



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Wpływ defektów punktowych na zmianę parametrów sieciowych monokryształów krzemu i wybranych tlenków metali stosowanych w optoelektronice

Author: Jacek Kucytowski

Citation style: Kucytowski Jacek. (2008). Wpływ defektów punktowych na zmianę parametrów sieciowych monokryształów krzemu i wybranych tlenków metali stosowanych w optoelektronice. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



Uniwersytet Śląski
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Nauki o Materiałach
Zakład Krystalografii

***Wpływ defektów punktowych na zmianę parametrów
sieciowych monokryształów krzemu i wybranych
tlenków metali stosowanych w optoelektronice***

Rozprawa doktorska

mgr Jacek Kucytowski



Promotor: prof. UŚ dr hab. Krystyna Wokulska

Katowice 2008

***Pracę tą dedykuję moim Rodzicom,
Helenie i Zdzisławowi za poświęcenie i
moje wychowanie, jak również
wrozumiałość podczas pisania tej pracy.***

Pragnę wyrazić ogromną wdzięczność mojemu wieloletniemu opiekunowi i promotorowi Pani prof. UŚ dr hab. Krystynie Wokulskiej, za opiekę, cierpliwość i wyrozumiałość oraz za skierowanie moich zainteresowań ku badaniom nowoczesnych materiałów. Długie i owocne dyskusje w pokoju 94 na tematy nie tylko naukowe pomogły mi znaleźć odpowiedzi na wiele nurtujących mnie pytań.

Dziękuję również moim drogim koleżankom, z którymi miałem przyjemność współpracować przez ostatnie lata, a zwłaszcza: Ani Kaźmierczak – Bałacie, Monice Pyce, Edycie Wierzbickiej i Agnieszce Malinowskiej.

Specjalne podziękowania należą się też całej mojej rodzinie, która stanowiła dla mnie oparcie i służyła pomocą w każdej sytuacji.

1. <i>Wstęp</i>	1
2. <i>Kryształy niemal doskonałe i zdefektowane</i>	3
2.1. Wpływ hodowli monokryształów na ich zdefektowanie.....	4
2.2. Defekt strukturalny – zaleta czy wada?.....	5
3. <i>Defekty strukturalne w rzeczywistych kryształach</i>	6
4. <i>Defekty punktowe w krzemie</i>	11
4.1. Samoistne defekty punktowe.....	11
4.2. Mikrodefekty.....	12
4.3. Wpływ szybkości wzrostu monokryształów i gradientów temperatury na tworzenie się samoistnych defektów punktowych.....	12
4.4. Tlen w monokryształach krzemu.....	14
4.4.1. Pozycja atomów tlenu w monokryształach Si.....	16
4.4.2. Mikrowydzielenia tlenowe w monokryształach Si.....	19
4.5. Defekty punktowe typu domieszek.....	22
4.5.1. Domieszki i parametr sieciowy.....	23
4.6. Wyznaczanie współczynnika rozmiarowego β	25
5. <i>Metody badań parametrów sieciowych monokryształów</i>	29
<i>Teza i cele pracy</i>	33
6. <i>Metoda Bonda – główne założenia</i>	35
6.1. Zasada pomiaru parametrów sieciowych.....	35
6.2. Charakterystyka urządzenia pomiarowego.....	36
6.3. Wyznaczenie położenia krzywej dyfrakcyjnej.....	38
6.4. Udokładnienie położenia krzywej dyfrakcyjnej.....	38
6.4.1. Poprawki wpływające na położenie krzywej dyfrakcyjnej.....	39
6.4.1.1. Poprawka na załamanie promieniowania rentgenowskiego.....	39
6.4.1.2. Poprawka na rozbieżność pionową i poziomą wiązki rentgenowskiej.....	39
6.4.1.3. Absorpcja w kryształach i inne poprawki.....	40
6.4.1.4. Czynniki temperaturowe.....	41
7. <i>Analiza statystyczna wyników pomiarowych i błędów systematycznych</i>	42
7.1. Analiza błędów statystycznych.....	42
7.2. Analiza błędów systematycznych.....	43
7.3. Wpływ precesji osi ω na parametr sieciowy.....	47

8. <i>Wpływ silnego zdefektowania monokryształów na pomiar parametrów sieciowych metodą Bonda</i>	50
9. <i>Parametry sieciowe wzorców polikrystalicznych i monokrystalicznych krzemu</i>	52
10. <i>Wpływ domieszek na parametr sieciowy w monokryształach krzemu</i>	56
10.1. Zmiany parametrów sieciowych Si pod wpływem domieszki boru.....	56
10.2. Zmiany parametrów sieciowych Si pod wpływem domieszki antymonu i fosforu.....	63
10.3. Wpływ zdefektowania monokryształów Si:Ge na zmiany parametrów sieciowych.....	67
11. <i>Zmiany parametrów sieciowych w monokryształach Si pod wpływem napromieniowania</i>	71
11.1. Parametry sieciowe monokryształów Si napromieniowanych elektronami.....	71
11.2. Parametry sieciowe monokryształów Si napromieniowanych neutronami.....	73
12. <i>Zmiany parametrów sieciowych w monokryształach LiNbO_3 domieszkowanych atomami ziem rzadkich</i>	77
13. <i>Wpływ domieszkowania monokryształów $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ iterbem na zmiany parametrów sieciowych</i>	85
14. <i>Wpływ domieszkowania monokryształów YVO_4 neodymem na zmiany parametrów sieciowych</i>	89
15. Podsumowanie.....	96
16. Wnioski.....	101
Spis literatury.....	102
Spis tabel.....	113
Spis rysunków.....	115

1. Wstęp.

Postęp w technologii elektronicznej i komunikacyjnej uwarunkowany jest rozwojem nauki o materiałach, a zwłaszcza materiałów półprzewodnikowych, z których podstawowe znaczenie ma krzem. Monokrystaliczny krzem, o niezwykle wysokiej czystości i pozbawiony wszelkich rozciągłych defektów przeznaczony na płytki podłożowe jest od wielu lat w centrum uwagi badaczy. Ciągłe zmniejszanie skali przyrządów półprzewodnikowych, gdy nawet pojedyncze defekty punktowe lub niewielkie aglomeraty mogą spowodować ich zniszczenie, prowadzi do wzrostu zainteresowania badaniami defektów w submikrometrycznym wymiarze. Z drugiej strony szybki rozwój optoelektroniki wywołuje zapotrzebowanie na nowe materiały, często powstające tylko poprzez subtelne domieszkowanie, dla osiągnięcia zupełnie nowych zastosowań. Takie optoelektroniczne urządzenia, emitujące światło w wyniku rekombinacji elektronów i dziur, są czułe na śladowe ilości obcych atomów, które równocześnie wywołują odkształcenie sieci.

Kontrola obecności i sposoby regulacji różnych mikrodefektów, które wywołują lokalne zaburzenie w periodyczności sieci, jest niezwykle trudna zarówno z naukowego punktu widzenia jak i technologicznego. W kryształach zbliżonych do doskonałych nawet niewielkie ilości defektów punktowych lub ich klasterów wprowadzają efekty rozmiarowe, a także niejednorodności gęstości elektronowej. Tylko niektóre z metod dyfrakcyjnych są czułe na tak subtelne zmiany. Oprócz niezwykle skomplikowanej techniki interferometrii rentgenowskiej sprzężonej z interferometrem laserowym, tylko w przypadku metody Bonda – precyzyjnego pomiaru parametru sieciowego – można mówić o pomiarze bezwzględnym (absolutnym) zmian parametrów sieciowych. Metoda ta okazała się bardzo przydatną do badania odchyień od stechiometrii i innych defektów strukturalnych wywołujących względne zmiany parametrów sieciowych rzędu $\delta d/d = 10^{-6}$ (gdzie d – odległość międzypłaszczyznowa). Metoda Bonda jest metodą szybką, precyzyjną, ale równocześnie bardzo dokładną. Jej dokładność oparta jest na analizie, w oparciu o dynamiczną teorię

rozpraszania, przesunięcia maksimum refleksu dyfrakcyjnego. Wymaga ona jednak niemal doskonałych monokryształów aby mogła być zastosowana.

W związku z tym rodzi się wiele pytań dotyczących powiązania parametrów sieciowych monokryształów i defektów w nich występujących. Między innymi takie jak: w jaki sposób możliwe jest określenie różnic pomiędzy precyzją i dokładnością w tak subtelnych pomiarach, czym mogą być spowodowane niewielkie zmiany parametrów sieciowych, jak te zmiany zależą od rodzaju defektów i typu struktury badanych monokryształów.

Celem pracy było zastosowanie metody Bonda do analizy subtelnych zmian parametrów sieciowych pod wpływem defektów w monokryształach stosowanych we współczesnej elektronice. Do badań wykorzystywano monokryształy o różnym stopniu zdefektowania poczynając od niemal idealnego bezdyslokacyjnego krzemu i krzemu domieszkowanego, a następnie skoncentrowano się na możliwościach identyfikowania defektów w typowych kryształach laserowych, takich jak niobian litu (LiNbO_3) czysty i domieszkowany jonami ziem rzadkich, wanadian itrowy (YVO_4) – czysty i domieszkowany neodymem, oraz granaty itrowo gadolinowe ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) domieszkowane iterbem.

2. Kryształy niemal doskonałe i zdefektowane.

W opisie teoretycznym koncepcja budowy kryształów opiera się na opisie modelowym niemal doskonałego kryształu. W modelu tym przyjmuje się, że w kryształach idealnych o całkowicie uporządkowanej strukturze atomy, jony i ich zespoły mogą zajmować pozycje, które są zgodne z węzłami sieci jednej z 230 możliwych grup przestrzennych. Rzeczywista struktura kryształów odbiega jednak od założeń teoretycznych. Dotychczas nie udało się, nawet za pomocą najbardziej zaawansowanych pod względem technologicznym metod, otrzymać kryształów zupełnie pozbawionych defektów. Przeczą temu także zasady termodynamiki. W trakcie procesu technologicznego zawsze dostają się do rosnącego monokryształu śladowe ilości zanieczyszczeń, które zakłócają periodyczność sieci krystalicznej, a przez to mogą wpływać na zmiany parametrów sieciowych.

Zgodnie z zasadami termodynamiki nie ma absolutnie idealnych kryształów w temperaturze powyżej 0 K. Defekty w kryształach są wynikiem równowagi termodynamicznej dla minimum funkcji Gibbsa G osiąganego przy udziale wzrostu entropii S :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

gdzie: ΔG – zmiana entalpii swobodnej, ΔH – entalpia tworzenia defektów, ΔS – entropia konfiguracyjna tworzenia defektów, T – temperatura.

W pobliżu temperatury topnienia drgania termiczne atomów powodują tworzenie się wakansów i pojedynczych defektów międzywęzłowych. Ich koncentracja zmienia się z temperaturą i dla stanu równowagi wynosi:

$$N_v = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2)$$

Jednak nie zawsze możliwe jest osiągnięcie równowagi termicznej. W trakcie wzrostu kryształów (np. z fazy stopionej) koncentracja defektów punktowych jest regulowana kinetyką wzrostu a nie stanem równowagi. Dlatego między innymi opis niedoskonałości kryształów zależy od rodzaju materiału.

Kryształami najbardziej zbliżonymi do idealnych są wiskery pierwiastków i związków, chociaż i one mogą posiadać pewną niewielką ilość defektów. Dlatego też kryształy o niemal idealnej budowie strukturalnej lepiej jest nazywać bezdyslokacyjnymi.

Najczęściej przyczyną powstawania defektów strukturalnych jest wzrost energii drgań sprężystych wokół pozycji równowagowych na skutek np. podwyższenia temperatury (drgania fononowe), napromieniowania lub innych procesów nierównowagowych. Drgań fononowych nie zalicza się do trwałych defektów sieci. Są one zaburzeniem całej sieci krystalicznej, która w trakcie tych drgań nie traci swojej periodyczności.

2.1. Wpływ hodowli monokryształów na ich zdefektowanie.

Proces wzrostu monokryształów i ich realna struktura może zależeć od wielu czynników. Monokryształy otrzymuje się zarówno z fazy gazowej, ciekłej jak i stałej. Jednak w technologii materiałów ważnych dla elektroniki decydujące są dwa procesy: otrzymywanie monokryształów z fazy pary lub z substancji stopionych. Z substancji stopionych otrzymuje się monokryształy tych substancji, które nie ulegają rozkładowi w temperaturze topnienia przez dostatecznie długi okres czasu [1]. Substancję, która podlega procesowi monokryształizacji przeprowadza się w stan ciekły ogrzewając materiał sproszkowany, który może być sprasowany i spieczony.

Monokryształy krzemu i tlenków metali otrzymuje się przede wszystkim metodą topienia strefowego lub metodą Czochralskiego [1]. W procesie wzrostowym niezależnie od metody monokryształizacji wprowadzane są do rosnącego kryształu celowe domieszki, a także szkodliwe ilości zanieczyszczeń, które tworzą defekty strukturalne. W celu otrzymania monokryształów o najmniejszym stopniu zdefektowania (np. bezdyslokacyjnego krzemu) najczęściej korzysta się z metody topienia strefowego. W tym przypadku koncentracja typowych niepożądanych zanieczyszczeń takich jak tlen i węgiel nie przekracza wartości koncentracji $C_C = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dla węgla i koncentracji $C_O = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dla tlenu [2]. Do celów komercyjnych otrzymuje się duże monokryształy krzemu metodą Czochralskiego. Monokryształy te zawierają większą koncentrację niekontrolowanych

zanieczyszczeń, zwłaszcza tlenu, która waha się w granicach od $C_O = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ do $C_O = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [3].

2.2. Defekt strukturalny – zaleta czy wada?

Pod względem strukturalnym pojawienie się defektu w materiale wpływa negatywnie na jego właściwości. Między innymi można to zaobserwować w metalach. Teoretyczne obliczenia wykazują, że najlepszymi własnościami wytrzymałościowymi powinny się cechować metale o idealnej budowie krystalicznej, a ich wytrzymałość powinna przekraczać około 1000-krotnie wytrzymałość metali technicznych. Fakt ten potwierdza bardzo wysoka wartość wytrzymałości niektórych wiskerów [4]. Dążenie jednak do ograniczenia wad budowy krystalicznej jest pod względem technologicznym szalenie skomplikowane. Czasem jednak przeciwnie, w celu osiągnięcia dużych wartości wytrzymałościowych metali i stopów celowo umacnia się je poprzez rozdrobnienie ziarn, wydzielenie faz o dużej dyspersji, jak również przez zgniot wskutek odkształcenia plastycznego na zimno.

Dwuznaczność charakteru defektów ma też miejsce w materiałach półprzewodnikowych i dielektrycznych. Monokryształy krzemu i germanu idealnie czyste nie posiadają własności półprzewodnikowych. Własności te uzyskują dopiero wtedy, gdy zostaną w trakcie monokryształizacji domieszkowane odpowiednimi pierwiastkami. Domieszki te z kolei tworzą defekty strukturalne, a te z kolei mogą modyfikować wiele własności fizycznych.

3. Defekty strukturalne w rzeczywistych kryształach.

Utworzenie jednolitej klasyfikacji defektów uwzględniającej zarówno ich właściwości strukturalne, elektronowe, termodynamiczne, chemiczne i inne stwarza wiele problemów. W odróżnieniu od kryształu idealnego, o nieskończonych wymiarach i z pozostającymi w spoczynku atomami, wszystkie pozostałe kryształy możemy określić jako doskonałe lub niedoskonałe. W kryształach doskonałych jedyne zaburzenia periodyczności sieci mogą wywoływać drgania termiczne, elektronowe wzbudzenia i kwazicząstki jak: ekscytony, plazmony itp. W kryształach niedoskonałych (realnych) oprócz zdefektowania jakie wprowadza sama powierzchnia kryształu możemy rozróżnić defekty różniące się wymiarem.

W ten sposób wszystkie defekty w realnych kryształach możemy podzielić na:

1. Defekty zerowymiarowe:

- Wakanse (brak atomu w pozycji węzłowej),
- Samoistne defekty punktowe (atom własny w pozycji międzywęzłowej),
- Niesamoistne defekty punktowe: atomy domieszek, obce atomy (zanieczyszczenia, klaster defektów punktowych).

2. Jednowymiarowe defekty:

- Dyslokacje (śrubowe i krawędziowe).

3. Dwuwymiarowe defekty:

- Granice niskokątowe (granice bloków mozaiki),
- Błędy ułożenia,
- Ściany domen ferroelektrycznych i ferromagnetycznych,
- Granice zbliźniaczenia,
- Granice wysokokątowe (granice ziarn).

4. Trójwymiarowe defekty:

- Wydzielenia,
- Wtrącenia.

Ponieważ w zakresie zainteresowań autora były zasadniczo materiały stosowane we współczesnej elektronice i optoelektronice: monokryształy półprzewodników i

tlenków metali dlatego dalszy opis poświęcony będzie defektom punktowym, które odgrywają dominującą rolę w tego typu monokryształach.

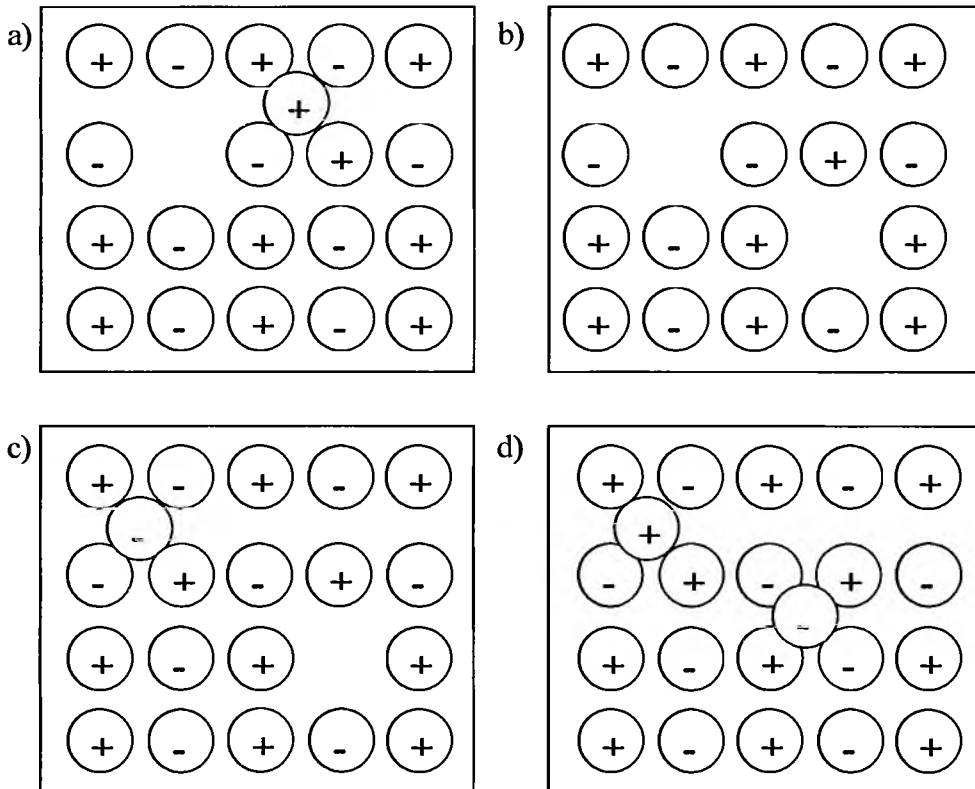
Występujące w monokryształach defekty punktowe możemy podzielić na:

1. Wakanse i ich aglomeraty, tworzące czasem większe pustki,
2. Defekty międzywęzłowe – własne i atomy domieszek, które w określonej sytuacji mogą tworzyć mikrowydzielenia.

W materiałach typu jonowego, do których możemy zaliczyć monokryształy o właściwościach optoelektronicznych decydujący wpływ mają defekty punktowe, w których część kationów lub anionów zmienia swoje położenie w sieci krystalicznej. Są to przede wszystkim (rysunek 1):

1. **Defekty typu Frenkla** – powstają one na skutek przejścia pewnej liczby kationów z węzłów sieci krystalicznej w położenia międzywęzłowe,
2. **Defekty typu anty – Frenkla** - powstające na skutek przejścia części anionów z węzłów sieci krystalicznej w położenia międzywęzłowe,
3. **Defekty typu Schottky’ego** – zdefektowanie tego typu powstaje na drodze opuszczenia przez równoważną liczbę kationów i anionów położeń w węzłach sieci i na skutek dyfuzji przeniesienia się ich w pobliże powierzchni kryształu gdzie zanikają,
4. **Defekty typu anty – Schottky’ego** – pewna liczba kationów i anionów, które znajdują się w powierzchniowej warstwie kryształu, opuszcza swoje położenia z węzłów sieci i wbudowuje się w pozycje międzywęzłowe.

Rodzaj zdefektowania sieci krystalicznej jest silnie uzależniony od wielkości energii koniecznej do przeniesienia jonu z pozycji węzłowej i wbudowania go w pozycję międzywęzłową. Jeżeli energia ta jest znacznie mniejsza dla kationu niż dla anionu, to wówczas zdecydowanie przeważa zdefektowanie typu Frenkla. Jeżeli energie konieczne do zdefektowania podsieci kationowej i anionowej są ze sobą porównywalne przeważa wówczas zdefektowanie typu Schottky’ego.



Rys.1. Typowe przykłady zdefektowania sieci kryształów jonowych: a) defekt typu Frenkla, b) defekt typu Schottky'ego, c) defekty typu anty – Frenkla, d) defekt typu anty – Schottky'ego.

Większość z właściwości fizycznych kryształów rzeczywistych zależy od obecności, rodzaju defektów i ich koncentracji. W swojej pracy J. Gibbs [5] porównał kryształ rzeczywisty do „naczynia wypełnionego defektami, w którym się one przemieszczają i wzajemnie ze sobą reagują”.

Takie właściwości fizyczne kryształów, które silnie zależą od występujących w nim defektów, nazywamy strukturalnie czułymi. W tabeli 1 przedstawiono kilka rodzajów defektów występujących w kryształach i związane z nimi możliwe do zaobserwowania zmiany właściwości fizycznych.

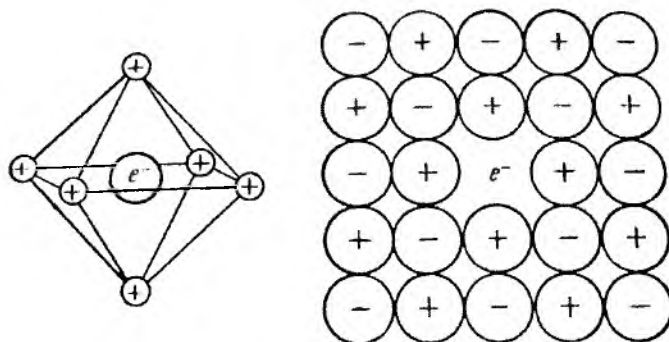
Tab.1. Właściwości chemiczne, optyczne i dielektryczne kryształów zmieniające się pod wpływem defektów strukturalnych.

Rodzaj defektów odpowiedzialnych za zmiany właściwości fizycznej.	Właściwość fizyczna
Wakanse, atomy lub jony międzywęzłowe, dyslokacje, granice ziarn	Dyfuzja własna
Atomy lub jony międzywęzłowe, para: obcy atom + wakans	Dyfuzja obcych atomów
Defekty punktowe obdarzone ładunkiem	Przewodnictwo jonowe
Kwazi-swobodne elektrony, dyslokacje w półprzewodnikach	Przewodnictwo elektronowe
Defekty punktowe obdarzone ładunkiem, kwazi-swobodne elektrony, dziury elektronowe	Siła termoelektryczna
Kwazi-swobodne elektrony, dziury elektronowe, atomowe defekty punktowe	Absorpcja promieniowania
Kwazi-swobodne elektrony, dziury elektronowe	Fotoprzewodnictwo
Atomowe defekty punktowe	Fluorescencja
Defekty punktowe	Magnetyczny rezonans jądrowy
Dyslokacje, granice międzyziarnowe, obce atomy	Plastyczność

Znacznie większą grupę stanowią kryształy wykazujące odchylenia od składu stechiometrycznego. Odchylenie to rośnie w miarę jak maleje jonowy charakter wiązania. Przykładem są tutaj związki z II i VI grupy układu okresowego jak również tlenki metali przejściowych. W tym przypadku defekty punktowe powstają w procesie wzrostu kryształów i ich koncentracja w niewielkim stopniu ulega zmianie w trakcie chłodzenia kryształu do temperatury pokojowej. Koncentrację defektów chemicznych można zmienić poprzez odpowiednią obróbkę cieplną, która polega na wygrzewaniu kryształów w atmosferze tlenu, par tlenku jednego ze składników, w atmosferze redukującej lub gazu obojętnego. Niestechiometrii tej towarzyszy powstawanie ładunków elektrycznych.

Odchyleniu od stechiometrii towarzyszy powstawanie defektów, które mogą w zasadniczy sposób zmieniać właściwości kryształów np. absorpcję optyczną, przewodnictwo elektryczne, właściwości katalityczne. Przykładem takich defektów są centra barwne. Początkowo nazwa ta odnosiła się wyłącznie do własnych defektów punktowych w kryształach halogenków metali alkalicznych [6]. Obecnie nazywa się tak wszystkie defekty powodujące zabarwienie izolatorów, w których defekty strukturalne związane są z lokalnymi poziomami energii w obszarze przerwy

wzbronionej. Powoduje to pojawienie się selektywnej absorpcji wybranych długości widma światła widzialnego. Zmiana zabarwienia zachodzi drogą addytywną (wygrzewanie w parach metalu) lub subtraktywną (naświetlanie wysokoenergetycznym promieniowaniem rentgenowskim lub promieniowaniem γ). Najprostszymi centrami barwnymi są centra barwne typu F (rysunek 2).



Rys. 2. Centrum barwne typu F.

Jony halogenków pod wpływem procesów dyfuzyjnych opuszczają sieć, a dla skompensowania ujemnego ładunku podstawiane są elektronami. Mogą również powstawać bardziej złożone centra jak: F-, M-, V-, N-, R- itp.

4. Defekty punktowe w krzemie.

Monokryształy krzemu o dużej czystości i doskonałości struktury krystalicznej dla celów komercyjnych w 95% otrzymuje się metodą Czochralskiego (Si-Cz), a pozostałe metodą topienia strefowego (Si-FZ). Monokryształy Si-Cz służą do produkcji elementów urządzeń niskiej mocy i o dużym stopniu integracji, natomiast Si-FZ są przeznaczone dla urządzeń o wysokiej mocy. Pożądaną cechą takich monokryształów jest całkowite wyeliminowanie dyslokacji, zredukowanie mikrodefektów typu swirlsów, tj. małych niesamoistnych pętli dyslokacyjnych, zredukowanie ilości i rozmiaru mikropustek, tj. aglomeratów wakansów oraz zmniejszenie zawartości tlenu pochodzącego z tygla.

4.1. Samoistne defekty punktowe.

Mówiąc o defektach w monokryształach bezdyslokacyjnych trzeba wziąć pod uwagę fakt, że kiedy wyeliminowane są wszystkie dyslokacje, wtedy pojawiają się licznie inne defekty. Powstają one na bazie samoistnych defektów punktowych, które nie znajdują ujścia na dyslokacjach. Początkowo pojawiające się mikrodefekty nazywano swirlsami typu – *A* i *B*, które w rzeczywistości są aglomeratami własnych defektów punktowych [7-10].

W warunkach równowagi termicznej, poniżej temperatury topnienia (~ 1685 K) obecne są tylko samoistne defekty punktowe, a mianowicie własne atomy międzywęzłowe (*interstitial*) i wakanse. Koncentracja tych defektów uzależniona jest od energii swobodnej i opisana jest zależnością:

$$C_d(T) = C_L \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (3)$$

gdzie C_L - jest gęstością pozycji w sieci krystalicznej, a E_d – to energia aktywacji defektów punktowych.

Chociaż jest wyjątkowo trudno w warunkach wysokiej temperatury określić rodzaj i koncentrację dominujących defektów stwierdzono [11], że większy udział w monokryształach Si-FZ mają wakanse niż własne atomy międzywęzłowe. W tym celu porównano makroskopową liniową rozszerzalność $\Delta l/l_0$ z rozszerzalnością termiczną wyznaczoną ze zmian parametrów sieciowych $\Delta a/a$. Przekonało to

autorów, że właśnie wakanse są dominującym rodzajem defektów w wysokiej temperaturze, a ich koncentrację określono na poziomie około $C_V = (1.8 \pm 1.2) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Koncentrację wakansów oznaczono także metodą anihilacji pozytonów [12] i w temperaturze 1300 K w przybliżeniu wynosiła ona $C_V = 10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Wartości te są znacznie mniejsze niż w typowych monokryształach metali. Jednak obie techniki pomiarowe dla koncentracji defektów poniżej $C_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ obarczone są dużym błędem. Koncentrację własnych defektów międzywęzłowych (C_I) oszacowano w przybliżeniu jako $C_I = 10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

4.2. Mikrodefekty.

Podczas chłodzenia monokryształów przesylenie staje się siłą sterującą agregacją defektów punktowych i powstawaniem mikrodefektów [13]. Nadmiarowe wakanse gromadzą się i tworzą aglomeraty typu oktaedrycznych luk - pustek (*voids*) [14-16]. Koncentracja tych unikalnych mikrodefektów o rozmiarach 100 - 150 nm jest niewielka i wynosi $\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$ dla Si-Cz, jednak nawet w takiej ilości mogą doprowadzić one do uszkodzenia bramek tlenkowych przyrządów półprzewodnikowych. Obecnie nazywa się je defektami typu *D* [17-21]. Własne defekty międzywęzłowe tworzą znacznie większe aglomeraty od wakansowych pustek, ale stężenie ich jest dużo mniejsze. Nadmiarowy krzem międzywęzłowy gromadzi się w postaci pętli dyslokacyjnych i błędów ułożenia. Nazywa się je defektami typu *A* [22-23]. Charakter tworzących się defektów określony jest poprzez warunki termiczne w pobliżu frontu krystalizacji oraz prędkość wzrostu i warunki chłodzenia.

4.3. Wpływ szybkości wzrostu monokryształów i gradientów temperatury na tworzenie się samoistnych defektów punktowych.

Ważnym czynnikiem, który decyduje o charakterze i dominującym rodzaju defektów punktowych w monokryształach, jest prędkość wyciągania monokryształu i gradient temperaturowy. W ostatnich 40 latach powstało wiele prac teoretycznych dotyczących tego zagadnienia. Niektóre modele zakładają, że dominującym typem defektów są atomy międzywęzłowe [24], natomiast w innych modelach decydujące znaczenie odgrywiają wakanse [25].

Podstawowym modelem który opisuje wpływ szybkości wzrostu monokryształów i gradientów temperatury na tworzenie się samoistnych defektów punktowych jest model Voronkova [26-29]. Zgodnie z założeniami tego modelu:

- Występuje duża szybkość rekombinacji pomiędzy izolowanymi wakansami i defektami międzywęzłowymi,
- W pobliżu temperatury topnienia Si dyfuzyjność defektów międzywęzłowych jest większa niż dyfuzyjność wakansów,
- W pobliżu temperatury topnienia Si koncentracja defektów międzywęzłowych jest niższa od koncentracji wakansów, ale obie koncentracje odpowiadają równowadze termicznej, tzn. mogą się tworzyć albo defekty typu międzywęzłowego, albo tylko wakanse.

Dominujący typ defektów punktowych zależy od parametru krytycznego C_{kryt} [30], który określa stosunek prędkości wyciągania monokryształu (V) do osiowego gradientu temperaturowego (G):

$$C_{kryt} = \frac{V}{G} \quad (4)$$

Ta prosta i ważna „zasada V/G ” obowiązuje zarówno dla kryształów Si-Cz jak i Si-FZ pomimo dużej różnicy w zawartości tlenu.

Fizyczne znaczenie tej zasady jest proste; typ samoistnych defektów punktowych wprowadzanych do rosnącego monokryształu jest kontrolowany przez parametr V/G , zgodnie z równaniami dyfuzji defektów, konwekcją i anihilacją defektów punktowych w pobliżu powierzchni monokryształu. W tabeli 2 zestawiono typowe defekty punktowe i ich podstawowe właściwości w zależności od prędkości wyciągania wzrastającego monokryształu. W zależności od prędkości wzrostu przeważa inny typ zdefektowania, jak również defekty punktowe mają różny rozmiar.

Tab.2. Klasyfikacja mikrodefektów obserwowanych w monokryształach Si-Cz.

Symbol	Typ defektów	Rozmiar defektu [nm]	Prędkość wyciągania monokryształu [mm/min]	Rozkład defektów	Gęstość defektów [cm ⁻³]
<i>A</i>	Pętle dyslokacyjne typu międzywęzłowego	1-50 μm	≤ 2.5	w płaszczyznach typu {111} i {110} prążkowany	~ 10 ⁶
<i>B</i>	Aglomeraty defektów punktowych typu międzywęzłowego	20 – 50	> 0.5	w płaszczyznach typu {100} i {111} prążkowany	~ 10 ⁷
<i>D(C)</i>	Aglomeraty defektów punktowych typu międzywęzłowego	4 - 12	1.8 – 2.7	równomierny z możliwymi do tworzenia kręgami w płaszczyźnie {111}	~ 10 ¹³
<i>I + V</i>	Defekty typu międzywęzłowego z wakansami	4 -12	> 2.0	równomierny	~ 10 ¹³

4.4. Tlen w monokryształach krzemu.

Podczas wzrostu monokryształów Si metodą Czochralskiego [4] tlen wnika do fazy stopionej jako zanieczyszczenie pochodzące z kwarcowej rury lub tygla o koncentracji w granicach $C_O = 10^{17} - 18^{18} \text{ cm}^{-3}$. Tlen z kwarcu (SiO_2) przechodzi do stopu aż do granicy rozpuszczalności, która dla koncentracji tlenu rozpuszczonego wynosi $C_O = 2.75 \pm 0.15 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w punkcie topnienia [31].

Zależność koncentracji tlenu rozpuszczonego (C_O) od temperatury jest określona funkcją:

$$C_O(T) = C_{O1} \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right) \quad (5)$$

gdzie, C_{O1} jest stałą, E_S – energią rozpuszczania [32].

W tabeli 3 przedstawiono zbiorcze porównanie danych literaturowych dotyczących koncentracji tlenu rozpuszczonego. Najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych otrzymał Mikkelsen [33], który określił maksymalną koncentrację tlenu rozpuszczonego w monokryształach Si otrzymanych metodą Czochralskiego $C_{OI} = 9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ i energię rozpuszczania $E_S = 1.52 \text{ eV}$.

Tab.3. Dane literaturowe koncentracji tlenu zmierzone technikami: IR – metoda w podczerwieni, CPAA – metoda aktywacji naładowanych cząstek, SIMS – metoda spektroskopii masowej jonów wtórnych.

