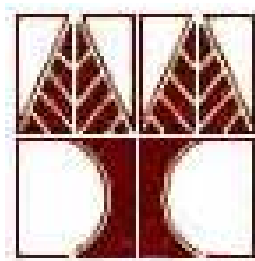


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ-ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Μελέτη της ιοντικής εμφύτευσης, της θερμικής ανόπτησης  
και του πάχους των δειγμάτων στη δυναμική των φορέων  
του πολυκρυσταλλικού πυριτίου χρησιμοποιώντας  
υπερταχείς παλμούς laser**



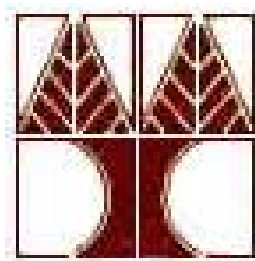
**Διδακτορική Διατριβή**

Λιουδάκης Ε. Εμμανουήλ

Υποβάλλεται για τη συμπλήρωση των απαιτήσεων απόκτησης του  
Διδακτορικού διπλώματος  
στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κύπρου  
Μάιος 2006

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ-ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Μελέτη της ιοντικής εμφύτευσης, της θερμικής ανόπτωσης  
και του πάχους των δειγμάτων στη δυναμική των φορέων  
του πολυκρυσταλλικού πυριτίου χρησιμοποιώντας  
υπερταχείς παλμούς laser**



**Διδακτορική Διατριβή**

του

Λιουδάκη Ε. Εμμανουήλ

Επιβλέπων καθηγητής: Ανδρέας Όθωνος

Υποβάλλεται για τη συμπλήρωση των απαιτήσεων απόκτησης του  
Διδακτορικού διπλώματος  
στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κύπρου  
Μάιος 2006

“Αφιερωμένο στη θεία μου τη Νίκη  
και στη σύζυγό μου Χρίστη”

## Σκέψεις-Ευχαριστίες

“Όσο μεγαλώνει το νησί της γνώσης  
τόσο διευρύνεται η ακτή της άγνοιας”

Με το πέρας αυτής της εργασίας νοιώθω πραγματικά υπερήφανος για το δρόμο που διάλεξα στο σταυροδρόμι της επιστημονικής αναζήτησης. Ένα δρόμο με «κακοτοπιές» αλλά και μικρές «κατηφορίτσες» που μου έδιναν ανάσα για να συνεχίσω. Αμέσως μετά την απόκτηση του μεταπτυχιακού μου τίτλου στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας στο Ηράκλειο Κρήτης, ξεκίνησα τη διδακτορική μου διατριβή στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κύπρου. Σε αυτά τα 4 χρόνια ασχολήθηκα με πολλά ενδιαφέροντα θέματα τόσο από πλευράς επιστήμης όσο και κοινωνικής καταξίωσης. Έμαθα να αγωνίζομαι για να καταφέρω κάτι με τον καλύτερο τρόπο· πολλές φορές κάτω από αντίξοες συνθήκες.

Η συμβολή μου στην απόκτηση του μεγαλύτερου μέρους του εξοπλισμού του Research Center of Ultrafast Science του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κύπρου αποτελεί για μένα μια μοναδική εμπειρία. Η συγγραφή ερευνητικών

προγραμμάτων και η απόκτηση αυτόνομης εργοδότησης μέσω αυτών με βοήθησε σημαντικά στο να ολοκληρώσω αυτή την έρευνα. Η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας με βρίσκει με μια σειρά καταξιωμένων ερευνητικών εργασιών (14 δημοσιεύσεις) σε διεθνή περιοδικά του χώρου και με μια σημαντική συνεισφορά σε ερευνητικά συνέδρια-σεμινάρια.

Το πιο σημαντικό ίσως κομμάτι κάθε έρευνας είναι η απόκτηση ερευνητικών συνεργασιών με Πανεπιστήμια και Ερευνητικά Κέντρα του εξωτερικού. Στην εργασία αυτή συνεργάστηκα με πολλά άτομα διεθνούς φήμης τα οποία αποτελούν πραγματικούς ερευνητές. Τα δείγματα που μελετώνται σε αυτή την εργασία παρασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος από την ομάδα της κ. Νασιοπούλου, την οποία ευχαριστώ για τη συνεργασία. Τις μεγαλύτερες όμως ευχαριστίες μου οφείλω στον Αναπληρωτή Καθηγητή Ανδρέα Όθωνος τον οποίο από την πρώτη στιγμή της γνωριμίας μας ξεχώρισα και εκτιμώ ιδιαίτερος. Ο άνθρωπος αυτός δεν αποτελεί για μένα ένα απλό συνεργάτη και τέλειο ερευνητή, αλλά ένα πραγματικό φίλο και συνάδελφο. Η συμβολή του στη διεξαγωγή αυτής της έρευνας είναι σημαντική και η τεράστια ερευνητική και υπολογιστική του εμπειρία αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της δουλειάς αυτής.

Στο σημείο αυτό νοιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τη γυναίκα μου Χρίστη Δημητριάδου για την αμέριστη συμπαράσταση της σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, την υπομονή της στις ερευνητικές μου ανησυχίες και στο γλυκό χαμόγελο της σε κάθε μου επιτυχία. Επίσης, δεν πρέπει να παραλείψω να ευχαριστήσω την ερευνητική μας ομάδα και ιδιαίτερος τα παιδιά: Χαράλαμπο, Κατερίνα, Λούκα και Χάρη για την τόσο ευχάριστη παρέα τους και τις μακρόχρονες συζητήσεις μας γύρω από τα ερευνητικά θέματα που μας απασχολούσαν.

Τέλος, να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου, το Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κύπρου και ιδιαίτερος την πενταμελή επιτροπή και το ακαδημαϊκό προσωπικό οι οποίοι μου έδωσαν την ευκαιρία να νοιώθω σήμερα ένας πραγματικός Διδάκτορας Φυσικής.

# **Ultrafast carrier dynamics of polycrystalline silicon samples: Effect of implantation, annealing and thickness**

PhD Thesis of

Emmanouil Lioudakis

*Research Center of Ultrafast Science, Department of Physics, University of Cyprus*

*P.O.Box 20537, 1678, Nicosia, Cyprus*

In this dissertation we report on femtosecond time-resolved measurements of the polycrystalline silicon samples. Ion implantation of dopant atoms into silicon generates non equilibrium levels of crystal defects that can lead to the detrimental effects of transient enhanced diffusion, incomplete dopant activation, and p-n junction leakage. In order to control all these effects, it is vital to have a clear understanding of ultrafast carrier dynamics (trapping time, diffusion coefficient and absorption coefficient) inside this material. This research focuses on the transient differential reflectivity and transmittance measurements and analyzes the results using a coupled diffusion equation model. Subsequent annealing recovers the periodicity obtaining a long-range ordering. The dielectric functions of this material upon implantation and annealing have been extracted using spectroscopic ellipsometry measurements. The effects of implantation and annealing on diffusion coefficient, absorption coefficient and captured times from the traps at different probing wavelength (using a super continuum source) have been studied. High fluence excitation measurements have been performed for implanted and annealed samples. Auger coefficient of highly implanted and annealed polycrystalline silicon sample has been found. The carrier dynamics of this material have been extensively studied as a function of the thickness of polycrystalline silicon layer. The transient induced absorption of ultrathin implanted and annealed polycrystalline silicon samples at different probing wavelengths reveals the free carrier absorption behaviour from lower to higher states. Relaxation times and efficiency of coupling between intravaley or intervalley transitions have been discussed in details. These parameters are key contributing factors for optoelectronics applications. Implanted samples serve traps to the carriers causing faster recombination than polycrystalline silicon sample. Finally, minimizing the size of embedding nanocrystals in silicon dioxide matrix, the induced absorption behaviour is consistent with quantum confinement theory and recently considerations of surface deformation states and the interior of silicon nanocrystals due to the embedding.

## **Κεφάλαιο 1-Εισαγωγή**

Εισαγωγή	1
----------	---

## **Κεφάλαιο 2-Πειραματικές διατάξεις χαρακτηρισμού**

2.1 Εισαγωγή	5
2.2 Ti: Sapphire regenerative amplifier system	6
2.3 Διάταξη χαρακτηρισμού υπερταχέων παλμών lasers	7
2.4 Διάταξη διέγερσης-ανίχνευσης	9
2.5 Φασματοσκοπική ελλειψομετρία	12

## **Κεφάλαιο 3-Ultrafast Processes in Semiconductors**

3.1 Εισαγωγή	15
3.2 Carriers relaxation	16
3.3 Αλληλεπίδραση φορέων	17
3.4 Ενδο-ενεργειακή σκέδαση φορέων-φωνονίων	18
3.5 Εξω-ενεργειακή σκέδαση φορέων-φωνονίων	19
3.6 Επανασύνδεση φορέων	21
3.6.1 Ακτινοβόλωση επανασύνδεση	22
3.6.2 Επανασύνδεση Auger	23
3.7 Drude model	25
3.8 Ανακλαστικότητα	26
3.9 Free carrier absorption	31
3.10 Διάχυση των φορέων	32
3.11 Θεωρητική μοντελοποίηση της ανακλαστικότητας	35

## Κεφάλαιο 4 -Δομικές ιδιότητες του πολυκρυσταλλικού πυριτίου

4.1 Εισαγωγή	40
4.2 Υπό μελέτη δείγματα	42
4.3 Μετρήσεις και ελλειψομετρική ανάλυση	42
4.3.1 Ανάκτηση του προφίλ αμορφοποίησης	45
4.3.2 Κατασκευή δομικού μοντέλου	47
4.3.3 Μέθοδος και αποτελέσματα σύγκλισης	48
4.3.4 Έλεγχος δομικού μοντέλου	51
4.3.5 Δομικές αλλαγές του πολυκρυσταλλικού πυριτίου	53
4.4 Οπτικές ιδιότητες του πολυκρυσταλλικού πυριτίου	54

## Κεφάλαιο 5-Πειραματικές μετρήσεις διέγερσης-ανίχνευσης

5.1 Εισαγωγή	57
5.2 Πειραματικές μετρήσεις της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 1 μm	62
5.2.1. Ανακλαστικότητα σε διαφορετικές θερμοκρασίες θερμικής ανόπτησης	63
5.2.2. Ανακλαστικότητα σε διαφορετικές ενέργειες ανίχνευσης	66
Α) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό δείγμα	66
Β) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό δείγμα με θερμική ανόπτηση στους 1100 °C	68
5.2.3. Ανακλαστικότητα σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας διέγερσης	69
Α) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση	69
Β) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό δείγμα με θερμική ανόπτηση στους 1100 °C	71
5.3 Πειραματικές μετρήσεις της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 10 και 20 nm	72
5.3.1. Χρονική εξέλιξη της σχετικής αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης των λεπτών υμενίων (20 nm) του πολυκρυσταλλικού πυριτίου	73
Α) Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο 20nm	73
Β) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο	75
Γ) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με θερμική ανόπτηση στους 500 °C	77
Δ) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με θερμική ανόπτηση στους 600 °C	79



E) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με θερμική ανόπτηση στους 1100 °C	80
5.3.2. Χρονική εξέλιξη της σχετικής αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης των λεπτών υμενίων (10 nm) του πολυκρυσταλλικού πυριτίου	82
A) Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο 10nm	82
B) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο	84
Γ) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με θερμική ανόπτηση στους 500 και 1100 °C	85

## Κεφάλαιο 6-Δυναμική των φορέων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου

6.1 Εισαγωγή	87
6.2 Ανάλυση πειραματικών μετρήσεων πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 1μm	88
6.2.1 Προσομοιώσεις ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε διαφορετική ενέργεια ανίχνευσης	90
6.2.2 Δυναμική των φορέων σε διαφορετικές ενέργειες ανίχνευσης και θερμοκρασίες ανόπτησης	92
6.2.3 Εξήγηση της συμπεριφοράς της αλλαγής της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (NA) σε διαφορετική πυκνότητα ενέργειας διέγερσης	95
6.2.4 Εξήγηση της συμπεριφοράς της αλλαγής της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Annealed at 1100 °C) σε διαφορετική πυκνότητα ενέργειας διέγερσης	98
6.2.5 Συμπεριφοράς της μέγιστης αρνητικής αλλαγής της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης	99
6.2.6 Προσομοιώσεις ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε διαφορετική πυκνότητα ενέργειας διέγερσης και θερμοκρασία ανόπτησης	100
A) Προσομοιώσεις ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (NA)	101
B) Προσομοιώσεις ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Annealed at 1100 °C)	103
6.2.7 Συντελεστής επανασύνδεσης Auger του εμφυτευμένου πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Annealed at 1100 °C)	104
6.3 Ανάλυση πειραματικών μετρήσεων πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 20 και 10 nm.	105
6.3.1 Αλλαγή της απορρόφησης των λεπτών υμενίων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 20 nm-Φαινόμενα της ιοντικής εμφύτευσης και της θερμικής ανόπτησης	106
6.3.2 Αλλαγή της απορρόφησης των δειγμάτων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 10 nm-Φαινόμενα της ιοντικής εμφύτευσης και της θερμικής ανόπτησης	110

## **Κεφάλαιο 7- Δυναμική των φορέων σε νανοκρυσταλλίτες πυριτίου- SiNCs**

7.1 Εισαγωγή 114

7.2 Μετρήσεις της σχετικής ανακλαστικότητας και διέλευσης

νανοκρυσταλλιτών πυριτίου 117

7.2.1 Νανοκρυσταλλίτες πυριτίου 4 nm με έξι περιόδους 118

7.2.2 Νανοκρυσταλλίτες πυριτίου 2.5 nm με έξι περιόδους 121

**Κεφάλαιο 8- Συμπεράσματα** 126

**Αναφορές** 133

**Ερευνητικές Δημοσιεύσεις-Παρουσιάσεις-Συνέδρια-**

**Ερευνητικά Προγράμματα** 138

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

Το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (polycrystalline silicon) αποτελεί στις μέρες μας ένα αρκετά υποσχόμενο υλικό και χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή μικροηλεκτρονικών-ολοκληρωμένων κυκλωμάτων [1] και στην παραγωγή σύγχρονων φωτοβολταϊκών στοιχείων [2]. Ταυτόχρονα, αποτελεί τον πρόδρομο της ανάπτυξης μιας ολόκληρης επιστήμης που σήμερα φέρει την ονομασία Νανοτεχνολογία. Ο σύγχρονος αυτός τομέας τεχνολογικής αιχμής του εικοστού πρώτου αιώνα αποτελεί ένα πόλο έλξης τόσο από ερευνητικής όσο και από βιομηχανικής πλευράς. Η κατασκευή διατάξεων με ολοένα και μικρότερες διαστάσεις αποτελεί το έναυσμα για την ανάπτυξη πολλών εφαρμογών της καθημερινής μας ζωής. Τα chips, οι αισθητήρες, οι κατασκευές ημιαγωγικών διατάξεων σε διαστάσεις μερικών μικρομέτρων (micromachining) αποτελούν απλά μερικά παραδείγματα των εφαρμογών αυτής της τεχνολογίας.

Το κύριο όμως κίνητρο για την κατασκευή τέτοιων διατάξεων είναι η ικανότητα αποθήκευσης μεγάλου όγκου πληροφοριών σε τόσο μικρές διαστάσεις, αλλά και η αύξηση της ταχύτητας διάδοσης της πληροφορίας στο εσωτερικό τους. Στοιχεία τα οποία προσφέρουν τεράστιες δυνατότητες τόσο στις σύγχρονες

τηλεπικοινωνίες (3G telecommunication μέσω οπτικών ινών) όσο και στην κατασκευή οπτικών διακοπών (optical switches) στον τομέα της οπτοηλεκτρονικής και της μοντέρνας οπτικής. Η μελέτη όμως των οπτικών ιδιοτήτων (διηλεκτρικές συναρτήσεις) και της χρονικής εξέλιξης της δυναμικής των φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) στο εσωτερικό του πολυκρυσταλλικού πυριτίου αποτελεί ακόμα και σήμερα ένα πεδίο έρευνας με ελάχιστα εφόδια. Η σμίκρυνση των διαστάσεων σε επίπεδο μερικών δεκάδων nm αλλά και η κατασκευή νάνο-κρυσταλλιτών μερικών nm με τη βοήθεια σύγχρονων μεθόδων εναπόθεσης σε καθαρούς θαλάμους μικροηλεκτρονικής, αποτελεί μια πρόκληση για την εξέλιξη των ιδιοτήτων αυτών των υλικών τόσο από πλευράς δομικών χαρακτηριστικών όσο και από πλευράς ύπαρξης σημαντικών οπτικών ιδιοτήτων.

Είναι γνωστό σήμερα, ότι η τροποποίηση των δομικών χαρακτηριστικών ενός υλικού επιφέρει αλλαγές στις διηλεκτρικές συναρτήσεις και κατά συνέπεια στις ιδιότητες απορρόφησης. Η αλλαγή του ενεργειακού διαγράμματος (Energy band structure) σε συνδυασμό με την ελάχιστη χωρική διάσταση των δειγμάτων αυτών προκαλεί φαινόμενα τροποποίησης των αυτοοργανωμένων δομών τους αλλάζοντας την οπτική τους συμπεριφορά κάτω από συνθήκες οπτικής διέγερσης. Πώς αλλάζουν όμως οι ιδιότητες αυτές λόγω σμίκρυνσης των διαστάσεων; Πώς η χρονική εξέλιξη των φορέων εξαρτάται από τη γενικότερη χωρική διάσταση του δείγματος; Πως επηρεάζουν οι δομικές αλλαγές την ενεργειακή εξέλιξη (Energy relaxation) των φορέων αυτών;

Η σύγχρονη τεχνολογική ανάπτυξη συστημάτων παραγωγής υπερταχέων παλμών laser [3] σε συνδυασμό με πρωτότυπες πειραματικές διατάξεις ανίχνευσης

των οπτικών ιδιοτήτων [4] έρχονται να απαντήσουν σε αυτές αλλά και σε ακόμα περισσότερες ερωτήσεις παρέχοντας λεπτομερείς πληροφορίες για τη δυναμική των φορέων (Ultrafast Carrier Dynamics) αλλά και τη βελτιστοποίηση των οπτικών ιδιοτήτων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Συστήματα ταλαντωτών (oscillators) αλλά και ειδικότερα ενισχυτών (amplifiers) lasers με χρονικές διάρκειες μερικών φεμτο-δευτερολέπτων χρησιμοποιούνται στην συγκεκριμένη έρευνα παρέχοντας τεράστια χρονική διακριτική ικανότητα (~100fs) και υψηλή ενέργεια (1mJ, με ρυθμό επαναληψιμότητας 1kHz), στοιχεία τα οποία είναι απαραίτητα για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μελέτης της χρονικής εξέλιξης της δυναμικής των φορέων (Time-resolved ultrafast carrier dynamics) του υλικού αυτού.

Ειδικότερα, στη μελέτη αυτή παρουσιάζεται μια πληθώρα πειραματικών αποτελεσμάτων ανακλαστικότητας και διέλευσης συναρτήσε του χρόνου καθυστέρησης του παλμού ανίχνευσης από τον παλμό διέγερσης σε μια σειρά δειγμάτων πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Για το σκοπό αυτό έχουν κατασκευαστεί πειραματικές τεχνικές διέγερσης-ανίχνευσης (Pump-probe) με ελεγχόμενη ένταση διέγερσης και ανίχνευσης αλλά και με δυνατότητα επιλογής του μήκους κύματος (κατασκευή Super continuum white light και χρήση του Optical Parametric Amplifier). Με τον τρόπο αυτό το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο έχει μελετηθεί με μεγάλη λεπτομέρεια σε ένα ευρύ φάσμα ενεργειών του ενεργειακού του διαγράμματος. Επίσης, στη συγκεκριμένη έρευνα παρουσιάζονται όλες οι διαδικασίες επανασύνδεσης (trapping recombination, Auger recombination, κ.τ.λ.), ενεργειακής-χρονικής εξέλιξης (phonon relaxation, state filling, free carrier absorption, two-photon absorption, absorption coefficient, κ.τ.λ.) αλλά και η χρονική εξέλιξη των θερμοκρασιών των φορέων και του ίδιου του πλέγματος. Φαινόμενα κατάληψης

ενεργειακών ζωνών (πυκνότητα καταστάσεων), τροποποίησης του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού από υψηλή ισχύ διέγερσης (bandgap renormalization), διάχυση των φορέων στο δείγμα (Diffusion coefficient, κ.τ.λ.) αλλά και θερμική διάχυση (Thermal diffusivity) μελετώνται εκτενώς.

Η αλλαγή και βελτιστοποίηση της χρονικής απόκρισης των δειγμάτων με τη βοήθεια ιοντικής εμφύτευσης (βομβαρδισμού με ιόντα-Implantation) και θερμικής ανόπτησης (θερμοκρασιακής επανακρυστάλλωσης-Annealing) του πολυκρυσταλλικού πυριτίου συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον της συγκεκριμένης μελέτης. Επιπρόσθετα, η σμίκρυνση των χωρικών διαστάσεων (σε μερικά nm) αλλά και η εμφάνιση φαινομένων κβαντικής συμπεριφοράς των νανοκρυσταλλιτών, όπως Quantum confinement και pinning of the gap παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη εργασία. Με τον τρόπο αυτό η συγκεκριμένη έρευνα συμβάλλει ουσιαστικά στο να σχηματιστεί μια ολοκληρωμένη εικόνα της δυναμικής των φορέων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου κάτω από τις αλλαγές των οπτικών του ιδιοτήτων μέσω εξωτερικά επιβαλλόμενων συνθηκών, όπως ιοντική εμφύτευση, θερμική ανόπτηση και σμίκρυνση των χωρικών του διαστάσεων σε μερικά nm.

## Κεφάλαιο 2

# Πειραματικές διατάξεις χαρακτηρισμού

### 2.1 Εισαγωγή

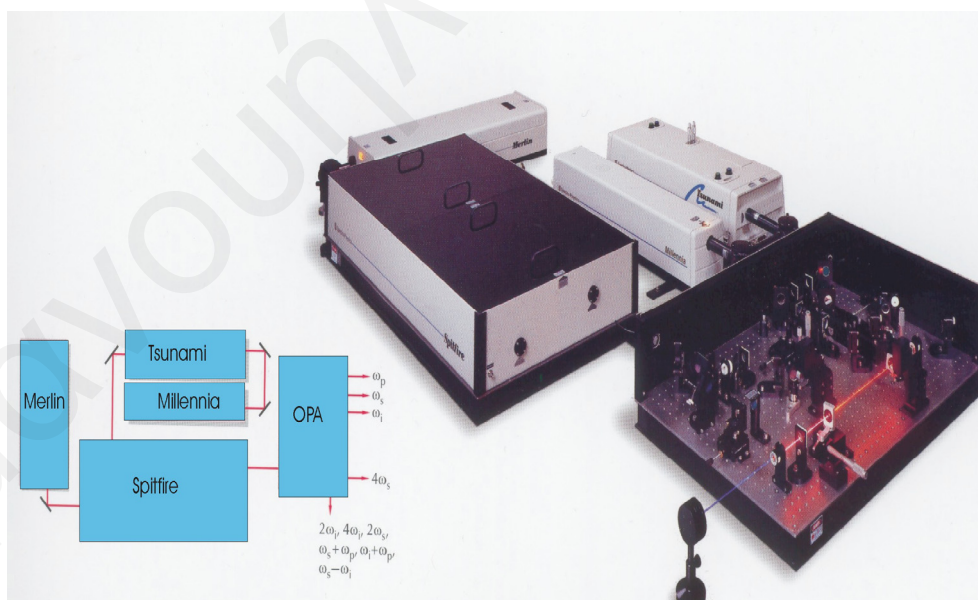
Η τεράστια τεχνολογική ανάπτυξη των συστημάτων παραγωγής υπερταχέων lasers έχει βοηθήσει σημαντικά την επιστημονική κοινότητα. Είναι γνωστό σήμερα ότι εμπορικά συστήματα lasers μπορούν να παράγουν παλμούς με χρονικές διάρκειες της τάξεως των μερικών φεμτο-δευτερολέπτων. Το πιο διαδεδομένο σύστημα υπερταχέων παλμών χρησιμοποιεί Ti: Sapphire ως ενεργό υλικό. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αναφερθεί τέτοια συστήματα τα οποία έχουν την ικανότητα παραγωγής παλμών με μικρή χρονική διάρκεια (περίπου 5fs) και ταυτόχρονα μεγάλη ισχύ [3].

