

**ŠIAULIŲ UNIVERSITETO
GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETO
FIZIKOS KATEDRA**

TADAS NOVIKOVAS

**FONONŲ IR LAISVŲJŲ KRŪVININKŲ SUGERTIES
ĮTAKA DEGUONIES IR ANGLIES KONCENTRACIJOS
SKAIČIAVIMUI IŠ FT – IR SUGERTIES SPEKTRO**

Magistro studijų programos “Fizika”

MAGISTRO DARBAS

Vadovas
dr. Žilvinas Norgėla

Šiauliai, 2012

Anotacija

Šiame darbe nagrinėjama taškinių defektų koncentracijos nustatymas silicyje, Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (FT-IR) spektroskopijos metodu atsižvelgiant į fononų įtaką FT-IR spektrui. Tyrimas buvo atliktas su silicio plokšte. Darbo apimtis 50 puslapiai. Darbas susideda iš 7 dalių.

Pirmoje dalyje apžvelgiama silicio plokštelių gamyba Čochralskio metodu.

Antroje – Kristalų defektai

Trečioje – Fononai ir jų įtaką sugerties spektrui.

Ketvirtoje – FT-IR spektroskopijos taikymas silicyje esančių anglies ir deguonies analizei.

Penktoje – O_i ir C_s savybės silicyje

Šeštoje – O_i ir C_s Koncentracijos skaičiavimo metodikos

Septintoje – eksperimento rezultatai.

Annotation

In this work investigating the concentration of point defects in Silicon Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy method. The study was carried out with silicon wafer. Working amount 50 pages. The work consists from seven parts.

The first part gives an overview of silicon wafer production in “Čochralskis” method.

The second – Crystal defects

The third - Phonons and their influence on the absorption spectra

The fourth - FT-IR spectroscopy application of carbon and oxygen analysis in silicon.

In the fifth – O_i and C_s properties in silicon

Sixth – O_i and C_s concentration calculation methods

Seventh - The results of the experiment.

TURINYS

ĮVADAS	4
1. SILICIO PLOKŠTELIŲ GAMYBA	6
2. KRISTALŲ DEFEKTAI	8
3. FONONAI IR JŲ ĮTAKA SUGERTIES SPEKTRUI	9
3.1. Atomų virpesiai gardelėje	9
3.2. Fononai.....	15
3.3. Infraraudonųjų spindulių sugertis	17
3.5. Laisvųjų krūvininkų įtaką sugerties spektrui	20
4. FURJE TRANSFORMACIJOS INFRARAUDONŲJŲ SPINDULIŲ SPEKTROSKOPIJA (FTIR)	21
4.1. IR dažnių diapazono ir spektro aprašymas	21
4.2. FT-IR spektroskopijos taikymas silicyje esančių O ₁ ir C _s analizei	25
5. O₁ IR C_s SAVYBĖS SILICYJE	29
5.1. Deguonies tirpumas silicyje	29
5.2. Deguonies infraraudonųjų spindulių sugerties spektro interpretacija.....	29
5.3. Anglies tirpumas silicyje.....	29
5.3. Anglies tirpumas silicyje.....	30
5.4. Anglies padėtis silicyje	30
6. O₁ IR C_s KONCENTRACIJOS SKAIČIAVIMO METODIKOS	31
6.1. Deguonies ir anglies koncentracijos skaičiavimas silicyje iš IR sugerties spektrų.....	31
Kiekybinės analizės principai	31
6.2. Silicio plokšteles storio nustatymas	35
6.3. Santykinis metodas deguonies koncentracijai skaičiuoti	36
6.4. Santykinis metodas anglies koncentracijai skaičiuoti	38
6.5. "Pseudo ASTM" metodas deguonies koncentracijai apskaičiuoti	40
6.6. "Pseudo ASTM" metodas anglies koncentracijai apskaičiuoti	41
6.7. "ASTM F 1188 – 93a" metodika deguonies koncentracijai apskaičiuoti	42
6.8. "ASTM F 1188 – 92" metodika anglies koncentracijai apskaičiuoti.....	43
6.9. „DIN 50438 – 1 A (93)„ deguonies koncentracijos skaičiavimo metodas	44
7. EKSPERIMENTO REZULTATAI	46
7.1. Deguonies koncentracijos skaičiavimas.....	46
7.2. Anglies koncentracijos skaičiavimai.....	47
7.3. Bandinio storio nustatymas	48
IŠVADOS	49
LITERATŪROS SARAŠAS	50

Įvadas

Šiuolaikiniame pasaulyje kiekvieną dieną yra naudojami įvairūs elektriniai prietaisai: televizoriai, skalbimo mašinos, kompiuteriai, spausdintuvai, mobilieji telefonai ir daugybę kitų prietaisų, be kurių kasdienis gyvenimas sunkiai įsivaizduojamas. Šiomis dienomis elektriniai prietaisai sparčiai tobulėja. Kiekvieną dieną atsiranda vis galingesni kompiuteriai, geresnės kokybės komunikacinės technologijos ir visa kita. Viso šito priežastis yra naujais pasiekimai mokslo srityje ir viena iš sričių yra puslaidininkų technologijos.

Dauguma prietaisų yra gaminama iš puslaidininkų ne tik dėl jų ypatingų savybių, bet ir dėl to, kad jie yra ekonomiški, patvarūs, lengvi ir patikimi. Šiuolaikiniam mokslui yra aktualu žinoti apie puslaidininkius kiek įmanoma daugiau, norint vis labiau tobulinti technologijas.

Viena iš puslaidininkio gamybos medžiagų yra silicis. Silicis yra gaminamas elektrinėse krosnyse redukuojant smėlį arba kvarcą.[1] Šios medžiagos gaminimas yra svarbus, nes nuo to priklauso puslaidininkų kokybė. Tam tikroje prietaisų gamyboje, tokioje kaip saulės elementai, naudojamas ypač grynas silicis. Norint tobulinti kokybiškus puslaidininkinius prietaisus, silicis yra tyrinėjamas įvairiais būdais ir kelis iš jų, apžvelgsime, o mes tirsime „Furijė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FT–IR)“, tik šį kartą tirdami šiuo metodu atsižvelgsime į fononų įtaką skaičiuojant deguonies ir anglies koncentracijas.

Šiuo metodu bandysime nustatyti deguonies ir anglies koncentracijas silicio plokštelėje. Kaip buvo minėta, kad saulės elementų gamyboje naudojamas silicis su maža priemaišų koncentracija. Tai gi svarbu žinoti koncentracijos kiekius dėl tolimesnio plokštelės naudojimo ir kokybiškų prietaisų gaminimo.

Šiame darbe silicio plokštelės, kurios užaugintos Čochralskio būdu, tiriamos Thermo Nicolet IR 100 FT-IR spektroskopu. Silicis yra neskaidrus regimojoje spektro dalyje, tačiau jis yra skaidrus infraraudonojoje srityje. Į plokštelę krinta tam tikro intensyvumo spindulys, viena dalis gali praeiti pro plokštelę, kita dalis gali būti absorbuota, dar yra galimas spindulių atspindys nuo plokštelės. Absorbuota dalis priklauso nuo medžiagų koncentracijos silicyje, kuo didesnė koncentracija, tuo didesnis spindulių kiekis gali būti sugertas.

Tyrimo hipotezė

Turint Si absorbcinį spektrą galima nustatyti dviejų pagrindinių taškinių defektų - O_i ir C_s , esančių Čiochralskio būdu užaugintame silicyje koncentracijas. Įvertinant koncentraciją reikia atsižvelgti į fononų ir laisvųjų krūvininkų absorbciją.

Tyrimo tikslas

Ištirti kokią įtaką turi fononai FT-IR absorbciniame spektre nustatinėjant taškinių defektų - O_i ir C_s koncentracija Cz metodu užaugintame silicyje.

Darbo uždaviniai:

- Išanalizuoti mokslinę literatūrą skirta taškinių defektų tyrimo metodams;
- Įvertinti Si monokristale esančių defektų koncentraciją O_i ir C_s , bei apibendrinti eksperimento metu gautus duomenis.
- Pritaikyti FT-IR metodą silicio plokštelės storio matavimui.

Tyrimo objektas

Taškiniai, priemaišiniai defektai ir fononai Si monokristale,

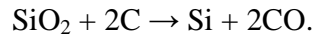
Tyrimo metodai:

- Mokslinės literatūros analizė;
- Eksperimentinė defektų analizė Cz-Si.

1. Silicio plokštelių gamyba

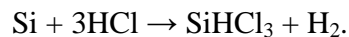
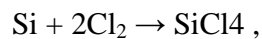
Silicis yra vienas labiausiai paplitusių elementų: jis sudaro maždaug ketvirtadalį Žemės plutos masės. Laisvas silicis gamtoje nesutinkamas. Labiausiai paplitęs silicio junginys yra silicio dioksidas. Jis sudaro iki 98 % kvarcinio smėlio masės.

Vadinamasis techninis silicis gaunamas kaitinant kvarcinį smėlį ir koksą 1500–2000 °C temperatūroje:

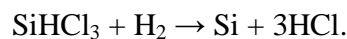
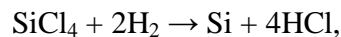


Techniniame silicyje daug priemaišų. Siekiant jas pašalinti, sudaromi silicio junginiai: silicio tetrachloridas SiCl_4 , chlorsilanas SiHCl_3 arba monosilanas SiH_4 .

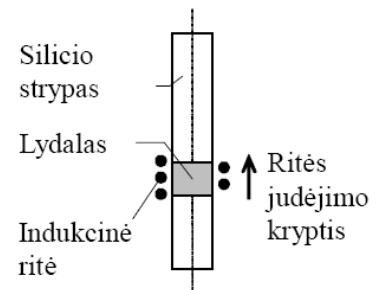
Silicio tetrachloridui ir chlorsilanui gauti panaudojamos šios reakcijos:



Sudaryti silicio junginiai gryninami daugiakartės distiliacijos ir rektifikacijos būdu. Po to iš išvalytų nuo priemaišų junginių vėl gaunamas silicis:

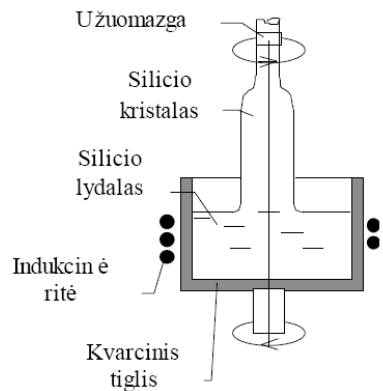


Gautas polikristalinis silicis dar gryninamas metalurginiais valymo būdais: zoniniu lydymu arba traukimu iš lydalo. Šie gryninimo būdai pagrįsti tuo, kad priemaišų tirpumas skystojoje ir kietojoje silicio fazėse yra nevienodas. Zoniniam lydymui naudojama elektromagnetinių virpesių energija (1.1 pav.). Silicio strype indukuojamos aukštadažnės sukūrinės srovės išlydo nedidelę strypo dalį (zoną). Slenkant aukštadažnei ritei išilgai strypo, ši zona juda kartu su ja. Kadangi siliciui kristalizuojantis didžioji priemaišų dalis lieka skystojoje fazėje, tai priemaišos kaupiasi išlydytoje zonoje ir slenka į apdorojamo strypo galą. Reikiamo grynumo silicis gaunamas naudojant daugiakartį zoninį lydymą. Priglaudus prie apdorojamo strypo galo silicio monokristalo užuomazgą, zoninio lydymo būdu galima pagaminti tam tikros orientacijos monokristalinio silicio strypą, tačiau gautame monokristale yra gana daug dislokacijų (10^3 – 10^5 cm^{-2}).



1.1 pav. Zoninis lydymas

Geresnės struktūros silicio monokristalai išauginami traukimo iš lydalo metodu, kurį dar 1918 metais pasiūlė Čochralskis (Czochralski). Taikant Čochralskio metodą, vakuuminėje kameroje į silicio lydala panardinama silicio monokristalo užuomazga (1.2 pav.). Šią užuomazgą lėtai traukiant iš lydalo ir intensyviai aušinant kristalo ir lydalo sąlyčio sritį, vyksta silicio kristalizacija. Silicio monokristalas auga kaip kristalo užuomazgos tęsinys. Norint gauti apvalaus skerspjūvio monokristalą, tiglis su lydalu ir auginamasis monokristalas lėtai sukami priešingomis kryptimis apie vertikalią ašį. Jei reikia gauti legiruotą silicį, į lydala įdedama reikiamų priemaišų. Kristalo augimo greitį lemia traukimo greitis (50–150 mm/h). Nuo traukimo greičio priklauso monokristalo skersmuo ir kokybė (defektų tankis, legiravimo tolygumas). Čochralskio metodu išauginami silicio monokristalų strypai, kurių skersmuo būna 150 – 300 mm, ilgis – iki 1,5 – 2 m.



1.2 pav. Silicio monokristalo augimas Čochralskio metodu

Išauginto monokristalinio strypo paviršius būna nelygus, todėl strypas šlifuojamas. Po to nupjaunami jo galai ir, Rentgeno (Röntgen) spindulių arba optiniu būdu patikslinus kristalo orientaciją, strypas pjaustomas į 0,4–0,8 mm storio plokšteles. Tam naudojami diskai su vidine ar išorine deimanto grūdėliais padengta pjovimo briauna.

Po pjovimo operacijos plokštelių paviršiai yra gana nelygūs, paviršiniuose sluoksniuose gali būti įskilimų ir kitokių defektų. Todėl plokštelės šlifuojamos – nušlifuojamas 60 – 100 mm storio paviršinis sluoksnis. Po to darbinis paviršius poliruojamas naudojant suspensijas su vis mažesnių matmenų (pabaigoje – smulkesniais nei 1 mm) abrazyvo grūdėliais. Po mechaninio poliravimo atliekamas cheminis dinaminis poliravimas – plokštelių paviršius ėsdinamas azoto, fluoro ir acto rūgščių mišiniu. Paviršiaus iškilimuose silicio atomų ryšiai su kristalu yra silpnesni, todėl cheminio poliravimo metu pirmiausia nuėsdinami šie iškilimai.

Kiekvienos technologinės operacijos metu plokštelės gali būti užterštos. Todėl jų paviršiai rūpestingai valomi fiziniais ir cheminiais metodais. Riebalams nuo plokštelių paviršiaus pašalinti naudojami organiniai tirpikliai (benzolas, toluolas, spiritas), karštas vandenilio peroksidas ir kitos cheminės medžiagos. Tirpalų likučiai kruopščiai nuplaunami distiliuotu ir dejonizuotu vandeniu.

[1]

2. Kristalų defektai

Bet kokie nukrypimai nuo idealaus kristalo vadinami **gardelės defektais**. Visi gardelės defektai gali būt suskirstyti į 3 grupes: tai **taškiniai**, **vienmačiai** ir **dvimačiai** defektai. Taškiniai defektai savo ruožtu, gali būti **energetiniai**, **elektroniniai** ir **atominiai**.

Taškiniai energetiniai defektai dažniausiai susidaro aukštesnėse temperatūrose. Gardelės atomams svyruojant apie pusiausvyros padėtį, jie nukrypsta nuo pusiausvyros padėties tai į vieną, tai į kitą pusę ir transliacinė simetrija pažeidžiama. Kitą taškinių defektų rūšis stebima tuomet, jei Rentgeno, γ spindulių, α dalelių srautu kai kurie gardelės atomai sužadunami.