Temperatura [K]	Koncentracja tlenu [10^{22} cm^{-3}]	Energia rozpuszczania E_S [eV]	Metoda pomiaru	Literatura
733 – 1173	0.055	0.89	IR	[33]
973 – 1373	0.13	2.50	SIMS	[34]
973 – 1433	0.14	2.53	SIMS	[35]
1073 – 1673	9.0	1.52	SIMS, CPAA, IR	[36]
1123 – 1323	3.2	1.4	IR	[37]
1223 – 1623	0.10	1.03	IR	[38]
1273 – 1553	0.27	1.08 ± 0.02	CPAA	[39]
1273 – 1648	9.3	1.20 ± 0.13	CPAA	[40]

Rozpuszczalność tlenu jest silnie związana z procesami dyfuzyjnymi. Wiele ze stosowanych współcześnie metod badawczych umożliwiło określenie zmian dyfuzji tlenu w monokryształach Si. W niższych temperaturach tj. od 493 – 633 K przy określeniu dyfuzji tlenu posługiwano się spektroskopią w podczerwieni [41-42]. W zakresie temperatur od 973 – 1473 K przede wszystkim stosowano metody oparte na dyfrakcji promieni rentgenowskich, metody aktywacji naładowanych cząstek i metody spektroskopowe [36, 43-44]. Dyfuzyjność tlenu w monokryształach krzemu jest powiązana z czasem relaksacji τ i parametrem sieciowym a następującą zależnością:

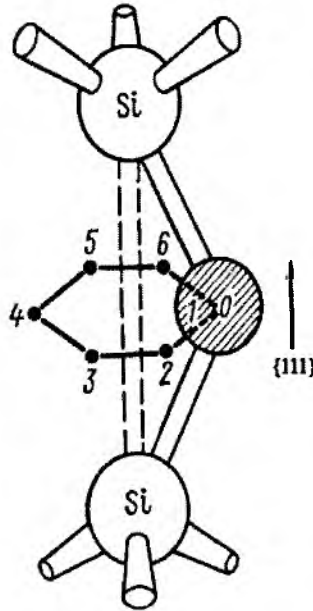
$$D_O = \frac{a^2}{8\tau} \quad (6)$$

Dyfuzja tlenu międzywęzłowego znajdującego się poniżej wartości równowagowych polega na jego przechodzeniu z jednych pozycji międzywęzłowych do następnych [34, 41-42]. W wyższych temperaturach tj. około 1373 K dyfuzja przebiega zgodnie z mechanizmem wakansowym, który polega na tym, że tlen zajmuje pozycje węzłowe, które wcześniej były wakansami, co pociąga za sobą zmiany w parametrach sieciowych.

Zwiększenie dyfuzji tlenu w monokryształach Si jest również możliwe do osiągnięcia poprzez napromieniowanie tych monokryształów neutronami lub też elektronami, a w efekcie pojawianiem się kompleksów zawierających tlen + wakans (w literaturze centra *A*) oraz dimerów tlenowych [45]. Pochłanianie atomów krzemu międzywęzłowego przez te kompleksy powoduje w efekcie tworzenie się tlenu międzywęzłowego, co jest również ważne podczas wygrzewania termicznego monokryształów Si w celu pozbycia się niepożądanych atomów tlenu międzywęzłowego [46-47].

4.4.1. Pozycja atomów tlenu w monokryształach Si.

Atomy tlenu dostające się do rosnącego monokryształu mogą zajmować różne pozycje. Najczęściej zajmują one położenia międzywęzłowe w sieci krzemu. Przy pomocy metody absorpcji w podczerwieni (IR), stwierdzono, że tlen w obszarze niskich temperatur ($T \leq 673$ K) znajduje się w pozycjach międzywęzłowych w osi wygiętej kwazimolekuły Si – O – Si, która zorientowana jest wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 111 \rangle$ [48]. Wiązania pomiędzy poszczególnymi atomami Si – O – Si mają charakter kowalencyjny, natomiast pod względem ładunku atomy tlenu międzywęzłowego mają charakter neutralny (rysunek 3). Według założeń teoretycznych opisanych szczegółowo w [49] atomy tlenu mogą zajmować pozycje nie tylko międzywęzłowe, ale również zajmować pozycje podstawieniowe. Dalsze prace wykazały, że atomy tlenu znajdujące się w pozycjach międzywęzłowych o konfiguracji wiązania typu Si_2O posiadają energię wiązań w temperaturach do 600 K równą $E_w = 0.8 - 1.0$ eV [50]. W temperaturach wyższych od 600 K pojawiać się mogą tzw. „kwaziswobodne atomy tlenu międzywęzłowego”. W obecności kwaziswobodnych atomów tlenu międzywęzłowego nie występują wiązania typu Si – O, a migracja atomów tlenu w sieci krystalicznej jest utrudniona na skutek wysokiej wartości energii bariery potencjału, która wynosi $E_L = 1.5 - 1.6$ eV.



Rys.3. Pozycje międzywęzłowe atomów tlenu w sieci krzemu z pokazanymi wiązaniami kowalencyjnymi pomiędzy sąsiednimi atomami Si. Cyfry 1-6 określają równoważne pozycje międzywęzłowe [48].

Zachowanie się i położenie atomów tlenu międzywęzłowego i podstawieniowego w monokryształach krzemu jest silnie uzależnione od procesów termicznych zachodzących podczas wzrostu monokryształu. Rozkład domieszek, w tym również zanieczyszczeń, jest uzależniony od ich segregacji w ciekłym stopie monokryształu.

Równowagowy współczynnik segregacji tlenu (k_O) w krzemie jest opisany następującą zależnością:

$$k_O = \frac{C_s}{C_m} \quad (7)$$

gdzie C_s i C_m jest koncentracją tlenu odpowiednio w stanie stałym i w stanie ciekłym.

Równanie to opisuje współczynnik segregacji tlenu w stanie równowagowym. W procesie otrzymywania monokryształów krzemu przy pomocy metody Czochralskiego prędkość wyciągania monokryształu w niektórych przypadkach może być za mała aby osiągnąć w efekcie stan odpowiadający równowagowemu, dlatego wprowadza się pojęcie efektywnego współczynnika segregacji domieszki k_e , który jest uzależniony od prędkości wzrostu monokryształu v , jak również od

grubości δ powierzchni granicznej pomiędzy ciekłym a „stałym” monokryształem [51,52].

Współczynnik ten przybiera postać:

$$k_e = \frac{k_0}{\left[k_0 + (1 - k_0) \exp\left(\frac{v\delta}{D}\right) \right]} \quad (8)$$

gdzie:

$$\delta = 1.6 D^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (9)$$

D jest współczynnikiem dyfuzji tlenu w cieczy, v – jest kinematyczną lepkością cieczy, natomiast ω jest prędkością obrotu wzrastającego monokryształu w metodzie Czochralskiego [53]. Przyjmując założenie, że współczynnik segregacji tlenu $k_0 = 1$ można założyć, że wprowadzone atomy tlenu do wzrastającego monokryształu nie zależą od prędkości wzrostu i jego rozkład w całym wzrastającym monokryształ jest jednorodny. Jednak, jak to ma miejsce w praktyce, rozkład tlenu w monokryształ nie może opierać się na założeniach czysto teoretycznych i okazało się, że we wzrastających kryształach współczynnik segregacji tlenu podlega dynamicznym wahaniom i nie jest on w równowadze.

Współczynnik segregacji tlenu może zmieniać się w zależności od średnicy wyciąganego monokryształu. Lin i Stavola [54] oraz Stavola i in. [55] stwierdzili, że w przypadku wzrostu monokryształów Si o małej średnicy, osiowy rozkład współczynnika segregacji tlenu i atomów domieszkowych wynosi $k_e = 0.25$, natomiast w przypadku Si domieszkowanego arsenem wynosi $k_e = 0.3$ [54].

4.4.2. Mikrowydzielenia tlenowe w monokryształach Si.

Pod pojęciem mikrowydzieleń tlenowych należy rozumieć wydzielenia typu SiO_x , gdzie wartość x zawiera się w granicach $1 \leq x \leq 2$, a ich rozmiary są rzędu 20-25 μm [56]. Ich tworzenie się oraz morfologia jest bardzo złożona [57] i zależy od wielu czynników, do których można zaliczyć między innymi typ zarodkowania i jego charakter, temperaturę i czas wygrzewania [58] jak również sposób wygrzewania monokryształów krzemu [59]. Pierwsze mikrowydzielenia tlenowe powstają już podczas samego zarodkowania wzrastającego monokryształu krzemu. Podczas wzrostu zarodki mikrowydzieleń mogą tworzyć się spontanicznie jak również spontanicznie rozpuszczać w zależności od warunków otrzymywania monokryształu. W przypadku zarodkowania homogenicznego pierwsze mikrowydzielenia tlenowe pojawiają się w pozycjach zajętych przez atomy tlenu międzywęzłowego [60-66], natomiast w przypadku zarodkowania heterogenicznego w miejscach występowania defektów sieciowych (głównie obcych atomów) [67-70].

Morfologia mikrowydzieleń tlenowych jest uwarunkowana temperaturą wygrzewania monokryształów krzemu. Z danych literaturowych wynika, że w całym zakresie temperatur można wyróżnić trzy podzakresy, w których kształtują się mikrowydzielenia tlenowe:

- a) w zakresie temperatur od 673 – 923 K mikrowydzielenia tlenowe przyjmują najczęściej kształt „igiełek” [71-73]. W tym zakresie temperatur udział energii swobodnej wynikającej z naprężeń sieci jest większy od energii swobodnej samych mikrowydzieleń,
- b) w zakresie temperatur od 923 – 1223 K mikrowydzielenia posiadają kształt dysków [74, 48], tworzenie się pętli dyslokacyjnych wywołuje w efekcie uwalnianie się naprężeń powierzchniowych, które powodują zmniejszenie się grubości wydzieleń,
- c) w temperaturach wyższych od 1223 K naprężenia są uwolnione [75], dzięki temu kształt mikrowydzieleń jest związany z minimalną energią powierzchni [76-79] i przyjmują one najczęściej kształt ośmiościenny o płaszczyznach typu $\{111\}$.

Wygrzewanie monokryształów krzemu prowadzone w temperaturach około 1600 K prowadzi do rozpuszczania wzrostowych mikrowydzieleń tlenu i ich homogenizacji.

Wyrzewanie to powinno być prowadzone jednostopniowo. W czasie tego procesu aglomeraty tlenowe stają się aktywne elektrycznie tworząc donory termiczne i elektrycznie nieaktywne mikrowydzienia.

Donory termiczne ze względu na charakter tworzenia i ich temperaturę jak również skład można podzielić na dwie kategorie:

- a) Stare donory termiczne (OTD),
- b) Nowe donory termiczne (ND).

Stare donory termiczne (OTD) tworzą się podczas jednostopniowego wygrzewania monokryształów Si w temperaturach około 623 – 773 K w monokryształach krzemu bogatych w tlen. W efekcie wygrzewania tworzą się mikrodefekty, które wpływają na płytke centra donorowe. Mikrodefekty te ujawniają się już przy pierwszych tworzących się mikrowydzieniach tlenowych, jednakże ich struktura i aktywność elektryczna nie jest jeszcze w pełni poznana. Badania prowadzone przy pomocy m.in. pomiarów oporności [80], absorpcji w podczerwieni [81-83] i fotoluminescencji [84] wykazały, że ich obecność jest niepożądana i można ją ograniczyć poprzez wygrzewanie w temperaturze około 773 K. Wzrost ilości OTD jest proporcjonalny do czasu i temperatury wygrzewania. Maksimum ich ilości jest obserwowane w temperaturach około 723 K. Wygrzewanie monokryształów Si w temperaturach w zakresie od 873 – 1173 K prowadzi do tworzenia się nowych donorów termicznych (ND) [85-87], których największa ilość przypada na temperaturę około 1073 K. Ich tworzenie się jest silnie uzależnione od koncentracji tlenu międzywęzłowego. Wg. Grinshteina i in. [88] podczas wygrzewania monokryształów Si duże aglomeraty tlenowe, które wykazują aktywne własności elektryczne ulegają rozbiciu. Gaworzewski i in. [85] porównuje ND do aglomeratów typu węgiel - tlen (C-O) powstających w początkowym stadium wygrzewania, natomiast Qian i in. [89] wskazuje, że w obszarach występowania ND możliwe są do zidentyfikowania pętle dyslokacyjne tworzące się wokół mikrowydzień tlenowych. Ponadto Wijaranakula [90] określił, że powstające ND w temperaturach 773–1073 K mają różną naturę również w zależności od koncentracji węgla i boru [91].

Dwustopniowe wygrzewanie monokryształów Si prowadzi do generowania się centrów zarodkowania, a następnie do wzrostu defektów, które są uzależnione od obróbki termicznej. W przypadku dwustopniowego wygrzewania monokryształów Si w temperaturach niższych od 923 K możliwe są do zaobserwowania

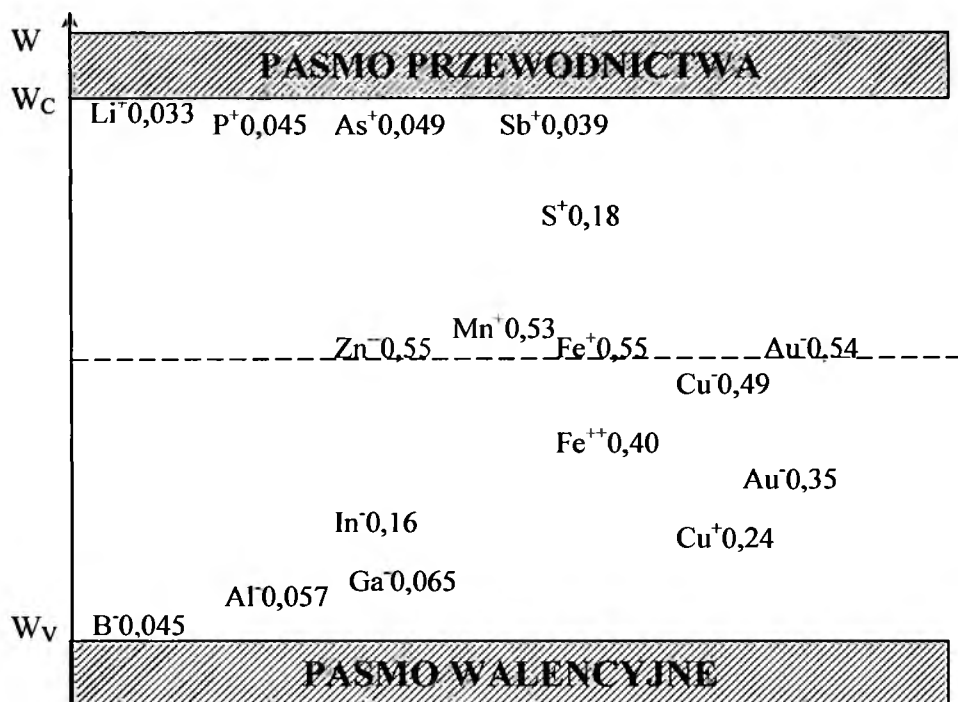
mikrowydzienia płytkowe [90], natomiast mikrowydzienia o kształcie ośmiościennym są obserwowane w temperaturze około 1273 K [79, 92-95]. Ich kształt jest uzależniony od temperatury pierwszego stopnia wygrzewania [79]. W niższych temperaturach tj. do 923 K mikrowydzienia te są bardzo niewielkie, natomiast naprężenia sieci nie pozwalają im się rozrastać, przez co mogą tworzyć pętle dyslokacyjne. W wyższych temperaturach wygrzewania tworzące się mikrowydzienia na skutek minimalnej wartości energii powierzchniowej mogą wzrastać tworząc mikrowydzienia sferyczne, a w czasie dalszego wzrostu mikrowydzienia o kształcie oktaedrycznym, których rozmiar jest rzędu od 15 – 25 nm. Lokują się one najczęściej wzdłuż płaszczyzn typu {111} i {100}.

W czasie dwustopniowego wygrzewania monokryształów Si obserwuje się także błędy ułożenia. Ich kształt jest uwarunkowany warunkami wygrzewania. W temperaturach wygrzewania poniżej 1273 K przybierają one kształt sześciokątny z zaokrąglonymi narożami, natomiast powyżej tej temperatury kształt okrągły o rozmiarze setek μm [79, 96-97]. Błędy ułożenia najczęściej tworzą się podobnie jak większość mikrodefektów w płaszczyźnie typu {111}.

Innym przykładem błędów ułożenia w monokryształach krzemu wygrzewanych dwustopniowo są tzw. błędy ułożenia indukowane utlenianiem (OSF) [98]. Defekty tego typu przybierają kształt półelips a ich zarodki tworzą się w temperaturach około 1423 K podczas chłodzenia monokryształu. Zarodkowanie OSF może być uzależnione nie tylko od czynników termicznych, czasu wygrzewania itp., ale również od koncentracji domieszek występujących w monokryształach. W procesie dwustopniowego wygrzewania możliwe są również do zaobserwowania dyslokacje, których w monokryształach Si nie powinno być, jednakże jak wykazują badania [79,99] w wygrzewanych monokryształach Si w cyklu 1123 K, a następnie w zakresie od 1173 – 1423 K pojawiają się i leżą w płaszczyznach typu {110}.

4.5. Defekty punktowe typu domieszek.

W materiałach jonowych i półprzewodnikowych obce atomy, zarówno w postaci szkodliwych zanieczyszczeń (głównie kationów metali) jak i pożądane domieszki, mogą zmieniać przewodność właściwą o kilka rzędów wielkości. Zmianie ulega również absorpcja optyczna, właściwości cieplne i wiele innych nawet bardzo subtelnym parametrów. Odpowiednie wprowadzanie domieszek reguluje przewodnictwo elektryczne półprzewodników. Dopanty i niepożądane obce atomy dostarczają nośników ładunku. Elektrycznie aktywne defekty w kryształach półprzewodnikowych wykazują różniące się charakterystyki, które silnie są uzależnione od rozmieszczenia ich stanów energetycznych względem krawędzi pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego (rysunek 4).



Rys.4. Poziomy domieszek w paśmie wzbronionym w kryształach Si.

Równocześnie wszystkie obce atomy w sieci krystalicznej odgrywają rolę defektu strukturalnego, a więc deformując sieć mogą wpływać na zmiany parametrów sieciowych.

Jedną z metod domieszkowania krzemu i innych materiałów półprzewodnikowych jest domieszkowanie dyfuzyjne polegające na wprowadzeniu jonów w sieć krystaliczną w trakcie wzrostu monokryształów. W procesie wzrostowym w wysokiej temperaturze przy obecności gradientu koncentracji

domieszki zachodzi dyfuzja atomów domieszek w sieci krystalicznej. Domieszkowanie dyfuzyjne pozwala na wprowadzenie do wzrastającego monokryształu tylko tych domieszek, które ulegają rozpuszczaniu w kryształ. Przy tym ważne jest, aby zadbać o odpowiednią stabilizację temperatury w całym procesie. Podczas produkcji elementów półprzewodnikowych na powierzchnię krzemu nanoszona jest cienka warstwa boru, z której następuje dyfuzja do wnętrza monokryształu. Jedną z metod domieszkowania jest również wykorzystanie reakcji zachodzących pomiędzy fazą gazową, a fazą stałą z użyciem np. związków boru takich jak BCl_3 i B_2O_3 . We wszystkich tych przypadkach wykorzystywana jest różnica współczynników dyfuzji D pomiędzy temperaturą pokojową, a bliską temperaturze topnienia, dla dyfuzji boru w krzemie w temperaturze 1373 K współczynnik dyfuzji $D = 4 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$. Pozwala to na uzyskanie równomiernego rozkładu domieszki w całym monokryształ.

4.5.1. Domieszki i parametr sieciowy.

Domieszkowanie kryształów Si atomami domieszek typu akceptorowego lub donorowego powoduje pojawienie się dodatkowych nośników ładunku jakimi są elektrony i dziury, związanych z dodatkowymi stanami energetycznymi [100-101] (rysunek 4). Typowymi domieszkami akceptorowymi stosowanymi w procesie monokrysztalizacji Si są atomy III grupy układu okresowego jak: bor, glin, gal i ind. Bor charakteryzuje się najlepszymi właściwościami fizykochemicznymi, ma on bowiem niską wartość energii jonizacji $E_j(\text{B}) = 46.25 \pm 0.03 \text{ meV}$ [102], wysoką wartość rozpuszczalności granicznej w krzemie oraz niski współczynnik dyfuzji w SiO_2 , $D(\text{B}) = 6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ [103]. Donorowymi domieszkami są atomy V grupy układu okresowego takie jak fosfor, arsen, antymon, rzadziej bizmut. Domieszki tego typu posiadają porównywalne wartości energii jonizacji, odpowiednio: $E_j(\text{P}) = 0.045 \text{ eV}$, $E_j(\text{As}) = 0.049 \text{ eV}$, $E_j(\text{Sb}) = 0.039 \text{ eV}$.

Domieszkowanie kryształów krzemu i innych półprzewodników powoduje zmiany w parametrach sieciowych. Zmiany te mogą być związane nie tylko z różnicami w długości promieni jonowych (lub kowalencyjnych) domieszki i krzemu. Na zmiany parametrów sieciowych wpływa także charakter przewodnictwa [100]. Pod

wpływem wprowadzonej domieszki bowiem [100] ulega zmianie potencjał deformacyjny pasma przewodnictwa $a(s)$:

$$\Delta F = \pm 3 N a(s) \varepsilon + \frac{3}{2} (C_{11} + 2C_{12}) \varepsilon^2 \quad (10)$$

gdzie $\varepsilon = \Delta a_0 / a_0$ jest zmianą parametrów sieciowych, N – koncentracją swobodnych nośników ładunku, a C_{11} i C_{12} stałymi sprężystości dla krzemu; odpowiednio $C_{11} = 1.674 \cdot 10^{11}$ Pa i $C_{12} = 0.652 \cdot 10^{11}$ Pa, przy czym znak (+) jest dla elektronów, a znak (-) dla dziur.

Zmiany parametrów sieciowych wynikające z czynników elektronowych dla swobodnych elektronów ze względu na ujemny znak potencjału deformacyjnego są dodatnie:

$$\beta_e = \frac{\Delta a_0}{a_0 N} = - \frac{a(e)}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (11)$$

W przypadku dominujących nośników akceptorowych:

$$\beta_h = \frac{\Delta a_0}{a_0 N} = + \frac{a(h)}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (12)$$

Ujemny znak potencjału deformacyjnego dla dziur spowoduje zmniejszenie parametru sieciowego.

Ponieważ wartości potencjałów deformacyjnych są ujemne wzrost stałych sieciowych następuje wraz ze wzrostem koncentracji elektronów, a zmniejszenie wraz ze wzrostem koncentracji dziur. Trudne jest jednak interpretowanie podanych w literaturze danych rozbieżnych co do wartości. Niewątpliwie głównym źródłem efektu rozmiarowego jest fakt, że atomy domieszek o większym promieniu powodują wzrost parametru sieciowego i odwrotnie jest dla małych promieni atomów. Podobnie można przypuszczać w odniesieniu do rdzeni atomowych.

W tabeli 4 zestawiono przykładowe wartości współczynnika konwersji sieci β dla domieszkowanego krzemu.

Tab.4. Współczynnik konwersji sieci β [10^{-24} cm³].

Monokryształ	Współczynnik konwersji sieci wyznaczony w oparciu o różnice w promieniach kowalencyjnych	Współczynnik konwersji sieci wyznaczony w oparciu o wartości wolnych nośników ładunku
Si:B	- 5.0 ± 0.5	- 5.0 ± 0.7
Si:P	- 1.3 ± 0.5	- 1.7 ± 0.7
Si:As	+ 0.7 ± 0.4	- 0.9 ± 0.7
Si:Sb	+ 4.5 ± 1.0	+ 2.5 ± 0.7

Można dlatego przypuszczać, że pomiary rentgenowskie powinny dać uśrednione wartości parametrów sieciowych dla różnych koncentracji domieszki.

4.6. Wyznaczanie współczynnika rozmiarowego β .

Od wielu lat prowadzone są badania nad doświadczalnym wyznaczeniem współczynnika rozmiarowego β dla różnych domieszek w Si. Pearsen i Bardeen [104] metodą rentgenowską po raz pierwszy wyznaczyli współczynnik konwersji sieci krystalicznej spowodowany domieszkowaniem atomami boru, $\beta = - 2.6 \cdot 10^{-24}$ cm³, z konwencjonalnej zależności:

$$\beta = - \frac{1 \Delta a}{a C_B} \quad (13)$$

gdzie: Δa jest bezwzględną zmianą parametru sieciowego Si pod wpływem domieszki, a – parametrem sieciowym niedomieszkowanego Si, a C_B koncentracją boru. W pracy tej badano polikrystaliczny krzem i zapewne nie uwzględniono segregacji boru na granicach ziarn. Inną bowiem wartość $\beta = - 5.5 \cdot 10^{-24}$ cm³ uzyskał Horn [105] ze zmierzonych stałych sieciowych monokryształów krzemu o koncentracji boru $C_B = 1 \cdot 10^{16} - 1.5 \cdot 10^{20}$ cm⁻³. Z analizy danych innych autorów [104-111] dla różnych koncentracji boru w krzemie wynika, że podawane wartości współczynnika konwersji sieci β zawarte są w przedziale $4.5 - 5.5 \cdot 10^{-24}$ cm³.

Zestawienie danych literaturowych wartości współczynnika konwersji sieci krystalicznej β pod wpływem domieszkowania borem kryształów krzemu przedstawiono w tabeli 5.

Tab.5. Literaturowe dane wyznaczonych współczynników konwersji sieci β w domieszkowanym borem krzemie.

Materiał badań	Koncentracja boru C_B [cm^{-3}]	Współczynnik konwersji sieci β [10^{-24}cm^3]	Rok pomiaru	Literatura
Polikrystaliczny Si	$7 \cdot 10^{20}$	-2.6	1949	[104]
Monokryształ Si	$1 \cdot 10^{16} - 1.5 \cdot 10^{20}$	-5.6	1955	[105]
Monokryształ Si	$N_B \leq 4 \cdot 10^{20}$	-4.7	1973	[106]
Monokryształ Si	$N_B \leq 4 \cdot 10^{20}$	-4.5	1974	[107]
Monokryształ Si	$N_B \leq 4 \cdot 10^{20}$	-5.0	1977	[108]
Warstwy epitaksjalne Si	$N_B < 1 \cdot 10^{20}$	-6.2	1991	[109]
Monokryształ Si	$N_B > 1 \cdot 10^{18}$	-5.6	1987	[110]
Warstwy epitaksjalne Si	$1.7 \cdot 10^{19} - 1.2 \cdot 10^{20}$	-5.19	1993	[111]

Zmiany parametru sieciowego w funkcji koncentracji boru (Si:B) zostały wyznaczone przez Baribeau i Rolfe [109] w jednolicie domieszkowanych warstwach epitaksjalnych metodą rentgenowskiej dyfraktometrii dwukrystalicznej. Koncentrację boru zmierzono przy pomocy techniki SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), a parametr sieciowy w kierunku wzrostu otrzymano z analizy krzywych odbić jednorodnie domieszkowanych warstw epitaksjalnych. Jako wartość wzorcową parametru sieciowego przyjęto $a = 0.54307 \text{ nm}$. Z liniowego dopasowania danych eksperymentalnych wyznaczono współczynnik konwersji sieci $\beta = -6.2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Queisser [112] zaobserwował wpływ różnic spowodowanych promieniami atomów krzemu i boru na deformację sieci. Ponieważ atomy boru o mniejszym promieniu kowalencyjnym niż krzem powodują lokalną kontrakcję sieci, w rezultacie powodują względną zmianę uśrednionych parametrów sieci zgodnie z zależnością:

$$\frac{\Delta a}{a_p} = \beta \cdot C_B \quad (14)$$

gdzie: Δa jest bezwzględną zmianą parametru sieciowego monokryształu krzemu pod wpływem domieszki, a_p jest parametrem sieciowym doskonałego wzorcowego monokryształu Si (Waso 9) otrzymanego metodą wielokrotnego topienia strefowego w Wacker - Chemitronic Burghausen [113], $a_p = 0.543\,098\,367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$, C_B jest koncentracją boru [cm^{-3}].

Wpływ różnic w promieniach atomów boru ($r_B = 0.088$ nm) w porównaniu do promienia kowalencyjnego atomu krzemu ($r_{Si} = 0.117$ nm) na zmianę parametru sieciowego i objętości komórki elementarnej określił Celotti [107]. Becker [110] wyznaczył względne zmiany z dokładnością $\Delta a/a = \pm 1 \cdot 10^{-7}$ parametrów sieciowych krzemu przy pomocy metody interferometrii rentgenowskiej. Podał on wartość współczynnika konwersji sieci dla boru $\beta = -5.6 \cdot 10^{-24}$ cm³. Wykorzystana do tego celu objętość komórki elementarnej wyznaczona została wcześniej przez Siegerta [114] dla monokryształów krzemu także o bardzo wysokiej czystości i wzorcowy parametr sieci $a_p = 0.543\,098\,367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8}$ nm. Parametr ten dotyczy doskonałego wzorcowego monokryształu Si (Waso 9) otrzymanego metodą wielokrotnego topienia strefowego w Wacker - Chemitronic Burghausen.

Holloway i McCarthy [111] stosując technikę wysokorozdzielczej dwukrystalicznej dyfraktometrii rentgenowskiej wyznaczyli eksperymentalną wartość współczynnika $\beta = (-5.19 \pm 0.09) \cdot 10^{-24}$ cm³ na grubych (10 μm) monokrystalicznych warstwach epitaksjalnych krzemu domieszkowanego borem (Si:B).

Współczynniki rozmiarowe β dla domieszkowania monokryształów Si pierwiastkami V grupy układu okresowego przedstawiono w tabeli 6.

Tab.6. Współczynniki konwersji sieci β obliczone z promieni kowalencyjnych dla Si domieszkowanego pierwiastkami V grupy układu okresowego.

Domieszka	Promień kowalencyjny [nm]	Współczynnik kontrakcji sieci β [10^{-24} cm ³]	Literatura
P	0.109	-1.8	[115]
As	0.139	+1.4	[116]
Sb	0.136	+4.5	[137]

Z zestawionych danych można stwierdzić, że w większości przypadków atomy domieszek typu akceptorowego posiadające mniejszy promień kowalencyjny w porównaniu z atomami budującymi sieć wywołują kontrakcję sieci krystalicznej, natomiast domieszki posiadające promień kowalencyjny większy od atomów „rodzimych” powinny wywoływać ekspansję sieci krystalicznej.

Postulat ten jest słuszny tylko i wyłącznie dla kryształów, w których występują atomy domieszki tylko jednego rodzaju. Jednak istotny wpływ odgrywa także pewna

ilość atomów tlenu, które najczęściej dostają się do monokryształu w trakcie jego hodowli. Liu i in. [117] określili wpływ domieszkowania monokryształów Si atomami antymonu i boru na rozpuszczalność tlenu. Ponieważ kowalencyjny promień domieszki antymonu $r_{Sb} = 0.136$ nm jest większy od promienia kowalencyjnego tlenu $r_O = 0.066$ nm zmniejsza on dyfuzję tlenu w monokryształach Si. W wyniku tego w silnie domieszkowanych antymonem monokryształach Si rozpuszczalność tlenu ulega zmniejszeniu. W konsekwencji prowadzić to może do wzrostu parametrów sieciowych. W przypadku monokryształów Si silnie domieszkowanych borem dla podobnych wartości promieni kowalencyjnych tlenu $r_O = 0.066$ nm i boru $r_B = 0.088$ nm koncentracja tlenu rozpuszczonego nie ulega obniżeniu. Dlatego też w analizie wpływu domieszek na parametr sieciowy należy uwzględnić przede wszystkim ich efekt rozmiarowy i powiązany ściśle z nim współczynnik konwersji sieci β .

5. Metody badań parametrów sieciowych monokryształów.

Większość z omawianych w pracy defektów punktowych powoduje powstawanie w monokryształach odkształceń sieci krystalicznej poniżej $\Delta d/d \leq 10^{-3}$ (d – odległość międzypłaszczyznowa). W sytuacji, gdy wymagana jest powtarzalność wyników rzędu 1% to stosowana metoda pomiarowa powinna zapewniać precyzję co najmniej rzędu $\Delta d/d \leq 10^{-5}$. W rentgenowskich metodach dyfrakcyjnych dokładność względna wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowej d wynika z różniczkowej postaci równania Bragga:

$$\left| \frac{\delta d}{d} \right| = \left| \frac{\delta \lambda}{d \lambda} \right| + |ctg\theta \delta\theta| \quad (15)$$

Dlatego też aby osiągnąć założoną dokładność pomiaru, długość fali promieniowania rentgenowskiego λ powinna być znana z dokładnością nie gorszą niż precyzja pomiaru kąta θ . Obecnie długości fali promieniowania rentgenowskiego znane są w jednostkach metrycznych dla typowych rodzajów promieniowania (tabela 7) [118]. Wartości λ otrzymano wykorzystując rentgenowską interferometrię z laserowym pomiarem odległości powstających prążków interferencyjnych. Pozwoliło to na uzyskanie dokładności $\Delta a/a = 9.6 \cdot 10^{-8}$.

W pomiarach parametrów sieciowych precyzja wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowych ograniczona jest precyzją wyznaczenia położenia linii dyfrakcyjnej i rozkładem widma emisyjnego. Profil i położenie linii dyfrakcyjnej zależy także od geometrii wiązki rentgenowskiej (kolimacja) i funkcji odbicia kryształu wynikającej z dynamicznej teorii rozpraszania [119-120]. Czynniki te są modyfikowane za pomocą odpowiednich poprawek. Promieniowanie wychodzące z lampy rentgenowskiej przechodzi przez system szczelin, a następnie ugięte na monokryształ jest mierzone przez detektor jako funkcja pozycji katowej próbki.

Tab.7. Metryczne długości promieniowania rentgenowskiego stosowane w dokładnych pomiarach parametrów sieciowych stosowanych wspólnie [118].

Linia emisyjna	λ [nm]	Błąd względny
Cu K α_1	0.154 059 29	$\pm 5 \cdot 10^{-8}$
Cu K α_2	0.154 442 74	$\pm 5 \cdot 10^{-8}$
Cu K $\beta_{1,3}$	0.139 223 4	$\pm 6 \cdot 10^{-7}$
Co K α_1	0.178 899 6	$\pm 1 \cdot 10^{-8}$
Co K α_2	0.179 283 5	$\pm 1 \cdot 10^{-8}$
Co K $\beta_{1,3}$	0.162 082 6	$\pm 3 \cdot 10^{-7}$
Cr K α_1	0.228 972 6	$\pm 3 \cdot 10^{-7}$
Cr K α_2	0.229 365 1	$\pm 3 \cdot 10^{-7}$
Cr K $\beta_{1,3}$	0.208 488 1	$\pm 4 \cdot 10^{-7}$
Mn K α_1	0.210 185 4	$\pm 3 \cdot 10^{-7}$
Mn K α_2	0.210 582 2	$\pm 3 \cdot 10^{-7}$
Mn K $\beta_{1,3}$	0.191 021 6	$\pm 4 \cdot 10^{-7}$
Fe K α_1	0.193 604 1	$\pm 3 \cdot 10^{-7}$
Fe K α_2	0.193 997 3	$\pm 3 \cdot 10^{-7}$
Fe K $\beta_{1,3}$	0.175 660 4	$\pm 4 \cdot 10^{-7}$

Ponieważ zgodnie z równaniem Bragga wyznaczenie odległości międzypłaszczyznowej, która posłuży do wyznaczenia parametrów komórki elementarnej kryształu, jest powiązane nie tylko z długością fali promieniowania rentgenowskiego, ale również z określeniem kąta θ , metody stosowane w pomiarach parametrów sieciowych monokryształów różnią się znacząco dokładnością. W tradycyjnych metodach pomiaru parametrów sieciowych, w których wykorzystuje się kliszę fotograficzną (np. metoda obracanego monokryształu) dokładność wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowej waha się w granicach $\Delta d/d = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ [121]. Przy wykorzystaniu specjalnych metod badania monokryształów, między innymi stosując np. goniometr trójkołowy dokładność ta wzrasta do $\Delta d/d = 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$. W celu zwiększenia precyzji i dokładności wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowych stosowane są metody, w których wykorzystuje się dyfraktometrię wielokryształową. Metody te polegają głównie na

wyeliminowaniu wpływu asymetrii linii rentgenowskiej. Do metod tych zalicza się między innymi metody dyfraktometrii dwukrystalicznej, wielowiązkowej dyfraktometrii i topografii dwukrystalicznej [122]. Metody te pozwalają uzyskać wysoką precyzję pomiaru w granicach $\Delta d/d = 10^{-7}$, a maksymalnie nawet $\Delta d/d = 10^{-9}$ w metodzie opartej o interferometrię rentgenowską [123-128]. Metody oparte na komparatorach wielowiązkowych wykorzystuje się głównie do określania wzorców odległości międzypłaszczyznowych [128-129] jak również kontroli stechiometrii monokryształów półprzewodników o wysokim stopniu czystości i doskonałości strukturalnej [130].