Ο τομέας των υπερταχέων lasers αποτελεί σήμερα μια τεράστια πρόκληση. Η χρήση τέτοιων συστημάτων δεν είναι μια απλή υπόθεση και στηρίζεται στην πολυετή εμπειρία και ικανότητα του χρήστη. Η παραγωγή, η μέτρηση και η χρήση των παλμών laser αποτελούν από μόνα τους ένα μεγάλο πεδίο έρευνας και εφαρμογών [5-6]. Ταυτόχρονα, η διάδοση αυτών των παλμών μέσα από υλικά και η δημιουργία και εξέλιξη των χρονικών χαρακτηριστικών που επιφέρει η αλληλεπίδραση των

υπερταχέων παλμών με την ύλη αποτελεί ένα βασικό κομμάτι έρευνας της παρούσας εργασίας.

## 2.2 Ti: Sapphire regenerative amplifier system

Το σύστημα laser που χρησιμοποιήσαμε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρονικής εξέλιξης της δυναμικής των φορέων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι ένα Ti: Sapphire regenerative amplifier system (Σχ.2.1). Το σύστημα αυτό αποτελείται από μια συνεχή πηγή άντλησης των 6W (Millenia 6), ένα ταλαντωτή (oscillator) παραγωγής υπερταχέων εγκλειδωμένων παλμών 80fs (Tsunami, 100MHz), έναν ενισχυτή (Spitfire pro.) ο οποίος αντλείται από μια συνεχή πηγή (Merlin, Q-Switched Nd:YLF) και ένα σύστημα επιλογής του μήκους κύματος (Optical Parametric Amplifier, OPA). Το όλο σύστημα βρίσκεται στο εργαστήριο Research Center of Ultrafast Science του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κύπρου και παρέχει ενέργεια εξόδου 1mJ με κεντρικό μήκος κύματος 800nm.



Σχήμα 2.1: Σύστημα παραγωγής και ενίσχυσης υπερταχέων παλμών lasers και σχηματική αναπαράσταση της ακολουθίας των συστημάτων για την παραγωγή ακτινοβολίας διαφορετικών μηκών κύματος.



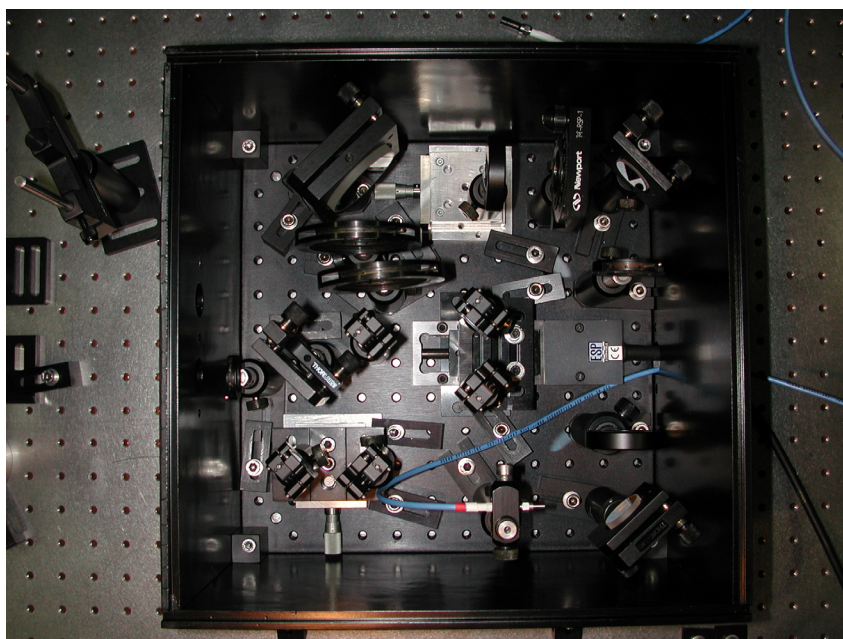
Η χρονική διάρκεια των παλμών του συστήματος είναι περίπου 100fs και με τη βοήθεια του OPA προσφέρεται η ικανότητα παραγωγής μήκους κύματος από τα 250 έως 3000nm. Ο ενισχυτής του συστήματος έχει την ικανότητα να ενισχύει τον αρχικό παλμό κατά  $10^6$  φορές με ρυθμό επαναληψιμότητας 1kHz.

Αρχικά, οι παλμοί laser που δημιουργούνται από το Millennia-Tsunami (Spectra-Physics) σύστημα κατευθύνονται στον ενισχυτή chirped pulsed amplifier (Spitfire-Spectra Physics). Στη συνέχεια, οι παλμοί laser χρονικής διάρκειας nanosecond από το Q-switched laser ενισχύονται από το Spitfire Pro. Η ευθυγράμμιση του ενισχυτή περιλαμβάνει την ευθυγράμμιση του αρχικού παλμού μέσω του Spitfire Pro. και του Q-Switched Nd:YLF pump laser μέσω των Pockels cells και του Ti:Sapphire regenerative crystal. Ο ενισχυμένος παλμός laser χρησιμοποιείται για την άντληση του οπτικού παραμετρικού ενισχυτή (OPA-800 Spectra Physics), στον οποίο ποικίλες μη-γραμμικές τεχνικές χρησιμοποιούνται για να παράγουν μήκη κύματος στην περιοχή από το UV στο IR.

### 2.3 Διάταξη χαρακτηρισμού υπερταχέων παλμών lasers

Λόγω της υπερβολικά μικρής διάρκειας των femtosecond παλμών laser, δεν υπάρχει άμεσος τρόπος να μετρηθεί η χρονική διάρκεια και το χρονικό προφίλ της έντασής τους. Ο γρηγορότερος φωτοπολλαπλασιαστής (PMT), έχει επιδείξει χρονικά χαρακτηριστικά μέτρησης της τάξεως των 0.1 ns ενώ οι φωτοδιόδοι εμφανίζουν καλύτερη ευαισθησία μετρήσεων, δίνοντας τη δυνατότητα μέτρησης χρονικής διάρκειας μερικών picoseconds. Τέλος, η streak camera επιτυγχάνει μετρήσεις μέχρι και 500 fs. Τα τελευταία χρόνια, οι τεχνικές συσχέτισης των παλμών έχουν επιδείξει

μετρήσεις χρονικής διάρκειας μερικών fs [7]. Η μέτρηση της χρονικής διάρκειας καθώς και των χρονικών και φασματικών χαρακτηριστικών του συστήματος πραγματοποιείται μέσω της τεχνικής Frequency Resolved Optical Gating, FROG, η οποία φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Σχ.2.2).



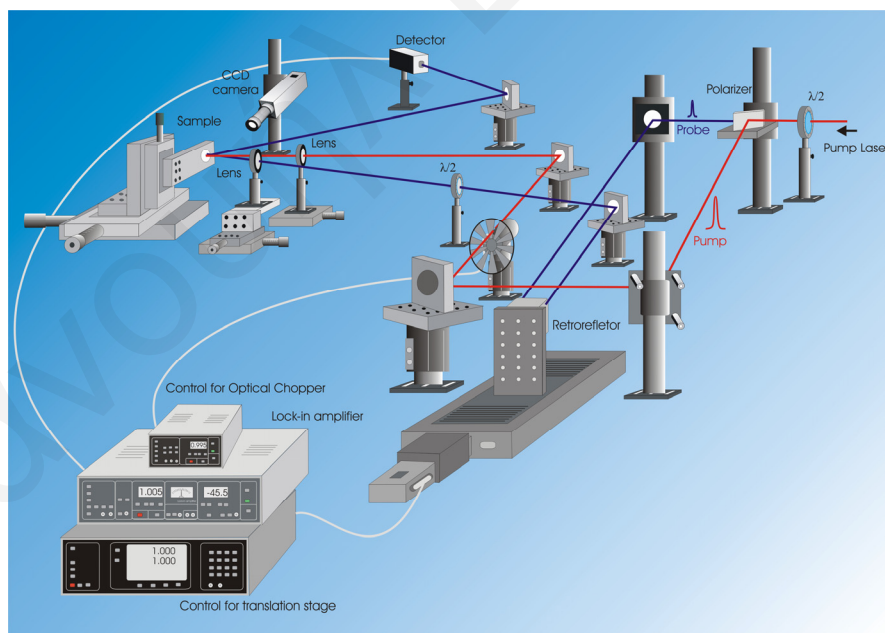
Σχίμα 2.2: Κατασκευή διάταξης μέτρησης και χαρακτηρισμού υπερταχέων παλμών lasers. Η διάταξη διαθέτει ηλεκτρονικά ελεγχόμενη on-line παρακολούθηση μέσω του προγράμματος LabView.

Η τεχνική αυτή, στηρίζεται στην κατασκευή ενός συμβολομέτρου Michelson και στον επανασυνδυασμό δύο δεσμών στο εσωτερικό ενός μη-γραμμικού κρυστάλλου με αποτέλεσμα τη δημιουργία σήματος δεύτερης αρμονικής (SHG), το οποίο ανιχνεύεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Με τον τρόπο αυτό παρέχεται αυτοσυσχετισμός ορισμένης φασματικής περιοχής του αυτοεγκλειδωμένου παλμού laser -μέχρι τη σάρωση ολόκληρου του φάσματός του- με τελικό σκοπό το συνυπολογισμό όλων των αυτοσυσχετισμών. Η παραπάνω πειραματική διάταξη επιδέχεται αυτοματοποιημένη ρύθμιση του οπτικού δρόμου της μίας δέσμης του συμβολομέτρου Michelson, μέσω κατάλληλα διαμορφωμένου προγράμματος

LabView. Αυτό παρέχει καλύτερη χρονική διακριτική ικανότητα και συνεπώς αύξηση της ακρίβειας των μετρήσεών μας.

## 2.4 Διάταξη διέγερσης-ανίχνευσης

Στην έξοδο του όλου συστήματος, έχουμε κατασκευάσει μια διάταξη διέγερσης-ανίχνευσης (Σχ.2.3) [8] με σκοπό τη μέτρηση των αλλαγών της χρονοεξαρτημένης ανακλαστικότητας και διέλευσης του πολυκρυσταλλικού πυριτίου με χρονική διακριτική ικανότητα της τάξης των φεμτο-δευτερολέπτων ( $\sim 100\text{fs}$ ). Στη διάταξη αυτή ένας παλμός διέγερσης (pump) προκαλεί αλλαγές στο υλικό. Μετά από μια ορισμένη χρονική καθυστέρηση, ένας πιο ασθενής σε ισχύ παλμός (probe) προσπίπτει στο δείγμα. Ένας ανιχνευτής ή μια CCD camera μετρά το ποσό της ακτινοβολίας ανίχνευσης που ανακλάται ή διαπερνά το δείγμα σαν συνάρτηση του χρόνου καθυστέρησης μεταξύ του παλμού διέγερσης και ανίχνευσης.



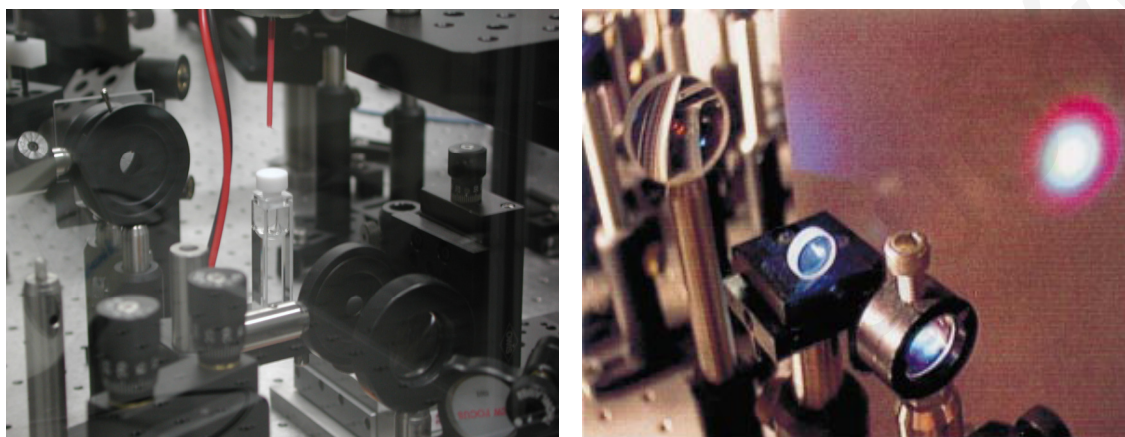
Σχήμα 2.3: Σχηματική τρισδιάστατη αναπαράσταση της τεχνικής διέγερσης-ανίχνευσης.

Η οπτική ιδιότητα του υλικού που μετριέται για διάφορους χρόνους καθυστέρησης μετά από τον παλμό διέγερσης, μας δίδει τις αλλαγές του δείκτη διάθλασης που υφίσταται το υλικό σαν συνάρτηση της διέγερσης. Αυτό πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας οπτικά στοιχεία (φακούς, καθρέπτες, κ.τ.λ.) ελάχιστης διασποράς και μια πλατφόρμα μικρομετρικής ακρίβειας (micrometer translation stage). Η πλατφόρμα αυτή χρησιμοποιείται για να καθυστερεί χρονικά τη δέσμη ανίχνευσης σε σχέση με τη δέσμη διέγερσης.

Για να έχουμε τη δυνατότητα διέγερσης των φορέων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου, στον οπτικό δρόμο του παλμού διέγερσης παρεμβάλλαμε ένα κρύσταλλο διπλασιασμού της συχνότητας (BBO crystal) παράγοντας έτσι υπερταχείς παλμούς μήκους κύματος 400nm (3.1eV). Το μήκος κύματος αυτό επιλέχθηκε για να διεγείρει τους φορείς σε επίπεδα ενέργειας αρκετά υψηλότερα από το κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Ταυτόχρονα στον οπτικό δρόμο του παλμού ανίχνευσης έχει κατασκευαστεί μια διάταξη παραγωγής λευκού φωτός. Είναι γνωστό ότι, όταν ένας παλμός laser πολύ μικρής χρονικής διάρκειας (~100fs) εστιαστεί στο εσωτερικό νερού ή συνήθως σε ένα πλακίδιο από ζαφείρι, φαινόμενα αυτοδιαμόρφωσης φάσης και μη-γραμμικής συμπεριφοράς των υπερταχέων παλμών εμφανίζονται (σχ.2.4) [9]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων συχνοτήτων που έχουν τη δυνατότητα να καλύψουν μια ολόκληρη φασματική περιοχή [10].

Στη δική μας περίπτωση μια δέσμη της βασικής συχνότητας του laser (800nm) εστιασμένη σε ένα πλακίδιο Sapphire μας δίνει τη δυνατότητα να παράγουμε μια αρκετά σταθερή ακτινοβολία που απλώνεται φασματικά από 400 έως 1200 nm (Super Continuum Generation). Χρησιμοποιώντας λοιπόν την παραπάνω ακτινοβολία σε

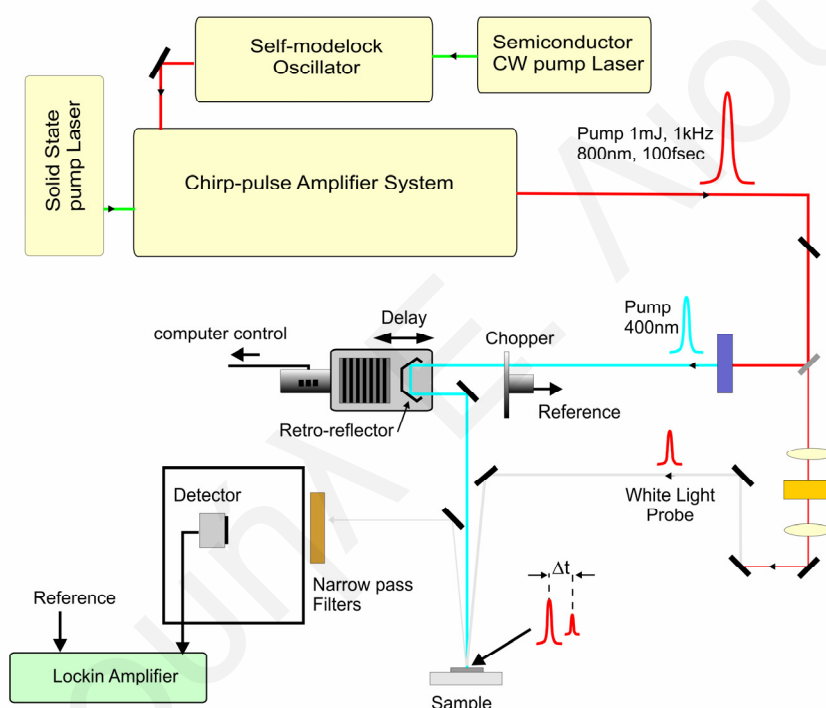
συνδυασμό με ένα φίλτρο διέλευσης 10nm (Bandpass filter) στον οπτικό βραχίονα του παλμού ανίχνευσης, η μέτρηση των αλλαγών της χρονοεξαρτημένης ανακλαστικότητας και διέλευσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορες περιοχές διέγερσης οι οποίες βρίσκονται πάνω και κάτω από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.



Σχήμα 2.4: Εικόνες από το εργαστήριο Research Center of Ultrafast Science του Πανεπιστημίου Κύπρου. Παραγωγή λευκού φωτός μέσω εστίασης υπερταχέων παλμών lasers σε νερό (αριστερά) και πλακίδιο από ζαφείρι (δεξιά).

Η πειραματική διάταξη του εργαστηρίου μας (Σχ.2.5) διαθέτει αρκετά ακόμα θετικά πλεονεκτήματα (options). Στον οπτικό βραχίονα της δέσμης διέγερσης έχουμε τοποθετήσει ένα σύστημα ελέγχου της ισχύος διέγερσης. Αυτό αποτελείται από ένα πλακίδιο μισού μήκους κύματος και ένα πολωτή. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να ελέγχουμε την ισχύ που προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, παρέχοντας τη δυνατότητα πραγματοποίησης μετρήσεων συναρτήσεως της ισχύος διέγερσης. Αξίζει επίσης να σημειώσουμε ότι η όλη διάταξη ελέγχεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος National Instruments LabView. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής έχει τη δυνατότητα να ελέγχει με μεγάλη ακρίβεια την μικρομετρικά μετακινούμενη βάση ρυθμίζοντας έτσι τη χρονική καθυστέρηση των δύο οπτικών

δρόμων της διάταξης διέγερσης-ανίχνευσης. Επίσης, οι ανιχνευτές της ανακλαστικότητας και διέλευσης μέσω τεχνικών Lock-in amplifier είναι συνδεδεμένοι με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή για on-line παρακολούθηση. Για να πετύχουμε μέτρηση χρονικά εξελισσόμενων αλλαγών της τάξεως  $\sim 10^{-5}$  τοποθετούμε ένα συγχρονισμένο διαμορφωτή πλάτους (Optical chopper) στον οπτικό βραχίονα της δέσμης διέγερσης. Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε ότι η πειραματική μας διάταξη καταγράφει ταυτόχρονα την ένταση και τη φάση των σημάτων ανίχνευσης και διέγερσης πριν και μετά το δείγμα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου.



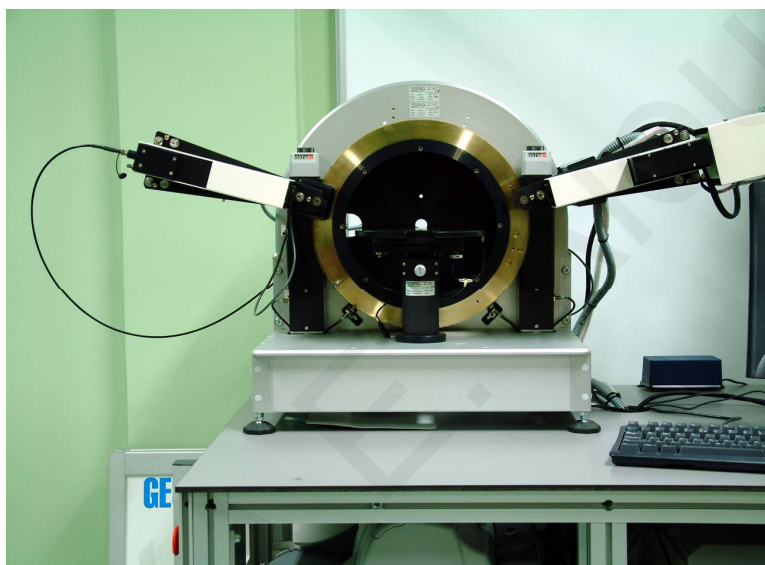
Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής διέγερσης-ανίχνευσης με χρήση συστήματος παραγωγής λευκού φωτός και κρύσταλλο διπλασιασμού της συχνότητας.

## 2.5 Φασματοσκοπική ελλειψομετρία

Για να μπορέσουμε όμως να εξηγήσουμε τα πειραματικά δεδομένα που συλλέγουμε από τη διάταξη διέγερσης-ανίχνευσης τόσο στην περίπτωση της ανακλαστικότητας όσο και της διέλευσης, χρειαζόμαστε μια ολοκληρωμένη εικόνα



του ενεργειακού διαγράμματος του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Ένας τρόπος για να εξάγουμε πληροφορία σχετικά με την ηλεκτρονική δομή του υλικού και κατά συνέπεια να ανακαλύψουμε τις οπτικές του ιδιότητες είναι η φασματοσκοπική ανάλυση [11]. Η ελλειψομετρία είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για τη μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων (διηλεκτρικές συναρτήσεις) ενός δείγματος αλλά και των δομικών χαρακτηριστικών του ίδιου του υλικού (πάχος στρωμάτων, αμορφοποίηση, ατέλειες, σχηματισμός nano-clusters, κ.τ.λ.).



