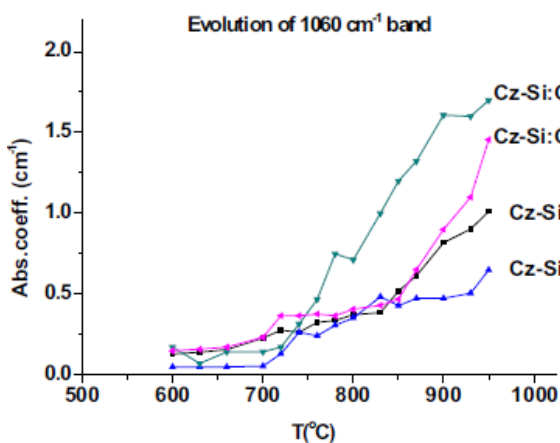
ιζημάτων. Δεδομένου ότι στο δείγμα Cz-Si:C η απώλεια O κατευθύνεται κυρίως προς στο σχηματισμό δισκοειδών, η ένταση των σφαιροειδών ζωνών είναι χαμηλότερη από αυτή του δείγματος Cz-Si όπως παρατηρείται στα σχήματα 52(b), (c) και (d). Στην περίπτωση τώρα των (C, Sn) δειγμάτων με ταυτόχρονο ντόπινγκ και οι δύο προσμίξεις παρέχουν θέσεις πυρηνοποίησης που οδηγούν¹²³ σε υψηλότερες αριθμητικές πυκνότητες ιζημάτων στον κρύσταλλο. Σε αυτή την περίπτωση, η προτιμώμενη μορφολογία είναι αυτή ενός σφαιροειδούς ιζήματος που έχει χαμηλότερη διεπιφανειακή ενέργεια σε σχέση με αυτήν ενός δισκοειδούς και επομένως χαμηλότερη συνολική ελεύθερη ενέργεια^{11,79}. Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω, οι εντάσεις των σφαιροειδών ζωνών αναμένεται να είναι μεγαλύτερες σε αυτά τα δείγματα, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με την παρούσα μελέτη. Επιπλέον παρατηρούμε ότι οι εντάσεις των ζωνών 1040, 1060 και 1080 cm^{-1} είναι χαμηλότερες στο δείγμα Cz-Si:C,Sn_H από ό,τι στο δείγμα Cz-Si:C,Sn_L. Αυτή η τάση είναι αντίθετη από αυτή που εμφανίζεται στη ζώνη δισκοειδούς ιζήματος 1170 cm^{-1} όπου η έντασή της είναι υψηλότερη στο δείγμα Cz-Si:(C,Sn_H). Σε μια πρώτη προσέγγιση, μπορεί να υποστηριχθεί ότι το Sn προκαλεί μεγαλύτερες παραμορφώσεις στο πλέγμα Si του δείγματος Cz-Si:Sn_H από αυτό του δείγματος Cz-Si:Sn_L. Είναι τεκμηριωμένο καλά¹²⁴ ότι όσο μικρότερος είναι ο λόγος διαστάσεων μιας ελλειψοειδούς δομής ιζήματος, τόσο μικρότερη είναι η ενέργεια παραμόρφωσης. Έτσι, η μορφολογία των δισκοειδών ιζημάτων είναι πιο ευνοϊκή και κατάλληλη για να σχηματιστεί στο δείγμα Cz-Si:(C,Sn_H) προκειμένου να μειωθεί η επαγόμενη ενέργεια που οφείλεται στις ελαστικές παραμορφώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος. Αντίστοιχα, η σφαιροειδής μορφολογία είναι λιγότερο ευνοϊκή για αυτό. Αυτό αντικατοπτρίζεται στα αποτελέσματά μας παρατηρώντας κανείς τη μεγαλύτερη ένταση των δισκοειδών ιζημάτων και τη μικρότερη ένταση των σφαιροειδών στην περίπτωση του δείγματος Cz-Si:C,Sn_H σε σύγκριση με το δείγμα Cz-Si:C,Sn_L. Ο συνολικός αριθμός των ατόμων O που συμμετέχουν στην κατακρήμνιση θα οδηγούσε στον σχηματισμό τόσο δισκοειδών όσο και σφαιροειδών μορφολογιών ιζημάτων. Έτσι, αναμένεται ότι όταν οι εντάσεις των σφαιροειδών μορφολογιών ενισχύονται, τότε οι εντάσεις των μορφολογιών των δισκοειδών για το ίδιο δείγμα καταστέλλονται, όπως ακριβώς παρατηρείται στα σχήματα 52(c) και (d).



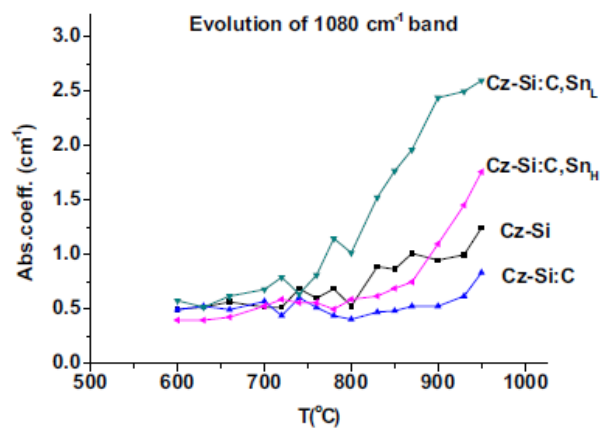
(a)



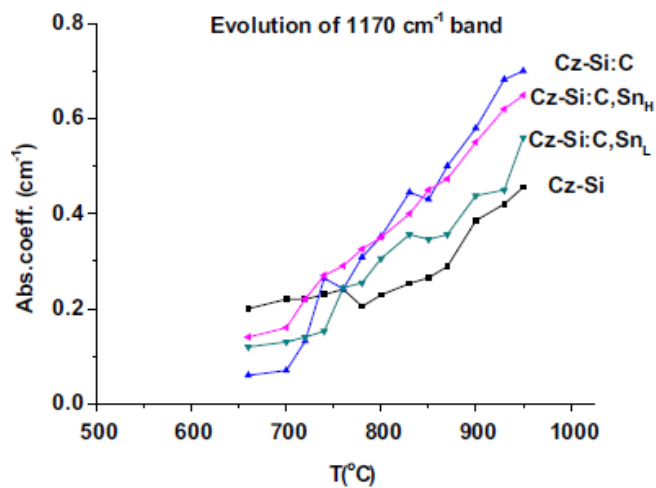
(b)



(c)



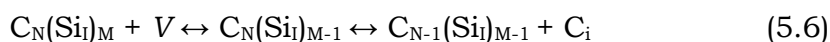
(d)



(e)

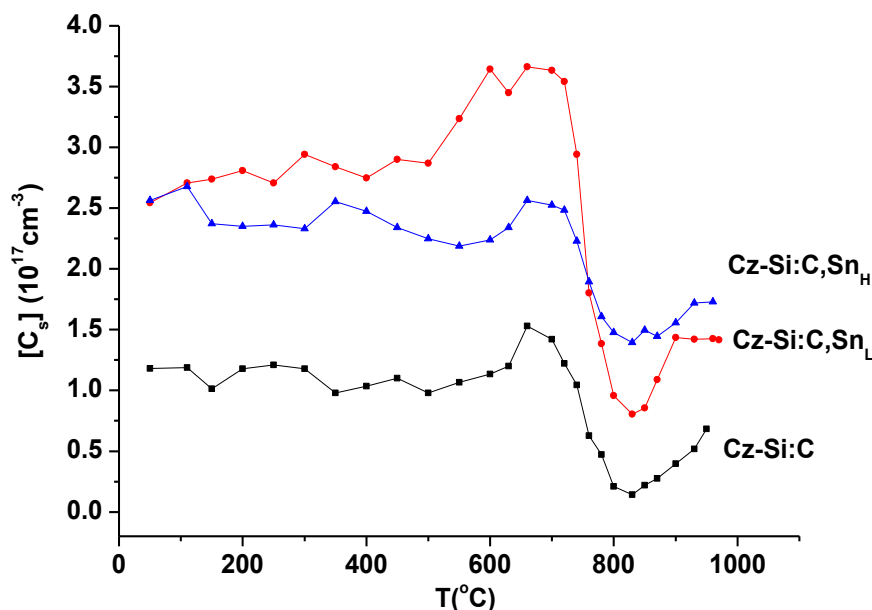
Σχήμα 53: Η θερμοκρασιακή εξέλιξη των ζωνών ιζήματος οξυγόνου στα 1000 (a), 1040, (b) 1060, 1080 (d) και 1170 cm^{-1} (e) για καθένα από τα δείγματα (a) Cz_Si, (b) Cz-Si: C, (c) Cz-Si:C,Sn_L(c) και (d) Cz-Si:C,Sn_H.

Το σχήμα 54 δείχνει τη διακύμανση με τη θερμοκρασία της έντασης της ζώνης πλεγματού άνθρακα C_s (605 cm^{-1}) για τα δείγματα Cz-Si:C, Cz-Si:C, Sn_L και Cz-Si:C, Sn_H . Μια απλή εξέταση δείχνει ότι στην περιοχή θερμοκρασίας από $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ έως $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, κατά τη διάρκεια της ανόπτησης, η ένταση της ζώνης του C_s αυξάνεται σταδιακά και αυτό αποτελεί ένδειξη απελευθέρωσης ατόμων άνθρακα. Το φαινόμενο είχε επίσης παρατηρηθεί στο παρελθόν¹²⁵ σε ακτινοβολημένο Ge-doped Si και συνδέθηκε με τον υπερκορεσμό του Si_i . Συγκεκριμένα, η ανάκτηση ατόμων ενδοπλεγματού υποκαταστατών ατόμων C που παρατηρήθηκε στα φάσματα από την αύξηση της έντασης των 605 cm^{-1} συνδέθηκε με το σχηματισμό συμπλόκων $C_N(Si_i)_M$. Αυτά τα συμπλοκα είτε ενεργούν⁶⁶ ως πηγές αυτών των πρόσθετων ατόμων C, είτε εμπλέκονται σε αντιδράσεις με Si_i και V είτε/και μετασχηματίζονται σε ιζήματα καρβιδίου SiC. Μάλιστα, η επισυσώρευση C και Si_i που οδηγεί γενικά στον σχηματισμό συμπλόκων της μορφής $C_N(Si_i)_M$ έχει συζητηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία.^{66,126-127} Συγκεκριμένα, έχει προταθεί⁶⁶ ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης, λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις στις οποίες εμπλέκονται πλεγματού κενά (V), ενδοπλεγματού άτομα πυριτίου (Si_i) καθώς επίσης πλεγματού υποκαταστάτες άνθρακα (C_s) και ενδοπλεγματού άτομα άνθρακα (C_i) οδηγώντας στο σχηματισμό πιο εκτεταμένων συμπλεγμάτων της μορφής $C_N(Si_i)_M$. Οι πηγές των V είναι πιθανώς μεγάλα συμπλοκα (complexes) πλεγματού κενών¹²⁸⁻¹²⁹ και οι πηγές του Si_i είναι πιθανώς μεγάλα ενδοπλεγματού συμπλοκα¹³⁰⁻¹³¹ που υπάρχουν στο Si, ως αποτέλεσμα ανοπτήσεων. Στην περίπτωση του δείγματος Cz-Si:C προβλέπεται ότι θα πραγματοποιηθούν οι ακόλουθες διαδοχικές αντιδράσεις⁶⁶:



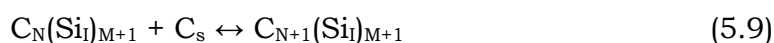
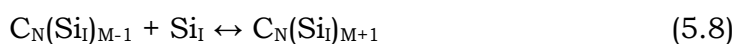
Υποθέτουμε ότι ένας αριθμός V επιβιώνει της διαδικασίας επανασύνδεσης («αφανισμού, συμβ. \emptyset ») σύμφωνα με την αντίδραση (5.5) και αυτές οι κενές θέσεις συμμετέχουν στις αντιδράσεις (5.6) και (5.7).

Η θεωρία της κινητικής αντιδράσεων επιβάλλει¹³² ότι λόγω της παροχής αυτών των πρόσθετων V η ισορροπία των τελευταίων αντιδράσεων μετατοπίζεται προς τα δεξιά (προς την παραγωγή δηλαδή των προϊόντων). Τα επιπλέον άτομα άνθρακα που απελευθερώνονται με αυτόν τον τρόπο (αντιδράσεις (5.6), (5.7)) συμβάλλουν στην αύξηση της παρατηρούμενης έντασης της ζώνης 605 cm^{-1} στο δείγμα Cz-Si:C. Στην περίπτωση του δείγματος Cz-Si:C, Sn_L παρατηρείται ότι η αύξηση των C_s είναι μεγαλύτερη από αυτή του δείγματος Cz-Si:C (σχήμα 53).



Σχήμα 54: Η θερμοκρασιακή εξέλιξη της ζώνης του πλεγματού άνθρακα στα 605 cm^{-1} , για τα δείγματα Cz-Si:C (μαύρη τετράγωνη διάστιξη), Cz-Si:C,Sn_L (κόκκινη κυκλική διάστιξη) και Cz-Si:C,Sn_H (μπλε τρίγωνη διάστιξη), αντίστοιχα).

Αυτή η αύξηση θα μπορούσε να γίνει κατανοητή λαμβάνοντας υπόψη ότι η παρουσία ατόμων Sn στο πλέγμα Si καταστέλλει τον ρυθμό επανασύνδεσης του V και του Si_i με τον ακόλουθο τρόπο. Ένα ποσοστό των V συλλαμβάνεται και παγιδεύεται προσωρινά από άτομα Sn σχηματίζοντας κέντρα SnV τα οποία σε αυτές τις θερμοκρασίες έχουν μικρό χρόνο ζωής. Επομένως τα V των κέντρων SnV δεν είναι διαθέσιμα να συμμετάσχουν στην αντίδραση επανασύνδεσης των ενδογενών ατελειών (5.5). Η επακόλουθη απελευθέρωση του V από τα προσωρινά σχηματισμένα ζεύγη SnV αναμένεται στη συνέχεια να ενισχύσει την αντίδραση (5.7). Έτσι, παράγεται μεγαλύτερος αριθμός C, που αντικατοπτρίζεται στην παρατηρούμενη αύξηση της ζώνης 605 cm^{-1} . Στην περίπτωση τώρα του δείγματος Cz-Si:C,Sn_H η αύξηση των C_s παρατηρείται να είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή του δείγματος Cz-Si:C,Sn_L (σχήμα 54). Μπορεί να υποθεθεί ότι όταν η συγκέντρωση Sn είναι ιδιαίτερα υψηλή, η ενέργεια δεσμού αυτού του μεταβατικού είδους ατέλειας (SnV) επηρεάζεται ως αποτέλεσμα των ενισχυμένων, πλαστικών τάσεων που προκαλούνται από την παρουσία των ατόμων Sn στο πλέγμα του Si. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της διάρκειας ζωής των ζευγών SnV, η οποία με τη σειρά της οδηγεί πρακτικά σε αύξηση της διαθεσιμότητας των ατόμων Si_i. Στην περίπτωση αυτή το ανάλογο σχήμα αντιδράσεων που διέπουν το φαινόμενο διαμορφώνεται ως εξής:



Έτσι η αύξηση του C_s στο δείγμα Cz-Si:C, Sn_H είναι χαμηλότερη από αυτή του δείγματος Cz-Si:C, Sn_L . Επιπλέον, στην περίπτωση του δείγματος Cz-Si:C, Sn_H , ορισμένα από τα άτομα C_s μπορεί να συλληφθούν από το Sn για να σχηματίσουν ατέλειες Sn_sC_s όπως αυτές που υπήρχαν στο δείγμα Cz-Si:C, Sn_H πριν από την ακτινοβολήση και περιγράφονται σε προηγούμενη ενότητα.