Drugą grupę metod wyznaczania odległości międzypłaszczyznowych stanowią tzw. metody bezwzględne. W metodach tych stosuje się metryczne długości linii emisyjnej promieniowania rentgenowskiego, natomiast brana pod uwagę dokładność musi być co najmniej taka jak precyzja pomiaru. Bezwzględne pomiary odległości międzypłaszczyznowych monokryształów krzemu pozwoliły na wyznaczenie nowej wartości stałej Avogadro $N_A = 6.0221353(20) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ [131-132], wprowadzono nowy wzorec masy (kg) [133] jak również udokładniono wartość stałej Plancka $h = 6,6260693 \cdot 10^{-24} \pm 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ Js}$, a dane te znalazły się w tablicach CODATA [134].

Zbiorcze zestawienie możliwych do uzyskania dokładności wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowych przedstawiono w tabeli 8.

Tab. 8. Dokładność wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowych w badaniach monokryształów.

Metoda	Maksymalna dokładność wyznaczenia $\Delta d/d$
Metody tradycyjne (np. obracanego kryształu)	0.001– 0.0001
Inne metody (np. goniometr trójkołowy)	0.0001 – 0.00001
Metoda Bonda	0.000 00 1
Komparatory rentgenowskie i interferometry	0.000 000 01

Reasumując, stosowane dotychczas niektóre metody pomiarowe umożliwiają względny pomiar parametrów sieciowych bezdyslokacyjnych monokryształów z dokładnością dochodzącą nawet do 10^{-9} w zależności od zastosowanej techniki

pomiarowej, jak również od ilości występujących w monokryształach defektów punktowych.

Jedną z metod, która spełnia warunki bezwzględnego pomiaru parametrów sieciowych jest metoda Bonda [135]. Metodę tą cechuje prostota pomiarów przy zachowaniu dużej precyzji ($\delta a/a \leq 10^{-6}$) i możliwość optymalizacji wyników, pod warunkiem jednak, że badane monokryształy są dobrej jakości pod względem strukturalnym. Metoda Bonda jest jedną z niewielu technik badawczych, za pomocą której można zarówno precyzyjnie jak i dokładnie określić parametry sieciowe w monokryształach. Choć istota pomiaru przy pomocy metody Bonda została określona w 1960 roku, jednak szczegółowa analiza kształtu profilu linii dyfrakcyjnej i możliwość jej teoretycznego modelowania w oparciu o dynamiczną teorię rozpraszania pozwoliły na nowe opracowanie poprawek błędów systematycznych i uzyskanie dokładnych wyników pomiarów parametrów sieciowych monokryształów z dokładnością dochodzącą do $\Delta a/a = 10^{-6} - 10^{-7}$.

Pomiary parametrów sieciowych przy wykorzystaniu metody Bonda znalazły zastosowanie w określeniu jednorodności i stechiometrii kryształów [136-139], wpływu defektów [140], a w szczególności badaniu wpływu domieszek [141-142]. Stało się również możliwe wyznaczanie subtelných zmian rozszerzalności termicznej monokryształów w niewielkich przedziałach temperatury i zachodzących przemian fazowych [127,143-144].

Ponieważ metoda Bonda umożliwia pomiar parametrów sieciowych monokryształów z precyzją i dokładnością dochodzącą nawet do $\delta a/a = 1 \cdot 10^{-7}$, a na podstawie przeglądu literatury wykazano potrzebę określenia koncentracji defektów punktowych w ważnych dla elektroniki monokryształach zdecydowano się na postawienie następującej tezy pracy doktorskiej:

„Dyfraktometryczna metoda Bonda pozwala w sposób ilościowy wykazać zmiany parametrów sieciowych monokryształów pod wpływem domieszek i innych defektów punktowych”.

W części eksperymentalnej pracy (*rozdziały 6 i 7*) omówiono główne założenia metody Bonda, a także przedstawiono podstawy teoretyczne uwzględnienia stosownych poprawek mających na celu zwiększenie dokładności uzyskanych wyników.

W pracy wydzielono dwa zasadnicze cele: metodyczny i aplikacyjny. W części metodycznej skoncentrowano się na dopracowaniu szczegółów eksperymentu, uwzględniając możliwości posiadanego goniometru, tak aby w jak największym stopniu poprawić precyzję pomiarów. Określono między innymi wpływ zmian kąta ω koła goniometrycznego na błąd pomiaru parametrów sieciowych wykorzystując bezdyslokacyjny monokryształ krzemu.

Dalsza część pracy poświęcona jest wykorzystaniu opracowanej metodyki do określenia wpływu różnych defektów na zmiany parametrów sieciowych monokryształów.

W *rozdziale 8* przedstawiono na przykładzie monokryształu krzemu z dyslokacjami silne zmiany w parametrach sieciowych w obszarze występowania dyslokacji.

W *rozdziale 9* przedstawiono możliwości przygotowania wzorca Si o doskonale zdefiniowanym parametrze sieciowym.

W *rozdziale 10* przeanalizowano wpływ defektów punktowych na zmiany parametrów sieciowych monokryształów Si. Określono graniczną wartość koncentracji defektów punktowych (domieszek) możliwą do detekcji przy pomocy metody Bonda. Wykazano wpływ domieszkowania monokryształów krzemu

domieszkami typu donorowego i akceptorowego na zmiany parametrów sieciowych. Podjęto próbę określenia zmian zachodzących w sieci monokryształów Si-Cz w obecności tlenu.

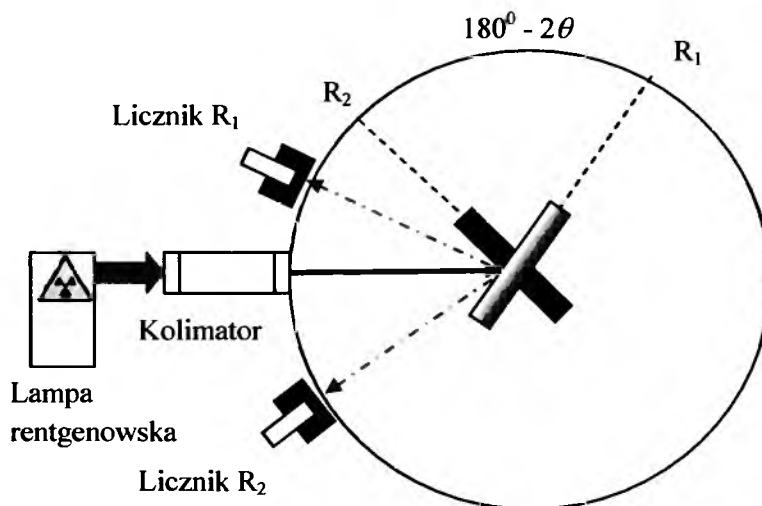
W **rozdziale 11** przeanalizowano zmiany parametrów sieciowych w monokryształach Si wygrzewanych pod wysokim ciśnieniem, a także wykazano niewielkie zmiany parametrów sieciowych w monokryształach Si napromieniowanych neutronami i elektronami.

W dalszej części pracy, **rozdziały 12 – 13**, przedstawiono wyniki zastosowania zdobytych umiejętności w szczegółowych badaniach zdefektowania kilku nowych rodzajów monokryształów o szczególnym znaczeniu. Określono wpływ domieszkowania na parametr sieciowy monokryształów niobianu litu (LiNbO_3) domieszkowanych atomami ziem rzadkich (**rozdział 12**) oraz monokryształów granatu itrowo gadolinowego ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) domieszkowanego iterbem (**rozdział 13**) i wanadianu itrowego (YVO_4) niedomieszkowanego i domieszkowanego neodymem (**rozdział 14**). Otrzymane wyniki zostały porównane z prędkościami fal akustycznych i dyfuzyjnością cieplną.

6. Metoda Bonda – główne założenia.

6.1. Zasada pomiaru parametrów sieciowych.

Technika Bonda przeznaczona do precyzyjnego i dokładnego wyznaczania parametrów sieciowych monokryształów opiera się na wyeliminowaniu błędu niecentryczności goniometru i ustawienia zera. Do skanowania profilu dyfrakcyjnego, przy nieruchomym detektorze promieniowania rentgenowskiego wykorzystuje się obrót głowicy goniometrycznej z kryształem wokół osi ω . Rejestracja krokowa profilu dyfrakcyjnego dla wybranego układu płaszczyzn uginających (hkl) odbywa się dwukrotnie w jednym cyklu pomiarowym w dwóch różnych, symetrycznych położeniach kryształu R_1 i R_2 (rysunek 5).



Rys. 5. Geometria pomiaru kąta Bragga w metodzie Bonda.

Kąt ($R_2 - R_1$) pomiędzy tymi położeniami kryształu wynosi $180^\circ - 2\theta$.

Stąd wartość kąta θ wynosi :

$$\theta = 90^\circ - \frac{(R_1 - R_2)}{2} \quad (16)$$

Precyzję pomiaru zapewnia konstrukcja koła goniometrycznego wyposażonego w układ optyczny do pomiaru kąta z precyzją 1 sekundy kątowej. Z różniczkowej postaci równania Bragga:

$$\Delta d/d = - \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta \quad (17)$$

wynika, że w monokryształach Si dla refleksów typu 444 ($\theta > 79.18^\circ$) dla uzyskania precyzji pomiaru $\delta d/d = 10^{-6}$ można wyznaczyć kąt θ z błędem nie większym niż $\Delta\theta$ około $1''$, natomiast dla refleksu typu 333 ($\theta \sim 47.5^\circ$) kąt θ musi być już wyznaczony z błędem nie większym od $\Delta\theta = 0.2$ sekundy kątowej. Widać zatem, że dla uzyskania precyzyjnych wyników, pomiary parametrów sieciowych prowadzić należy wykorzystując refleksy dla możliwie najwyższych kątów θ .

Istotnym dla zachowania wysokiej precyzji pomiaru jest również czynnik aparaturowy. W pomiarach parametrów sieciowych monokryształów konieczne jest uzyskanie równoległej wiązki promieniowania rentgenowskiego, która równocześnie powinna być dokładnie prostopadła do osi goniometru. W celu zachowania precyzji pomiarowej $\delta d/d = 10^{-6}$ odstępstwo od kąta prostego nie może być większe niż 4.8 minuty kątowej. Równoległość wiązki rentgenowskiej jest uzyskiwana za pomocą kolimatora o długości 215 mm z kompletem wymiennych szczelin pionowych: 50 -250 μm i poziomych: 0.2 - 1 mm na wejściu i wyjściu wiązki rentgenowskiej.

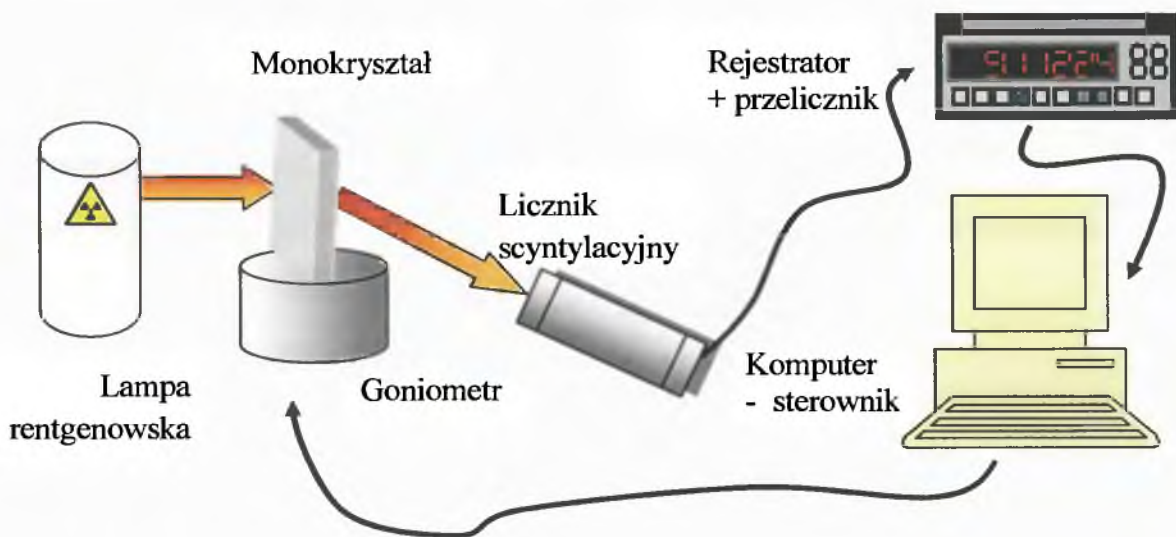
6.2. Charakterystyka urządzenia pomiarowego.

Wykorzystany w badaniach układ pomiarowy (rysunek 6) składa się z dwukołowego goniometru wyposażonego w dużą głowicę goniometryczną o możliwości pochylenia kryształu w przedziale $\pm 10^\circ$ i przesuw poziomy ± 10 mm. Głowica goniometryczna w trakcie pomiaru obraca się zgodnie z osią ω . Na drugim kole, w trakcie pomiaru nieruchomym, umieszczony jest licznik scyntylicyjny z dużym oknem wejściowym, który połączony jest z urządzeniem rejestrującym. Rejestrator sprzężony jest z komputerem (rysunek 7).



Rys. 6. Dyfraktometr typu Bonda.

Schemat blokowy procedury pomiarowej przedstawia rysunek 7.



Rys. 7. Schemat blokowy aparatury pomiarowej.

Zestaw komputerowy wyposażony w odpowiednie oprogramowanie równocześnie steruje silnikiem krokowym goniometru i przeprowadza numeryczne obliczenia wyników. Komputer pozwala na wstępne optymalizowanie ustawienia kryształu. Wstępne centrowanie kryształu przed pomiarem wykonywane jest ręcznie. Czas potrzebny do wykonania pojedynczego pomiaru związanego z rejestracją dwóch profili linii dyfrakcyjnej nie trwa dłużej niż 10 minut.

6.3. Wyznaczenie położenia krzywej dyfrakcyjnej.

Położenie krzywej dyfrakcyjnej wyznaczone jest przez precyzyjne określenie maksimum profilu dyfrakcyjnego. W tym celu wstępnie skanuje się kryształ dla oszacowania zakresu kąтового, w którym znajdują się pożądane profile dyfrakcyjne. Po wstępnym ustaleniu punktu początkowego skanowanie następuje z synchronizowaniem goniometru i programu komputerowego. Dalszy etap skanowania wykonywany jest automatycznie pod kontrolą komputera. Skanowanie prowadzone jest w zakresie $\pm 0.7 I_{max}$, gdzie I_{max} jest maksymalną ilością zliczeń. Położenie maksimum profilu dyfrakcyjnego wyznaczone jest numerycznie przy pomocy dopasowania wielomianowego.

6.4. Udokładnienie położenia krzywej dyfrakcyjnej.

Wiązka rentgenowska padająca na badany kryształ nigdy nie jest ani ściśle monochromatyczna ani równoległa. Prowadzi to do przemieszczenia się skanowanego maksimum profilu linii dyfrakcyjnej. Dlatego w dokładnych pomiarach parametrów sieciowych należy uwzględnić wartość kąta przesunięcia $\Delta\theta$:

$$\Delta\theta = \theta_M - \theta_B \quad (18)$$

gdzie kąt ugięcia θ_M jest pozycją maksimum mierzonego profilu natomiast θ_B jest kątem Bragga wynikającym z kinematycznej teorii rozpraszania. Wartość przemieszczenia krzywej dyfrakcyjnej można dokładnie wyznaczyć i wyeliminować w oparciu o dynamiczną teorię rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na kryształach. Takie obliczenia przeprowadzili Großwig i in. [119, 145-148]. We wcześniejszych pracach niektóre z aberracji systematycznych powodujących przesunięcie krzywej dyfrakcyjnej, jak: załamanie, rozbieżność pionowa [149] lub pochylenie kolimatora [150-152] traktowane były jako oddzielne błędy systematyczne i usuwane metodami analitycznymi. Jednak nie uwzględniano wówczas błędów systematycznych, które wynikały ze splotu funkcji wchodzących w całkowity rozkład intensywności wiązki ugiętej. W przypadku, gdy jeden ze składników był asymetryczny, prowadziło to do przesunięcia się maksimum funkcji wiązki ugiętej i dodatkowego błędu systematycznego. Najistotniejszą rolę dla osiągnięcia najwyższej dokładności pomiarów odegrało uwzględnienie metrycznej

długości promieniowania rentgenowskiego, które obecnie znane jest z dokładnością $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-7} - 10^{-8}$ [118].

6.4.1. Poprawki wpływające na położenie krzywej dyfrakcyjnej.

6.4.1.1. Poprawka na załamanie promieniowania rentgenowskiego.

W oparciu o założenia dynamicznej teorii rozpraszania promieniowania rentgenowskiego [153-155] periodyczna gęstość elektronowa w kryształach powoduje zmianę rozkładu prędkości fali w środowisku i załamanie na powierzchni kryształu, co powoduje odchylenie od kinematycznego kąta Bragga θ_B :

$$\Delta\theta_{ref} = -\frac{Re(\chi_o)}{2\sin 2\theta_B}(1+b) \quad (19)$$

gdzie b jest współczynnikiem asymetrii, który zależy od kąta ε nachylenia płaszczyzn uginających względem powierzchni kryształu, a $Re(\chi_o)$ jest częścią rzeczywistą zerowego współczynnika fourierowskiego polaryzowalności elektrycznej χ .

Współczynnik załamania n jest równy:

$$n = 1 - \frac{1}{2}|\chi_o| \quad (20)$$

Powoduje on względne przesunięcie krzywej dyfrakcyjnej rzędu $\Delta d/d = 10^{-5}$.

6.4.1.2. Poprawka na rozbieżność pionową i poziomą wiązki rentgenowskiej.

Zakres kątowy, dla którego występuje maksimum profilu dyfrakcyjnego dla niemal doskonałego kryształu wynosi około kilku sekund. Dlatego też dla precyzyjnego określenia położenia maksimum stosuje się taką kolimację wiązki rentgenowskiej aby rozbieżność kątowa była dużo mniejsza od szerokości połówkowej krzywej mierzonej. Kolimację tą uzyskuje się dzięki wymiennym szczelinom poziomym i pionowym na wejściu i wyjściu kolimatora.

Rozbieżność pozioma wiązki rentgenowskiej jest rezultatem asymetrii linii emisyjnej. Bardzo często efekt ten był przez wielu autorów [156-157] uważany za mały w porównaniu z szerokością linii emisyjnej i zaniewany. Dopiero Berger [158] opracował model widma emisyjnego promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$ i $\text{CuK}\alpha_2$, który składa się z 4 symetrycznych linii opisanych krzywymi Lorentza. Model profilu dyfrakcyjnego traktowany jest jako splot widma linii emisyjnej, funkcji rozbieżności wiązki i funkcji odbicia kryształu. Stwierdzono [136], że rozbieżność pozioma wiązki rentgenowskiej w zakresie $\pm 4.5^\circ$, modyfikuje asymetrię linii dyfrakcyjnej i powoduje względne przesunięcie położenia jej maksimum o $\Delta d/d \sim 10^{-5}$. W przypadku rozbieżności pionowej wiązki rentgenowskiej, jak wykazał w swojej pracy Großwig [159], przesunięcie maksimum krzywej dyfrakcyjnej ku większym wartościom kąta θ wynika ze zmniejszania się amplitudy fali promieniowania ugiętego wraz z rosnącym kątem rozbieżności pionowej. Powoduje to w efekcie asymetrię krzywej dyfrakcyjnej, jednak nie zależy ona od asymetrii linii emisyjnej.

6.4.1.3. Absorpcja w kryształach i inne poprawki.

Kształt krzywej dyfrakcyjnej jest związany z absorpcją promieniowania rentgenowskiego w kryształach. Zwiększenie absorpcji prowadzi do powiększenia się asymetrii profilu dyfrakcyjnego [155] i dodatkowo zmniejsza się pole pod krzywą. Asymetria krzywej odbicia powoduje przesunięcie jej środka ciężkości ku mniejszym kątom. Wpływ absorpcji uwzględnia się przy obu ustawieniach kryształu podczas skanowania.

Nieznaczące wielkości błędów systematycznych wprowadzają również inne czynniki, takie jak: pochylenie kolimatora [120], absorpcja w powietrzu, w materiale anody, zmiany ciśnienia atmosferycznego, dyspersja i polaryzacja Lorentza oraz efekty wynikające z krzyżowania się tych aberracji. Zagadnienie to było omawiane przez wielu autorów [145, 153, 159]. Pozwala to na wyznaczenie dokładnych poprawek błędów systematycznych.

Reasumując, całkowite przesunięcie położenia maksimum krzywej dyfrakcyjnej można opisać za pomocą następującej zależności:

$$\Sigma \Delta\theta_{kor} = \Delta\theta_{ref} + \Delta\theta_{HD} + \Delta\theta_{VD} + \Delta\theta_S + \Delta\theta_{AC} + \Delta\theta_A + \Delta\theta_B + \dots \quad (21)$$

gdzie poszczególne człony przesunięcia profilu linii dyfrakcyjnej mogą być dodatnie lub ujemne i odpowiadają za: $\Delta\theta_{ref}$ – załamanie, $\Delta\theta_{HD}$ – rozbieżność poziomą, $\Delta\theta_{VD}$ – rozbieżność pionową, $\Delta\theta_S$ – zmiany związane z θ i λ (np. dyspersji), $\Delta\theta_{AC}$ – absorpcję w kryształach, $\Delta\theta_A$ – absorpcję w materiale ogniska, okienkach i powietrzu, $\Delta\theta_B$ – absorpcję w ognisku lampy.

Szacunkowe wartości względnych zmian parametrów sieciowych pod wpływem wymienionych czynników przedstawiono w tabeli 9.

Tab. 9. Typowe błędy systematyczne mające wpływ na zmiany parametrów sieciowych.

Czynniki powodujące błąd systematyczny	$\Delta a/a$
Załamanie	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$
Rozbieżność pozioma	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
Rozbieżność pionowa	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$
Absorpcja w kryształach	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$
Inne absorpcje	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$
Zależność R wolno zmieniająca się z θ i λ	$\leq 1 \cdot 10^{-7}$
Pochylenie kolimatora	$\leq 1 \cdot 10^{-7}$

6.4.1.4. Czynniki temperaturowy.

Kluczowym czynnikiem, który należy uwzględnić na wstępie w precyzyjnych pomiarach parametrów sieciowych jest stabilność temperatury. Nawet przy zmianach temperatury w pomieszczeniu $\Delta T < 0.1^\circ\text{C}$, konieczne jest uwzględnienie tego w postaci odpowiedniej poprawki temperaturowej Δa_T :

$$\Delta a_T = \alpha \cdot a \cdot \Delta T \quad (22)$$

gdzie α jest współczynnikiem rozszerzalności termicznej badanego monokryształu, a jest parametrem sieciowym monokryształu, ΔT jest zmianą temperatury. Dla monokryształów Si wartość współczynnika rozszerzalności termicznej α wynosi:

$$\alpha = [2,51 + 0,0087 (T - 293,0) \text{ K} \pm 0,05] \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} [160] \quad (23)$$

Pomiar temperatury przeprowadza się przed i po każdym skanowaniu profilu dyfrakcyjnego. Uwzględnienia się też zmiany współczynnika temperaturowego co zapewnia dokładność pomiarów parametrów sieciowych rzędu $\Delta a/a = 10^{-8}$.

7. Analiza statystyczna wyników pomiarowych i błędów systematycznych.

Na wartości wyników pomiarów parametrów sieciowych zasadniczy wpływ mają błędy statystyczne, które ograniczają precyzję pomiarów – oznaczone w pracy jako δa i błędy systematyczne, które wyznaczone są i wyeliminowane poprzez wyliczenie stosownych poprawek Δa (rozdział 6.4.1). Uwzględnia się błędy systematyczne w granicach precyzji pomiaru.

7.1. Analiza błędów statystycznych.

Zgodnie z zasadami teorii pomiarów, odchylenia standardowe są miarą niepewności poszczególnych wyników wchodzących w skład próby. Zatem zgodnie z poniższymi zależnościami każdorazowo wyznaczano:

- a) Wartość średnią z serii $n = 10$ pomiarów:

$$\bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i \quad (24)$$

- b) Odchylenie standardowe $\delta_n a$ (dla małej próby), tzw. błąd pojedynczego pomiaru:

$$\delta_n a = \sqrt{\frac{\sum a_i^2 - \frac{1}{n} (\sum a_i)^2}{n-1}} \quad (25)$$

- c) Odchylenie standardowe od średniej:

$$\delta_{n-1} a = \sqrt{\frac{\sum a_i^2 - \frac{1}{n} (\sum a_i)^2}{n(n-1)}} \quad (26)$$

- d) błąd względny $\delta_n a/a$:

$$\frac{\delta_n a}{a} = \frac{\sqrt{\frac{\sum a_i^2 - \frac{1}{n} (\sum a_i)^2}{n-1}}}{a} \quad (27)$$

7.2. Analiza błędów systematycznych.

Zmierzone wartości parametrów sieciowych a będą dokładne (bezwzględne), jeżeli błędy systematyczne zostaną wyznaczone i wyeliminowane. Pod uwagę brano te wyniki pomiarów, które mieszczą się w zakresie precyzji pomiaru określonej odchyleniem standardowym, a niestabilności temperaturowe pomiarów wyznaczone zostały z najwyższą starannością i wyeliminowane w oparciu o współczynniki rozszerzalności termicznej α . Wyniki obliczonych poprawek błędów systematycznych, względnych i bezwzględnych wartości parametru sieciowego a dla monokryształów Si zebrano w tabelach 10 – 13. Poprawki te wyznaczono w oparciu o znaną długość fali promieniowania rentgenowskiego $\text{Cu K}\alpha_1$ wyznaczoną w jednostkach metrycznych przez Hölzera i in. [118], która wynosi, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm. Przy wyznaczaniu poprawek uwzględniono czynniki aparaturowe, takie jak: pochylenie kolimatora $\kappa = 5.5'$, szerokość szczelin pionowych $s_1 = 0.27$ mm, $s_2 = 0.28$ mm, szerokość szczelin poziomych $h_{1,2} = 1$ mm, długość kolimatora $l = 325$ mm, całkowitą drogę promieni rentgenowskich w powietrzu $d = 526$ mm.

Tab. 10. Poprawki dla pomiarów kąta θ_B ($\theta_B = 79.299^\circ$) monokryształu Si, symetryczny refleks 444, promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm.

Poprawka	$\Delta\theta$ [``]	$\Delta a/a$	Δa [nm]
Załamania	- 8.56	+ $7.83 \cdot 10^{-6}$	+ $4.254 \cdot 10^{-6}$
Rozbieżności poziomej	- 1.81	+ $1.66 \cdot 10^{-6}$	+ $8.99 \cdot 10^{-7}$
Rozbieżności pionowej	- 0.86	+ $7.88 \cdot 10^{-7}$	+ $4.28 \cdot 10^{-7}$
Powolnych zmian z λ i θ	- 0.05	+ $4.27 \cdot 10^{-8}$	+ $2.3 \cdot 10^{-8}$
Absorpcji w kryształach	+ 0.12	- $1.13 \cdot 10^{-7}$	- $6.2 \cdot 10^{-8}$
Innych absorpcji	+ 0.08	- $7.03 \cdot 10^{-8}$	- $3.8 \cdot 10^{-8}$
Pochylenia kolimatora	+ 0.05	- $4.55 \cdot 10^{-8}$	- $2.5 \cdot 10^{-8}$
$\Sigma \Delta\theta$	- 11,03	+ $1.009 \cdot 10^{-5}$	+ $5.479 \cdot 10^{-6}$

Tab. 11. Poprawki dla pomiarów kąta θ_B ($\theta_B = 79.299^\circ$) monokryształu Si, orientacja powierzchni (100), asymetryczny refleks 444 promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm.

Poprawka	$\Delta\theta$ [``]	$\Delta a/a$	Δa [nm]
Załamania	- 9.22	+ $8.43 \cdot 10^{-6}$	+ $4.58 \cdot 10^{-6}$
Rozbieżności poziomej	- 1.81	+ $1.66 \cdot 10^{-6}$	+ $8.99 \cdot 10^{-7}$
Rozbieżności pionowej	- 0.86	+ $7.88 \cdot 10^{-7}$	+ $4.28 \cdot 10^{-7}$
Powolnych zmian z λ i θ	- 0.05	+ $4.29 \cdot 10^{-8}$	+ $2.3 \cdot 10^{-8}$
Absorpcji w kryształach	+ 0.12	- $1.17 \cdot 10^{-7}$	- $6.3 \cdot 10^{-8}$
Innych absorpcji	+ 0.07	- $7.03 \cdot 10^{-8}$	- $3.8 \cdot 10^{-8}$
Pochylenia kolimatora	+ 0.05	- $4.56 \cdot 10^{-8}$	- $2.5 \cdot 10^{-8}$
$\Sigma \Delta\theta$	- 11.7	+ $1.068 \cdot 10^{-5}$	+ $5.804 \cdot 10^{-6}$

Tab. 12. Poprawki dla pomiarów kąta θ_B ($\theta_B = 47.473^\circ$) monokryształu Si, symetryczny refleks 333 promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm.

Poprawka	$\Delta\theta$ [``]	$\Delta a/a$	Δa [nm]
Załamania	- 3.13	+ $1.39 \cdot 10^{-5}$	+ $7.567 \cdot 10^{-6}$
Rozbieżności poziomej	- 3.59	+ $1.59 \cdot 10^{-5}$	+ $8.66 \cdot 10^{-6}$
Rozbieżności pionowej	- 0.18	+ $7.89 \cdot 10^{-7}$	+ $4.29 \cdot 10^{-7}$
Powolnych zmian z λ i θ	- 0.03	+ $1.24 \cdot 10^{-7}$	+ $6.8 \cdot 10^{-8}$
Absorpcji w kryształach	+ 0.04	- $1.59 \cdot 10^{-7}$	- $8.6 \cdot 10^{-8}$
Innych absorpcji	+ 0.04	- $1.95 \cdot 10^{-7}$	- $1.06 \cdot 10^{-7}$
Pochylenia kolimatora	+ 0.24	- $1.08 \cdot 10^{-6}$	- $5.85 \cdot 10^{-7}$
$\Sigma \Delta\theta$	- 6.61	+ $2.93 \cdot 10^{-5}$	+ $1.595 \cdot 10^{-5}$

Tab. 13. Poprawki dla pomiarów kąta θ_B ($\theta_B = 68.439^\circ$) monokryształu Si, orientacja powierzchni (111), asymetryczny refleks 533 promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm.

Poprawka	$\Delta\theta$ [``]	$\Delta a/a$	Δa [nm]
Załamania	- 4.61	+ $8.83 \cdot 10^{-6}$	+ $4.799 \cdot 10^{-6}$
Rozbieżności poziomej	- 3.81	+ $7.29 \cdot 10^{-6}$	+ $3.96 \cdot 10^{-6}$
Rozbieżności pionowej	- 0.41	+ $7.88 \cdot 10^{-7}$	+ $4.28 \cdot 10^{-7}$
Powolnych zmian z λ i θ	- 0.04	+ $7.12 \cdot 10^{-8}$	+ $3.9 \cdot 10^{-8}$
Absorpcji w kryształach	+ 0.04	- $7.33 \cdot 10^{-8}$	- $4.0 \cdot 10^{-8}$
Innych absorpcji	+ 0.06	- $1.14 \cdot 10^{-7}$	- $6.2 \cdot 10^{-8}$
Pochylenia kolimatora	+ 0.10	- $1.99 \cdot 10^{-7}$	- $1.08 \cdot 10^{-7}$
$\Sigma \Delta\theta$	- 8.67	+ $1.659 \cdot 10^{-5}$	+ $9.02 \cdot 10^{-6}$

Jak widać z przytoczonych wyników największy wpływ na przesunięcie profilu dyfrakcyjnego mają załamania i rozbieżność pozioma wiązki rentgenowskiej. Szczególnie wyraźnie jest to widoczne dla refleksów pod niższym kątem typu 533 i 333, gdzie rozbieżność pozioma i załamanie wiązki rentgenowskiej powoduje niemal dwukrotnie większy błąd systematyczny. Dla refleksu typu 333 wyznaczona wartość

poprawki na załamanie wynosi $\Delta a = 7.567 \cdot 10^{-6}$ nm i jest ona prawie dwa razy większa niż dla refleksu typu 444 ($\Delta a = 4.254 \cdot 10^{-6}$ nm). Autorzy, którzy posługiwali się metodą Bonda [156-157] najczęściej pomijali poprawkę wynikającą z rozbieżności poziomej wiązki rentgenowskiej, uważając ją za małą. Powoduje to jednak w efekcie powstawanie błędu względnego $\Delta a/a = 3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$, który przekracza wartość precyzji pomiaru. W przypadku wyznaczania względnych zmian parametrów sieciowych nie powoduje to znacznego błędu, jednak przy wyznaczaniu bezwzględnych wartości parametrów sieciowych poprawkę tę należy koniecznie uwzględnić. Przeprowadzono analizę porównawczą wyznaczenia poprawek dla pomiarów pod różnymi kątami θ_B i dla różnych refleksów tj. 444, 533 i 333. Do tego celu posłużono się wzorcowym monokryształem Si otrzymanym metodą Czochralskiego. Powierzchnia tego monokryształu była wycięta prostopadle do kierunku [111]. Dla każdego mierzonego refleksu wykonano serię składającą się z 10 pomiarów i przeprowadzono odpowiednią analizę statystyczną (rozdział 7.1). Uwzględniono również zgodnie z równaniem 23 (rozdział 6.4.1.4) wpływ zmian temperatury na wynik pomiarów. W tabeli 14 przedstawiono wyniki pomiarów parametrów sieciowych monokryształów Si-Cz zmierzone na refleksach typu 444, 533 i 333 przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$ i wyznaczone poprawki. Z tabeli 14 widać wyraźnie, że silny wpływ na parametr sieciowy ma kąt ugięcia θ_B promieniowania rentgenowskiego. Różnica poprawek na rozbieżność poziomą wiązki rentgenowskiej dla tego typu refleksów wynosi $\Delta a = 7.76 \cdot 10^{-6}$ nm, natomiast na rozbieżność pionową $\Delta a = 1 \cdot 10^{-9}$ nm.

Tab. 14. Parametry sieciowe monokryształu Si-Cz mierzone pod różnymi kątami ugięcia θ_B . Promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm.

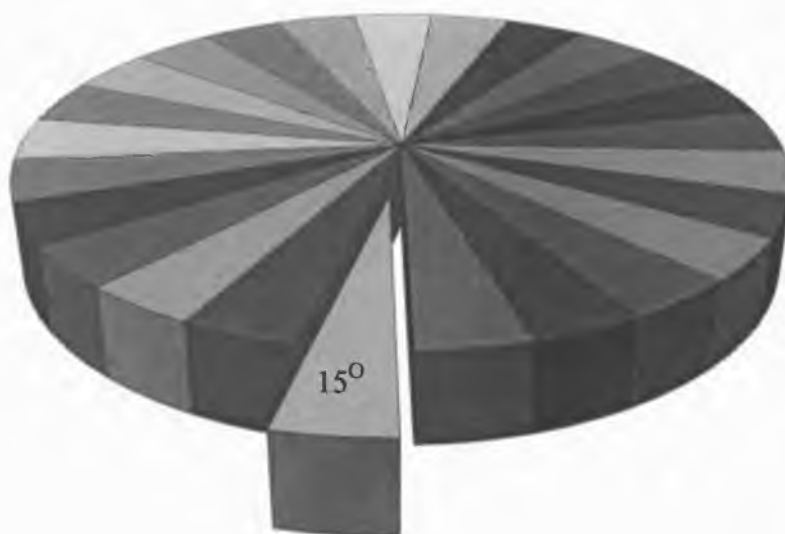
Mierzony refleks	333	533	444
Kąt Bragga θ [°]	47.473	68.439	79.299
Kąt pomiędzy płaszczyzną dyfrakcji a powierzchnią [°]	0	14.42	0
Odległość międzyplaszczynowa d [nm]	0.104 520 3	0.082 822 2	0.078 389 6
Zmierzony parametr sieciowy [nm]	0.543 087 4	0.543 092 5	0.543 093 4
Odchylenie standardowe δ_n [nm]	$\pm 3.48 \cdot 10^{-7}$	$\pm 3.12 \cdot 10^{-7}$	$\pm 2.47 \cdot 10^{-7}$
Poprawka na załamanie wiązki rentgenowskiej [nm]	$+ 7.567 \cdot 10^{-6}$	$+ 4.799 \cdot 10^{-6}$	$+ 4.254 \cdot 10^{-6}$
Poprawka na rozbieżność poziomą wiązki rentgenowskiej [nm]	$+ 8.66 \cdot 10^{-6}$	$+ 3.96 \cdot 10^{-6}$	$+ 8.99 \cdot 10^{-7}$
Poprawka na rozbieżność pionową wiązki rentgenowskiej [nm]	$+ 4.29 \cdot 10^{-7}$	$+ 4.28 \cdot 10^{-7}$	$+ 4.28 \cdot 10^{-7}$
Suma wszystkich poprawek pomiaru kąta θ_B [nm]*	$+ 1.595 \cdot 10^{-5}$	$+ 9.02 \cdot 10^{-6}$	$+ 5.479 \cdot 10^{-6}$
Wartość parametru sieciowego z poprawkami [nm]	0.543 103 4 $\pm 3.48 \cdot 10^{-7}$	0.543 101 5 $\pm 3.12 \cdot 10^{-7}$	0.543 098 9 $\pm 2.47 \cdot 10^{-7}$

) Dane odpowiednio z tabel: 12,13 i 10.