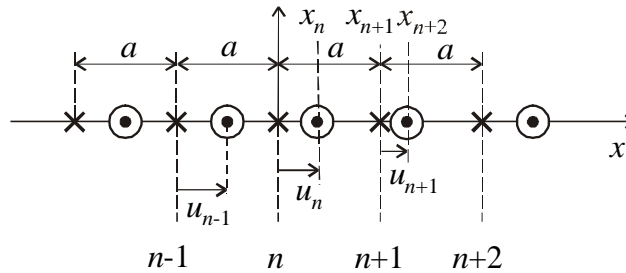
Taškiniai elektroniniai defektai susidaro atskirus gardelės atomus pakeistus kitokio valentingumo atomais. Šie defektai vadinami donorinėmis arba akceptorinėmis priemaišomis. Šios priemaišos keičia laisvųjų krūvininkų koncentraciją.

Taškiniai atominiai defektai susidaro tuomet, kai atskiruose taškuose pažeidžiama erdvinės gardelės struktūra, nekeičiant elektronų koncentracijos. Jie gali būti įvairių rūšių - pakeitimo, įterpimo defektai ir vakansijos. Pakeitimo defekto atveju, mazge esantis atomas pakeičiamas kitu, nors ir to paties valentingumo atomu. Šis defektas ypač ryškiai pasireiškia, jei naujas atomas yra žymiai didesnis (arba mažesnis) už gardelės atomus - toks defektas deformuoja pačią gardelę ir atominės plokštumos arti defekto pasidaro ne plokščios (išgaubtos arba įgaubtos). Įterpimo defektas gaunamas tuomet, jei tarpmazgyje atsiranda atomas (iš to paties kristalo, arba svetimasis). **Vakansijos** - tai neužimti mazgai gardelėje. Jos žymimos simboliu V. Joniniuose kristaluose mazge gali trūkti teigiamo arba neigiamo jono, todėl vakansijos joniniuose kristaluose gali būti katijoninės V^+ ir anijoninės V^- . Vakansijų atsiradimo priežastis yra paprasta: atomų šiluminės energijos yra nevienodos, todėl kai kurie atomai gali įgyti pakankamai energijos ir iš mazgo pereiti į tarpmazgį. Toliau difuzijos dėka susidariusieji vakansijos ir įterpimo defektai gali nutolti vienas nuo kito. Tokie defektai, kai susidaro vakansijos ir įterpimo defekto pora vadinami **Frenkelio pora**. Susidaręs įterpimo defektas gali pasiekti kristalo ribą ir ten pasilikti, (lyg ir pratęsdamas gardelę) arba išgaruoti iš kristalo. Defektai, kai kristale lieka vienos vakansijos (be įterptų atomų) vadinami **Šotki** (W. Schottky) defektais. Ypač greitai defektai susidaro junginiuose, jei viena iš junginio komponentų gali turėti įvairius valentingumus - šiuo atveju susidarant vakansijoms gali kisti kristalo stochiometrija. Kristalas vadinamas stochiometrišku, jei jo sudėtis tiksliai atitinka jo cheminę sudėtį. Dažnai pakitusi stochiometrija stebima tik prie kristalo paviršiaus [2]

3. Fononai ir jų įtaka sugerties spektrui

3.1. Atomų virpesiai gardelėje

Vienatomė vienmatė gardelė. Sakykime, jog vienodos masės M atomai išdėstyti išilgai tiesės ir nutolę vienas nuo kito atstumu a . Atomams nejudant, n -tojo atomo koordinatė $x_n^{(0)} = an$. Kadangi atomai gardelėje virpa, pažymėjus n -tojo atomo nukrypimą nuo pusiausvyros padėties u_n (3.1.1 pav.), gauname, jog $x_n = an + u_n$.



3.1.1.pav. Atomų virpėjimas

Atstumas tarp gretimų atomų lygus $x_n - x_{n-1} = a + u_{n+1} - u_n$, o nukrypimas nuo pusiausvyros padėties $x_n - x_{n-1} - a = u_{n+1} - u_n$. Priėmus, jog nukrypimai nuo pusiausvyros padėties yra maži (kvazitamprių jėgų atveju), jėga, kuria n -tasis atomas sąveikauja su $(n + 1)$ -uoju atomu yra lygi - $\kappa(u_n - u_{n-1})$. Įskaitant, jog n -tojo atomo kairėje pusėje yra $(n-1)$ -asis atomas, gauname, jog pilna sąveikos jėga su abiejose pusėse esančiais atomais lygi $F = \kappa(u_{n+1} - u_n) + \kappa(u_{n-1} - u_n)$. Ši jėga n -tajam atomui suteikia pagreitį $\frac{d^2 u_n}{dt^2}$ todėl pagal antrą Niutono (I. Newton) dėsnį:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = +\kappa(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) . \quad (3.1.1)$$

Ieškosime lygties sprendinio, analogiško sklindančios bangos lygčiai:

$$u_n(t) = A e^{\mp i(\omega t - qna)} ; \quad (3.1.2)$$

čia q – bangos vektorius ($q = \frac{2\pi}{\lambda}$), atitinkantis sklindančiai bangai, o dydis $na = x_n$ nusako n -tojo mazgo pusiausvyros koordinatę (apie kurią atomas svyruoja). Pagal (3.1.2) lygtį surašę:

$$u_{n+1}(t) = A e^{\mp i(\omega t - qna) + iqa} = u_n(t) e^{\pm iqa} , \quad (3.1.3)$$

$$u_{n-1}(t) = Ae^{\mp i(\omega t - qna) - iqa} = u_n(t)e^{\mp iqa}$$

bei išvestinę:

$$\frac{d^2 u_n(t)}{dt^2} = -\omega^2 Ae^{\mp i(\omega t - qna)} = -\omega^2 u_n(t) \quad (3.1.4)$$

ir įrašę į (3.1.1) lygtį, gauname:

$$-M\omega^2 = +\kappa \left[e^{iqa} + e^{-iqa} - 2 \right] . \quad (3.1.5)$$

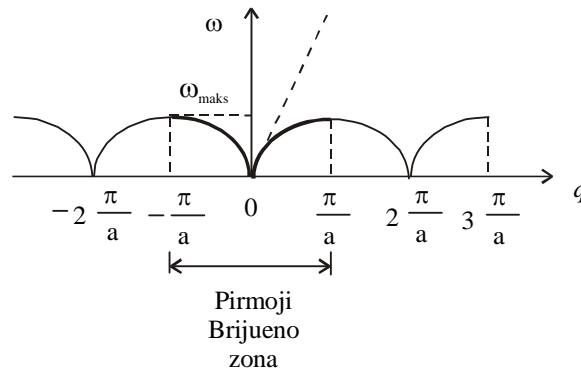
Pasinaudoję *Oilerio-Muavro* (L. Euler) ()formule, pagal kurią $\cos \alpha = \frac{1}{2}(e^{i\alpha} + e^{-i\alpha})$ gauname

$$M\omega^2 = 2\kappa [1 - \cos(qa)] . \quad (3.1.6)$$

Iš čia (pasinaudojus pusės kampo sinuso išraiška) gauname dažnio ω priklausomybę nuo bangos skaičiaus q :

$$\omega = \sqrt{\frac{4\kappa}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| . \quad (3.1.7)$$

(Čia naudojam absoliutinę sinuso vertę, nes dažnis gali būti tik teigiamas dydis). Ši $\omega(q)$ priklausomybė vadinama dispersijos dėsniumi. Ji parodyta 3.1.2 paveiksle.



3.1.2 pav. Dispersijos dėsnis

Kaip matyti iš (3.1.7) formulės, atomas gali svyruoti maksimaliu dažniu:

$$\omega_{max} = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{M}} , \quad (3.1.8)$$

o jam atitinką bangos skaičiai $q_m = \pm \frac{\pi}{a}$. Kadangi (3.1.7) funkcija yra periodinė, jos nagrinėjimas didelių bangos skaičių atveju nieko naujo neduoda, todėl mes galime apsiriboti tik bangos skaičių vertėmis $-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}$. Šio bangos skaičiaus kitimo intervalas sudaro pirmąją Brijueno zoną.

Be galo mažoms impulso vertėms $\left(\frac{qa}{2} \ll 1\right)$, iš (3.1.7) lygties galima užrašyti:

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{M}} aq \quad (3.1.9)$$

Ši lygtis nusako tiesinį dispersijos dėsnį. Sulyginus jį su akustinių bangų tiesinės dispersijos dėsniu $\lambda v = v$ (v - garso sklaidimo greitis), matome, jog tiesinės gardelės atveju $v = \sqrt{\frac{\kappa}{M}}$.

Iki šiol mes, spręsdami (3.1.1) diferencialinę lygtį nesinaudojome kraštinėmis sąlygomis. Iš tikrųjų, jei kristalinė grandinė nedidelė (pilnas jos atomų skaičius N yra nedidelis), būtina naudotis kraštinėmis sąlygomis. Tačiau, jei N yra didelis, kraštinės sąlygos turi mažą įtaką į sprendinius. Šiuo atveju priimamos ciklinės *Karmano* (T. Karman) ir *Borno* (M. Born) sąlygos:

$$u_n(t) = u_{n+N}(t), \quad N \gg 1 \quad (3.1.10)$$

Tai reiškia, jog n -tasis ir $(n + N)$ -tasis atomas svyruoja pagal tą patį dėsnį. Įrašius (3.1.2) sprendinį į (3.1.10) sąlygą, gauname, jog:

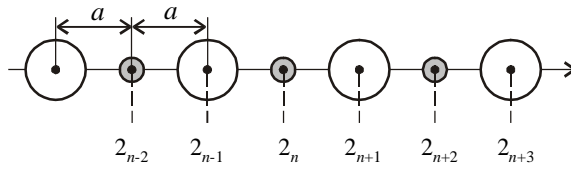
$$e^{\pm iqNa} = 1 \quad \text{arba} \quad qNa = 2\pi m \quad ; \quad (3.1.11)$$

čia m – bet koks sveikasis skaičius. Tai rodo, jog bangos skaičius q yra ne bet koks, bet kvantuotas:

$$q = \frac{2\pi}{Na} m \quad (3.1.12)$$

Kvantuoti ne tik bangos skaičiai ω , bet ir dažniai $\omega = \omega(q)$ ir svyravimų energijos $E = \hbar(\omega)$. Tačiau, kadangi N yra labai didelis, atstamai tarp gretimų lygmenų pagal (3.1.12) formulę yra maži. Praktiškai galima priimti, jog q gali kisti beveik tolygiai.

Dviatomė vienmatė gardelė. Sakykime, jog vienmatę gardelę sudaro pakaitomis išdėstyti dviejų masių M_1 ir M_2 atomai (3.1.3 pav.). Kaip ir praeitu atveju, susumuokime iš eilės visus atomus.



3.1.3 pav. Dviejų skirtingu masių atomų virpėjimas

Sakykime, jog atomų su lyginiais numeriais $(\dots, 2_{n-2}, 2_n, 2_{n+2})$ masė yra M_1 , o nelyginių numerius $(\dots, 2_{n-1}, 2_{n+1}, \dots)$ turinčių atomų masė yra M_2 . Dviejų rūšių atomams vietoj vienos (1.3.1) lygties turėsime dvi (1.3.1) tipo lygtis:

$$\begin{cases} M_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \kappa (u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \\ M_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = \kappa (u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}) \end{cases} \quad (3.1.13)$$

Šių lygčių sprendiniai bus analogiški (3.1.2) sprendiniams. Kadangi abiejų rūšių atomai gali svyruoti skirtingomis amplitudėmis ir fazėmis, todėl lyginiams ir nelyginiams n sprendiniai bus skirtingi:

$$\begin{cases} u_{2n}(t) = A e^{-i(\omega t - 2nqa)} \\ u_{2n+1}(t) = B e^{-i(\omega t - (n+1)qa)} \end{cases} \quad (3.1.14)$$

Norint rasti dispersijos lygtį $\omega(q)$, reikia (3.1.14) sprendinius įrašyti į (3.1.13) sistemą ir ieškoti tokios priklausomybės $\omega(q)$, kai sprendiniai (3.1.14) tenkina (3.1.13) sistemą. Norint sutrumpinti skaičiavimus, pasižymėkime $\varphi(t) = e^{-i(\omega t - 2nqa)}$. Tuomet:

$$\begin{cases} u_{2n}(t) = A\varphi(t), \quad u_{2n+1}(t) = B\varphi(t)e^{iqa}, \quad u_{2n+2}(t) = A\varphi(t)e^{i2qa} \\ u_{2n-1}(t) = B\varphi(t)e^{-iqa}, \quad \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = -\omega^2 A\varphi(t), \quad \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = -\omega^2 B\varphi(t)e^{iqa} \end{cases} \quad (3.1.15)$$

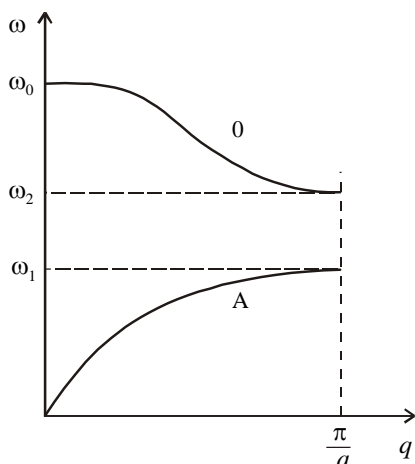
Įrašę šias išraiškas į (3.1.13) sistemą, pritaikę Oilerio ir Muavro formules, gauname tiesinių homogeninių lygčių sistemą:

$$\begin{cases} (2\kappa - M_1\omega^2)A - 2\kappa \cos(qa)B = 0 \\ -2\kappa \cos(qa)A + (2\kappa - M_2\omega^2)B = 0 \end{cases} \quad (3.1.16)$$

kurią išsprendę, galima rasti koeficientą A ir B . Žinoma, jog tiesinių homogeninių lygčių sistema turi sprendinį tik tuomet, kai determinantas, sudarytas iš lygties koeficientų, lygus nuliui, t.y. :

$$\begin{vmatrix} 2\kappa - M_1\omega^2 & -2\kappa \cos(qa) \\ -2\kappa \cos(qa) & 2\kappa - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.1.17)$$

Išskleidus šią determinantą, gauname bikvadratinę lygtį ω atžvilgiu. Ją išsprendę, gauname ieškomą $\omega(q)$ priklausomybę. Egzistuoja du teigiami sprendiniai, šie abu sprendiniai (tiksliau $\omega(q)$ priklausomybė) parodyta 3.1.4 paveiksle, apsiribojus puse pirmosios Brijueno zonos (neigiamais q priklausomybės tos pačios). Apatinė kreivė panaši į 3.1.2 paveiksle parodytą priklausomybę.



3.1.4 pav. $\omega(q)$ priklausomybė apsiribojus puse pirmosios Brijueno zonos

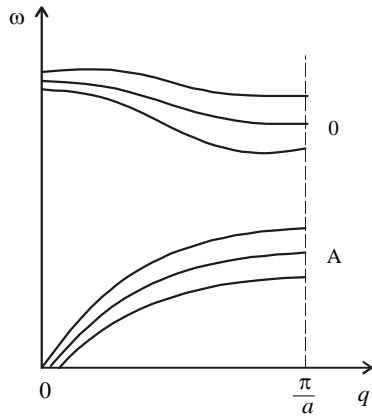
Tikslesnė svyravimų analizė rodo, jog šiuo atveju gretimi atomai svyruoja mažai besiskiriančiomis fazėmis. Kadangi sklindant akustinei bangai kristale gretimi atomai taip pat svyruoja artimomis fazėmis, ši svyravimų šaka vadinama akustinių svyravimų šaka. Didžiausias akustinių svyravimų dažnis $\omega_1 = \sqrt{\frac{2\kappa}{M_2}}$. Kita galima $\omega(q)$ priklausomybė vadinama optinių svyravimų šaka. Vykstant optiniams svyravimams gretimi atomai svyruoja priešingomis fazėmis.