Σχήμα 2.6: Εικόνα του ελλειψομέτρου από εργαστήριο Φωτονικής και Οπτοηλεκτρονικής του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Η φασματοσκοπική ελλειψομετρία πραγματοποιείται μέσω ενός οργάνου που ονομάζεται ελλειψόμετρο (Σχ.2.6) και αποτελείται από δύο βραχίονες. Στον προσπίπτοντα βραχίονα μια λάμπα δημιουργεί ακτινοβολία λευκού φωτός και η οποία μέσω κατάλληλων οπτικών (polarizer και retarder) κατευθύνεται προς το δείγμα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Με τον τρόπο αυτό η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι γραμμικά πολωμένη. Μετά την πρόσπτωση στο δείγμα η ελλειπτικά πολωμένη ανακλώμενη ακτινοβολία κατευθύνεται στον ανακλώμενο

βραχίονα και αφού περάσει μέσα από τον αναλυτή (analyzer) κατευθύνεται στον μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας επιλέγει συγκεκριμένο μήκος κύματος για ανίχνευση και μέσω ενός ανιχνευτή έντασης (detector) καταγράφουμε την αντίστοιχη ένταση.

Το όργανο αυτό έχει τη δυνατότητα να πραγματοποιεί ελλειψομετρική ανάλυση σε ένα μεγάλο φασματικό εύρος με τεράστια διακριτική ικανότητα. Ταυτόχρονα διαθέτει ένα εγκατεστημένο λογισμικό το οποίο έχει τη δυνατότητα (τις τάξεως του nm) ανάλυσης των δεδομένων. Η συλλογή των δεδομένων της ελλειψομετρίας πραγματοποιείται μέσω των δύο ελλειψομετρικών παραμέτρων  $\tan(\Psi)$  και  $\cos(\Delta)$ , όπου  $\Psi$  και  $\Delta$  είναι οι ελλειψομετρικές γωνίες οι οποίες περιγράφουν την ανάκλαση του πολωμένου φωτός. Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα αυτά και κατασκευάζοντας κατάλληλο δομικό μοντέλο (structural model), είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε το πάχος και τις διηλεκτρικές συναρτήσεις των υπό μελέτη δειγμάτων [12].

Τα τελευταία χρόνια η ελλειψομετρία έχει αναγνωριστεί ως μια καταξιωμένη τεχνική για τη μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων δειγμάτων ημιαγωγών με αρκετά πολύπλοκες δομικές αλλαγές στο εσωτερικό τους [13]. Στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστεί μια εκτενής ανάλυση των οπτικών ιδιοτήτων και των δομικών αλλαγών του πολυκρυσταλλικού πυριτίου κάτω από συνθήκες ιοντικής εμφύτευσης αλλά και μετά από θερμική ανόπτηση του υλικού [12] δίνοντας έτσι μια πιο ξεκάθαρη εικόνα των οπτικών αλλαγών μετά την αλληλεπίδραση με τους υπερταχείς παλμούς lasers.



## Κεφάλαιο 3

# Ultrafast Processes in Semiconductors

### 3.1 Εισαγωγή

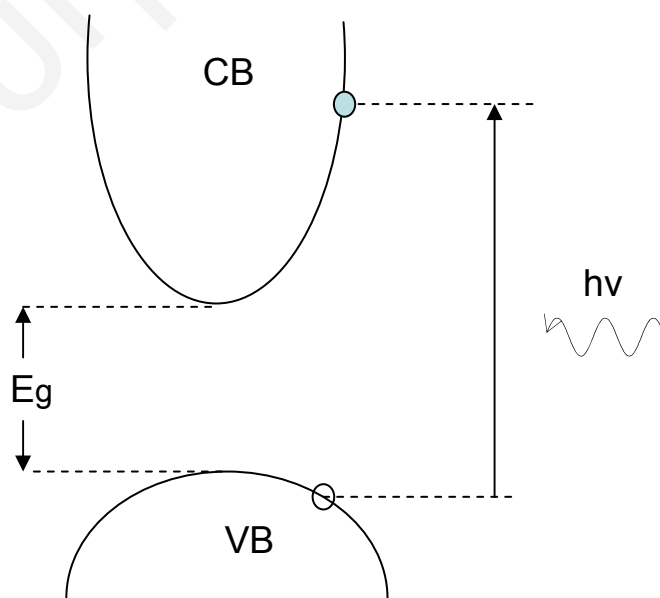
Κατά τη διάρκεια των προηγούμενων δύο δεκαετιών έχει παρατηρηθεί τεράστια πρόοδος στον τομέα της υπερταχείας δυναμικής των φορέων στους ημιαγωγούς [14]. Η κατευθυντήρια δύναμη πίσω από αυτό το μεγάλο ενδιαφέρον είναι η άμεση εφαρμογή των ημιαγωγικών συσκευών και η ανάγκη για γρηγορότερη επεξεργασία των πληροφοριών. Για τη βελτίωση και την ανάπτυξη μικροηλεκτρονικών συσκευών με σκοπό να καλύψουν αυτές τις ανάγκες, είναι αναγκαία η λεπτομερής μελέτη και κατανόηση των διαφόρων διαδικασιών της δυναμικής των φορέων στους ημιαγωγούς. Επίσης, με την ανάπτυξη των lasers που μπορούν να παράγουν παλμούς χρονικής διάρκειας της τάξης των femtoseconds, η διέγερση των ημιαγωγών με τις επακόλουθες διαδικασίες αποδιέγερσης (Recombination processes) έχει γίνει ένας βασικός τομέας έρευνας.

Υπάρχουν πάρα πολλές διαδικασίες χρονικές αλλά και ενεργειακές που μπορούν να συμβούν σε ένα ημιαγωγό [15]. Μετά τη διέγερση του ημιαγωγού με υπερταχείς παλμούς laser, ενεργειακές διαδικασίες με καθορισμένη χρονική διάρκεια επαναφέρουν τον ημιαγωγό στην αρχική του ισορροπία. Σε αυτό το κεφάλαιο, θα

συζητήσουμε με λεπτομέρεια τις διαδικασίες που μπορούν να συμβούν σε ένα ημιαγωγικό δείγμα μετά τη διέγερση. Για περισσότερες πληροφορίες, ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει σε ένα εξαιρετικό εγχειρίδιο (review of ultrafast processes in semiconductors) του Shah “Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductors Nanostructures”.

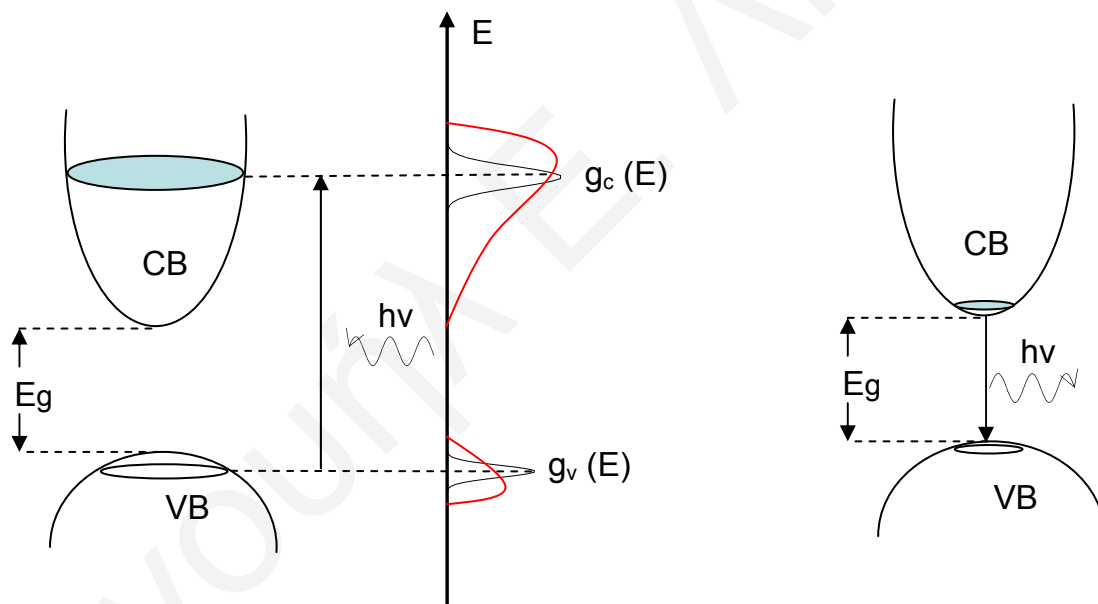
### 3.2 Carriers relaxation

Όταν μια δέσμη υπερταχέων παλμών προσπίπτει πάνω σε ένα ημιαγωγικό δείγμα του οποίου το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από την ενέργεια των φωτονίων του αντίστοιχου laser, το φως απορροφάται με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε φωτόνιο δημιουργεί ένα ζευγάρι ηλεκτρονίου-οπής (Σχ.3.1). Οι οπές και τα ηλεκτρόνια είναι δύο φορείς που έχουν ακριβώς τα ίδια χαρακτηριστικά αλλά είναι αντίθετα φορτισμένοι. Για το λόγο αυτό, η δυναμική αυτών των φορέων μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας ακριβώς τον ίδιο φορμαλισμό αλλάζοντας απλά την ενεργό μάζα και το πρόσημο του φορτίου του.



Σχήμα 3.1: Δημιουργία ενός ζευγαριού ηλεκτρονίου-οπής από απορρόφηση ενός φωτονίου.

Μετά τη διέγερση του παλμού, μια ολόκληρη κατανομή φορέων δημιουργείται στο εσωτερικό της αντίστοιχης ζώνης ενέργειας (αγωγιμότητας, σθένους). Οι φορείς αυτοί αρχίζουν να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους τροποποιώντας την κατανομή τους (Σχ.3.2). Για να επέλθει μια ισορροπία στην αλληλεπίδραση μεταξύ των φορέων και του πλέγματος του ημιαγωγού ένας αριθμός φωνονίων εκπέμπεται ή απορροφάται. Η επανακατανομή των φορέων λαμβάνει χώρα μέσα σε μερικές δεκάδες femtoseconds ( $10^{-15}$ s) ενώ η ισορροπία των φορέων με το ίδιο το πλέγμα μπορεί να διαρκέσει μερικά picoseconds ( $10^{-12}$ s). Αμέσως μετά τα ηλεκτρόνια και οι οπές επανασυνδυάζονται εκπέμποντας φωτόνια. Η διαδικασία αυτή μπορεί να διαρκέσει από μερικές εκατοντάδες picoseconds μέχρι μερικά nanoseconds ( $10^{-9}$ s).



Σχήμα 3.2: Αρχικές κατανομές των φορέων  $g_c$ ,  $g_v$  στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας, κατανομές Fermi-Dirac (κόκκινες γραμμές) αμέσως μετά την επανακατανομή των φορέων (εκπομπή φωνονίων) και επανασύνδεση ηλεκτρονίου και οπής εκπέμποντας φωτόνιο.

### 3.3 Αλληλεπίδραση φορέων

Με τη διέγερση ενός ημιαγωγού η ενέργεια των φωτονίων του laser απορροφάται και οι φορείς του δείγματος κατανέμονται στις αντίστοιχες ζώνες

ενέργειας έχοντας μια ενεργειακή κατανομή συγκεντρωμένη γύρω από την ενέργεια που αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά της ενέργειας του παλμού διέγερσης και του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Η πλεονάζουσα αυτή ενέργεια μετريέται με σημείο αναφοράς τις κορυφές των προσεγγιστικά παραβολικών ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Η κατανομή των φορέων στο εσωτερικό της ζώνης είναι άμεσα επηρεασμένη από τη φασματική κατανομή (φάσμα) του παλμού διέγερσης. Αξίζει να σημειώσουμε εδώ ότι, η αρχικά δημιουργούμενη κατανομή των φορέων δεν μπορεί να περιγραφεί από την κατανομή Fermi-Dirac. Αλλά, η εξελισσόμενη κατανομή μετά τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις (Carrier-carrier scattering) μπορεί με καλή προσέγγιση να θεωρηθεί Fermi-Dirac (Σχ.3.2). Ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται αυτή η διαδικασία εξαρτάται από την αρχική πυκνότητα των φορέων (carrier density) αφού οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις είναι ένα φαινόμενο δύο σωμάτων άμεσα επηρεαζόμενο από τον συνολικό αριθμό των φορέων.

### 3.4 Ενδο-ενεργειακή σκέδαση φορέων-φωτονίων

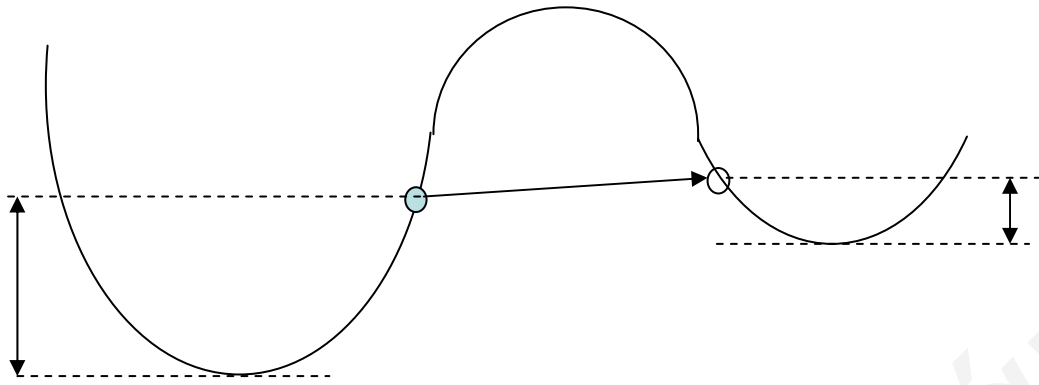
Μετά την απόκτηση ισορροπίας στην κατανομή των φορέων στο εσωτερικό των ζωνών, η κατανομή Fermi-Dirac ορίζει μια θερμοκρασία των φορέων η οποία είναι πολύ διαφορετική από αυτή του πλέγματος. Με κατάλληλη ακτινοβολία laser κάποιος μπορεί να δημιουργήσει κατανομή φορέων των οποίων η θερμοκρασία να είναι αρκετές χιλιάδες βαθμούς Κέλβιν ενώ η θερμοκρασία του πλέγματος μπορεί να παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου. Αμέσως μετά, οι φορείς και το πλέγμα ανταλλάσσουν φωτόνια με σκοπό την απόκτηση ενός ενεργειακού ισοζυγίου. Για να επέλθει αυτή η ισορροπία οι φορείς και το πλέγμα μπορεί να ανταλλάξουν αρκετά φωτόνια τροποποιώντας τις μεταξύ τους θερμοκρασίες. Ο ακριβής αριθμός των

φωονίων εξαρτάται από την πυκνότητα των φορέων και την αρχική θερμοκρασία της κατανομής μετά τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις,

Όπως καταλαβαίνουμε, στο εσωτερικό μια ζώνης ενέργειας μπορούν να συμβούν δύο ειδών ισορροπίες: η ισορροπία αλληλεπίδρασης των φορέων (quasi-equilibrium) και η θερμοκρασιακή ισορροπία της αλληλεπίδρασης των φορέων με το ίδιο το πλέγμα (temperature-equilibrium). Όλες αυτές οι διαδικασίες συμβαίνουν στην ίδια ενεργειακή ζώνη και ονομάζονται ενδο-ενεργειακές σκεδάσεις (Intravalley scattering). Οι χρονικές διάρκειες αυτών των διαδικασιών είναι μερικές δεκάδες femtoseconds για την quasi-equilibrium και μερικά picoseconds για την temperature-equilibrium.

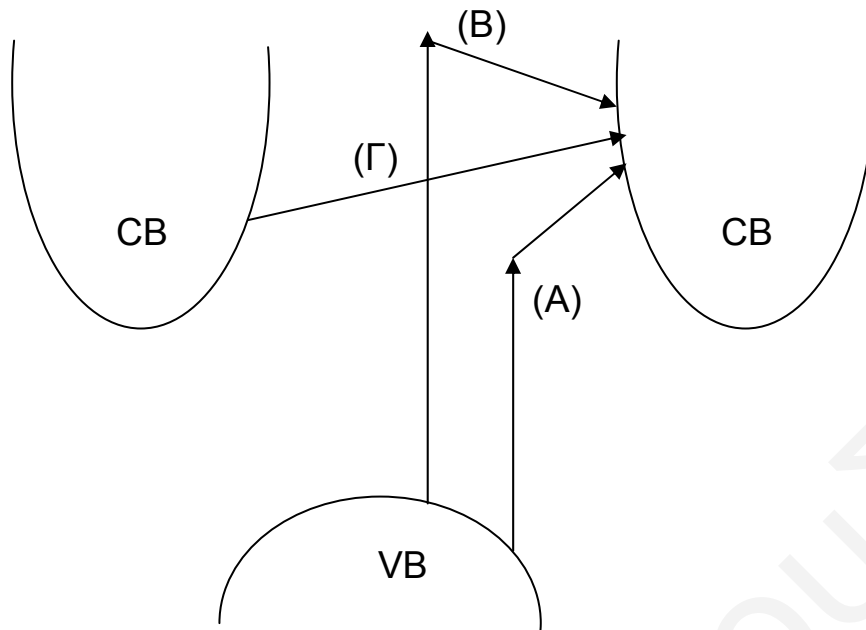
### 3.5 Εξω-ενεργειακή σκέδαση φορέων-φωονίων

Υπάρχει όμως και ένας άλλος μηχανισμός αλληλεπίδρασης των φορέων με το πλέγμα του ημιαγωγού. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται εξω-ενεργειακή σκέδαση (Intervalley scattering) φορέων με το πλέγμα. Αν ένας φορέας βρίσκεται διεγερμένος με τον τρόπο που περιγράψαμε πιο πάνω με μια πλεονάζουσα ενέργεια η οποία είναι αρκετά μεγάλη σε σχέση με το συγκεκριμένο τοπικό ελάχιστο της αντίστοιχης ζώνης ενέργειας (αγωγιμότητας, σθένους), μπορεί να μεταβεί σε άλλο τοπικό ή ολικό ελάχιστο της αντίστοιχης ζώνης (Σχ.3.3). Αυτό συνήθως συμβαίνει όταν συμφέρει ενεργειακά ο φορέας αυτός να ελαχιστοποιήσει την ενέργεια του στο διπλανό τοπικό ή ολικό ελάχιστο. Για να συμβεί όμως η παραπάνω διαδικασία χρειάζεται να εκπεμφθεί ή να απορροφηθεί κάποιο φωνόνιο με αρκετά μεγαλύτερο κυματόνυσμα  $k$ .



Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση της εξω-ενεργειακής αλληλεπίδρασης

Υπάρχουν αρκετές διαδικασίες εξω-ενεργειακής σκέδασης σε ένα ημιαγωγό εμμέσου χάσματος όπως το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (Σχ.3.4). Στο παρακάτω σχήμα έχουμε προσπαθήσει να συμπεριλάβουμε σχηματικά τις περισσότερες από αυτές. Η αλληλεπίδραση (A) περιγράφει τη δημιουργία ενός ζευγαριού ηλεκτρονίου-οπής η οποία συνοδεύεται από την απορρόφηση ενός οπτικού φωνονίου. Η αλληλεπίδραση (B) περιγράφει τη διαδικασία αλληλεπίδρασης ενός ζευγαριού ηλεκτρονίου-οπής η οποία συνοδεύεται από εκπομπή φωνονίου και τέλος η διαδικασία (Γ) περιγράφει μια αλληλεπίδραση δύο τοπικών ελαχίστων της ζώνης αγωγιμότητας μεταξύ δύο ισοδύναμων ενεργειακών καταστάσεων.



Σχήμα 3.4: Βασικές εξω-ενεργειακές αλληλεπιδράσεις σε ένα ημιαγωγό εμμέσου χάσματος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε όλες αυτές τις διαδικασίες θα πρέπει να διατηρείται η ορμή και η ενέργεια. Επίσης, λόγω του ότι η ευκινησία (mobility) των φορέων εξαρτάται άμεσα από την καμπυλότητα του τοπικού ή ολικού ελαχίστου της αντίστοιχης ζώνης ενέργειας οι φορείς που έχουν υποστεί κάποια εξω-ενεργειακή αλληλεπίδραση με το ίδιο το πλέγμα μπορεί να καθυστερήσουν να αποδιεγερθούν συγκριτικά με τους υπόλοιπους φορείς. Μακροσκοπικά φαινόμενα όπως αρνητική διαφορική αντίσταση και το φαινόμενο Gunn effect [16] πιστεύεται ότι οφείλονται σε αυτές τις αλληλεπιδράσεις. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι οι χρονικές διάρκειες αλληλεπίδρασης αυτών των διαδικασιών δεν είναι ακόμα εντελώς γνωστές [17].

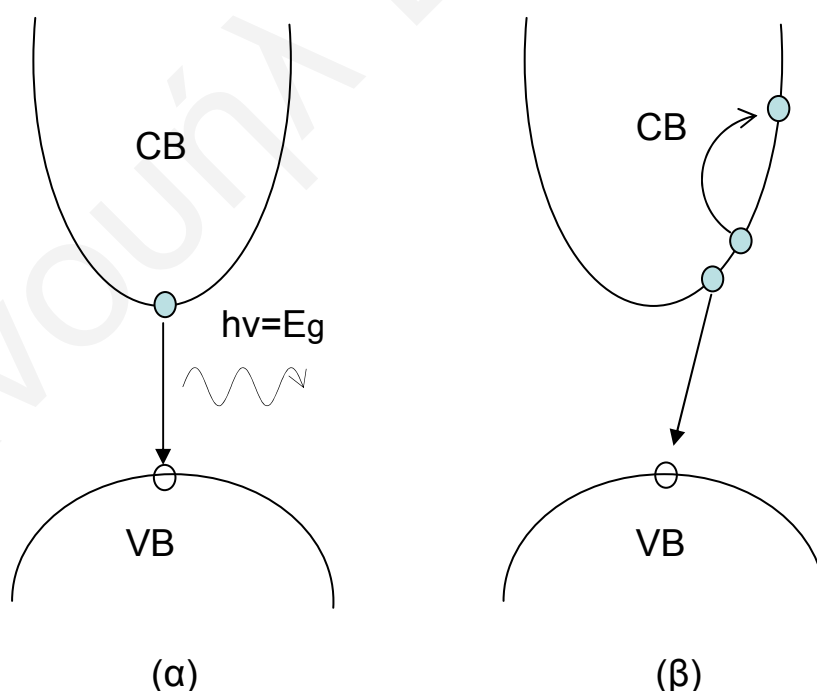
### 3.6 Επανασύνδεση φορέων

Όλες οι προαναφερθείσες διαδικασίες είναι συνεπείς με τη διατήρηση της ενέργειας και της ορμής αλλά και με τον αριθμό των αρχικά δημιουργούμενων

φορέων στην αντίστοιχη ενεργειακή ζώνη. Για να υπάρξει μείωση της πυκνότητας των φορέων πρέπει ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας να επανασυνδυαστεί με μια οπή της ζώνης σθένους. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται επανασύνδεση φορέων και θα περιγραφεί με λεπτομέρεια πιο κάτω.

### 3.6.1 Ακτινοβολούσα επανασύνδεση

Η επανασύνδεση αυτή είναι η χαμηλότερης τάξης επανασύνδεση που μπορεί να συμβεί σε ένα ημιαγωγό. Στη διαδικασία αυτή ένα ηλεκτρόνιο επανασυνδυάζεται με μια οπή εκπέμποντας ένα φωτόνιο (Σχ.3.5(α)). Η ενέργεια του φωτονίου είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των ενεργειακών καταστάσεων του ηλεκτρονίου και της οπής που εμπλέκονται στη διαδικασία της επανασύνδεσης. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ακτινοβολούσα και είναι η πιο καθιερωμένη διαδικασία επανασύνδεσης των φορέων στο εσωτερικό των ημιαγωγών.



Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση (α) ακτινοβολούσας επανασύνδεσης και (β) επανασύνδεσης Auger.



Για να πραγματοποιηθεί μια τέτοια διαδικασία χρειάζεται να εμπλακούν δύο φορείς (ένα ηλεκτρόνιο και μία οπή) γι' αυτό και ο χαρακτηριστικός χρόνος αλληλεπίδρασης είναι ανάλογος του τετραγώνου της πυκνότητας των καταστάσεων ( $\sim N^2$ ).

### 3.6.2 Επανασύνδεση Auger

Υπάρχουν όμως διαδικασίες επανασύνδεσης στο εσωτερικό των ημιαγωγών που εμπλέκονται τρεις φορείς (Σχ.3.5(β)). Όταν ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται διεγερμένο σε μια καθορισμένη ενεργειακή κατάσταση, μπορεί να επανασυνδυαστεί με μια αντίστοιχη οπή (με την οποία φυσικά διατηρεί την ορμή) δίνοντας την αντίστοιχη ενέργεια (ενεργειακή διαφορά καταστάσεων) σε έναν τρίτο φορέα (ηλεκτρόνιο ή οπή). Ο τρίτος φορέας αποκτά λοιπόν ενέργεια και ανεβαίνει (ή κατεβαίνει για την περίπτωση της οπής) στο ενεργειακό διάγραμμα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται επανασύνδεση Auger. Είναι διαδικασία τριών φορέων και ο χαρακτηριστικός της χρόνος είναι ανάλογος της τρίτης τάξεως της πυκνότητας των καταστάσεων ( $\sim N^3$ ). Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι, λόγω της διατήρησης της ορμής και της ενέργειας μόνο συγκεκριμένα ζευγάρια ηλεκτρονίου-οπής μπορούν να επανασυνδυαστούν με αυτό τον τρόπο και ταυτόχρονα να βρεθεί ένα άλλο ζευγάρι αρχικής και τελικής ενεργειακής κατάστασης που να επιτρέπει τη διατήρηση της ενέργειας και της ορμής στον ίδιο χρόνο. Για το λόγο αυτό η επανασύνδεση Auger είναι πολύ δύσκολο να συμβεί για φορείς που βρίσκονται σε διαφορετικές θέσεις στο εσωτερικό της ζώνης Brillouin. Από την παραπάνω παρατήρηση αντιλαμβανόμαστε ότι η πυκνότητα των φορέων είναι ένα άμεσα συσχετιζόμενο μέγεθος σε μια τέτοια διαδικασία επανασύνδεσης. Όταν η πυκνότητα των φορέων είναι μικρή (συνήθως  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) η πιθανότητα επανασύνδεσης Auger είναι μικρή έως μηδενική, ενώ πάνω από αυτή την τιμή της πυκνότητας των φορέων η επανασύνδεση Auger παίζει σημαντικό ρόλο. Η

επανασύνδεση αυτή μειώνει την πυκνότητα των φορέων ενώ ταυτόχρονα αυξάνει τη μέση κινητική τους ενέργεια.

Σε χαμηλές πυκνότητες φορέων, ο ρυθμός μεταβολής της πυκνότητας των φορέων  $N$  μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma N^3$$

όπου  $\gamma$  είναι ο συντελεστής Auger. Το πρόσημο μείον δηλώνει τη μείωση του αριθμού των φορέων. Για το πυρίτιο η τιμή του συντελεστή αυτού είναι  $\gamma = 3.8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ . Για να υπολογιστεί ο ενεργός χαρακτηριστικός χρόνος της επανασύνδεσης Auger ολοκληρώνουμε την παραπάνω εξίσωση και έχουμε:

$$N(t) = \frac{N_o}{\sqrt{1 + \gamma N_o^2 t}}$$

όπου  $N_o$  η αντίστοιχη αρχική πυκνότητα των φορέων. Αυτή η έκφραση δίνει την πυκνότητα των φορέων για μια υποτιθέμενη διέγερση από μια delta-function χωρίς να λάβουμε υπόψη μας φαινόμενα διάχυσης. Αν πάρουμε ως χαρακτηριστικό χρόνο  $\tau_A$  το χρονικό διάστημα όπου η πυκνότητα των φορέων έχει μειωθεί στο ήμισυ, έχουμε:

$$\tau_A = \frac{1}{\gamma N_o^2}.$$

Για μια πυκνότητα φορέων  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  στο κρυσταλλικό πυρίτιο, αυτή η έκφραση δίνει ένα χαρακτηριστικό χρόνο επανασύνδεσης Auger 16ps.

Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι λόγω του μεγάλου αριθμού των φορέων που δημιουργούνται σε μεγάλες εντάσεις είναι δυνατόν να εμφανιστεί το φαινόμενο θωράκισης των φορέων με αποτέλεσμα τη μείωση του χαρακτηριστικού χρόνου της

επανασύνδεσης Auger [18]. Η θωράκιση αυτή μειώνει το δυναμικό Coulomb από  $V = q/r$  σε  $V = qe^{-k_o r}/r$ , όπου  $k_o^{-1}$  είναι το χαρακτηριστικό μήκος των Thomas-Fermi το οποίο εξαρτάται από την πυκνότητα των φορέων. Το αποτέλεσμα αυτής της θωράκισης είναι ο ρυθμός μεταβολής της πυκνότητας των φορέων να γράφεται:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\gamma N^3}{[1 + (k_o/k_g)^2]^2}$$

όπου  $k_g = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e^* E_g}$  είναι το κυματάνυσμα στην περίπτωση του ηλεκτρονίου που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα  $E_g$ .

### 3.7 Drude model

Ένας αριθμός θεωρητικών μοντέλων έχει προταθεί για να περιγράψει τη δυναμική των φορέων στους ημιαγωγούς αλλά και τις αλληλεπιδράσεις τους με το ηλεκτρικό πεδίο του laser. Το πιο διαδεδομένο μοντέλο είναι το Drude model [19]. Το μοντέλο αυτό θεωρεί τους φορείς σαν μια «θάλασσα» ελευθέρων φορτισμένων σωματιδίων με ένα επιπρόσθετο όρο απόσβεσης λόγω κρούσεων. Αν ένα ηλεκτρικό πεδίο (χρονο-εξαρτημένο) επηρεάσει την κίνηση αυτών των φορέων η ειδική αγωγιμότητά τους δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2 \tau}{m} \left( \frac{1}{1 - i\omega\tau} \right) = \frac{Ne^2}{m} \left( \frac{1}{\gamma - i\omega} \right),$$

όπου  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  η συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου και  $\tau$  ο χρόνος μεταξύ δύο συγκρούσεων.

Αυτή η ειδική αγωγιμότητα δίνει μια διηλεκτρική συνάρτηση:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m} \left( \frac{1 - i \frac{\gamma}{\omega}}{\omega^2 + \gamma^2} \right).$$

Αν συμπεριλάβουμε τη διηλεκτρική συνάρτηση των δέσμιων ηλεκτρονίων  $\varepsilon_b$  και εκφράσουμε το αποτέλεσμα μας σε συνάρτηση με την συχνότητα πλάσματος

$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m}}$  παίρνουμε:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b - \sum_j \frac{4\pi N_j e^2}{m_j} \left( \frac{1 - i \frac{\gamma_j}{\omega}}{\omega^2 + \gamma_j^2} \right),$$

όπου το άθροισμα πραγματοποιείται σε όλα τα τοπικά ελάχιστα (μέγιστα) με την αντίστοιχη ενεργό μάζα και την αντίστοιχη σταθερά  $\gamma_j$  για το κάθε ένα. Στην πράξη, μια ενεργός μάζα και μια αντίστοιχη σταθερά  $\gamma$  χρησιμοποιείται για κάθε είδος φορέα (ηλεκτρόνια-οπές).

### 3.8 Ανακλαστικότητα

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα ασχοληθούμε με ένα από τα βασικότερα μεγέθη μέτρησης αυτής της πειραματικής εργασίας, την ανακλαστικότητα. Η αλλαγή της ανακλαστικότητας είναι ένα από τα άμεσα μετρούμενα μεγέθη κατά τη διάρκεια της διέγερσης ενός ημιαγωγού η οποία αντανακλά τις αλλαγές του υλικού λόγω του υπερταχέου παλμού διέγερσης. Όταν μια δέσμη υπερταχέων παλμών lasers προσπίπτει πάνω σε ένα ημιαγωγικό δείγμα πολυκρυσταλλικού πυριτίου (ημιαγωγός εμμέσου χάσματος), η αλλαγή της πυκνότητας των φορέων μακριά από την ισορροπία του συστήματος επιφέρει αλλαγές και στο δείκτη διάθλασης του υλικού. Η διηλεκτρική συνάρτηση ενός υλικού εξαρτάται άμεσα από την αλλαγή των δομικών του ιδιοτήτων αλλά και από την αύξηση των φορέων του στο εσωτερικό των ζωνών ενέργειας. Η αλλαγή της διηλεκτρικής συνάρτησης λόγω της ύπαρξης των ελευθέρων φορέων (free carriers) μπορεί να εκφραστεί μέσω του μοντέλου Drude που

περιγράψαμε πιο πάνω. Ταυτόχρονα όμως στο εσωτερικό ενός ημιαγωγού εμφανίζονται και εξω-ενεργειακές αλληλεπιδράσεις με ταυτόχρονη εναλλαγή φωνονίων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας των φορέων αλλά και του ίδιου του πλέγματος.

Πολλά είναι τα φαινόμενα που εμφανίζονται μετά τη διέγερση ενός ημιαγωγού και καθένα από αυτά αποτελεί και ένα ευρύ πεδίο έρευνας στις μέρες μας. Η ύπαρξη των ελευθέρων ηλεκτρονίων και οπών στο εσωτερικό των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού, επιφέρει αλλαγές τόσο μέσω των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων όσο και μέσω των αλληλεπιδράσεων των φορέων με το πλέγμα. Οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις μπορεί να συμβούν είτε στο εσωτερικό του ίδιου τοπικού ελαχίστου (μεγίστου) και έτσι μπορούν να συμπεριληφθούν στις ενδο-ενεργειακές αλληλεπιδράσεις είτε λόγω αλληλεπίδρασης διαφορετικών ελαχίστων (μεγίστων) στην ζώνη αγωγιμότητας (σθένους) και γι' αυτό συμπεριλαμβάνονται στις εξω-ενεργειακές. Ταυτόχρονα όμως, η εμφάνιση μιας μεγάλης πυκνότητας φορέων στο εσωτερικό των ζωνών μπορεί να τροποποιήσει τη διηλεκτρική συνάρτηση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου αλλάζοντας τη συμπεριφορά του. Αξίζει να σημειώσουμε όμως ότι η συνεισφορά των φορέων δεν περιγράφεται πλήρως από το απλό μοντέλο του Drude. Λόγω της ύπαρξης των ενεργειακών καταστάσεων και κατά συνέπεια της πυκνότητας των καταστάσεων ενός ημιαγωγού, φαινόμενα κατάληψης των καταστάσεων (state filling) από τους ίδιους τους φορείς έρχονται να διαδραματίσουν πολύ σημαντικό ρόλο στην χρονική εξέλιξη της δυναμικής τους. Ταυτόχρονα, καθώς όμως οι φορείς αποδιεγείρονται ενδο-ενεργειακά και εξω-ενεργειακά το πλήθος των φορέων στην κορυφή των ζωνών έρχεται να εμφανίσει άλλα φαινόμενα άμεσα εξαρτώμενα από την πυκνότητα των φορέων (band filling).

Την ίδια στιγμή, λόγω της ύπαρξης μεγάλης πυκνότητας φορέων τα φαινόμενα τροποποίησης του δείκτη διάθλασης επηρεάζουν άμεσα την αλλαγή του ενεργειακού διαγράμματος τροποποιώντας τελικά και το ίδιο το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται bandgap renormalization ή bandgap narrowing και έχει ως αποτέλεσμα τη σμίκρυνση του ενεργειακού χάσματος σε σχέση με το ενεργειακό χάσμα της ισορροπίας. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται έντονα από την πυκνότητα των φορέων και κατά συνέπεια από την ισχύ του παλμού διέγερσης του ημιαγωγικού δείγματος. Επίσης, η τροποποίηση του ενεργειακού χάσματος είναι άμεσα συσχετισμένη και με τη θερμοκρασία του δείγματος. Αντιλαμβανόμαστε λοιπόν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος αποτελεί και αυτή ένα καθοριστικό παράγοντα για τη χρονική εξέλιξη των φορέων στο εσωτερικό του.

Η αύξηση όμως της πυκνότητας των φορέων εκτός από την ακτινοβολούσα επανασύνδεση δημιουργεί τις απαραίτητες προϋποθέσεις για την εμφάνιση επανασύνδεσης Auger. Η επανασύνδεση αυτή μειώνει τον αριθμό των φορέων και ταυτόχρονα αυξάνει την κινητική τους ενέργεια άρα και τη θερμοκρασία τους. Η εμπλοκή φωνονίων στις αλληλεπιδράσεις μεταφέρει την θερμοκρασία στο πλέγμα και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα το σύστημα οδεύει προς την ισορροπία.

Όλα όσα περιγράψαμε παραπάνω αποτελούν κάποια από τα κυριότερα φαινόμενα που εμφανίζονται στο εσωτερικό ενός ημιαγωγού αμέσως μετά την διέγερσή του με παλμούς laser χρονικής διάρκειας μερικών femtoseconds. Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε την αλλαγή της διηλεκτρικής συνάρτησης όπως περιγράφεται από το μοντέλο του Drude και θα εξάγουμε την σχέση που συνδέει την

αλλαγή αυτή με την αλλαγή στην ίδια την ανακλαστικότητα του δείγματος. Η διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(\omega) + \Delta\varepsilon_N(\omega) + \Delta\varepsilon_T(\omega),$$

όπου  $\varepsilon_0$  είναι η διηλεκτρική συνάρτηση που έχει το δείγμα όταν βρίσκεται στην ισορροπία (χωρίς καμία διέγερση) και  $\Delta\varepsilon_N, \Delta\varepsilon_T$  είναι οι μεταβολές στην διηλεκτρική συνάρτηση του ημιαγωγού λόγω της αλλαγής των φορέων  $N$  και της θερμοκρασίας του πλέγματος  $T$ , αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τις εξισώσεις Fresnel η ανακλαστικότητα ενός ημιαγωγού όταν προσπίπτει κάθετα σε αυτόν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα είναι:

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon(\omega)}} \right|^2.$$

Έτσι, εκφράζοντας με  $\Delta R = R - R_0$  την μεταβολή της ανακλαστικότητας σε σχέση με αυτή στην κατάσταση ισορροπίας  $R_0$  παίρνουμε:

$$\Delta R = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon(\omega)}} \right|^2 - \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_0}}{1 + \sqrt{\varepsilon_0}} \right|^2.$$

Η μεταβολή της διηλεκτρικής συνάρτησης λόγω των φορέων μπορεί να εκφραστεί εύκολα από το μοντέλο του Drude ως:

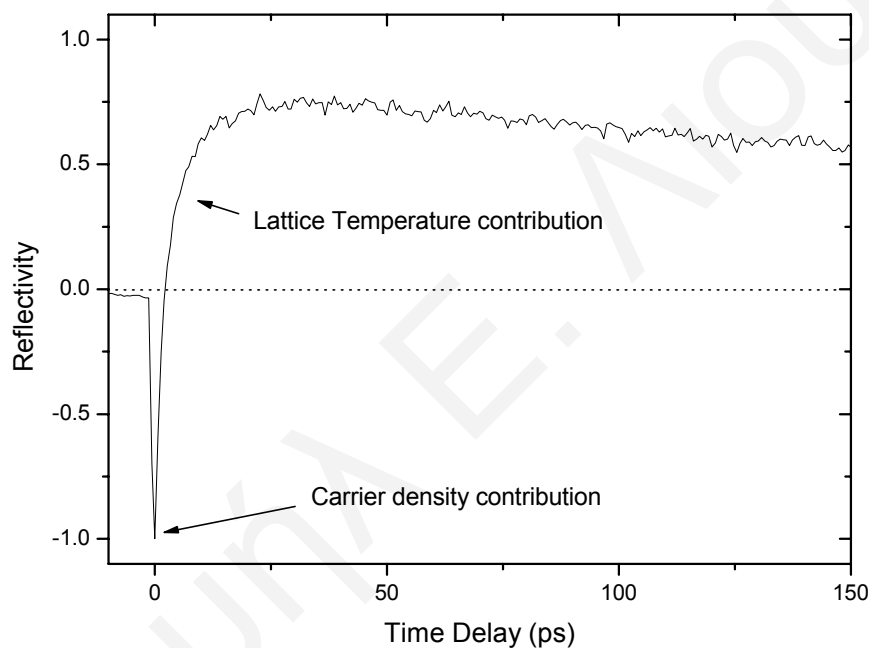
$$\Delta\varepsilon_N(\omega) = \sum_j \frac{4\pi N_j e^2}{m_j} \left( \frac{1 - i \frac{\gamma_j}{\omega}}{\omega^2 + \gamma_j^2} \right).$$

Στην περίπτωση του ορατού φωτός, οι σταθερές  $\gamma_j$  οι οποίες συγκρινόμενες με τις ταλαντώσεις του laser είναι πολύ μικρές, χωρίς σφάλμα της γενικότητας μπορούν να

αγνοηθούν. Συνεπώς, η μεταβολή στη διηλεκτρική συνάρτηση λόγω των ενδο-ενεργειακών αλληλεπιδράσεων μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\Delta\varepsilon_N(\omega) \approx -\frac{4\pi e^2 N}{\omega^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right),$$

όπου  $m_e^*$  και  $m_h^*$  οι ενεργές μάζες ηλεκτρονίων και οπών, αντίστοιχα. Επίσης πρέπει να σημειώσουμε ότι στην παραπάνω έκφραση έχουμε θεωρήσει ότι ο πληθυσμός των ηλεκτρονίων είναι το ίδιο με αυτό των οπών.



Σχήμα 3.6: Παράδειγμα ανακλαστικότητας πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Στο σχήμα παριστάνονται οι συνεισφορές στην ανακλαστικότητα λόγω των ελευθέρων φορέων (Carrier density) και της αύξησης της θερμοκρασίας του πλέγματος (Lattice temperature).

Τέλος, η επιπρόσθετη συνεισφορά της διηλεκτρικής συνάρτησης λόγω της θερμοκρασίας του πλέγματος,  $\Delta\varepsilon_T(\omega)$ , στο μήκος κύματος διέγερσης που θα χρησιμοποιήσουμε στην παρούσα εργασία είναι πάντοτε θετική και συγκρίνεται σε μέγεθος με αυτή των φορέων. Η συνεισφορά αυτή υπολογίζεται μέσω της αλλαγής της θερμοκρασίας του πλέγματος, η οποία εξάγεται από αναλυτική λύση των



εξισώσεων διάχυσης που θα παρουσιαστούν αργότερα. Επίσης, αξίζει να σημειώσουμε ότι, τα πειράματα που πραγματοποιούνται σε αυτή την εργασία είναι εκφρασμένα συναρτήσει της σχετικής αλλαγής της ανακλαστικότητας  $\Delta R/R$  (differential reflectivity) για σκοπούς μέτρησης των πραγματικών αλλαγών λόγω του παλμού διέγερσης. Ένα παράδειγμα των δύο συνεισφορών των φορέων και της θερμοκρασίας τους δείγματος στην ανακλαστικότητα  $\Delta R$  φαίνεται στο Σχ.3.6.

### 3.9 Free carrier absorption

Στις προηγούμενες παραγράφους συζητήσαμε εκτενώς την απορρόφηση των φορέων μέσω ενός φωτονίου και τη διέγερση του στη ζώνη αγωγιμότητας (σθένους για τις οπές). Εδώ θα ασχοληθούμε με την ενδο-ενεργειακή απορρόφηση (intraband absorption), η οποία λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό μιας ενεργειακής ζώνης και εμπλέκει καταστάσεις που έχουν καταληφθεί με άλλες που δεν έχουν καταληφθεί. Σε αυτή την περίπτωση απορρόφησης, οι ελεύθεροι φορείς που βρίσκονται μέσα στην ενεργειακή ζώνη διεγείρονται καταλαμβάνοντας τις άδειες καταστάσεις ενέργειας μέσα στην ίδια ζώνη, μέσω φωτονίων πολύ μικρής ενέργειας. Σε μια κλασική θεώρηση η διαδικασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως μια επιταχυνόμενη κίνηση των ελευθέρων φορέων σε ένα ηλεκτρικό πεδίο του laser με ταυτόχρονες κρούσεις και αλληλεπιδράσεις των φορέων με τις ταλαντώσεις του ίδιου του πλέγματος του ημιαγωγού. Η διαδικασία αυτή μπορεί να περιγραφεί πολύ καλά από το μοντέλο Drude που περιγράψαμε πιο πάνω.

Χρησιμοποιώντας τη σχέση μεταξύ της απορρόφησης και του φανταστικού μέρους του δείκτη διάθλασης (extinction coefficient) έχουμε:

$$\alpha_{FCA} = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi Ne^2}{m_e^* cn} \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2}$$

όπου  $\gamma = 1/\tau$  και  $\tau$  ο χρόνος μεταξύ δύο σκεδάσεων. Συνεπώς:

$$\alpha_{FCA} = \frac{4\pi Ne^2}{m_e^* cn} \frac{1}{\gamma}, \text{ όταν } \omega \ll \gamma$$

$$\alpha_{FCA} = \frac{4\pi Ne^2}{m_e^* cn} \frac{\gamma}{\omega^2}, \text{ όταν } \omega \gg \gamma.$$

Υποθέτοντας ένα προσεγγιστικό χρόνο  $\tau = 10^{-13} s$ , στην περιοχή των μηκών κύματος διέγερσης και ανίχνευσης της συγκεκριμένης εργασίας βρίσκουμε ότι  $\omega \approx 5 \times 10^{15} s^{-1}$ , άρα  $\omega \gg \gamma$ . Διαφαίνεται λοιπόν από την τελευταία εξίσωση ότι ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha_{FCA}$  εξαρτάται από το τετράγωνο του μήκους κύματος ( $\alpha_{FCA} \sim \lambda^2$ ) και είναι ευθέως ανάλογος με την πυκνότητα των φορέων ( $\alpha_{FCA} \sim N$ ). Όλα τα παραπάνω στηρίζονται στο γεγονός ότι ο χρόνος αποδιέγερσης  $\tau$  δεν εξαρτάται από την ενέργεια. Στην πραγματικότητα όμως ο χρόνος αυτός εξαρτάται με πολύπλοκο τρόπο από πολλούς μηχανισμούς και αλληλεπιδράσεις στο εσωτερικό του ημιαγωγού, έτσι η παραπάνω εξίσωση μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$\alpha_{FCA} = \frac{Ne^2 \lambda^2}{m_e^* c^3 n \pi} \sum_i \frac{1}{\langle \tau_i(E) \rangle},$$

όπου το  $i$  αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη διαδικασία αλληλεπίδρασης. Γι' αυτό ο ακριβής συντελεστής αλληλεπίδρασης υπολογίζεται μόνο μέσω κβαντομηχανικού φορμαλισμού.

