

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΛΕΓΜΑΤΙΚΗΣ ΑΤΕΛΕΙΑΣ [VO₂+V] ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ Si ΜΕ THN
ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ**

Α.Γ.Φύτρος, Γ.Ι.Γεωργίου, Μ.Ποτσίδου και Χ.Α.Λόντος

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετάμε σημειακές ατέλειες σε κρυστάλλους πυριτίου, οι οποίοι έχουν ακτινοβοληθεί με νετρόνια, με την μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας. Κατά την θερμική κατεργασία των κρυστάλλων εμφανίζεται στα φάσματα μια περιοχή απορρόφησης στην συχνότητα των 887 cm⁻¹. Η ανάλυση της περιοχής αυτής με την χρήση συναρτήσεων Lorentz, έδειξε ότι αποτελείται από δύο κορυφές: μια ισχυρή στην συχνότητα 887 cm⁻¹ και μια ασθενής στην συχνότητα 884 cm⁻¹. Η κορυφή στα 887 cm⁻¹ έχει αποδοθεί από πολλούς ερευνητές στην πλεγματική ατέλεια VO₂. Την δεύτερη κορυφή στα 884 cm⁻¹ την αποδόσαμε στην πλεγματική ατέλεια [VO₂+V]. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί των συχνοτήτων ταλάντωσης των δύο αυτών πλεγματικών ατελειών υποστηρίζουν τις παραπάνω συσχετίσεις. Επιπλέον, η νέα εικόνα για την δομή της περιοχής 887 cm⁻¹ εξηγεί τα πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν από ανεξάρτητες πειραματικές μετρήσεις μονοαξονικής πίεσης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την ακτινοβόληση κρυστάλλων πυριτίου, κατασκευασμένων με τη μέθοδο Czochralski, δημιουργείται το πλεγματικό κέντρο VO. Η παρουσία του κέντρου αυτού στην υπέρυθρη φασματοσκοπία επιβεβαιώνεται από μια κορυφή απορρόφησης στα 830 cm⁻¹ η οποία οφείλεται σε έναν από τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης του οξυγόνου [1]. Κατά τη θερμική ανόπτυση και σε θερμοκρασία 300 °C η κορυφή αυτή αρχίζει να εξαφανίζεται ενώ ταυτόχρονα αρχίζει να εμφανίζεται μια άλλη με συχνότητα ταλάντωσης στα 887 cm⁻¹. Αυτή η νέα κορυφή συσχετίζεται με το πλεγματικό κέντρο VO₂ το οποίο δημιουργείται [2] σύμφωνα με την αντίδραση VO + O_i → VO₂. Όμως κάποια πειραματικά δεδομένα που αφορούν τη συμπεριφορά της κορυφής 887 cm⁻¹ είναι πολύ δύσκολο να εξηγηθούν αν θεωρήσουμε ότι η κορυφή αυτή προέρχεται μόνο από το κέντρο VO₂. Για παράδειγμα, ενώ η συμμετρία της γεωμετρικής δομής του κέντρου VO₂ είναι D_{2d}, υπάρχουν δεδομένα από πειράματα μονοαξονικής πίεσης που δείχνουν ότι η συμμετρία του κέντρου το οποίο συνδέεται με την κορυφή 887 cm⁻¹ είναι χαμηλότερη [3].