6.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR για τη διερεύνηση της επίδρασης της πρόσμιξης Sn στην εξέλιξη των ατελειών του O και του C στο ακτινοβολημένο Si. Περαιτέρω, μελετήθηκε η επίδραση του C καθώς και η επίδραση του ταυτόχρονου doping (C, Sn) στο Si, στην εξέλιξη των ζωνών απορρόφησης ιζημάτων του O κατά την διαδικασία ισόχρονων ανοιπήσεων έως τη θερμοκρασία των 950 °C. Προσαρμόζοντας την καμπύλη της συνολικής ελεύθερης ενέργειας μιας δομής ιζήματος σε σχέση με τον λόγο διαστάσεων της, προσδιορίστηκε ότι όσο πιο ασύμμετρη είναι η δομή, τόσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα της ταλάντωσης της αντίστοιχης ζώνης απορρόφησης. Συσχετίσαμε μια ζώνη στα 1170 cm^{-1} με τα δισκοειδή ιζήματα και τρεις ζώνες στα 1040, 1060 και 1080 cm^{-1} με σφαιροειδή ιζήματα σε γενική συμφωνία με τα συμπεράσματα της βιβλιογραφίας. Πιο συγκεκριμένα, η ζώνη στα 1040 cm^{-1} συσχετίστηκε με μια δομή πιο κοντά σε μια μορφολογία σφαιρικού ιζήματος, η ζώνη στα 1060 cm^{-1} πιο κοντά σε μια οκταεδρική μορφολογία και η ζώνη στα 1080 cm^{-1} πιο κοντά σε μια πολυεδρική μορφολογία. Επιπρόσθετα, βρέθηκε ότι σε ακτινοβολημένο υλικό που περιέχει C η παραγωγή των δισκοειδών ιζημάτων ενισχύεται και η παραγωγή των σφαιροειδών μειώνεται. Σε ακτινοβολημένο υλικό με ταυτόχρονο ντοπάρισμα (C, Sn) παρατηρήθηκε η αντίθετη συμπεριφορά. Έχουμε προτείνει ότι στην περίπτωση του Si που περιέχει C, οι σχηματιζόμενες θέσεις πυρήνωσης ευνοούν τον σχηματισμό δισκοειδών ιζημάτων, αν και στην περίπτωση codoping (C, Sn) στο Si, η ενισχυμένη δημιουργία θέσεων πυρήνωσης ευνοεί κατά κύριο λόγο περισσότερο τις σφαιροειδείς μορφολογίες. Επιπλέον, η μελέτη της καμπύλης εξέλιξης του C δείχνει μια μερική ανάκαμψη πριν από την έναρξη της πλήρους εξαφάνισής του. Το φαινόμενο αποδόθηκε στην απελευθέρωση ατόμων C από σύμπλοκα της μορφής $C_N(Si)_M$. Στην περίπτωση πάλι του codoping (C,Sn) όταν η συγκέντρωση Sn είναι σχετικά χαμηλή, το στάδιο ανάκτησης ενισχύεται σε σύγκριση με Si που περιέχει μόνο C. Ο ρόλος του Sn ως προσωρινής παγίδας των V , που οδηγεί τελικά σε μια πρόσθετη απελευθέρωση του C, αποτελεί εύλογη εξήγηση του φαινομένου. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση Sn είναι αρκετά υψηλή, το στάδιο ανάκτησης των ατόμων υποκατάστασης C καταστέλλεται εν μέρει. Λόγω της ενισχυμένης μηχανικής καταπόνησης σαν αποτέλεσμα συσσωρευμένων ελαστικών

τάσεων στο πλέγμα Si , επηρεάζεται η διαδικασία απελευθέρωσης των V , και συνεπώς των προσωρινά δημιουργούμενων ζευγών SnV , οδηγώντας ουσιαστικά στη μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης (και εξουδετέρωσης) μεταξύ V και Si_i .

Αναφορές Κεφαλαίου 6

- ¹ S. G. Cloutier, P. A. Kossyrev, and J. Xu, *Nat. Mater.* **4**, 877 (2005).
- ² E. Rotem, J. M. Shainline, and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 051127 (2007).
- ³ A. Chroneos, H. Bracht, R. W. Grimes, and B. P. Uberuaga, *Mater. Sci. Eng. B* **154-155**, 72 (2008).
- ⁴ D. D. Berhanuddin, M. A. Lourenço, R. M. Gwilliam, and K. P. Homewood, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2709 (2012).
- ⁵ S. Takeuchi, Y. Shimura, O. Nakatsuka, S. Zaima, M. Ogawa, and A. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 231916 (2008).
- ⁶ L. I. Murin, E. A. Tolkachava, V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, E. Monakhov, B. G. Svensson, J. L. Lindström, P. Santos, J. Coutinho, and A. Carvalho, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 182101 (2011).
- ⁷ E. Kamiyama, K. Sueoka, and J. Vanhellemont, *J. Appl. Phys.* **111**, 083507 (2012).
- ⁸ P. Chen, X. Yu, X. Liu, X. Chen, Y. Wu, and D. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 082107 (2013).
- ⁹ R. C. Newman and R. Jones, in *Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals Vol. 42*, edited by F. Shimura (Academic Press, Orlando, 1994), p. 289.
- ¹⁰ H. Bender and J. Vanhellemont, in *Handbook on Semiconductors, Materials, Properties and Preparations Vol. 3b*, edited by T. S. Moss and S. Mahajan (Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1994), p. 1637.
- ¹¹ A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, and A. Stella, *J. Appl. Phys.* **77**, 4169 (1995).
- ¹² G. Davies and R. C. Newman, in *Handbook on Semiconductors, Materials, Properties and Preparations Vol. 3b*, edited by T. S. Moss and S. Mahajan (Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1994), p. 1557.

- ¹³ C. A. Londos M. S. Potsidi, and V. V. Emtsev, Phys. Stat. Solidi C **2**, 1963 (2005).
- ¹⁴ W. Scorupa and R. A. Yankov, Mater. Chem. Phys. **44**, 101 (1996).
- ¹⁵ G. D. Watkins and J. W. Corbett, Phys. Rev. **138**, A543 (1965).
- ¹⁶ T. Hallberg and J. L. Lindström, J. Appl. Phys. **72**, 5130 (1992).
- ¹⁷ C. Cui, D. Yang, X. Ma, R. Fan, and D. Que, Phys. Stat. Solidi A **202**, 2442 (2005).
- ¹⁸ I. Yonenaga, T. Taishi, K. Inoue, R. Gotoh, K. Kutsukake, Y. Tokumoto, and Y. Ohno, J. Cryst. Growth **395**, 94 (2014).
- ¹⁹ Yu. V. Pomezov, M. G. Sosnin, L. I. Khirunencko, and V. I. Yashnik, Semiconductors **34**, 994 (2000).
- ²⁰ X. Xhu, X. Yu, and D. Yang, J. Cryst. Growth **401**, 141 (2014).
- ²¹ X. Yu, J. Chen, X. Ma, and D. Yang, Mater. Sci. Eng. R **74**, 1 (2013).
- ²² J. Vanhellefont, X. Zhang, W. Xu, J. Chen, X. Ma, and D. Yang, J. Appl. Phys. **108**, 123501 (2010).
- ²³ J. Vanhellefont, M. Suezawa, and I. Yonenaga, J. Appl. Phys. **108**, 016105 (2010).
- ²⁴ K. Sumino and I. Yonenaga, in Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals Vol. **42**, edited by F. Shimura (Academic Press, Orlando, 1994), p. 450.
- ²⁵ H. Tsuya, in Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals Vol. **42**, edited by F. Shimura (Academic Press, Orlando, 1994), p. 619.
- ²⁶ A. Chroneos, E. N. Sgourou, C. A. Londos and U. Schwingenschlögl, Appl. Phys. Rev. **2**, 021306 (2015).
- ²⁷ F. Shimura, H. Tsuya, and T. Kawamura, J. Appl. Phys. **51**, 269 (1980).

- ²⁸ C. Claeys, E. Simoen, V. B. Neimash, A. Kraitichinskii, M. Krasko, O. Puzenko, A. Blondeel, and P. Clauws, *J. Electrochem. Soc.* **148**, G738 (2001).
- ²⁹ J. D. Murphy, K. Bothe, M. Olmo, V. V. Voronkov, and R. J. Falster, *ECS Trans.* **33**, 121 (2010).
- ³⁰ M. Akatsuka, K. Sueoka, N. Adachi, N. Morimoto, and H. Katahama, *Microelectron. Eng.* **56**, 99 (2001).
- ³¹ K. F. Kelton, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **361**, 429 (2003).
- ³² O. De. Gryse, P. Clauws, J. Van. Landuyt, O. Lebedev, C. Claeys, E. Simoen, and J. Vanhellefont *J. Appl. Phys.* **91**, 2493 (2002).
- ³³ P. Gaworzewski, E. Hild, F.-G. Kirscht, and L. Vecsernyes, *Phys. Stat. Solidi A* **85**, 133 (1984).
- ³⁴ K. Tempelhoff, F. Spiegelberg, R. Gleichmann, and D. Wruck, *Phys. Stat. Solidi A* **56**, 213 (1979).
- ³⁵ U. Gösele, *MRS Vol.* **59**, 419 (1986).
- ³⁶ J.-Y. Huh, U. Gösele and T. Y. Tan, *J. Appl. Phys.* **78**, 5926 (1995).
- ³⁷ P. Liu, X. Ma, J. Zhang, L. Liand and D. Que, *J. Appl. Phys.* **87**, 3669 (2000).
- ³⁸ R. F. Hafer and T. S. Moss, *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 179 (2007).
- ³⁹ R. Romanyak, V. Melnic, V. Babich, V. Kladko, O. Gudymenko, V. Ilchenko, L. Lasyliev, and A. Goriachko, *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 693 (2014).
- ⁴⁰ G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **121**, 1001 (1961).
- ⁴¹ L. I. Murin, J. L. Lindström, B. G. Svensson, V. P. Markevich, A. R. Peaker, and C. A. Londos, *Solid State Phenom.* **108-109**, 267 (2005).
- ⁴² N. V. Sarlis, C. A. Londos, and L. G. Fytros, *J. Appl. Phys.* **81**, 1645 (1997).

- ⁴³ C. A. Londos, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 645 (1990).
- ⁴⁴ H. Wang, A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou and U. Schwingenschlögl, *Sci. Rep.* **4**, 4909 (2014).
- ⁴⁵ R. C. Newman, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R335 (2000).
- ⁴⁶ K. Sueoka, E. Kamiyama, P. Spiewak, and J. Vanhellefont, *J. Solid State Sci. Technol.* **5**, P3176 (2016).
- ⁴⁷ V. V. Voronkov and R. Falster, *Solid State Phenom.* **178-179**, 3 (2011).
- ⁴⁸ V. V. Voronkov and R. Falster, *J. Appl. Phys.* **91**, 5802 (2002).
- ⁴⁹ V. V. Voronkov and R. Falster, *J. Electrochem. Soc.* **149**, G167 (2002).
- ⁵⁰ A. BreLOT, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **19**, 220 (1972).
- ⁵¹ A. Chroneos, C. A. Londos and E. N. Sgourou, *J. Appl. Phys.* **110**, 093507 (2011).
- ⁵² G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **12**, 4383 (1975).
- ⁵³ E. Simoen, C. Claeys, V. Privitera, S. Coffa, M. Kokkoris, E. Kossionides, G. Fanourakis, A. Nylandsted Larsen, and P. Clauws, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **186**, 19 (2002).
- ⁵⁴ F. Lemeilleur, G. Linström, and S. Watts, “2nd RD48 Status Report”, *CERN/LHCC Reports*, Vol. **98-39**, 1 (1998).
- ⁵⁵ G. Linström, M. Moll, and E. Fretwurst, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **426**, 1 (1999).
- ⁵⁶ T. Angeletos, E. N. Sgourou, A. Andrianakis, A. Diamantopoulou, A. Chroneos and C. A. Londos, *J. Appl. Phys.* **118**, 015704 (2015).
- ⁵⁷ V. B. Neimash, A. Kraitchinskii, M. Kras’ko, O. Puzenko, C. Claeys, E. Simoen, B. Svensson, and A. Kuznetsov, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 7227 (2000).

- ⁵⁸ L. I. Khirunenکو, Yu. V. Pomozov and M. G. Sosnin, *Solid State Phenom.* **82-84**, 111 (2002).
- ⁵⁹ W. Wijaranakula, *J. Appl. Phys.* **69**, 2737 (1991).
- ⁶⁰ W. Wijaranakula, *J. Appl. Phys.* **72**, 2713 (1992).
- ⁶¹ K. Sueoka, E. E. Kamiyama, P. Spiewak, and J. Vanhellemont, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **5**, P3176 (2015).
- ⁶² A. Carvalho and R. Jones, *Silicon, Germanium, and Their Alloys-Growth, Defects, Impurities and Nanocrystals*, CRC Press, Chapter 4 (2014).
- ⁶³ E. Kamiyama, K. Sueoka, and J. Vanhellemont, *Silicon, Germanium, and Their Alloys-Growth, Defects, Impurities and Nanocrystals*, CRC Press, Chapter 5 (2014).
- ⁶⁴ K. Sueoka, N. Ikeda, T. Yamamoto, and S. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **74**, 5437 (1993).
- ⁶⁵ U. Gösele, P. Laveant, N. Engler, and P. Werner, *MRS* **610**, B7.1.1 (2000).
- ⁶⁶ R. Pinacho, P. Castrillo, M. Jaraiz, I. Martin-Bragado, J. Barbola, H.-J. Gossmann, G.-H. Gilmer, and J. L. Benton, *J. Appl. Phys.* **92**, 1582 (2002).
- ⁶⁷ S. Mirabella, A. Coati, D. De Salvador, E. Napolitani, A. Matoni, G. Bisognin, M. Berti, A. Carnera, A. V. Drigo, S. Scalese, S. Pulvirenti, A. Terrasi, and F. Priolo, *Phys. Rev. B* **65**, 045209 (2002).
- ⁶⁸ V. V. Emtsev, Jr., C. A. J. Ammerlaan, V. V. Emtsev, G. A. Oganessian, B. A. Andreev, D. F. Kuritsin, A. Misiuk, B. Surma, and C. A. Londos, *Phys. Stat. Solidi B* **235**, 75 (2003).
- ⁶⁹ A. Misiuk, J. Bac Misiuk, A. Barch, A. Romano, M. Rodriguez, I. V. Antonova, V. P. Popov, C. A. Londos, and J. Jun, *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, 483 (2001).
- ⁷⁰ V.V. Voronkov, private communication.