Didžiausias optinių svyravimų dažnis (atitinkantis $q = 0$) lygus $\omega_0 = \sqrt{\kappa \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$, o

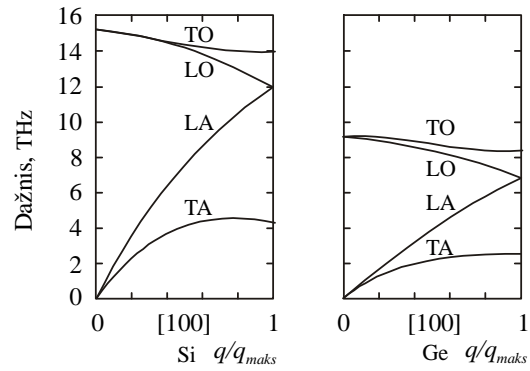
mažiausias $\omega_2 = \sqrt{\frac{2\kappa}{M_1}}$. Yra galimas dažnių intervalas (tarp ω_1 ir ω_2) kuriuo atomai nesvyruoja.

Trimatė gardelė. Šiuo atveju teorinis nagrinėjimas pasunkėja, nes antrąjį Niutono dėsnį reikia užrašyti vektoriškai. Nagrinėjimą apsunkina dar ir tai, jog, kaip matėme 5 skyriuje, jėgos veikiančios dalelę, vektorius nesutampa su dalelės poslinkio vektoriumi. Užrašius 2 vektorines (analogiškas (3.1.13) sistemai) lygtis projekcijomis, gauname 6 lygtis (koeficientas \mathbf{a} tampa jam tenzoriumi – skirtingoms lygtims jis yra skirtingas). Nenagrinėdami bendrų sprendinių, nurodykime tik bendrą $\omega(\vec{q})$ priklausomybę. Joje galima išskirti 3 optinių ir 3 akustinių svyravimų šakas. Šių šakų atsiradimą galima susieti su 3 koordinatinių (nepriklausomų

kintamųjų, kuriais galima aprašyti atomo padėtį erdvėje) skaičiumi (3.1.5 pav.). Paprastai dvi šakos priskiriamos skersiniams (T) svyravimams, o viena – išilginiams (žymima L). Kaip pavyzdys, 3.1.6 paveiksle parodyti Si ir Ge atomų svyravimų dispersijos kreivės kryptiai [100]. Dėl gardelės simetrijos, dvi skersinių svyravimų šakos (tiek optinių TO, tiek akustinių TA) sutampa, todėl lieka tik 4 svyravimų šakos. [3]



3.1.5 pav.



3.1.6 pav.

3.2. Fononai

Fononai nėra realios dalelės vakuume, jie neegzistuoja (netgi nėra prasmės kalbėti apie fononus vakuume). Fononai priklauso bozonų klasei - jiems galioja Bozės ir Einšteino pasiskirstymo dėsnis, bet negalioja *Pauli* (W. Pauli) draudimo principas. Pagrindinis šių kvazidalelių charakteristikos - energija bei impulsas išreiškiamos *Planko* (M.K. Planck) bei *de Broilio* (L de Broglie) ryšiais:

$$E=h\nu, \quad \vec{p}=\hbar\vec{q}. \quad (3.2.1)$$

čia \vec{q} - bangos vektorius. Ryšys tarp energijos ir impulso $E = E(\vec{p})$ yra analogiškas ryšiams tarp dažnio ir bangos vektoriaus $\nu = \nu(\vec{q})$, o šie ryšiai yra nagrinėti praeitame skyrelyje. Pvz., šis ryšys kryptiniai Si ir Ge parodytos 3.1.6 paveiksle. Šis ryšys $E(\vec{p})$ arba $\nu(\vec{q})$ yra nevienareikšmis (pvz., kaip matyti iš 3.1.6 paveikslo, vienai impulso reikšmei gali atitikti 4 energijos vertės, todėl skaitoma, jog fononai yra keturių rūšių: akustiniai skersiniai (TA), akustiniai išilginiai (LA), optiniai skersiniai (TO) ir optiniai išilginiai (LO). Fonono impulsas gali būti kiek norimai didelis (teoriškai jis neribojamas), tačiau, kadangi funkcija $\nu(q)$ yra periodinė, nėra tikslo nagrinėti bet kokio dydžio impulsus – galima apsiriboti pirmąja Brijueno zona. Kadangi bangos skaičiai, atitinkantys šiai zonai, kinta ribose $-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}$, todėl impulso kitimo ribos yra $-\frac{h}{2a} \leq p \leq \frac{h}{2a}$.

Skirtingai nuo impulso, fonono energija negali būti kiek norimai didelė: $E_{maks} = h\nu_{maks}$. Atomai gardelėje negali svyruoti bet kokiais dažniais – pvz., pagal 3.1.4 paveikslą dažnių intervalas yra draudžiamas. Reiškia, egzistuoja ir draudžiamų energijų juosta fononams, atitinkanti šiam dažnių intervalui (kaip matysime vėliau, leidžiamų ir draudžiamų energijų juostos egzistuoja ir elektronams kristale, tik ten jų žymiai daugiau). Kaip seka iš (3.1.12) formulės, fononų bangos skaičius, t. y., ir impulsas bei energija yra kvantuoti, tačiau, kadangi atomų skaičius yra labai didelis, gretimi energetiniai fononų lygmenys yra be galo artimi, todėl galima priimti, jog fononų spektras yra kvazitolydinis (beveik tolydinis).

Fononų sąvokos įvedimas leidžia supaprastinti virpančios kristalinės gardelės sąveikos su elektronais aprašymą. Pvz., greitas elektronas dalį savo energijos gali perduoti kristalinės gardelės atomui, priversdamas jį svyruoti. Naudojant fononų sąvoką, šis procesas aprašomas taip: judantis elektronas išspinduliuoja fononą, perduodamas jam dalį energijos bei impulso.

Kaip jau buvo minėta, fononų dispersijos dėsnį nusako priklausomybė $E(\vec{p})$. Eksperimentiškai šią priklausomybę nustatyti yra gana sunku. Iš pirmo žvilgsnio atrodytų, jog

nustatyti šią priklausomybę galima matuojant šiluminės talpos priklausomybę nuo temperatūros. Deja, šis matavimo metodas per daug netikslus. Netgi naudota tiesinė priklausomybė, arba iš jos gauta (padauginus abi lygybės puses iš h) priklausomybė $E = v_g p$ jau paaiškina $C(T)$ eksperimentinę priklausomybę. Norint nustatyti $E(\vec{p})$ priklausomybę fononams, kristalas apšviečiamas lėtais neutronais, ir stebima jų sklaida. Pagal išsklaidytų neutronų energijos bei impulso pokytį naudojantis energijos tvermės dėsnium, nustatoma $E(\vec{p})$ priklausomybė fononams. Įelektrintos dalelės (elektronus, protonus) šiuo atveju naudoti negalima, nes juos išsklaido kristalo branduolių elektrinis laukas daug stipriau, negu branduolių šiluminiai svyravimai. [4]

3.3 Infraraudonųjų spindulių sugertis

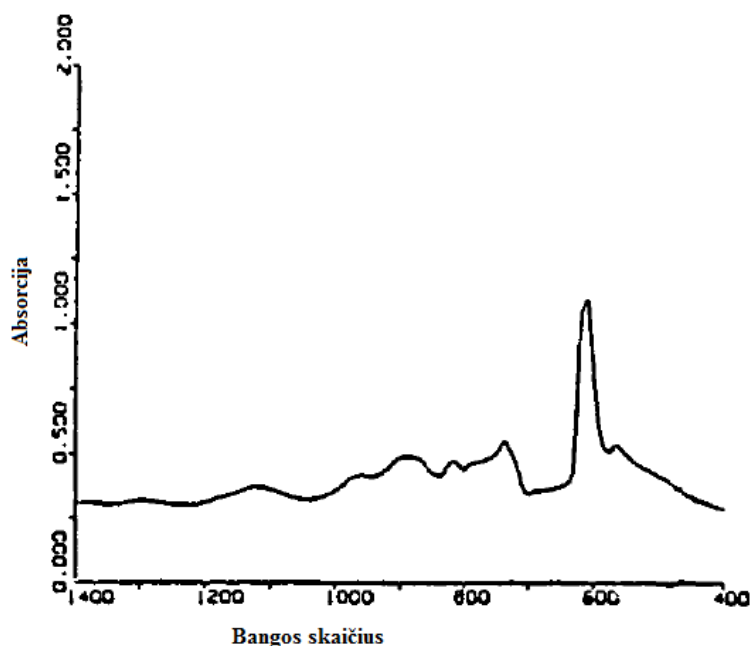
Sugertis ties 9 μm : Grynas silicis yra pralaidus infraraudoniesiems spinduliams. Paveikslėlyje (3.3.1) yra pavaizduotas gryno silicio spektras, kur bangos skaičiaus diapazonas yra nuo 1400 cm^{-1} iki 400 cm^{-1} . Bangos skaičius yra atvirkščiai proporcingas bangos ilgiui, taigi mėginys reaguoja į spindulius, kurių bangos ilgis yra nuo 7 μm iki 27 μm . Būtent šiame diapazone silicio gardelės mazguose esančių priemaišų gali atsirasti vibracinė sugertis.

Dėl silicyje esančių deguonies ir anglies priemaišų IR spektras šiek tiek pakinta, kaip matyti (3.3.2) paveikslėlyje. Šiame paveikslėlyje akivaizdžiai matosi, kaip pakito deguonies smailė, kuri yra ties 1106 cm^{-1} , tačiau būtent dėl deguonies priemaišų anglies smailės ir šalia esančios smailės pokyčio nematyti. (3.3.3) paveikslėlyje pavaizduotas sugerties grafikas, kurio spektras gaunamas iš pirmų dviejų grafikų: gryno silicio ir silicio su priemaišomis skirtumo, t.y. pavaizduota tik tai deguonies ir anglies priemaišų sugertis. Ties 1106 cm^{-1} yra deguonies smailė iš kurios būtų galima nustatyti priemaišų kiekį, o ties 607 cm^{-1} smailę anglies priemaišų kiekį.

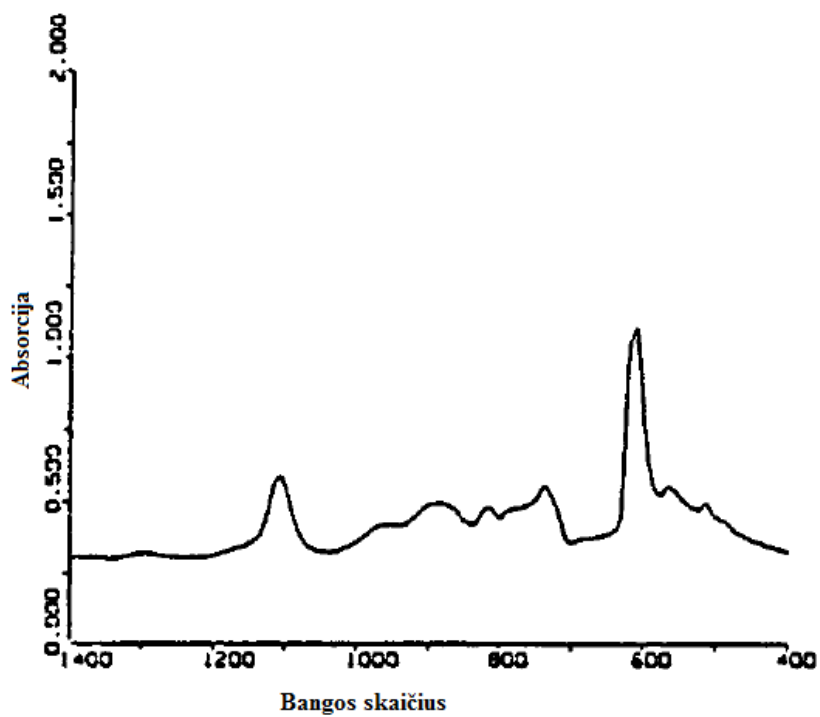
Norint apskaičiuoti priemaišų koncentraciją absorbcijos smailės turi būti apibrėžtos, kai pavaizduotos deguonies ir anglies smailės antrame pav. Šiomis koncentracijom skaičiuoti naudojamės Bero dėsnis:

$$\alpha = \frac{1}{x} \log_{10} \cdot a \cdot c \quad (3.3.1)$$

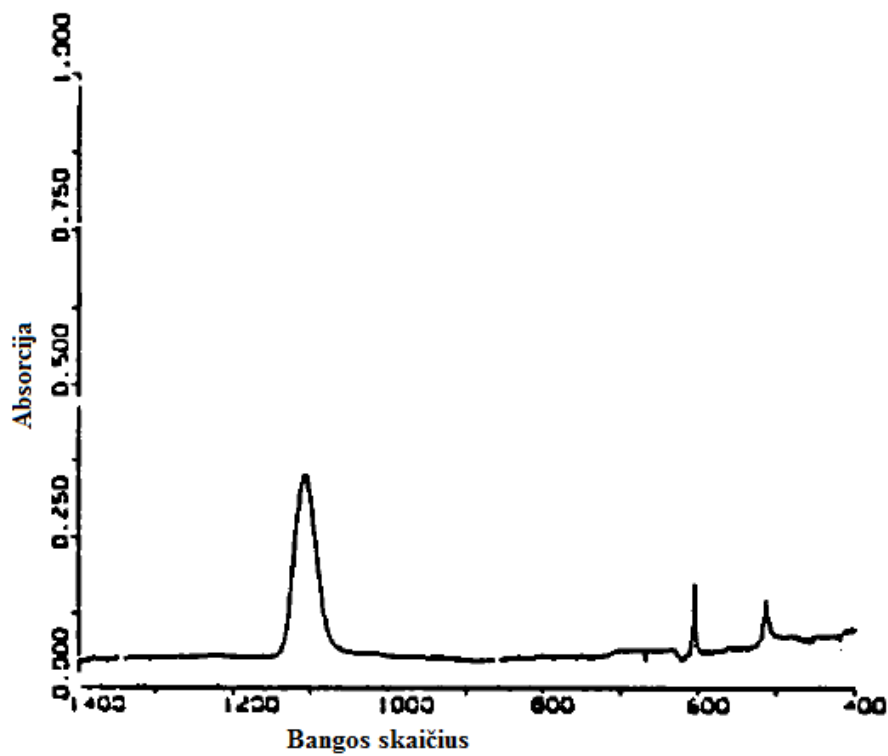
α - absorbcijos koeficientas, a - sugertumas, c - priemaišų koncentracija, x - mėginio storis.



3.3.1. pav. Gryno silicio sugerties spektras



3.3.2. pav. Silicio su priemaišomis sugerties spektras



3.3.3. pav. Priemaišų sugerties spektras

3.4. Fononų įtaka FT-IR sugerties spektrui

Didesnių bangų ilgio λ ruože (mažesnės energijos) fotonai gali būti absorbuojami ryšio elektronų, dėl to išauga vibracijos energija, tačiau elektronas nenutraukia ryšio ir nesukelia foto laidumo. Paprastai elektronų sugertis būna jo energijos lygmenyje su panašios energijos dažniais sugerties smailėse; taip gali būti dėl gardelėje esančių atomų sugerties (energijos spinduliavimo iš silicio, silicio ryšių sugerties) arba priemaišų sugerties (energijos spinduliavimo iš silicio priemaišų būsenų sugerties).