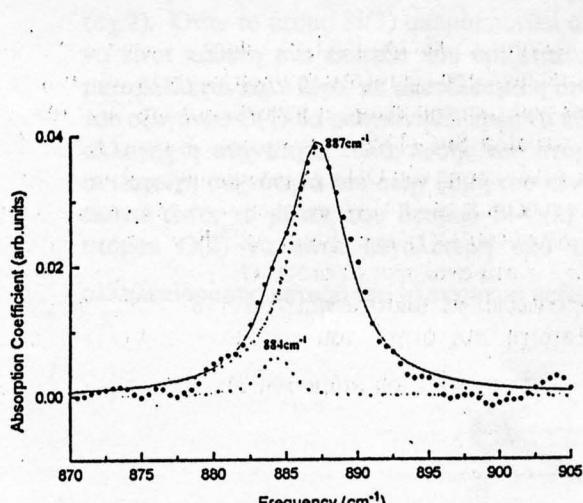
Σε αυτή την εργασία, με την μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, μελετούμε τη συμπεριφορά της κορυφής 887 cm⁻¹ στο Si. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν την ύπαρξη δύο κορυφών στην περιοχή 887 cm⁻¹ από τις οποίες η μια είναι ισχυρή με συχνότητα απορρόφησης 887 cm⁻¹, και η άλλη ασθενής με συχνότητα 884 cm⁻¹. Θεωρούμε ότι η προέλευση της δεύτερης κορυφής απορρόφησης προέρχεται από ένα κέντρο της δομής [VO₂+V]. Επιπλέον, παρουσιάζονται ημεμπειρικοί υπολογισμοί των συχνοτήτων του κέντρου [VO₂+V] οι οποίοι επιβεβαιώνουν την υπόθεσή μας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

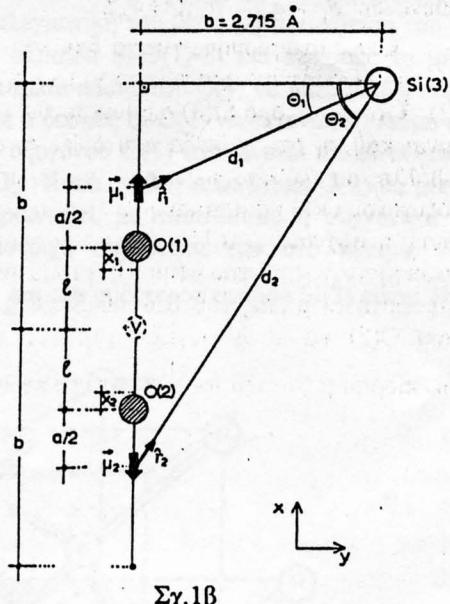
Χρησιμοποιήθηκαν κρύσταλλοι Si με αρχική συγκέντρωση οξυγόνου και άνθρακα $[O_i]_o = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ($[C] < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) αντίστοιχα. Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και η δόση των ταχέων νετρονίων ήταν $D = 1 \times 10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$. Κατόπιν τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ισόχρονη ανόπτυση διάρκειας 15min. Το εύρος των θερμοκρασιών που καλύφθηκε ήταν από τη θερμοκρασία δωματίου ως τους 700°C με βήμα τους 10°C.

Στο σχήμα 1α παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης στην περιοχή των 887 cm⁻¹. Η ανάλυση της περιοχής αυτής με την χρήση συναρτήσεων Lorentz, έδειξε ότι αποτελείται από δύο κορυφές απορρόφησης με αντίστοιχες συχνότητες 887 και 884 cm⁻¹. Όπως είναι ήδη γνωστό από την βιβλιογραφία [2], το πλεγματικό κέντρο VO₂ χαρακτηρίζεται από μια κορυφή απορρόφησης στα 887 cm⁻¹ και συνεπώς η μια από τις δύο

κορυφές που εντόπισε η παρούσα μελέτη αποδίδεται στο κέντρο VO_2 . Την δεύτερη κορυφή την αντιστοιχούμε στο κέντρο $[\text{VO}_2+\text{V}]$ το οποίο δημιουργείται από ένα κέντρο VO_2 που έχει παγιδεύσει ένα πλεγματικό κενό V. Η ύπαρξη μιας τέτοιας πλεγματικής ατέλειας είναι αποδεκτή γιατί σε κρυστάλλους πυριτίου ακτινοβολημένους με νετρόνια δημιουργούνται συσσωματώματα πολυκενών όπως V_3 , V_4 , V_5 και κάποια από αυτά π.χ. V_4 καταστρέφονται [4] στην περιοχή θερμοκρασιών όπου εμφανίζεται η περιοχή 887 cm^{-1} , ελευθερώνοντας τα απαιτούμενα πλεγματικά κενά, τα οποία παγιδεύονται από το κέντρο VO_2 .