- ⁷¹ A. Borghesi, A. Sassella, P. Geranzani, M. Porrini and B. Pivac, *Mat. Sci. Eng. B* **73**, 145 (2000).
- ⁷² A. Sassella, A. Borghesi, G. Borionetti, and P. Geranzani, *Mater. Sci. Eng.* **B 73**, 224 (2000).
- ⁷³ D. Kot, G. Kissinger, M. A Schubert, and A. Sattler, *ECS J Sol. State Sci. Technol.* **3**, P370 (2014).
- ⁷⁴ T. Halberg and J. L. Lindstrom, *J. Appl. Phys.* **72**, 5130 (1992).
- ⁷⁵ Q. Ma, Y. Li, S. Yang, and H. Liu, Q. Hao, *Mater. Sci. Eng.* **B 122**, 218 (2005).
- ⁷⁶ Q.-Y. Ma, Y.-X. Li, G.-F. Chen, S. Yang, L.-L. Liu, P.-J. Niu, D.-N. Chen, and H.-T. Li, *Chin. Phys.* **14**, 1882 (2015).
- ⁷⁷ S. M. Hu, *J. Appl. Phys.* **51**, 5945 (1980).
- ⁷⁸ A. Sassella, A. Borghesi, P. Geranzani, and G. Borionetti, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1131 (1999).
- ⁷⁹ V. V. Voronkov, R Falster *J. Appl. Phys.* **89**, 5965 (2001).
- ⁸⁰ J. D. Eshelby, *Proc. R. Soc. Lond.* **A 241**, 376 (1957).
- ⁸¹ F. M. Livingston, S. Messoloras, R. C. Newman, B. C. Pike, R. J. Stewart, N. J. Binns, W. P. Brown, and J. G. Wilkes, *J. Phys.* **C 17**, 6253 (1984).
- ⁸² J. Cheung, S. Messoloras, S. Rycroft, R J Stewart and M J Binns, *Semicond. Sci. Technol.*, **15**, 782-788 (2000).
- ⁸³ K. Wada, H. Nakanishi, H. Takaoka and N. Innoue, *J. Cryst. Growth* **57**, 535 (1982).
- ⁸⁴ K. Wada, N. Innoue and K. Kohra, *J. Cryst. Growth* **49**, 479 (1980).

- ⁸⁵ K. Sueoka, M Akatsuka, M. Yonemura, T. Ono, E. Asayama, Y. Koike and S. Sadamitsu, *Solid State Phenom.* **82-84**, 49 (2002).
- ⁸⁶ F. S. Ham, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 335 (1958).
- ⁸⁷ C. Y. Kung, *J. Appl. Phys.* **65**, 4654 (1989).
- ⁸⁸ D. Kot, G. Kissinger, M. A. Schubert, M. Klingsporn, A. Huber, and A. Sattler, *Phys. Status Solidi RRL* **9**, 405 (2015).
- ⁸⁹ F. Zeller, C. Wurtser, K. Laßmann, W. Eisenmenger, *Mater. Sci. Forum* **258-263**, 399 (1997).
- ⁹⁰ C. Y. Kung, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2846 (1992).
- ⁹¹ D. Kot, G. Kissinger, M. A. Schubert, M. Klingsporn, and A. Sattler, *J. Solid States Science and Technology* **3**, 370 (2014).
- ⁹² H. Fujimory, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 9 (1997).
- ⁹³ S. Zhang, M. Juel, E. J. Ovrelid, G. Tranell, *J. Gryst. Growth* **411**, 63 (2015).
- ⁹⁴ S. Hahn, M. Arst, K. N. Ritz, S. Shatas, H. J. Stein, Z. U. Rek, W. A. Tiller, *J. Appl., Phys.* **64**, 849 (1988).
- ⁹⁵ H. L. Tsai, in *Semiconductor Silicon 1986*, edited by H. R. Huff, T. Abe, and B. Kolbesen (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1986), p.790.
- ⁹⁶ S. Kishino, Y. Matsushita, M. Kanamori, and T. Iizuka, *Japan, J. appl. Phys.* **21**, 1 (1982).
- ⁹⁷ N. Nagasima, *JPN J. Appl. Phys.* **9**, 879 (1970).
- ⁹⁸ D. Kot, Influence of vacancies introduced by RTA on the nucleation, size, morphology, and gettering efficiency of oxygen precipitates in silicon wafers, PhD Thesis (2013) Brandenburg University of Technology Cottbus-Senftenberg.

- ⁹⁹ L. I. Murin, J. L. Lindstrom, V. P. Markevich, A. Misiuk, and C. A. Londos, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S2237 (2005).
- ¹⁰⁰ O. De Gryse, P. Clauws, O. Lebedev, J. Van Landuyt, J. Vanhellemont, C. Claeys, and E. Simoen, *Physica B* **308-310**, 294 (2001).
- ¹⁰¹ O. De Gryse, J. Vanhellemont, P. Clauws, O. Lebedev, J. Van Landuyt, E. Simoen, and C. Claeys, *Physica B* **340-342**, 1003 (2003).
- ¹⁰² C. A. Londos, E. N. Sgourou, A. Chroneos and V.V Emtsev, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 105024 (2011).
- ¹⁰³ C. A. Londos, D. Aliprantis, E. N. Sgourou, A. Chroneos and P. Pochet, *J. Appl. Phys.* **111**, 123508 (2012).
- ¹⁰⁴ V. V. Voronkov and R. Falster, *Phys. Stat. Solidi B* **252**, 816 (2015).
- ¹⁰⁵ J. L. Linström, H. Weman, and G. S. Oehrlein, *Phys. Stat. Solidi A* **99**, 581 (1987).
- ¹⁰⁶ N. Fukuoka, K. Atobe and M. Honda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1625 (1990).
- ¹⁰⁷ A. R. Bean and R. C. Newman, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 255 (1972).
- ¹⁰⁸ C. A. Londos, E. N. Sgourou, and A. Chroneos, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **25**, 4872 (2014).
- ¹⁰⁹ A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou, and P. Pochet, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 241901 (2011).
- ¹¹⁰ C. A. Londos, E. N. Sgourou, D. Hall, A. Chroneos, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **25**, 2395 (2014).
- ¹¹¹ V. B. Neimash, A. Kraitchinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, C. Claeys, E. Simoen, B. Svensson, and A. Kuznetsov, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2727 (2000).
- ¹¹² L. I. Khirunenko, O. Kobzar, Yu. V. Pomozov, M. G. Sosnin, N. A. Tripachko, V. P. Markevich, L. I. Murin, and A. R. Peaker, *Phys. Stat. Solidi C* **0**, 694 (2003).

- ¹¹³C. Gao, X. Ma, J. Zhao, and D. Yang, *J. Appl. Phys.* **113**, 093511 (2013).
- ¹¹⁴C. Gao, X. Ma, and D. Yang, *Phys. Stat. Solidi A* **210**, 2199 (2013).
- ¹¹⁵C. Claeys and J. Vanhellemont, *Solid State Phenom.* **6 -7**, 21 (1989).
- ¹¹⁶F. Shimura, J. P. Balardo, and P. Fraundorf, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 941 (1985).
- ¹¹⁷F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **59**, 3251 (1986).
- ¹¹⁸C. Maddalon- Vinande, J. P. Vallard, and D. Barbier, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2071 (1995).
- ¹¹⁹A. Bourret, *Mater. Res. Soc.* **59**, 223 (1986).
- ¹²⁰G. Kissinger, *Oxygen Precipitation in Silicon in Defects and Impurities in Si Materials* edited by Y. Yoshida, G. Langouche, Springer Japan 2015, p.273.
- ¹²¹G. Kissinger, G. Dabrowski, A. Slatter, C. Serving, T. Muller, H. Richter, and W. von Ammon, *J. Electrochem. Soc.* **154**, H454 (2007).
- ¹²²R. Falster, V. V. Voronkov and F. Quast, *Phys. Stat. Solidi B* **222**, 219 (2000).
- ¹²³K. Yasutake, M. Umeno, and H. Kawabe, *Phys. Stat. Solidi A* **88**, 207 (1984).
- ¹²⁴G. Kissinger, J. Dabrowski, T. Sinno, Y. Yang, D. Kot, and A. Sattler, *J. Cryst. Growth*, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.10.073.
- ¹²⁵C. A. Londos, A. Andrianakis, V. Emtsev, and H. Ohyama *J. Appl. Phys.* **105**, 123508 (2009).
- ¹²⁶A. Mattoni, F. Bernardini, and L. Colombo, *Phys. Rev. B* **66**, 195214 (2002).
- ¹²⁷S. S. Kapur, M. Prasad, and T. Sinno, *Phys. Rev. B* **69**, 155214 (2004).
- ¹²⁸J. L. Hastings and S. K. Estreicher, P. A. Fedders, *Phys. Rev. B* **56**, 10215 (1999).

¹²⁹M. Prasad and T. Sinno, Phys. Rev. B **68**, 045206 (2003).

¹³⁰S. S. Kapur and T. Sinno, Phys. Rev. B **82**, 045205 (2010).

¹³¹S. Lee and G. S. Hwang, Phys. Rev. B **78**, 045204 (2008).

¹³²P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford (1994).

Γενικό Συμπέρασμα – Προοπτικές

Το πυρίτιο αποτελεί την βάση της σύγχρονης ηλεκτρονικής τεχνολογίας. Υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για τη μελέτη ατελειών στο Si, όχι μόνο από πλευράς βασικής έρευνας της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης σχετικά με τις ιδιότητες τους αλλά και από πλευράς τεχνολογίας σχετικά με τις συνέπειες της παρουσίας τους σε ηλεκτρονικές συσκευές βασισμένες στο Si.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η επίδραση της εισαγωγής ισοσθενών προσμείξεων στην παραγωγή, τις ιδιότητες και την γενική συμπεριφορά ατελειών στο πυρίτιο. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν ατέλειες που παράγονται στο Si κατόπιν (i) ακτινοβολήσης (πχ. $C_iO_i(Si)_n$) ή/και (ii) θερμικών κατεργασιών σε υψηλές θερμοκρασίες (πχ. θερμικοί δότες (TDs) και καθιζήματα οξυγόνου (oxygen precipitates)). Σε γενικές γραμμές, η μελέτη έδειξε ότι με την εισαγωγή τους, οι ισοσθενείς προσμίξεις μπορούν να ελέγξουν σημαντικά και να περιορίσουν αισθητά τα αρνητικά αποτελέσματα της παρουσίας των σχετικών ατελειών για τη βελτίωση της απόδοσης στην λειτουργία των αντιστοιχών συσκευών.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αποτελούν σαφές κίνητρο για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης ισοσθενών προσμείξεων (π.χ Sn και Pb) και σε υλικά $Si_{1-x}Ge_x$. Αυτά τα υλικά είναι πολύ σημαντικά από τεχνολογικής άποψης διότι χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα σε διαδικασίες πλεγματικής προσαρμογής του Si ή του $Si_{1-x}Ge_x$ με σύνθετα υλικά τύπου III-V και II-VI.

Γενικά πρέπει να τονιστεί ότι η επιλεκτική εισαγωγή προσμείξεων σε ένα ημιαγώγιμο υλικό και πιο συγκεκριμένα η εισαγωγή ισοσθενών προσμείξεων στο Si, είναι μία τεχνική βελτίωσης της ποιότητας του υλικού όσον αφορά συγκεκριμένες πρακτικές που υπαγορεύονται από τις εκάστοτε ανάγκες και απαιτήσεις της τεχνολογίας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Π1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ – ΦΥΣΙΚΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ

ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΕΝΟΥ (Vacuum System)

Το σύστημα κενού είναι απαραίτητο για τη δημιουργία θερμικής μόνωσης του υπό μελέτη δείγματος από το περιβάλλον, μιας και για τις τόσο χαμηλές θερμοκρασίες στις οποίες διεξάγονται οι μετρήσεις υπερύθρου στο πείραμά μας, ο ρυθμός ανταλλαγής θερμότητας μεταξύ δείγματος – περιβάλλοντος θα ήταν τόσο μεγάλος ώστε πρακτικά το δείγμα δεν θα έφτανε ποτέ στους 8 K μόνο με τη βοήθεια του ψυκτικού συστήματος. Χρειαζόμαστε δύο βαθμίδες στη διάταξη χαμηλών πιέσεων:

- η πρώτη καθιστά εφικτή τη δημιουργία χαμηλού κενού, ενώ
- η δεύτερη που είναι συνδεδεμένη σειριακά με την πρώτη δημιουργεί υψηλό κενό στο χώρο του δείγματος.

Πρακτικά μέχρι στιγμής δεν μπορεί να κανείς να επιτύχει το απόλυτο κενό δεδομένου ότι ακόμα και στις πιο χαμηλές πιέσεις που μπορούν να επιτευχθούν σε ένα σύγχρονο εργαστήριο (ήτοι $\approx 10^{-11}$ mbar) πάντα υπάρχει ένας αριθμός μορίων ή ατόμων που δεν εγκαταλείπουν το χώρο κένωσης και προέρχονται είτε από τους ατμούς των υγρών ουσιών εάν αυτές επικοινωνούν με τον θάλαμο κένωσης, είτε ακόμα και από τα αποδεσμευόμενα μόρια ή άτομα που έχουν προσροφηθεί στις εσωτερικές επιφάνειες των υλικών που σχηματίζουν το θάλαμο κένωσης σε προηγούμενες φάσεις της κατασκευής του υπό συνθήκες κανονικής πίεσης και θερμοκρασίας. Επομένως ως κενό γενικά θεωρούμε κάθε χώρο που περιέχει αέριο με πίεση σημαντικά χαμηλότερη της ατμοσφαιρικής (δηλαδή μικρότερη από 1 mbar).

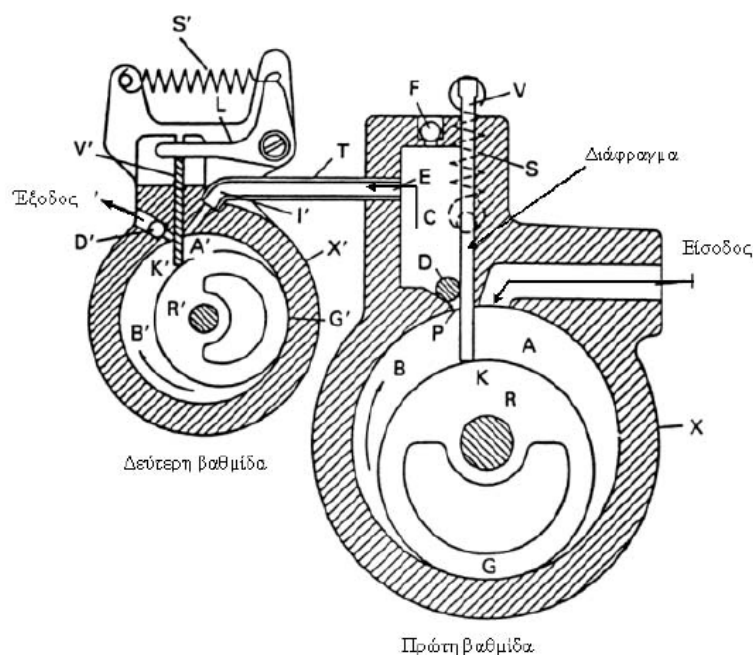
Υπάρχουν οι ακόλουθες τέσσερις (4) κατηγορίες κενού:

- $1 \text{ mbar} < P < 1 \text{ bar}$: Υποπίεση
- $10^{-3} \text{ mbar} < P < 1 \text{ mbar}$: Χαμηλό ή προκαταρκτικό κενό
- $10^{-7} \text{ mbar} < P < 10^{-3} \text{ mbar}$: Υψηλό κενό
- $P < 10^{-7} \text{ mbar}$: Υπερυψηλό κενό

Το είδος της αντλίας που πρέπει να χρησιμοποιεί κάθε φορά ο πειραματικός υπαγορεύεται από το είδος του κενού που θέλει να επιτύχει. Στην παρούσα εργασία για την επίτευξη υψηλού κενού χρειαστήκαμε τη συνδυασμένη δράση μιας περιστροφικής μηχανικής αντλίας λαδιού, που θα μας εξασφάλιζε την επίτευξη της πρώτης βαθμίδας (χαμηλό κενό), και μιας στροβιλομοριακής που λειτουργεί ως συμπιεστής για την επίτευξη της δεύτερης βαθμίδας κενού.