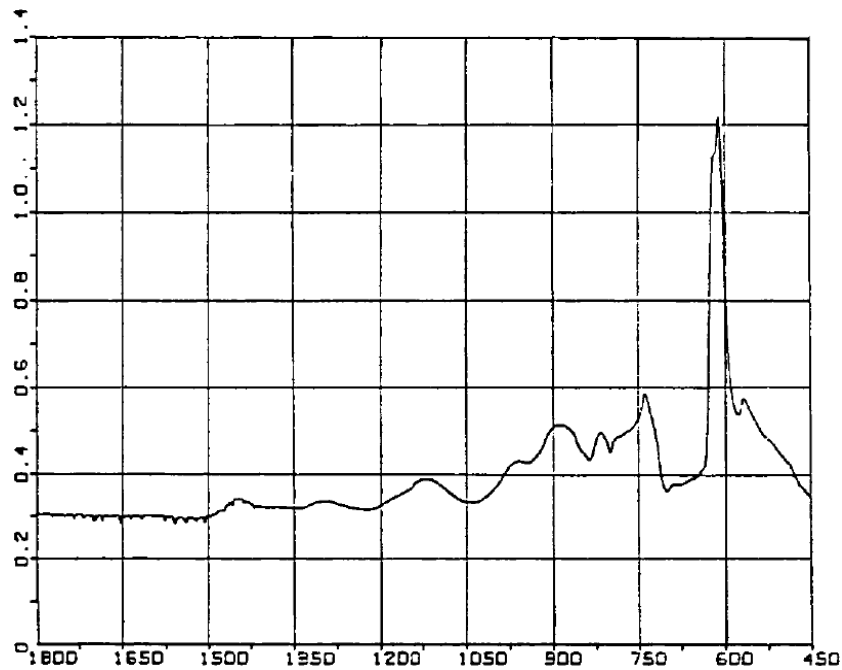
2 mm storio, iš abiejų pusių poliruotos silicio plokštelės gardelės sugerties spektras pavaizduotas 3.4.1. pav. bangos skaičiaus diapazone nuo 1800 cm^{-1} iki 450 cm^{-1} .

Pagal šį paveikslėlį matosi ties kuriais pikais fononai daro įtaką FT-IR sugerties spektrui. Didžiausią įtaką daro ties 610 cm^{-1} , kur yra anglies smailė. o ties deguonies smaile 1107 cm^{-1} , fononai taip pat daro įtaką tik mažesnę. Visų pikų pozicija yra pateikta 1 lentelėje. kartu su fononų tipais dėl, kurių yra padidėjęs FT-IR sugerties spektras.[5]

1 lentelė

Smalės padėtis spektre, $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Fononų rūšys
566	LO+TA
310	TO+TA
689	LO+TA+TA
740	LO+LA
766	TO+TA+TA
819	TO+LA
896	TO+LO
964	TO+TO
1302	TO+LO+LO
	TO+TO+LA
1378	TO+TO+LO
1448	TO+TO+TO

gardelės sugerties pikai silicyje. Šioje lentelėje surašyti fononų rūšys, kurios įtakoja FT-IR spektra. ir pikų pozicijos T - skersiniai, L – išilginiai, O – optiniai, A – akustiniai.



3.4.1. pav. pavaizduotas FT-IR fononų sugerties spektras. Y ašyje sugertis, X ašyje bangos skaičius

3.5. Laisvųjų krūvininkų įtaką sugerties spektrui

Ilgųjų bangos ilgio spinduliuotė (infraraudonųjų) taip pat gali būti sugerta laisvųjų krūvininkų. Kai krūvininkų koncentracija yra didelė ši sugertis tampa labai reikšminga. Elektronų ir skylių sugertis yra proporcinga krūvininkų tankumui t.y. koncentracijai ir bangos ilgio kvadratui. Kuo didesnis spinduliuotės bangos ilgis tuo lengviau krūvininkai ja sugeria. Taigi stipriai legiruoto silicio pralaidumas infraraudonųjų spindulių spektre yra sumažėjęs ir tokio tipo silicio plokštelė nėra tinkama optiniam komponentam, bei tyrimam.

Laisvųjų krūvininkų absorbcijos koeficientai α ties smaile 1107 cm^{-1} priklauso nuo krūvininkų koncentracijos, skylių p-Si:

$$\alpha_p = 1.43 \cdot 10^{-16} \cdot N(p),$$

ir elektronų n-Si:

$$\alpha_n = 10.32 \cdot 10^{-16} \cdot N(n),$$

Kur $N(p)$ - skylių koncentracija ir $N(n)$ elektronų koncentracija. [5,12]

4. Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR)

4.1. IR dažnių diapazono ir spektro aprašymas

Infraraudonųjų (IR) spindulių spektroskopija yra viena dažniausiai naudojamų spektroskopijos technikų, kurią naudoja organinės ir neorganinės chemijos specialistai. Kalbant paprasčiau, tai yra matuojamas medžiagos pavyzdžio, esančio IR spindulio kelyje, skirtingų dažnių IR spindulių absorbcijos matavimas. Pagrindinė IR spektroskopinės analizės užduotis yra nustatyti šio pavyzdžio chemines sudedamąsias grupes. Skirtingų sudedamųjų grupių absorbcijos savybės yra skirtingos esant IR spinduliavimui. Panaudojant įvairius bandinių priedus, IR spektrometrai gali būti naudojami tyrinėjant įvairius bandinių tipus, tokius kaip dujos, skysčiai ir kietos medžiagos. Taip pat IR spektroskopija yra svarbus ir populiarus metodas nustatant struktūrinę sandarą ir sudėtines medžiagas.

Infraraudonųjų spindulių spinduliuotė apima elektromagnetinio spektro bangas, kurių bangos skaičius yra nuo 13.000 iki 10 cm^{-1} , arba bangos ilgis yra nuo 0.78 iki 1000 μm . Matavimo zonoje ji baigiasi ties raudonos spalvos pabaiga prie aukštų dažnių, o mikro bangų zonoje prie žemų dažnių.

IR spindulių sugertis (absorbcija) yra išreiškiama arba bangos skaičiumi arba bangos ilgiu. Ankstesnieji spektrofotometrai matuodavo optinį spektrą bangos ilgiu, kurio matavimo vienetai būdavo: angstromai, mikrometrai, nanometrai. Spinduliavimo dažnis ν yra randamas iš šviesos greičio ir bangos ilgio santykio $\frac{c}{\lambda}$. Fotono energija yra lygi Planko konstantos ir dažnio sandaugai $h\nu$. Fotono energija matuojama džauliais arba elektronvoltais. Naujesni spektrofotometrai rodo spektrą, kuris matuojamas bangos skaičiumi, kuris yra atvirkščias bangos ilgiui. Sąryšis tarp šių matavimų pateiktas 2 lentelėje.

2 lentelė

Sąryšis tarp bangos ilgio ir bangos skaičiaus

Konvertuoti iš:	Konvertuoti į	Dauginti iš	Daugiklis
Bangos ilgis (Å)	Bangos ilgis (μm)	Å	10^{-4}
Bangos ilgis (Å)	Bangos ilgis (nm)	Å	0.1
Bangos ilgis (cm)	Bangos skaičius (cm^{-1})	1/bangos ilgio	1
Bangos ilgis (μm)	Bangos skaičius (cm^{-1})	1/bangos ilgio	10^4

Bangos skaičius parodo kiek yra bangų tam tikrame ilgyje. Taip pat bangos skaičius yra tiesiogiai proporcingas dažniui, atitinkamai absorbuojama IR energija. Bangos skaičiaus matavimo vienetas (cm^{-1} , atvirkštinis centimetras) yra dažniau naudojamas naujesniuose IR prietaisuose, kurių matavimas yra linijinis cm^{-1} skalėje. Palyginimui, bangos ilgis yra atvirkščiai proporcingas dažniui ir jo skleidžiamai energijai. Šiuo metu rekomenduotinas bangos ilgio matavimo vienetas yra μm (mikrometras), bet senesnėje literatūroje vietomis yra naudojamas μ (mikronas).

Bangos skaičius ir bangos ilgis gali būti perskaičiuojami pagal tokią formulę:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} \cdot 10^4. \quad (4.1.1.)$$

IR sugerties informaciją galima pateikti grafike, kur x-ašyje nurodomas bangos ilgis ar bangos skaičius, o absorbcijos intensyvumas ar pralaidumas procentais y-ašyje (4.1.2. pav.).

Pralaidumas T , yra santykis spinduliuojamos energijos kiekis (I) perduotas medžiagai su spinduliuojamos energijos kiekiu krintančiu ant medžiagos (I_0). Absorbcija arba optinis tankis (A) yra atvirkštinio pralaidumo (T) dydžio dešimtainis logaritmas.

$$A = \log_{10}(1/T) = -\log_{10} T = -\log_{10}(I/I_0). \quad (4.1.2.)$$

IR diapazonas yra dalinamas į tris mažesnes sritis: Artimoji sritis, Vidurinė sritis ir Tolimoji sritis.

3 lentelė

IR diapazono sritys

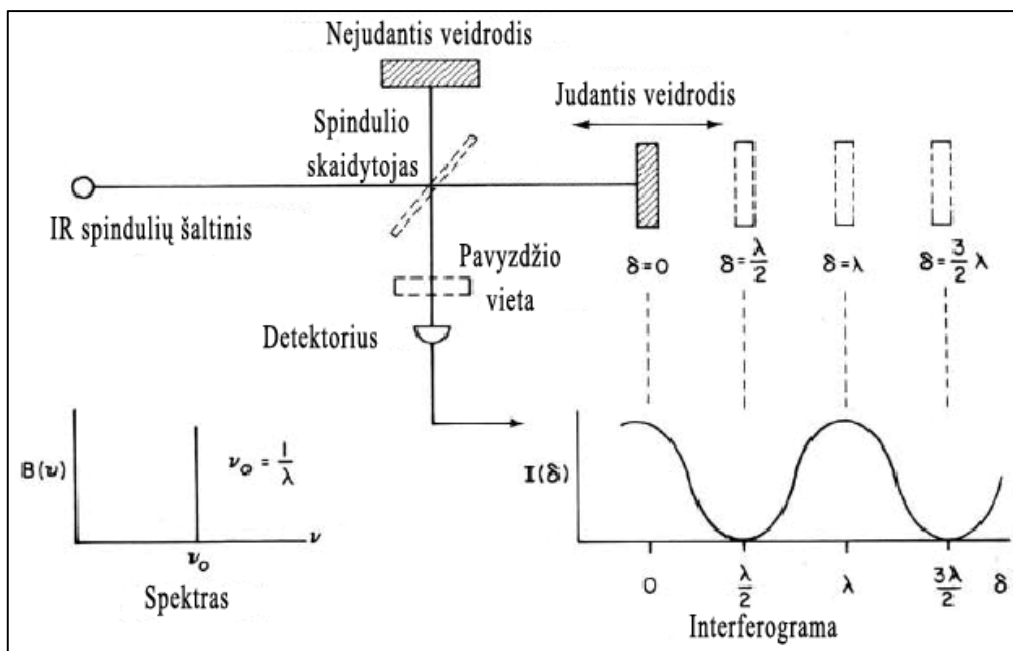
	Artimoji sritis	Vidurinė sritis	Tolimoji sritis
Bangos skaičius	13000 – 4000 cm^{-1}	4000 – 200 cm^{-1}	200 – 10 cm^{-1}
Bangos ilgis	0,78 – 2,5 μm	2,5 – 50 μm	50 – 1000 μm

Darbas buvo atliktas viduriniajame IR bangų diapazonui, esančiam nuo 4000 iki 400 cm^{-1} (2.5 iki 25 μm). Tolimoji IR sritis reikalauja specialių optinių medžiagų ir prietaisų. Ji naudojama tyrinėjant organines, neorganines, metalo neturinčias medžiagas, įskaitant ir sunkiuosius atomus (masės numeris virš 19). Taip pat suteikia naudingos informacijos atliekant struktūrines studijas, tokias kaip bandinių struktūros ir molekulinės sandaros pokyčiai. Artimosios srities spektroskopijai visai nereikia pasiruošimo arba jis yra minimalus. Ji leidžia atlikti bandinio didelio greičio kiekybinę analizę nesunaudojant ir nesugadinant mėginio. Šie instrumentai beveik visuomet gali būti suderinti su UV-

matomu spektrometru ir prijungti prie optinio įrenginio, skirto nuotoliniams tyrinėjimams. Artimosios IR srities spektroskopija populiarėja, ypačiai procesų valdymo srityse.

Paprastai tariant, IR spektras yra gaunamas nustatant perduodamo (ar absorbuojamo) intensyvumo pokyčius, naudojant dažnį. Dauguma komercinių instrumentų atskiria ir matuoja IR spinduliavimą naudodami dispersinius spektrometrus ar Furje transformacijos spektrometrus.[6]

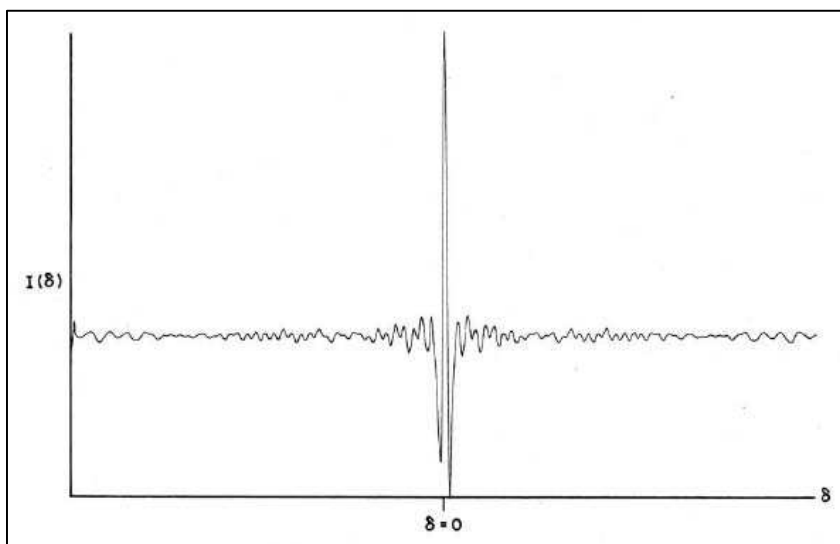
Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FT-IR) – tai bekontaktė optinė perdavimo technika, naudojama smulkioms priemaišoms silicyje atpažinti ir nustatyti jų kiekį. FT-IR spektrometrai naudoja Maikelsono interferometrą su infraraudonųjų spindulių šaltiniu.