Uwzględniając wszystkie wartości poprawek mierzonego kąta θ_B stwierdzono, że otrzymane wartości parametru sieciowego nieznacznie się różnią, a odchylenie standardowe δ_{n-1} dla tych 3 pomiarów wynosi $\delta_{n-1} = 2.4 \cdot 10^{-6}$ nm. Można stąd wnioskować, że ograniczeniem w naszych warunkach przeprowadzanych pomiarów parametrów sieciowych jest precyzja pomiaru a nie jego dokładność, która jest lepsza niż 10^{-7} nm. Zatem przede wszystkim należy dążyć do tego aby pomiary odbywały się pod możliwie wysokimi kątami ugięcia θ_B . W celu uzyskania jak najbardziej wiarygodnych wyników parametrów sieciowych należy uwzględnić wszystkie czynniki mogące mieć wpływ na otrzymany wynik. Należy zadbać o możliwie jak największą stabilizację temperatury, a dzięki uwzględnieniu wszystkich czynników niweluje się błędy systematyczne.

7.3. Wpływ precesji osi ω na parametr sieciowy.

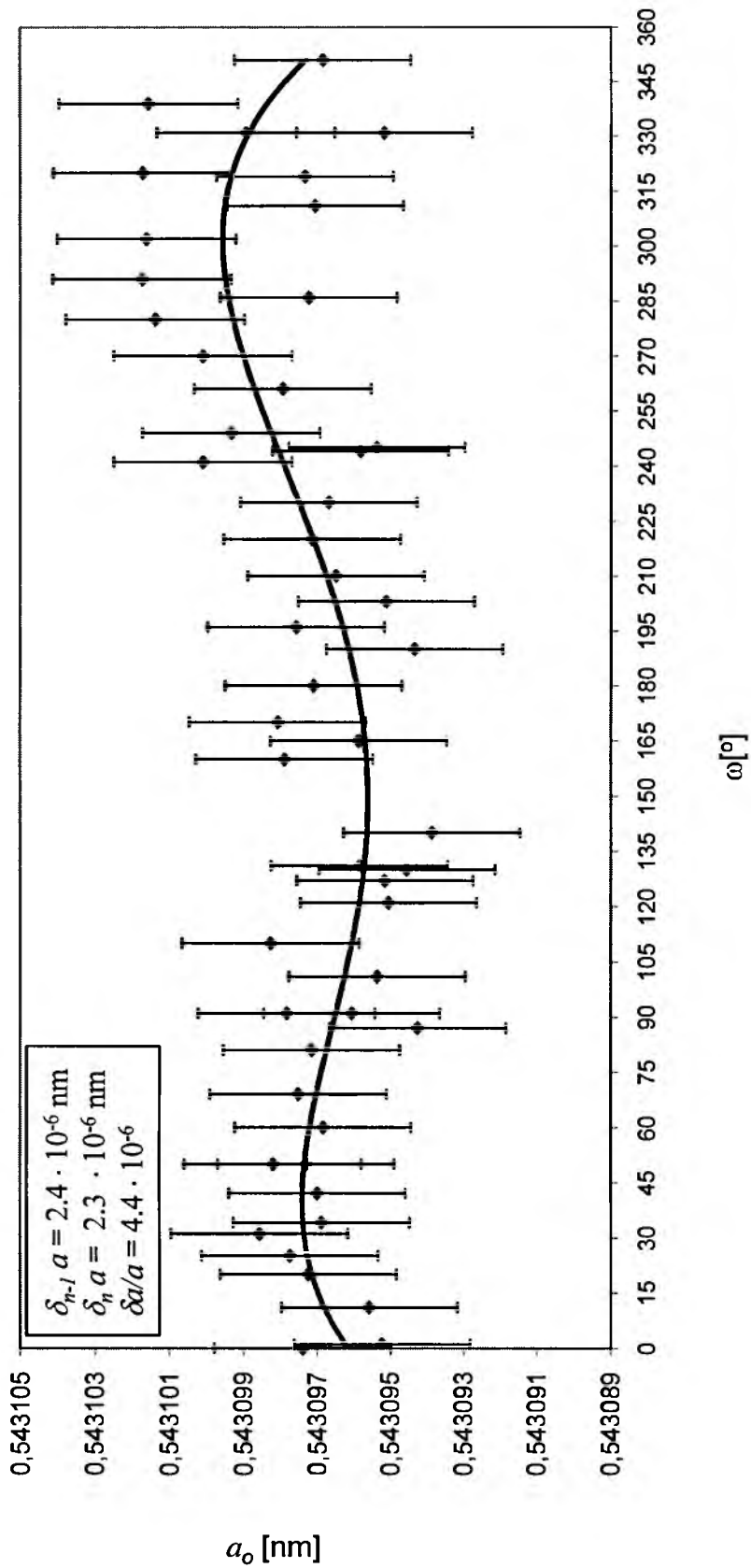
Pomiary parametrów sieciowych mogą odbywać się w pełnym zakresie kąta ω - obrotu głowicy goniometrycznej tj. w zakresie od $0 - 360^\circ$. Ponieważ zmiana ustawienia kryształu względem koła goniometrycznego może mieć wpływ na błąd pomiaru, przeanalizowano wpływ precesji osi ω na zmiany parametru sieciowego. Pomiary przeprowadzono na refleksie 444 monokryształu Si-FZ w 24 sektorach o zakresie kątowym po 15° wokół całego koła goniometrycznego (rysunek 8). Ponieważ różnica $R_1 - R_2$ (rysunek 5) wynosiła 21.37° taki podział sektorów zapewniał wiarygodność pomiarów.



Rys. 8. Rysunek poglądowy testu osi goniometru.

Dla każdego z tych sektorów wykonano 10 pomiarów odległości międzyplaszczynowych d i wyznaczono parametry sieciowe a , które następnie uśredniono. Łącznie wykonano 250 pomiarów, a następnie przeprowadzono szczegółową analizę statystyczną. Zależność zmian parametrów sieciowych w funkcji kąta ω przedstawiona jest na rysunku 9. Z wykresu funkcji dopasowania wielomianowego widać fluktuację parametru sieciowego o maksymalnej wartości $\Delta a = \pm 2 \cdot 10^{-6}$ nm. Świadczyć to może o nieznacznej precesji koła goniometrycznego. Ponieważ wartość ta jest mniejsza od precyzji pomiarowej, a porównywalna z

dokładnością, starannie wybierano w dalszych pomiarach stały zakres kątowy na kole goniometru taki aby błąd był jak najmniejszy.



Rys.9. Zmiany parametrów sieciowych Si w funkcji kąta ω .

8. Wpływ silnego zdefektowania monokryształów na pomiar parametrów sieciowych metodą Bonda.

Pojawienie się dyslokacji zarówno w monokryształach jak i w cienkich warstwach półprzewodnikowych jest niepożądane. Związane z dyslokacjami naprężenie powoduje gromadzenie się w jej otoczeniu defektów punktowych (w tym również atomów domieszek). Obecność defektów w monokryształach może obniżyć intensywności linii dyfrakcyjnych, a płaszczyzny sieciowe ulegają odkształceniu.

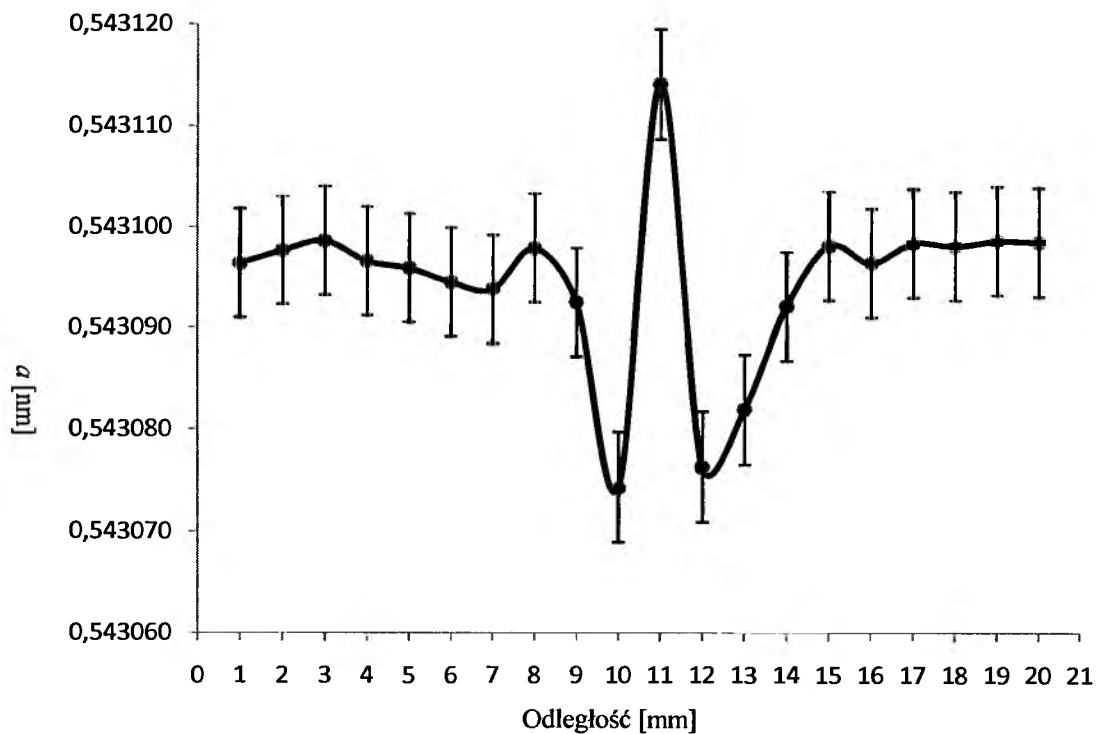
W celu sprawdzenia jak obecność dyslokacji wpływa na wartość parametrów sieciowych przeprowadzono serię pomiarów na miejscowo odkształconym monokryształe Si. Badany monokryształ był wycięty wzdłuż płaszczyzn typu (100) i doskonale wypolerowany. Przed przystąpieniem do pomiarów wykonano topografię rentgenowską metodą Auleytnera. Wykazała ona występowanie obszaru zdefektowanego o dość skomplikowanym kontraście (rysunek 10). Na pozostałym obszarze brak jest jakiegokolwiek kontrastu, co może świadczyć o braku dyslokacji.



Rys. 10. Topogram otrzymany metodą Auleytnera monokryształu Si, refleks 224, promieniowanie Cu $K\alpha_1$.

Pomiary parametrów sieciowych wykonano standardowo wzdłuż całej średnicy próbki w odległościach co 1 mm, tak aby obejmowały one obszar widoczny na topogramie. Precyzyjne pomiary parametrów sieciowych wykazały, że w obszarze niezdefektowanym (rysunek 10) uśredniona wartość parametrów sieciowych, $a=0.543\ 097\ 1\ \text{nm}$ nieznacznie różni się od wartości wzorcowych parametrów sieciowych monokryształów Si-Cz.

Parametr wzorca Si_{KAT} wynosi $a = 0.543\,099\,06 \pm 5 \cdot 10^{-7}$ nm dla promieniowania CuK α_1 , $\lambda = 0,154\,059\,292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm wyznaczonego przez Hölzera [118]. W obszarze zaburzonym parametry sieciowe znacząco odbiegały od wartości wzorcowych, a w niektórych punktach nie było możliwości dokonania pomiaru (rysunek 11).



Rys. 11. Zmiany parametrów sieciowych w monokryształach Si zawierającym naprężenia.

Jak widać dyslokacje w znaczący sposób deformując sieć wpływają na zmiany parametrów sieciowych monokryształów, a nawet uniemożliwiają sam pomiar. Zatem wykorzystywana metoda dokładnego i precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych jest przydatna jedynie w przypadku monokryształów bezdyslokacyjnych o dużym stopniu doskonałości.

9. Parametry sieciowe wzorców polikrystalicznych i monokrystalicznych i krzemu.

W badaniach materiałowych oczekuje się obecnie nie tylko dużej precyzji pomiarów, ale i ich udokładnienia. Dzięki coraz doskonalszym technikom pomiarowym, komputerowej rejestracji wyników i numerycznej analizie danych stało się możliwe uzyskanie wartości parametrów sieciowych niemal absolutnych. Szczególnie wyraźnie widać to na przykładzie krzemu jako materiału wzorcowego do wyznaczania parametrów sieciowych, zarówno w postaci wzorców polikrystalicznych i monokrystalicznych.

Przy pomocy dyfraktometrii polikrystalicznej prowadzi się względne pomiary parametrów sieciowych z najwyższą osiągalną precyzją tych pomiarów rzędu $\delta a/a = 1 \cdot 10^{-5}$. Wynik ten odnosi się jednak do próbek o wysokiej jednorodności, które są dobrze scharakteryzowane w skali atomowej. W NIST (National Institute of Standards and Technology) od wielu lat przygotowuje się certyfikaty wzorcowe parametrów sieciowych m.in. dla polikrystalicznego krzemu. Są to tzw. SRMy – Standard Reference Materials (tabela 15).

Tab. 15. Parametry sieciowe wzorców polikrystalicznego krzemu; długość promieniowania λ , $\text{CuK}\alpha_1 = 0.15405981 \text{ nm}$ [123]

Material	Parametr sieciowy [nm]	Wzorec wewnętrzny	Literatura
SRM 640	0.543 088 0(35)	Wolfram	[161]
SRM 640a	0.543 082 5(36)	Wolfram, srebro	[162]
SRM 640b	0.543 094 0(35)	Wolfram, srebro	[163]

Cline i in. [164] do kalibrowania pozycji linii dyfrakcyjnej i jej kształtu przygotowali nowy polikrystaliczny wzorec krzemu (SRM 640c), który jest stosowany do dnia dzisiejszego. Otrzymana wartość parametru sieciowego tego wzorca w temperaturze 22.5°C przy zastosowaniu do korekty temperatury współczynnika rozszerzalności termicznej $\alpha = 2.581 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ określonego przez Bergamina i in. [165] wynosi $a = 0.543 119 46 \pm 9.2 \cdot 10^{-7} \text{ nm}$. Przy wyznaczeniu parametru sieciowego korzystano ze stosowanej obecnie długości promieniowania rentgenowskiego $\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda = 0.154 059 292 \pm 5 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$ [118].

W badaniach parametrów sieciowych monokryształów zwłaszcza półprzewodników i różnego typu materiałów tlenkowych, których właściwości elektryczne i optyczne zależą silnie od defektów punktowych, konieczne są wzorce „doskonałego” kryształu. Takie kryształy mogą posiadać jedynie zaburzenia periodyczności sieci wynikające z termicznych wibracji (np. pod wpływem zewnętrznych pól i naprężeń).

Takim idealnym wzorcem dla krzemu jest monokryształ WASO 9 scharakteryzowany w Physikalisch – Technische Bundesanstalt w Braunschweig [125]. Monokryształ ten o doskonałej strukturze, kalibrowany był przy pomocy dwukrystalicznego, transmisyjnego komparatora, a jego jednorodność była sprawdzana przy pomocy dwukrystalicznej topografii rentgenowskiej ($\Delta d/d = 2 \cdot 10^{-8}$, gdzie d – oznacza odległość międzypłaszczyznową). Parametr sieciowy monokryształu WASO 9 został określony w jednostkach metrycznych i wynosił w próżni, w temperaturze 22.5°C, $a = 0.543\ 101\ 988 \pm 3.4 \cdot 10^{-8}$ nm [125], a w odniesieniu do normalnego ciśnienia atmosferycznego i temperatury 20°C parametr ten wynosił $a = 0.543\ 098\ 367 \pm 3.4 \cdot 10^{-8}$ nm. Po uwzględnieniu śladowych ilości zanieczyszczeń, przede wszystkim atomów tlenu i węgla, wyznaczone zostały parametry sieciowe „idealnie czystego” monokryształu krzemu Si_p jako wartość wzorcowa $a = 0.543\ 098\ 396 \pm 3.4 \cdot 10^{-8}$ nm [139].

W Zakładzie Krystalografii Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego począwszy od 1986 roku używany jest kryształ wzorcowy, nazwany Si_{KAT} otrzymany metodą Czochralskiego. Wyznaczone wartości parametrów sieciowych tego monokryształu przedstawione są w tabeli 16. Wartości te są skorygowane do temperatury 20°C zgodnie z [160].

Tab. 16. Wyniki pomiarów parametrów sieciowych monokrystalicznego wzorca Si_{KAT}, refleks 444, promieniowanie CuK α_1 , $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm.

Pomiar	Parametr sieciowy wzorca Si _{KAT} [nm]
1986 rok – Katowice	$0.543\ 098\ 9 \pm 7 \cdot 10^{-7}$
1987 rok – Katowice	$0.543\ 099 \pm 7 \cdot 10^{-6}$
1990 rok – Katowice	$0.543\ 099\ 6 \pm 5 \cdot 10^{-7}$
1995 rok – Katowice	$0.543\ 099\ 1 \pm 3 \cdot 10^{-7}$
2003 rok – Katowice	$0.543\ 099 \pm 1 \cdot 10^{-6}$
2007 rok – Katowice	$0.543\ 099 \pm 2 \cdot 10^{-6}$

W ciągu 20 lat wartość parametru sieciowego nie uległa zmianie. Dla porównania w tabeli 17 przedstawiono parametry sieciowe wzorców monokrystalicznych Si mierzone przez innych autorów także metodą Bonda. Przedstawione wartości zostały przeliczone dla długości fali CuK $\alpha_1 = 0.154\ 059\ 292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm [118], a także uwzględniono w tych wynikach zmiany temperatury i przeskalowano je (zgodnie z rozdz. 6.4.1.4) do temperatury 20°C.

Tab. 17. Wartości parametrów sieciowych monokryształów Si mierzone metodą Bonda.

Parametr sieciowy [nm]	Błąd względny ($\cdot 10^{-7}$)	Rok pomiaru	Literatura
0.543 098 32	± 5	1967	[166]
0.543 098 99	± 13	1976	[136]
0.543 098 89	± 7	1978	[167]
0.543 097 49	± 4	1982	[168]
0.543 098 37	$\pm 1,5$	1994	[139]

Ponieważ mierzone były różne monokryształy na dyfraktometrach o różnym pochodzeniu stąd wynikają różnice w parametrach sieciowych. Należy jednak podkreślić, że wartości te są porównywalne z wartościami parametrów sieciowych wzorcowego monokryształu Si_{KAT} mierzonego przez nas.

Najlepsze pod względem strukturalnym monokryształy Si otrzymuje się metodą topienia strefowego, w których koncentracja tlenu jest mniejsza niż $C_O = 5 \cdot 10^{15}$ cm⁻³,

a węgla $C_C = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Dlatego wykonano porównawcze pomiary dwóch różnych monokryształów otrzymanych tą metodą, ale pochodzących z różnych hodowli.

Tabela 18 przedstawia otrzymane wyniki pomiarów parametrów sieciowych badanych monokryształów.

Tab. 18. Parametry sieciowe monokryształów Si otrzymanych metodą topienia strefowego pochodzących z dwóch różnych źródeł, promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm.

Monokryształ	Mierzony refleks	Parametr sieciowy a [nm]
1	444	$0.543\,096\,1 \pm 1.4 \cdot 10^{-6}$
2	444	$0.543\,098\,1 \pm 1.8 \cdot 10^{-6}$

Jak wynika z tabeli 18 wyznaczone parametry sieciowe różnią się pomiędzy sobą o $\Delta a = 2 \cdot 10^{-6}$ nm. Różnica ta jest jednak w granicach błędu pomiarowego. Wyznaczone parametry sieciowe są porównywalne z parametrem sieciowym monokryształu WASO 9, $a = 0.543\,098\,396 \pm 3.4 \cdot 10^{-8}$ nm. Różnica w parametrach sieciowych może być spowodowana śladowymi zanieczyszczeniami, głównie tlenem. Biorąc pod uwagę rezultaty pomiarów niemal doskonałych monokryształów Si można stwierdzić, że nawet nieznaczne zmiany w sieci krystalicznej zachodzące pod wpływem niewielkich różnic w procesie technologicznym mogą być rejestrowane przy pomocy precyzyjnej techniki pomiaru odległości międzyplaszczynowych. Granicą rejestracji tych zmian jest precyzja osiągnięta przez stosowany goniometr i układ rejestracji elektronicznej.

10. Wpływ domieszek na parametr sieciowy w monokryształach krzemu.

10.1. Zmiany parametrów sieciowych Si pod wpływem domieszki boru.

Głównym czynnikiem wpływającym na zmiany parametrów sieciowych monokryształów półprzewodników jest obecność obcych atomów, nie tylko celowych domieszek, ale również niepożądanych atomów – niesamoistnych defektów punktowych. W monokryształach Si stosowanych w elektronice koncentracja C celowo wprowadzonych domieszek waha się w granicach 10^{16} cm^{-3} - 10^{18} cm^{-3} . W niektórych przypadkach silnie domieszkowanego krzemu borem może dochodzić do $C = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Koncentracja typowych zanieczyszczeń w krzemie, takich jak tlen i węgiel wynosi odpowiednio dla otrzymanego metodą topienia strefowego $C_O = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $C_C = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, natomiast w przypadku metody Czochralskiego koncentracja tlenu wynosi $C_O = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ do $1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a węgla $C_C = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Punktem wyjściowym do określenia koncentracji domieszki było wyznaczenie w oparciu o znane wartości promieni kowalencyjnych krzemu i boru, współczynnika względnych zmian sieci β (rozdział 4.6.) zgodnie z zależnością:

$$\beta = \frac{r_B - r_{Si}}{r_{Si} \cdot N_{Si}} \quad (28)$$

gdzie:

r_{Si} – kowalencyjny promień atomu Si = 0.118 nm [114]

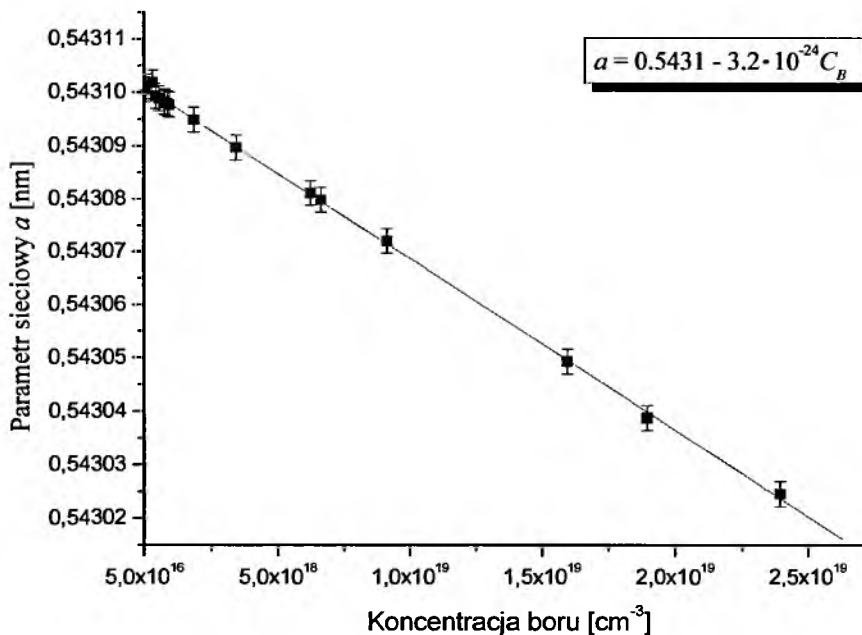
r_B – kowalencyjny promień atomu B = 0.084 nm [110]

N_{Si} – gęstość pozycji sieciowych = $4.99 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Wyliczona wartość współczynnika $\beta_B = -5.77 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ dla boru zbliżona jest do innych danych literaturowych (rozdział 4.6. – tabela 5). Współczynnik ten trudny jest do dokładnego określenia i wielu autorów wprowadza subtelne korekty. To jednak nie wpływa w zasadniczy sposób na pomiary względne. Korzystając z wyznaczonego współczynnika β_B względnych zmian sieci, możliwe było wyznaczenie koncentracji domieszek w oparciu o pomiar względnych zmian parametrów sieciowych monokryształów Si domieszkowanych borem.

Monokryształy Si:B posiadały zewnętrzne powierzchnie równoległe do płaszczyzn typu (001) i różniły się one opornością właściwą ρ od $0.03 \Omega\text{cm}$ do $40 \Omega\text{cm}$. Do pomiaru parametrów sieciowych wykorzystano asymetryczny refleks typu 444 i długość fali $\lambda = 0.154\,059\,292 \pm 5 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$. Dla każdego z monokryształów przeprowadzono 10 pomiarów, a następnie przeprowadzono analizę statystyczną otrzymanych wyników. Wyznaczone wartości parametrów sieciowych skorygowano do temperatury 20°C zgodnie z zależnością 22 (rozdział 6.4.1.4). Analiza błędów systematycznych przeprowadzona została również z zasadami podanymi w rozdziale 7.2. Sumaryczna wartość wszystkich poprawek wynosiła $\Sigma\Delta a = 5.479 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$.

W tabeli 19 przedstawiono wyniki pomiarów parametrów sieciowych monokryształów Si:B i wyznaczoną na podstawie zależności (14) koncentrację boru C_B . Dla wyznaczania koncentracji boru przyjęto wartość wzorcową parametru sieciowego idealnego monokryształu Waso 9, $a_p = 0.543\,098\,367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$ w odniesieniu do temperatury 20°C i normalnego ciśnienia atmosferycznego. Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresie (rysunek 12).



Rys. 12. Parametry sieciowe monokryształu Si w funkcji koncentracji boru.

Tab. 19. Koncentracja boru wyznaczona z pomiarów parametrów sieciowych.

Monokryształ	Parametr sieciowy a $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ [nm]	Koncentracja boru C_B [cm ⁻³]	Względna zmiana parametru sieciowego pod wpływem domieszki $\Delta a/a_P$
Si _P wzorcowy	0.543 098 367 $\pm 5.2 \cdot 10^{-8}$ nm	-	-
1	0.543 024 5	$2.36 \cdot 10^{19}$	$-1.4 \cdot 10^{-4}$
2	0.543 038 7	$1.9 \cdot 10^{19}$	$-1.1 \cdot 10^{-4}$
3	0.543 049 2	$1.56 \cdot 10^{19}$	$-9.1 \cdot 10^{-5}$
4	0.543 072 0	$8.4 \cdot 10^{18}$	$-4.9 \cdot 10^{-5}$
5	0.543 079 8	$5.9 \cdot 10^{18}$	$-3.4 \cdot 10^{-5}$
6	0.543 081 1	$5.51 \cdot 10^{18}$	$-3.2 \cdot 10^{-5}$
7	0.543 089 7	$2.76 \cdot 10^{18}$	$-1.6 \cdot 10^{-5}$
8	0.543 094 9	$1.1 \cdot 10^{18}$	$-6.4 \cdot 10^{-5}$
9	0.543 097 7	$2.13 \cdot 10^{17}$	$-1.2 \cdot 10^{-6}$
10	0.543 098 2	$5.33 \cdot 10^{16}$	$-3.1 \cdot 10^{-7}$
11	0.543 097 9	$1.49 \cdot 10^{17}$	$-8.6 \cdot 10^{-7}$
12	0.543 098 3	$2.1 \cdot 10^{16}$	$-1.2 \cdot 10^{-7}$

Widoczne jest, że wraz ze wzrostem koncentracji boru wyraźnie zmniejszył się parametr sieciowy a . Zmiana ta świadczy o wpływie boru na sieć krystaliczną. Wiadome jest bowiem, że atomy zanieczyszczeń w skali atomowej prowadzą do zmian masy i objętości komórki elementarnej, a w rezultacie do korygowania wartości parametrów sieciowych, a także gęstości. Zgodnie z prawem Vegarda zmiany objętości komórki zależą liniowo od koncentracji obcych atomów, w tym również od atomów domieszki. Począwszy od monokryształu Si 13 zaobserwowano wzrost parametru sieciowego w odniesieniu do parametru sieciowego wzorcowego monokryształu $Si_P = 0.543\ 098\ 367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8}$ nm. Przypuszczalnie związane jest to z obecnością tlenu w badanych monokryształach. W tabeli 20 przedstawiono wartości

parametrów sieciowych dla monokryształów Si nr 13-19 z uwzględnieniem koncentracji tlenu. W obliczeniach koncentracji tlenu C_O zgodnie z (14) użyto współczynnika konwersji sieci $\beta_O = 4.4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ [125].

Tab. 20. Koncentracja tlenu wyznaczona z pomiarów parametrów sieciowych.

Monokryształ	Parametr sieciowy a $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ [nm]	Koncentracja tlenu C_O [cm^{-3}]	Względna zmiana parametru sieciowego pod wpływem domieszki $\Delta a/a_P$
Si _P wzorcowy	0.543 098 367 $\pm 5.2 \cdot 10^{-8}$ nm	-	-
13	0.543 098 9	$2.2 \cdot 10^{17}$	$9.8 \cdot 10^{-7}$
14	0.543 099 3	$3.9 \cdot 10^{17}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
15	0.543 101 9	$1.5 \cdot 10^{18}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$
16	0.543 100 5	$8.9 \cdot 10^{17}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$
17	0.543 100 6	$9.3 \cdot 10^{17}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$
18	0.543 101 1	$1.14 \cdot 10^{18}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$
19	0.543 101 0	$1.1 \cdot 10^{18}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$

Wyznaczona ze względnych zmian parametrów sieciowych średnia zawartość tlenu jest $8.9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i wykazuje niewielkie fluktuacje od próbki do próbki. W silnie domieszkowanych borem monokryształach Si nie zaobserwowano wpływu tlenu na zmianę parametrów sieciowych tj. przy koncentracjach boru $C_B = 2.36 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ do $2.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (monokryształy od nr. 1 – 12), a przy małych jego koncentracjach sieć ulegała nieznacznej ekspansji w porównaniu z parametrem sieciowym wzorca monokryształicznego krzemu $a = 0.543 098 367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$. Wyjaśnić to może przebieg reakcji zachodzących w trakcie krystalizacji. Podczas wzrostu monokryształu metodą Czochralskiego, tlen pochodzący z kwarcowego tygła wbudowuje się do rosnącego monokryształu Si z fazy ciekłej [3]. Proces ten przebiega aż do granicy rozpuszczalności. W tym samym czasie, w zależności od parcjalnych ciśnień, monotlenki Si i innych domieszek (np. B, Sb) mogą

wyparowywać. W silnie domieszkowanych borem monokryształach Si, bor reagując z SiO₂, może zwiększać odparowanie z wyciąganego kryształu. W rezultacie koncentracja tlenu ulega zmniejszeniu i prowadzi to do niewykrywalnych zmian w pomiarze parametrów sieciowych. Jak widać z tabeli 20 wpływ tlenu na względną zmianę parametrów sieciowych ($\sim 8 \cdot 10^{-6}$) jest niewiele większy od błędu pomiarowego. Stąd przy dużej koncentracji boru jego obecność jest trudna do zarejestrowania. Możliwa do zarejestrowania koncentracja domieszki nie może być mniejsza od 1 ppm, co dla gęstości pozycji atomów w krzemie wynosi $N_{Si} = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. W tabeli 21 przedstawiono oczekiwane zmiany parametrów sieciowych krzemu dla koncentracji domieszki boru $C_B = 5 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Zmiany te zostały wyznaczone z ogólnej zależności:

$$a_B = a_{Si} (1 + \beta_B C_B) \quad (29)$$

gdzie: a_B jest parametrem sieciowym monokryształu Si z domieszką, a_{Si} jest parametrem sieciowym wzorcowego monokryształu Si, $a = 0.543098367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$, C_B jest koncentracją domieszki, a β_B współczynnikiem konwersji sieci, dla boru $\beta_B = -5.77 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Tab. 21. Zmiana parametrów sieciowych w funkcji koncentracji boru.

Parametr sieciowy a [nm]	Koncentracja domieszki boru C_B [cm ⁻³]
0.542 941 7	$5 \cdot 10^{19}$
0.543 067 0	$1 \cdot 10^{19}$
0.543 082 7	$5 \cdot 10^{18}$
0.543 095 2	$1 \cdot 10^{18}$
0.543 096 8	$5 \cdot 10^{17}$
0.543 098 0	$1 \cdot 10^{17}$
0.543 098 2	$5 \cdot 10^{16}$
0.543 098 24	$4 \cdot 10^{16}$
0.543 098 27	$3 \cdot 10^{16}$
0.543 098 30	$2 \cdot 10^{16}$
0.543 098 33	$1 \cdot 10^{16}$

Jak widać poniżej koncentracji boru $C_B = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ parametry sieciowe przy precyzji metody Bonda $\Delta a/a = 10^{-6}$ nie różnią się od siebie. Pozwala to na stwierdzenie, że wartość $C_B = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ jest graniczną koncentracją domieszki boru, przy której obserwuje się zmiany parametrów sieciowych tą metodą.

Otrzymane wyniki koncentracji boru porównano z koncentracją wyznaczoną z pomiarów oporności właściwej ρ . Oporność monokryształów Si-FZ uważanych za niemal doskonałe jest nie mniejsza niż $1000 \text{ } \Omega\text{cm}$. Monokryształy otrzymywane metodą Czochralskiego zawierać mogą większą ilość zanieczyszczeń. Ich oporność jest rzędu $10\text{-}20 \text{ } \Omega\text{cm}$, gdy nie bierzemy pod uwagę domieszek celowo do nich wprowadzonych. W celu porównania wyznaczonej koncentracji domieszki boru posłużono się danymi wzorcowymi zebranymi w publikacji ASTM [169] (tabela 22).

Tab. 22. Porównanie wartości koncentracji boru C_B w monokryształach Si wyznaczonej z pomiarów parametrów sieciowych i oporności właściwej.