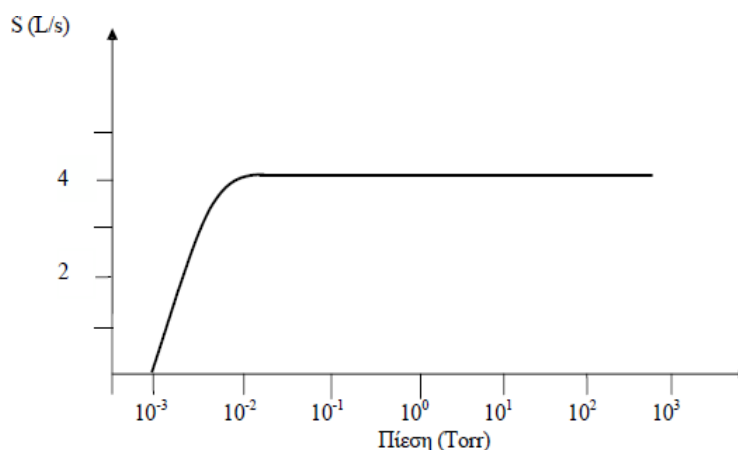
Χαμηλό Κενό (Low vacuum)

Όπως αναφέρθηκε το χαμηλό κενό μας το εξασφαλίζει η μηχανική αντλία λαδιού (M.A.) τα μέρη της οποίας φαίνονται στο κάτωθι σχήμα Π1.



Σχήμα Π1: Σχεδιάγραμμα εγκάρσιας τομής μηχανικής αντλίας λαδιού δύο βαθμίδων

Η έκκεντρη περιστροφή του ρότωνα R οδηγεί το αντλούμενο από την είσοδο περιεχόμενο του θαλάμου A που συνεχώς αυξάνεται σε βάρος του B προς την έξοδο. Ένα πλακίδιο V που δρα ως διάφραγμα στεγανοποίησης, είναι πάντα επαπτόμενο με το ρότωνα στο σημείο K . Όταν το σημείο επαφής του ρότωνα-τοιχώματος, G , συμπέσει με το K ο χώρος A έχει μεγιστοποιηθεί και παίρνει πια το ρόλο του B στον οποίο συμπιέζεται το αέριο και απομακρύνεται διαμέσου της βαλβίδας D που εμποδίζει την παλινδρόμησή του αερίου προς τα πίσω. Το λάδι δρα ως λιπαντικό και στεγανοποιητικό του εσωτερικού της αντλίας. Η ταχύτητα άντλησης και η ελάχιστη πίεση που χαρακτηρίζουν μια μηχανική αντλία φαίνονται στο παρακάτω σχήμα Π2.



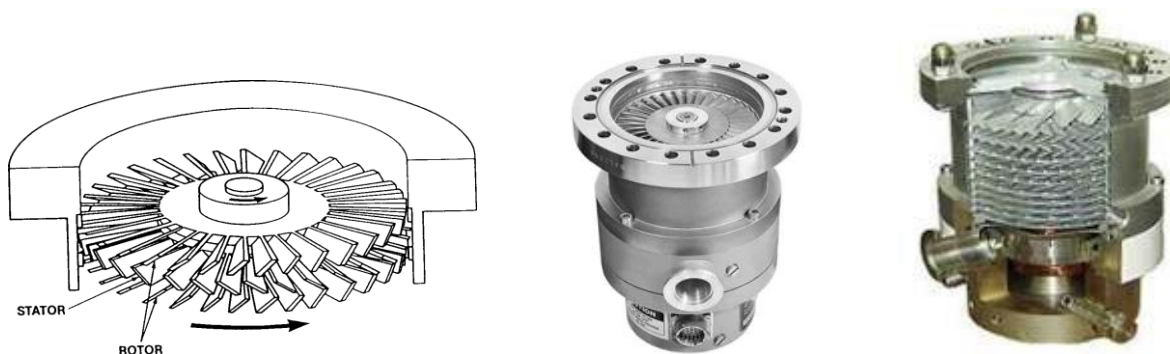
Σχήμα Π2: Ταχύτητα άντλησης συναρτήσει της πίεσης σε μία Μ.Α.

Η πίεση ατμών του λαδιού είναι $\approx 10^{-4} - 10^{-5}$ Torr, η μερική πίεση διαλυμένων αερίων στο λάδι είναι $\approx 2 - 5 \times 10^{-3}$ Torr, ενώ η ολική πίεση που δημιουργείται στην είσοδο της αντλίας είναι μια τάξη μεγαλύτερη και επομένως δεν μπορεί να αποδοθεί σε αυτά αλλά στα προϊόντα διάσπασης του λαδιού, που παράγονται στα σημεία τριβής, όπου πρόσκαιρα αναπτύσσονται

υψηλές θερμοκρασίες. Υψηλή πίεση ατμών έχουν διάφοροι διαλύτες όπως και το νερό. Έτσι, το λάδι της αντλίας πρέπει να είναι καθαρό και ελεύθερο από ουσίες και υγρά που έχουν υψηλή πίεση ατμών. Στις αντλίες δύο βαθμίδων η ελάχιστη πίεση είναι περίπου 10 φορές μικρότερη και είναι σχεδόν ίση με τη μερική πίεση του αέρα που είναι διαλυμένος στο λάδι. Σε ένα σύστημα υψηλού κενού συνίσταται η εξαέρωση του συστήματος όταν αυτό βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου για την αποφυγή σχηματισμού υδρατμών στο θάλαμο κένωσης ή υγρασίας στα τοιχώματα του.

Υψηλό Κενό (High vacuum)

Επιτυγχάνεται με τη χρήση στροβιλομοριακής αντλίας (turbo-molecular pump) η οποία είναι ένας συμπιεστής αραιού αερίου τύπου στροβίλου που περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα. Αποτελείται από εναλλασσόμενους ομοαξονικούς λεπιδωτούς περιστροφείς και στάτορες. Τα αντλούμενα μόρια του αερίου κινούνται προς τα κινούμενα επικλινή πτερύγια της αντλίας λόγω της διαφοράς πίεσης μεταξύ του υπό άντληση χώρου (ο οποίος αρχικά αντλείται από τη μηχανική αντλία) και της περιοχής γύρω από τα περιστρεφόμενα πτερύγια της αντλίας. Συγκρουόμενα τα μόρια του αερίου με τα επικλινή πτερύγια της αντλίας αποκτούν συνιστώσα ορμής και κινούνται προς τα κάτω ενώ στην περιοχή αυτή που κατευθύνονται, η πίεση γίνεται συνεχώς μεγαλύτερη της αρχικής λόγω συσσώρευσης περισσότερων μορίων αερίου και καθίσταται δυνατό να αντληθούν με τη βοήθεια της Μ.Α. μέχρι την επίτευξη ισορροπίας οπότε η βαθμίδα πίεσης εισόδου και εξόδου της στροβιλομοριακής αντλίας διατηρείται σταθερή.



Σχήμα Π3: Εσωτερικό της στροβιλομοριακής αντλίας υψηλού κενού

ΣΥΣΤΗΜΑ ΨΥΞΕΩΣ (Cooling System)

Για την επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών στο πείραμά μας χρησιμοποιήθηκε ένα κλειστό σύστημα συμπίεσης-εκτόνωσης αερίου ηλίου (He) το οποίο είναι στενά συνδεδεμένο με το σύστημα δημιουργίας συνθηκών υψηλού κενού. Και τα δύο μαζί σε συνδυασμό εξασφαλίζουν την απαραίτητη θερμική μόνωση ώστε να είναι δυνατή η επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών, και την

πραγματοποίηση πειραμάτων, με όσο το δυνατόν λιγότερη επίδραση των συνθηκών του περιβάλλοντος, όπως είναι για παράδειγμα η υγρασία.

Το σύστημα ψύξης αποτελείται από δύο διακριτά μέρη:

- τον κρυοστάτη, ο οποίος είναι η καρδιά της πειραματικής διάταξης και
- τον συμπιεστή (compressor).

Συμπιεστής (Compressor)

Η αρχή ψύξης βασίζεται στο φαινόμενο Joule-Thomson (J-T). Το φαινόμενο Joule-Thomson συνίσταται στη μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την εκτόνωση αερίου μέσω στραγγαλιστικής βαλβίδας από πίεση P_1 σε χαμηλότερη πίεση P_2 . Πρόκειται για μία διεργασία συνεχούς και σταθερής ροής κατά την οποία το αέριο μπαίνει με σταθερό ρυθμό από την αριστερή πλευρά. Η μεταβολή της πίεσης οδηγεί σε μεταβολή της θερμοκρασίας από T_1 σε T_2 . Πρόκειται για μη αντιστρεπτή διεργασία, όμως η αρχική και τελική κατάσταση είναι καταστάσεις ισορροπίας και για το λόγο αυτό μπορεί να εφαρμοσθεί η θερμοδυναμική. Για τη θερμοδυναμική περιγραφή του φαινομένου θεωρούμε τη διάταξη του σχήματος Π4. Τα δύο έμβολα κινούμενα με τους κατάλληλους ρυθμούς εξασφαλίζουν τη σταθερότητα των πιέσεων P_1 και P_2 κι από τις δύο μεριές της βαλβίδας.



Σχήμα Π4: Εκτόνωση Joule-Thomson μέσω στραγγαλιστικής βαλβίδας Τα δύο έμβολα εξασφαλίζουν σταθερές πιέσεις κι από τις δύο πλευρές της.

Έστω ότι 1 mole αερίου καταλαμβάνει όγκο V_1 υπό πίεση P_1 αριστερά της βαλβίδας και όγκο V_2 υπό πίεση P_2 μετά από εκτόνωση μέσω της βαλβίδας. Το έργο που παράγει το αέριο πάνω στα έμβολα σε αυτήν τη διεργασία είναι:

$$W = P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad (\text{Π1})$$

Λόγω θερμικής μόνωσης του συστήματος ισχύει ότι:

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \quad \Rightarrow \quad H_1 = H_2 \quad (\text{Π2})$$

Ο συντελεστής Joule-Thomson αποδεικνύεται ότι είναι:

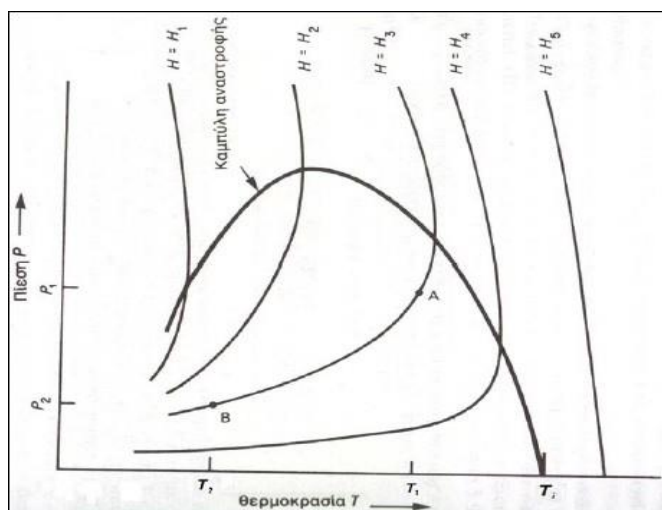
$$\alpha_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P} = \frac{V}{C_p} [T\alpha - 1] = \frac{- \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial (PV)}{\partial P} \right)_T}{C_p} \quad (\text{Π3})$$

όπου α ο συντελεστής θερμικής διαστολής του αερίου.

Στα ιδανικά αέρια ο α μηδενίζεται. Ο πρώτος όρος του τελευταίου κλάσματος J-T εξαρτάται από τις αποκλίσεις από το νόμο του Joule ενώ ο δεύτερος εξαρτάται από αποκλίσεις από το νόμο του Boyle: $P \cdot V = \text{σταθ.}$ υπό σταθερή θερμοκρασία. Αποκλίσεις από το νόμο του Joule οδηγούν πάντοτε σε ψύξη ενός πραγματικού αερίου που εκτονώνεται. Αποκλίσεις από το νόμο του Boyle οδηγούν σε θέρμανση ή ψύξη, ανάλογα με τη θερμοκρασία ή την πίεση του αερίου. Ο συντελεστής Joule-Thomson α_{JT} επομένως μπορεί να είναι θετικός ή αρνητικός και μηδενίζεται όταν η ψύξη λόγω J-T αποκλίσεων από το νόμο του Joule αντισταθμίζει ακριβώς τη θέρμανση λόγω αποκλίσεων από το νόμο του Boyle. Όταν δηλαδή:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (\text{Π4})$$

Η εξίσωση αυτή ορίζει μία καμπύλη στο επίπεδο (P, T) . Η καμπύλη αυτή είναι γνωστή ως καμπύλη αναστροφής. Στο εσωτερικό της καμπύλης αναστροφής και κατά μήκος μίας ισοenthalπικής καμπύλης η T αυξάνει με την P , δηλ. ο συντελεστής Joule-Thomson είναι θετικός και το αέριο ψύχεται όταν εκτονώνεται.



Σχήμα Π5: Καμπύλες σταθερής ενθαλπίας και η καμπύλη αναστροφής

Κρυοστάτης (Cryostat)

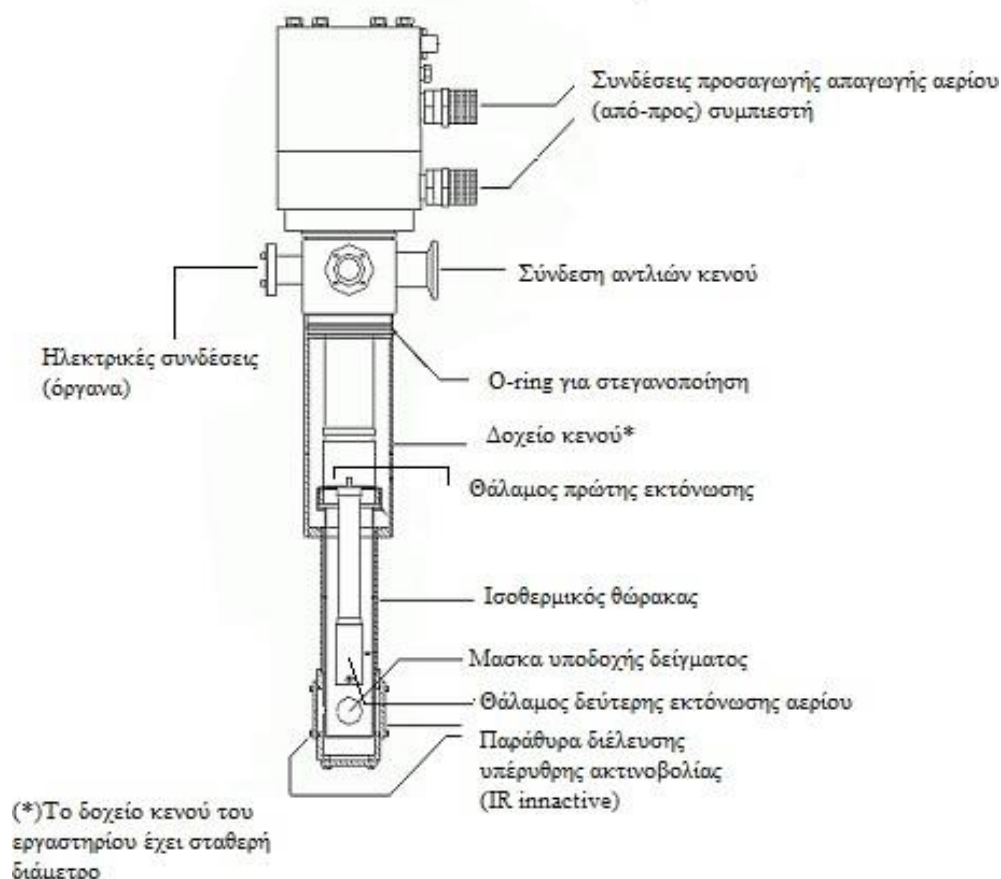
Ο κρυοστάτης αποτελείται από δυο μέρη:

- το σύστημα ψύξης και
- το θάλαμο στον οποίο τοποθετείται το υπό εξέταση δείγμα μας.