Σχ. 1α



Σχ. 1β

Σχ. 1α: Ανάλυση της περιοχής απορρόφησης της συχνότητας 887 cm^{-1} .

Σχ. 1β: Προβολή του κέντρου $[\text{VO}_2+\text{V}]$ στο επίπεδο που ορίζεται από τις διπολικές ροπές $\bar{\mu}_1$, $\bar{\mu}_2$ και $\text{Si}(3)$.

Στα παρακάτω θα υπολογίσουμε θεωρητικά τις συχνότητες ταλάντωσης του κέντρου $[\text{VO}_2+\text{V}]$ και θα συζητήσουμε την συσχέτιση αυτής της δομής με την κορυφή στα 884 cm^{-1} .

Υπολογισμός των συχνοτήτων ταλάντωσης της πλεγματικής ατέλειας $[\text{VO}_2+\text{V}]$.

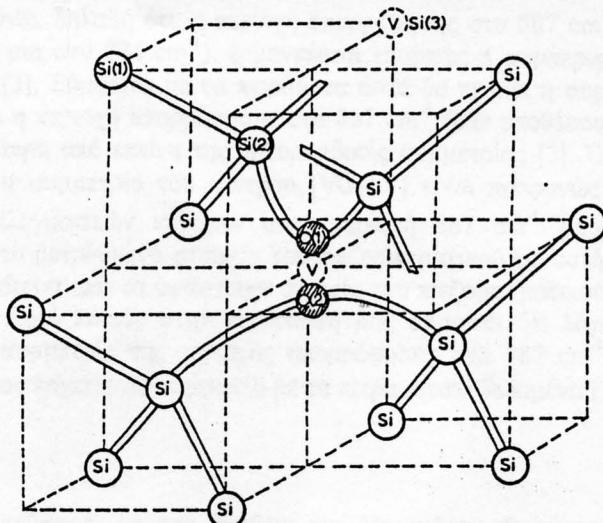
Στην ανάλυση που ακολουθεί θεωρείται δεδομένη η συχνότητα ταλάντωσης της δομής VO_2 $\nu_{\text{O}_2} = 887 \text{ cm}^{-1}$. Υποθέτουμε ότι λόγω της ηλεκτρικής διπολικής ροπής της αλυσίδας Si-O-Si, τα γειτονικά άτομα οξυγόνου υπόκεινται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο \bar{E} το οποίο πολώνει τους δεσμούς των ατόμων πυριτίου. Η πόλωση κάθε ατόμου πυριτίου \bar{P}_{Si} δίνεται από την σχέση $\bar{P}_{\text{Si}} = \alpha_{\text{Si}} \varepsilon_o \bar{E}$, όπου α_{Si} η πολωσιμότητα που δίνεται από την σχέση Mossotti [5] $\alpha_{\text{Si}} = \frac{3(\varepsilon - 1)}{N(2 + \varepsilon)}$, όπου $\varepsilon = 11.7$ [6] είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του πυριτίου, και $N = 0.04969 \times 10^{-30} \text{ at./m}^3$ είναι η συγκέντρωση των ατόμων πυριτίου ανά μοναδιαία κυψελίδα. Τελικά βρίσκεται ότι $\alpha_{\text{Si}} = 4.68988 \times 10^{-29} \text{ m}^3$.