### 3.10 Διάχυση των φορέων

Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρουσιάζουμε τον τρόπο με τον οποίο οι φορείς διαχέονται στο εσωτερικό του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Για αυτή τη διαδικασία

των φορέων φανταζόμαστε το δείγμα μας μόνο σε χωρική διάσταση και αγνοούμε προς το παρόν τις ενεργειακές μεταβάσεις και τους χρόνους αποδιεγέρσεων των φορέων. Ο πιο διαδεδομένος τρόπος να περιγράψει κάποιος τη δυναμική-χωρική εξέλιξη των φορέων στο εσωτερικό ενός ημιαγωγού είναι η χρήση των συζευγμένων εξισώσεων του Boltzmann.

Σε αυτό το μοντέλο, υπάρχουν τρεις εξισώσεις οι οποίες μπορούν να λυθούν αναλυτικά και οι οποίες περιγράφουν τη χωρική και χρονική εξέλιξη των φορέων και των θερμοκρασιών φορέων και πλέγματος. Οι εξισώσεις αυτές παρουσιάζονται πιο κάτω και αποτελούν ένα αυτοσυνεπές σύστημα συζευγμένων εξισώσεων συνεχείας [20].

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + G - R$$

$$\frac{\partial U_j}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{W}_j + S_j - L_j - L_{j \rightarrow i}, \text{ με } i, j = e, h$$

$$\frac{\partial U_{Lat}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{W}_{Lat} + L_e + L_h,$$

όπου  $\vec{J}$  η συνολική πυκνότητα ρεύματος των φορέων,  $G$  ο όρος γένεσης φορέων που εξαρτάται άμεσα από το χωρο-χρονικό προφίλ του παλμού διέγερσης και από το συντελεστή απορρόφησης του δείγματος του πολυκρυσταλλικού πυριτίου στο αντίστοιχο μήκος κύματος διέγερσης  $G(\vec{r}, t) = \frac{(1-R)\alpha I(\vec{r}, t)}{\hbar\omega}$  και  $R$  ο ρυθμός συνολικής επανασύνδεσης που εμφανίζεται στο δείγμα. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειώσουμε ότι ο ρυθμός αυτός περιέχει όλους τους δυνατούς μηχανισμούς επανασύνδεσης που περιγράψαμε νωρίτερα και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$R = N_o + bN^2 + \gamma N^3,$$

όπου  $bN^2$  είναι ο ρυθμός της ακτινοβολούσας επανασύνδεσης,  $\gamma N^3$  η επανασύνδεση Auger και  $N_o$  ο ρυθμός επανασύνδεσης που εξαρτάται άμεσα από τις πιθανές προσμίξεις του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Υπάρχουν όμως και άλλοι μηχανισμοί επανασύνδεσης που οφείλονται στις ατέλειες που έχουν σχηματιστεί στο εσωτερικό των ημιαγωγών μετά από βομβαρδισμό με βαριά ιόντα (π.χ.  $P^+$ ,  $As^+$ ) τα οποία συμπεριφέρονται ως αποδέκτες ηλεκτρονίων. Με άλλα λόγια, το  $N_o$  είναι ανάλογο της πυκνότητας των προσμίξεων  $N_A$  [21].

Στις παραπάνω συζευγμένες εξισώσεις, οι όροι  $S_j$  μπορούν να γραφτούν ως εξής:

$$S_j(\vec{r}, t) = (1 - R)\alpha b_j I(\vec{r}, t),$$

όπου  $b_j$  είναι κάποιοι συντελεστές που αναπαριστούν την πλεονάζουσα ενέργεια του κάθε φορέα μετρούμενη με σημείο αναφοράς την κορυφή της προσεγγιστικά παραβολικής ζώνης (αγωγιμότητας και σθένους). Αντιλαμβανόμαστε λοιπόν, ότι οι συντελεστές αυτοί εξαρτώνται άμεσα από τη θέση που έχει ο κάθε φορέας στο εσωτερικό της ζώνης Brillouin μιας και εξαρτάται ποιος φορέας απορροφά το φωτόνιο της ακτινοβολίας του laser που προσπίπτει στο δείγμα [22].

Επίσης, η ποσότητα  $U_j = \rho C_u T_{Lat}$  εκφράζει την πυκνότητα ενέργειας των φορέων και το  $W_j = -\kappa_{Lat} \vec{\nabla} T_{Lat}$  την πυκνότητα ρεύματος ενεργείας του πλέγματος, όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα μάζας,  $C_u$  η ειδική αγωγιμότητα και  $\kappa_{Lat}$  η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος. Τέλος, οι ποσότητες  $L_e, L_h$  και  $L_{e \rightarrow h}$  εκφράζουν τις ενεργειακές απώλειες των ηλεκτρονίων, των οπών και των μεταξύ τους

αλληλεπιδράσεων αντίστοιχα. Μια βαθύτερη ανάλυση και αναλυτική λύση των εξισώσεων αυτών παρουσιάζεται στο άρθρο επισκόπησης του A. Othonos [23].

### 3.11 Θεωρητική μοντελοποίηση της ανακλαστικότητας

Σύμφωνα με τα παραπάνω η σχετική ανακλαστικότητα (κανονικοποιημένη με την ανακλαστικότητα του δείγματος λόγω του παλμού ανίχνευσης χωρίς την παρουσία του παλμού διέγερσης) ενός δείγματος μπορεί να εκφραστεί μέσω του μοντέλου του Drude και των εξω-ενεργειακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει της αλλαγής του δείκτη διάθλασης του πολυκρυσταλλικού πυριτίου ως εξής [24]:

$$\frac{\Delta R}{R} \approx \frac{4\Delta n(n^2 - 1) + 4n\Delta\kappa(2\kappa)}{[(n+1)^2 + \kappa^2][(n-1)^2 + \kappa^2]},$$

όπου  $\Delta n, \Delta\kappa$  οι αλλαγές του πραγματικού και του φανταστικού μέρους του δείκτη διάθλασης και  $n, \kappa$  το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης. Όμως οι αλλαγές αυτές διαθέτουν μια συνεισφορά λόγω αλλαγής της πυκνότητας των ελευθέρων φορέων  $N$  και της θερμοκρασίας του πλέγματος  $T_{Lat}$  και μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$\Delta n = \Delta n_N + \Delta n_{T_{Lat}}$$

$$\Delta\kappa = \Delta\kappa_N + \Delta\kappa_{T_{Lat}}.$$

Αν εκφράσουμε όμως τις αλλαγές αυτές μέσω διαφορικών αλλαγών έχουμε:

$$\Delta n_N = \frac{\partial n}{\partial N} \Delta N \quad \text{και} \quad \Delta\kappa_N = \frac{\partial \kappa}{\partial N} \Delta N$$

$$\Delta n_{T_{Lat}} = \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T \quad \text{και} \quad \Delta\kappa_{T_{Lat}} = \frac{\partial \kappa}{\partial T} \Delta T$$

όπου  $\frac{\partial n}{\partial T}$  και  $\frac{\partial \kappa}{\partial T}$  είναι προσαρμόσιμες σταθερές στο μοντέλο που θα χρησιμοποιήσουμε. Μέσω του μοντέλου του Drude και λαμβάνοντας υπόψη μας ότι

$$\varepsilon(\omega) = \{(n + \Delta n) + i(\kappa + \Delta \kappa)\}^2$$

παίρνουμε:

$$\Delta n_N = \frac{\partial n}{\partial N} \Delta N = -\frac{Ne^2}{2m_{eh}^* \varepsilon_o \omega^2} \left( \frac{n}{n^2 + \kappa^2} \right) \leq 0.$$

$$\Delta \kappa_N = \frac{\partial \kappa}{\partial N} \Delta N = \frac{Ne^2}{2m_{eh}^* \varepsilon_o \omega^2} \left( \frac{\kappa}{n^2 + \kappa^2} \right) \leq 0$$

Οι πειραματικά υπολογισθείσες τιμές για το κρυσταλλικό πυρίτιο είναι:

$$\frac{\partial n}{\partial N} = -4.4 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \quad \text{και} \quad \frac{\partial \kappa}{\partial N} = 3.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Για να μελετήσουμε λοιπόν τη δυναμική των φορέων με λεπτομέρεια έχουμε χρησιμοποιήσει ένα σύστημα συζευγμένων εξισώσεων οι οποίες λαμβάνουν υπόψη τους την πυκνότητα των ελευθέρων φορέων  $N$  και την αλλαγή της θερμοκρασίας του πλέγματος. Επίσης, συμπεριλαμβάνουν φαινόμενα διάχυσης και επανασύνδεσης των φωτο-δημιουργούμενων φορέων στο εσωτερικό του ημιαγωγικού δείγματος. Σε αυτό το μοντέλο έχουμε θεωρήσει ότι ο χρόνος διέγερσης των φορέων είναι σχεδόν ακαριαίος (Pulse width limited) και ότι αμέσως μετά που οι ελεύθεροι φορείς παγιδεύονται από τις ατέλειες του πολυκρυσταλλικού πυριτίου, η θερμοκρασία των φορέων μετατρέπεται σε θερμοκρασία του πλέγματος. Παρόλο που το φαινόμενο της ελάττωσης του ενεργειακού χάσματος (bandgap renormalization) δε μπορεί να αγνοηθεί για την εξήγηση της χωρο-χρονικής εξέλιξης της δυναμικής των φορέων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου, για τα πειράματα που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία και για μεγάλα πάχη πολυκρυσταλλικού πυριτίου (περίπου 1  $\mu\text{m}$ ) μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο. Αυτό αποδεικνύεται από πειράματα διαφορετικής πυκνότητας ενέργειας (fluence) άρα και διαφορετικής πυκνότητας φορέων που θα παρουσιαστούν αργότερα.

Οι μόνες συνθήκες που χρειάζεται να συμπεριληφθούν στο μοντέλο μας αφορούν τα όρια του δείγματος και τις αρχικές τιμές πυκνότητας φορέων και διαφοράς στη θερμοκρασία του πλέγματος. Οι συνθήκες αυτές φαίνονται στο πιο κάτω σύστημα συζευγμένων εξισώσεων:

$$\frac{\partial N(z,t)}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} - \frac{N}{\tau_{trap}}, \text{ με } N(z,0) = N_o \exp(-\alpha z)$$

$$\left. \frac{\partial N}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{S}{D_N} N(0,t) \text{ και } N(\infty,t) = 0$$

$$\frac{\partial \Delta T(z,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial z^2} + \frac{E_g}{\rho C} \frac{N}{\tau_{eff}}, \text{ με } \Delta T(z,0) = \Delta T_o \exp(-\alpha z)$$

$$\left. \frac{\partial \Delta T}{\partial z} \right|_{z=0} = -\frac{E_g}{\rho C} \frac{S}{D_N} N(0,t) \text{ και } \Delta T(\infty,t) = 0.$$

Στις παραπάνω εξισώσεις,  $D_N$  είναι ο αμφοπολικός συντελεστής διάχυσης και  $\tau_{trap}$  είναι ο χρόνος που απαιτείται για να παγιδευτούν οι φορείς από τις ατέλειες του δείγματος. Ο χρόνος  $\tau_{eff}$  ονομάζεται ενεργός χρόνος και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{life}} + \frac{1}{\tau_{e-h}},$$

όπου  $\tau_{life}$  είναι ο χρόνος που χρειάζονται οι φορείς για να ελευθερωθούν από τις παγίδες που είχαν παγιδευτεί προηγουμένως και  $\tau_{e-h}$  είναι ο χρόνος που μεσολαβεί έως ότου οι φορείς πραγματοποιήσουν ακτινοβολούσα επανασύνδεση και το σύστημα να επέλθει στην ισορροπία. Με  $S$  συμβολίζεται την επιφανειακή επανασύνδεση των φορέων και με  $D_L$  τον συντελεστή θερμικής διάχυσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ενεργός χρόνος ( $\tau_{eff}$ ) κανονικά πρέπει να συμπεριλαμβάνει και το χρόνο της επανασύνδεσης Auger ( $\tau_A$ ), αλλά για τα πειράματα της εργασίας αυτής που δεν υπερβαίνουν την πυκνότητα ενέργειας των  $5mJ/cm^2$ , η πυκνότητα των φορέων

βρίσκεται κάτω από το όριο της επανασύνδεσης Auger. Για τα πειράματα που χρησιμοποιούν μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας και κατά συνέπεια πυκνότητα φορέων δίνεται αναλυτική περιγραφή σχετικά με την επανασύνδεση Auger.

Οι παραπάνω συζευγμένες εξισώσεις της πυκνότητας των φορέων και της αλλαγής της θερμοκρασίας του πλέγματος μπορούν να λυθούν αναλυτικά [25]. Η λύση των εξισώσεων αυτών για την πυκνότητα των φορέων είναι:

$$N(z,t) = \frac{N_o}{2} \exp\left[-\frac{t}{\tau_{trap}} - \frac{z^2}{4D_N t}\right] \left\{ W\left(\alpha\sqrt{D_N t} - \frac{z}{2\sqrt{D_N t}}\right) + W\left(\alpha\sqrt{D_N t} + \frac{z}{2\sqrt{D_N t}}\right) - \frac{2S/D_N}{(S/D_N) - \alpha} \left[ W\left(\alpha\sqrt{D_N t} + \frac{z}{2\sqrt{D_N t}}\right) - W\left(\frac{S}{D_N}\sqrt{D_N t} + \frac{z}{2\sqrt{D_N t}}\right) \right] \right\}$$

$$\text{με } W(x) = \exp[x^2] \operatorname{erfc}[x].$$

$$\text{και } N(0,t) = \frac{N_o}{S - \alpha D_N} \exp\left[-\frac{t}{\tau_{trap}}\right] \left\{ -\alpha D_N W(\alpha\sqrt{D_N t}) + S W\left(\frac{S}{D_N}\sqrt{D_N t}\right) \right\}.$$

και η αντίστοιχη λύση για τη θερμοκρασία του πλέγματος είναι:

$$\Delta T(z,t) = \frac{\Delta T_o}{2} \left(\frac{E - E_g}{E}\right) \exp\left[-\frac{z^2}{4D_L t}\right] \left\{ W\left(\alpha\sqrt{D_L t} - \frac{z}{2\sqrt{D_L t}}\right) + W\left(\alpha\sqrt{D_L t} + \frac{z}{2\sqrt{D_L t}}\right) - \frac{2E_g S / \rho C D_L}{(E_g S / \rho C D_L) + \alpha} \left[ W\left(\alpha\sqrt{D_L t} + \frac{z}{2\sqrt{D_L t}}\right) - W\left(\frac{E_g S}{\rho C D_L}\sqrt{D_L t} + \frac{z}{2\sqrt{D_L t}}\right) \right] \right\} + \frac{\Delta T_o}{2} \left(\frac{E_g}{E}\right) \exp\left(1 - \frac{t}{\tau_{eff}}\right).$$



και

$$\Delta T(0,t) = \frac{\Delta T_o}{2} \left( \frac{E - E_g}{E} \right) \left\{ 2W(\alpha\sqrt{D_L t}) - \frac{2E_g S / \rho C D_L}{(E_g S / \rho C D_L) + \alpha} \left[ W(\alpha\sqrt{D_L t}) - W\left(\frac{E_g S}{\rho C D_L} \sqrt{D_L t}\right) \right] \right\} + \frac{\Delta T_o}{2} \left( \frac{E_g}{E} \right) \exp\left(1 - \frac{t}{\tau_{eff}}\right).$$

Οι σταθερές που χρησιμοποιήσαμε στο πιο πάνω μοντέλο είναι αυτές του κρυσταλλικού πυριτίου. Ειδικότερα,  $\rho = 2.33 \text{ gr/cm}^3$ ,  $C = 0.7 \text{ J/grK}$ ,  $S = 2 \times 10^3 \text{ cm/s}$  και  $m_j^* = 0.2 m_o$ . Ενώ ο συντελεστής διάχυσης ( $D_N$ ), ο χρόνος που απαιτείται για να παγιδευτούν οι φορείς ( $\tau_{trap}$ ), ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha$ , ο συντελεστής θερμικής διάχυσης ( $D_L$ ) και ο ενεργός χρόνος ( $\tau_{eff}$ ) αποτελούν παραμέτρους σύγκλισης του παραπάνω θεωρητικού μοντέλου. Λεπτομέρειες για τη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με το θεωρητικό μοντέλο δίνονται στο κεφάλαιο 6.

## Κεφάλαιο 4

# Δομικές ιδιότητες του πολυκρυσταλλικού πυριτίου

### 4.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια η χρήση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου στη μικροηλεκτρονική, στα φωτοβολταϊκά και στην κατασκευή επίπεδης οθόνης τηλεόρασης και ηλεκτρονικών υπολογιστών παρουσιάζει τεράστιο ενδιαφέρον. Το υλικό αυτό είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο σε τρανζίστορες λεπτών υμενίων ως μέταλλο πύλης και στην κατασκευή της πύλης στην τεχνολογία ημιαγωγών μετάλλου-οξειδίου [26]. Πρόσφατα, η ιοντική εμφύτευση του κρυσταλλικού και του πολυκρυσταλλικού πυριτίου χρησιμοποιείται για την αλλαγή της αγωγιμότητας των υλικών. Είναι όμως γνωστό ότι, η ιοντική εμφύτευση εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος της δόσης και την ενέργεια των ιόντων που βομβαρδίζουν το υλικό, αλλάζοντας τις δομικές του ιδιότητες και προκαλώντας έμμεσα αλλαγή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του [12,27]. Σε πολλές όμως περιπτώσεις, οι αλλαγές αυτές δεν είναι απαραίτητα και επιθυμητές, έτσι χρησιμοποιείται θερμική ανόπτηση του υλικού για την επαναφορά των καταστρεμμένων περιοχών του δείγματος από την ιοντική εμφύτευση.

Παρόλο που η θερμοκρασία των 800 °C θεωρείται ως η θερμοκρασία κατοφλίου πάνω από την οποία το καταστρεμένο υλικό επανακρυσταλλώνεται και επιστρέφει στην αρχική του πολυκρυσταλλική δομή, δομικές αλλαγές μπορεί να είναι εμφανείς ακόμα και σε θερμοκρασίες κάτω από τους 800 °C. Δυστυχώς οι αλλαγές αυτές δεν μπορούν να παρατηρηθούν με κλασικές οπτικές τεχνικές όπως Σκέδαση Raman [28]. Πρόσφατα, με την εμφάνιση των μικρο-υπολογιστών και την ταχύτατη μεταφορά πληροφορίας από τα μετρητικά συστήματα στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, η φασματοσκοπική ελλειψομετρία [29] έχει καθιερωθεί ως η πιο διαδεδομένη τεχνική χαρακτηρισμού επιφανειακών στρωμάτων [30] με τεράστια ευαισθησία μέτρησης και ακρίβεια.

Λόγω της μεγάλης σημαντικότητας των δομικών αλλαγών των δειγμάτων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου από την ιοντική εμφύτευση αλλά και από τη θερμική ανόπτηση στη δυναμική των φορέων του, στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε εκτενώς την οπτική συμπεριφορά του πολυκρυσταλλικού πυριτίου εξάγοντας τις διηλεκτρικές του συναρτήσεις. Τα αποτελέσματα αυτά είναι άμεσα συσχετισμένα με την εξήγηση των πειραματικών μετρήσεων της δυναμικής των φορέων μέσω της τεχνικής διέγερσης-ανίχνευσης της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας (Κεφ.5). Ειδικότερα, θα αναφερθούμε στην ελλειψομετρική ανάλυση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε ένα φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο στο υπεριώδες. Θα εντοπίσουμε τις δομικές αλλαγές των δειγμάτων αυτών κάτω από τις συνθήκες που προαναφέραμε και τέλος θα δώσουμε τις οπτικές τους ιδιότητες σε μορφή δεικτών διάθλασης οι οποίοι είναι άμεσα χρησιμοποιούμενοι στην εξήγηση των πειραματικών μετρήσεων της τεχνικής διέγερσης-ανίχνευσης.

## 4.2 Υπό μελέτη δείγματα

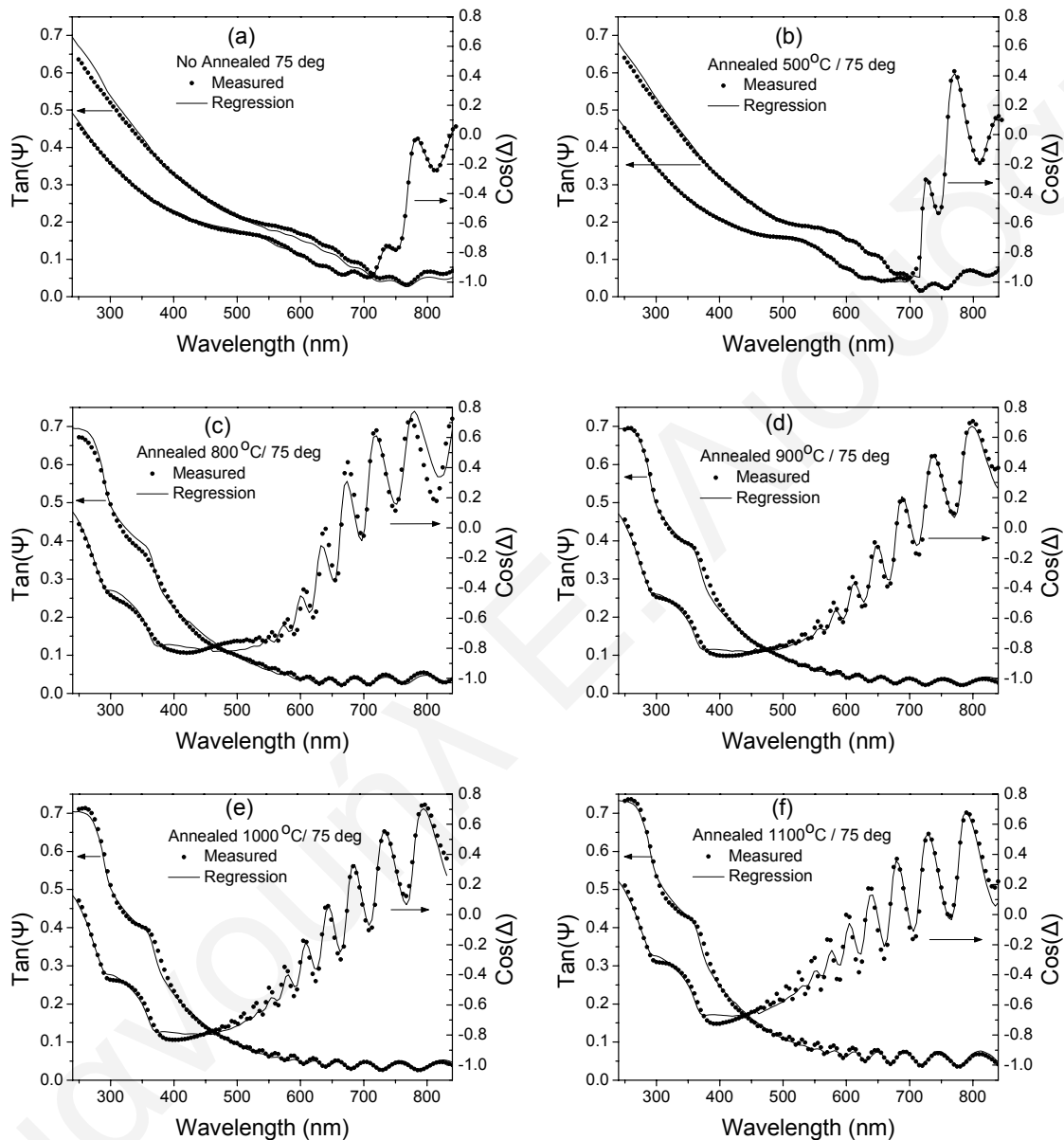
Σε αυτή την ερευνητική εργασία έχουν πραγματοποιηθεί οπτικές μετρήσεις σε φιλμ πολυκρυσταλλικού πυριτίου τα οποία έχουν αναπτυχθεί με την τεχνική low pressure chemical vapour deposition [31]. Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» στην Αθήνα και αποτελούνται από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο πάχους 1μm πάνω σε κρυσταλλικό πυρίτιο. Το κρυσταλλικό πυρίτιο έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα. Τα δείγματα αυτά έχουν υποστεί ιοντική εμφύτευση με ιόντα Αρσενικού (As) ενέργειας 100KeV σε μια δόση  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Αμέσως μετά την ιοντική εμφύτευση, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο σύστημα επανακρυστάλλωσης σε διαφορετική θερμοκρασία για μία ώρα. Η θερμική ανόπτηση ξεκινάει από θερμοκρασίες 300 °C και φτάνει μέχρι 1100 °C.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι στην εργασία αυτή έχουν πραγματοποιηθεί οπτικές μετρήσεις και σε δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου τα οποία έχουν υποστεί ιοντική εμφύτευση σε διαφορετική δόση και ενέργεια. Τέλος, για την πραγματοποίηση μετρήσεων διέλευσης έχουν κατασκευαστεί δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάνω σε καθαρό χαλαζία. Το πάχος του στρώματος του πολυκρυσταλλικού πυριτίου στα υπό μελέτη δείγματα ποικίλει από 1μm έως μερικά nm.