Το μοντέλο που διατίθεται στο εργαστήριο είναι το CS-202 της APD, με θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας από 300 έως 10 K. Στο συμπιεστή το αέριο συμπιέζεται σε υψηλή πίεση, περνά μέσα από τον εναλλάκτη θερμότητας και τελικά από τη βαλβίδα εκτόνωσης, όπου

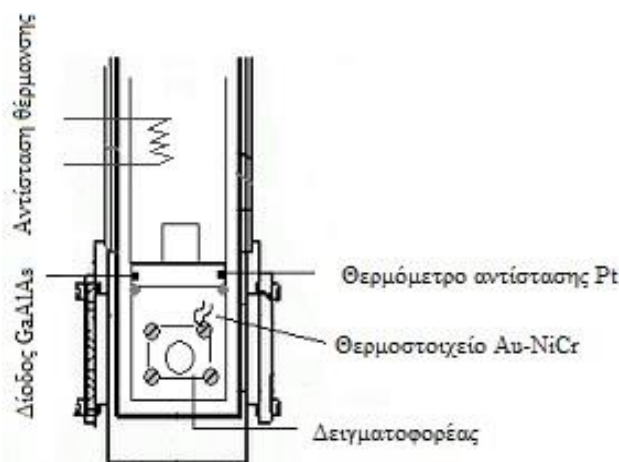
εκτονώνεται και ψύχεται (σε αυτό το μέρος του κρουστάτη βρίσκεται το υπό μελέτη δείγμα). Στη συνέχεια το αέριο επιστρέφει ξανά μέσω του εναλλάκτη θερμότητας, όπου προψύχοντας το εισερχόμενο αέριο, καταλήγει στο συμπιεστή και η διαδικασία επαναλαμβάνεται.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια λειτουργίας του, ο συμπιεστής είναι απαραίτητο να ψύχεται για δύο λόγους: πρώτον για να μην υπερθερμανθεί και δεύτερον για να απομακρύνεται η θερμότητα συμπίεσης από το αέριο. Η ψύξη του συμπιεστή πραγματοποιείται με διαρκή ροή νερού από δεξαμενή θερμότητας (υδρόψυξη). Ο κρουστάτης CS-202 απεικονίζεται στο σχήμα Π5, πάνω στο οποίο σημειώνονται τα κυριότερα μέρη και εξαρτήματα του κρουστάτη.



Σχήμα Π6: Κρουστάτης κενού CS-202

Ιδιαίτερη έμφαση πρέπει να δοθεί στο τμήμα του που βρίσκεται σε συνθήκες υψηλού κενού. Περιορίζεται από το γύρω χώρο, από το δοχείο κενού (αλουμίνιο), το οποίο σφραγίζεται αεροστεγώς με O-ring. Στο εσωτερικό του δοχείου κενού βρίσκονται ο ισοθερμικός θώρακας (ατσάλι) και οι θάλαμοι εκτόνωσης του αερίου (στον κρουστάτη του εργαστηρίου πραγματοποιείται διπλή εκτόνωση). Πρέπει να τονισθεί ότι η ψύξη του κρουστάτη στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία δεν μπορεί να επιτευχθεί χωρίς την εγκατάσταση υπερυψηλού κενού. Για πιέσεις της τάξης των 10^{-7} mbar, ο χώρος γύρω από το δείγμα μονώνεται θερμικά και μπορεί να επιτευχθεί ψύξη σε θερμοκρασίες έως 10 K. Ο ισοθερμικός θώρακας εξυπηρετεί στη μείωση μετάδοσης θερμότητας από το περιβάλλον στα ψυχρά μέρη του κρουστάτη και στο δείγμα μέσω ακτινοβολίας, κατά την ψύξη. Αυτό συμβαίνει διότι ο ισοθερμικός θώρακας κατά την πρώτη εκτόνωση ψύχεται σε θερμοκρασία T_2 χαμηλότερη από τη 2 θερμοκρασία περιβάλλοντος T . Με τον τρόπο αυτό μειώνεται ο ρυθμός μετάδοσης θερμότητας από τον “εξωτερικό” χώρο προς στο δείγμα.



Σχήμα Π7: Περιοχή κρυοστάτη όπου τοποθετείται το δείγμα

Στο σχήμα Π7 απεικονίζεται σε μεγαλύτερη λεπτομέρεια το τμήμα της διάταξης όπου επιτυγχάνεται η χαμηλότερη θερμοκρασία κατά τη δεύτερη εκτόνωση του αερίου. Συγκεκριμένα, φαίνεται η κεφαλή του κρυοστάτη, πάνω στην οποία έχει στερεωθεί ο δειγματοφορέας. Ο δειγματοφορέας τοποθετείται ενδιάμεσα των δύο παράθυρων διέλευσης της IR ακτινοβολίας και είναι κατασκευασμένος από χαλκό για να έχει καλή θερμική αγωγιμότητα. Στην ίδια περιοχή είναι τοποθετημένα, το θερμόμετρο αντίστασης πλατίνας, η δίοδος Ga-Al-As και το θερμοστοιχείο Au/Fe-NiCr, το οποίο είναι προσαρμοσμένο πάνω στο δειγματοφορέα (αναλυτική περιγραφή του ελέγχου της θερμοκρασίας σε επόμενη ενότητα). Τέλος, στο σχήμα φαίνεται ο ισοθερμικός θώρακας και το δοχείο κενού που περιβάλλουν τον κρυοστάτη και το δειγματοφορέα, καθώς και η αντίσταση θέρμανσης.

ΣΥΣΤΗΜΑ ΛΗΨΗΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ (Measurement System)

Φασματόμετρο (Spectrometer)

Το πιο σημαντικό ίσως τμήμα της πειραματικής μας διάταξης είναι το φασματόμετρο. Με τη βοήθειά του μπορούμε και παίρνουμε το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας των δειγμάτων μας και από εκεί το συντελεστή απορρόφησης τους για κάθε συχνότητα ω . Είναι συνδεδεμένο με τον H/Y και έτσι τα δεδομένα από τη φασματική ανάλυση περνούν κατ' ευθείαν στο πρόγραμμα επεξεργασίας φασμάτων. Το μοντέλο που χρησιμοποιούμε εμείς είναι το FT/IR-470 Plus και απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (πραγματική εικόνα).



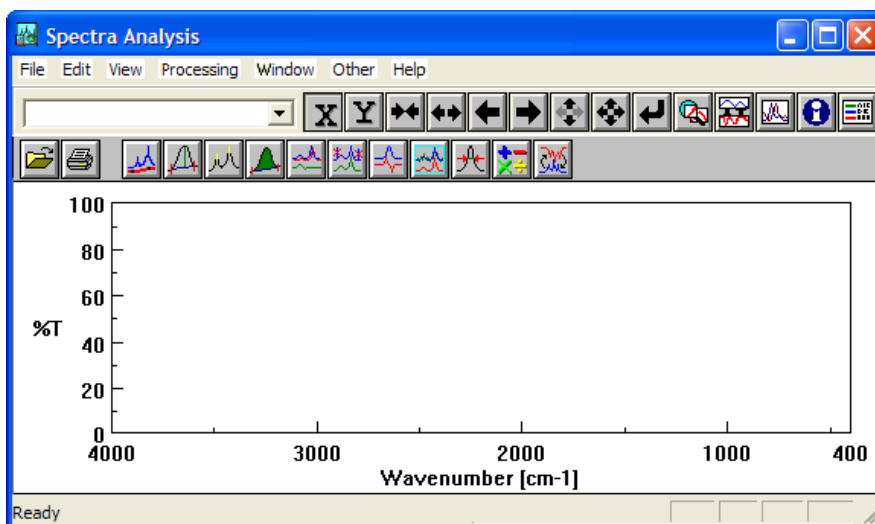
Σχήμα Π8: Το φασματόμετρο FT/IR – 470 Plus.



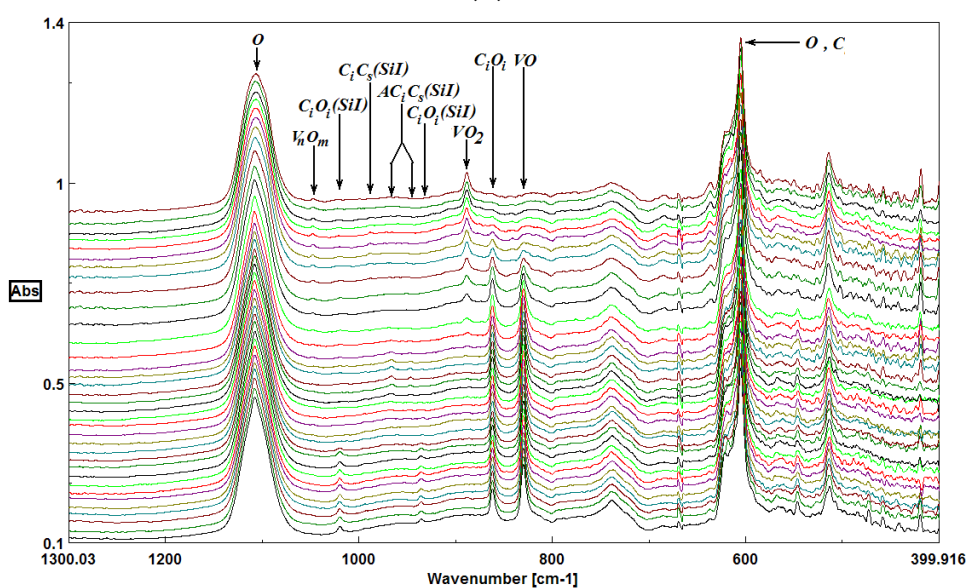
**Σχήμα Π9: Το εσωτερικό του οργάνου (θάλαμος δειγμάτων)
Διακρίνονται οι οπές εισόδου – εξόδου της δέσμης IR και η θήκη στήριξης του
δειγματοφορέα.**

Ψηφιακή επεξεργασία σήματος – Λογισμικό λήψης φασμάτων και ελέγχου φασματοσκοπίου (Digital Signal Processing)

Συνδεδεμένος με το φασματοσκόπιο βρίσκεται ο Η/Υ του εργαστηρίου φασματοσκοπίας ο οποίος ελέγχει πλήρως τις λειτουργίες του. Είναι εξοπλισμένος με το κατάλληλο λογισμικό επεξεργασίας και ανάλυσης φασμάτων JASCO με σκοπό να επιτελούνται απλές ή σύνθετες λειτουργίες όπως αυτή της προσθαφαιρέσης φασμάτων (sum/subtraction), αποκοπής – υπέρθεσης, εξαγωγής δίστηλων X-Y για περαιτέρω αριθμητική επεξεργασία σε λογιστικά φύλλα ή πίνακες (extracting), μετατόπισης και επιστοιβάξης (stack move), της εξομάλυνσης – λείανσης (smoothing), αφαίρεσης θορύβου (S/N ratio optimization), προσαρμογής – αποσυνέλιξης (fitting - deconvolution) και άλλες.



(α)



(β)

Σχήμα Π10: Περιβάλλον εργασίας λογισμικού επεξεργασίας φασμάτων JASCO και χαρακτηριστικές λήψεις φασμάτων (απεικόνιση “stack – move” μετά από ψηφιακή επεξεργασία σήματος)

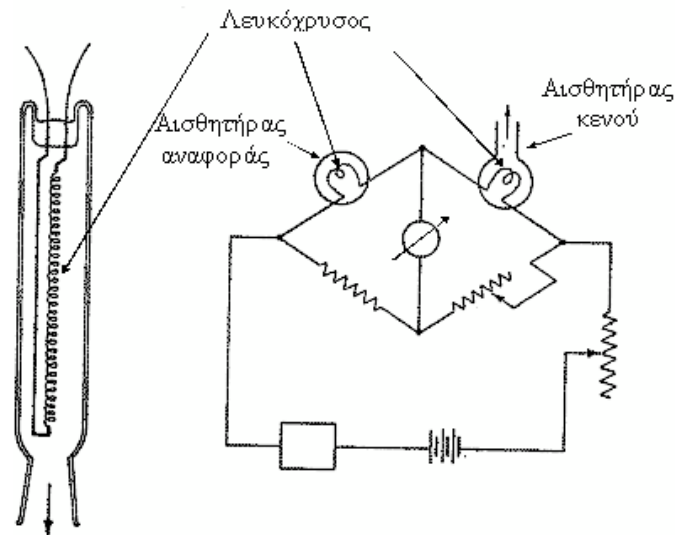
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΙΕΣΗΣ – ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (*P – T Control Systems*)

1) Αισθητήρες

A) Έλεγχος Κενού

Μετρητής Χαμηλού Κενού Pirani

Η αρχή λειτουργίας των μετρητών αυτής της κατηγορίας στηρίζεται στην εξάρτηση των θερμικών απωλειών ενός λεπτού θερμού νήματος από την πίεση του αερίου που το περιβάλλει. Το νήμα αυτό έχει διάμετρο 10 – 20 μm, μήκος 5 – 10 cm και τεντώνεται στον άξονα ενός σωλήνα, η διάμετρος του οποίου είναι 3 – 5 cm όπως φαίνεται στο σχήμα Π11.



Σχήμα Π11: Μετρητής Pirani

Τρεις είναι οι μηχανισμοί θερμικών απωλειών του νήματος:

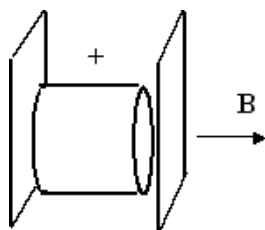
- α)** η θερμική αγωγιμότητα προς τα ψυχρά άκρα των στηριγμάτων,
- β)** η ακτινοβολία και
- γ)** η θερμική αγωγιμότητα του αερίου που περιβάλλει το νήμα.

Μόνο ο τελευταίος μηχανισμός προκαλεί μεταβολή της θερμοκρασίας του νήματος συναρτήσει της πίεσης γι' αυτό γίνεται προσπάθεια με τροποποίηση της κατασκευής του μετρητή να μειωθεί η επίδραση των δυο άλλων μηχανισμών όσο αυτό είναι εφικτό. Ο πρώτος, μέσω της μείωσης του λόγου της διαμέτρου προς το μήκος του νήματος και ο δεύτερος μέσω της μείωσης της θερμοκρασίας του νήματος. Έτσι, στα μανόμετρα το νήμα γίνεται όσο το δυνατό λεπτότερο, ενώ η θερμοκρασία του νήματος δεν ξεπερνά τους 300 °C. Οι θερμικές απώλειες μειώνονται στο ελάχιστο όταν η πίεση είναι 10^{-4} mbar.

Καθώς η πίεση αυξάνεται, η θερμοκρασία του νήματος μειώνεται. Έτσι, σε έναν βαθμονομημένο μετρητή η πίεση μετριέται μέσω των μεταβολών της θερμοκρασίας του νήματος. Η μεταβολή της θερμοκρασίας του νήματος συνήθως μετριέται μέσω της μέτρησης της μεταβολής της αντίστασής του. Αυτό γίνεται συνήθως με τη βοήθεια μιας γέφυρας Wheatstone και τότε το όργανο αυτό ονομάζεται μανόμετρο Pirani.

Μετρητής Υψηλού Κενού Penning

Η κυψελίδα Penning που είναι το βασικό εξάρτημα σε τέτοιου τύπου μετρητές αποτελείται από δύο παράλληλα μεταλλικά δισκία και έναν κύλινδρο που βρίσκεται ανάμεσά τους με τον άξονά του κάθετο στο επίπεδο των δισκίων, όπως στο σχήμα Π12. Οι διαστάσεις της κυψελίδας είναι περίπου 3 cm και η διάμετρος του κυλίνδρου είναι περίπου ίση με το ύψος του. Οι δίσκοι συνδέονται με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής υψηλής τάσης και έτσι συγκροτούν τη λεγόμενη «κάθοδο» της συσκευής. Ο κύλινδρος συνδέεται με τον θετικό πόλο της πηγής, και, όπως έχει καθιερωθεί, το ηλεκτρόδιο αυτό ονομάζεται «άνοδος» της συσκευής. Ο κύλινδρος απέχει από τους δίσκους περίπου 3 mm.