Επειδή στην δομή του κέντρου VO_2 υπάρχουν δύο αλυσίδες της μορφής Si-O-Si θα υπάρχουν και δύο μόνιμες ηλεκτρικές διπολικές ροπές $\bar{\mu}_1$ και $\bar{\mu}_2$, συσχετιζόμενες αντίστοιχα με τα άτομα οξυγόνου O(1) και O(2) (σχ. 1β). Λόγω αυτών των δύο διπολικών ροπών, το άτομο του πυριτίου, το οποίο θα απομακρυνθεί από την πλεγματική του θέση ώστε να δημιουργηθεί το πλεγματικό κέντρο $[\text{VO}_2+\text{V}]$, υπόκειται σε ένα ολικό ηλεκτρικό πεδίο

$$\bar{E}_{\text{tot}} = \bar{E}_1 + \bar{E}_2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_i} \left(\frac{3(\hat{r}_1 \bar{\mu}_1) \hat{r}_1 - \bar{\mu}_1}{d_1^3} + \frac{3(\hat{r}_2 \bar{\mu}_2) \hat{r}_2 - \bar{\mu}_2}{d_2^3} \right) \quad (1)$$

όπου \bar{E}_1 και \bar{E}_2 τα αντίστοιχα ηλεκτρικά πεδία των διπολικών ροπών $\bar{\mu}_1$ και $\bar{\mu}_2$, $d_1 = 2.9842 \text{ Å}$ η απόσταση μεταξύ των σημείων όπου εδράζεται η διπολική ροπή $\bar{\mu}_1$ και το άτομο πυριτίου Si(3) (σχ. 1β), $d_2 = 4.9939 \text{ Å}$ η απόσταση μεταξύ των σημείων όπου εδράζεται η διπολική ροπή $\bar{\mu}_2$ και το άτομο πυριτίου Si(3). $\hat{r}_1 = (0.9098\hat{x} + 0.4151\hat{y})$ και $\hat{r}_2 = (0.5436\hat{x} + 0.8393\hat{y})$ είναι τα μοναδιαία διανύσματα κατά μήκος των διευθύνσεων d_1 και d_2 αντίστοιχα.

Όπως αναφέρθηκε για να δημιουργηθεί το πλεγματικό κέντρο $[VO_2+V]$ θα πρέπει να απομακρυνθεί ένα άτομο Si γειτονικά στο κέντρο VO_2 . Στην παρακάτω ανάλυση εξετάζεται η απομάκρυνση του ατόμου Si(3) (σχ. 2). Όταν το άτομο Si(3) απομακρυνθεί από την πλεγματική του θέση, η μετατόπιση του Si(2) αναμένεται να είναι κάθετη στο επίπεδο που ορίζεται από την αλυσίδα Si-O(1)-Si και συνεπώς το μήκος του δεσμού μεταβάλλεται πολύ λίγο, με αποτέλεσμα η συχνότητα ταλάντωσης του O(1) να μεταβληθεί ελάχιστα. Το άτομο του οξυγόνου O(1) θα μετακινηθεί προς τα κάτω ώστε ο δεσμός Si-O(1) να εκτονωθεί. Λόγω αυτής της μικρής αλλαγής η συχνότητα ταλάντωσης του ατόμου του οξυγόνου O(1) αναμένεται να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη συχνότητά του στην δομή του κέντρου VO_2 . Κατά αναλογία το άτομο O(2) θα μετακινηθεί προς τα επάνω ώστε το μήκος του δεσμού Si-O(2) να συρρικνωθεί, με αποτέλεσμα η συχνότητα ταλάντωσης του ατόμου O(2) να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συχνότητά του στο κέντρο VO_2 . Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ του ηλεκτρικού πεδίου \bar{E}_{tot} και του ουδέτερου ατόμου Si(3) είναι: $W = -\frac{1}{2}(\bar{P}_{Si}\bar{E}_{tot})$.