4.1.1 pav. FTIR spektrometro schema

4.1.1 paveiksle pavaizduotas Maikelsono interferometras. Veidrodžio padėtis interferometre moduluojamas atgal ir į priekį nedideliu atstumu, kad būtų sukurta interferograma pamatuotame šviesos perdavime per mėginio kamerą. Ištinio spektro infraraudonųjų spindulių šaltinio interferograma pavaizduota 2 paveiksle. Ryškiausiai spektriniai duomenys matomi spektro galuose, kaip atsakas į didžiausią veidrodžio poslinkį. Furje interferogramos pasikeitimas suteikia spektrui informacijos apie šaltinį ir visa kita, kas yra spindulio kelyje. Spektras yra paverčiamas į procentinį perdavimą, lyginant spektrą su spindulio kelyje esančių mėginiu, su spektru išgautu esant tuščiai kamerai. Absorbuotas spektras apskaičiuojamas imant neigiamą procentinio perdavimo duomenų

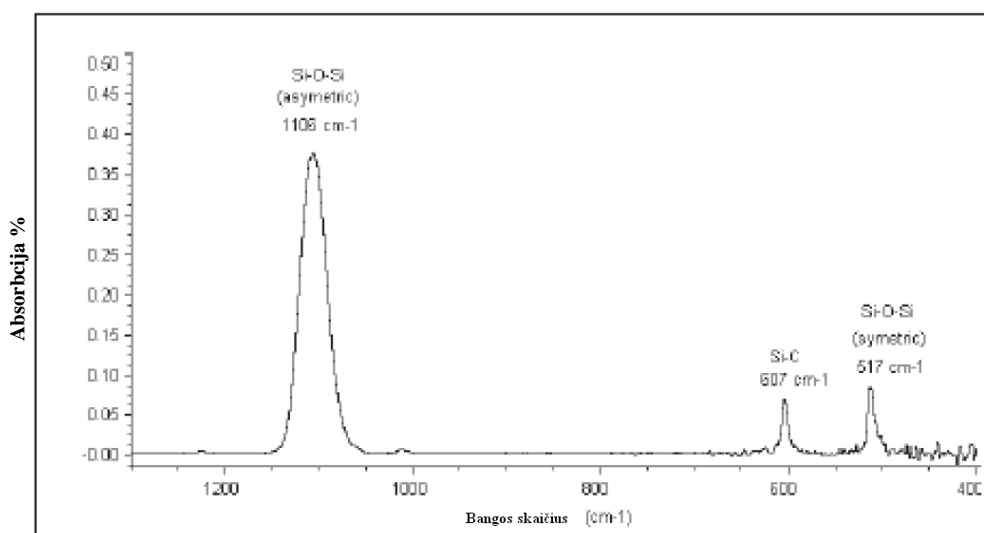
logaritmą. Švaraus (be priemaišų) referencinio silicio etalono atėmimas (išminusavimas) duoda absorbuojamą spektrą mėginiui, kuriame yra tik viršūnės, atitinkančios smulkias priemaišas esant charakteringiems bangos ilgiams. Viršūnės aukštis gali būti naudojamas apskaičiuojant priemaišų koncentraciją [7]



4.1.2 pav. Tipinė infraraudonųjų spindulių kaitinamojo siūlo pavyzdžio interferograma. Intensyvumas (I) svyruoja dėl veidrodžio perkėlimo (δ). Visi dažniai konstruktyviai įsiterpia esant nuliniam poslinkiui, tai lemia didelį prasiveržimą centre. Didžiausios skiriamosios gebos spektro duomenys yra gaunami kai veidrodžio poslinkis yra didžiausiais.

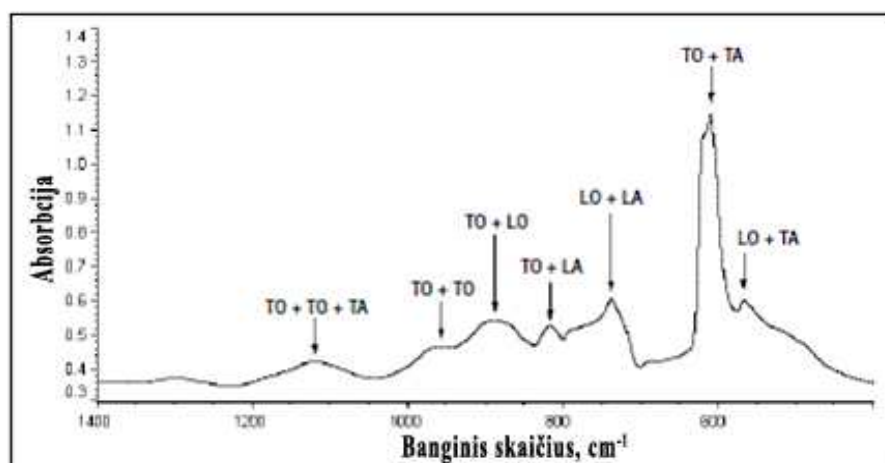
4.2. FT-IR spektroskopijos taikymas silicyje esančių O_i ir C_s analizei

Silicio atomai gardelės struktūroje gali suformuoti jungtis su anglies atomais (Si-C) ir su deguonies atomais (Si-O-Si). Infraraudonųjų spindulių spektrometrija naudoja IR spindulius (bangos ilgis 2-25 μm) mėginio apšvitinimui. Silicis esant tokiam bangos ilgiui yra skaidrus, ir kai IR spinduliai praeina mėginį, cheminės grandinės rezonuoja pagal bangos ilgį ir gali absorbuoti dalį IR spindulių. Absorbuotos šviesos dalis yra proporcinga atomų, kurie suformavo grandinę, koncentracijai. Ir todėl ji yra išmatuojama, kad būtų nustatytas koncentracijos dydis. IR absorbcinės smailės stebimos ties: O_i absorbcija pastebima 1107 cm^{-1} , o C_s ties – 605 cm^{-1} .



4.2.1 Pav. Spektas, rodantis O_i ir C_s absorbciją silicyje. FZ-Si fononų spektras buvo pašalintas, kad aiškiau matytųsi linijos apie dominančias viršūnes.

Silicio kristale taip pat vyksta gardelės fononų sukeltos absorbcijos (Si-Si) srityse. Jos buvo ištirtos tiriant FZ silicio spektrą. FZ silicis – tai toks silicis, iš kurio buvo pašalintos (arba ženkliai sumažintos) O_i ir C_s priemaišos. Tokios absorbcijos gali būti naudojamos nustatant mėginio storį (4.2.2 pav.).



4.2.2 pav. FZ silicio mėginio spektras. Išskirtos smailės - gardelės vibracijos (fononai) silicyje. TA - skersinis akustinis, TO - skersinis optinis, LA - išilginis akustinis ir LO - išilginis optinis.

FZ silicio tyrimas yra svarbus, nes C_s absorbcija įvyksta tose vietose, kur ir stipriausios absorbcijos iš silicio gardelės. Silicio TO + TA fononai (kartais vadinami „dviejų fononų ryšiu“) yra susikaupę 630 cm^{-1} vietoje ir sukelia sunkumų matuojant, nes šioje spektro vietoje signalo į triukšmą koeficientas yra žemesnis, ir anglies koncentracija taip pat yra palyginti žema. Fononai, esantys deguonies srityje (TO + TO + TA, arba „trijų fononų ryšys“), esantys 1118 cm^{-1} vietoje, yra žymiai mažiau intensyvūs. Ši absorbcija duoda netiesinę liniją žemiau O_i viršūnės ir yra pašalinama naudojant FZ silicio ryšius (3.2.3. pav.).

4 lentelė.

Silicio fononų energijos [11]

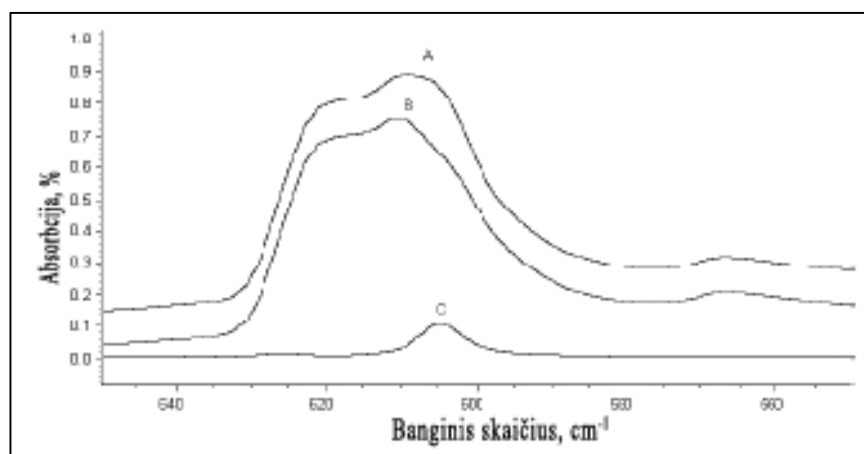
Fononai	Nat.Si izotopas	Natūralaus Si izotopas	Si 28 izotopas	Si 29 izotopas	Si 30 izotopas
LO+TA	566	566.4	569.1	559	548.1
TO+TA	610	610.8	612	601.6	591.6
LO+LA	739	739.1	741	728.3	715.6
TO+LA	819	819	817.8	804.3	791
TO+LO	886	888	890	873.5	859
TO+TO	960	959	962	944	930
2TO+TA	1118	1119	1122.4	nėra	nėra
2TO+LO	1299	1299.5	1302	1278.3	1253.5
3TO	1448	1448.8	1450	1425.1	1398.6

Apačioje esantis Bero dėsnis išreiškia santykį tarp koncentracijos, mėginio storio ir absorbcijos:

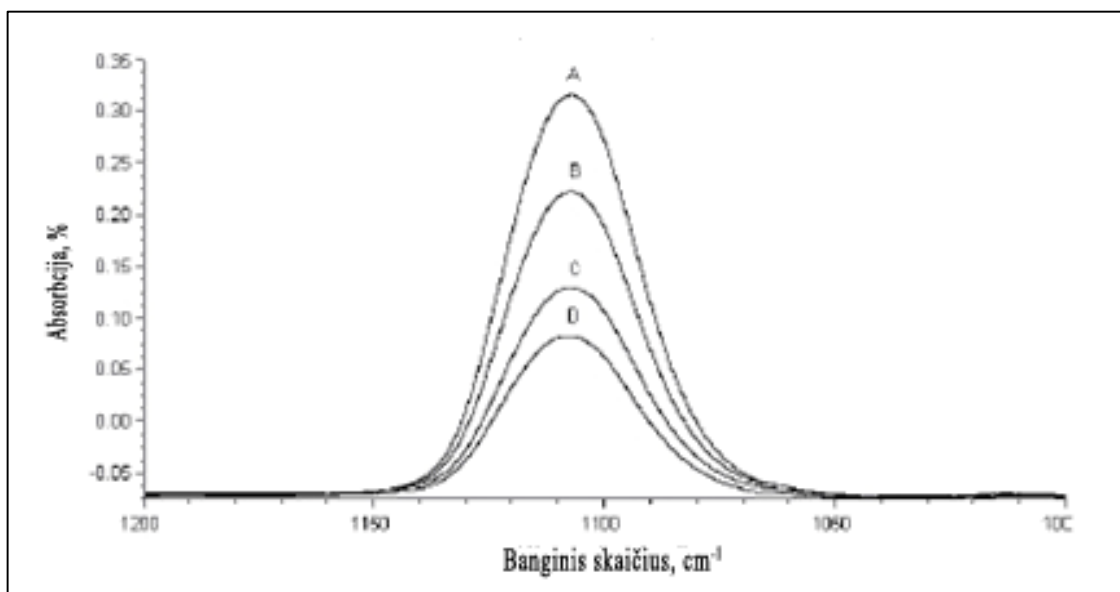
$$A = a \cdot b \cdot c,$$

kur: A - išmatuota absorbcija, a - konkretaus ryšio absorbcija, b - mėginio storis, c - priemaišų koncentracija.

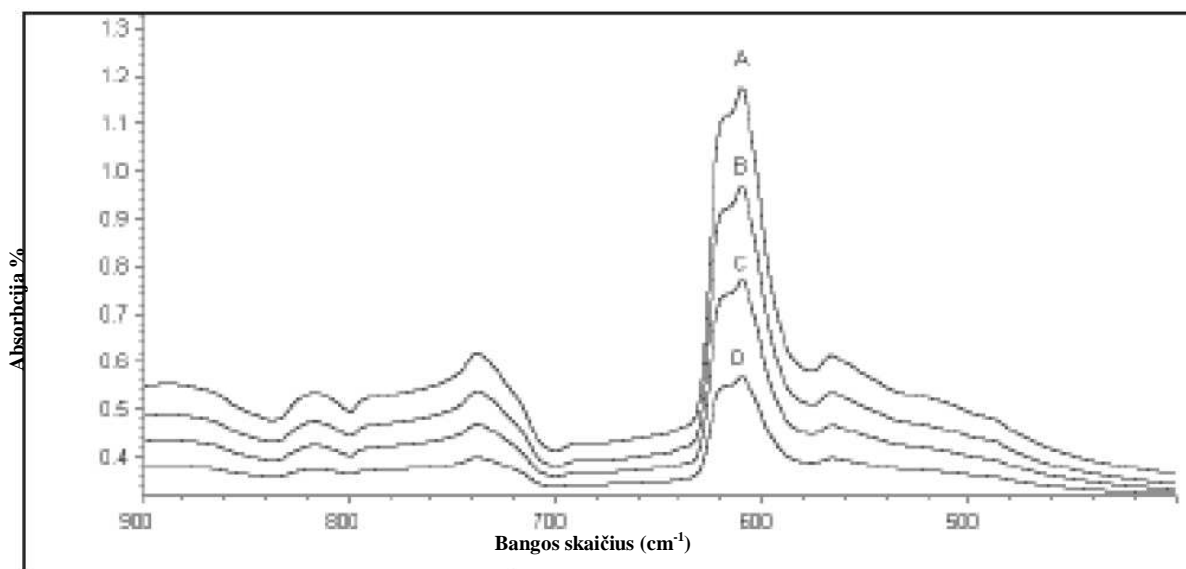
Ši lygtis rodo, kad egzistuoja linijinis ryšys tarp koncentracijos ir absorbcijos (4.2.4. pav.) esant žinomam storiui.



4.2.3 pav. Silicio spektras tose vietose, kur vyksta absorbcija dėl O_i: A) CZ silicis; B) FZ silicis su mažesniu kiekiu deguonies nei galima nustatyti; C) skirtuminis spektras, parodantis deguonies absorbciją, be silicio fononų.



4.2.4 pav. O_i viršūnės spektras esant įvairiam koncentracijos lygiui.



4.2.5 pav. Įvairaus storio silicio mėginių spektras: A) 2.00 mm; B) 1.50 mm; C) 1.00 mm; D) 0.50 mm.

5. O_i ir C_s savybės silicyje

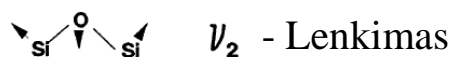
5.1. Deguonies tirpumas silicyje

Lydimosi temperatūroje deguonies atomų esančių silicyje, kieto tirpumo vertė, yra nustatyta $1 \times 10^{18} \frac{\text{atom}}{\text{cm}^3}$. Silicio kristalo auginimo metu deguonies atomų koncentracija siekia, nuo $5 \times 10^{17} \frac{\text{atom}}{\text{cm}^3}$ iki $10 \times 10^{17} \frac{\text{atom}}{\text{cm}^3}$. Šis deguonies kiekis apdorojimo temperatūroje viršija kieto tirpumo normą silicio gardelėje. Apdorojimo temperatūra yra nuo 400 laipsnių Celsijaus iki 1200 Celsijaus, apdorojimas vyksta nuo vienos paros iki dviejų parų. Gamybos metu įvestas deguonis silicyje gali būti įvairiose būsenose: tarpmazginėje būsenoje, gali sudaryti kompleksus su kitomis priemaišomis ar vakansijomis ir t.t.