Σχήμα Π12: Η κυψελίδα Penning

Η διάταξη αυτή τοποθετείται εντός σταθερού μαγνητικού πεδίου που το δημιουργεί ένας μόνιμος μαγνήτης. Η έντασή του είναι της τάξης του 0,2 – 0,3 T και η κατεύθυνσή του συμπίπτει με τον άξονα συμμετρίας του κυλίνδρου. Αν στα ηλεκτρόδια της κυψελίδας εφαρμοστεί τάση 5 – 6 kV, εντός του κυλίνδρου θα αρχίσει σχεδόν αμέσως η ηλεκτρική εκκένωση, ακόμα και όταν η πίεση είναι της τάξεως των 10^{-12} Torr. Η εκκένωση διατηρείται και σε τόσο χαμηλές πιέσεις λόγω της μεγάλης διαδρομής που κάνουν τα ηλεκτρόνια του πλάσματος πριν καταλήξουν στην άνοδο. Η τροχιά τους θυμίζει σπείρα με πολύ μικρό βήμα. Έτσι αυξάνεται η πιθανότητα ιονισμού των μορίων ακόμα και όταν η συγκέντρωσή τους είναι πολύ μικρή. Σε χαμηλές πιέσεις, η διαδρομή των ηλεκτρονίων φτάνει τις εκατοντάδες ή ακόμα και χιλιάδες μέτρα, παρά το ότι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι μόνο μερικά εκατοστά. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος, λόγω της μεγάλης τους μάζας, επηρεάζονται λιγότερο από το μαγνητικό πεδίο. Συνεπώς, η διαδρομή τους προς την κάθοδο είναι σχεδόν ευθύγραμμη και ο χρόνος παραμονής τους στο πλάσμα πολύ πιο μικρός. Έτσι ο ρόλος των ιόντων στη διατήρηση της ηλεκτρικής εκκένωσης είναι περιορισμένος. Ο μεγάλος χρόνος παραμονής των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό της κυψελίδας εξηγεί και το αρνητικό πρόσημο του φορτίου που έχει το πλάσμα. Το βασικό πλεονέκτημα που εκμεταλευόμαστε στο εγραστήριο IR είναι το γεγονός ότι η κυψελίδα Penning ταυτόχρονα είναι και μετρητής κενού, αφού το ιοντικό ρεύμα της αντλίας είναι ανάλογο της πίεσης.

Μετρητής Υψηλού Κενού (Λυχνία Ιόντων Varian 564)

Αρχικά οι μετρητές ιόντων κάλυπταν το διάστημα 10^{-4} – 10^{-7} Torr. Όταν όμως προέκυψε η ανάγκη μέτρησης κενού υψηλότερου από 10^{-7} Torr, ο μετρητής έδειχνε την τιμή 10^{-8} Torr ακόμα και όταν υπήρχε η βεβαιότητα ότι η πίεση ήταν μικρότερη από 10^{-10} Torr. Έτσι, παρά το ότι η πίεση στο σύστημα μειωνόταν, για κάποιο λόγο το ιοντικό ρεύμα δε μειωνόταν αντιστοίχως.

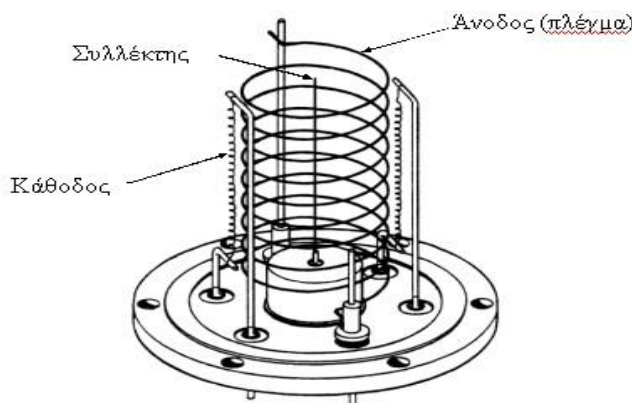
Μελετώντας το σύστημα διαπιστώθηκε ότι στις μικρές πιέσεις η μεγάλη τιμή του ρεύματος που ρέει στο κύκλωμα του συλλέκτη οφείλεται στα φωτοηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το συλλέκτη, υπό την επίδραση μαλακών ακτίνων X που δημιουργούνται στην άνοδο του μετρητή. Τα φωτοηλεκτρόνια συλλέγονται από την άνοδο και η φορά του ρεύματος που δημιουργείται συμπίπτει με αυτή του ιοντικού. Συνεπώς, το ρεύμα που ρέει στο κύκλωμα του συλλέκτη έχει δύο συνιστώσες, το ιοντικό ρεύμα, το οποίο εξαρτάται από την πίεση και το ρεύμα των φωτοηλεκτρονίων το οποίο ουσιαστικά παραμένει σταθερό αφού αυτό εξαρτάται μόνο από την ένταση των ακτίνων X η οποία παραμένει επίσης σταθερή (μιας και εξαρτάται μόνο από την ενέργεια των ηλεκτρονίων με την οποία αυτά βομβαρδίζουν την άνοδο και το ρεύμα που αυτή συλλέγει).

Έτσι:

$$I_{\Sigma} = I_i + I_{\phi} \quad (\text{Π5})$$

Το ρεύμα αυτό οδηγείται στο ηλεκτρονικό μετρητή varian multigaugage ο οποίος με κατάλληλη βαθμονόμηση παρέχει ενδείξεις πίεσης. Σε χαμηλές πιέσεις που το ιοντικό ρεύμα είναι πολύ μικρότερο του φωτοηλεκτρικού, ο μετρητής ρεύματος ουσιαστικά μετρά μόνο το φωτοηλεκτρικό ρεύμα.

Έτσι γίνεται σαφές ότι για να γίνει δυνατή η μέτρηση του υπερυψηλού κενού, το φωτοηλεκτρικό ρεύμα πρέπει να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με μείωση του εμβαδού του συλλέκτη. Ριζική αντιμετώπιση του προβλήματος έγινε από τους Bayard και Alpert οι οποίοι κατόρθωσαν να μειώσουν το φωτοηλεκτρικό ρεύμα πάνω από 1000 φορές. Οι μετρητές αυτού του τύπου, στη μορφή που πρωτοπροτάθηκαν, μειονεκτούσαν μόνο σε ένα σημείο: είχαν περίπου 10 φορές μικρότερη ευαισθησία. Η μικρή ευαισθησία οφειλόταν στις απώλειες των ιόντων από τις δύο βάσεις της σπειροειδούς ανόδου. Όταν στις δύο αυτές βάσεις τοποθετήθηκαν δύο μεταλλικοί δίσκοι, ηλεκτρόδια – τάπες και εφαρμόστηκε σε αυτά το δυναμικό της ανόδου που είναι απωστικό για τα ιόντα, η ευαισθησία του μετρητή αμέσως επανήλθε στα επίπεδα που είχε ο μετρητής πρώτης γενιάς. Έκτοτε, ο μετρητής της πρώτης γενιάς εκτοπίστηκε από το μετρητή τύπου Bayard-Alper.



Σχήμα Π13: Λυχνία ιόντων Varian

Για τη μέτρηση του κενού χρησιμοποιείται παράλληλα με τα υπόλοιπα υποσυστήματα πολλές φορές και το σύστημα του θερμοζεύγους, έναν κατά τα άλλα μετρητή θερμοκρασίας, αλλά αυτό θα αναπτυχθεί στην επόμενη παράγραφο.

B) Έλεγχος Θερμοκρασίας

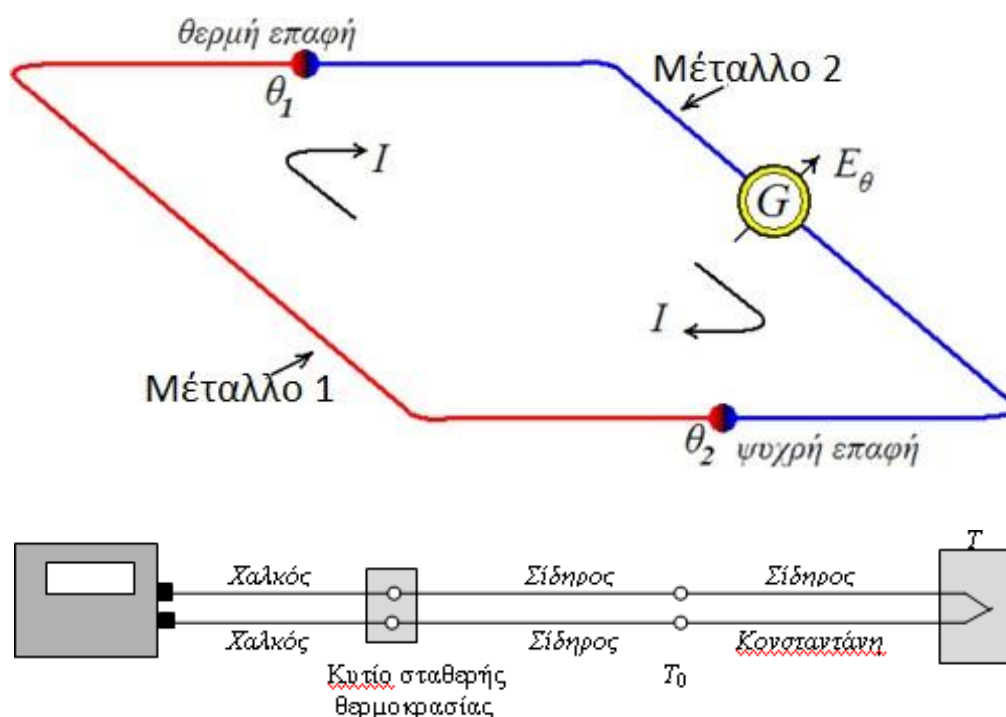
Μετρητής Θερμοζεύγους ή Θερμοηλεκτρικού Ζεύγους

Ένα θερμοζεύγος αποτελεί ένα εξαιρετικά διαδεδομένο είδος ανιχνευτή θερμοκρασίας, υψηλής ακρίβειας και χαμηλού κόστους. Το θερμοζεύγος (ή θερμοηλεκτρικό στοιχείο) είναι ένα σύστημα από δύο διαφορετικά μεταλλικά σύρματα που οι άκρες τους είναι κολλημένες μεταξύ τους (επαφές). Κάθε επαφή βρίσκεται σε διαφορετική θερμοκρασία, η μία στο εσωτερικό του θαλάμου του φούρνου ή του υπό θερμομέτρηση θαλάμου-δείγματος και η άλλη στο περιβάλλον έξω απ' αυτόν. Όταν δύο διαφορετικά μέταλλα βρίσκονται σε επαφή αναπτύσσεται μεταξύ τους διαφορά δυναμικού που λέγεται τάση επαφής, ως αποτέλεσμα της διαφορετικής πυκνότητας

ελευθέρων ηλεκτρονίων σε κάθε μέταλλο. Τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια κινούνται «άτακτα» μέσα στο μεταλλικό κρύσταλλο και στο σημείο της επαφής πολλά από αυτά διέρχονται από το ένα μέταλλο στο άλλο. Έτσι έχουμε καθαρή ροή ηλεκτρονίων από το μέταλλο της μεγαλύτερης ηλεκτρονικής πυκνότητας στη δεδομένη θερμοκρασία προς το άλλο και δημιουργία διαφοράς δυναμικού επαφής E_{θ} . Η τελευταία είναι ανάλογη της διαφοράς θερμοκρασίας των δύο επαφών:

$$E_{\theta} = C \cdot \Delta\theta \quad (\text{Π6})$$

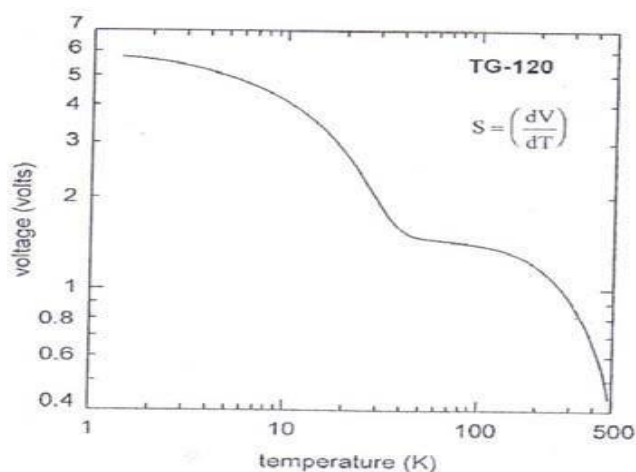
όπου $\Delta\theta = \theta_{\text{φουρνου}} - \theta_{\text{περιβάλλοντος}}$ και C ο συντελεστής θερμοηλεκτρικής τάσης (διαφορετικός και μοναδικός για κάθε ζεύγος μετάλλων). Όταν οι επαφές έχουν την ίδια θερμοκρασία οι τάσεις που αναπτύσσονται είναι ίσες και αντίθετες οπότε το ρεύμα ελέγχου στο κύκλωμα του αισθητήρα είναι μηδέν. Όταν όμως βρεθούν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, τότε λόγω της διαφορετικής αύξησης της κινητικής ενέργειας των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα διάφορα μέταλλα (δεδομένης αύξησης της θερμοκρασίας) έχουμε διαφορετικά δυναμικά στις δύο επαφές και ανάπτυξη καθαρής ηλεκτρεγερτικής δύναμης στο κύκλωμα του αισθητήρα (φαινόμενο Seebeck), που ανιχνεύεται από το πολύμετρο και φαίνεται σε εμάς ως ψηφιακή ένδειξη mV όπως φαίνεται στο σχήμα Π14. Βέβαια, ενώ το θερμοζεύγος είναι είδος ανιχνευτή θερμοκρασίας, στο σύστημα κενού χρησιμοποιείται για τη μέτρηση πίεσης αξιοποιώντας το γεγονός ότι η θερμική αγωγιμότητα του αερίου ελαττώνεται με μείωση της πίεσης. Το θερμοζεύγος συνδέεται με νήμα στο οποίο λόγω διέλευσης ρεύματος αναπτύσσεται θερμοκρασία που προσεγγίζει τους 350 °C. Όταν στο νήμα αυτό διατηρείται σταθερή ισχύς, η ηλεκτρεγερτική δύναμη που μετριέται από το θερμοζεύγος θα μεταβάλλεται αντιστοίχως με την πίεση. Αυτή η μεταβολή σχετίζεται άμεσα με τις απώλειες θερμότητας από το αέριο στο περιβάλλον. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη που μετριέται από το θερμοζεύγος αποτυπώνεται σε μια κλίμακα που έχει βαθμονομηθεί για πίεση.