## 4.3 Μετρήσεις και ελλεισομετρική ανάλυση

Για τη συλλογή των μετρήσεων της φασματοσκοπικής ελλεισομετρίας χρησιμοποιήθηκε το ελλειψόμετρο (GES5-SOPRA) το οποίο περιγράφεται στο

κεφάλαιο 2. Οι μετρήσεις καταγράφηκαν μέσω ηλεκτρονικού αυτοματοποιημένου συστήματος σε μια φασματική περιοχή από 240 έως 840nm ανά 5nm. Αρχικά παρουσιάζουμε τις μετρήσεις που πήραμε για γωνία πρόσπτωσης  $75^\circ$  (Σχ.4.1).



Σχ.4.1: Πειραματικά αποτελέσματα (τελείες) και προσομοιώσεις (γραμμές) των ελλειψομετρικών παραμέτρων  $\text{Tan}(\Psi)$  και  $\text{Cos}(\Delta)$  χρησιμοποιώντας το δομικό μοντέλο του κειμένου.

Τα δείγματα έχουν υποστεί ιοντική εμφύτευση με As και θερμική ανόπτηση μέχρι 1100 °C σε προσπίπτουσα γωνία  $75^\circ$ .

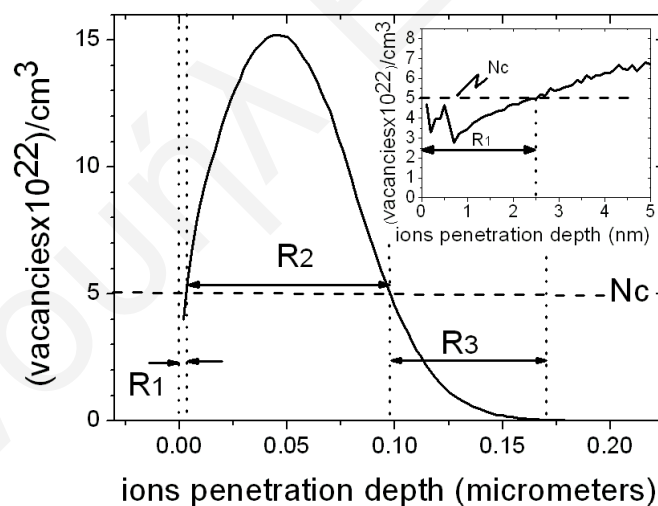
Οι μετρήσεις μας δείχνουν ότι οι ελλειψομετρικές παράμετροι  $\tan(\Psi)$  και  $\cos(\Delta)$  παρουσιάζουν μια αρκετά διαφορετική συμπεριφορά για τα δείγματα που έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασίες έως και 500 °C. Η συμπεριφορά τους μοιάζει αρκετά με αυτή του πολυκρυσταλλικού πυριτίου που έχει υποστεί μόνο ιοντική εμφύτευση με As αλλά δεν επανακρυσταλλώθηκε καθόλου. Υπάρχει μια εμφανής διαφορά στις ελλειψομετρικές παραμέτρους για τα δείγματα με θερμοκρασίες θερμικής ανόπτησης πάνω από 800 °C. Ταυτόχρονα παρατηρούμε και μια ταλαντωτική συμπεριφορά των ελλειψομετρικών παραμέτρων η οποία προφανώς οφείλεται στη δημιουργία διεπιφανειών στο εσωτερικό του υλικού από στρώματα με διαφορετικό δείκτη διάθλασης. Επίσης, αξίζει να σημειώσουμε ότι για θερμοκρασίες θερμικής ανόπτησης πάνω από 800 °C και για μικρά μήκη κύματος 240-400 nm οι μετρήσεις παρουσιάζουν μια συμπεριφορά παρόμοια με αυτή του κρυσταλλικού πυριτίου γεγονός που δημιουργεί υποψίες για την ύπαρξη κάποιου κρυσταλλικού στρώματος κοντά στην επιφάνεια των δειγμάτων αυτών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα δείγματα κοντά στην επιφάνεια τους δίνουν την εντύπωση μονοκρυσταλλικού πυριτίου γιατί τα grain boundaries δεν υπεισέρχονται στο σύνολο τους.

Έχοντας στη διάθεσή μας αυτές τις μετρήσεις θα παρουσιάσουμε μια εκτεταμένη ελλειψομετρική ανάλυση για να μπορέσουμε να εξάγουμε τις διηλεκτρικές συναρτήσεις του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Για να το πετύχουμε όμως αυτό πρέπει να κατασκευάσουμε ένα δομικό μοντέλο το οποίο να προσομοιάζει την πραγματική δομή του υλικού μας κάτω από τις εκάστοτε συνθήκες ιοντικής εμφύτευσης και θερμικής ανόπτησης. Γι' αυτό, μας ενδιαφέρει άμεσα ο τρόπος με τον οποίο τα ιόντα As εισχωρούν στο εσωτερικό του δείγματος, σε τι βάθος

διαχέονται και σε τι βαθμό προκαλούν καταστροφή της πολυκρυσταλλικής δομής του πλέγματος. Βασικά ερωτήματα που δεν είναι δυνατό να απαντηθούν εκ των προτέρων.

### 4.3.1 Ανάκτηση του προφίλ αμορφοποίησης

Για το λόγο αυτό πραγματοποιήσαμε θεωρητικές προσομοιώσεις Monte-Carlo ώστε να μπορέσουμε να εξάγουμε τη δομή του υλικού μας. Αξίζει να σημειώσουμε ότι, με τις προσομοιώσεις αυτές μπορούμε να ανακτήσουμε μόνο το προφίλ της αμορφοποίησης του δείγματος που έχει υποστεί ιοντική εμφύτευση αλλά δεν έχει καθόλου επανακρυσταλλωθεί. Πραγματοποιώντας TRIM calculations [32] μπορούμε να υπολογίσουμε ότι το μέσο βάθος διείσδυσης των ιόντων (penetration depth) του As στο εσωτερικό του δείγματος για ενέργεια  $100\text{KeV}$  και δόση  $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$  είναι προσεγγιστικά  $0.17\mu\text{m}$  (Σχ.4.2).



Σχ.4.2: Προφίλ αμορφοποίησης του πολυκρυσταλλικού πυριτίου μετά την ιοντική εμφύτευση με ιόντα As. Οι προσομοιώσεις αυτές πάρθηκαν με υπολογισμούς Monte-Carlo με ενέργεια ιόντων  $100\text{KeV}$  και δόση  $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ . Η υψηλή δόση που χρησιμοποιείται στα πειράματα αυτά έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση τριών περιοχών οι οποίες αναπαρίστανται από  $R_1$ ,  $R_2$  και  $R_3$ . Η οριζόντια διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά την κρίσιμη πυκνότητα αμορφοποίησης. Στο ένθετο παραθέτουμε τη μεγέθυνση της αρχικής περιοχής  $R_1$  με μεγαλύτερη λεπτομέρεια.

Λόγω της υψηλής δόσης που χρησιμοποιούμε στην παρούσα εργασία οι προσομοιώσεις Monte-Carlo φαίνεται να διαμορφώνουν τρεις διαφορετικές περιοχές στο εσωτερικό του δείγματος  $R_1, R_2$  και  $R_3$ . Κάθε μια από τις περιοχές αυτές αντιστοιχεί και σε διαφορετικό βάθος του υλικού έχοντας διαφορετική συμπεριφορά. Στην πρώτη περιοχή  $R_1$  βάθους μικρότερου από 2.5nm, η πυκνότητα της προκαλούμενης καταστροφής του δείγματος από την ιοντική εμφύτευση είναι χαμηλότερη από την κρίσιμη τιμή της πυκνότητας αμορφοποίησης του πυριτίου ( $N_c = 5 \times 10^{22}$  ατομα/cm<sup>3</sup>). Η πυκνότητα αυτή είναι η πυκνότητα του πυριτίου και αποτελεί και την κρίσιμη τιμή αμορφοποίησης αφού πέρα από αυτή το υλικό είναι πλέον άμορφο. Το γεγονός λοιπόν αυτής της παρατήρησης στην πρώτη περιοχή του δείγματος επιβεβαιώνει τις αρχικές μας εισηγήσεις ότι το επιφανειακό στρώμα του δείγματος φαίνεται να συμπεριφέρεται όπως το κρυσταλλικό πυρίτιο.

Η δεύτερη περιοχή  $R_2$  του δείγματος αντιστοιχεί σε βάθος που εκτείνεται από τα 2.5nm μέχρι 0.1μm. Στην περιοχή αυτή το δείγμα φαίνεται να έχει υποστεί την μεγαλύτερη καταστροφή από την ιοντική εμφύτευση μιας και η πυκνότητα αμορφοποίησης έχει ξεπεράσει αρκετά την κρίσιμη τιμή  $N_c$ . Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειώσουμε ότι, με τον όρο προφίλ αμορφοποίησης εννοούμε το μέγεθος της καταστροφής του δείγματος από την ιοντική εμφύτευση όπως έχει διαμορφωθεί μέσω συγκρούσεων των ιόντων του As με τα ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος. Στην πυκνότητα αυτή συμπεριλαμβάνονται μετακινήσεις, επανατοποθετήσεις και ενεργειακές εναλλαγές των ιόντων με το πλέγμα. Η πυκνότητα αμορφοποίησης που εμείς υπολογίζουμε μέσω των προσομοιώσεων TRIM αναφέρεται στα vacancy-interstitial pairs (Frenkel pairs) [33]. Στην πραγματικότητα, η αμορφοποίηση του



δείγματος είναι πολύ πιο πολύπλοκη από το σχηματισμό απλών vacancies. Εκτός από το σχηματισμό Frenkel pairs υπάρχουν point defects και amorphous nanoclusters [34] στα οποία υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση συγκρούσεων.

Τέλος, στην περιοχή  $R_3$  η οποία αντιστοιχεί σε πάχος 0.07 $\mu\text{m}$  το δείγμα φαίνεται να έχει υποστεί μερική καταστροφή από την ιοντική εμφύτευση. Η πυκνότητα της αμορφοποίησης είναι μικρότερη από αυτή της κρίσιμης τιμής και σχηματίζει μια ουρίτσα στο εσωτερικό του δείγματος. Σε μεγαλύτερα βάθη το υλικό παραμένει ανεπηρέαστο από την ιοντική εμφύτευση. Στο Σχ.4.2 φαίνεται η πυκνότητα της αμορφοποίησης του υλικού επισημαίνοντας τις προαναφερθείσες περιοχές. Στην πάνω δεξιά γωνία έχουμε τοποθετήσει μια μεγέθυνση της αρχικής περιοχής του δείγματος δείχνοντας τη συμπεριφορά των περιοχών αυτών όπως εξάγεται από τις προσομοιώσεις TRIM.

#### 4.3.2 Κατασκευή δομικού μοντέλου

Έχοντας στη διάθεση μας την παραπάνω ανάλυση μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα δομικό μοντέλο που να αναπαριστά σε μεγάλο βαθμό την πραγματική δομή του δείγματός μας. Το δομικό μοντέλο που χρησιμοποιούμε αποτελείται από ένα επιφανειακό οξείδιο διοξειδίου του πυριτίου λόγω οξείδωσης από την ατμόσφαιρα ( $\sim 4\text{nm}$ ), τις προαναφερθείσες περιοχές  $R_1, R_2$  και  $R_3$  με τα αντίστοιχα πάχη και  $\sim 0.83\mu\text{m}$  πάχος πολυκρυσταλλικό πυρίτιο. Επίσης μεταξύ της τελευταίας περιοχής και του υποστρώματος έχουμε συμπεριλάβει ένα λεπτό στρώμα διοξειδίου του πυριτίου ( $\sim 3\text{nm}$ ).

Για να αναπαραστήσουμε τις περιοχές  $R_1, R_2$  και  $R_3$  στο δείγμα μας χρησιμοποιούμε την Bruggeman effective medium approximation (BEMA) [35], η οποία υπολογίζει ένα ενεργό δείκτη διάθλασης που αναπαριστά τις ιδιότητες του κάθε στρώματος χωριστά. Οι οπτικές ιδιότητες του κάθε στρώματος εξαρτώνται από τα υλικά που αναμιγνύονται και από το ποσοστό ανάμιξης. Στη δική μας περίπτωση τα στρώματα που αναπαριστούν τις περιοχές του δείγματος μας είναι ανάμιξη δύο υλικών του πολυκρυσταλλικού και του άμορφου πυριτίου. Η σχέση υπολογισμού της ενεργού διηλεκτρικής συνάρτησης είναι:

$$0 = f \frac{\varepsilon_1 - \langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon_1 + 2\langle \varepsilon \rangle} + (1 - f) \frac{\varepsilon_2 - \langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon_2 + 2\langle \varepsilon \rangle}$$

όπου  $\varepsilon_1$  και  $\varepsilon_2$  οι διηλεκτρικές συναρτήσεις του πολυκρυσταλλικού και του άμορφου πυριτίου αντίστοιχα και  $\langle \varepsilon \rangle$  η ενεργός διηλεκτρική συνάρτηση του εκάστοτε στρώματος. Με  $f$  έχουμε συμβολίσει το ποσοστό του άμορφου πυριτίου στο αντίστοιχο στρώμα. Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι οι διηλεκτρικές συναρτήσεις του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πριν υποστεί καμία αλλαγή λόγω ιοντικής εμφύτευσης και του άμορφου πυριτίου πάρθηκαν πειραματικά σε αντίστοιχα δείγματα αναφοράς που είχαμε στη διάθεσή μας.

### 4.3.3 Μέθοδος και αποτελέσματα σύγκλισης

Στη συνέχεια, χρησιμοποιούμε το συγκεκριμένο δομικό μοντέλο και τη διαδικασία προσαρμογής πάνω στα πειραματικά δεδομένα (nonlinear Levenberg-Marquardt) για να εξάγουμε τις οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων μας. Ο τρόπος ελέγχου σύγκλισης των προσομοιώσεων με τα πειραματικά δεδομένα του ελλειψομέτρου δίνεται μέσω της συνάρτησης ελέγχου

$$\chi = \left\{ \frac{1}{(N-P-1)} \sum_{j=1}^N \left[ \left( \cos \Delta_j^{meas} - \cos \Delta_j^{regr} \right)^2 + \left( \tan \Psi_j^{meas} - \tan \Psi_j^{regr} \right)^2 \right] \right\}^{1/2},$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των μετρήσεων στα αντίστοιχα μήκη κύματος του φάσματος και  $P$  ο αριθμός των άγνωστων παραμέτρων του δομικού μοντέλου. Με “meas” και “regr” συμβολίζονται οι μετρούμενες και οι προσαρμόσιμες ελλειψομετρικές παράμετροι. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας αυτής φαίνονται στο Σχ.4.1 με γραμμές οι οποίες διέρχονται μέσω των πειραματικών δεδομένων.

Στο σημείο αυτό επισημαίνουμε ότι κατά τη διαδικασία σύγκλισης των ιδιοτήτων του δομικού μοντέλου με αυτές του πραγματικού υλικού, και ειδικότερα για τα δείγματα που έχουν υποστεί ιοντική εμφύτευση και η θερμική τους ανόπτηση έχει πραγματοποιηθεί μέχρι τους 500 °C το πάχος των περιοχών  $R_1, R_2$  και  $R_3$  κρατήθηκε σταθερό όπως ακριβώς ορίστηκε από τους υπολογισμούς TRIM στο κρυσταλλικό δείγμα. Αυτό έπρεπε να γίνει για να μπορούμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα μας μέσω του ποσοστού επανακρυστάλλωσης. Με άλλα λόγια, κρατώντας σταθερό το πάχος των περιοχών η μόνη παράμετρος που αφήνεται να μεταβληθεί στη διαδικασία της σύγκλισης είναι το ποσοστό του άμορφου προς το πολυκρυσταλλικό σε κάθε περιοχή. Να σημειώσουμε πως όταν κατά τη διαδικασία σύγκλισης τα πάχη των περιοχών επιτρέπεται να μεταβληθούν παρατηρούμε μια βαθμιαία αλλαγή στο πάχος των περιοχών και ειδικότερα στις περιοχές  $R_1$  και  $R_3$ . Αυτό οφείλεται στην ένδειξη της βαθμιαίας επανακρυστάλλωσης του υλικού στις περιοχές αυτές όπως αναμένεται. Ταυτόχρονα, τα αποτελέσματα της σύγκλισης δίνουν ότι η περιοχή  $R_2$  που αποτελεί και την πλήρως καταστραμμένη περιοχή του δείγματος, παραμένει σταθερή σε διαστάσεις (~0.1 μm) μέχρι τους 500 °C. Το γεγονός

αυτό αναμένεται αφού η ιοντική εμφύτευση έχει προκαλέσει ολοκληρωτική καταστροφή της πολυκρυσταλλικής περιοχής  $R_2$  (βλέπε Σχ.4.2).

Για υψηλές θερμοκρασίες θερμικής ανόπτησης το πάχος των περιοχών κρατήθηκε επίσης σταθερό για να μπορούμε να συγκρίνουμε το ποσοστό αμορφοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας θερμικής ανόπτησης. Αν τα πάχη των περιοχών συμμετείχαν στη διαδικασία σύγκλισης του μοντέλου θα παρατηρούσαμε μικρές αλλαγές στο πάχος των περιοχών καθώς η θερμική ανόπτηση αυξανόταν. Τα αποτελέσματα του δομικού μας μοντέλου σε συνδυασμό με τη διαδικασία σύγκλισης στις πειραματικές μας μετρήσεις συνοψίζονται στους πίνακες 1 και 2.

Regions	Material	Thickness (nm) Non annealed	Thickness (nm) 300°C	Thickness (nm) 400°C	Thickness (nm) 500°C
	SiO <sub>2</sub>	4.1	3.9	4	3.2
1	c-Si/a-Si conc. a-Si	2.5	2.5	2.5	2.5
		81.9%	82.0%	86.9%	92.7%
2	a-Si	84.8	84.8	84.8	84.8
3	pc-Si/a-Si conc. a-Si	40.8	40.8	40.8	40.8
		30.5%	17.38%	13.27%	5.29%
Main layer	pc-Si	945	986	964	943
	SiO <sub>2</sub>	1.5	2.1	2.5	2.9
Substrate	c-Si	-	-	-	-

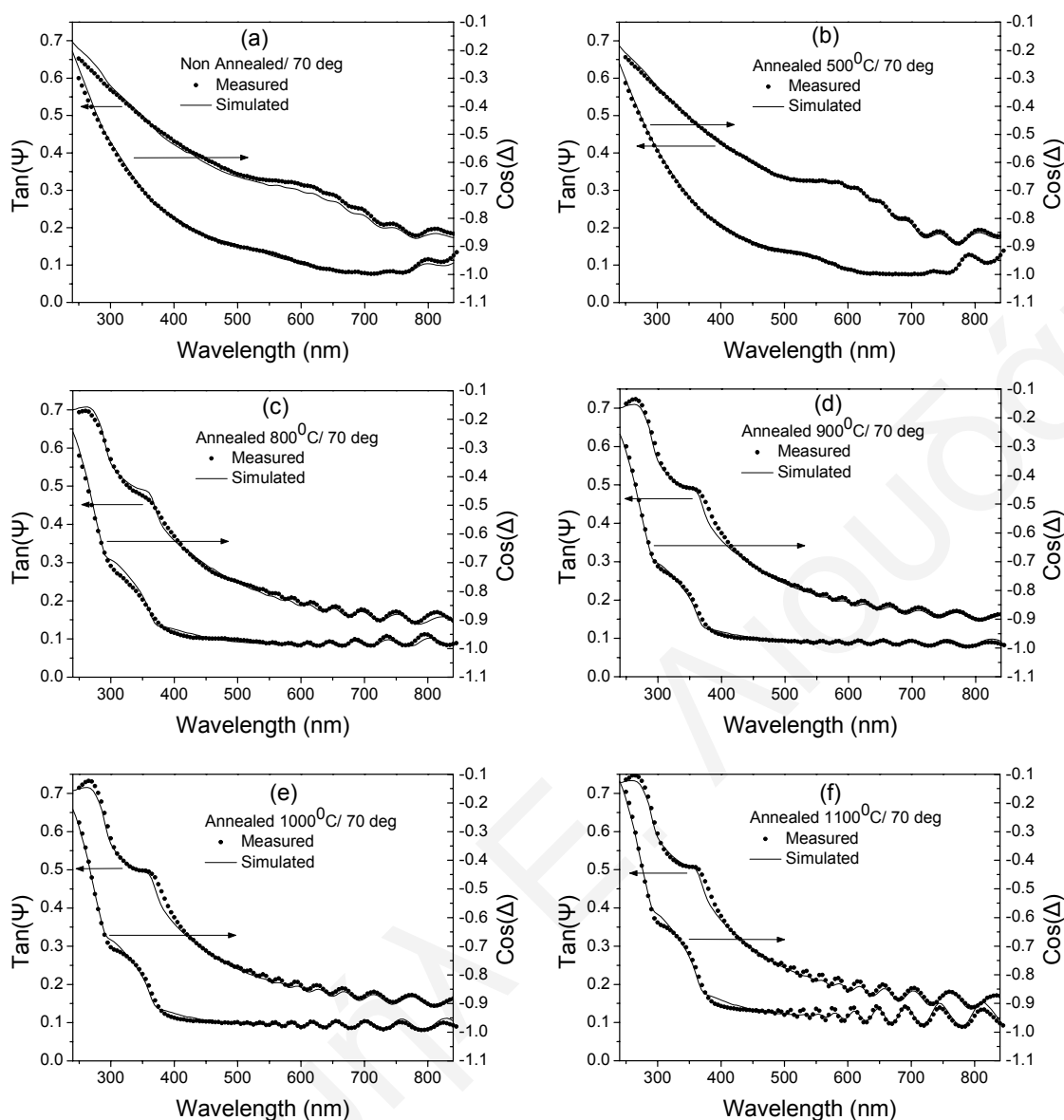
Πίνακα 1: Πάχη περιοχών και ποσοστά αμορφοποίησης από τα αποτελέσματα σύγκλισης της ελλειψομετρίας για τα δείγματα με θερμική ανόπτηση μέχρι 500 °C.