Monokryształ	Parametr sieciowy $a \pm 1 \cdot 10^{-6}$ [nm]	Oporność właściwa [Ωcm]	Koncentracja boru wyznaczona z pomiarów oporności właściwej C_B [169] [cm^{-3}]	Koncentracja boru wyznaczona z pomiarów parametrów sieciowych C_B [cm^{-3}]
1	0.543 024 5	0.003 – 0.005	$2.01 \cdot 10^{19}$ - $3.62 \cdot 10^{19}$	$2.36 \cdot 10^{19}$
2	0.543 038 7	0.004 – 0.006	$1.62 \cdot 10^{19}$ - $2.61 \cdot 10^{19}$	$1.9 \cdot 10^{19}$
3	0.543 049 2	0.005 – 0.007	$1.34 \cdot 10^{19}$ - $2.01 \cdot 10^{19}$	$1.56 \cdot 10^{19}$
4	0.543 072 0	0.0075 – 0.010	$8.49 \cdot 10^{18}$ - $1.23 \cdot 10^{19}$	$8.4 \cdot 10^{18}$
5	0.543 079 8	0.0095 – 0.013	$5.97 \cdot 10^{18}$ - $9.08 \cdot 10^{18}$	$5.9 \cdot 10^{18}$
6	0.543 081 1	0.012 – 0.016	$4.47 \cdot 10^{18}$ - $6.65 \cdot 10^{18}$	$5.51 \cdot 10^{18}$
7	0.543 089 7	0.015 – 0.021	$3.02 \cdot 10^{18}$ - $4.89 \cdot 10^{18}$	$2.76 \cdot 10^{18}$
8	0.543 094 9	0.025 – 0.035	$1.4 \cdot 10^{18}$ - $2.33 \cdot 10^{18}$	$1.1 \cdot 10^{18}$
9	0.543 097 7	0.034 – 0.046	$9.14 \cdot 10^{17}$ - $1.46 \cdot 10^{18}$	$2.13 \cdot 10^{17}$
10	0.543 098 2	0.045 – 0.061	$5.89 \cdot 10^{17}$ - $9.46 \cdot 10^{17}$	$5.33 \cdot 10^{16}$
11	0.543 097 9	0.060 – 0.08	$3.88 \cdot 10^{17}$ - $6.05 \cdot 10^{17}$	$1.49 \cdot 10^{17}$
12	0.543 098 3	0.075 – 0.1	$2.77 \cdot 10^{17}$ - $4.25 \cdot 10^{17}$	$2.1 \cdot 10^{16}$
13	0.543 098 9	0.095 – 0.13	$1.88 \cdot 10^{17}$ - $2.99 \cdot 10^{17}$	$1.7 \cdot 10^{17}$
14	0.543 099 3	0.15 – 0.21	$9.59 \cdot 10^{16}$ - $1.53 \cdot 10^{17}$	$2.9 \cdot 10^{17}$
15	0.543 101 9	0.2 – 0.26	$7.22 \cdot 10^{16}$ - $1.02 \cdot 10^{17}$	$1.12 \cdot 10^{18}$
16	0.543 100 5	3.75 – 6.25	$2.15 \cdot 10^{14}$ - $3.68 \cdot 10^{15}$	$6.8 \cdot 10^{17}$
17	0.543 100 6	6.0 – 10.0	$1.35 \cdot 10^{15}$ - $2.25 \cdot 10^{15}$	$7.12 \cdot 10^{17}$
18	0.543 101 1	10.0 – 19.0	$7.02 \cdot 10^{14}$ - $1.35 \cdot 10^{15}$	$8.7 \cdot 10^{17}$
19	0.543 101 0	20.0 – 40.0	$3.33 \cdot 10^{14}$ - $6.67 \cdot 10^{14}$	$8.4 \cdot 10^{17}$

Porównując wyniki zebrane w tabeli 22 można stwierdzić, że uzyskane wartości koncentracji boru z pomiarów parametrów sieciowych metodą Bonda są wyznaczone dokładniej niż te z pomiarów oporności. Dopiero poniżej progu wykrywalności boru ($C_B \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) koncentracja boru jest zawyżona. Odpowiedzialna za zmiany parametrów sieciowych jest obecność tlenu powodująca ekspansję sieci.

10.2. Zmiany parametrów sieciowych Si pod wpływem domieszki antymonu i fosforu.

W pracy podjęto się również próby określenia wpływu domieszek typu n w monokryształach Si-Cz na parametr sieciowy. Dla każdego z badanych monokryształów przeprowadzono 10 pomiarów parametrów sieciowych na refleksie typu 444, a następnie przeprowadzono analizę statystyczną otrzymanych wyników. Błąd względny dla wszystkich badanych monokryształów wynosił $\delta a/a = 2 \cdot 10^{-6}$. Wyznaczone parametry sieciowe zostały skorygowane do temperatury 20°C. W tabeli 23 przedstawiono wyniki pomiarów parametrów sieciowych badanych monokryształów.

Tab. 23. Parametry sieciowe monokryształów Si domieszkowanych fosforem i antymonem.

Monokryształ	Orientacja powierzchni	Oporność [Ωcm]	Parametr sieciowy a [nm] $\pm 2 \cdot 10^{-6}$
Si _{FZ}	(111)	460	0.543 097 5
Si:P	(100)	10 – 20	0.543 097 4
Si:P	(111)	23	0.543 096 5
Si:P	(111)	35	0.543 096 2
Si:Sb	(100)	0.015	0.543 100 1

W wyznaczaniu koncentracji domieszek posłużono się wzorcowym monokryształem Si_{FZ} otrzymanym metodą topienia strefowego, którego parametr sieciowy wynosił $a_{FZ} = 0.543 097 5 \pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$. Z wyników pomiarów parametrów sieciowych (tabela 23) można stwierdzić, że domieszkowanie antymonem powoduje wzrost parametru sieciowego, natomiast obecność fosforu wykazuje niewielkie zmiany parametru sieciowego (w granicach błędu pomiarowego) w porównaniu z parametrem sieciowym wzorcowego monokryształu Si_{FZ}. Z danych literaturowych wynika, że kowalencyjny promień atomowy antymonu jest większy od kowalencyjnego promienia atomowego krzemu, natomiast promień

fosforu jest mniejszy, odpowiednio $r_{Sb} = 0.136$ nm [117], $r_P = 0.109 \pm 0.001$ nm [115], natomiast $r_{Si} = 0.118 \pm 0.001$ nm.

Korzystając z zależności (28) i opierając się na wartościach promieni kowalencyjnych atomów fosforu i antymonu wyznaczono współczynnik konwersji sieci β dla obu domieszek. Następnie wyznaczono z zależności (29) koncentrację domieszek. Wyznaczone wartości porównano z danymi pochodzącymi z pomiarów oporności [169]. Zbiorcze zestawienie otrzymanych wyników przedstawia tabela 24.

Tab. 24. Koncentracja domieszek typu n z pomiarów parametrów sieciowych i oporności właściwej.

Próbka	Parametr sieciowy $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ [nm]	Oporność [Ωcm]	β [10^{-24}cm^3]	Koncentracja domieszki [cm^{-3}]	
				Wyznaczona z pomiarów	Wyznaczona z oporności
Si:P	0.543 097 4	10 – 20	-1.52	$1.21 \cdot 10^{17}$	$4.45\text{-}2.19 \cdot 10^{14}$
Si:P	0.543 096 5	23	-1.52	$1.21 \cdot 10^{18}$	$1.9 \cdot 10^{14}$
Si:P	0.543 096 2	35	-1.52	$1.57 \cdot 10^{18}$	$1.24 \cdot 10^{14}$
Si:Sb	0.543 100 1	0.015	+3.06	$1.56 \cdot 10^{18}$	$2.25 \cdot 10^{18}$

Jak widać, udało się jedynie zaobserwować wyraźny wpływ domieszkowania antymonem na zmiany parametrów sieciowych w monokryształach Si. Koncentracja domieszki antymonu była na tyle duża, że udało się ją określić z pomiarów parametrów sieciowych $C_{Sb} = 1.56 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, a wartość ta jest zbliżona do danych wyznaczonych z pomiarów oporności właściwej $C_{Sb} = 2.25 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Niewątpliwie wpływa na to obecność tlenu, choć w silnie domieszkowanym Sb krzemie ilość tlenu może być zmniejszona z powodu wyparowania z roztopu albo ciekłego stopu w postaci Sb_2O_5 . Parametry sieciowe monokryształów Si domieszkowanych fosforem w zasadzie nie różniły się między sobą. W oparciu o wyznaczony współczynnik konwersji sieci dla fosforu $\beta_P = -1.52 \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$, a także parametr sieciowy wzorcowego monokryształu Si $a = 0.543\ 098\ 367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8}$ nm wyznaczono korzystając z zależności (29) oczekiwane zmiany parametrów sieciowych krzemu dla

koncentracji domieszki fosforu $C_P = 1 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{16}$. Wyniki te zostały zebrane w tabeli 25.

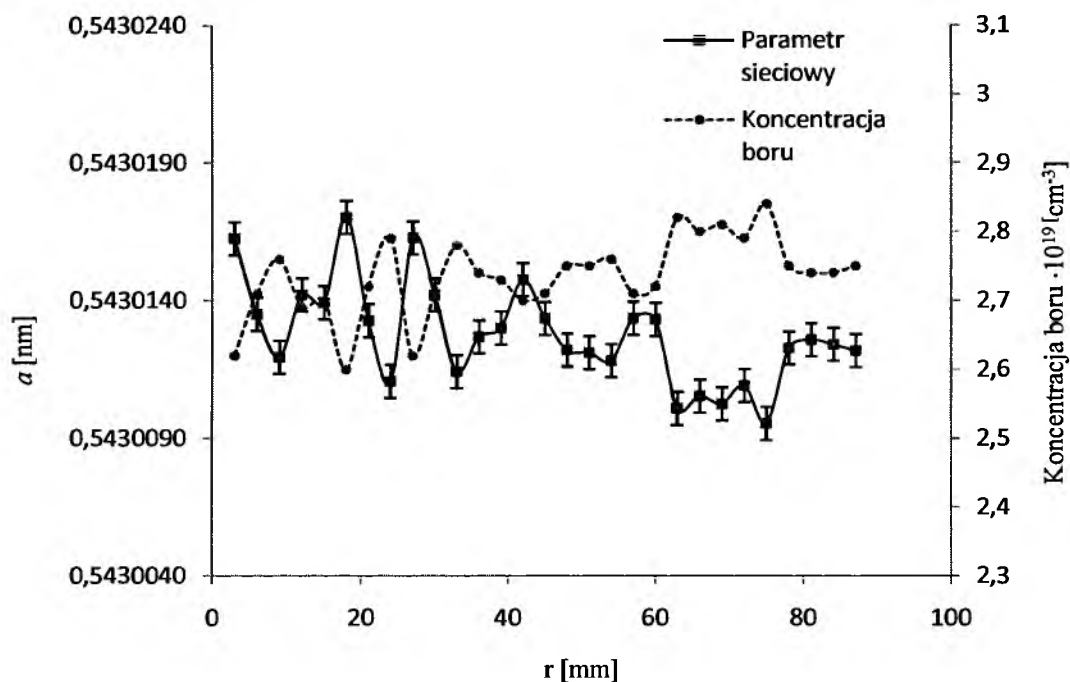
Tab. 25. Zmiana parametrów sieciowych w funkcji koncentracji fosforu.

Parametr sieciowy a [nm]	Koncentracja domieszki fosforu C_P [cm ⁻³]
0.543 090 1	$1 \cdot 10^{19}$
0.543 094 2	$5 \cdot 10^{18}$
0.543 095 0	$4 \cdot 10^{18}$
0.543 095 8	$3 \cdot 10^{18}$
0.543 096 7	$2 \cdot 10^{18}$
0.543 097 9	$1 \cdot 10^{18}$
0.543 098 2	$5 \cdot 10^{17}$
0.543 098 3	$1 \cdot 10^{17}$
0.543 098 32	$5 \cdot 10^{16}$
0.543 098 35	$1 \cdot 10^{16}$

Z zestawienia widać wyraźnie co było powodem trudności w określeniu koncentracji domieszki fosforu. Już poniżej koncentracji fosforu $C_P = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nie można rozróżnić zmian parametrów sieciowych. Dlatego też dla atomów fosforu koncentracja $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ jest graniczną wartością, przy której możemy obserwować jego wpływ na parametr sieciowy. Warto zwrócić uwagę na fakt, że parametr sieciowy odpowiadający tej koncentracji fosforu $a = 0.543\ 097\ 9 \text{ nm}$ jest tylko o $4 \cdot 10^{-7} \text{ nm}$ większy od parametru sieciowego monokryształu niedomieszkowanego Si-FZ.

Koncentracja atomów domieszek w monokryształach nie jest wartością stałą. Może się ona zmieniać na skutek procesów dyfuzyjnych. Dlatego też przeprowadzono badania mające na celu określenie rozkładu domieszki jaką był bor. W tym celu zbadano silnie domieszkowany, niewygrzewany monokryształ Si-Cz o koncentracji boru $C_B = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, która została wyznaczona z pomiarów oporności właściwej ($\rho = 0.003 - 0.005 \ \Omega\text{cm}$). Pomiarów parametrów sieciowych prowadzone były wzdłuż całej średnicy płytki Si wyciętej równoległe do płaszczyzny (111) w

odstępach co 4 mm. Prowadzone badania wykazały występowanie niewielkich nieregularnych zmian parametrów sieciowych (rysunek 13).



Rys. 13. Zmiany parametrów sieciowych i koncentracji boru w funkcji przemieszczania r w monokryształach Si-Cz.

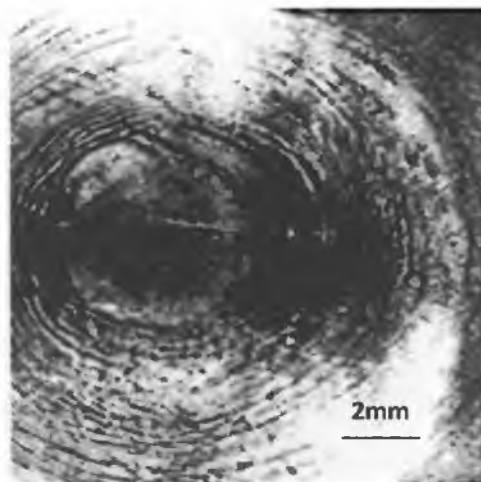
Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano radialną zmianę koncentracji boru wzdłuż średnicy płytki silnie domieszkowanego borem monokryształu Si. Zmiana ta może świadczyć o tworzeniu się defektów typu tlenowego [170-172]. Występujące w monokryształach Si domieszkowanych borem kompleksy B₂O₃ powodują w efekcie zwiększenie się ilości zarodków mikrowydzieleń tlenowych. Mikrowydzienia typu płytkowego o kształcie zbliżonym do „kwadratowego” były obserwowane w nisko domieszkowanych borem monokryształach Si w płaszczyźnie typu (100), natomiast o kształcie dysków w płaszczyznach typu (111) i typu (110) [173].

Zmienny rozkład koncentracji boru może również wynikać z samego eksperymentu. Podczas pomiaru parametrów sieciowych metodą Bonda wykorzystuje się komplet wymiennych szczelin poziomych i pionowych na wejściu i wyjściu wiązki promieniowania rentgenowskiego. Ponieważ średnica wiązki promieniowania rentgenowskiego padającej na badany kryształ przy użyciu stosowanych szczelin wynosi około 0.5 mm, wyznaczane parametry sieciowe są wartościami uśrednionymi z tego obszaru.

10.3. Wpływ zdefektowania monokryształów Si:Ge na zmiany parametrów sieciowych.

Stopy krzemu z germanem tworzące roztwory stałe o strukturze sfalerytu są niezwykle atrakcyjnym materiałem dla zastosowań w mikroelektronice i optoelektronice ze względu na unikalne właściwości związane z przerwą energetyczną i zależnymi od składu zmianami parametrów sieciowych. Monokrystaliczne stopy są także dobrym kandydatem jako bazowy materiał w bateriach słonecznych dla podczerwieni dzięki ich zwiększonej czułości w zakresie długofalowym. Monokryształy Si:Ge otrzymywane są najczęściej metodą Czochralskiego. Stosowane są także w postaci cienkich warstw i służą jako materiały gradientowe o stopniowo zmniejszającej się zawartości germanu. Ich właściwości ściśle związane są z występowaniem defektów, a zwłaszcza niehomogenicznym rozkładem Ge. Monokryształy gradientowe $Si_{1-x}Ge_x$ mogą służyć jako materiał na monochromatory dla promieniowania rentgenowskiego w zakresie krótkich fal. Zasadniczą trudnością w technologii ich otrzymywania jest wyznaczenie segregacji germanu [174-176].

W celu określenia charakteru zmian parametrów sieciowych w monokryształach Si:Ge badano monokryształ otrzymany metodą Czochralskiego w ITME w Warszawie. Otrzymany monokryształ został wycięty wzdłuż płaszczyzny typu (111). Jego oporność właściwa wynosiła $\rho = 3.2 - 3.7 \Omega\text{cm}$.



Rys.14. Topografia Langmuira monokryształu Si:Ge uzyskana przy użyciu promieniowania $MoK\alpha_1$, refleks $22\bar{4}$ [177].

Parametry sieciowe mierzono przy pomocy metody Bonda na symetrycznym refleksie 444, promieniowanie Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 0.154\ 059\ 292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm wzdłuż całej próbki o średnicy 10 mm. Początkowo co około 0.2 mm, a w dalszej części monokryształu co 1 mm. W każdym punkcie wykonano 10 pomiarów, a następnie wyniki z całej serii zostały uśrednione. Parametry sieciowe zostały skorygowane do temperatury 20°C. Wyniki parametrów sieciowych zamieszczone są w tabeli 26 i na rysunku 15.

Tab. 26. Radialne zmiany parametrów sieciowych monokryształu Si:Ge.

r [mm]	Parametr sieciowy a [nm] $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ nm	Względna zmiana parametru sieciowego $\Delta a/a_p$	Koncentracja Ge	
			[% at.]	[cm ⁻³]
0.2	0.544 041	$1.736 \cdot 10^{-3}$	4.1	$2.08 \cdot 10^{21}$
0.4	0.544 052	$1.756 \cdot 10^{-3}$	4.2	$2.11 \cdot 10^{21}$
0.6	0.544 028	$1.712 \cdot 10^{-3}$	4.1	$2.05 \cdot 10^{21}$
0.8	0.544 032	$1.719 \cdot 10^{-3}$	4.11	$2.06 \cdot 10^{21}$
1.0	0.544 032	$1.719 \cdot 10^{-3}$	4.11	$2.06 \cdot 10^{21}$
1.5	0.544 052	$1.756 \cdot 10^{-3}$	4.2	$2.11 \cdot 10^{21}$
2.0	0.544 045	$1.743 \cdot 10^{-3}$	4.17	$2.09 \cdot 10^{21}$
4.0	0.544 061	$1.772 \cdot 10^{-3}$	4.24	$2.13 \cdot 10^{21}$
6.0	0.544 053	$1.758 \cdot 10^{-3}$	4.2	$2.11 \cdot 10^{21}$
8.0	0.544 060	$1.771 \cdot 10^{-3}$	4.23	$2.13 \cdot 10^{21}$
10.0	0.544 061	$1.772 \cdot 10^{-3}$	4.24	$2.13 \cdot 10^{21}$

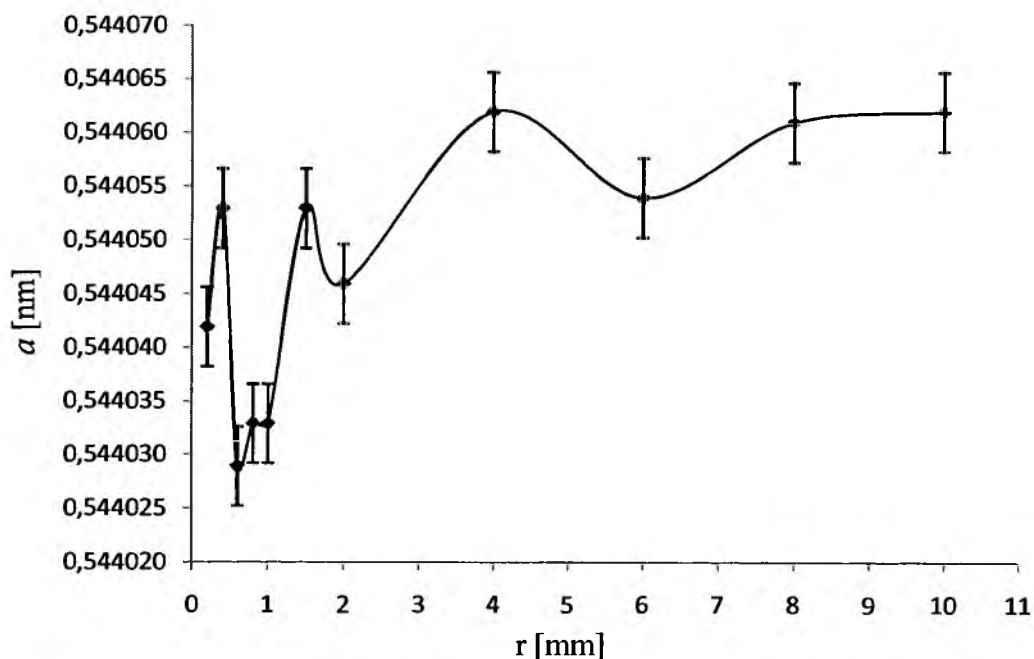
Zmiany parametrów sieciowych mogą mieć związek z występowaniem w badanych monokryształach prążkowanych obszarów w kształcie kwazicentrycznych okręgów tzw. „striations” widocznych na topografie Langa (rysunek 14) [177]. W obszarze pozbawionym tego typu zdefektowania parametry sieciowe praktycznie nie różnią się.

Korzystając z wzorcowych wartości parametrów sieciowych dla Si, $a=0.543\ 098\ 367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8}$ nm i Ge, $a = 0.565\ 784\ 37$ nm [178] oraz korzystając z liniowej zależności Vegarda [176]:

$$a = 0.5431 + 0.02269 x \quad (30)$$

gdzie x – procent atomowy Ge,

wyznaczono zmianę koncentracji Ge w procentach atomowych w badanym monokryształe. Koncentracja Ge wahała się od $C_{Ge} = 4.1$ % w obszarze prążkowanym do $C_{Ge} = 4.24$ % w obszarze pozbawionym prążków. Średnia koncentracja Ge w całej próbce wynosiła $C_{Ge} = 4.1$ %. Maksymalna względna zmiana parametrów sieciowych odniesiona do parametru doskonałego monokryształu Si wynosi $\Delta a/a_p = 1.772 \cdot 10^{-3}$. Tak dużym zmianom odpowiada koncentracja atomów germanu $C_{Ge} \sim 2.13 \cdot 10^{21}$ cm⁻³. Do obliczeń przyjęto wartość kowalencyjnego promienia Ge = 0.122406 nm [175]. Zgodnie z równaniem (28) wyznaczono współczynnik konwersji sieci $\beta_{Ge} = 0.833 \cdot 10^{-24}$ cm³. Podane wartości należy traktować wyłącznie jakościowo, bowiem średnica promieniowania rentgenowskiego padającego na kryształ była ~ 0.5 mm. W ten sposób uzyskano uśrednioną informację z tego obszaru monokryształu Si:Ge.



Rys. 15. Radialne zmiany parametrów sieciowych w monokryształe Si:Ge.

Podobnie jak na rysunku 15 zmiany parametrów sieciowych obserwowano w kryształach Si:Ge o koncentracji Ge 1.2% i 3.0% [177].

Podsumowując, można stwierdzić, że metoda Bonda jest bardzo dobrym instrumentem do charakteryzacji monokryształów Si:Ge, szczególnie w zakresie niskich koncentracji germanu (1 – 9 % at.), gdzie obowiązuje prawo Vegarda. Niehomogeniczny rozkład germanu powoduje silne lokalne odkształcenie sieci, które może być precyzyjnie rejestrowane tą metodą.

11. Zmiany parametrów sieciowych w monokryształach Si pod wpływem napromieniowania.

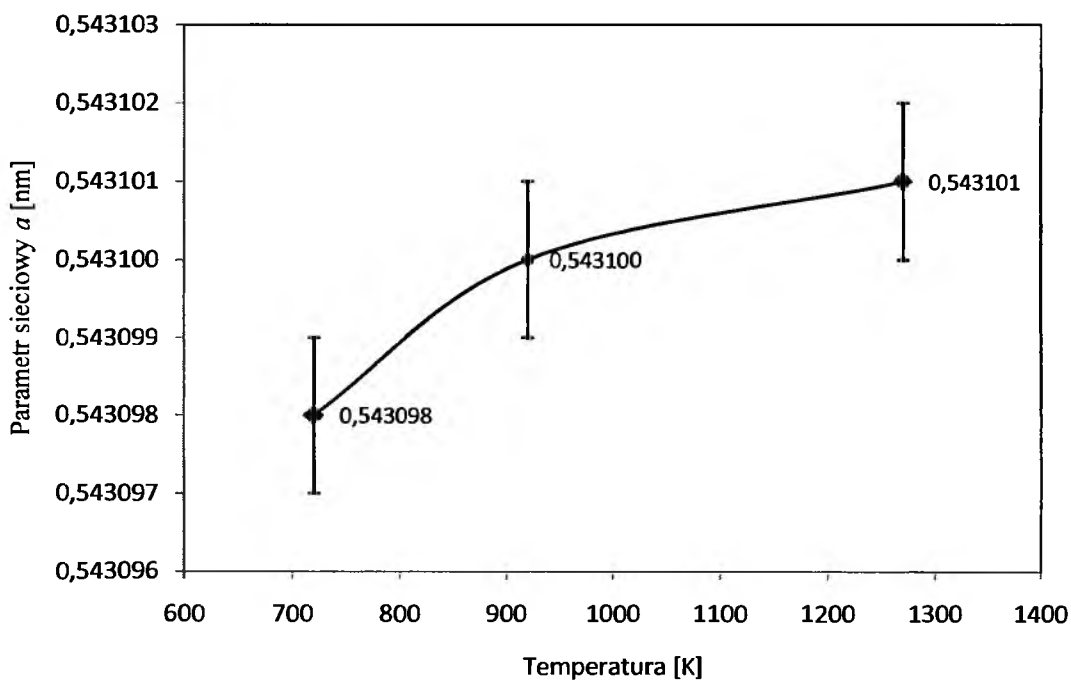
11.1. Parametry sieciowe monokryształów Si napromieniowanych elektronami.

W procesach technologicznych, w trakcie implantacji aktywnymi domieszkami lub w trakcie napromieniowania monokryształów Si różnymi cząstkami, jak neutrony i elektrony, tworzą się centra z tlenem – mikrowydzielania SiO_x . Odgrywają one ważną rolę jako samoistne centra getterujące, które prowadzą do tworzenia się oczyszczonych stref np. w układach scalonych. Procesy, które zachodzą w monokryształach Si poddanych napromieniowaniu elektronami, a także neutronami są bardzo złożone i zależą od wielu czynników, takich jak ciśnienie, temperatura, dawka napromieniowania. Z danych literaturowych [179-183] wynika, że niezależnie od sposobu napromieniowania monokryształów Si neutronami lub elektronami zmiany struktury defektowej związane są głównie z obecnością atomów tlenu w monokryształach Si i procesem ich wygrzewania.

W celu określenia wpływu napromieniowania elektronami monokryształów Si na zmiany parametru sieciowego zbadano serię 3 monokryształów Si-Cz wyciętych prostopadle do kierunku [100], które zostały napromieniowane elektronami o energii $E = 2.5 \text{ MeV}$ z dawką $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Każdy z 3 monokryształów był wygrzewany w innej temperaturze i poddany działaniu wysokiego ciśnienia $p = 1.1 \text{ GPa}$. Do pomiaru parametrów sieciowych wykorzystano asymetryczny refleks 444 promieniowania rentgenowskiego $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154\ 059\ 292 \pm 5 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$. Dla każdego z badanych monokryształów przeprowadzono 10 pomiarów. Wartości parametrów sieciowych zostały skorygowane do temperatury 20°C , a następnie wprowadzono dla nich stosowne poprawki. Sumaryczna wartość poprawek wynosiła $\Sigma\Delta a = 5.804 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$. Wartości parametrów sieciowych badanych monokryształów Si napromieniowanych elektronami przedstawione są w tabeli 27 i na rysunku 16.

Tab. 27. Parametry sieciowe i koncentracja tlenu w monokryształach Si napromieniowanych elektronami wygrzewanych pod ciśnieniem $p = 1.1$ GPa.

Monokryształ	Temperatura [K]	$a \pm 1 \cdot 10^{-6}$ [nm]	Względna zmiana parametru sieciowego $\Delta a/a_p$
Si _p	-	$0.543\ 098\ 367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8}$	-
1	720	0.543 098	$6.75 \cdot 10^{-7}$
2	920	0.543 100	$3.0 \cdot 10^{-6}$
3	1270	0.543 101	$4.85 \cdot 10^{-6}$



Rys. 16. Zmiany parametrów sieciowych w monokryształach Si napromieniowanych elektronami w funkcji temperatury wygrzewania.

Pomiary metodą Bonda wykazały wzrost parametrów sieciowych w monokryształach Si napromieniowanych elektronami w zmiennych temperaturach wygrzewania od 720 – 1270 K i pod wysokim ciśnieniem $p = 1.1$ GPa.

Względna zmiana parametrów sieciowych w badanych monokryształach wahała się od $\Delta a/a = 6.75 \cdot 10^{-7}$ dla monokryształu wygrzewanego w temperaturze 720 K do $\Delta a/a = 4.85 \cdot 10^{-6}$ dla monokryształu wygrzewanego w temperaturze 1270 K w porównaniu do parametru sieciowego wzorcowego monokryształu Si_p= $0.543098367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8}$ nm, który nie był poddany wygrzewaniu i napromieniowaniu. Zmiany w parametrach sieciowych mogą wynikać z zachowania się tlenu w badanych monokryształach w trakcie wygrzewania monokryształów w

podwyższonych temperaturach i wysokich ciśnieniach (proces ten często w literaturze określany jest jako proces HT-HP). W monokryształach Si napromieniowanych elektronami i wygrzewanych w temperaturach około 600 – 750 K obserwuje się tworzenie defektów typu dimerów tlenowych [184-185], i defektów typu V_2O_2 [179] które mogą powodować wzrost parametrów sieciowych (rysunek 16). Tworzenie się takich klastrów tlenowych generujących atomy metali prowadzi do ich unieszkodliwienia i stanowi ważny element w produkcji obwodów scalonych.

11.2. Parametry sieciowe monokryształów Si napromieniowanych neutronami.

W celu określenia wpływu napromieniowania neutronami na zmianę parametrów sieciowych monokryształów Si zbadano serię monokryształów otrzymanych metodą Czochralskiego. Badane monokryształy zostały wycięte prostopadle do kierunku [100]. Początkowa koncentracja tlenu i węgla określona została za pomocą metody spektroskopii w podczerwieni - FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Pomiar parametrów sieciowych odbywał się na asymetrycznym refleksie 444 promieniowania rentgenowskiego $CuK\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm. Dla każdego z badanych monokryształów przeprowadzono 10 pomiarów. Wartości parametrów sieciowych zostały skorygowane do temperatury 20°C, a następnie wprowadzono dla nich stosowne poprawki. Sumaryczna wartość poprawek wynosiła $\Sigma\Delta a = 5.804 \cdot 10^{-6}$ nm.

Pomiary parametrów sieciowych nienapromieniowanych i niewygrzewanych monokryształów Si-Cz wykazały niewielkie zmiany w parametrach sieciowych (tabela 28). Zmiany te mieszczą się w granicach wyznaczonego błędu pomiarowego ($\Delta a = \pm 4 \cdot 10^{-7}$ nm). W porównaniu do parametru sieciowego wzorcowego monokryształu $Si_p = 0.543098367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8}$ nm zaobserwowano tylko niewielki wzrost parametrów sieciowych.

Tab. 28. Parametry sieciowe wyjściowych, nienapromieniowanych monokryształów Si.

Monokryształ	$C_O \cdot 10^{17}$ [cm ⁻³]	$C_C \cdot 10^{16}$ [cm ⁻³]	$a \pm 4 \cdot 10^{-7}$ [nm]	$\Delta a/a \cdot 10^6$
Si _p	-	-	$0.543\ 098\ 367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8}$	-
1	7.6	5.9	0.543 099 7	2.45
2	8.2	9.3	0.543 101 9	6.5
3	7.7	15.2	0.543 101 1	5.03
4	8.7	4.0	0.543 101 8	6.3

Następnie tą samą serię monokryształów poddano wygrzewaniu w temperaturze 1030 K. Wygrzewanie w granicach tej temperatury prowadzone jest w celu wytworzenia w monokryształach mikrowydzieleń tlenowych. Druga seria monokryształów, które pochodziły z tej samej partii hodowli została napromieniowana neutronami z dawką $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ i poddana cyklicznemu procesowi wygrzewania w wysokiej temperaturze i przy wysokim ciśnieniu (proces HT-HP) [186]. Proces wygrzewania prowadzony był w temperaturze 1170 K przez 5 godzin w warunkach zwiększonego ciśnienia $p = 1.0 \text{ GPa}$.

Zestawienie pomiarów parametrów sieciowych przedstawiono w tabeli 29.

Tab. 29. Parametry sieciowe monokryształów Si napromieniowanych neutronami i poddanych cyklowi HT-HP.

Monokryształ	Parametr sieciowy Si w stanie wyjściowym $\pm 4 \cdot 10^{-7} [\text{nm}]$	Parametr sieciowy Si po wygrzewaniu w 1030 K $\pm 4 \cdot 10^{-7} [\text{nm}]$	Parametr sieciowy Si po napromieniowaniu i procesie HT-HP $\pm 4 \cdot 10^{-7} [\text{nm}]$
1	0.543 099 7	0.543 100 2	0.543 099 7
2	0.543 101 1	0.543 100 1	0.543 101 5
3	0.543 101 9	0.543 102 1	0.543 101 9
4	0.543 101 8	0.543 100 3	0.543 101 9

Obserwowane niewielkie zmiany w parametrach sieciowych w monokryształach Si wygrzewanych w 1030 K mogą być związane z nieznacznym wzrostem koncentracji tlenu międzywęzłowego występującego w monokryształach Si. Wzrost koncentracji tlenu międzywęzłowego powoduje w efekcie obniżenie się rozmiaru mikrodefektów (tabela 30) [186].

Tab. 30. Porównanie koncentracji tlenu międzywęzłowego $[O_i]$ i rozmiaru mikrodefektów d [nm] w monokryształach Si niewygrzewanych i poddanych wygrzewaniu w 1030 K [186].

Monokryształ	$C_{O_i} \cdot 10^{-17} [\text{cm}^{-3}]$ Si w stanie wyjściowym	d [nm] Si w stanie wyjściowym	$C_{O_i} \cdot 10^{-17} [\text{cm}^{-3}]$ w Si po wygrzewaniu w 1030 K	d [nm] w Si po wygrzewaniu w 1030 K
1	7.6	230	7.9	190
2	7.7	210	8.2	180
3	8.2	-	8.5	-
4	8.7	170	9.4	160

Przyjmuje się, że w wyjściowych monokryształach Si otrzymanych metodą Czochralskiego atomy tlenu są rozmieszczone równomiernie w pozycjach międzywęzłowych, a ich nieznaczna ilość może znajdować się w postaci aglomeratów tlenowych typu SiO_x . W miarę wzrostu temperatury i czasu wygrzewania tlen międzywęzłowy wykazuje tendencję do skupiania się na drodze dyfuzji w coraz większe aglomeraty, które w temperaturze około 700 K wykazują aktywność elektryczną. Takie termodonory składają się z wielu atomów tlenu. W temperaturach wygrzewania około 1000 K następuje silna generacja wytrąceń tlenowych o ograniczonych rozmiarach. Ich charakter jest uzależniony od koncentracji tlenu „wyjściowego”, sposobów otrzymywania monokryształów, warunków wygrzewania itp. [187-190]. Przy dalszym ich wygrzewaniu następuje silny rozrost mikrowydzieleń tlenowych, które przyjmują kształt płytkowy [190], a ich skład, koncentracja i wymiary zależą od charakterystyki materiału wyjściowego i sekwencji procesów temperaturowych zachodzących w tych monokryształach.

Pod wpływem napromieniowania neutronami monokryształów Si i ich późniejszym poddaniu procesowi HT-HP (wygrzewaniu w temperaturze 1170 K, a następnie poddaniu ich działaniu wysokiego ciśnienia $p = 1.0$ GPa) praktycznie nie zaobserwowano różnic w parametrach sieciowych. Są one porównywalne w parametrach sieciowymi monokryształów Si w stanie wyjściowym (tabela 30). Z danych literaturowych [186] wynika, że napromieniowanie monokryształów Si neutronami i poddanie ich następnie cyklowi HT-HP prowadzi do obniżenia się koncentracji tlenu międzywęzłowego (tabela 31).