5.2. Deguonies infraraudonųjų spindulių sugerties spektro interpretacija

9 μm ilgio spinduliuotės sugertis atsiranda dėl vibracijos modų, kurias sukelia deguonies atomas būdamas šalia silicio atomų. Deguonies atomas įsiterpdamas į tarpmazgį tarp silicio atomų, Si-Si esančių mazguose sudaro junginį Si-O-Si. Šis deguonies atomas yra vadinamas mazginiu, nors ir neužima mazgų pozicijos. Dėl šios cheminės struktūros galimos įvairios vibracinės modos (sugertys). Ši kvazimolekulė su divalentiu deguonimi gali sudaryti tris vibracines modas: ν_1 - simetrinis tempimas, ν_2 - lenkimas, ν_3 - asimetrinis tempimas. Visos. Labiausiai spindulius sugeria asimetrinio tempimo modą. Lenkimo moda kambario temperatūroje sugeria IR spinduliuotę ties 513 cm^{-1} bangos skaičiumi, ji yra pavaizduota 5.2.1. pav. Simetrinio tempimo modos sugertis atsiranda tik žemose temperatūrose ties 1205 cm^{-1} .

Deguonies atomas silicio gardelėje gali užimti ne tik tarpmazgį, bet ir mazgus. Šie atomai infraraudonosius spindulius sugeria ties 1106 cm^{-1} smaile.



5.2.1 pav. Vibracinės modos

5.3 Anglies tirpumas silicyje

Anglies atomai, tai tokios priemaišos, kurios lengvai įmaišomos arba patenkančios į silicio monokristalą. Silicio monokristalo auginimo metu deguonies pėdsakams, arba vandens garams susijungus su karštu grafitu susidaro anglies monoksidas, kuris ištirpsta lydintame silicyje. Tam tikromis priemonėmis ir kokybiškais garantuotais metodais galima sumažinti arba visiškai pašalinti anglies priemaišas iš silicio kristalo.

Anglies atomai yra lengvai tirpus lydintame ir kietame silicyje. Apytikrė anglies priemaišų tirpumo koncentracija kietame silicio monokristale yra apie $3.5 \cdot 10^{17} \frac{\text{atom}}{\text{cm}^{-3}}$, o skystame silicyje tirpumo koncentracija yra apie $40 \cdot 10^{17} \frac{\text{atom}}{\text{cm}^{-3}}$. Tačiau užaugintame silicio kristale atliekant matavimus nustatyta anglies koncentracija būna iki $20 \cdot 10^{17} \frac{\text{atom}}{\text{cm}^{-3}}$. Silicio kristalo augimo metu anglies priemaišų koncentracijai viršijus tirpumo vertę gali susidaryti SiC polikristalai.

5.4 Anglies padėtis silicyje

Anglies atomai silicio gardelėje užima vietą tarpmazgiuose ir buvo padaryta hipotezė, kad jie yra elektriškai neaktyvūs, nors ir tiesiogiai tai nebuvo nustatyta ir išsiaiškinta iki galo. Padidėjus anglies koncentracijai silicio monokristale galis sumažinti silicio puslaidininkio savybes. Anglies koncentracijai viršijus tirpumo vertę pradeda formuotis antros fazės išsidėstimas Si-C. Infraraudonųjų spindulių spektre anglies smailė randasi ties 607 cm^{-1} .

Anglies ir deguonies atomai silicio monokristale gali sudaryti kompleksus, kurie dar nėra iki galo išnagrinėti, tik nustatytos jų sugerties smailės, kurios yra ties 1103 cm^{-1} , 1052 cm^{-1} , ir mažesnė sugertis ties smaile 1099 cm^{-1} .

6. O_i ir C_s Koncentracijos skaičiavimo metodikos

Infraraudonųjų (IR) spindulių spektroskopija yra viena dažniausiai naudojamų spektroskopijos technikų, naudojama taškinių defektų silicyje tyrimui.

Degūnis O_i, anglis C_s ir azotas N turi smailes, kurios priklauso tam pačiam infraraudonųjų spindulių spektro ruožui. Degūnis turi smailes ties 1107 cm⁻¹ ir 515 cm⁻¹, anglies ties 605 cm⁻¹ ir 610 cm⁻¹, azoto 963 cm⁻¹ ir 766 cm⁻¹. Šios smailės atsiranda dėl to, kad priemaišų atomai silicio kristale sudaro ryšius su Si atomais. Skirtingi ryšiai absorbuoja skirtingo dažnio IR spindulius. Yra standartiniai testo metodai, kurie padeda įvertinti degūnies ir anglies koncentraciją, išmatavus bandinio pralaidumą ties šiomis smailėmis. Absorbcijos koeficientas ties atitinkama smaile priklauso nuo priemaišų koncentracijos. Nepriklausomais metodais išmatavus priemaišų koncentraciją ir lyginant IR absorbcijos koeficientus α , prie skirtingų koncentracijų, buvo gauti kalibravimo faktoriai O_i ir C_s priemaišoms. Yra sukurta keletas metodų, taikomų O ir C koncentracijos nustatymui. Šiuos metodus ir apžvelgsime.

6.1 Degūnies ir anglies koncentracijos skaičiavimas silicyje iš IR sugerties spektrų

Kiekybinės analizės principai

Norint apibūdinti sąveikos tarp spinduliuotės ir medžiagos kiekybinę išraišką, naudojamos spinduliuotės tankio ir intensyvumo charakteristikos. Spinduliuotės intensyvumas (I) yra energijos kiekis, kertantis 1 m² medžiagos plotą, statmeną spinduliuotės sklidimo kryptį, per 1 s. Esant monochromatinei spinduliuotei jis lygus fotonų kiekiui. Spinduliuotės tankis yra lygus energijos arba jai proporcingų monochromatinių fotonų, esančių 1 m³ medžiagos, kiekiui. Todėl vakuume galios toks sąryšis:

$$I = pc . \quad (6.1.1)$$

Spinduliuotei kertant bandinį, jos intensyvumas sumažėja. Intensyvumo pokyčius kiekybiškai apibrėžia du dėsniai. Pirmasis jų sako, kad spinduliuotės intensyvumo sumažėjimas proporcingas bandinio sluoksnio storiui, absorbuojančios medžiagos koncentracijai ir spinduliuotės intensyvumui:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha l}; \quad (6.1.2)$$

čia l - sluoksnio storis, I_0 - spinduliuotės intensyvumas prieš absorbciją, α - absorbcijos koeficientas, priklausantis nuo absorbuojančios medžiagos ir spinduliuotės dažnio.

Šis dėsnis tinka visoms medžiagoms. Antras dėsnis išreiškia ryšį tarp absorbcijos intensyvumo ir medžiagos koncentracijos:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha Cl} \text{ arba } I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl}; \quad (6.1.3)$$

čia C - absorbuojančios medžiagos koncentracija, $\varepsilon = \alpha / 2.303$ – absorbcijos (senesnis pavadinimas – ekstinkcijos) koeficientas.

Spinduliuotės intensyvumo sumažėjimas (gali būti vadinamas Buger'io - Lambert'o - Ber'o dėsniumi) praktikoje dažniausiai išreiškiamas logaritmine forma:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon Cl = A. \quad (6.1.8)$$

Dydis εCl vadinamas optiniu tankiu (A) arba sugertimi. Kitas dydis, dažnai naudojamas spinduliuotės intensyvumo sumažėjimui charakterizuoti, yra pralaidumas:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6.1.9)$$

T gali būti išreikštas vieneto dalimis arba procentais. Tarp optinio tankio (sugerties) ir pralaidumo galioja toks sąryšis:

$$A = \lg \frac{1}{T}. \quad (6.1.10)$$

Jei T išreikštas procentais, tai:

$$A = \lg \frac{100}{T}. \quad (6.1.11)$$

Kiekybinė analizė pagal infraraudonojo spektro linijas, kaip ir ultravioletinė bei regimoji spektrinė analizė, remiasi Bugero, Lamberto ir Bero dėsniumi: (6.1.2)

Tačiau infraraudonajai spektrinei analizei būdinga keletas ypatumų. Kaip matyti iš (6.1.10) lygties,

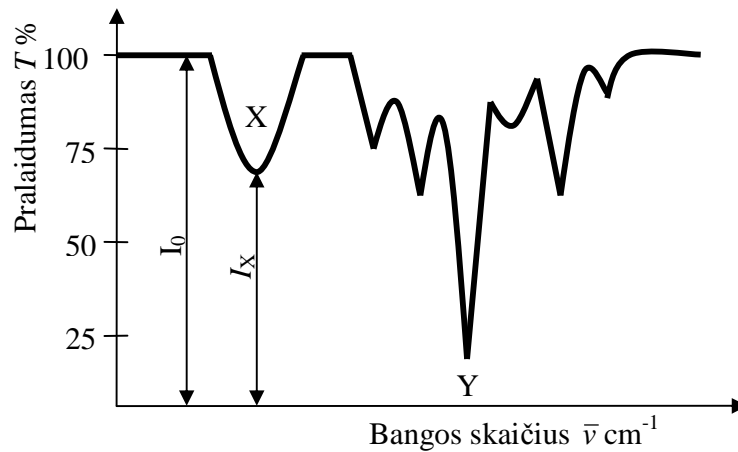
optinis tankis A lygus santykio $\frac{I_0}{I}$ logaritmui. Infraraudonojoje spektrinėje analizėje tiriamosios medžiagos spektras registruojamas $\bar{\nu} - I$ koordinatėse. Todėl norėdami nustatyti optinį tankį turime

žinoti krintančiojo elektromagnetinio srauto stiprį I_0 ir perėjusio per tiriamąjį bandinį srauto stiprį I .

Jei absorbcijos juostos X bazinė linija yra elektromagnetinės spinduliuotės 100% palaidumo linija (6.2.1 pav.), tai šiuo atveju optinį tankį nesunku apskaičiuoti iš lygties, nes $I_0 = 100\%$.

Jei 100% palaidumas nėra bazinė linija (6.1.1 pav., absorbcijos juosta Y) arba jei analizei naudojama absorbcijos juosta užkloja kitos absorbcijos juostos, tai toks optinio tankio nustatymo būdas

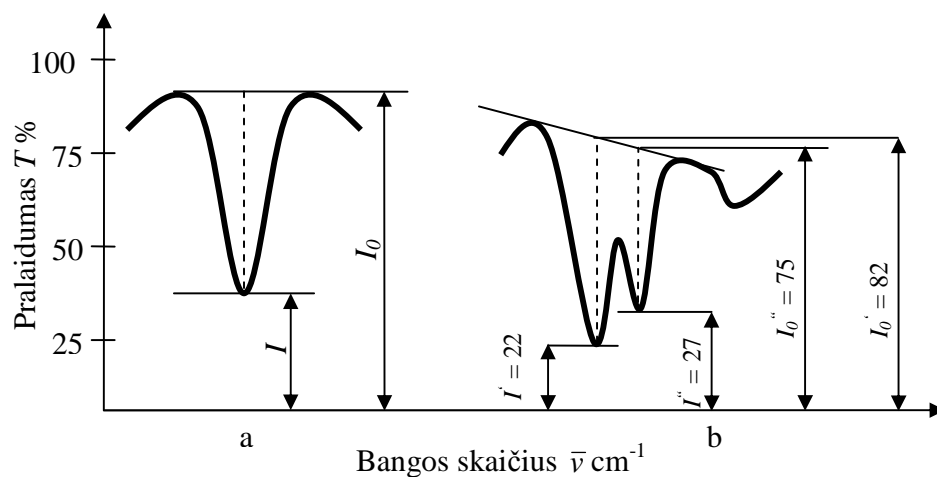
netinka. Tokiais atvejais optiniam tankui nustatyti taikomi šie metodai: bazinės linijos ir santykinės absorbcijos matavimo metodas.



6.1.1 pav. Hipotetinis infraraudonasis spektras

Nustatant bazinės linijos metodu, per taškus atitinkančius, spektro foną, arba per taškus, kurių padėtis nepriklauso nuo koncentracijos (pavyzdžiui, pralaidumo maksimumas), brėžiama tiesė, vadinamoji bazinė linija, kurios atžvilgiu nustatomas dydis I_0 (6.1.2 pav.).

Tiriamosios medžiagos koncentracija nustatoma gradavimo grafiko metodu. Tam tikslui



6.1.2 pav. Bazinės linijos sudarymo pavyzdžiai

paruošiama serija bandinių su žinomomis tiriamosios medžiagos koncentracijomis (minimalus kiekis – 4 etaloniniai tirpalai), užregistruojamas kiekvieno bandinio spektras ir išmatavus bazines linijos metodu

kiekviename spektre I_0 ir I apskaičiuojamas optinis tankis. Iš gautų duomenų brėžiamas gradavimo grafikas (koordinatėse „Koncentracija c – optinis tankis A “). Užregistravus tiriamojo bandinio infraraudonąjį spektrą, išmatavus I_0 bei I ir apskaičiavus optinį tankį A , iš gradavimo grafiko sužinomas nustatomosios medžiagos kiekis tiriamajame bandinyje. Dirbant šiuo metodu, gaunamos mažiausios paklaidos, kai optinio tankio vertės yra $0.2 < A < 1.2$ intervale.

Jei kiekybinei analizei atlikti mus dominanti absorbcijos juosta yra šalia kitos intensyvios absorbcijos juostos, kuri priklauso pagrindiniam bandinio komponentui arba vidiniam etalonui, tai naudojamas santykinės absorbcijos matavimo metodas. Šiuo atveju I_0 imamas dydis, atitinkantis pagrindinio komponento absorbcijos juostos didžiausią pralaidumą (%). Tiriamojo komponento koncentracija nustatoma gradavimo grafiko metodu.

6.2 Silicio plokšteles storio nustatymas

Silicio plokštelės storiui nustatyti pasinaudosime 610 cm^{-1} bangos skaičiumi, kuris parodo silicio fononus absorbcijos spektre.

1. Trijų taškų absorbcijos vertės, kurių bangos skaičiai 617.18 cm^{-1} , 619.1 cm^{-1} , 615.26 cm^{-1} , yra skaičiuojamas jų vidurkis (tinkamiausia vertė pasirenkama pagal artimiausią bangos skaičių). Atkreipti dėmesį, kad šios vertės nėra smailių centrai, jie yra šiek tiek nutolę nuo jų.
2. Bazinė linija yra tiesi linija, kuri yra apskaičiuojama pagal šešių taškų vertes (bangos skaičiaus 651.9 cm^{-1} ir du taškai esantys iš kairės ir dešinės, bei 576.68 cm^{-1} ir du taškai esantys iš kairės ir dešinės) aproksimavimo metodu
3. Nustatoma bazinės linijos y vertę ties 617.18 cm^{-1} bangos skaičiumi.
4. Iš pirmo ir antro žingsnio nustatytos pralaidumo vertės apskaičiuojame absorbcijos koeficientą, tuomet iš apskaičiuoto 3 žingsnio absorbcijos koeficiento atimame nustatytą absorbcijos koeficientą iš pirmo ir antro žingsnio, šis skirtumas žymimas kaip A_D .
5. Tuomet plokštelės storis apskaičiuojamas pagal šią empirinę formulę:

$$d = 0.02563 + 2.91474 \cdot A_D \quad (6.2.1)$$

Ši formulė gali būti naudojama tik tom plokštelėm, kurios yra poliruotos iš abiejų pusių ir kurių storis nėra mažesnis, negu 0.3 mm ir didesnis nei 2.5 mm .