Σχήμα Π14: Σύστημα θερμοζεύγους και αρχή λειτουργίας

Θερμόμετρο διόδου Γαλλίου – Αλουμινίου – Αρσενικού

Η τάση που μετράται στα άκρα της διόδου γαλλίου – αλουμινίου – αρσενικού (GaAlAs) TG-120P συναρτίζει της θερμοκρασίας στη θερμοκρασιακή περιοχή $1,4\text{K} \leq T \leq 500\text{K}$, που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα Π14, είναι το μέγεθος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση χαμηλών θερμοκρασιών ($T < 10\text{K}$). Η διόδος TG-120P GaAlAs είναι πολωμένη ανάστροφα και διαρρέεται από σταθερό ρεύμα βέλτιστης τιμής 10 μA . Δείχνει ιδιαίτερα υψηλή ευαισθησία (dV/dT) σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως φαίνεται στο σχήμα Π14. Επιπλέον η τάση της διόδου GaAlAs, και κατά συνέπεια, και η σχετική θερμοκρασιακή μεταβολή, έχει σχετικά μικρή εξάρτηση από το μαγνητικό πεδίο, γεγονός που τις καθιστά ιδανικές για εφαρμογές υπό μαγνητικό πεδίο μέχρι 5T ($\Delta T/T < 4\%$ για $B < 5\text{T}$ και $T > 4,2\text{K}$). Όλα τα θερμόμετρα είναι τοποθετημένα στην περιοχή του κρουστάτη όπου επιτυγχάνεται η χαμηλότερη θερμοκρασία. Ιδιαίτερα το θερμοστοιχείο Au/Fe-NiCr που θα περιγράψουμε παρακάτω είναι προσαρμοσμένο πάνω στο δειγματοφορέα.

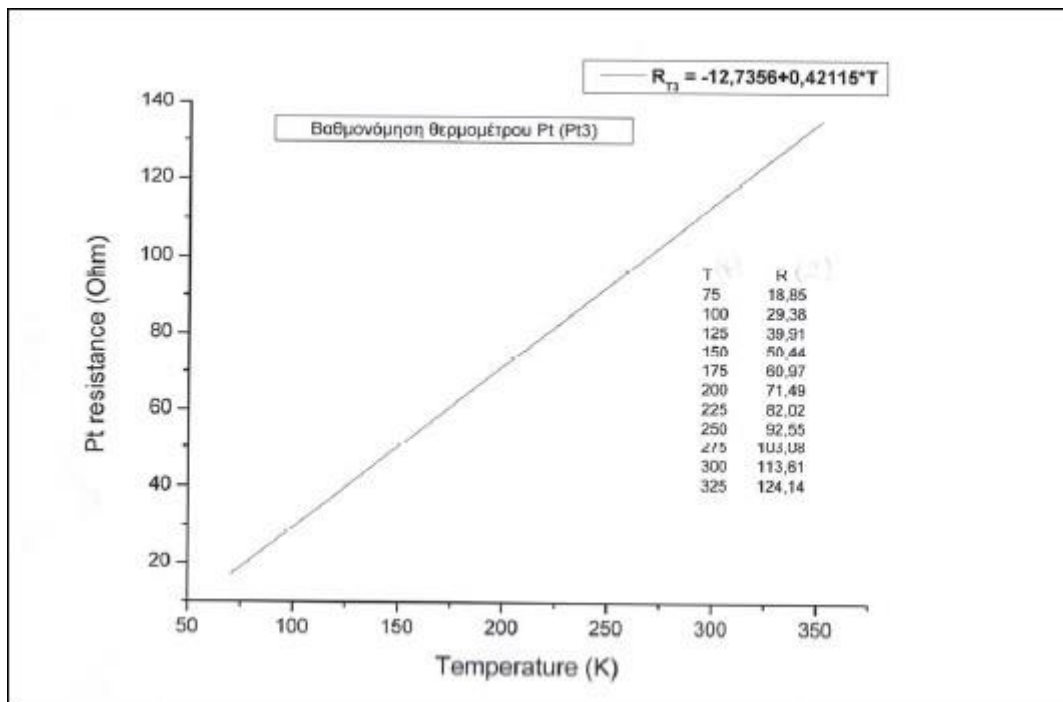


**Σχήμα Π15: Μεταβολή τάσης συναρτίζει της θερμοκρασίας στη δίοδο GaAlAs
Θερμόμετρο αντίστασης Πλατίνας**

Η αρχή λειτουργίας του θερμομέτρου αντίστασης πλατίνας (Pt) βασίζεται στη γραμμική εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασής του από τη θερμοκρασία, όταν αυτή διαρρέεται από μικρό ρεύμα, όπως φαίνεται από το σχήμα Π16. Η γραμμικότητα αυτή εξασφαλίζεται για τη θερμοκρασιακή περιοχή $14 \leq T \leq 800\text{K}$.

Θερμοστοιχείο Au/Fe – NiCr

Η αναγκαιότητα μέτρησης χαμηλών θερμοκρασιών επιβάλλει τη χρήση του θερμοστοιχείου Au/Fe-NiCr εξ' αιτίας της υψηλής του ευαισθησίας στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών ($0 \leq T \leq 300\text{K}$). Στον κρουστάτη του εργαστηρίου το θερμοστοιχείο Au/Fe-NiCr είναι προσαρμοσμένο ακριβώς πάνω στο δειγματοφορέα και η ύπαρξή του αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο μέτρησης της θερμοκρασίας.

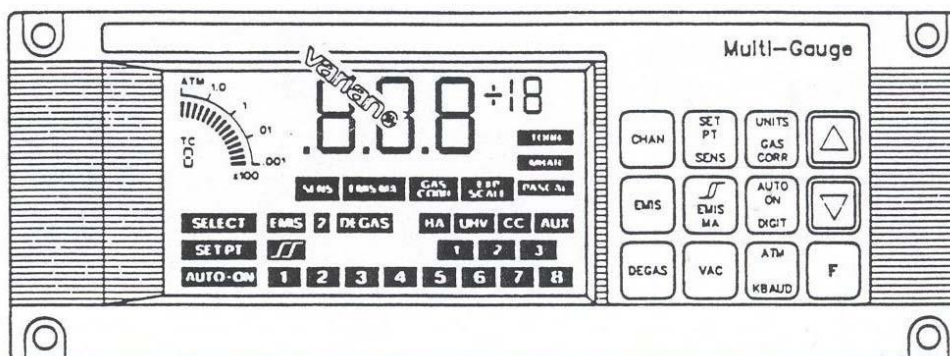


Σχήμα Π16: Διάγραμμα βαθμονόμησης αντίστασης πλατίνας Pt

Π) Κονσόλες χειρισμού και απεικονίσεις ενδείξεων

Κονσόλα υψηλού κενού

Το θερμοζεύγος και ο μετρητής ιόντων 564 (λυχνία ιόντων) στέλνουν τις ενδείξεις για την πίεση στο όργανο Varian multigaug. Το όργανο αυτό έχει στο εσωτερικό του κάρτες διασύνδεσης οι οποίες με τις κατάλληλες βαθμονομήσεις μετατρέπουν τα δεδομένα σε μετρήσεις πίεσης. Στο σχήμα Π17 φαίνεται η εμπρόσθια όψη του οργάνου αυτού. Στη δεξιά μεριά της εμπρόσθιας όψης υπάρχει ένα πληκτρολόγιο με 12 πλήκτρα που χρησιμοποιείται για να ελέγχει τις λειτουργίες του μετρητή. Μετά το πάτημα οποιουδήποτε πλήκτρου θα εμφανιστεί μια ένδειξη στην οθόνη δίπλα στους διακόπτες. Παρακάτω παρουσιάζεται η λειτουργία των δυο βασικών πλήκτρων που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ποιότητας του κενού.



Σχήμα Π17: Πρόσωση κονσόλας οργάνου Varian Multigaug

CHAN: Με το πλήκτρο αυτό μπορούμε να επιλέξουμε να εμφανίζεται στην οθόνη η ένδειξη της πίεσης που μετρά το θερμοζεύγος ή ο μετρητής ιόντων 564. Επειδή ο μετρητής αυτός υποστηρίζει την εγκατάσταση μέχρι και τεσσάρων θερμοζευγών (κανάλια), για να μεταβούμε από το θερμοζεύγος μέτρησης στο μετρητή ιόντων 564 πιέζουμε το «CHAN» έως ότου εμφανιστεί στην οθόνη η ένδειξη κόκκινου χρώματος “EMIS OFF”.

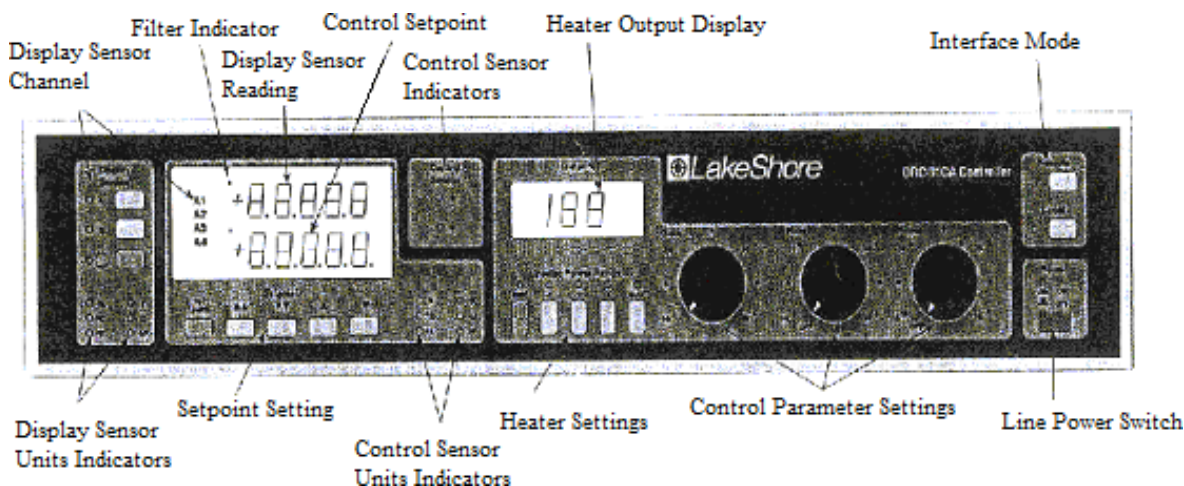
EMIS: Το πλήκτρο αυτό χρησιμοποιείται τόσο για την ενεργοποίηση, όσο και για την απενεργοποίηση του μετρητή ιόντων 564. Όταν ενεργοποιείται η επιγραφή “OFF” σβήνει η λυχνία και μένει δίπλα στο κόκκινο “EMIS” η κόκκινη ένδειξη “1”. Αυτό σημαίνει ότι στον μετρητή είναι εγκατεστημένος μόνο ένας μετρητής 564, από τους δυο που υποστηρίζει η συσκευή. Υπενθυμίζουμε ότι για να ενεργοποιήσουμε τον μετρητή ιόντων 564 η πίεση πρέπει να είναι ίση ή και μικρότερη από την τιμή $6 \cdot 10^{-2}$ Torr εργαζόμενοι σε περιβάλλον ειδικά ελλοχεύει σοβαρός κίνδυνος καταστροφής της λυχνίας ιόντων.



Σχήμα Π18: Πρόσοψη κονσόλας χειρισμού στροβιλομοριακής αντλίας (Turbomolecular Varian)

Ελεγκτής Θερμοκρασίας – Heater

Η πρόσοψη του Temperature Controller (Lake Shore DRC – 91CA) απεικονίζεται στο σχήμα Π19. Πάνω στο σχήμα σημειώνονται οι λειτουργίες των πλήκτρων του οργάνου, που επεξηγούνται εν συντομία.



Σχήμα Π19: Πρόσοψη Lakeshore DRC-91CA Temperature Controller

Εκτός από τις ενδείξεις θερμοκρασίας που παρέχει, αναλαμβάνει και τη σημαντικότερη λειτουργία του «Heater» όπως περιγράφεται παρακάτω:

Line power switch: Είναι ο διακόπτης τροφοδοσίας της συσκευής .

Interface mode: Είναι πλήκτρα με τα οποία επιλέγεται η local ή remote λειτουργία του οργάνου. Δίπλα σε κάθε ένα, από τα πλήκτρα αυτά, υπάρχει ενδεικτική λυχνία, ώστε να βλέπει ο χρήστης ποια από τις λειτουργίες χρησιμοποιεί τον όργανό μας. Τονίζεται επίσης πώς όταν έχει επιλεγεί η λειτουργία remote, το όργανο επανέρχεται στη λειτουργία local, με απενεργοποίηση και εκ νέου ενεργοποίηση.

Control parameter settings: Είναι διακόπτες για τη ρύθμιση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας. Απαιτείται να λειτουργεί ο heater.

Heater settings: Είναι πλήκτρα με τα οποία ρυθμίζεται η τροφοδοσία (μπλε πλήκτρο) καθώς και η ισχύς (λευκά πλήκτρα) του heater. Ο Heater είναι μια ηλεκτρική αντίσταση που χρησιμοποιείται για θέρμανση του συστήματος, όταν αυτό μεταβαίνει από τις χαμηλές θερμοκρασίες προς τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Έχει τρεις διαβαθμίσεις ισχύος, και μια μέγιστη.

Heater output display: Οθόνη που δείχνει την παρεχόμενη ισχύ θέρμανσης του heater σε ποσοστό επί τοις εκατό (%)

Control sensor indicators: Είναι ενδεικτικές λυχνίες που δείχνουν ποιος αισθητήρας χρησιμοποιείται την τρέχουσα στιγμή της μέτρησης. Το όργανο διαθέτει αισθητήρες μέτρησης τάσης και θερμοκρασίας, σε όλες τις κλίμακες(° C, F, K).

Control sensor unit indicators: Είναι ενδείξεις που εμφανίζουν σε τι μονάδες μετράει το όργανο με τον όποιο αισθητήρα ελέγχου έχει επιλεγεί.

Setpoint settings: Είναι πλήκτρα ρύθμισης της θερμοκρασίας, την οποία το όργανο προσπαθεί να σταθεροποιήσει τροφοδοτώντας κατάλληλα το Heater. Συγκεκριμένα η αντίσταση πλατίνης, η οποία είναι συνδεδεμένη με το Temperature Controller, δίνει τη δυνατότητα στο σύστημα να αυξήσει ή να διατηρήσει σταθερό το ρυθμό θέρμανσης, μέχρι να εξισορροπήσει η καταγραφόμενη από την αντίσταση τάση με την αυτή που επιβάλλουμε εξωτερικά. Αν απαιτείται θέρμανση του συστήματος, αυτή πραγματοποιείται με βάση το φαινόμενο Joule. Ο Temperature Controller δίνει εντολή να σταλεί ρεύμα με καθορισμένο ρυθμό σε μία αντίσταση τυλιγμένη γύρω

από το δειγματοφορέα. Το μπλε πλήκτρο χρησιμοποιείται για την εισαγωγή αρνητικού ή θετικού προσήμου, που χρησιμοποιείται όταν η κλίμακα θερμοκρασίας που μετράει το όργανο είναι η κλίμακα Celsius. Τα επόμενα 2 πλήκτρα με τα δύο βέλη χρησιμοποιούνται για αύξηση ή μείωση ακέραιων τιμών της θερμοκρασίας, ενώ τα πλήκτρα με το απλό βέλος χρησιμεύουν για αύξηση ή μείωση των δεκαδικών ψηφίων της τιμής της θερμοκρασίας.

Control Setpoint: Κάτω ένδειξη της οθόνης, που φαίνεται η τιμή της θερμοκρασίας που επιλέχθηκε.

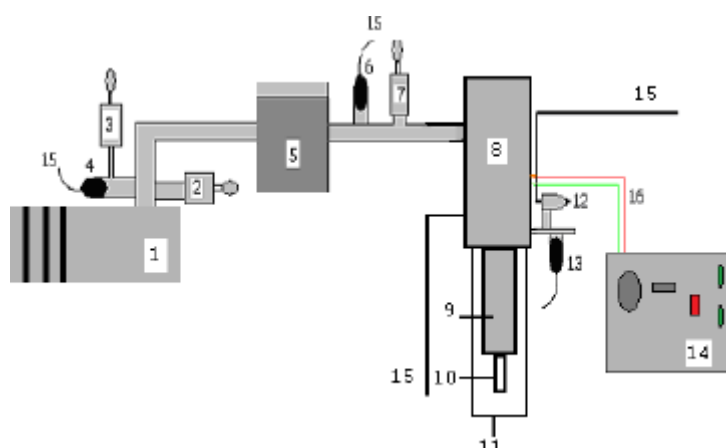
Display sensor reading: Πάνω ένδειξη στην οθόνη που δείχνει την τιμή τάσης της διόδου ή θερμοκρασίας του θερμομέτρου Pt που δείχνει το όργανο, ανάλογα με την επιλογή στο 12.