Tab. 31. Porównanie koncentracji tlenu międzywęzłowego $[\text{O}_i]$ i rozmiaru mikrodefektów d [nm] w monokryształach Si niewygrzewanych i Si napromieniowanych neutronami oraz poddanych procesowi HT-HP [186].

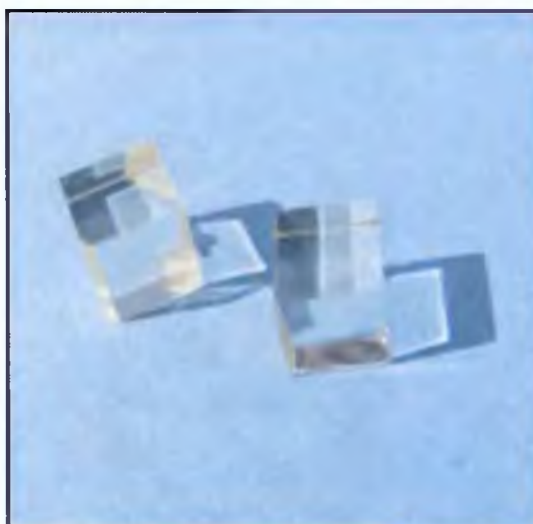
Monokryształ	$C_{\text{O}_i} \cdot 10^{-17}$ [cm^{-3}] Si w stanie wyjściowym	d [nm] Si w stanie wyjściowym	$C_{\text{O}_i} \cdot 10^{-17}$ [cm^{-3}] w napromieniowanym Si po procesie HT-HP	d [nm] w napromieniowanym Si po procesie HT-HP
1	7.6	230	5.9	320
2	7.7	210	6.6	240
3	8.2	-	7.1	270
4	8.7	170	8.2	200

Proces ten jest związany z generowaniem się wydzielen tlenowych i zwiększania się ich rozmiaru kosztem tlenu międzywęzłowego w monokryształach Si napromieniowanych neutronami [191]. Tworzące się wydzielania tlenowe pod wpływem napromieniowania neutronami mogą składać się z kompleksów zawierających tlen+wakans [192] i ich aglomeratów powodując w efekcie wzrost mikrowydzieleń. Ponieważ jednak koncentracja tych wydzielen jest rzędu około $C = 1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} - 2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ [193] zaobserwowano tylko nieznaczną zmianę parametrów sieciowych.

Reasumując, prowadzone pomiary wykazały, że napromieniowanie neutronami i elektronami ma bardzo niewielki wpływ na zmiany parametrów sieciowych monokryształów Si. Są to zmiany względne i wynoszą maksymalnie $\Delta a/a = 5 \cdot 10^{-6}$. Obserwowane nieznaczące zmiany parametrów sieciowych mogą być spowodowane generowaniem się defektów typu wakans – tlen międzywęzłowy.

12. Zmiany parametrów sieciowych w monokryształach LiNbO_3 domieszkowanych atomami ziem rzadkich.

Monokryształy niobianu litu – LiNbO_3 otrzymane po raz pierwszy w 1949 roku [194] są szeroko stosowanym materiałem wyjściowym dla szeregu elementów wykorzystywanych we współczesnej optoelektronice. Monokryształy te otrzymywane metodą Czochralskiego (rysunek 17) dzięki swoim właściwościom ferroelektrycznym, optycznym i akustycznym znalazły zastosowanie w różnego typu przełącznikach wysokiej prędkości (prędkość przełączania większa od 50 ps), modulatorach, multiplekserach i filtrach.

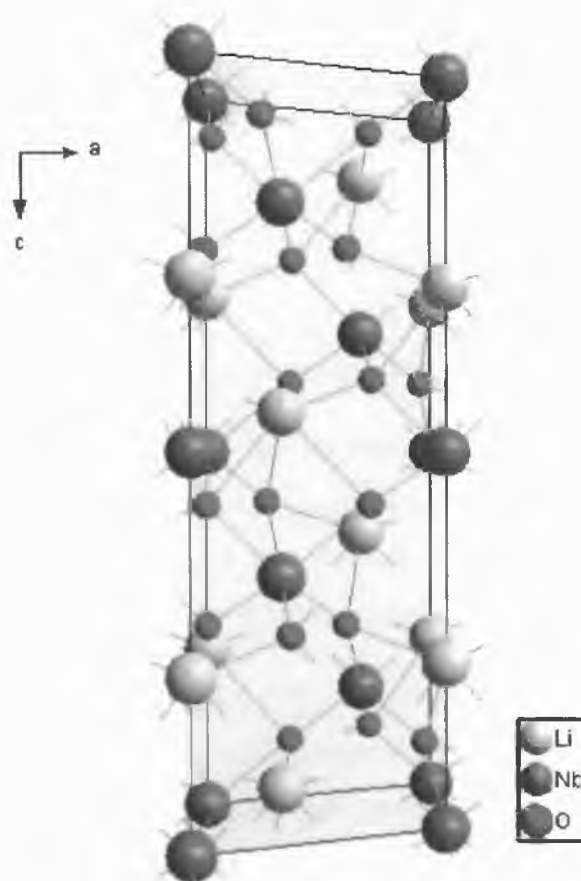


Rys. 17. Monokryształy LiNbO_3 otrzymane metodą Czochralskiego.

Właściwości monokryształów LiNbO_3 silnie zależą od stechiometrii, tj. stosunku atomów Li i Nb, który może być zmieniony przez wprowadzenie atomów domieszek. Nedomieszkowane monokryształy LiNbO_3 posiadają dużą wartość współczynnika nieliniowości optycznej $d_{31} = -4.3$ pm/V, $d_{22} = 2.1$ pm/V i $d_{33} = -27$ pm/V [195]. Duża wartość współczynnika elektrooptycznego pozwala wykorzystać nedomieszkowany niobian litu do budowy modulatorów optycznych oraz przełączników dobroci w zakresie podczerwonym. Natomiast duże wartości współczynnika nieliniowości spowodowały, że znalazł on zastosowanie między innymi jako generator wyższych harmonicznych – głównie drugiej harmonicznej w przypadku diod laserowych o małej mocy w zakresie długości fal 1.3 – 1.55 μm . Domieszkowanie monokryształów LiNbO_3 wpływa na zmianę tych właściwości. I

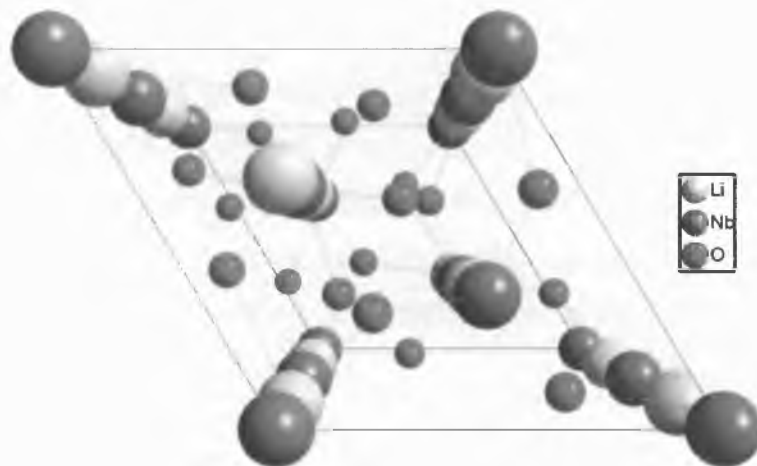
tak np. domieszka Fe zmienia jego właściwości elektrooptyczne dzięki czemu monokryształy te stosowane są jako układy w pamięciach holograficznych [196-197]. Domieszkowanie monokryształów LiNbO_3 pierwiastkami ziem rzadkich oraz metalami przejściowymi może doprowadzić do występowania efektów nieliniowych z równoczesną luminescencją lub akcją laserową [198-200] przez co znalazły one zastosowanie w urządzeniach optoelektroniki zintegrowanej [201], modulatorach elektrooptycznych [202] itp.

Monokryształy LiNbO_3 krystalizują w układzie romboedrycznym o grupie przestrzennej $R3c$ (rysunek 18). Posiadają one trójkrotną oś symetrii, która pokrywa się z kierunkiem krystalograficznym [001].



Rys. 18. Komórka elementarna struktury krystalicznej LiNbO_3 wzdłuż osi z.

Na rysunku 19 pokazano płaszczyzny tlenowe o charakterystycznym najgęstszym ułożeniu warstw heksagonalnych prostopadłych do osi z.



Rys. 19. Struktura monokryształu LiNbO_3 prostopadle do kierunku [001].

W komórce elementarnej niobianu litu można wyróżnić sześć warstw tlenowych (rysunek 18), które tworzą luki oktaedryczne otoczone 6 atomami tlenu. W lukach tych znajdują się atomy Li i Nb, w tym 1/3 luk tlenowych obsadzona jest jonami niobu, 1/3 jonami litu, natomiast 1/3 z nich pozostaje pusta [203].

Ponieważ właściwości fizyczne monokryształów LiNbO_3 są ściśle uzależnione od wprowadzonej do nich domieszki posłużono się metodą Bonda do określenia zmian parametrów sieciowych pod wpływem ich domieszkowania atomami ziem rzadkich. Monokryształy LiNbO_3 otrzymane metodą Czochralskiego były domieszkowane dysprozem o zmiennej koncentracji od $C_{Dy} = 0.3\% \text{ at.} - 1.7\% \text{ at.}$ Druga seria monokryształów została domieszkowana mieszaniną erbu o koncentracji $C_{Er} = 1.0\% \text{ at.}$ i iterbu C_{Yb} o koncentracji od $0.1 - 1\% \text{ at.}$ Dla celów porównawczych zmierzono również niedomieszkowany monokryształ LiNbO_3 .

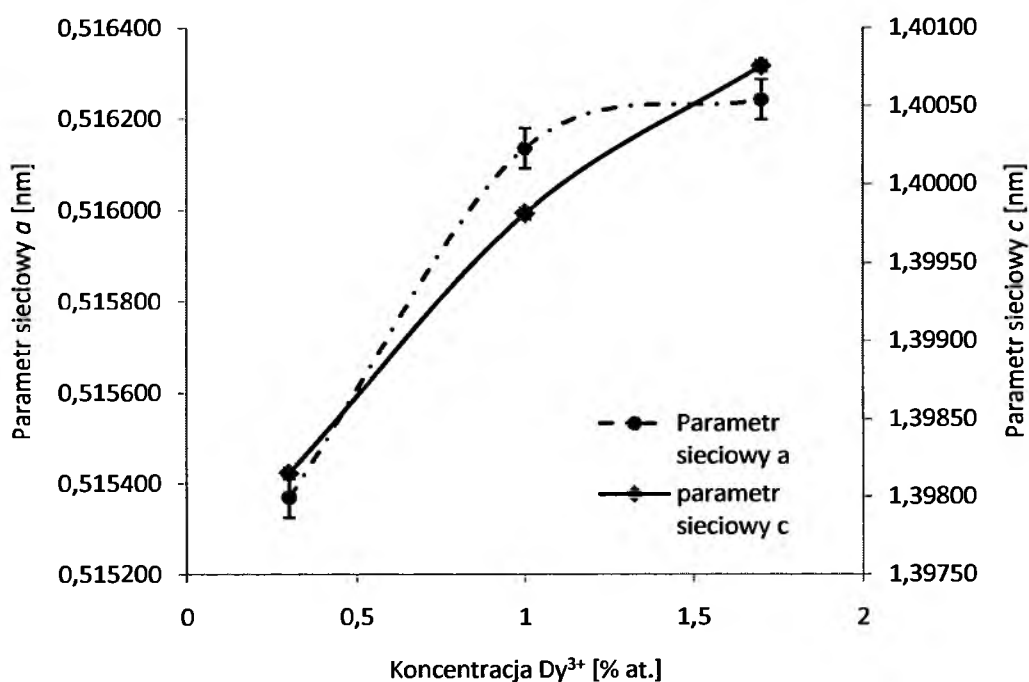
Monokryształy te o kształcie sześcianów (rysunek 17) zostały wycięte w ten sposób, że ich krawędzie pokrywały się z kierunkami krystalograficznymi typu [100], [120] i [001]. Opis krystalograficzny podany jest w układzie heksagonalnym. Dla każdego z badanych monokryształów przeprowadzono serię 10 pomiarów. Do pomiaru parametrów sieciowych wykorzystano refleks typu 330 o kącie ugięcia wiązki rentgenowskiej $\theta = 63.865^\circ$ dla parametru sieciowego a i i refleks typu 0,0,12 o kącie $\theta = 41.817^\circ$ dla parametru sieciowego c . Ponieważ pomiary parametrów sieciowych prowadzone były przy stosunkowo niskich kątach θ niezwykle istotna była poprawna eliminacja błędów systematycznych. Niezwykle też trudne było przygotowanie wstępnych danych do modelowania profilu dyfrakcyjnego w tym układzie krystalograficznym. Parametry sieciowe badanych monokryształów LiNbO_3 zostały skorygowane do temperatury 20°C zgodnie ze znanymi współczynnikami rozszerzalności termicznej $\alpha_{[100]} = 14.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ i $\alpha_{[001]} = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [204]. Zgodnie z założeniami podanymi w rozdziale 6.4 wyznaczono poprawki związane z przesunięciem krzywych dyfrakcyjnych. Ze względu na wybrane refleksy i rozmiary komórki elementarnej sumaryczna wartość poprawek była dość duża i wynosiła $\Sigma\Delta a = 1.496 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$ dla symetrycznego refleksu 330 i $\Sigma\Delta c = 6.645 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$ dla asymetrycznego refleksu 0,0,12.

Przeprowadzone pomiary parametrów sieciowych monokryształów LiNbO_3 wykazały wzrost parametru sieciowego a i c w funkcji koncentracji domieszki (tabela 32).

Tab. 32. Parametry sieciowe domieszkowanych monokryształów LiNbO_3 .

Domieszka	$a \pm 4.4 \cdot 10^{-5}$ [nm]	$\Delta a/a$	$c \pm 4.4 \cdot 10^{-5}$ [nm]	$\Delta c/c$	$V \cdot 10^{-3}$ [nm ³]	$\Delta V/V$
-	0.514 997	-	1.386 616	-	367.760	-
Dy: 0.3	0.515 369	$7.22 \cdot 10^{-4}$	1.398 148	$8.31 \cdot 10^{-3}$	371.355	$9.77 \cdot 10^{-3}$
Dy: 1.0	0.516 135	$2.21 \cdot 10^{-3}$	1.399 811	$9.51 \cdot 10^{-3}$	372.903	$1.39 \cdot 10^{-2}$
Dy: 1.7	0.516 242	$2.42 \cdot 10^{-3}$	1.400 754	$1.02 \cdot 10^{-2}$	373.309	$1.51 \cdot 10^{-2}$
Er:1.0 + Yb: 0.1	0.516 090	$2.12 \cdot 10^{-3}$	1.450 867	$4.63 \cdot 10^{-2}$	386.436	$5.08 \cdot 10^{-2}$
Er:1.0 + Yb: 0.5	0.516 207	$2.35 \cdot 10^{-3}$	1.451 134	$4.65 \cdot 10^{-2}$	386.683	$5.11 \cdot 10^{-2}$
Er:1.0 + Yb: 1.0	0.516 230	$2.39 \cdot 10^{-3}$	1.464 508	$5.62 \cdot 10^{-2}$	390.281	$6.12 \cdot 10^{-2}$

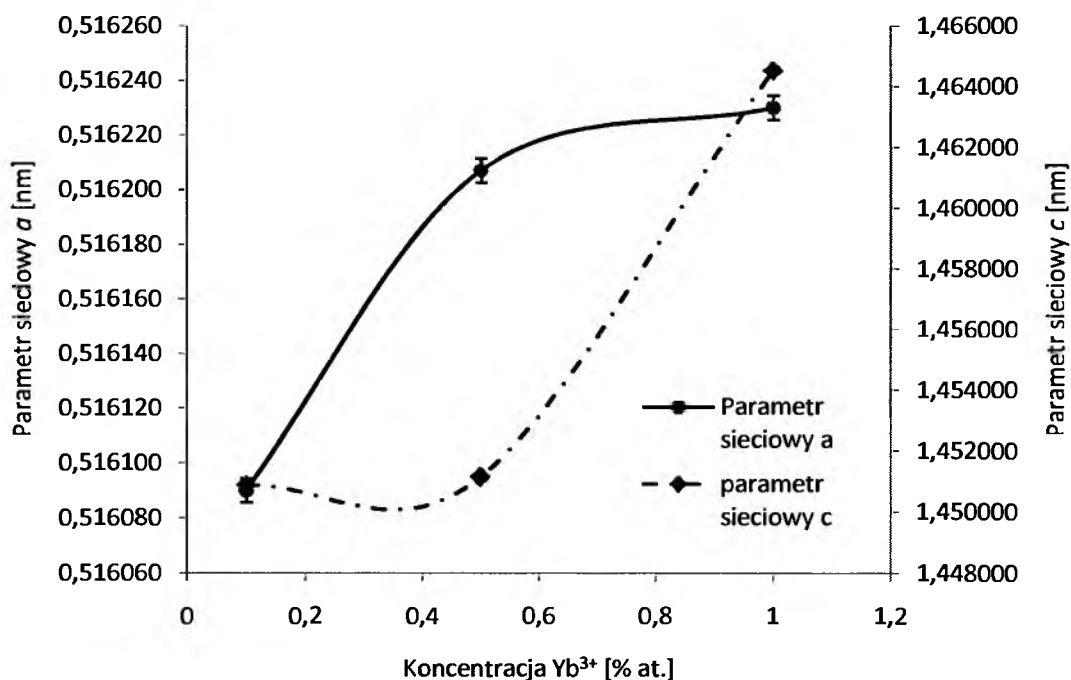
Wyznaczone parametry sieciowe wykazują wyraźną tendencję do zmian pod wpływem wprowadzonej domieszki. W przypadku domieszkowania monokryształów LiNbO_3 jonami dysprozu obserwuje się wzrost parametrów sieciowych zarówno a jak i c przy równoczesnym wzroście objętości komórki elementarnej $\Delta V/V = 9.77 \cdot 10^{-3} - 1.51 \cdot 10^{-2}$. (rysunek 20). Zmiany te są silnie związane z lokowaniem się atomów domieszek ziem rzadkich w sieci krystalicznej LiNbO_3 .



Rys. 20. Zmiany parametrów sieciowych a i c w funkcji koncentracji dysprozu w monokryształach LiNbO_3 .

Podobne zachowanie się parametrów sieciowych zaobserwowano w monokryształach LiNbO_3 domieszkowanych jonami erbu i iterbu (rysunek 21). Z rosnącą koncentracją jonów Yb^{3+} obserwuje się wzrost parametrów sieciowych (rysunek 21). Zwiększa się równocześnie objętość komórki elementarnej $\Delta V/V = 5.08 \cdot 10^{-2} - 6.12 \cdot 10^{-2}$. Na podstawie danych literaturowych [205-206], można stwierdzić, że wynikające zmiany parametrów sieciowych mogą wynikać ze zmiennych różnic w długościach wiązań oktaedrow tlenowych, w których lokują się atomy domieszek. Głównie dotyczy to oktaedru tlenowego w którym znajduje się jon litu [206]. Ponieważ większość z domieszek ziem rzadkich posiada większe

promienie jonowe mogą się one lokować w oktaedrach tlenowych w strukturze niobianu litu, powodując w efekcie wzrost parametrów sieciowych w porównaniu do niedomieszkowanych monokryształów LiNbO_3 .



Rys. 21. Zmiany parametrów sieciowych a i c w funkcji koncentracji iterbu w monokryształach LiNbO_3 .

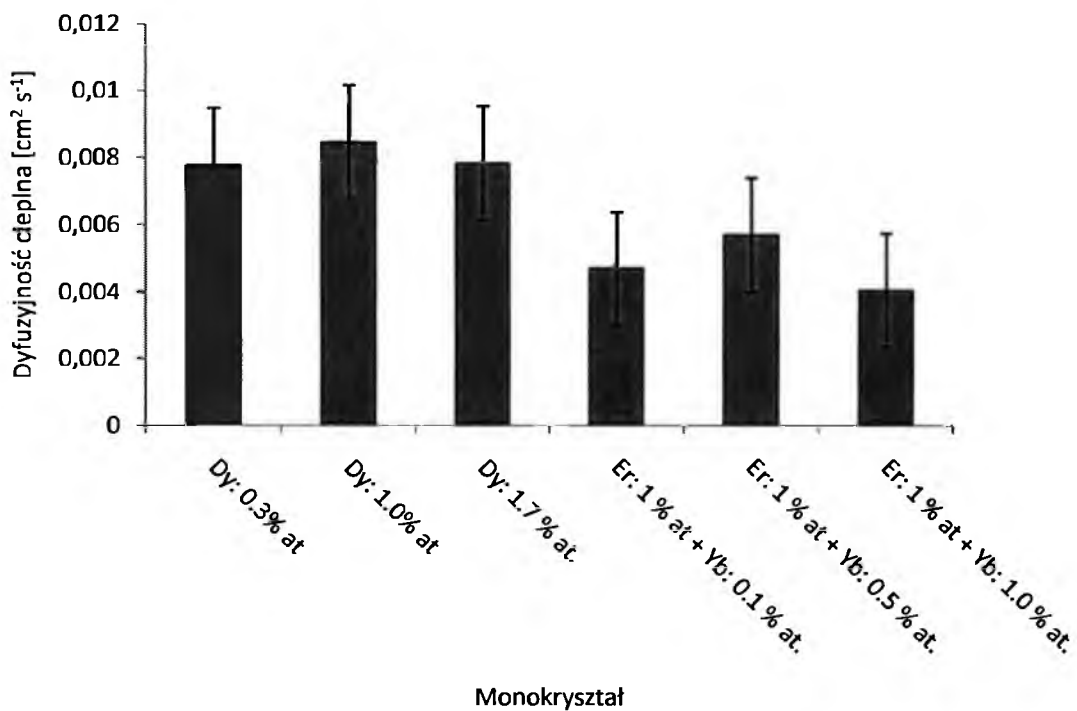
W przypadku obu domieszek obserwowano większe zmiany parametru sieciowego c , niż w przypadku parametru sieciowego a . Podobną zależność obserwowano w monokryształach LiNbO_3 domieszkowanych erbem [207] o koncentracji erbu od 0.5 do 8 % at. Do 3 % at. erbu zaobserwowano wzrost parametru sieciowego a przy równoczesnym obniżaniu się parametru sieciowego c w porównaniu do monokryształu niedomieszkowanego, natomiast powyżej tej koncentracji zmiana w parametrach sieciowych jest nieliniowa. Świadczyć to może o nie w pełni poznanym do tej pory rozmieszczeniu domieszek w monokryształach LiNbO_3 , który może mieć związek z tworzeniem się dodatkowych defektów i ich oddziaływaniu na strukturę niobianu litu [208].

Otrzymane rezultaty zmian parametrów sieciowych porównano z pomiarami cieplnymi i akustycznymi, prowadzonymi w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach w oparciu o zmodyfikowaną metodę Ångströma [209], gdzie mierzono

dyfuzyjność cieplną. Dzięki znajomości dyfuzyjności cieplnej α , gęstości ρ oraz ciepła właściwego C_W możliwe było wyznaczenie współczynnika przewodnictwa cieplnego K opisanego zależnością:

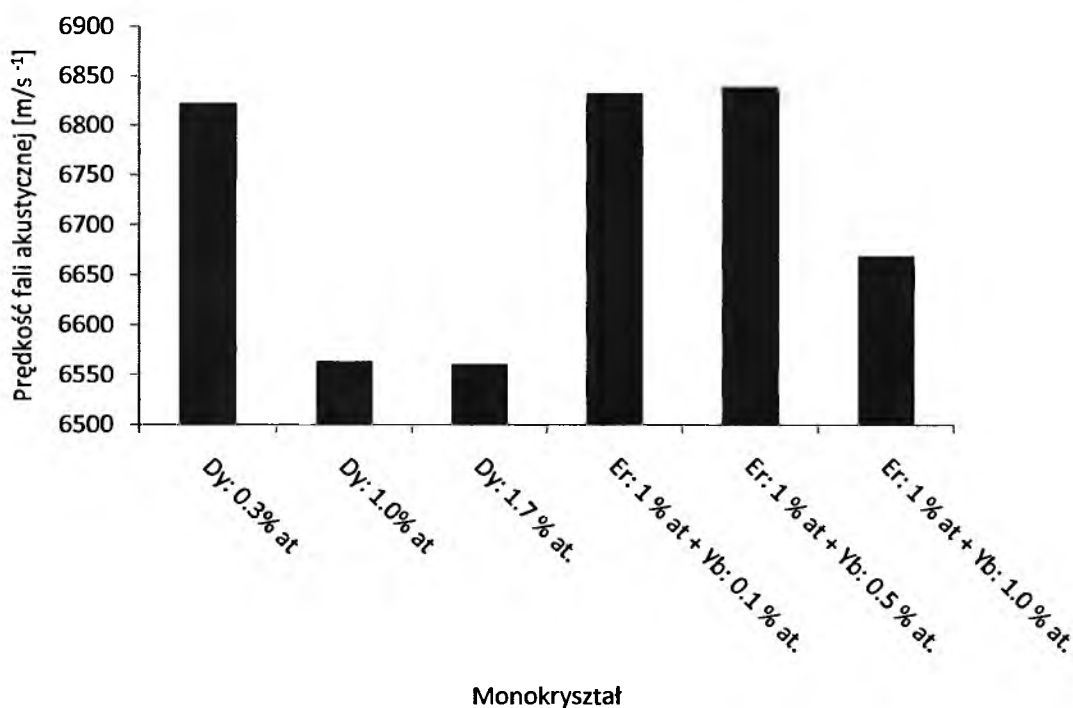
$$K = \rho \cdot C \cdot \alpha \quad (31)$$

Metoda ta z powodzeniem jest stosowana do wyznaczania własności cieplnych próbek zarówno dobrze jak i słabo przewodzących ciepło [204-209]. Pomiar dyfuzyjności cieplnej wykazały niewielkie jej zmiany w badanych monokryształach (rysunek 22).



Rys. 22. Zmiany dyfuzyjności cieplnej w domieszkowanych monokryształach LiNbO₃.

Obniżenie się dyfuzyjności cieplnej w monokryształach niobianu litu domieszkowanych mieszaniną erbu i iterbu w porównaniu do domieszkowanych dysprozem może wiązać się ze zwiększoną koncentracją domieszek. Przeciwny efekt zaobserwowano w pomiarach prędkości fali akustycznej (rysunek 23).



Rys. 23. Zmiany prędkości fali akustycznej w domieszkowanych monokryształach LiNbO_3 .

Wraz ze wzrostem koncentracji domieszek prędkości fali akustycznej ulegają zwiększeniu.

Reasumując, obserwowane zmiany parametrów sieciowych w monokryształach LiNbO_3 jonami ziem rzadkich, takimi jak dysproz i erb w mieszaninie z iterbem wynikać mogą z lokowania się tych jonów w strukturze kryształu. Struktura ta jest na tyle skomplikowana, że w zależności od wprowadzonej domieszki możliwe jest nie tylko obsadzenie pustego oktaedru tlenowego przez jony domieszki [206], ale również przesunięcie się jonów litu w kierunku oktaedru tlenowego. Pomimo subtelnych zmian parametru sieciowego pomiary metodą Bonda wykazały wyraźny związek z koncentracją domieszek. Zmiany te porównano z pomiarami cieplnymi i akustycznymi. Zmienne wartości dyfuzyjności cieplnej i prędkości fal akustycznych w badanych monokryształach mogą być spowodowane wzrostem koncentracji domieszek, a także wzrostem objętości komórki elementarnej.

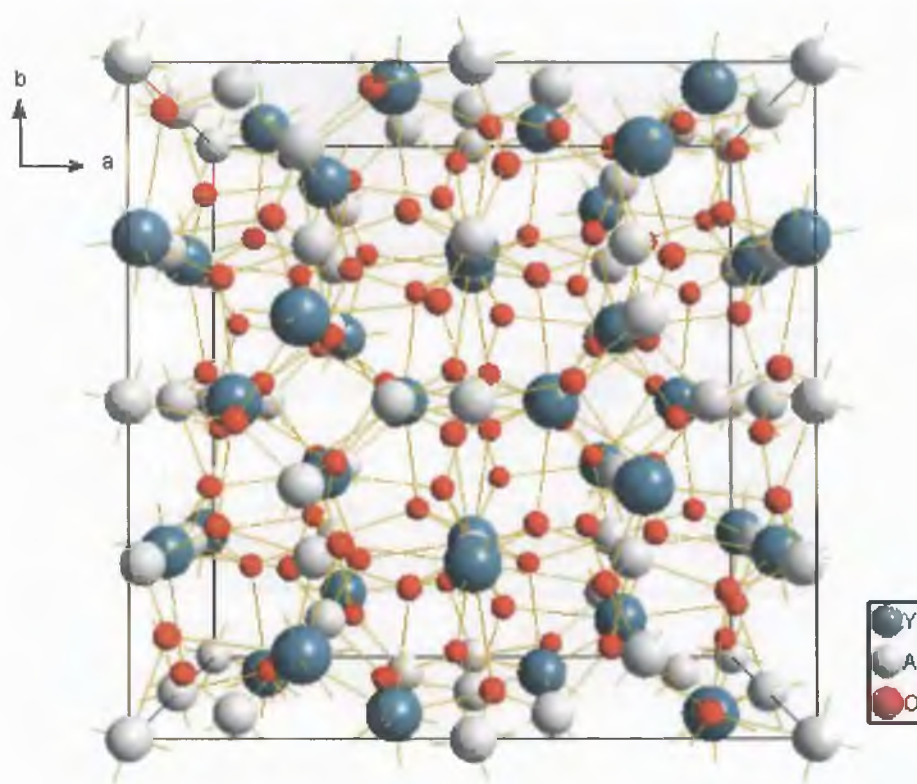
13. Wpływ domieszkowania monokryształów $Y_3Al_5O_{12}$ iterbem na zmiany parametrów sieciowych.

Monokryształy granatu itrowo – glinowego ($Y_3Al_5O_{12}$), (rysunek 24) otrzymywane metodą Czochralskiego cechuje odporność na uszkodzenia optyczne, niska wartość współczynnika rozszerzalności termicznej i stabilność na wpływ czynników chemicznych i mechanicznych.



Rys. 24. Monokryształ $Y_3Al_5O_{12}$ otrzymany metodą Czochralskiego.

Stosowane są one przede wszystkim jako elementy laserowe m.in. w medycynie, stomatologii, zastosowaniach militarnych itp. Monokryształy granatu itrowo – glinowego (YAG) krystalizują w układzie regularnym, grupa przestrzenna Ia3d i zawierają w komórce elementarnej 8 cząsteczek formalnych [210]. W komórce elementarnej YAG (rysunek 25) o 160 atomach jony itru zajmują (zgodnie z symboliką Wyckoffa) pozycje typu 24c i są otoczone łącznie przez 8 jonów tlenu; jony tlenu zajmują pozycje typu 96h i mogą zajmować różne położenia wzdłuż osi x,y,z w zależności od różnych składów granatów tlenkowych. Jony glinu zajmują odpowiednio pozycje typu 16h w pozycjach oktaedrycznych i 24d w pozycjach tetraedrycznych [211].



Rys. 25. Komórka elementarna $Y_3Al_5O_{12}$ prostopadle do kierunku [001].

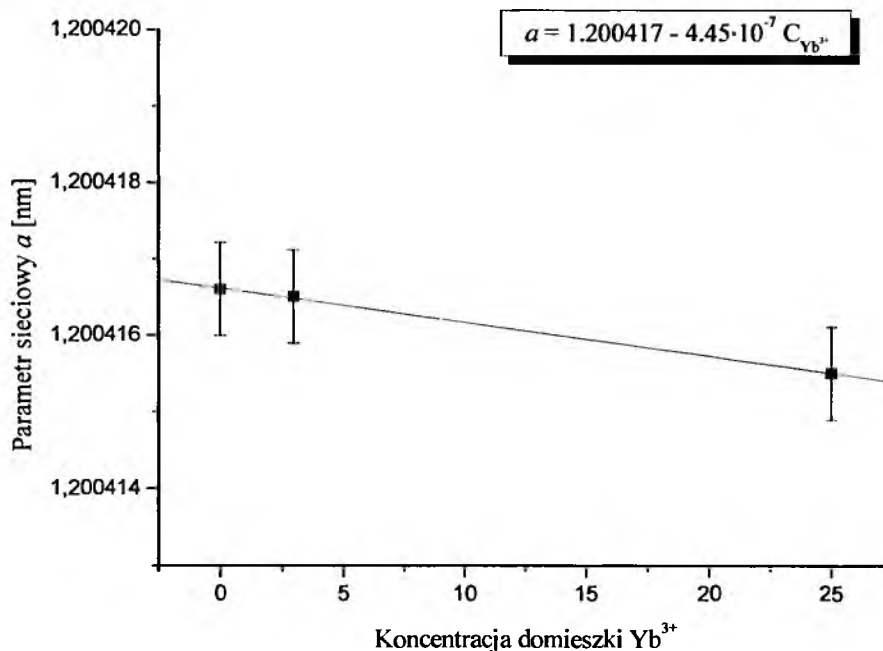
Ponieważ zastosowania monokryształów YAG są ściśle uzależnione od koncentracji wprowadzonej domieszki posłużono się metodą Bonda do zbadania wpływu domieszkowania monokryształów YAG iterbem o koncentracji Yb = 3 % at. i 25 % at. Do pomiaru parametrów sieciowych wykorzystano refleks typu 10,10,0 promieniowania rentgenowskiego $CuK\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-9}$ nm. Dla każdego z badanych monokryształów przeprowadzono 10 pomiarów. Wartości parametrów sieciowych zostały skorygowane do temperatury 20°C, zgodnie ze znanym współczynnikiem rozszerzalności termicznej sieci, który dla monokryształów $Y_3Al_5O_{12}$ wynosi $\alpha = 6.9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [212]. Następnie wprowadzono stosowne poprawki. Sumaryczna wartość poprawek wynosiła $\Sigma \Delta a = 2.154 \cdot 10^{-6}$ nm dla symetrycznego refleksu 10,10,0. Wyznaczenie poprawek błędów

systematycznych dla tak złożonych komórek sieci krystalicznej jest bardzo skomplikowane.

W monokryształach granatu itrowo – glinowego pod wpływem zmiennej koncentracji domieszki Yb^{3+} zaobserwowano niewielkie zmiany w parametrach sieciowych (tabela 33, rysunek 26).

Tab. 33. Wyznaczone parametry sieciowe monokryształów Yb:YAG.

Monokryształ	Domieszka	Koncentracja domieszki [% at.]	Parametr sieciowy a [nm] $\pm 3.6 \cdot 10^{-6}$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	-	-	1.200 416 0
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Yb	3	1.200 416 5
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Yb	25	1.200 415 5



Rys. 26. Parametr sieciowy a w funkcji koncentracji domieszki w monokryształach $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Jony domieszek ziem rzadkich takich jak np. Yb^{3+} które w strukturze $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ podstawiają jony Y^{3+} posiadają mniejsze promienie jonowe [213]. Jon Yb^{3+} o promieniu jonowym $r_{\text{Yb}^{3+}} = 0.0985$ nm może lokować się w strukturze podstawiając miejsca Y^{3+} o promieniu jonowym $r_{\text{Y}^{3+}} = 0.1019$ nm tworząc z jonami tlenu dwunastościany foremne i powodując w efekcie zmniejszenie się parametru sieciowego.

Zmiany parametrów sieciowych w funkcji koncentracji Yb^{3+} nie odbiegają od liniowej zależności prawa Vegarda w szerokim zakresie koncentracji (od 0% at. – 25% at.). Dużą jednorodność składu badanych monokryształów potwierdza praca Świrkowicza [214], który mierząc monokryształy YAG o różnej koncentracji iterbu od 3 – 10 % at. nie zaobserwował wyraźnych zmian w całej objętości monokryształu.