Σχ.2: Η δομή του κέντρου $[VO_2+V]$

Όταν όμως απομακρυνθεί από την πλεγματική του θέση το Si(3), οι τέσσερις δεσμοί στους οποίους συμμετείχε θα ελαττωθούν σε δύο. Για αναλοίωτα μήκη δεσμών κατά προσέγγιση η ενέργεια αλληλεπίδρασης δίνεται από την σχέση, $W = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_{Si}}{2} \frac{q^2}{(4\pi)^2 \epsilon_0} \bar{E}_{tot}^2$. Υποθέτοντας ότι $x_i \ll d_i$ ($i = 1, 2$) και $x_1, x_2 \ll \alpha$ (σχ. 1β) παίρνουμε τελικά ότι :

$$W = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_{Si}}{2} \frac{q^2}{(4\pi)^2 \epsilon_0} \left[\frac{(\alpha + x_1)^2 (1 + 3 \sin^2 \vartheta_1)}{d_1^6} + \frac{(\alpha - x_2)^2 (1 + 3 \sin^2 \vartheta_2)}{d_2^6} + \right. \\ \left. 2 \frac{9(\alpha + x_1) \sin \vartheta_1 (\alpha - x_2) (-\sin \vartheta_2) \hat{r}_1 \hat{r}_2 - (\alpha + x_1)(\alpha - x_2)}{d_1^3 d_2^3} - \right. \\ \left. 2 \frac{3(\alpha + x_1) \sin \vartheta_1 (\alpha - x_2) (-\sin \vartheta_1) + 3(\alpha + x_1) \sin \vartheta_2 (\alpha - x_2) (-\sin \vartheta_2)}{d_1^3 d_2^3} \right] \quad (2)$$

όπου $\vartheta_1 = 24.5^\circ$ και $\vartheta_2 = 57.1^\circ$ όπως φαίνεται στο (σχ.1β). Οι αντίστοιχες δυνάμεις που θα ασκούνται στα άτομα O(1) και O(2), θεωρώντας ότι τα άτομα του οξυγόνου συμπεριφέρονται ως αρμονικοί ταλαντωτές, δίνονται από τις αντίστοιχες σχέσεις

$$F_1 = -\frac{\partial V}{\partial x_1} = -K_{x,\nu O_2} x_1 \quad \text{και} \quad F_2 = -\frac{\partial V}{\partial x_2} = -K_{x,\nu O_2} x_2 \quad (3)$$

όπου $K_{x,\nu O_2}$ είναι η σταθερά του δεσμού στον x-άξονα στο πλεγματικό κέντρο VO_2 . Υποθέτοντας ότι

$$\frac{K_{x,\nu O_2}}{K_{x,\nu O}} = \frac{K_{y,\nu O_2}}{K_{y,\nu O}} = \left(\frac{\omega_{\nu O_2}}{\omega_{\nu O}} \right)^2 \quad \text{και} \quad K_{x,\nu O} = 92.16 \frac{\text{Kgr}}{\text{sec}^2} [7], \quad \text{παίρνουμε ότι} \quad K_{x,\nu O_2} = 105.25 \frac{\text{Kgr}}{\text{sec}^2}. \quad \text{Από τις Εξ.3}$$

βρίσκουμε ότι η μετατόπιση των άτομων του οξυγόνου O(1) είναι $x_1 = 0.00402 \text{ \AA}$ και η αντίστοιχη για το O(2) είναι $x_2 = 0.00023 \text{ \AA}$. Οι αντίστοιχες συχνότητες ταλάντωσης των δύο άτομων του οξυγόνου O(1) και O(2) στην δομή $[\text{VO}_2+\text{V}]$ είναι : $\omega_1 = 883.4 \text{ cm}^{-1}$ και $\omega_2 = 887.2 \text{ cm}^{-1}$ [8]. Με βάση τις θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές των συχνοτήτων ταλάντωσης αντιστοιχούμε την δεύτερη κορυφή του φάσματος απορρόφησης στην συχνότητα ω_1 της δομής $[\text{VO}_2+\text{V}]$, ενώ η συχνότητα ω_2 συμπίπτει με την συχνότητα 887 cm^{-1} της δομής VO_2 .