6.3 Santykinis metodas deguonies koncentracijai skaičiuoti

1. Aproximavimo metodu brėžiama parabolė iš penkių taškų. 1107.08 cm^{-1} esantis bangos skaičius yra centrinis viršūnės taškas ir pasirenkami artimiausi du taškai iš kairė ir du taškai iš dešnės.
2. Šios parabolės ties bangos skaičiumi 1107.08 cm^{-1} nustatoma y vertė ir žymima A_p .
3. Linijinė bazinė linija, kuri yra apskaičiuojama pagal šešiu taškų vertes (bangos skaičiaus 1299.9 cm^{-1} ir du taškai esantys iš kairės ir dešnės, bei 940 cm^{-1} ir du taškai esantys iš kairės ir dešnės) aproksimavimo metodu.
4. Šios bazinės linijos ties 1107.08 cm^{-1} nustatoma y vertė ir žymima A_B
5. Skaičiuojamas $A_p - A_B$ skirtumas dviem plokštelės spektram: testuojamai plokštelei ir standartinei. Testuojamai plokštelei gauta absorpcijos vertė pažymima A_T , o standartinei A_R
6. Norint apskaičiuoti santykinį faktorių R panaudojamas bangos sakičius 738 cm^{-1} . Trijų taškų absorbcijos vertės, kurių bangos skaičiai 740.6 cm^{-1} , 738 cm^{-1} , 736 cm^{-1} , yra suskaičiuojamas jų vidurkis. Suskaičiuotas vidurkis, kurio vetė laikoma bangos skaičiaus maksimumas ir žymima ASI_p
7. Bazinės linijos skaičiavimui naudojames penkių taškų duomenimis. Kairios bazinės linijos (BL) absorbcijos vertė yra lygi y , kur y yra lygus šių bangų skaičių 1043.4 cm^{-1} , 1041.5 cm^{-1} , 1039.6 cm^{-1} vidurkiui. Dešniosios bazinės linijos (BD) absorbcijos vertė yra lygi y , kur y yra lygus šių bangų skaičių 700 cm^{-1} , 698 cm^{-1} vidurkiui. Bazinės linijos vertė, kuri žymima ASI_B ties 738 cm^{-1} bangos skaičiumi nustatoma pagal šią formulę:

$$ASI_B = \frac{BL \cdot 40 + \cdot BR \cdot 300}{340}. \quad (6.3.1.)$$

8. Skaičiuojamas $ASI_p - ASI_B$ skirtumas dviem plokštelės spektram: testuojamai plokštelei ir standartinei. Testuojamai plokštelei gauta absorpcijos vertė pažymima ASI_T , o standartinei ASI_R
9. Tuomet skaičiuojamas santykinis faktorius R :

$$R = \frac{ASI_T}{ASI_R}. \quad (6.3.2.)$$

10. Toliau skaičiuojama deguonies absorbcijos vertė pagal šią formulę:

$$A_o = A_T - R \cdot A_R \quad (6.3.3.)$$

11. Deguonies koncentracijai apskaičiuoti naudojames šia formule:

$$c_o = 6.4 \cdot \frac{A_o}{A_D} \cdot 3.14 \cdot 10^{17} \quad (6.3.4)$$

6.4 Santykinis metodas anglies koncentracijai skaičiuoti

1. Aproximavimo metodu brėžiama parabolė iš penkių taškų. 605.6 cm^{-1} esantis bangos skaičius yra centrinis viršūnės taškas ir pasirenkami artimiausi du taškai iš kairė ir du taškai iš dešnės.
2. Šios parabolės ties bangos skaičiumi 605.6 cm^{-1} nustatoma y vertė ir žymima A_p .
3. Linijinė bazinė linija, kuri yra apskaičiuojama pagal šešių taškų vertes (bangos skaičiaus 622.97 cm^{-1} ir du taškai esantys iš kairės ir dešnės, bei 567.04 cm^{-1} ir du taškai esantys iš kairės ir dešnės) aproximavimo metodu.
4. Šios bazinės linijos ties 605.6 cm^{-1} nustatoma y vertė ir žymima A_B
5. Skaičiuojamas $A_p - A_B$ skirtumas dviem plokštelės spektram: testuojamai plokštelei ir standartinei. Testuojamai plokštelei gauta absorpcijos vertė pažymima A_T , o standartinei A_R
6. Norint apskaičiuoti santykinį faktorių R panaudojamas bangos sakičius 738 cm^{-1} . Trijų taškų absorbcijos vertės, kurių bangos skaičiai 740.6 cm^{-1} , 738 cm^{-1} , 736 cm^{-1} , yra suskaičiuojamas jų vidurkis. Suskaičiuotas vidurkis, kurio vetė laikoma bangos skaičiaus maksimumas ir žymima ASI_p
7. Bazinės linijos skaičiavimui naudojames penkių taškų duomenimis. Kairios bazinės linijos (BL) absorbcijos vertė yra lygi y , kur y yra lygus šių bangų skaičių 1043.4 cm^{-1} , 1041.5 cm^{-1} , 1039.6 cm^{-1} vidurkiui. Dešniosios bazinės linijos (BD) absorbcijos vertė yra lygi y , kur y yra lygus šių bangų skaičių 700 cm^{-1} , 698 cm^{-1} vidurkiui. Bazinės linijos vertė, kuri žymima ASI_B ties 738 cm^{-1} bangos skaičiumi nustatoma pagal šią formulę:

$$ASI_B = \frac{BL \cdot 40 + \cdot BR \cdot 300}{340}. \quad (6.4.1.)$$

8. Skaičiuojamas $ASI_p - ASI_B$ skirtumas dviem plokštelės spektram: testuojamai plokštelei ir standartinei. Testuojamai plokštelei gauta absorpcijos vertė pažymima ASI_T , o standartinei ASI_R
9. Tuomet skaičiuojamas santykinis faktorius R :

$$R = \frac{ASI_T}{ASI_R}. \quad (6.4.2.)$$

10. Toliau skaičiuojama anglies absorbcijos vertė pagal šią formulę:

$$A_C = A_T - R \cdot A_R \quad (6.4.3.)$$

11. Anglies koncentracijai apskaičiuoti naudojames šia formule:

$$c_C = 10.14 \cdot \frac{A_C}{A_D} \cdot 8.2 \cdot 10^{16} \quad (6.4.4.)$$

Pastebėjimas: plokštelės pločio vertė nėra naudojama koncentracijos skaičiavimui. Koncentracijos skaičiavimui daro įtaka tiktai absorbcijos vertė A_D , kuri gaunama iš bangos skaičiaus 610 cm^{-1} , kurį galime panaudoti ir plokštelės storio skaičiavimui.

6.5 "Pseudo ASTM" metodas deguonies koncentracijai apskaičiuoti

1. Testuojamos ir standartinės plokštelės storiai gali būti nustatomi dviem būdais: apskaičiuoti pateikta plokštelės storio nustatymo metodika naudojantis fononų bangos skaičiumi 610 cm^{-1} iš absorbcijos spektro, arba mikrometru.

Pirmiausia reikia apskaičiuoti deguonies absorbcijos koeficientą tiek testuojamai plokštei, tiek standartinei.

2. Aproximavimo metodu brėžiama parabolė iš penkių taškų. 1107 cm^{-1} esantis bangos skaičius yra centrinis viršūnės taškas ir pasirenkami artimiausi du taškai iš kairė ir du taškai iš dešinės.
3. Tuomet nustatome šios parabolės y vertę ir pažymime ją A_p .
4. Linijinė bazinė linija, kuri yra apskaičiuojama pagal šešių taškų vertes (bangos skaičiaus 1299.9 cm^{-1} ir du taškai esantys iš kairės ir dešinės, bei 940 cm^{-1} ir du taškai esantys iš kairės ir dešinės) aproximavimo metodu.
5. Šios bazinės linijos ties 1107.08 cm^{-1} nustatoma y vertė ir žymima A_B
6. Tuomet absorbcijos koeficientas α apskaičiuojamas šiom A_p ir A_B vertėm pagal šią formulę:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2TR^2} \quad (6.5.1.)$$

d - plokštelės storis, R - santikinis faktorius, kurio vertė 0,3 ir pralaidumas $T = 10^{-4}$.

7. Absorbcijos koeficienta, gautas iš bazinės linijos vertės A_B yra atimamas iš absorbcijos koeficiento gauto iš bangos skaičiaus 1107.08 cm^{-1} vertės A_p ($\alpha_p - \alpha_B$). Taip gaunamas grynas absorbcijos koeficientas testuojamai plokštei α_T ir standartinei plokštei α_R .
8. Norint apskaičiuoti deguonies absorbcijos koeficientą reikia iš testuojamosios plokštelės gryną absorbcijos koeficiento α_T atimti standartinės plokštelės gryną koeficientą α_R :

$$\alpha_O = \alpha_T - \alpha_R \quad (6.5.2.)$$

9. Tuomet galime apskaičiuoti deguonies koncentracija c_O padauginadami absorbcijos koeficientą iš kalibracijos faktoriaus:

$$c_O = 3.14 \cdot 10^{17} \cdot \alpha_O. \quad (6.5.3.)$$

6.6 "Pseudo ASTM" metodas anglies koncentracijai apskaičiuoti

1. Testuojamos ir standartinės plokštelės storiai gali būti nustatomi dviem būdais: apskaičiuoti pateikta plokštelės storio nustatymo metodika naudojantis fononų bangos skaičiumi 610 cm^{-1} iš absorbcijos spektro, arba mikrometru.

Pirmiausia reikia apskaičiuoti anglies absorbcijos koeficientą tiek testuojamai plokštelei, tiek standartinei.

2. Aproximavimo metodu brėžiama parabolė iš penkių taškų. 605.6 cm^{-1} esantis bangos skaičius yra centrinis viršūnės taškas ir pasirenkami artimiausi du taškai iš kairė ir du taškai iš dešinės.
3. Tuomet nustatome šios parabolės y vertę ir pažymime ją A_p .
4. Linijinė bazinė linija, kuri yra apskaičiuojama pagal šešių taškų vertes (bangos skaičiaus 622.97 cm^{-1} ir du taškai esantys iš kairės ir dešinės, bei 567.04 cm^{-1} ir du taškai esantys iš kairės ir dešinės) aproximavimo metodu.
5. Šios bazinės linijos ties 605.6 cm^{-1} nustatoma y vertė ir žymima A_B
6. Tuomet absorbcijos koeficientas α apskaičiuojamas šiom A_p ir A_B vertėm pagal šią formulę:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2TR^2} \quad (6.6.1.)$$

d - plokštelės storis, R - santykinis faktorius, kurio vertė 0,3 ir pralaidumas $T = 10^{-4}$.

7. Absorbcijos koeficienta, gautas iš bazinės linijos vertės A_B yra atimamas iš absorbcijos koeficiento gauto iš bangos skaičiaus 605 cm^{-1} vertės A_p ($\alpha_p - \alpha_B$). Taip gaunamas grynas absorbcijos koeficientas testuojamai plokštelei α_T ir standartinei plokštelei α_R .
8. Norint apskaičiuoti anglies absorbcijos koeficientą reikia iš testuojamosios plokštelės gyrojo absorbcijos koeficiento α_T atimti standartinės plokštelės grynąjį koeficientą α_R :

$$\alpha_C = \alpha_T - \alpha_R \quad (6.6.2)$$

9. Tuomet galime apskaičiuoti anglies koncentracija c_C padauginadami absorbcijos koeficientą iš kalibracijos faktoriaus:

$$c_C = 8.2 \cdot 10^{16} \cdot \alpha_C \quad (6.6.3)$$

6.7 “ASTM F 1188 – 93a” metodika deguonies koncentracijai apskaičiuoti

1. Testuojamos ir standartinės plokštelės storiai gali būti nustatomi dviem būdais: apskaičiuoti pateikta plokštelės storio nustatymo metodika naudojantis fononų bangos skaičiumi 610 cm^{-1} iš absorbcijos spektro, arba mikrometru.
2. Standartinės plokštelės absorbcijos spektras yra padauginamas iš $\frac{d_m}{d_r}$, kur d_m - testuojamos plokštelės storis, o d_r - standartinės plokštelės storis.
3. Gauta standartinės plokštelės normalizuota absorbcijos spektrą atimame iš testuojamos plokštelės absorbcijos spektro ir nustatome maksimalią deguonies absorbcijos vertę ties bangos skaičiumi 1107 cm^{-1} .
4. Aproximavimo metodu brėžiama parabolė iš penkių taškų. esantis bangos skaičius yra centrinis viršūnės taškas ir pasirenkami artimiausi du taškai iš kairės ir du taškai iš dešinės.
5. Nustatomi parabolės viršūnės bangos skaičius ν_{\max} ir atitinkama absorbcijos vertė A_p .
6. Maksimaliame deguonies absorbcijos spektre brėžiama bazinė linija, kuri apskaičiuojama aproksimavimo būdu iš bangų skaičiaus diapazonų $900 \text{ cm}^{-1} - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ir $1200 \text{ cm}^{-1} - 1300 \text{ cm}^{-1}$.
7. Nustatome bazinės linijos absorbcinę vertę A_B ties bangos skaičiumi ν_{\max} .
8. Suskaičiuojamos pralaidumo vertės, kurios atitiktų absorbcijos vertes A_p ir A_B :

$$T_p = 10^{-A_p}, T_B = 10^{-A_B}.$$

9. Tuomet apskaičiuojami absorbcijos koeficientai α_p ir α_B pagal šią formulę:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{(0.09 - e^{1.7d})^2 + \sqrt{(0.09 - e^{1.7d})^2 + 0.36T^2 \cdot e^{1.7d}}}{0.18T} \quad (6.7.1)$$

d – testuojamosios plokštelės storis.

10. Tuomet deguonies absorbcijos koeficientas gaunamas:

$$\alpha_o = \alpha_p - \alpha_B \quad (6.7.2)$$

11. Tuomet galime apskaičiuoti deguonies koncentracija c_o padaugindami absorbcijos koeficientą iš kalibracijos faktoriaus:

$$c_o = 3.14 \cdot 10^{17} \cdot \alpha_o. \quad (6.7.3)$$

6.8 “ASTM F 1188 – 92” metodika anglies koncentracijai apskaičiuoti

1. Testuojamos ir standartinės plokštelės storiai gali būti nustatomi dviem būdais: apskaičiuoti pateikta plokštelės storio nustatymo metodika naudojantis fononų bangos skaičiumi 610 cm^{-1} iš absorbcijos spektro, arba mikrometru.
2. Standartinės plokštelės absorbcijos spektras yra padauginamas iš $\frac{d_m}{d_r}$, kur d_m - testuojamos plokštelės storis, o d_r - standartinės plokštelės storis.
3. Gauta standartinės plokštelės normalizuota absorbcijos spektrą atimame iš testuojamos plokštelės absorbcijos spektro ir nustatome maksimalią anglies absorbcijos vertę ties bangos skaičiumi 605 cm^{-1} .
4. Aproximavimo metodu brėžiama parabolė iš penkių taškų. esantis bangos skaičius yra centrinis viršūnės taškas ir pasirenkami artimiausi du taškai iš kairė ir du taškai iš dešinės.
5. Nustatomi parabolės viršūnės bangos skaičius ν_{\max} ir atitinkama absorbcijos vertė A_p .
6. Maksimaliame anglies absorbcijos spektre brėžiama bazinė linija, kuri apskaičiuojama aproksimavimo būdu iš bangų skaičiaus diapazonų $550 \text{ cm}^{-1} - 570 \text{ cm}^{-1}$ ir $630 \text{ cm}^{-1} - 650 \text{ cm}^{-1}$.
7. Nustatome bazinės linijos absorbcinę vertę A_b ties bangos skaičiumi ν_{\max} .
8. Tuomet apskaičiuojame anglies absorbcijos koeficientą pagal šią formulę:

$$\alpha_C = \frac{23.03}{d} (A_p - A_b) \quad (6.8.1)$$

d – testuojamosios plokštelės storis.