Podsumowując, przeprowadzone pomiary parametrów sieciowych metodą Bonda monokryształów $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ domieszkowanych Yb^{3+} wykazały zmiany parametrów sieciowych w funkcji koncentracji Yb^{3+} . Wraz ze wzrostem koncentracji Yb^{3+} do 25 % at. wykazano liniowe (zgodne z prawem Vegarda) obniżanie się parametru sieciowego.

14. Wpływ domieszkowania monokryształów YVO₄ neodymem na zmiany parametrów sieciowych.

Znacznie przewyższające monokryształy YAG własnościami użytecznymi dla optoelektroniki są monokryształy ortowanadianu itrowego (YVO₄) domieszkowane neodymem. Charakteryzują się one dużym współczynnikiem absorpcji, wysoką optyczną przezroczystością w szerokim zakresie i ogromnym przekrojem na emisję. Szczególne zalety czynią te kryształy bardzo atrakcyjnym materiałem na mikrolasery i diody laserowe [215-217]. Monokryształy te otrzymywane są metodą Czochralskiego (rysunek 27) co pozwala na uzyskanie odpowiednio dużych monokryształów.



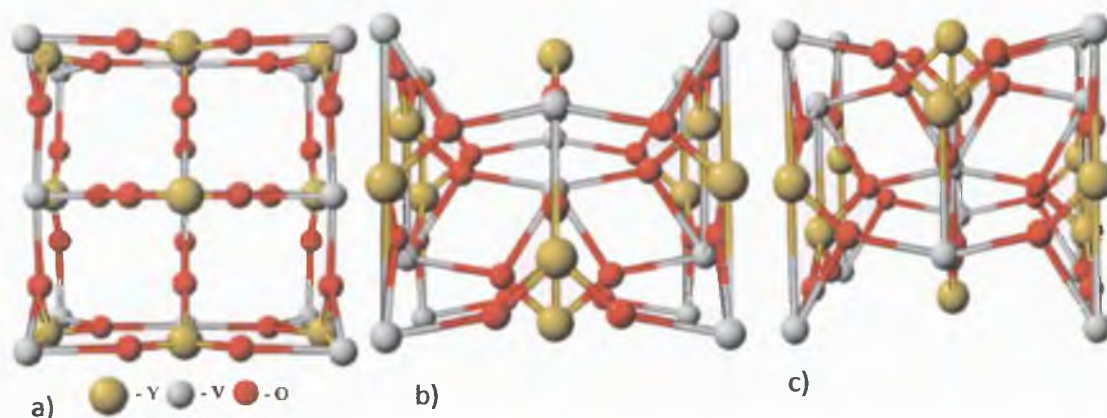
Rys. 27. Monokryształ YVO₄ otrzymany metodą Czochralskiego.

Celowe domieszkowanie monokryształów YVO₄ atomami ziem rzadkich polepsza czterokrotnie ich własności optyczne [218] w porównaniu z monokryształami niedomieszkowanymi. Napromieniowanie tych monokryształów elektronami lub promieniowaniem jonizującym nie powoduje w nich silnych zmian strukturalnych [219].

Dla wykazania związku pomiędzy właściwościami monokryształów YVO₄ a koncentracją domieszki przeprowadzono pomiary parametrów sieciowych monokryształów YVO₄ niedomieszkowanego i domieszkowanego jonami Nd³⁺ o

koncentracji Nd odpowiednio Nd = 0.3% at.; 0.5% at.; 1% at.; 2% at. i 3% at. Nd. Następnie porównano te wyniki z pomiarami parametrów cieplnych i akustycznych wykonanymi w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

YVO₄ krystalizuje w układzie tetragonalnym, grupa przestrzenna I4₁/amd (rysunek 28) o typie struktury cyrkonu (ZrSiO₄) [220].



Rys. 28. Elementarna komórka krystaliczna YVO₄ przedstawiona w płaszczyźnie prostopadłej do kierunków a) typu [001], b) typu [100], c) typu [010].

W temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym parametry sieciowe są następujące: $a = 0.71224 \pm 1 \cdot 10^{-5}$ nm i $c = 0.629130 \pm 1.2 \cdot 10^{-7}$ nm [221]. Tetragonalną komórkę elementarną YVO₄ tworzą 4 cząsteczki formalne, łącznie 24 atomy. W komórce tej jony Y³⁺ zajmują pozycje 4a (zgodnie z symboliką Wyckoffa) i koordynowane są 8 jonami tlenu O²⁻, jony V⁵⁺ znajdują się w pozycjach 4b, natomiast jony tlenu O²⁻ w pozycjach 16h [222-223]. W najbliższym otoczeniu atomów wanadu ulokowane są cztery atomy tlenu. Różnice w długości wiązań pomiędzy atomami wanadu i tlenu mogą wywołać zmniejszenie się parametru sieciowego wzdłuż osi c [223]. Długość wiązania pomiędzy parą atomów V – O wynosi 0.1706 nm, natomiast pomiędzy parą utworzoną z atomów O - O 0.270 nm i 0.267 nm. Na skutek różnic w długościach wiązań pomiędzy poszczególnymi atomami, atomy domieszki ziem rzadkich mają uprzywilejowaną pozycję do lokowania się w miejsca zajęte do tej pory przez atomy Y³⁺, a w rezultacie mogą wywołać kontrakcję lub ekspansję sieci krystalicznej w zależności od różnic w promieniach atomowych domieszek i jonów Y³⁺ [222].

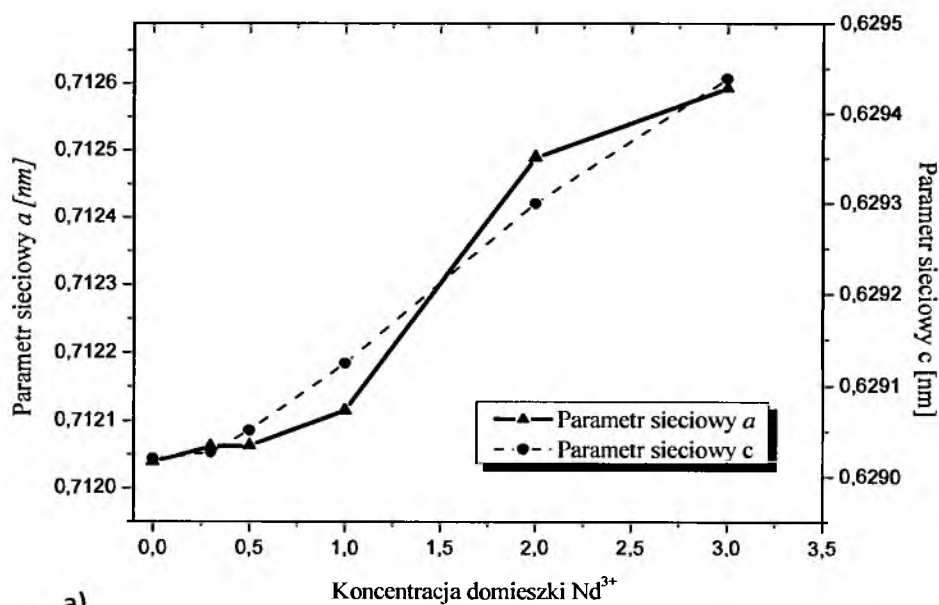
W celu określenia zmian parametrów sieciowych pod wpływem domieszkowania monokryształów YVO₄ przeprowadzono pomiary parametrów sieciowych 6 monokryształów o koncentracji neodymu od 0 – 3% at. Dla każdego z monokryształów wykonano 10 pomiarów dla parametru sieciowego *a* i 10 pomiarów dla parametru sieciowego *c*. Do pomiaru parametrów sieciowych wykorzystano symetryczne refleksy 800 dla parametru sieciowego *a* i 008 dla parametru sieciowego *c*, odpowiednio pod kątami $\theta_{800} = 56.966^{\circ}$ i $\theta_{008} = 78.288^{\circ}$ dla promieniowania rentgenowskiego Cu K α_1 , $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8}$ nm. Wartości parametrów sieciowych zostały skorygowane do temperatury 20°C, zgodnie ze znanym współczynnikiem termicznej ekspansji sieci, który dla monokryształów YVO₄ wynosi $\alpha_{[100]} = 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ i $\alpha_{[001]} = 8.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [224], a następnie wprowadzono dla nich stosowne poprawki. Sumaryczna wartość poprawek wynosiła $\Sigma\Delta a = 1.33 \cdot 10^{-6}$ nm dla refleksu 800 i $\Sigma\Delta c = 1.65 \cdot 10^{-6}$ nm dla refleksu 008. Wyniki pomiarów parametrów sieciowych pod wpływem zmiennej koncentracji domieszki przedstawiono w tabeli 34.

Tab. 34. Wyznaczone wartości parametrów sieciowych monokryształów YVO₄ domieszkowanych neodymem.

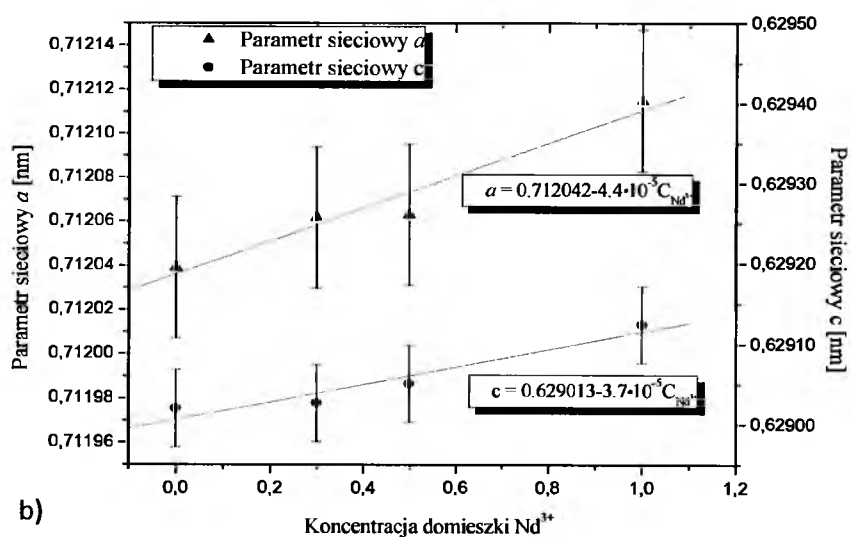
Koncentracja domieszki Nd [% at.]	Parametr sieciowy <i>a</i> [nm] $\pm 1.27 \cdot 10^{-6}$	Parametr sieciowy <i>c</i> [nm] $\pm 1.45 \cdot 10^{-6}$	V · 10 ³ [nm ³]
niedomieszkowany	0.712 039	0.629 019	318. 912
0.3	0.712 061	0.629 026	318. 936
0.5	0.712 063	0.629 050	318. 949
1.0	0.712 114	0.629 124	319. 033
2.0	0.712 489	0.629 299	319. 458
3.0	0.712 592	0.629 438	319. 621

W badanych monokryształach pod wpływem wprowadzonej domieszki obserwuje się wzrost parametrów sieciowych. Wzrost ten jest proporcjonalny do koncentracji domieszki Nd. Prawdopodobną przyczyną wzrostu parametrów sieciowych jest lokowanie się jonów Nd³⁺ w miejsca zajmowane przez jony Y³⁺. Promień jonu Nd³⁺ wynosi $r_{Nd^{3+}} = 0.1109$ nm i znacznie większy jest od promienia jonowego Y³⁺, $r_{Y^{3+}} = 0.1019$ nm. Zmiany w parametrach sieciowych badanych monokryształów nie mają jednak związku ze zmianami strukturalnymi wynikającymi ze zmianą

stechiometrii. Wynika to z faktu, że stosunek parametru sieciowego c/a dla wszystkich badanych monokryształów był stały i wynosił $c/a = 0.833$. Przy koncentracji 1% at. Nd parametry sieciowe w porównaniu z monokryształem niedomieszkowanym wzrosły odpowiednio o $\Delta a = 7.59 \cdot 10^{-5}$ nm i $\Delta c = 1.45 \cdot 10^{-4}$ nm, natomiast dla koncentracji 2% at. Nd o $\Delta a = 4.5 \cdot 10^{-4}$ nm i $\Delta c = 2.8 \cdot 10^{-4}$ nm w porównaniu z monokryształem niedomieszkowanym (rysunek 29 a).



a)



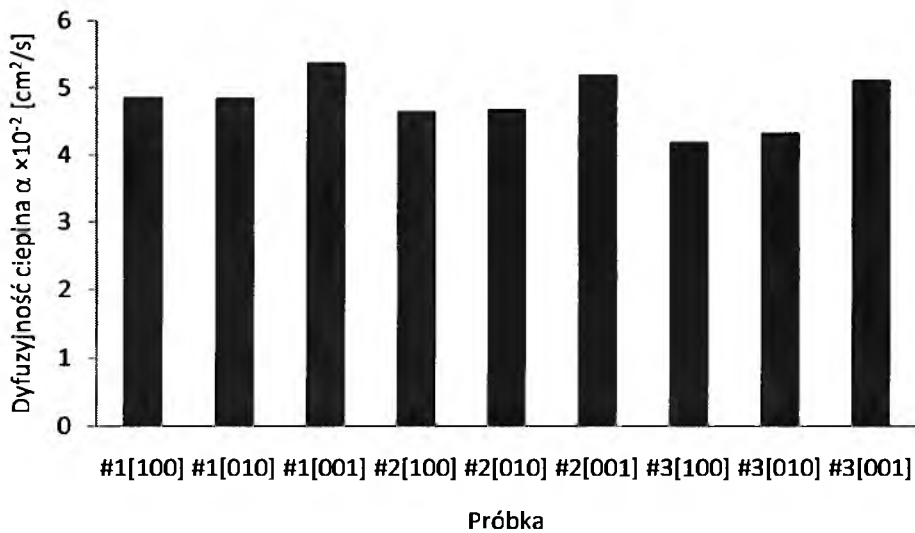
b)

Rys. 29. Parametry sieciowe a i c w funkcji koncentracji domieszki w monokryształach YVO₄ domieszkowanych neodymem (a), powiększony fragment wykresu o koncentracji Nd 0 – 1.2 % at. (b)

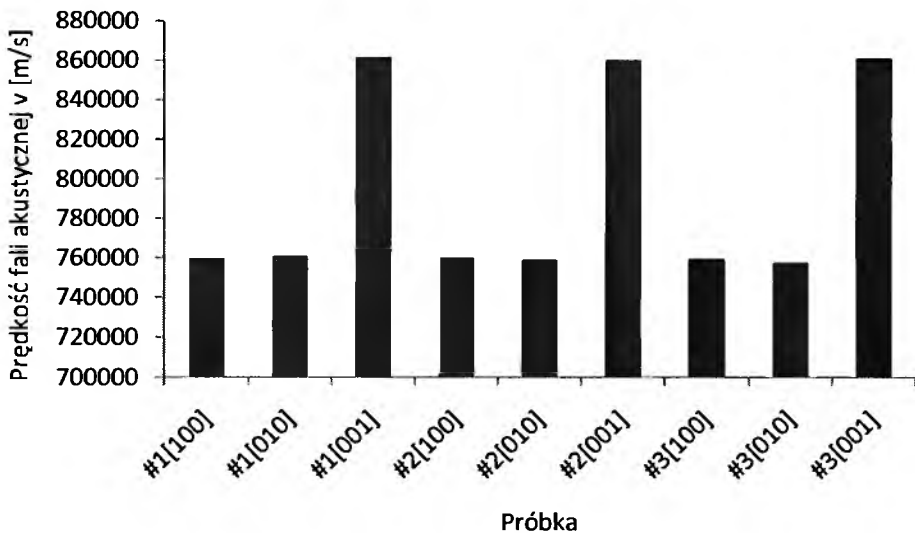
Monokryształy stosowane w optoelektronice domieszkuje się jonami ziem rzadkich w celu polepszenia ich własności optoelektronicznych. W monokryształach wanadianu itrowego optymalne własności optoelektroniczne uzyskuje się gdy domieszkuje się go jonami neodymu do koncentracji Nd = 0.5% at [225]. Większa koncentracja neodymu może mieć niekorzystny wpływ na akcję laserową. Z danych literaturowych [226] wynika, że domieszkowanie monokryształów YVO₄ jonami neodymu o koncentracji większej od Nd = 3% at. powoduje pogorszenie się ich własności optycznych spowodowanych defektami, jak również wzrost naprężeń wewnętrznych sieci. Może to wiązać się z odstępstwem od liniowych zmian parametru sieciowego a powyżej 1% at. Nd w badanych monokryształach YVO₄ (rysunek 29 a). Wyniki pomiarów parametrów sieciowych skorelowane zostały z pomiarami zmian dyfuzyjności cieplnej monokryształów i pomiarami prędkości fal akustycznych (tabela 35, rysunki 30-31).

Tab. 35. Dyfuzyjność cieplna (α) i prędkości fal akustycznych (v) w monokryształach Nd:YVO₄.

YVO ₄	% at. Nd	$\alpha \cdot 10^{-2}$, [cm ² /s]			v, [m/s]		
		[100]	[010]	[001]	[100]	[010]	[001]
#1	0	4.85(10)	4.83(38)	5.36(51)	7592(57)	7602(57)	8610(72)
#2	1	4.63(63)	4.66(23)	5.17(78)	7595(58)	7585(58)	8594(80)
#3	2	4.17(41)	4.31(13)	5.09(61)	7588(56)	7570(59)	8602(81)



Rys. 30. Zmiany dyfuzyjności cieplnej w monokryształach Nd:YVO₄.



Rys. 31. Prędkości fali akustycznej w monokryształach Nd:YVO₄.

Przeprowadzone badania wykazały występowanie największych zmian prędkości fal akustycznych i dyfuzyjności cieplnej w monokryształach Nd:YVO₄ wzdłuż kierunku [001]. Zmiany te mogą być spowodowane zmiennymi wartościami współczynnika rozszerzalności termicznej sieci. Z danych literaturowych [226] wynika, że współczynnik dla kierunków [100] i [010], który wynosi $\alpha = 4.43 \cdot 10^{-6}/K$ jest trzykrotnie mniejszy od współczynnika termicznej ekspansji sieci dla kierunku typu [001], $\alpha = 11.37 \cdot 10^{-6}/K$.

Porównując otrzymane wyniki prędkości fali akustycznej z pomiarami parametrów sieciowych można dojść do wniosku, że zmiany te mogą mieć związek z powstawaniem dodatkowych defektów powyżej koncentracji 1 % at. neodymu. Największe wartości dyfuzyjności cieplnej i prędkości fali akustycznej otrzymuje się dla kierunku typu [001], który wykazuje liniową zależność zmian parametrów sieciowych pod wpływem zmiennej koncentracji domieszki. Niskie wartości otrzymuje się dla dwóch pozostałych kierunków, w których powyżej 1 % at. Nd parametr sieciowy a odbiega od liniowej zależności. Dlatego też, jak do tej pory najlepsze właściwości optoelektroniczne otrzymuje się dla monokryształów YVO₄ domieszkowanych neodymem do koncentracji 3 % at. neodymu.

15. Podsumowanie.

Metoda Bonda precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych jest przeznaczona dla monokryształów o doskonale wypolerowanych powierzchniach oraz dla kryształów o ścianach as-grown. Istotą tej metody jest uzyskanie dużej dokładności wyników ($\delta a/a \leq 10^{-6}$), jeśli tylko precyzja pomiarów pozwala na zmierzenie odległości międzypłaszczyznowej d z błędem nie większym niż określona dokładność. Dodatkowo musi być spełniony warunek, aby badane monokryształy były dobrej jakości pod względem strukturalnym. Oznacza to konieczność rejestracji krzywych dyfrakcyjnych pod wysokimi kątami ($\theta > 70^\circ$), co wynika z warunku wyraźnego rozdzielenia refleksów $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$.

Pierwsza część pracy dotyczyła zmodyfikowania metodyki pomiarów. Dlatego ważnym stało się na wstępie zminimalizowanie błędów eksperymentalnych mogących mieć wpływ na ostateczny wynik. Przede wszystkim zadbano o możliwie jak największą stabilizację temperatury, a w przypadku jej zmiany wprowadzano odpowiednią jej poprawkę. W tym celu przeprowadzono szereg pomiarów testujących na wzorcowym monokryształe Si w celu usunięcia błędów spowodowanych nawet nieznaczną precesją osi goniometru. Pozwoliło to na wybór odpowiedniego sektora goniometru dla danej serii pomiarowej. Analizowano także zakres kątowy i wybór odpowiednich refleksów dla każdego rodzaju monokryształu, tak aby otrzymane wyniki były jak najbardziej wiarygodne. Każdy badany materiał szczegółowo analizowano pod kątem budowy strukturalnej i elektronowej, w celu wyznaczenia parametrów koniecznych do modelowania krzywej dyfrakcyjnej. Dzięki uwzględnieniu wszystkich aberracji powodujących błędy systematyczne można było przypuszczać, że otrzymany wynik jest także dokładny (rzeczywisty). Niemniej jednak, jak pokazały wyniki późniejszych pomiarów, to nie dokładność a precyzja pomiaru była podstawowym ograniczeniem stosowalności metody Bonda.

Zasadniczym materiałem badań były monokryształy Si otrzymane metodą Czochralskiego (Si-Cz) oraz topienia strefowego (Si-FZ). Przy pomocy metody Bonda określono parametr sieciowy wzorcowego monokryształu Si-Cz. Parametr sieciowy tego monokryształu był systematycznie mierzony w długim przedziale czasowym (od 1986 roku) i jego wartość nie ulegała zmianie pomimo licznych

konstrukcyjnych zmian w aparaturze, i tak dla przykładowych pomiarów $a_{1986} = 0.543\ 098\ 9 \pm 7 \cdot 10^{-7}$ nm, a $a_{2007} = 0.543\ 099\ 3 \pm 2.4 \cdot 10^{-6}$ nm. Świadczyć to może o niezwykłej perfekcji całego cyklu pomiarowego i interpretacyjnego.

Ważny problem w technologii materiałów półprzewodnikowych i tlenków metali stosowanych w mikroelektronice stanowi obecność obcych atomów, nie tylko celowych domieszek, ale również niepożądanych atomów – niesamoistnych defektów punktowych. Stąd wyznaczenie wpływu domieszek było najważniejszym celem niniejszej pracy. Na podstawie wyznaczonych precyzyjnych i dokładnych pomiarów parametrów sieciowych określono koncentrację boru i tlenu w monokryształach Si-Cz. Wykazano, że powodem kontrakcji sieci Si jest obecność substytucyjnego boru.

Zgodnie z wyprowadzoną zależnością $a = 0.5431 - 3.2 \cdot 10^{-24} \cdot C_B$, wykazano, że parametr sieciowy Si maleje aż do granicy wykrywalności, która w przypadku boru wynosi $C_B = 2.1 \cdot 10^{16}$ cm⁻³. Przy małej koncentracji boru sieć ulegała nieznacznej ekspansji w porównaniu z parametrem sieciowym wzorca Si – Waso 9, $a = 0.543\ 098\ 367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8}$ nm, co wiązało się z obecnością tlenu. W silnie domieszkowanych borem monokryształach Si nie obserwowano wpływu tlenu na zmianę parametrów sieciowych. Koncentracja tlenu, która także została wyznaczona w oparciu o zmiany parametrów sieciowych i współczynnik konwersji sieci β , wahała się od $2.2 \cdot 10^{17}$ - $1.5 \cdot 10^{18}$. W podobny sposób wykazano, że pod wpływem domieszki fosforu występują tylko nieznaczne zmiany parametrów sieciowych, a granicą wykrywalności fosforu jest koncentracja $C_P = 1 \cdot 10^{18}$ cm⁻³. Dla antymonu granicą wykrywalności w metodzie Bonda jest koncentracja $C_{Sb} = 1 \cdot 10^{16}$ cm⁻³.

Wprowadzanie domieszek do stopu w trakcie wzrostu monokryształów Si jest procesem skomplikowanym. Z powodu segregacji domieszek i warunków wzrostowych pojawiają się problemy z homogenicznością składu. W związku z tym prowadzone były badania mające na celu określenie rozkładu domieszki boru o wysokiej koncentracji boru, $C_B = 1 \cdot 10^{19}$ cm⁻³. Badania te wykazały radialnie zmienną koncentrację boru, która mogła być związana z tworzeniem się, przy dużej jego koncentracji zarodków defektów w postaci kompleksów B₂O₃.

Analogiczne badania przeprowadzono w monokryształach $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ w celu określenia segregacji germanu. Z dokładnej analizy subtelnych zmian parametrów sieciowych ujawniono zmieniającą się radialną koncentrację Ge w badanym monokryształe. Zmiany koncentracji wahały się od $C_{\text{Ge}} = 4.1 \%$ at. w obszarze zdefektowania typu „striations” do $C_{\text{Ge}} = 4.24 \%$ at. w obszarze pozbawionym tego typu zdefektowania. Otrzymane wartości należy jednak traktować wyłącznie jakościowo, ponieważ średnica wiązki promieniowania rentgenowskiego padającego na badany monokryształ wynosiła około 0.5 mm i obejmowała obszar kilku prążków. Wyznaczona koncentracja była wartością uśrednioną z tego obszaru.

W procesach technologicznych, a także pod wpływem napromieniowania monokryształów Si neutronami lub elektronami mogą tworzyć się mikrowydzienia SiO_x . Odgrywają one ważną rolę jako samoistne centra getterujące, które prowadzą do tworzenia się oczyszczonych stref w układach scalonych. Procesy zachodzące w monokryształach Si napromieniowanych elektronami lub neutronami są bardzo złożone i zależą od wielu czynników, takich jak ciśnienie, temperatura i dawka napromieniowania. Pomiary metodą Bonda monokryształów Si-Cz napromieniowanych elektronami wykazały wzrost parametrów sieciowych w procesie wygrzewania od 720 – 1270 K pod wysokim ciśnieniem $p = 1.1 \text{ GPa}$. Względna zmiana parametrów sieciowych w badanych monokryształach wahała się od $\Delta a/a = 6.75 \cdot 10^{-7}$ dla monokryształu wygrzewanego w temperaturze 720 K do $\Delta a/a = 4.85 \cdot 10^{-6}$ dla monokryształu wygrzewanego w temperaturze 1270 K. Porównania te odnoszono do parametru sieciowego wzorcowego monokryształu Si-FZ, $a_p = 0.543098367 \pm 5.2 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$, który nie był wygrzewany ani napromieniowany. Przeprowadzone pomiary wykazały tylko bardzo subtelne zmiany parametru sieciowego pod wpływem napromieniowania neutronami. Względne zmiany wynoszą $\Delta a/a = 5 \cdot 10^{-6}$ i są w granicach błędów pomiarowych. Mogły być one spowodowane generowaniem się defektów typu wakans – tlen międzywęzłowy.

Doświadczenia zdobyte przy analizie zmian parametrów sieciowych wyznaczanych przy pomocy metody Bonda, modelowych monokryształów Si zostały wykorzystane w badaniach innych monokryształów. Były to szeroko stosowane we współczesnej optoelektronice niobiany litu (LiNbO_3), granaty itrowe - glinowe ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) i wanadiany itrowe (YVO_4). Ponieważ zastosowania aplikacyjne wyżej

wymienionych monokryształów uzależnione są od wprowadzonej do nich domieszki i jej koncentracji, posłużono się metodą Bonda do określenia zmian parametrów sieciowych pod wpływem stosowanych standardowo domieszek. W tym przypadku musiała ulec zmianie metodyka pomiarów.

Przeprowadzone pomiary parametrów sieciowych monokryształów LiNbO_3 w zależności od koncentracji domieszki jaką był Dy i mieszanina Er + Yb wykazywały wzrost parametru sieciowego a i c . Na podstawie danych literaturowych stwierdzono, że wynikające zmiany parametrów sieciowych mogą wynikać z różnic w długościach wiązań oktaedrów tlenowych, w których lokują się atomy domieszek. Głównie dotyczy to oktaedru tlenowego, w którym znajduje się jon litu. Ponieważ większość z domieszek ziem rzadkich posiada duże promienie jonowe mogą się one lokować tylko w oktaedrach tlenowych w strukturze niobianu litu, powodując w efekcie wzrost parametrów sieciowych w porównaniu do niedomieszkowanych monokryształów LiNbO_3 .

Pomiary parametrów sieciowych monokryształów $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ domieszkowanych jonami Yb^{3+} wykazały występowanie linowej zależności zmian parametrów sieciowych w szerokim zakresie koncentracji domieszki. Wykazano przy tym, że w przypadku monokryształów $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ możliwe jest domieszkowanie jonami Yb^{3+} do 25 % at., które nie wpływa na zmiany strukturalne.

Badania prowadzone na monokryształach wanadianu itrowego (YVO_4) domieszkowanego neodymem wykazały wzrost parametrów sieciowych pod wpływem wprowadzonej domieszki. Prawdopodobną przyczyną wzrostu parametrów sieciowych było lokowanie się jonów Nd^{3+} w miejsca zajmowane przez jony Y^{3+} . Zmiany w parametrach sieciowych badanych monokryształów nie mają jednak związku ze zmianami strukturalnymi wynikającymi ze zmiennej stechiometrii. Wynika to z faktu, że stosunek parametru sieciowego c/a dla wszystkich badanych monokryształów był stały i wynosił $c/a = 0.833$. Przy koncentracji 1% at. Nd parametry sieciowe w porównaniu z monokryształem niedomieszkowanym wzrosły odpowiednio o $\Delta a = 7.59 \cdot 10^{-5}$ nm i $\Delta c = 1.45 \cdot 10^{-4}$ nm, natomiast dla koncentracji 2% at. Nd o $\Delta a = 4.5 \cdot 10^{-4}$ nm i $\Delta c = 2.8 \cdot 10^{-4}$ nm w porównaniu z monokryształem niedomieszkowanym. Zmiany parametrów sieciowych w monokryształach YVO_4 skorelowano z pomiarami prędkości akustycznej i dyfuzyjności cieplnej. Porównując

otrzymane wyniki prędkości fali akustycznej z pomiarami parametrów sieciowych można dojść do wniosku, że zmiany te wynikają z możliwości występowania defektów i ich aglomeratów powyżej koncentracji 1 % at. neodymu. Największe wartości dyfuzyjności cieplnej i prędkości fali akustycznej otrzymano dla kierunku typu [001] w którym obserwuje się liniową zależność zmian parametrów sieciowych pod wpływem zmiennej koncentracji domieszki. Porównywalnie niskie wartości otrzymano dla dwóch pozostałych kierunków w których powyżej 1 % at. Nd parametr sieciowy a odbiega od zależności liniowej.

Reasumując, dzięki zastosowaniu metody Bonda możliwe było określenie wpływu domieszkowania monokryształów stosowanych we współczesnej elektronice i optoelektronice na zmiany parametrów sieciowych. Metoda ta okazała się do tego celu doskonałym narzędziem, a wyniki z przeprowadzonych badań zostały opublikowane w kilkunastu publikacjach o zasięgu krajowym i zagranicznym.

16. Wnioski.

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych potwierdzono założenia sformułowane w tezie niniejszej rozprawy doktorskiej, która miała na celu określenie wpływu defektów punktowych ze szczególnym uwzględnieniem domieszek na zmiany parametrów sieciowych, a w szczególności:

1. Za pomocą dyfraktometrycznej metody Bonda o precyzji $\delta a/a \leq 10^{-6}$ wyznaczono parametry sieciowe doskonałych, bezdefektowych monokryształów Si-FZ i Si-Cz, które mogą być użyte jako wzorce w badaniach materiałowych.
2. Określono graniczną koncentrację typowych, celowo wprowadzonych domieszek występujących w monokryształach Si możliwą do zidentyfikowania przy użyciu metody Bonda. I tak dla domieszki boru wynosi ona $C_B = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, dla fosforu $C_P = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a dla antymonu $C_{Sb} = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.
3. Wykazano, że przy dużej koncentracji boru, $C_B = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ występują systematyczne, radialne zmiany parametrów sieciowych związane z segregacją domieszki w monokryształach Si-Cz.
4. W monokryształach $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ stwierdzono, że wyraźna segregacja germanu ma miejsce w monokryształach Si-Cz, co potwierdzają nie tylko radialne zmiany parametrów sieciowych (od $0.544\,041 \pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$ – $0.544\,061 \pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$), ale także zmienny kontrast ujawniony wcześniej na topogramach rentgenowskich metodą Langa typu „striations”.
5. Wartości parametrów sieciowych monokryształów Si-Cz tylko w nieznacznym stopniu ulegają zmianom pod wpływem napromieniowania elektronami lub neutronami. Wyraźne zmiany obserwowane były jedynie w monokryształach poddanych procesowi HT – HP.
6. W monokryształach stosowanych w optoelektronice, takich jak LiNbO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ i YVO_4 , wykazano wyraźne zmiany wartości parametrów sieciowych spowodowane lokowaniem się różnego rodzaju domieszek ziem rzadkich w ich sieci krystalicznej.

-
- [1] J. Żmija, Otrzymywanie monokryształów, PWN, Warszawa 1988.
- [2] D. Windisch, P. Becker, Phys. Stat. Sol. (a) **118**, 379 (1990).
- [3] K. Abe, K. Terashima, T. Matsumoto, S. Maeda, H. Nakanishi, J. Cryst. Growth **186**, 557 (1998).
- [4] Z. Wokulski, Phys. Stat. Sol. (a) **120**, 175 (1990).
- [5] P. Gibbs, Kinetics of High-Temperature Processes, W.D. Kingery (Ed.), J. Wiley, New York 1959.
- [6] P. Shoukui, J. Benxue, J. Xiongwei, Q. Jiangrong, Z. Congshen, J. Cryst. Growth, **263**, 648 (2004).
- [7] T.S. Plaskett, Trans. Met. Soc. AIME **233**, 809 (1965).
- [8] T. Abe, T. Samizo, S. Muruyama, Jpn. J. Appl. Phys. **5**, 255 (1966).
- [9] H. Hattori, N. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1773 (1966).
- [10] J. Chikawa, Y. Asada, I. Fujimoto, J. Appl. Phys. **41**, 1992 (1970).
- [11] Y. Okada, Phys. Rev. B **41**, 10741 (1990).
- [12] S. Dannefaer, P. Mascher, D. Kerr, Phys.Rev.Lett. **52**, 2195 (1984).
- [13] N.V. Veselovskaya, E.G. Sheikhet, K.N. Neimark, E.S. Falkevich, Rost i legirovanie poluprovodnikovyx kristallov i plienok, vol. 2 (Nauka, Novosibirsk, 1977) 284.
- [14] M. Itsumi, F. Kiyosumi, Appl. Phys. Lett. **40**, 496 (1982).
- [15] M. Itsumi, H. Akiya, T. Ueki, M. Tomita, M. Yamawaki, J. Appl. Phys. **78**, 5984 (1995).
- [16] M. Miyazaki, S. Miyazaki, Y. Yanase, T. Ochiai, T. Shigematsu, Jpn. J. Appl. Phys. **34** 6303 (1995).
- [17] A.A. Sitnikova, L.M. Sorokin, I.E. Talanin, E.G. Sheikhet, E.S. Falkevich, Phys. Stat. Sol. (a) **81**, 433 (1984).
- [18] A.A. Sitnikova, L.M. Sorokin, I.E. Talanin, Phys. Stat. Sol. (a) **90**, K31 (1985).
- [19] A.A. Sitnikova, L.M. Sorokin, I.E. Talanin i in., Fizika Tverdego Tela **28**, 1829 (1986).
- [20] A.A. Sitnikova, L.M. Sorokin, I.E. Talanin i in., Fizika Tverdego Tela **29**, 2623 (1987).
- [21] V.T. Bublik, N.M. Zotov, Cryst. Rep. **42**, 1033 (1997).
- [22] H. Föll, B.O. Kolbesen, J. Appl. Phys. **8**, 319 (1975).
- [23] K. Tempelhoff, N. Van Sung, Phys. Stat. Sol. (a) **70**, 441 (1982).