Με δεδομένα τα παραπάνω, δηλαδή ότι, η περιοχή απορρόφησης στα 887 cm^{-1} αποτελείται από δύο κορυφές (μια στα 887 cm^{-1} και μια στα 884 cm^{-1}), ερμηνεύεται επαρκώς η συμπεριφορά της 887 cm^{-1} , σε πειράματα μονοαξονικής πίεσης [3]. Σύμφωνα με τα πειράματα αυτά θα πρέπει η συμμετρία της δομής του κέντρου από το οποίο προέρχεται η περιοχή απορρόφησης στα 887 cm^{-1} (εάν υποθέσουμε ότι πρόκειται μόνο για ένα κέντρο) να είναι χαμηλότερη από εκείνη της ορθορομβικής συμμετρίας [3]. Όμως η συμμετρία του κέντρου VO_2 είναι D_{2d} , ενώ η συμμετρία του κέντρου $[\text{VO}_2+\text{V}]$ είναι προφανώς χαμηλότερη από την ορθορομβική. Η ύπαρξη δύο πλεγματικών κέντρων στην περιοχή 887 cm^{-1} μπορεί να εξηγήσει την συμπεριφορά της κορυφής, γιατί τα μετρούμενα στοιχεία του πιεζοφασματικού τανυστή συνδέονται και με τα δύο κέντρα και επηρεάζονται ιδιαίτερα από τα αντίστοιχα στοιχεία του πιεζοφασματικού τανυστή του κέντρου με την χαμηλότερη συμμετρία. Αυτό λοιπόν στην περίπτωσή μας σημαίνει ότι λόγω της παρουσίας του κέντρου $[\text{VO}_2+\text{V}]$ η φαινόμενη συμμετρία της περιοχής απορρόφησης στα 887 cm^{-1} αναμένεται αν είναι χαμηλότερη από την D_{2d} , κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα [3].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή μελετήσαμε, με την βοήθεια της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας, την περιοχή απορρόφησης στα 887 cm^{-1} , σε κρυστάλλους πυριτίου ακτινοβολημένους με νετρόνια. Η ανάλυση της περιοχής αυτής με την χρήση συναρτήσεων Lorentz, έδειξε ότι αποτελείται από δύο κορυφές μια στα 884 cm^{-1} και μια στα 887 cm^{-1} . Η κορυφή 887 cm^{-1} αποδίδεται στο πλεγματικό κέντρο VO_2 , ενώ η κορυφή στα 884 cm^{-1} στο πλεγματικό κέντρο $[\text{VO}_2+\text{V}]$. Θεωρητικοί υπολογισμοί των συχνοτήτων ταλάντωσης των παραπάνω κέντρων υποστηρίζουν αυτή την αντιστοίχηση. Τα αποτελέσματα μας μπορούν να ερμηνεύσουν επαρκώς την συμπεριφορά της περιοχής απορρόφησης στα 887 cm^{-1} σε πειράματα μονοαξονικής πίεσης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. J. Corbett, R. Watkins, G.D. Ghrenko, and R. McDonald, Phys. Rev. **121**, 1015 (1961).
2. J. Corbett, G. Watkins and R. McDonald, Phys. Rev. **135**, A1381 (1964).
3. D. Bosomworth, W. Hayes, A. Spray, and G. Watkins, Proc. Roy. Soc. Lond. **A317**, 133 (1970).
4. A. Li, and H. Huang, and D. Li, and S. Zheng, and H. Du, and S. Zhu, and T. Iwata, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 1033 (1993).
5. J.D. Jackson, Classical Electrodynamics (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1975).
6. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976).
7. G. DeLeo, C. Milsted, and J. Kralik, Phy. Rev. B **31**, 3588 (1985).
8. C.A. Londo, L.G. Fytros and G.J. Georgiou, Defect and Diffusion Forum **171-172**, 1 (1999)