Filter indicator: Είναι μια ενδεικτική λυχνία, που δείχνει αν έχει ενεργοποιηθεί ένα φίλτρο αποκοπής θορύβου.

Display sensor channel: Εμφανίζει αν έχει επιλεγεί το κανάλι μέτρησης θερμοκρασίας ή τάσης. Η επιλογή γίνεται με τα πλήκτρα A και B που υπάρχουν στο αριστερό μέρος του οργάνου. Στην οθόνη φαίνεται η θερμοκρασία που προσδιορίζεται με βάση το θερμομέτρο Pt ή η τάση στα άκρα της διόδου, αντίστοιχα.

Display sensor channel indicator Εμφανίζει τις μονάδες στις οποίες μετράει το τρέχον κανάλι του οργάνου.

Η βασική διάταξη των συνδεδεμένων συστημάτων ψύξης – κενού φαίνεται στα παρακάτω σχήματα.



- | | |
|---|---|
| 1: Μηχανική αντλία (Alcatel- Pascal Vacuum Pump) | 9: Κεφαλή ψύξης κρυστάτη |
| 2: Βαλβίδα αερισμού Μηχανικής αντλίας | 10: Υποδοχέας δείγματος (δειγματοφορέας) |
| 3: Αυτόματη βαλβίδα στεγανοποίησης | 11: Δοχείο κενού |
| 4: Μετρητής χαμηλού κενού τύπου Pirani (Leybold Compitron CM30) | 12: Μετρητής υψηλού κενού (Varian 564) |
| 5: Στροβιλομοριακή αντλία υψηλού κενού (Alcatel ATP 80) | 13: Θερμοζεύγος |
| 6: Μετρητής υψηλού κενού τύπου Penning (Leybold Compitron CM30) | 14: Συμπιεστής αερίου ηλίου |
| 7: Βαλβίδα αερισμού κρυστάτη | 15: Καλώδια προς ψηφιακά όργανα μέτρησης |
| 8: Θάλαμος εκτόνωσης ηλίου | 16: Γραμμή παροχής συμπιεσμένου ηλίου (πράσινη) |

Σχήμα Π20: Σχεδιάγραμμα συστήματος κενού και ψύξης



(α)



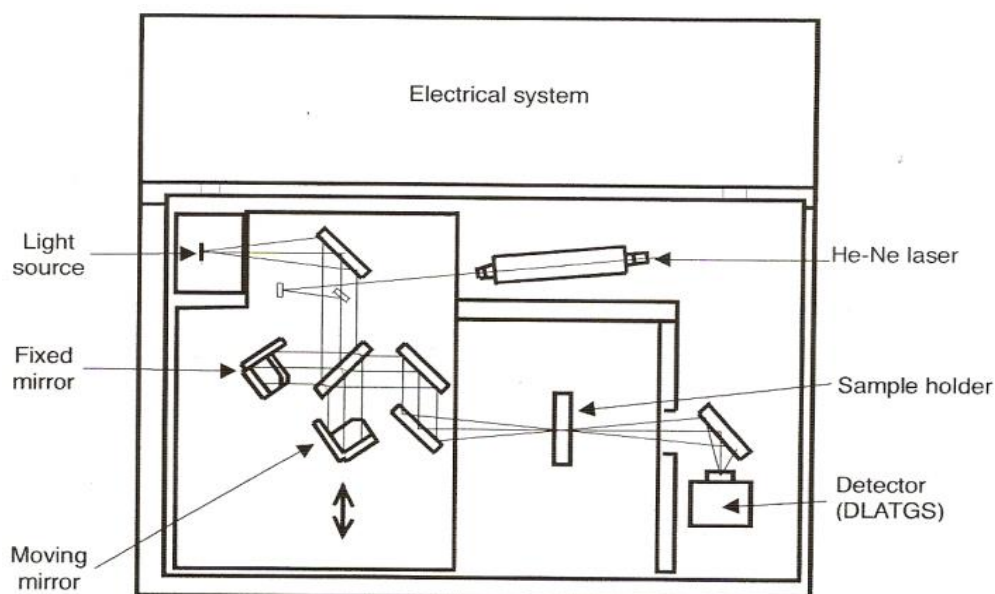
(β)

Σχήμα Π21: Φωτογραφία πειραματικής διάταξης διεξαγωγής μετρήσεων

Π2.ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟΥ FT/IR

Main Unit Specifications

Measurement wavenumber range:		7,800 to 360 cm^{-1}
Display wavenumber range:		7,900 to 0 cm^{-1}
Wavenumber accuracy:		Within $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ (theoretical value)
Resolution	FT/IR-460:	0.9, 2, 4, 8, 16 cm^{-1}
	FT/IR-470:	0.9, 2, 4, 8, 16 cm^{-1}
	FT/IR-480:	0.5, 0.9, 2, 4, 8, 16 cm^{-1}
Optical system:		Single beam
Sample chamber:		175 mm (W) \times 255 mm (D) \times 170 mm (H)
Sample chamber light path:		Center focus, light axis 70 mm high
Interferometer:		45° incident Michelson interferometer Corner cube is used, sealed structure
Interferometer drive:		Mechanical bearing, electromagnetic drive
Interferometer drive speed:		AUTO, 2.0, 4.0 mm/sec
	AUTO DLATGS	2.0 mm/sec.
	MCT (optional)	4.0 mm/sec.
Beam splitter:		Wide bandwidth type, KBr
Light source:		Ceramic
Detector :		DLATGS
		(Optional) W-MCT, M-MCT, N-MCT
Signal-to-noise ratio	FT/IR-460:	15,000 : 1 (4 cm^{-1} at near 2,200 cm^{-1})
	FT/IR-470:	22,000 : 1 (4 cm^{-1} at near 2,200 cm^{-1})
	FT/IR-480:	24,000 : 1 (4 cm^{-1} at near 2,200 cm^{-1})
Gain switching:		AUTO
		1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 times
100%T line flatness:		Within $100 \pm 1.0\%T$ (4,000 to 700 cm^{-1} , continuous repetitive measurement)
Dimensions (main unit only):		590 (W) \times 550 (D) \times 257 (H) mm
Weight (main unit only):		42.0 kg



Σχήμα Π22: Σχεδιάγραμμα φασματομέτρου

Π3.ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ

Το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο μορφοποιημένο σε ράβδους οι οποίες κόβονται εγκάρσια σε διάφορα επιθυμητά πάχη σχηματίζοντας τα λεγόμενα wafer. Τεμαχίζοντας τα τελευταία σε μικρά κομμάτια επιθυμητού σχήματος και μεγέθους προκύπτουν τα δείγματα που χρησιμοποιούμε όπως είναι αυτά που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα Π23.



Σχήμα Π23: Εικόνες δειγμάτων πυριτίου

Τα δείγματα λειαίνονται στις παράπλευρες πλατιές τους επιφάνειες μέσω τριβής σε ειδικά τριβεία η τραχύτητα των οποίων μειώνεται σταδιακά ώστε να αφαιρείται ολοένα και λιγότερο υλικό, με σκοπό την μορφοποίηση του σχήματος. Αυτό εξυπηρετεί δύο λόγους: την προσαρμογή τους στις διαστάσεις του δειγματοφορέα ή της διάταξης αλλά και για την απομάκρυνση τυχόν επιφανειακών στρωμάτων οξειδίου, ακαθαρσιών ή την εξάλειψη έντονων επιφανειακών ανωμαλιών. Πολλές φορές απαιτείται η χρήση διαμαντόσκονης ή και λιπαντικού για αποτελεσματικότερη επιφανειακή λείανση των δειγμάτων. Μετά την αρχική λείανσή τους μετράται ξανά το πάχος τους και καταχωρείται στο αρχείο δειγμάτων. Το πάχος αυτό δεν αλλάζει στη συνέχεια καθ' όλες τις κατεργασίες που υφίσταται το δείγμα.

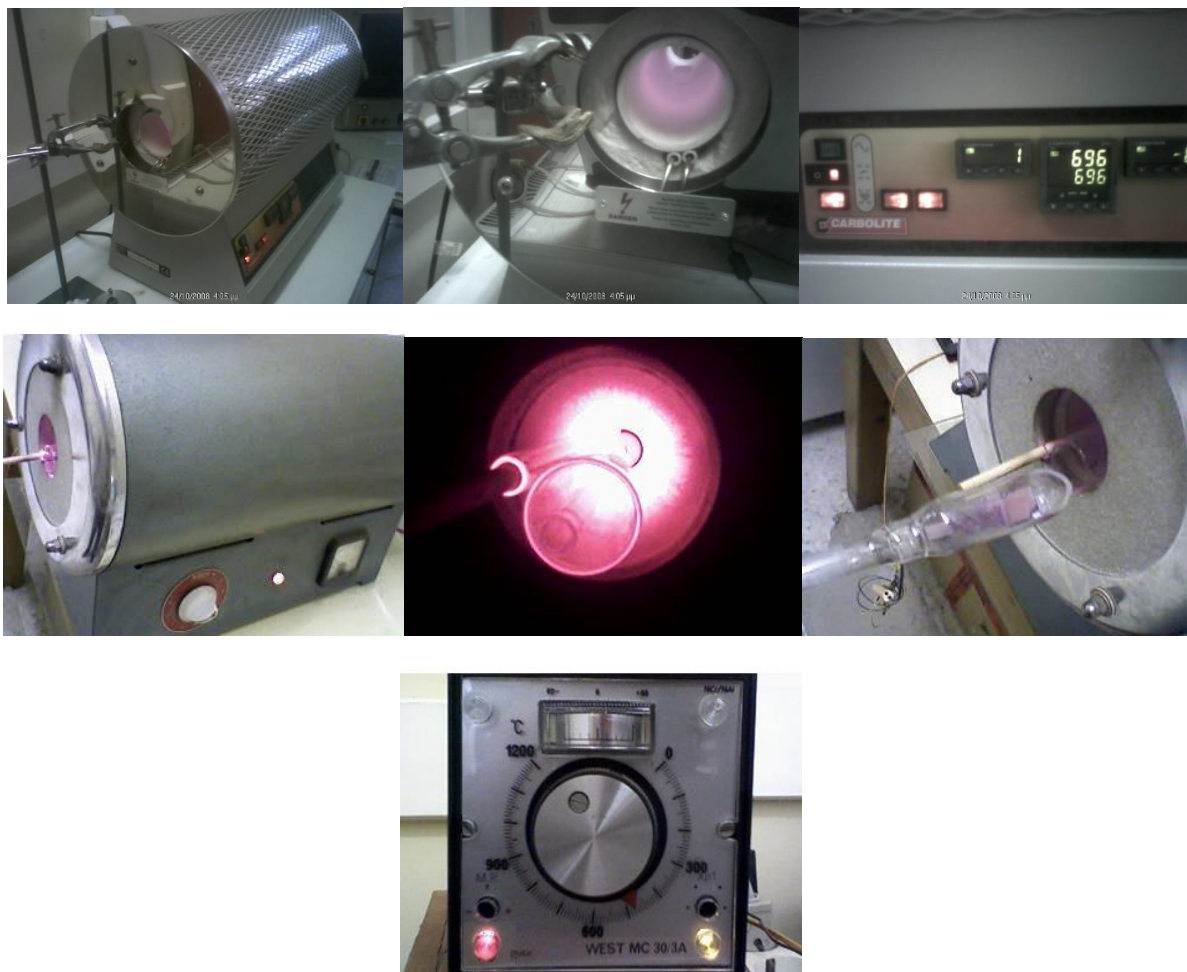
Επειδή κατά τη θέρμανση των κρυστάλλων πυριτίου, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες, δημιουργείται σταδιακά στην επιφάνεια τους ένα λεπτό στρώμα οξειδίου (ως αντίδραση κυρίως με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα) το οποίο είναι σκουρόχρωμο, μετά από διαδοχικές θερμάνσεις σε όλο και υψηλότερες θερμοκρασίες, παρατηρούμε τα δείγματα μας από σιλικόνια και αργυρόχρωμα, να μαυρίζουν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη διέλευση της IR ακτινοβολίας κατά τη μέτρηση και ως εκ τούτου την αλλοίωση των μετρήσεων, καθώς και την αναγκαιότητα περισσότερων επαναλήψεων μέτρησης του φάσματος από το όργανο για την εξαγωγή ικανοποιητικής ποιότητας φάσματος.

Εφ' όσον η δημιουργία στρώματος επιφανειακών οξειδίων είναι αναπόφευκτη, φροντίζουμε μετά από κάθε θερμική κατεργασία να το απομακρύνουμε από τους κρυστάλλους μας. Αυτό επιτυγχάνεται με τριβή των επιφανειών των δειγμάτων μας πάνω σε μία ειδική, για το σκοπό αυτό, επιφάνεια που ονομάζεται τριβείο. Η επιφάνεια αυτή έχει την υφή ακατέργαστου δέρματος, διαθέτει πολύ πυκνά, λεπτά και κοντά τριχίδια που φύονται με συγκεκριμένη φορά και είναι όλα προσανατολισμένα σε συγκεκριμένη κατεύθυνση επιτρέποντας την ομοιόμορφη τριβή με τις έδρες των κρυσταλλικών μας δειγμάτων. Τέλος για τον πλήρη καθαρισμό των δειγμάτων προτού τοποθετηθούν στο θάλαμο μέτρησης του οργάνου, τρίβονται σε χαρτί, με υψηλής καθαρότητας ακετόνη (ή προπανάνη $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ είναι σώμα υγρό, άχρωμο με ευχάριστη μυρωδιά, διαλυτή στο

νερό και αποτελεί άριστο διαλυτικό μέσο), μια ουσία εξαιρετικά πτητική που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό δειγμάτων και την απομάκρυνση των επιφανειακών ακαθαρσιών του. Αυτό διότι οποιαδήποτε ακαθαρσία, είναι δυνατόν κατά τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες να προκαλέσει αλλοιώσεις στους κρυστάλλους.

Ο χώρος ανοπτήσεων που χρησιμοποιήσαμε για τις περισσότερες από τις ανοπτήσεις που πραγματοποιήσαμε περιλαμβάνει τα εξής στοιχεία:

1. Ειδικούς ηλεκτρικούς φούρνους (κλίβανοι), για τη ανόπτηση των δειγμάτων
2. Θερμοστάτες, για την ρύθμιση της θερμοκρασίας μέσω ελέγχου τροφοδοσίας ηλεκτρικού ρεύματος
3. Βολτόμετρα ελέγχου (πολύμετρα) επί θερμοζεύγους, βαθμονομημένα για τον ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας (πέραν των ειδικών ενσωματωμένων μετρητικών συστημάτων των φούρνων)
4. Αισθητήρες θερμοκρασίας θερμοζεύγους
5. Διάφορα θερμόμετρα αναφοράς χώρου
6. Χρονόμετρο ακρίβειας
7. Σωλήνες από χαλαζία, ποικίλων σχημάτων – μεγεθών για την τοποθέτηση των δειγμάτων
8. Απαγωγό εστία χώρου
9. Συνήθη εργαστηριακά εργαλεία



Σχήμα Π24: Κλίβανοι ανοπτήσεων σε διάφορα στάδια της θερμικής κατεργασίας δοκιμίου