Regions	Material	Thickness (nm) 800°C	Thickness (nm) 900°C	Thickness (nm) 1000°C	Thickness (nm) 1100°C
	SiO <sub>2</sub>	3.4	3.1	3.8	6.1
1	c-Si	2.5	2.5	2.5	2.5
2-3	pc-Si/a-Si conc. a-Si	17.7 20.5%	17.7 8.42%	17.7 7.92%	17.7 8.16%
Main layer	pc-Si	970	1000	1010	990
	SiO <sub>2</sub>	2.1	1.7	2.5	4
Substrate	c-Si	-	-	-	-

Πίνακα 2: Πάχη περιοχών και ποσοστά αμορφοποίησης από τα αποτελέσματα σύγκλισης της ελλειψομετρίας για τα δείγματα με θερμοκρασία θερμικής ανόπτησης από 800 μέχρι 1100°C.

#### 4.3.4 Έλεγχος δομικού μοντέλου

Για να ελέγξουμε επιπλέον την ισχύ του μοντέλου μας πραγματοποιήσαμε ελλειψομετρία και σε μια δεύτερη ομάδα μετρήσεων με προσπίπτουσα γωνία 70°. Στο Σχ.4.3 παρουσιάζουμε τις μετρήσεις (τελείες) και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης (γραμμές) χρησιμοποιώντας το δομικό μοντέλο που περιγράψαμε νωρίτερα. Από ότι μπορούμε να παρατηρήσουμε υπάρχει μεγάλη συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις για όλα τα δείγματα. Αξίζει επίσης να σημειώσουμε ότι η διαδικασία σύγκλισης, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα του δομικού μοντέλου από τους πίνακες 1 και 2, χρησιμοποιήθηκε και για άλλες γωνίες πρόσπτωσης του ελλειψομέτρου με μεγάλη επιτυχία. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ανάλυση που πραγματοποιήσαμε σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας θερμικής ανόπτησης του πολυκρυσταλλικού πυριτίου.



Σχ.4.3: Πειραματικά αποτελέσματα (τελείες) και προσομοιώσεις (γραμμές) των ελλειψομετρικών παραμέτρων  $\tan(\Psi)$  και  $\cos(\Delta)$  χρησιμοποιώντας το δομικό μοντέλο του κειμένου. Τα δείγματα έχουν υποστεί ιοντική εμφύτευση με As και θερμική ανόπτηση μέχρι 1100 °C με προσπίπτουσα γωνία 70°.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε ότι οι διηλεκτρικές συναρτήσεις των δειγμάτων αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν στην παραπάνω ανάλυση μετρήθηκαν πειραματικά με τη βοήθεια του ελλειψομέτρου. Τα αποτελέσματά μας είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τις διηλεκτρικές συναρτήσεις του πολυκρυσταλλικού και του άμορφου πυριτίου που δίνονται στις αναφορές [36] και [37]. Στη συνέχεια θα

παρουσιάσουμε τον τρόπο με τον οποίο οι δομικές αλλαγές του πολυκρυσταλλικού πυριτίου από την ιοντική εμφύτευση και τη θερμική ανόπτηση επηρεάζουν τις οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων αυτών.

#### 4.3.5 Δομικές αλλαγές του πολυκρυσταλλικού πυριτίου

Θα ξεκινήσουμε την ανάλυσή μας από την περιοχή  $R_3$  που όπως είπαμε και νωρίτερα αντιπροσωπεύει την μερικώς κατεστραμμένη περιοχή του δείγματος σε βάθος 0.1-0.17 $\mu\text{m}$ . Στην περιοχή αυτή παρατηρείται 30% καταστροφή του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (βλέπε πίνακα 1) για το δείγμα που δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση. Το ποσοστό της αμορφοποίησης της περιοχής αυτής συμφωνεί απόλυτα με το προφίλ αμορφοποίησης που πήραμε από του υπολογισμούς TRIM. Με την αύξηση της θερμοκρασίας θερμικής ανόπτησης στους 500 °C το ποσοστό αμορφοποίησης του πολυκρυσταλλικού πυριτίου ελαττώνεται στην τιμή 5.3%. Με περαιτέρω αύξηση της θερμικής ανόπτησης των δειγμάτων (πάνω από τους 800 °C) η περιοχή  $R_3$  επανακρυσταλλώνεται εντελώς και το στρώμα αυτό στο δομικό μας μοντέλο αντικαθίσταται από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο.

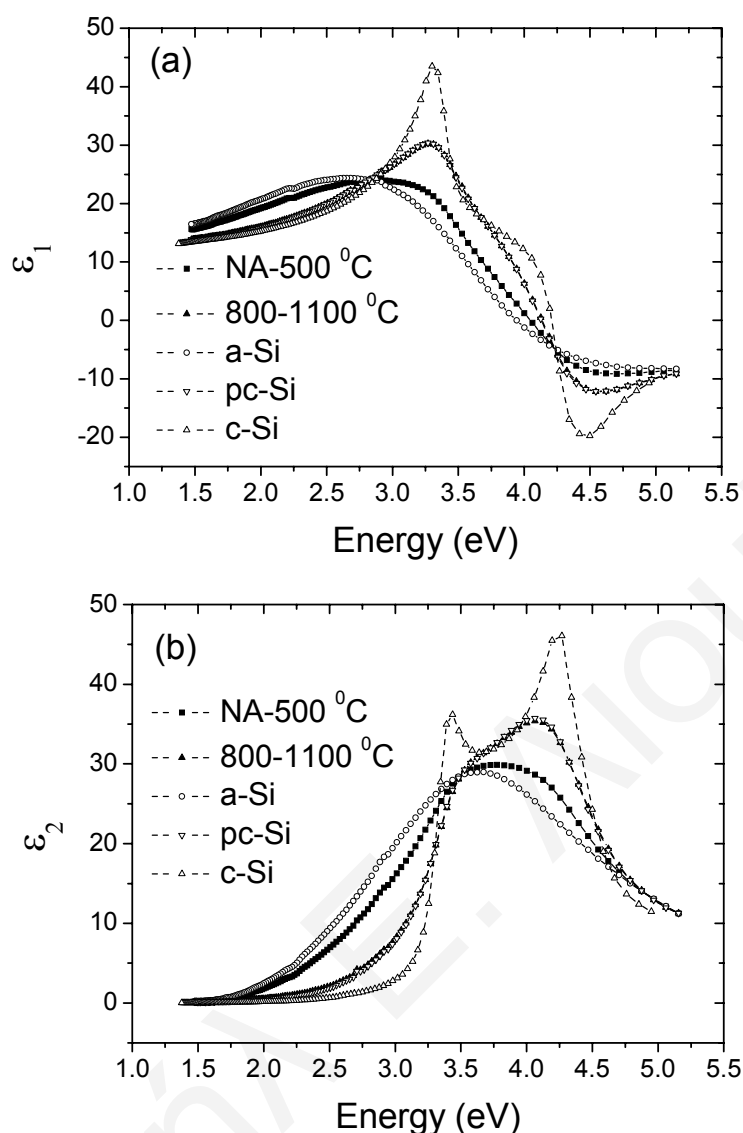
Ταυτόχρονα, στην περιοχή  $R_2$  η οποία έχει υποστεί και την ολοκληρωτική καταστροφή από την ιοντική εμφύτευση παρατηρείται πλήρης καταστροφή της πολυκρυσταλλικής δομής του δείγματος έως και τους 500 °C. Αυξάνοντας τη θερμική ανόπτηση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε θερμοκρασίες πάνω από τους 800 °C, η περιοχή αυτή αρχίζει να γίνεται μικρότερη αφού η θερμοκρασία αυτή προκαλεί σταδιακή επανακρυστάλλωση στο δείγμα. Τέλος, η περιοχή  $R_1$  η οποία αποτελεί ένα πολύ λεπτό επιφανειακό στρώμα του δείγματος φαίνεται να συμπεριφέρεται σαν κρυσταλλικό πυρίτιο. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται καλύτερα

στα δείγματα με μεγάλη θερμική ανόπτηση όπου η περισσότερη καταστροφή του δείγματος έχει εξαλειφθεί και το σχήμα των ελλειψομετρικών παραμέτρων για μικρά μήκη κύματος (240-400nm) προσεγγίζει αυτό του κρυσταλλικού πυριτίου (βλέπε Σχ.4.1).

#### 4.4 Οπτικές ιδιότητες του πολυκρυσταλλικού πυριτίου

Χρησιμοποιώντας το ποσοστό της κάθε φάσης του πυριτίου όπως εξάγεται από τα αποτελέσματα της ελλειψομετρίας σε κάθε στρώμα του δείγματός μας σαν συνάρτηση της θερμικής ανόπτησης είμαστε σε θέση να ανακαλύψουμε τις διηλεκτρικές συναρτήσεις του κάθε δείγματος. Με τον τρόπο αυτό οι οπτικές ιδιότητες του πολυκρυσταλλικού πυριτίου κάτω από συνθήκες θερμικής ανόπτησης και ιοντικής εμφύτευσης γίνονται γνωστές (Σχ.4.4). Όπως παρατηρούμε από το σχήμα αυτό, οι διηλεκτρικές συναρτήσεις του πολυκρυσταλλικού πυριτίου για το δείγμα που δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση αλλά και για τα δείγματα σε θερμοκρασίες μέχρι και 500 °C, προσεγγίζουν τη διηλεκτρική συνάρτηση του άμορφου πυριτίου. Να πούμε ότι οι διηλεκτρικές συναρτήσεις που παρουσιάζουμε σε αυτό το σχήμα, αφορούν την περιοχή του μέσου βάθους διείσδυσης (penetration depth) του δείγματος όπως ορίστηκε από του υπολογισμούς TRIM (~0.1μm). Το αποτέλεσμα της παραπάνω αμορφοποίησης αναμένονταν αφού στην περιοχή που μελετάμε η ιοντική εμφύτευση έχει καταστρέψει το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος.





Σχ.4.4: Διηλεκτρικές συναρτήσεις σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες θερμικής ανόπτησης του πολυκρυσταλλικού πυριτίου μετά την ιοντική εμφύτευση με ιόντα As σε μέσο βάθος διείσδυσης (penetration depth) 0.1 μm. Για σκοπούς σύγκρισης και ως δείγματα αναφοράς παρουσιάζονται οι διηλεκτρικές συναρτήσεις του πολυκρυσταλλικού και άμορφου πυριτίου.

Με την αύξηση της θερμικής ανόπτησης τα δείγματα εμφανίζουν επανακρυστάλλωση της κατεστραμμένης περιοχής τους και οι περιοχές που ορίσαμε νωρίτερα μετατρέπονται σταδιακά σε πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (Σχ.4.4). Η ξαφνική αλλαγή των διηλεκτρικών συναρτήσεων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου οφείλεται στην επανακρυστάλλωση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε θερμοκρασίες μεταξύ

των 500 και 800 °C. Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε ότι οι διηλεκτρικές συναρτήσεις που πήραμε με την παραπάνω ανάλυση επιβεβαιώνονται χρησιμοποιώντας μετρήσεις διαφορετικών γωνιών πρόσπτωσης. Το γεγονός αυτό δίνει περισσότερη ισχύ στην τεχνική της ελλειψομετρίας αλλά και στην ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε αυτή την ερευνητική εργασία, αφού οι διηλεκτρικές συναρτήσεις ενός δείγματος έχουν να κάνουν αποκλειστικά με το ενεργειακό διάγραμμα του υλικού και όχι με την τεχνική που χρησιμοποιεί κανείς για να τις μετρήσει. Επίσης, στο Σχ.4.4 δείχνουμε και τις διηλεκτρικές συναρτήσεις του πολυκρυσταλλικού και κρυσταλλικού πυριτίου των δειγμάτων αναφοράς που χρησιμοποιήσαμε στο δομικό μας μοντέλο. Από τα αποτελέσματα αυτά είναι προφανής η σύγκριση των αλλαγών του πολυκρυσταλλικού πυριτίου λόγω καταστροφής της δομής του, αλλά και λόγω της βαθμιαίας θερμικής ανόπτησης.

Συμπερασματικά, οι ιδιότητες του πολυκρυσταλλικού πυριτίου κάτω από συνθήκες ιοντικής εμφύτευσης με As εξαρτώνται άμεσα από τη θερμική ανόπτηση. Υπάρχει μια περιοχή της θερμικής ανόπτησης που φαίνεται να εμφανίζεται μια αλλαγή φάσης (500-800 °C) μετατρέποντας το δείγμα σε πολυκρυσταλλικό. Όλες οι αλλαγές αυτές περιγράφουν τις οπτικές ιδιότητες του πολυκρυσταλλικού πυριτίου και συνεπώς μας πληροφορούν για το ενεργειακό του διάγραμμα κάτω από αυτές τις συνθήκες. Τα στοιχεία αυτά είναι απολύτως απαραίτητα για την περιγραφή της αλλαγής του δείκτη διάθλασης και των ενδο και εξω-ενεργειακών αλληλεπιδράσεων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου μετά από διέγερση με υπερταχείς παλμούς laser.

## Κεφάλαιο 5

# Πειραματικές μετρήσεις διέγερσης-ανίχνευσης

### 5.1 Εισαγωγή

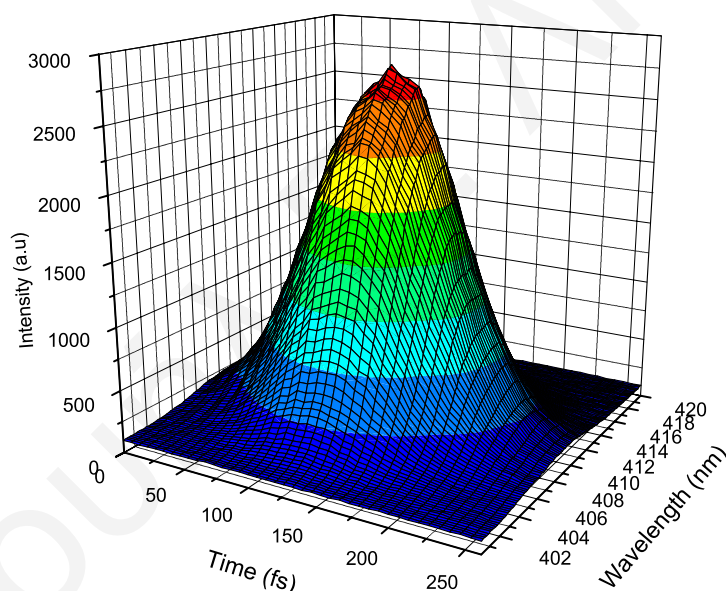
Είναι γνωστό ότι για την ανάπτυξη και την πρόοδο της τεχνολογίας των ημιαγωγικών διατάξεων, οι ηλεκτρονικές και οι θερμικές ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο. Παρόλο που η γρηγορότερη ευκινησία των φορέων και η μεγαλύτερη θερμική διάχυση είναι στοιχεία απαραίτητα για την ανάπτυξη γρηγορότερων και μικρότερων σε μέγεθος ημιαγωγικών διατάξεων, οι ατέλειες προκαλούν καταστροφή της κρυσταλλικής δομής των υλικών και έχουν ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων τους [38]. Σήμερα υπάρχουν πολύ λίγες πειραματικές διατάξεις που μπορούν να μετρήσουν τις ιδιότητες των φορέων των ημιαγωγικών δειγμάτων. Η λειτουργία των διατάξεων αυτών βασίζεται σε βασικές ιδιότητες της δομής των υλικών αυτών και χρησιμοποιούν υπερταχείς παλμούς laser μεγάλης χρονικής διακριτικής ικανότητας [39].

Τις τελευταίες δεκαετίες, η μελέτη της δυναμικής των φορέων στο εσωτερικό ημιαγωγικών δειγμάτων παρουσιάζει τεράστια άνθηση. Με την εισαγωγή των νέων

συστημάτων lasers τα οποία έχουν τη δυνατότητα παραγωγής παλμών laser με μικρή χρονική διάρκεια (μερικά femtoseconds) και κατάλληλο σύστημα επιλογής του μήκους κύματος, αυτό το πεδίο έρευνας έχει αναπτυχθεί αρκετά. Οι σύγχρονες απαιτήσεις για σμίκρυνση των ημιαγωγικών και οπτικών διατάξεων (σε μερικά nm) κάνουν αρκετά πιο πολύπλοκη τη μελέτη αυτών των δομών. Για να μπορέσει λοιπόν κανείς να μελετήσει τη δυναμική των φορέων σε αυτές τις τόσο μικρές διαστάσεις και να ανακαλύψει τη χρονική και χωρική συμπεριφορά των φαινομένων που κυριαρχούν στο εσωτερικό των δομών αυτών, χρειάζεται να διαθέτει ένα μετρητικό σύστημα των αλλαγών που υπεισέρχονται σε ένα υλικό μέσω οπτικής διέγερσης. Λόγω της αρκετά μικρής χρονικής διάρκειας αυτών των φαινομένων [15] απαραίτητη προϋπόθεση είναι η χρήση υπερταχέων παλμών δίνοντας στο σύστημα μεγάλη χρονική διακριτική ικανότητα.

Ταυτόχρονα, η χρονική αλλαγή των οπτικών ιδιοτήτων αυτών των δομών δεν μπορεί να καταγραφεί από συνήθη μετρητικά συστήματα (ανιχνευτές, CCD κάμερες, κ.α.) αλλά χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί μια από τις σύγχρονες τεχνικές παραγωγής χρονικής πύλης “optical gating”. Παρόμοια τεχνική χρησιμοποιείται στις τεχνικές μέτρησης της χρονικής διάρκειας των υπερταχέων παλμών [41]. Στην τεχνική αυτή ο ίδιος ο παλμός laser δημιουργεί μια οπτική πύλη χρονικής μέτρησης ενός πανομοιότυπου παλμού ορίζοντας με τον τρόπο αυτό το χρονικό παράθυρο μέτρησης του αντίστοιχου μεγέθους. Οι τεχνικές μέτρησης χρησιμοποιώντας lock-in amplifiers είναι οι πιο διαδεδομένες τεχνικές μέτρησης τέτοιων φαινομένων και χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τη χρήση υπερταχέων συστημάτων lasers.

Όπως αναφέραμε στα προηγούμενα κεφάλαια, η μέτρηση της συμπεριφοράς της δυναμικής των φορέων στο εσωτερικό του υπό μελέτη πολυκρυσταλλικού πυριτίου πραγματοποιείται μέσω της τεχνικής διέγερσης-ανίχνευσης. Ένα όμως σημαντικό στοιχείο για τη σωστή λειτουργία αυτής της πειραματικής διάταξης είναι τα χρονικά και χωρικά χαρακτηριστικά του παλμού διέγερσης αλλά και ανίχνευσης. Το σύστημα υπερταχέων παλμών laser που χρησιμοποιήσαμε στις μετρήσεις μας έχει περιγραφεί με λεπτομέρεια στο κεφάλαιο 2. Το σύστημα αυτό είναι ένας ενισχυτής laser τελευταίας τεχνολογίας με παλμούς laser χρονικής διάρκειας περίπου 120fs (FWHM).



Σχ.5.1: Τρισδιάστατη αναπαράσταση του προφίλ της έντασης του παλμού εξόδου στο χώρο του χρόνου και της συχνότητας (Ιχνος FROG). Η ένταση του παλμού αυξάνει από το μπλε στο κόκκινο.

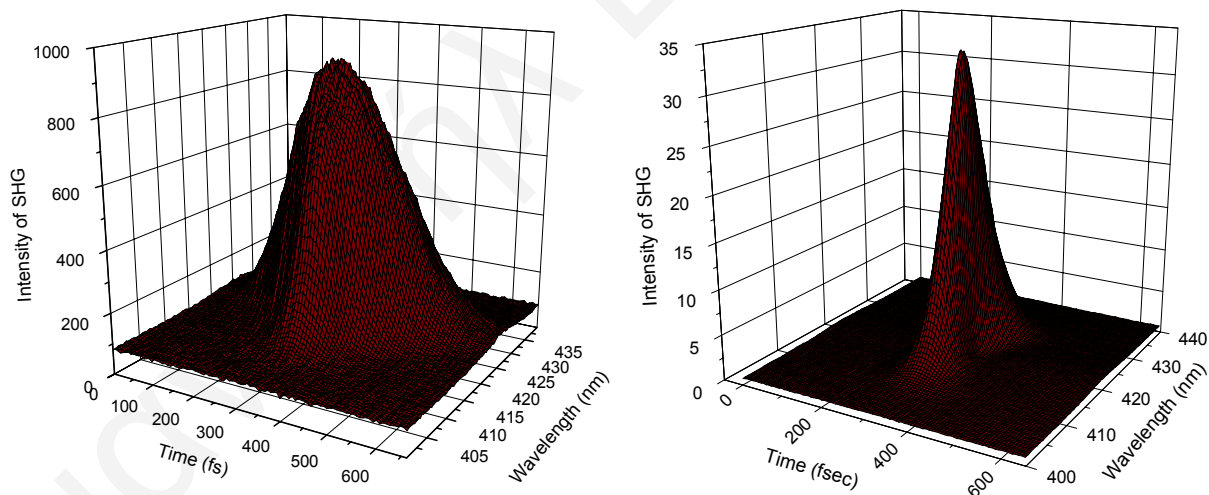
Η χωρο-χρονική ανάλυση των χαρακτηριστικών αυτού του συστήματος πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής FROG [7] η οποία έχει επίσης περιγραφεί στο κεφάλαιο 2. Το προφίλ της έντασης του παλμού laser τόσο στην περιοχή του χρόνου

όσο και της συχνότητας δίνεται στο Σχ.5.1. Η τρισδιάστατη αυτή αναπαράσταση του παλμού laser μπορεί να δώσει χαρακτηριστικά για την ένταση, τη χρονική διάρκεια αλλά και το φασματικό εύρος του παλμού.

Ταυτόχρονα, η ανάλυση αυτού του τρισδιάστατου προφίλ έντασης μπορεί να εξάγει πληροφορία για τη φάση αλλά και το πλάτος του παλμού laser τόσο στην περιοχή του χρόνου όσο και της συχνότητας. Η ανάλυση αυτή είναι μια αρκετά πολύπλοκη υπολογιστική διαδικασία η οποία χρησιμοποιεί διδιάστατους μετασχηματισμούς Fourier και επαναληπτική διαδικασία σύγκλισης [42]. Το πλάτος αλλά και η φάση του παλμού είναι απαραίτητα στοιχεία για τον ολοκληρωτικό χαρακτηρισμό ενός υπερταχέου παλμού. Τα διάφορα χρώματα που υπάρχουν στο Σχ.5.1 αναπαριστούν το διαφορετικό επίπεδο έντασης του παλμού.