9. Tuomet galime apskaičiuoti anglies koncentracija c_C padaugindami absorbcijos koeficientą iš kalibracijos faktorius:

$$c_C = 8.2 \cdot 10^{16} \cdot \alpha_C \quad (6.8.2)$$

6.9 „DIN 50438 – 1 A (93)“, deguonies koncentracijos skaičiavimo metodas

1. Testuojamos ir standartinės plokštelės storiai gali būti nustatomi dviem būdais: apskaičiuoti pateikta plokštelės storio nustatymo metodika naudojantis fononų bangos skaičiumi 610 cm^{-1} iš absorbcijos spektro, arba mikrometru.
2. Standartinės plokštelės absorbcijos spektras yra padauginamas iš $\frac{d_m}{d_r}$, kur d_m - testuojamos plokštelės storis, o d_r - standartinės plokštelės storis.
3. Absorbcijos spektrą pakečiame i pralaidumo spektrą $T = 10^{-Abs}$
4. Palyginamasis spektras yra apskaičiuojamas iš testuojamos plokštelės absorbcijos spektro ir standartinės plokštelės absorbcijos spektro santykio
5. Nustatyta mažiausia deguonies pralaidumo vertė yra ties bangos skaičiumi 1107 cm^{-1} .
6. Aproximavimo metodu brėžiama parabolė iš penkių taškų. 1107 cm^{-1} esantis bangos skaičius yra centrinis viršūnės taškas ir pasirenkami artimiausi du taškai iš kairė ir du taškai iš dešinės.
7. Gaunami parabolės viršūnės bangos skaičius ν_{\min} ir atitinkama pralaidumo vertė T_M
8. Palyginamajame spektre brėžiama bazinė linija, kuri apskaičiuojama aproksimavimo būdu iš bangų skaičiaus diapazono $1025 \text{ cm}^{-1} - 1040 \text{ cm}^{-1}$ ir $1180 \text{ cm}^{-1} - 1195 \text{ cm}^{-1}$.
9. Nustatoma bazinės linijos pralaidumo vertė T_B ties ν_{\min} bangos skaičiumi.
10. Norint apskaičiuoti deguonies absorbcijos koeficientą naudojame šia formulę:

$$\alpha_o = \frac{-\ln(A + \sqrt{A^2 + B^2})}{d}, \quad (6.9.1)$$

kai,

$$A = \frac{T_B}{2T_M}(1 - B^2), \quad B = \frac{1}{R}e^{ad}$$

$$\alpha = \alpha_A = \alpha_{phon} + \alpha_N. \quad (6.9.2)$$

Kur $\alpha_{phon} = 0.85 \text{ cm}^{-1}$. Tuomet α_N p – Si ir α_N n – Si bus :

$$\alpha_N = 1.43 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 N(p) \quad (6.9.3)$$

$$\alpha_N = 0.32 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 N(n) \quad (6.9.4)$$

11. Tuomet norint apskaičiuoti deguonies koncentracija reikia kalibracijos faktorių sudauginti su absorbcijos koeficientu:

$$c_o = 3.14 \cdot 10^{17} \cdot \alpha_o. \quad (6.9.5)$$

Tokia pati metodika taikoma ir anglies koncentracijos nustatymui, tik anglies fononų absorbcijos koeficientas ties 610 cm^{-1} smaile yra: $\alpha_{phon} = 7 \text{ cm}^{-1}$.(12)

7. Eksperimento rezultatai

7.1. Deguonies koncentracijos skaičiavimas

Eksperimento metu iš gauto grafiko nustatome pralaidumą T naudodamiesi programa „EZ OMNIC“. Bazinei linijai išbrėžti ir intensyvumams matuoti naudojame įranki, kaip pavaizduota (6.1.1 pav.) grafike, „Peak height tool“, kuris išmatuoja smailės aukštį ties bazine linija, o pagal formulę (6.1.9) apskaičiuodami ir žinodami pralaidumą T , galime apskaičiuoti absorbcijos koeficientą.

Iš Bugero, Bero ir Lamberto dėsnio (6.1.2) išsireiškę absorbcijos koeficientą, jį apskaičiuojame pagal formulę:

$$\alpha = \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7.2.1)$$

x – mėginio plotis, mūsų atveju 0,06 cm. Absorbcijos koeficiento dimensija cm^{-1} .

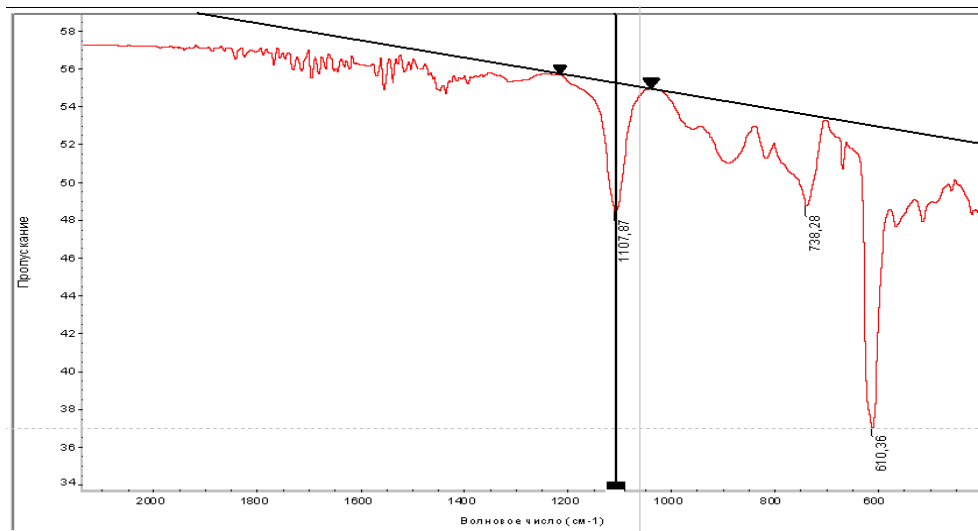
Apskaičiavę deguonies absorbcijos koeficientą iš formulės (7.2.1) ir gautą atsakymą padauginame iš kalibravimo faktoriaus, kuris yra lygus $\sigma = 3.14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [5,12] ir gauname deguonies koncentracija silicyje, neįvertinus fononų įtakos, kuri yra lygi:

$$N_o = 7.507 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Iš apskaičiuoto deguonies absorbcijos koeficiento atimame fononų absorbcijos koeficientą $\alpha_{phon} = 0.85 \text{ cm}^{-1}$ [12] ir padauginame iš kalibravimo faktoriaus, kuris yra lygus $\sigma = 3.14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [5,12] ir gauname deguonies koncentracija silicyje, įvertinus fononų įtaką, kuri yra lygi:

$$N_o = 4.838 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Deguonies koncentracijos skaičiavimai pateikti priede Nr. 1.



7.2.1 pav. IR pralaidumo spektras. Joje pažymėta deguonies smailės aukštis, kuris yra lygus pralaidumui

7.2. Anglies koncentracijos skaičiavimai

Eksperimento metu iš gauto grafiko atliekame tą patį ką atlikome su deguonimi, kaip pavaizduota (6.1.3 pav.) grafike, nustatome pralaidumą.

Iš Bugero, Bero ir Lamberto dėsnio išsireiškę absorbcijos koeficientą, jį apskaičiuojame pagal formulę:

$$\alpha = \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7.2.1)$$

x – mėginio plotis, mūsų atveju 0,06 cm. Absorbcijos koeficiento dimensija cm^{-1} .

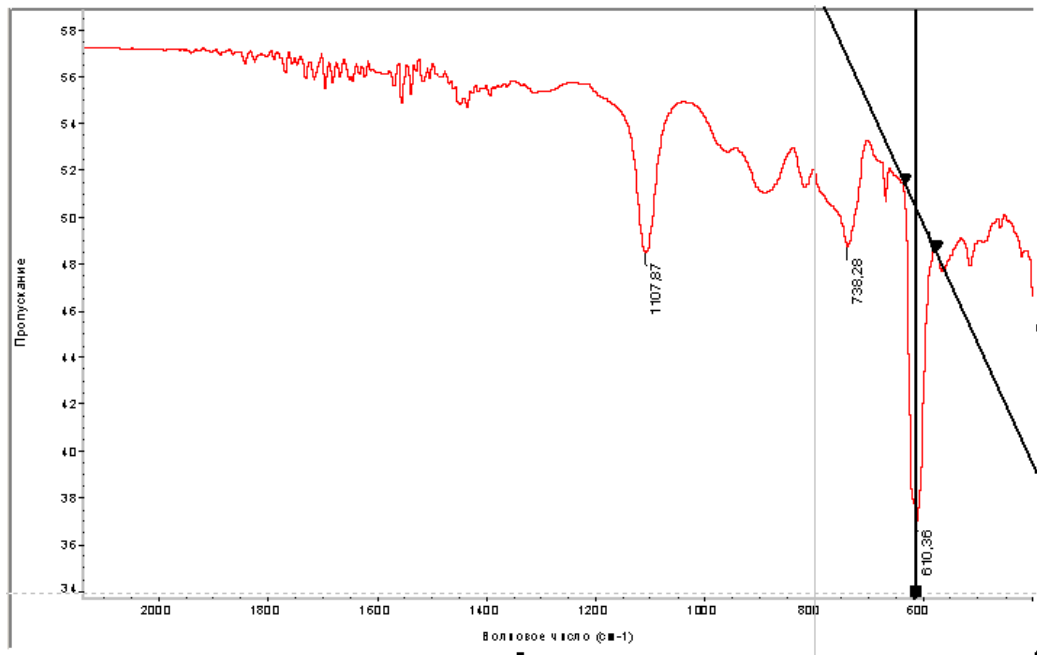
Apskaičiavę anglies absorbcijos koeficientą iš formulės (7.2.1) ir gautą atsakymą padauginame iš kalibravimo faktoriaus, kuris yra lygus $\sigma = 8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [5,12] ir gauname anglies koncentracija silicyje, neįvertinus fononų įtakos, kuri yra lygi:

$$N_c = 6.236 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Iš apskaičiuoto anglies absorbcijos koeficiento atimame fononų absorbcijos koeficientą $\alpha_{phon} = 7 \text{ cm}^{-1}$ [12] ir padauginame iš kalibravimo faktoriaus, kuris yra lygus $\sigma = 8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [5,12] ir gauname deguonies koncentracija silicyje, įvertinus fononų įtaką, kuri yra lygi:

$$N_c = 4.96 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Anglies koncentracijos skaičiavimai pateikti priede Nr. 2.



7.2.2 pav. IR pralaidumo spektras. Joje pažymėta anglies smailės aukštis, kuris yra lygus pralaidumui

7.3 Bandinio storio nustatymas

Pagal 5.1. skyriuje pateiktą metodiką nustatėme bandinio storį. Iš pirmo ir antro žingsnio aproksimavimo būdu įvertinome pralaidumą $T_1 = 0.506$, tuomet reikia apskaičiuoti absorbcijos koeficientą pagal formulę $\alpha_1 = \log\left(\frac{1}{T_1}\right)$. Trečiame žingsnyje gavę pralaidumo vertę $T_2 = 0.358$ nustatome absorbcijos koeficiento $\alpha_2 = \log\left(\frac{1}{T_2}\right)$. Iš gauto absorbcijos koeficiento α_2 atimame α_1 ir šį skirtumą įvertiname, kaip A_D . Tuomet apskaičiuojame mėginio storį pagal empirinę formulę: $d = 0.02563 + 2.91474 \cdot A_D$ ir gauname bandinio storį $d = 0.603 \text{ mm}$

Atlikti skaičiavimai pateikti priede Nr. 3

Išvados

- FT-IR spektroskopija gali būti pritaikyta pagrindinių taškinių defektų O_i ir C_s , esančių Cz – Si koncentracijai nustatyti. Naudojantis šiuo metodu nereikia sugadinti mėginio.
- Literatūros analizė parodė, kad vertinant O_i ir C_s būtina atsižvelgti į fononų absorbciją ties 611 cm^{-1} ir 1107 cm^{-1} smailėmis. Kadangi fononų absorbcija ženkliai įtakoja FT-IR spektrą Darbo metu patikslintos tokios šių defektų koncentracijos:
Neatsižvelgus į fononų įtaką: $N_o = 7.507 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$, $N_c = 6.236 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$.
Atsižvelgus į fononų įtaką $N_o = 4.838 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$, $N_c = 4.96 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$.
- Remiantis vienu iš FT-IR spektroskopijos metodikų buvo nustatytas silicio plokštelės storis kuris yra lygus $d = 0.603\text{ mm}$

Literatūros sąrašas

1. ŠTARAS, S. *Puslaidininkinės ir funkcinės elektronikos įtaisai* [interaktyvus]. Vilnius, 2005 m. 282 – 285 p. Prieiga per internetą : http://www2.el.vgtu.lt/electronics/Vadovelis%202009/10.%20IG%20gamyba_2009.pdf
2. MEKYS, A. Daktaro disertacija. Medžiagų, taikomų jonizuojančiosios spinduliuotės detektorių gamyboje, defektai ir jų reakcijos. Vilniaus universitetas, 2008.
3. MATULIS, A. *Kietojo kūno fizika*. Vilnius, 2000.
4. KANAPICKAS, A. *Molekulinė fizika ir termodinamika*. 2004
5. O'MARA, W.C.; HERRING, R.B.; HUNT, L.P. *Handbook of semiconductor silicon technology*. 1990. ISBN: 0-8155-1237-6.
6. WITTING, T. *Defect and impurity distributions in traditionally cast multicrystalline and cast monocrystalline silicon for solar substrates*. Raleigh, North Carolina, 2008 m.
7. STAS, V. F.; ANTONOVA. I. V. *Termoakceptory b ablucennoj kremniji. Fizika i mehanika poluprovodnikov*. 2000, tom 34, vyp. 2, 162-167 p.
8. BOYLE, R. *FT-IR Measurement of Interstitial Oxygen and Substitutional Carbon in Silicon Wafers*. Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA.
9. SENNIKOV, P.G. ; KOTEREVA, T, et. al. *Spectroscopic parameters of LVM absorption bands of carbon and oxygen impurities in isotopic enriched silicon*. 2005, Vol. 39, Issue 3, pp. 320-326.
10. WIXOM, R. R.; WRIGHT, A. F. *Formation energies, binding energies, structure and electronic transitions of Si divacancies studied by density functional calculations*. *Phys. Rev. B* 74, 205208(2006) 1-6.
11. POTSIDI, M. S.; LONDOS, C. A. *The CiCs(SiI) defect in silicon: An infrared spectroscopy study*. *J.App. Phys.* 100, 033523 (2006) 1-4;
12. BRUKER OPTIK GmbH, Rudolf Plank Str. 27, D-76275. *Opus semi*. Ettlingen 2005
13. BUIKA, G.; GETAUTIS, V.; MARTYNAITIS, V.; RUTKAUSKAS, G. *Organinių junginių spektroskopija*. Vilnius, 2007. 16 - 19 p.