- [24] T. Y. Tan, U. Gösele, *J. Appl. Phys. A* **37**, 1 (1985).
- [25] J. Heinen, *J. Cryst. Growth* **58**, 596 (1984).
- [26] V. V. Voronkov, *J. Cryst. Growth* **59**, 625 (1982).
- [27] V. V. Voronkov, M. G. Milvidskii, *Kristallografiya* **33**, 471 (1988).
- [28] V. V. Voronkov, R. Falster, *J. Cryst. Growth* **194**, 76 (1998).
- [29] R. Falster, V. V. Voronkov, *Mater. Sci. Eng. B* **73**, 69 (2000).
- [30] T. Sinno, E. Dornberger, W. von Ammon, R. A. Brown, F. Dupret, *Materials Science and Engineering* **28**, 149 (2000).
- [31] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo, T. Nozaki, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 975 (1973).
- [32] S. Messoloras, R. C. Newman, R. J. Stewart, J. H. Tucker, *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 14 (1987).
- [33] J. C. Mikkelsen, Jr., *Oxygen, Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Silicon*, Materials Research Society, Princeton, NJ, 19 (1986).
- [34] S. T. Lee, D. Nichols, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1001 (1985).
- [35] S. T. Lee, D. Nichols, *Oxygen, Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Silicon*, Materials Research Society, Princeton, NJ, 31 (1986).
- [36] M. Livingston, S. Messoloras, R. C. Newman, B. C. Pike, R. J. Stewart, N. J. Binns, W. P. Brown, J. G. Wilkes, *J. Phys. C* **17**, 6253 (1984).
- [37] Y. Itoh, T. Nozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 279 (1985).
- [38] J. Gass, H. H. Müller, H. Stüssi, S. Schweitzer, *J. Appl. Phys.* **51**, 2030 (1980).
- [39] R. A. Craven, *Semiconductor Silicon*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 254 (1981).
- [40] W. Wijaranakula, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1185 (1991).
- [41] M. Stavola, J. R. Patel, L. C. Kimerling, P. E. Freeland, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 73 (1983).
- [42] R. C. Newman, A. S. Gates, E. M. Livingston, *J. Phys. C* **16**, L667 (1983).
- [43] J. Gass, H. H. Müller, H. Stüssi, S. Schweitzer, *J. Appl. Phys.* **51**, 2030 (1980).
- [44] J. C. Mikkelsen, *J. Appl. Phys. Lett.* **41**, 871 (1982).
- [45] R. C. Newman, *Defects in Electronic Materials*, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 25 (1988).
- [46] J. L. Benton, L. C. Kimerling, M. Stavola, *Physica B* **116**, 271 (1983).

- [47] M. Stavola, L. C. Snyder, Defects in Silicon, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 61 (1983).
- [48] A. Borghesi, A. Sassella, P. Geranzani, M. Porrini, B. Pivac, Materials Science and Engineering B **73**, 145 (2000).
- [49] W. C. O'Mara, Defects in Silicon, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 120 (1983).
- [50] S. Chen, E. Q. Zeng, Y. X. Huang, H. J. Ye, C. M. Hu, D. K. Schroder, Appl. Phys. A **55**, 317 (1992).
- [51] X. Huang, K. Terashima, K. Izunome, S. Kimura, J. Cryst. Growth **149**, 59 (1995).
- [52] K. Hoshikawa, X. Huang, Materials Science and Engineering B **72**, 73 (2000).
- [53] L.B. Xu, Journal of Cryst. Growth **200**, 414 (1999).
- [54] W. Lin, M. Stavola. J. Electrochem. Soc. **132**, 1412 (1985).
- [55] M. Stavola, J. R. Patel, L. C. Kimerling, Appl. Phys. Lett. **42**, 73 (1983).
- [56] F. Shimura, R.S. Hackett, Appl. Phys. Lett. **48**, 224 (1986).
- [57] W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, M. Pawłowska, B. Surma, S. Strzelecka, J. Alloys and Compd. **362**, 301 (2004).
- [58] A. Bazalli, G. Borionetti, R. Falster, D. Gambaro, L. Mule'Stagno, M. Olmo, R. Orizio, M. Porrini, Materials Science in Semiconductor Processing **4**, 23 (2001).
- [59] I.V. Antonova, V.P. Popov, S.S. Shaimeev, Physica B **253**, 123 (1998).
- [60] S. M. Hu, Appl. Phys. Lett. **36**, 561 (1980).
- [61] S. M. Hu, J. Appl. Phys. **52**, 3974 (1981).
- [62] N. Inoue, J. Osaka, and K. Wada, J. Electrochem. Soc. **129**, 2780 (1982).
- [63] S. M. Hu, Materials Research Society Symp. **59**, 249 (1986).
- [64] N. Inoue, K. Watanabe, K. Wada, J. Osaka, J. Cryst. Growth **84**, 21 (1987).
- [65] J. Vanhellefont, C. Claeys, J. Appl. Phys. **62**, 3960 (1987).
- [66] J. Vanhellefont, C. Claeys, J. Appl. Phys. **71**, 1073 (1992).
- [67] A.J.R. de Kock, W. M. Van de Wijgert, Appl. Phys. Lett. **38**, 888 (1981).
- [68] G. S. Oehrlm, J. L. Lindstrom, J. W. Corbett, Appl. Phys. Lett. **40**, 241 (1982).
- [69] K. Wada, H. Nakanishi, H. Takaoka, N. Inoue, J. Cryst. Growth **57**, 535 (1982).
- [70] R. A. Craven, Materials Research Society Symp. **36**, 159 (1985).
- [71] A. Bourret, J. Thibault – Desseaux, D.N. Seidman, J. Appl. Phys. **55**, 825 (1984).

- [72] J. Vanhellefont, C. Claeys, *J. Appl. Phys.* **62**, 3960 (1987).
- [73] N. Inoue, K. Wada, J. Osaka, *Semiconductor Silicon*, The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 282 (1981).
- [74] M. Livingston, S. Messoloras, R. C. Newman, B. C. Pike, R. J. Stewart, N. J. Binns, W. P. Brown, J. G. Wilkes, *J. Phys. C* **17**, 6253 (1984).
- [75] F.A. Ponce, S. Hahn, *Materials Research Society Symp. Proc.* **31**, 153 (1984).
- [76] D. Hwang, B. Lee, H. Yoo, O. Kwon, *J. Cryst. Growth* **213**, 57 (2000).
- [77] K. Wada, H. Nakanishi, H. Takaoka, N. Inoue, *J. Cryst. Growth* **57**, 535 (1982).
- [78] W. A. Tiller, S. Hahn, and F. A. Ponce, *J. Appl. Phys.* **59**, 3255 (1986).
- [79] H. Bender, *Phys. Stat. Sol. (a)* **86**, 245 (1984).
- [80] Y. Kamiura, E. Hashimoto, K. Endo, *J. Appl. Phys.* **61**, 2478 (1987).
- [81] L Lindström, H. Weman, G. S. Oehrlein, *Phys. Stat. Sol. (a)* **99**, 581 (1987).
- [82] P Wagner and J. Hage, *Appl. Phys. A* **49**, 123 (1989).
- [83] M. Stavola, K. M Lee, *Oxygen, Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Crystalline Silicon*, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 95 (1986).
- [84] M. Tajima, U. Gösele, I. Weber, R. Sauer, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 270 (1983).
- [85] P. Gaworzewski, K. Schmalz, *Phys. Stat. Sol. (a)* **77**, 571 (1983).
- [86] J. W. Cleland, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2127 (1982).
- [87] K. Schmalz, P. Gaworzewski, *Phys. Stat. Sol. (a)* **64**, 151 (1981).
- [88] P. M. Grinshtein, G. V. Lazareva, E. V. Orlova, Z. A. Salnik, V. I. Fistul, *Sov. Phys. Semicond.* **12**, 68 (1978).
- [89] J. J. Qian, Z. G. Wang, S. K. Wan, L. Y. Lin, *J. Appl. Phys.* **68**, 954 (1990).
- [90] W. Wijaranakula, J. H. Matlock, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1964 (1990).
- [91] W. Wijaranakula, *J. Appl. Phys.* **72**, 4026 (1992).
- [92] A. Bourret, *Oxygen, Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Crystalline Silicon*, Materials Research Society, Princeton, NJ, 223 (1986).
- [93] Y. Matsushita, *J. Cryst. Growth* **56**, 516 (1982).
- [94] F. A. Ponce, T. Yamashita, S. Hahn, *Defects in Silicon*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 105 (1983).
- [95] Y Matsushita, S. Kishino, M. Kanamori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L101 (1980).
- [96] F. Shimura, H. Tsuya, T. Kawamura, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 483 (1980).
- [97] K. Wada, N. Inoue, J. Osaka, *Defects in Semiconductors II*, North-Holland, Amsterdam, 125 (1983).

- [98] K. Marsden, T. Kanda, M. Okui, M. Hourai, T. Shigematsu, *Materials Science and Engineering B* **36**, 16 (1996).
- [99] H. S. Cho, H. W. Lee, Y. K. Kim, D. Buck, J. Rigotti, J. Yeh, S. Hahn, W. A. Tiller, *Defects in Silicon II*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 189 (1991).
- [100] J.A. Vergés, D. Glötzel, M. Cardona, O.K. Andersen, *Phys. Stat. Sol. (b)* **113**, 519 (1982).
- [101] U. Pietch, K. Unger, *Phys. Stat. Sol. (a)* **80**, 165 (1983).
- [102] L. Narici, D.H. Douglass, *Phys. Rev. B* **34**, 1126 (1986).
- [103] P. Wilson, *Solid State Electronics*, **15**, 961 (1972).
- [104] G.L. Pearsen, J. Bardeen, *Phys. Rev.* **75**, 865 (1949).
- [105] F.H. Horn, *Phys. Rev.* **97**, 1521 (1955).
- [106] S. Kishino, *Adv. X-ray Anal.* **16**, 367 (1973).
- [107] G. Celotti, D. Nobili, P. Ostoja, *J. Mater. Sci.* **9**, 821 (1974).
- [108] A. Fukuhara, Y. Takano, Fukumori et al., *Acta Cryst. A* **33**, 137 (1977).
- [109] J. Baribeau, S. Rolfe, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2129 (1991).
- [110] P. Becker, Determination of the effective sizes of impurity atoms in silicon single by lattice spacing measurements. W: *Proc. VII Intern. School on Defects in Crystals*. World Scientific. Singapore 1987, 118.
- [111] H. Holloway, S.L. McCarthy, *J. Appl. Phys.* **73**, 103 (1993).
- [112] H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 1776 (1961).
- [113] P. Becker, K. Dorenwendt, G. Ebeling, R. Lauer, W. Lucas, R. Probst, H.J. Rademacher, G. Reim, P. Seyfried, H. Siegert, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1540 (1981).
- [114] H. Siegert, P. Becker, P. Seyfried, *Z. Physik B* **56**, 273 (1984).
- [115] S.M. Hu, *J. Appl. Phys.* **70**, R53 (1991).
- [116] G.S. Cargill, J. Angilello, K.L. Kavanagh, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1748 (1988).
- [117] C. Liu, H. Wang, Y. Li, Q. Wang, B. Ren, Y. Xu, D. Que, *J. Cryst. Growth* **196**, 111 (1999).
- [118] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster, *Phys. Rev. A* **56**, 4554 (1997).
- [119] J. Härtwig, S. Großwig, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **115**, 369 (1989).
- [120] J. Härtwig, G. Hölzer, J. Wolf, E. Förster, *J. Appl. Cryst.* **26**, 539 (1993).

- [121] E. Gałdecka, X – ray diffraction methods: single crystal., International Tables for Crystallography, vol. C, rozdz. 5.3, 505 (2006).
- [122] M. Hart, J. Cryst. Growth, **55**, 409 (1981).
- [123] R.D. Deslattes, A. Henins, Phys. Rev. Lett. **31**, 972 (1973).
- [124] P. Becker, K. Dorenwendt, G. Ebeling, R. Lauer, W. Lucas, R. Probst, H.J. Rademacher, G. Reim, P. Seyfried, H. Siegert, Phys. Rev. Lett. **46**, 1540 (1981).
- [125] D. Windisch, P. Becker, Phys. Stat. Sol. (a) **118**, 379 (1990).
- [126] A. Bergamin, G. Cavagnero, G. Mana, G. Zosi, Eur. Phys. J. B **9**, 225 (1999).
- [127] A. Bergamin, G. Cavagnero, G. Mana, G. Zosi, J. Appl. Phys. **82**, 5396 (1997).
- [128] P. Seyfried, P. Becker, D. Windisch, Precision Engineering, **10**, 35 (1988).
- [129] P.F. Fewster, J. Mat. Science: Materials in Electronics, **10**, 175 (1999).
- [130] J.F.C. Baker, M. Hart, M.A.G. Halliwell, R. Heckingbottom, Solid-State Electronics, **19**, 331 (1976).
- [131] P. Becker, M. Gläser, Meas. Sci. Technol. **14**, 1249 (2003).
- [132] P. Becker, H. Bettin, H. Danzebrink, M. Gläser, U. Kuetgens, A. Nicolaus, D. Schiel, P. De Bièvre, S. Valkiers, P. Taylor, Metrologia **40**, 271 (2003).
- [133] M. Moore, S. Downes, D. Bayliss, J. Appl. Cryst. **37**, 1004 (2004).
- [134] E.R. Cohen, B.N. Taylor, CODATA Bulletin, Pergamon Press, **63**, 25 (1986).
- [135] W.L. Bond, Acta Cryst. **13**, 814 (1960).
- [136] C.R. Hubbard, F.A. Mauer, J. Appl. Cryst. **9**, 1 (1976).
- [137] S. Großwig, J. Härtwig, K.H. Jäckel, R. Kittner, W. Melle, Nauch. Appar. **1**, 29 (1986).
- [138] K. Wokulska, J. Härtwig, S. Großwig, Phys. Stat. Sol. (a) **121**, 539 (1990).
- [139] J. Härtwig, J. Bąk- Misiuk, H. Berger, H.G. Brühl, Y. Okada, S. Großwig, K. Wokulska, J. Wolf, Phys. Stat. Sol. (a) **142**, 19 (1994).
- [140] M. Lefeld-Sosnowska, Z. Grygoruk, K. Wokulska, J. Blazewicz, J. of Phys. D, **34**, A144 (2001).
- [141] H. Ohmori, M. Tomita, N. Tsuchiya, Y. Matsushita, Adv. X-ray Anal. **34**, 577 (1991).
- [142] J. Kucytowski, K. Wokulska, Cryst. Res. Technol. **40**, 424 (2005).
- [143] K. Wokulska, J. Härtwig, S. Großwig, Phys. Stat. Sol. (a) **121**, 539 (1990).
- [144] Y. Okada, Y. Tokumaru, J. Appl. Phys. **56**, 314 (1984).

- [145] J. Härtwig, G. Hölzer, E. Förster, K. Goetz, K. Wokulska, J. Wolf, *Phys. Stat. Sol. (a)* **143**, 23 (1994).
- [146] M. Deutsch, M. Hart, *Phys. Rev. B*, **26**, 5558 (1982).
- [147] N. Maskil, M. Deutsch, *Phys. Rev. A*, **37**, 2947 (1988).
- [148] S. Großwig, J. Härtwig, U. Alter, A. Christoph, *Cryst. Res. Technol.* **18**, 501 (1983).
- [149] A. Segmüller, *Adv. X-Ray Anal.* **13**, 455 (1970).
- [150] J. Burke, M.V. Tomkeieff, *Acta Cryst. A* **24**, 683 (1968).
- [151] J. Burke, M.V. Tomkeieff, *J. Appl. Cryst.* **2**, 247 (1969).
- [152] V. Walder, J. Burke, *J. Appl. Cryst.* **4**, 337 (1971).
- [153] M. Nemiroff, *J. Appl. Cryst.* **15**, 375 (1982).
- [154] L. V. Azarof, R. Kaplow, N. Kato, R.J. Weiss, A.J.C. Wilson, R.Y. Young, *X-Ray Diffraction*, McGraw Hill 1974.
- [155] Z.G. Pinsker, *Dinamiczeskoje rassejanie rentgenowskich luczej w idealnych kristałłach*, Nauka, Moskwa 1974.
- [156] Y. Okada, Y. Tokumaru, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 975 (1986).
- [157] M. Polcarowa, K. Godwod, J. Bąk – Misiuk, S. Kadečkowa, J. Bradler, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **106**, 17 (1988).
- [158] H. Berger, *X-Ray Spectrom.* **15**, 241 (1986).
- [159] S. Großwig, *Ph. Thesis*, FSU Jena, 1984.
- [160] Y. Okada, Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.* **56**, 314 (1984).
- [161] C.R. Hubbard, H.E. Swanson, F.A. Mauer, *J. Appl. Cryst.* **8**, 45 (1975).
- [162] C.R. Hubbard, *J. Appl. Cryst.* **16**, 285 (1983).
- [163] L. Kieffer, R. McKenzie, C.R. Hubbard, C. Robbins, N. Wong, *National Bureau of Standards Certificate: SRM 640b*, National Bureau of Standards, Gaihersburg, MD 20899, USA (1987) 1-4.
- [164] J.P. Cline, R.D. Deslattes, J-L. Staudenmann, E.G. Kessler, L.T. Hudson, A. Henins, R.W. Cheary, *National Institute of Standards and Technology Certificate: SRM 640c*, NIST, Gaihersburg, MD 20899, USA (2000).
- [165] A. Bergamin, G. Cavagnero, G. Mana, G. Zosi, *J. Appl. Phys.* **82**, 5396 (1997).
- [166] R. L. Barns, *Mat. Res. Bull.* **2**, 273 (1967).

- [167] K. Łukaszewicz, D. Kucharczyk, M. Malinowski, A. Pietraszko, *Kristall und Technik*, **13**, 561 (1978).
- [168] Y. Okada, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **15**, 1060 (1982).
- [169] Standard Practice for Conversion between resistivity and dopant density for Boron-doped, Phosphorus-doped, and Arsenic-doped silicon, ASTM Designation: F 723-99, *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, **10.05**, 1 (2000).
- [170] J.D. Murphy, P.R. Wilshaw, B.C. Pygall, S. Senkader, R.J. Falster, *J. Appl. Phys.* **100**, 103531 (2006).
- [171] J. Kim, J. Choi, H. Cho, H.W. Lee, H. Yoo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 1370 (2001).
- [172] K. Choe, *J. Cryst. Growth*, **147**, 55 (1995).
- [173] S. Matsumoto, I. Ishihara, H. Kaneko, H. Harada, T. Abe, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 957 (1985).
- [174] N.V. Abrasimov, S.N. Rossolenko, V. Alex, A. Gerhardt, W. Schröder, *J. Cryst. Growth*, **166**, 657 (1996).
- [175] M.F.A. Alias, N.N. Rammo, M.N. Makadsi, *Renewable Energy* **24**, 347 (2001).
- [176] E. Kasper, A. Schuh, G. Bauer, B. Holländer, H. Kibbel, *J. Cryst. Growth* **157**, 68 (1995).
- [177] M. Lefeld-Sosnowska, Z. Grygoruk, K. Wokulska, J. Blazewicz, *J. of Phys. D*, **34**, A144 (2001).
- [178] J.F.C. Baker, M. Hart, *Acta Cryst. A* **31**, 364 (1975).
- [179] J.L. Lindström, L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, B.G. Svensson, M. Kleverman, J. Hermansson, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **186**, 121 (2002).
- [180] J. Bąk – Misiuk, A. Misiuk, B. Surma, A. Shalimov, C.A. Londos, *Solid State Phen.* **108-109**, 169 (2005).
- [181] B. Surma, C.A. Londos, V.V. Emtsev, A. Misiuk, A. Bukowski, M.S. Potsidi, *Materials Science and Eng. B* **102**, 339 (2003).
- [182] A. Misiuk, B. Surma, J. Bąk – Misiuk, I.V. Antonova, S.A. Smagulova, *Vacuum* **77**, 513 (2005).
- [183] I.V. Antonova, C.A. Londos, J. Bąk – Misiuk, A.K. Gutakovskii, M.S. Potsidi, A. Misiuk, *Phys. Stat. Sol. (a)* **199**, 207 (2003).

- [184] J.L. Lindström, T. Hallberg, D. Åberg, B.G. Svensson, L.I. Murin, V.P. Markevich, *Mater. Sci. Forum*, **258-263**, 367 (1997).
- [185] J.L. Lindström, T. Hallberg, J. Hermansson, L.I. Murin, V.P. Markevich, M. Kleverman, B.G. Svensson, *Solid State Phenom.* **69-70**, 297 (1999).
- [186] J. Bąk – Misiuk, C.A. Londos, A. Misiuk, L.G. Fytros, H.B. Surma, J. Trela, K. Papastergiou, J. Domagała, *Int. J. of Inorg. Mat.* **3**, 1307 (2001).
- [187] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella, *J. Appl. Phys.* **77**, 4169 (1995).
- [188] T. Sasaki, T. Ono, G.A. Rozgonyi, *Electrochem. Solid – State Lett.* **2**, 589 (1999).
- [189] S.V. Bulyarskii, V.V. Svetukhin, V. Prihod'ko, *Semiconductors*, **33**, 1157 (1999).
- [190] A. Misiuk, *Ewolucja struktury defektowej Cz-Si z wytrąceniami tlenowymi zachodząca pod wpływem jednorodnych naprężeń (ciśnienia hydrostatycznego)*, Prace ITE, Warszawa 1993.
- [191] A. Misiuk, B. Surma, C.A. Londos, J. Bąk – Misiuk, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 1812 (2005).
- [192] C.A. Londos, M.S. Potsidi, A. Misiuk, J. Ratajczak, V.V. Emtsev, G. Antonaras, *J. Appl. Phys.* **94**, 4363 (2003).
- [193] J. Bąk – Misiuk, A. Shalimov, A. Misiuk, J. Härtwig, J. Trela, *J. Alloys Compd.* **401**, 64 (2005).
- [194] B.T. Matthias, J.P. Remeika, *Phys. Rev.* **76**, 1886 (1949).
- [195] R.S. Klein, G.E. Kugel, A. Maillard, K. Polgár, A. Péter, *Optical Materials* **22**, 171 (2003).
- [196] K. Chah, M. Aillerie, M.D. Fontana, G. Malovichko, *Optics Communications* **176**, 261 (2000).
- [197] L. Malicskó, A. Dékány, W. Erfurth, *Optical Materials* **7**, 51 (1997).
- [198] G. Burns, D.F. O'Kane, R.S. Title, *Phys. Rev.* **167**, 314 (1968).
- [199] J.K. Jones, J.P. de Sandro, M. Hampstead, D.P. Shepherd, A.D. Large, A.C. Tropper, J.S. Wilkinson, *Opt. Lett.* **20**, 1477 (1995).
- [200] H. Loro, M. Voda, F. Jaque, J. Garcia-Sole, J.E. Munoz-Santiuste, *J. Appl. Phys.* **77**, 5929 (1995).
- [201] R. Brinkman, W. Sohler, H. Suche, *Electron. Lett.* **27**, 415 (1991).
- [202] A.A. Balnom, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 112 (1965).

- [203] S.C. Abrahams, P. Marsh, *Acta Cryst. B* **42**, 61 (1986).
- [204] D. Taylor, *The Properties of Lithium Niobate*, EMIS Datareviews Series No.5, The Institute of Electrical Engineers (1989).
- [205] A. Lorenzo, H. Jaffrezic, B. Roux, G. Boulon, J. Garcia – Solé, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3735 (1995).
- [206] D. Xue, X. He, *Phys. Rev. B* **73**, 064113 (2006).
- [207] V. Bermúdez, M.D. Serrano, J. Tornero, E. Diégez, *Solid State Comm.* **112**, 699 (1999).
- [208] L. Rebouta, M. F. da Silva, J. C. Soares, D. Serrano, E. Diégez, F. Agulló – López, J. Torneto, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1070 (1997).
- [209] J. Bodzenta, B. Burak, M. Nowak, M. Pyka, M. Szałajko, M. Tanasiewicz, *Dental Materials*, **22**, 617 (2006).
- [210] M. Kruczek, E. Talik, H. Sakowska, M. Gała, M. Świrkowicz, *Cryst. Res. Technol.* **40**, 439 (2005).
- [211] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand, *Phys. Rev. B* **70**, 064109 (2004).
- [212] I. Shoji, T. Taira, A. Ikesue, *Optical Materials* **29**, 1271 (2007).
- [213] X. Xu, Z. Zhao, J. Xu, P. Deng, *J. Cryst. Growth*, **255**, 338 (2003).
- [214] M. Świrkowicz, M. Skórczakowski, J. Jabłczyński, A. Bajor, E. Tymicki, B. Kaczmarek, T. Łukasiewicz, *Opto – Electronics Review*, **13**, 213 (2005).
- [215] J.D. Kinsley, G.W. Ludwig, *J. Appl. Phys.* **41**, 370 (1970).
- [216] E.A. Mauder, L.G. Deshazer, *J. Opt. Soc. Am.* **61**, 684 (1971).
- [217] A.U. Zdobnicov, R.D. Kisrovskii, A.M. Korofkin, *Opt. Spectrosc.* **62**, 1049 (1987).
- [218] P. P. Yaney, L.G. Deshazer, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 1405 (1976).
- [219] R. Jabłoński, S.M. Kaczmarek et al., *J. Alloys Compd.* **300-301**, 310 (2000).
- [220] W.O. Milligan, L.W. Vernon, *J. Phys. Chem.* **56**, 145 (1952).
- [221] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand, *Phys. Rev. B* **70**, 064109 (2004).
- [222] H.R. Xia, L.X. Li, H.J. Zhang, *J. Appl. Phys.* **87**(1), 269 (2000).
- [223] I.M. Curelaru, E. Suoninen, P. Ahlqvist, P. Apell, E. Minni, T. Rönnhult, K.G. Strid, *Phys. Rev. B* **22**, 4698 (1980).

[224] H. Zhang, L. Zhu, X. Meng, Z. Yang, C. Wang, W. Yu, Y. Chow, M. Lu, *Cryst. Res. Technol.* **34**, 1011 (1999).

[225] H. Zhang, J. Liu, J. Wang, C. Wang, L. Zhu, Z. Shao, X. Meng, X. Hu, Y.T. Chow, M. Jiang, *Optics and Lasers in Eng.* **38**, 527 (2002).

[226] V.N. Matrosov, T.A. Matrosova, M.I. Kupchenko, A.G. Yalg, E.V. Petryakov, V.E. Kisel, V.G. Scherbitsky, N.V. Kuleshov, *Funct. Materials*, **12**, 755 (2005).

Tabela 1.	<i>Właściwości chemiczne, optyczne i dielektryczne kryształów zmieniające się pod wpływem defektów strukturalnych.....</i>	9
Tabela 2.	<i>Klasyfikacja mikrodefektów obserwowanych w monokryształach Si-Cz.....</i>	14
Tabela 3.	<i>Dane literaturowe koncentracji tlenu zmierzone technikami: IR – metoda w podczerwieni, CPAA – metoda aktywacji naładowanych cząstek, SIMS – metoda spektroskopii masowej jonów wtórnych.....</i>	15
Tabela 4.	<i>Współczynnik konwersji sieci β.....</i>	25
Tabela 5.	<i>Literaturowe dane wyznaczonych współczynników konwersji sieci β w domieszkowanym borem krzemie.....</i>	26
Tabela 6.	<i>Współczynniki konwersji sieci β obliczone z promieni kowalencyjnych dla Si domieszkowanego pierwiastkami V grupy układu okresowego.....</i>	27
Tabela 7.	<i>Metryczne długości promieniowania rentgenowskiego stosowane w dokładnych pomiarach parametrów sieciowych stosowanych współcześnie.....</i>	30
Tabela 8.	<i>Dokładność wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowych w badaniach monokryształów.....</i>	31
Tabela 9.	<i>Typowe błędy systematyczne mające wpływ na zmiany parametrów sieciowych.....</i>	41
Tabela 10.	<i>Poprawki dla pomiarów kąta θ_B ($\theta_B = 79.299^{\circ}$) monokryształu Si, symetryczny refleks 444, promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$.....</i>	43
Tabela 11.	<i>Poprawki dla pomiarów kąta θ_B ($\theta_B = 79.299^{\circ}$) monokryształu Si, orientacja powierzchni (100), asymetryczny refleks 444 promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$.....</i>	44
Tabela 12.	<i>Poprawki dla pomiarów kąta θ_B ($\theta_B = 47.473^{\circ}$) monokryształu Si, symetryczny refleks 333 promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$.....</i>	44
Tabela 13.	<i>Poprawki dla pomiarów kąta θ_B ($\theta_B = 68.439^{\circ}$) monokryształu Si, orientacja powierzchni (111), asymetryczny refleks 533 promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$.....</i>	44
Tabela 14.	<i>Parametry sieciowe monokryształu Si-Cz mierzone pod różnymi kątami ugięcia θ_B. Promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$.....</i>	46
Tabela 15.	<i>Parametry sieciowe wzorców polikrystalicznego krzemu</i>	52
Tabela 16.	<i>Wyniki pomiarów parametrów sieciowych monokrystalicznego wzorca Si_{KAT}.....</i>	54
Tabela 17.	<i>Wartości parametrów sieciowych monokryształów Si mierzone metodą Bonda</i>	54
Tabela 18.	<i>Parametry sieciowe monokryształów Si otrzymanych metodą topienia strefowego pochodzących z dwóch różnych źródeł.....</i>	55
Tabela 19.	<i>Koncentracja boru wyznaczona z pomiarów parametrów sieciowych.....</i>	58
Tabela 20.	<i>Koncentracja tlenu wyznaczona z pomiarów parametrów sieciowych.....</i>	59
Tabela 21.	<i>Zmiana parametrów sieciowych w funkcji koncentracji boru.....</i>	60

Tabela 22.	<i>Porównanie wartości koncentracji boru C_B w monokryształach Si wyznaczonej z pomiarów parametrów sieciowych i oporności właściwej.....</i>	62
Tabela 23.	<i>Parametry sieciowe monokryształów Si domieszkowanych fosforem i antymonem.....</i>	63
Tabela 24.	<i>Koncentracja domieszek typu n z pomiarów parametrów sieciowych i oporności właściwej.....</i>	64
Tabela 25.	<i>Zmiana parametrów sieciowych w funkcji koncentracji fosforu..</i>	65
Tabela 26.	<i>Radialne zmiany parametrów sieciowych monokryształu Si:Ge..</i>	68
Tabela 27.	<i>Parametry sieciowe i koncentracja tlenu w monokryształach Si napromieniowanych elektronami wygrzewanych pod ciśnieniem $p = 1.1$ GPa.....</i>	72
Tabela 28.	<i>Parametry sieciowe wyjściowych, nienapromieniowanych monokryształów Si.....</i>	73
Tabela 29.	<i>Parametry sieciowe monokryształów Si napromieniowanych neutronami i poddanych cyklowi HT – HP.....</i>	74
Tabela 30.	<i>Porównanie koncentracji tlenu międzywęzłowego $[O_I]$ i rozmiaru mikrodefektów d [nm] w monokryształach Si niewygrzewanych i poddanych wygrzewaniu w 1030 K.....</i>	74
Tabela 31.	<i>Porównanie koncentracji tlenu międzywęzłowego $[O_I]$ i rozmiaru mikrodefektów d [nm] w monokryształach Si niewygrzewanych i Si napromieniowanych neutronami oraz poddanych procesowi HT-HP.....</i>	75
Tabela 32.	<i>Parametry sieciowe domieszkowanych monokryształów $LiNbO_3$</i>	80
Tabela 33.	<i>Wyznaczone parametry sieciowe monokryształów Yb:YAG.....</i>	87
Tabela 34.	<i>Wyznaczone wartości parametrów sieciowych monokryształów YVO_4 domieszkowanych neodymem.....</i>	91
Tabela 35.	<i>Dyfuzyjność cieplna α i prędkości fal akustycznych v w monokryształach Nd:YVO₄.....</i>	93

Rysunek 1.	<i>Typowe przykłady zdefektowania sieci kryształów jonowych</i>	8
Rysunek 2.	<i>Centrum barwne typu F</i>	10
Rysunek 3.	<i>Pozycje międzywęzłowe atomów tlenu w sieci krzemu z pokazanymi wiązaniami kowalencyjnymi pomiędzy sąsiednimi atomami Si</i>	17
Rysunek 4.	<i>Poziomy domieszek w paśmie wzbronionym w kryształach Si</i> ...	22
Rysunek 5.	<i>Geometria pomiaru kąta Bragga w metodzie Bonda</i>	35
Rysunek 6.	<i>Dyfraktometr typu Bonda</i>	37
Rysunek 7.	<i>Schemat blokowy aparatury pomiarowej</i>	37
Rysunek 8.	<i>Rysunek poglądowy testu osi goniometru</i>	47
Rysunek 9.	<i>Zmiany parametrów sieciowych Si funkcji kąta ω</i>	49
Rysunek 10.	<i>Topogram otrzymany metodą Auleytnera monokryształu Si, refleks 224, promieniowanie Cu $K\alpha_1$</i>	50
Rysunek 11.	<i>Zmiany parametrów sieciowych w monokryształe Si zawierającym naprężenia</i>	51
Rysunek 12.	<i>Parametry sieciowe monokryształu Si w funkcji koncentracji boru</i>	57
Rysunek 13.	<i>Zmiany parametrów sieciowych i koncentracji boru w funkcji przemieszczania r w monokryształe Si-Cz</i>	66
Rysunek 14.	<i>Topografia Langa monokryształu Si:Ge uzyskana przy użyciu promieniowania $MoK\alpha_1$</i>	67
Rysunek 15.	<i>Radialne zmiany parametrów sieciowych w monokryształe Si:Ge</i>	69
Rysunek 16.	<i>Zmiany parametrów sieciowych w monokryształach Si napromieniowanych elektronami w funkcji temperatury wygrzewania</i>	72
Rysunek 17.	<i>Monokryształy $LiNbO_3$ otrzymane metodą Czochralskiego</i>	77
Rysunek 18.	<i>Komórka elementarna struktury $LiNbO_3$ wzdłuż osi z</i>	78
Rysunek 19.	<i>Struktura monokryształu $LiNbO_3$ prostopadle do kierunku [001]</i>	79
Rysunek 20.	<i>Zmiany parametrów sieciowych a i c w funkcji koncentracji dysprozu w monokryształach $LiNbO_3$</i>	81
Rysunek 21.	<i>Zmiany parametrów sieciowych a i c w funkcji koncentracji iterbu w monokryształach $LiNbO_3$</i>	82
Rysunek 22.	<i>Zmiany dyfuzyjności cieplnej w domieszkowanych monokryształach $LiNbO_3$</i>	83
Rysunek 23.	<i>Zmiany prędkości fali akustycznej w domieszkowanych monokryształach $LiNbO_3$</i>	84
Rysunek 24.	<i>Monokryształ $Y_3Al_5O_{12}$ otrzymany metodą Czochralskiego</i>	85
Rysunek 25.	<i>Komórka elementarna $Y_3Al_5O_{12}$ prostopadle do kierunku [001]</i>	86
Rysunek 26.	<i>Parametr sieciowy a w funkcji koncentracji domieszki w monokryształach $Y_3Al_5O_{12}$</i>	87
Rysunek 27.	<i>Monokryształ YVO_4 otrzymany metodą Czochralskiego</i>	89
Rysunek 28.	<i>Elementarna komórka krystaliczna YVO_4 przedstawiona w płaszczyźnie prostopadłej do kierunków a) typu [001], b) typu [100], c) typu [010]</i>	90

Rysunek 29.	<i>Parametry sieciowe a i c w funkcji koncentracji domieszki w monokryształach YVO_4 domieszkowanych neodymem (a), powiększony fragment wykresu o koncentracji Nd 0 – 1.2 % at.....</i>	92
Rysunek 30.	<i>Zmiany dyfuzyjności cieplnej w monokryształach Nd:YVO₄...</i>	94
Rysunek 31.	<i>Prędkości fali akustycznej w monokryształach Nd:YVO₄.....</i>	94