Το μειονέκτημα των συστημάτων παραγωγής υπερταχέων παλμών laser είναι η εισαγωγή χρονικών και φασματικών παρεκκλίσεων στα χαρακτηριστικά του παλμού. Με άλλα λόγια κάθε σύστημα παράγει παλμούς κάποιας χρονικής διάρκειας που δεν είναι απαραίτητα η μικρότερη δυνατή, δηλαδή αυτή που μπορεί να παράγει το σύστημα λόγω της αρχής της αβεβαιότητας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη χρήση διαφόρων οπτικών στην οπτική κοιλότητα του εκάστοτε laser αλλά και στα διάφορα οπτικά που διαπερνά ο παλμός μέχρι να οδηγηθεί στο υπό μελέτη δείγμα. Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια η επιστημονική κοινότητα ασχολείται με την εύρεση ενός τρόπου επανακαθορισμού των χρονικών και φασματικών χαρακτηριστικών του παλμού εξόδου από τέτοια συστήματα laser.

Το πεδίο έρευνας που ασχολείται με τη διαμόρφωση υπερταχέων παλμών ξεκίνησε από τον A. Weiner [43] και συνεχίζεται μέχρι σήμερα. Η διαμόρφωση αυτών των παλμών προκαλείται μέσω μιας διάταξης δύο οπτικών φραγμάτων περίθλασης και δύο συγκλινόντων φακών ή καθρεπτών. Πρόσφατα, η ερευνητική μας ομάδα παρουσίασε την ανανεωμένη έκδοση του διαμορφωτή παλμών (97% απόδοση) η οποία βασίζεται μόνο στη χρήση τεσσάρων πρισμάτων (ή δύο πρίσματα και καθρέπτη). Τα πρίσματα αυτά δρουν ως συστήματα χωρικής διασποράς στη διάταξη του διαμορφωτή παλμών. Το όλο σύστημα συνοδεύεται από ένα σύστημα υγρών κρυστάλλων το οποίο ελέγχεται επαναληπτικά από ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη χρήση ενός γενετικού εξελικτικού αλγορίθμου. Για περισσότερες πληροφορίες ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στις αναφορές [42] και [44]. Η χρήση αυτής της διάταξης μπορεί να απαλείψει τις χρονικές και φασματικές παρεκκλίσεις του παλμού εξόδου του συστήματος laser, επαναφέροντας τον παλμό στην καλύτερή του μορφή.



Σχ.5.2: Ίχνος FROG του συστήματος laser (αριστερά). Είναι προφανής η διαπλάτυνση του παλμού λόγω χρονικών και φασματικών παρεκκλίσεων. Ίχνος FROG αμέσως μετά την επαναληπτική διαδικασία σύγκλισης του αλγορίθμου (δεξιά). Ως παράμετρος επιστροφής στον αυτοελεγχίμο σύστημα του διαμορφωτή παλμών έχει χρησιμοποιηθεί το σήμα της δεύτερης αρμονικής (400 nm).

Ένα παράδειγμα αυτής της ηλεκτρονικά επαναλήψιμης διαδικασίας φαίνεται στο Σχ.5.2. Η ελάχιστη χρονική διάρκεια του παλμού εξόδου καθορίστηκε στα 80fs.

## 5.2 Πειραματικές μετρήσεις της ανακλαστικότητας του

### πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 1 $\mu\text{m}$

Αμέσως μετά τη διαμόρφωση των παλμών laser και τον καθορισμό της ελάχιστης χρονικής διάρκειας του συστήματος παραγωγής ξεκινήσαμε την κατασκευή της πειραματικής διάταξης διέγερσης-ανίχνευσης. Η διάταξη αυτή είναι η μόνη πειραματική μέθοδος που μπορεί να καταγράψει τα χρονικά χαρακτηριστικά τόσο ημιαγωγών άμεσου [45-46] όσο και έμμεσου [47-48] ενεργειακού χάσματος. Η τεχνική αυτή έχει περιγραφεί με λεπτομέρεια στο κεφάλαιο 2 και οι πειραματικές μετρήσεις της ανακλαστικότητας των δειγμάτων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάνω σε χαλαζία (quartz) παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο. Το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο όπως εξηγήσαμε και στο κεφάλαιο 4 είναι ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού χάσματος. Η ιοντική εμφύτευση του υλικού με ιόντα As προκαλεί καταστροφή της κρυσταλλικής του δομής, ενώ η βαθμιαία θερμική ανόπτηση επαναφέρει το υλικό στην αρχική του κατάσταση [49-50]. Με τον τρόπο αυτό οι αλλαγές στις δομικές/οπτικές ιδιότητες του πολυκρυσταλλικού πυριτίου επιφέρουν αλλαγές και στη μετρούμενη ανακλαστικότητα.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η ανακλαστικότητα περιέχει πληροφορία τόσο για τη δομή του υλικού όσο και για τη χωρο-χρονική εξέλιξη των φορέων στο εσωτερικό του. Μια εκτενής θεωρητική αναφορά των διαφόρων φαινομένων που υπεισέρχονται στην ανακλαστικότητα παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 3. Αμέσως μετά την οπτική διέγερση οι φορείς του πολυκρυσταλλικού πυριτίου

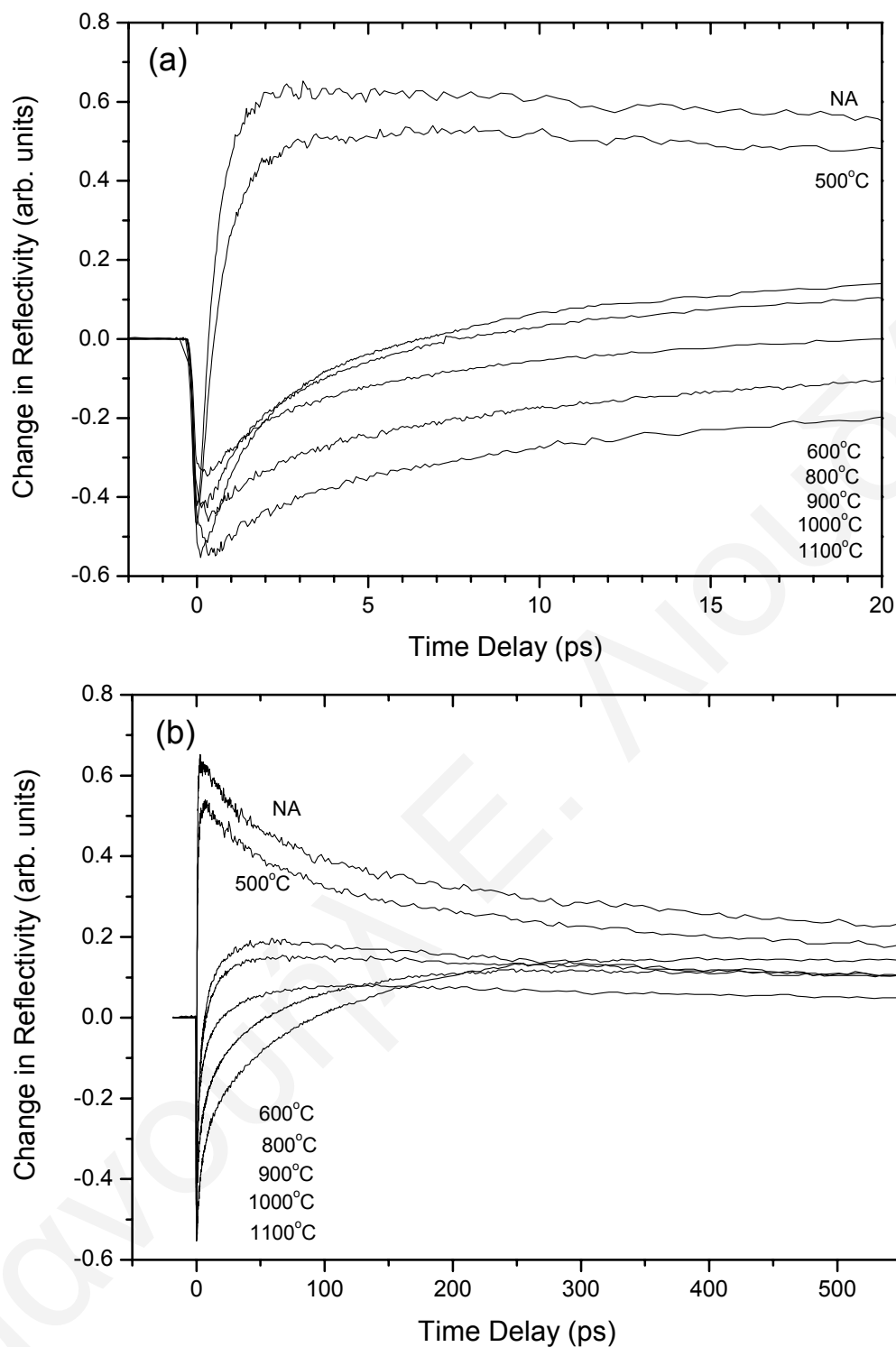


εξελίσσονται χρονικά και χωρικά με χαρακτηριστικούς χρόνους που εξαρτώνται από τις διαδικασίες επανασύνδεσης που θα ακολουθήσουν [15].

### 5.2.1. Ανακλαστικότητα σε διαφορετικές θερμοκρασίες θερμικής ανόπτησης

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιάσουμε τις μετρήσεις ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 1μm όπως καταγράφηκαν με τη βοήθεια της πειραματικής διάταξης διέγερσης-ανίχνευσης με πυκνότητα ενέργειας 5 mJ/cm<sup>2</sup> και με μήκος κύματος οπτικής διέγερσης 400 nm. Η ενέργεια αυτή των φωτονίων διεγείρει τους φορείς σε ενέργειες 3.11 eV. Με τη βοήθεια της διάταξης μας μπορούμε να καταγράψουμε τη δυναμική των φορέων σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα χαμηλότερα από την ενέργεια διέγερσης. Η δυνατότητα ανίχνευσης διαφορετικών επιπέδων ενέργειας δίνεται μέσω του διαφορετικού μήκους κύματος ανίχνευσης (450-650 nm) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην πειραματική μας διάταξη [47].

Στο Σχ.5.3 φαίνονται οι μετρήσεις ανακλαστικότητας που συλλέχθηκαν για διαφορετικούς χρόνους καθυστέρησης του παλμού ανίχνευσης από τον παλμό διέγερσης. Οι μετρήσεις που παρουσιάζονται αφορούν το δείγμα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου που αμέσως μετά την ιοντική εμφύτευση δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση καθώς και των δειγμάτων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου με διαφορετικές θερμοκρασίες θερμικής ανόπτησης. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν καταγραφεί σε μήκος κύματος ανίχνευσης 500 nm (2.49 eV). Αυτό σημαίνει ότι η ανίχνευση μας πραγματοποιείται σε ένα επίπεδο που απέχει ενεργειακά 0.62 eV από το επίπεδο διέγερσης.



Σχ.5.3: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας του δείγματος του πολύκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 1 μm) χωρίς θερμική ανόπτηση αμέσως μετά την ιοντική εμφύτευση (NA) καθώς και των δειγμάτων με διαφορετικές θερμοκρασίες θερμικής ανόπτησης (από 500 σε 1100 °C). (a) χρονικό παράθυρο 20 ps και (b) χρονικό παράθυρο 550 ps.

Οι μετρήσεις ανακλαστικότητας που παρουσιάζονται αφορούν δυο διαφορετικές χρονικές περιοχές της χρονικής εξέλιξης των φαινομένων. Το Σχ.5.3 (a) δείχνει την ανακλαστικότητα των δειγμάτων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου στα πρώτα 20 ps ενώ στο Σχ.5.3 (b) παρουσιάζονται οι αντίστοιχες μετρήσεις για μια χρονική περιοχή περίπου 550 ps. Στο χρονικό παράθυρο των 20 ps και για όλες τις θερμοκρασίες θερμικής ανόπτησης, παρατηρείται μια απότομη πτώση της ανακλαστικότητας σε χρονική διάρκεια αντίστοιχη της χρονικής διάρκειας του παλμού διέγερσης (pulse width limited drop). Αμέσως μετά την πτώση του σήματος κάθε δείγμα εμφανίζει διαφορετική χρονική συμπεριφορά γεγονός που επιβεβαιώνει τη διαφορετική δομή των υλικών αυτών λόγω της θερμικής ανόπτησης.

Από ότι μπορεί να παρατηρήσει κανείς, το δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση (non-annealed, NA) έχει την πιο απότομη αλλαγή της ανακλαστικότητας από αρνητικές σε θετικές τιμές αμέσως μετά την οπτική διέγερση με ενέργεια 3.11 eV. Ο χρόνος αυτός υπολογίζεται να είναι περίπου 600 fs. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το δείγμα με θερμοκρασία ανόπτησης 500 °C. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαφορά στη συμπεριφορά της ανακλαστικότητας στις χαμηλές θερμοκρασίες ανόπτησης (non-annealed και 500 °C) είναι εμφανής. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 600 °C παρατηρείται μια έντονη αλλαγή στη συμπεριφορά της ανακλαστικότητας αυξάνοντας το χρόνο που απαιτείται για να συμβεί η αλλαγή του προσήμου της. Ταυτόχρονα, η ελάχιστη τιμή της ανακλαστικότητας παραμένει σχεδόν σταθερή ενώ η μέγιστη τιμή της μειώνεται στο ένα τρίτο της αρχικής μέγιστης τιμής. Καθώς η θερμική ανόπτηση συνεχίζει να αυξάνει, ο χρόνος αλλαγής ελάχιστου-μέγιστου της ανακλαστικότητας γίνεται όλο και πιο μεγάλος.

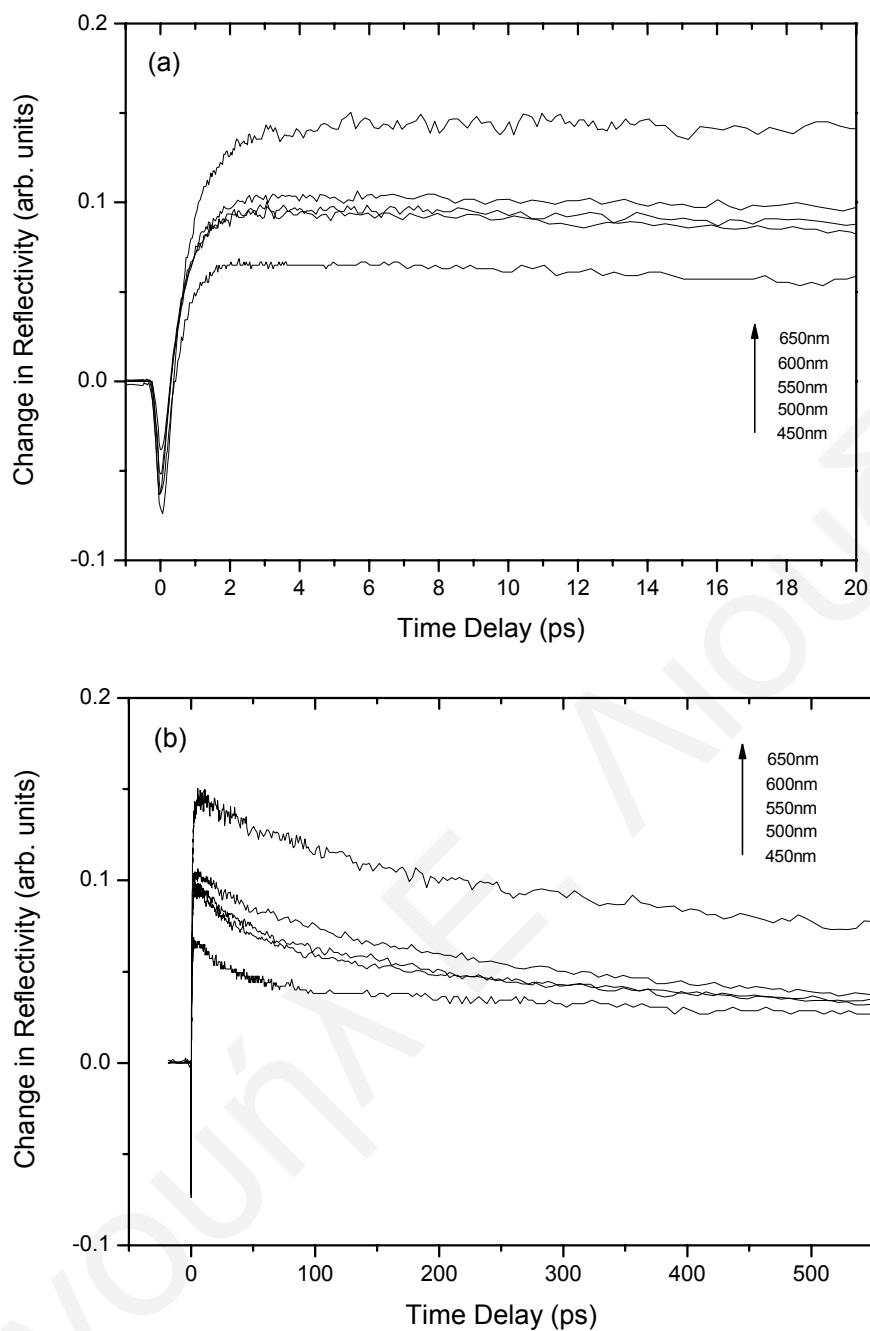
Αυξάνοντας το χρονικό μας παράθυρο σε 550 ps κάποιος μπορεί να διαχωρίσει τη συμπεριφορά της ανακλαστικότητας σε δύο ομάδες ανάλογα με τη θερμοκρασία ανόπτησης. Για χαμηλές θερμοκρασίες η ανακλαστικότητα αμέσως μετά την απότομη πτώση σε αρνητικές τιμές και τη γρήγορη επαναφορά στη μέγιστη θετική της τιμή, ακολουθεί μια αργή πτώση στην τιμή ισορροπίας. Η επαναφορά αυτή πραγματοποιείται σε χρονικό διάστημα που διαρκεί μερικές εκατοντάδες picoseconds. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες η ανακλαστικότητα αργά πολύ να φτάσει στη μέγιστη τιμή της και επαναφέρεται αργά στην τιμή ισορροπίας.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι, η συμπεριφορά της ανακλαστικότητας στην περιοχή της απότομης αλλαγής προσήμου (NA και 500 °C) φαίνεται να ακολουθεί αρκετά καλά μια εκθετική μορφή γεγονός το οποίο οφείλεται στην ύπαρξη παγίδων επανασύνδεσης στο εσωτερικό του πολυκρυσταλλικού πυριτίου λόγω της υψηλής δόσης ιοντικής εμφύτευσης.

### **5.2.2. Ανακλαστικότητα σε διαφορετικές ενέργειες ανίχνευσης**

#### **A) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό δείγμα**

Στο Σχ.5.4 παρουσιάζουμε την αλλαγή της ανακλαστικότητας του εμφυτευμένου δείγματος του πολυκρυσταλλικού πυριτίου χωρίς θερμική ανόπτηση. Οι διάφορες καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικό μήκος κύματος ανίχνευσης (450-650 nm) που σε ενέργεια κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1.91-2.77 eV.

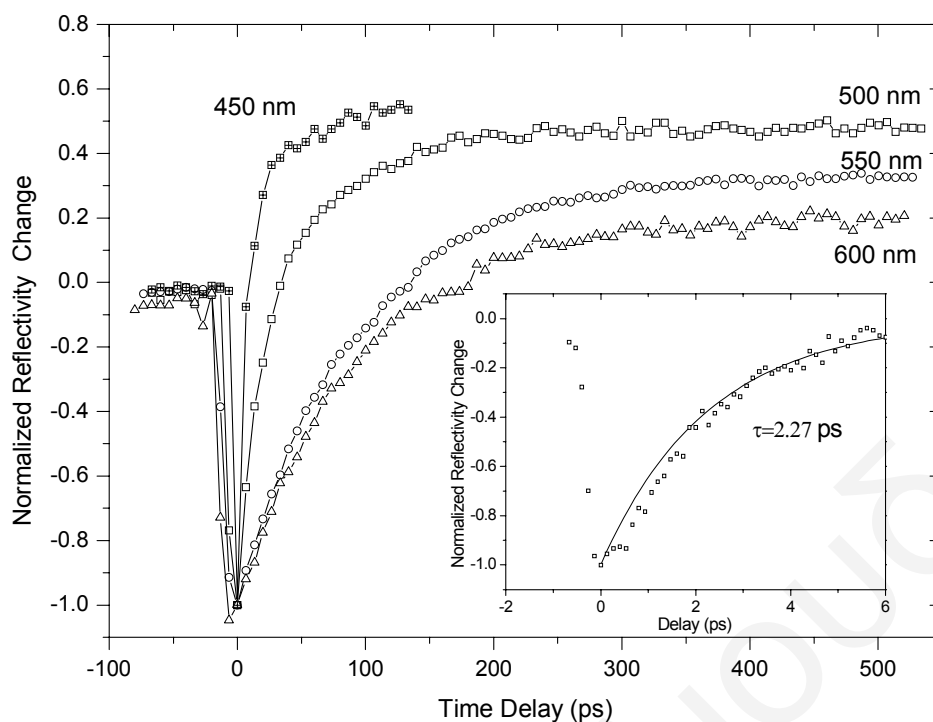


Σχ.5.4: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητα του εμφυτευμένου δείγματος πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 1 μm) χωρίς θερμική ανόπτηση (NA) σε διαφορετικές ενέργειες (μήκη κύματος) ανίχνευσης από 1.91-2.77 eV. (a) χρονικό παράθυρο 20 ps και (b) χρονικό παράθυρο 550 ps.

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η συμπεριφορά της ανακλαστικότητας σαν συνάρτηση της ενέργειας ανίχνευσης είναι εντελώς διαφορετική. Καθώς η ενέργεια μεγαλώνει (το μήκος κύματος μικραίνει), η θετική μέγιστη τιμή της ανακλαστικότητας γίνεται όλο και μικρότερη και ο χρόνος αυτής της αλλαγής προσήμου μικραίνει (Σχ.5.4 (a)). Ταυτόχρονα, το χρονικό διάστημα επαναφοράς της ανακλαστικότητας στην τιμή ισορροπίας (Σχ.5.4 (b)) μικραίνει σαν συνάρτηση της αύξησης της ενέργειας.

### **B) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό δείγμα με θερμική ανόπτηση στους 1100 °C**

Στο Σχ.5.5 δείχνουμε την αλλαγή της ανακλαστικότητας του εμφυτευμένου πολυκρυσταλλικού δείγματος με θερμική ανόπτηση στους 1100 °C. Από ότι φαίνεται από τις μετρήσεις (χρονικού παραθύρου 550 ps) οι διαφορετικές ενέργειες ανίχνευσης εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά [8]. Ο χρόνος που διαρκεί για να αποκτήσει η αλλαγή της ανακλαστικότητας τη μέγιστη θετική της τιμή είναι διαφορετικός ανάλογα με την ενέργεια ανίχνευσης. Για μεγαλύτερες ενέργειες (2.77 eV για 450 nm) η αλλαγή του προσήμου της ανακλαστικότητας πραγματοποιείται πολύ πιο απότομα από ότι για μικρότερες ενέργειες (2.07 eV για 600 nm). Στο ένθετο του σχήματος δείχνουμε τη χρονική διάρκεια (2.27 ps) της αλλαγής του προσήμου της ανακλαστικότητας για ενέργεια 2.77 eV.



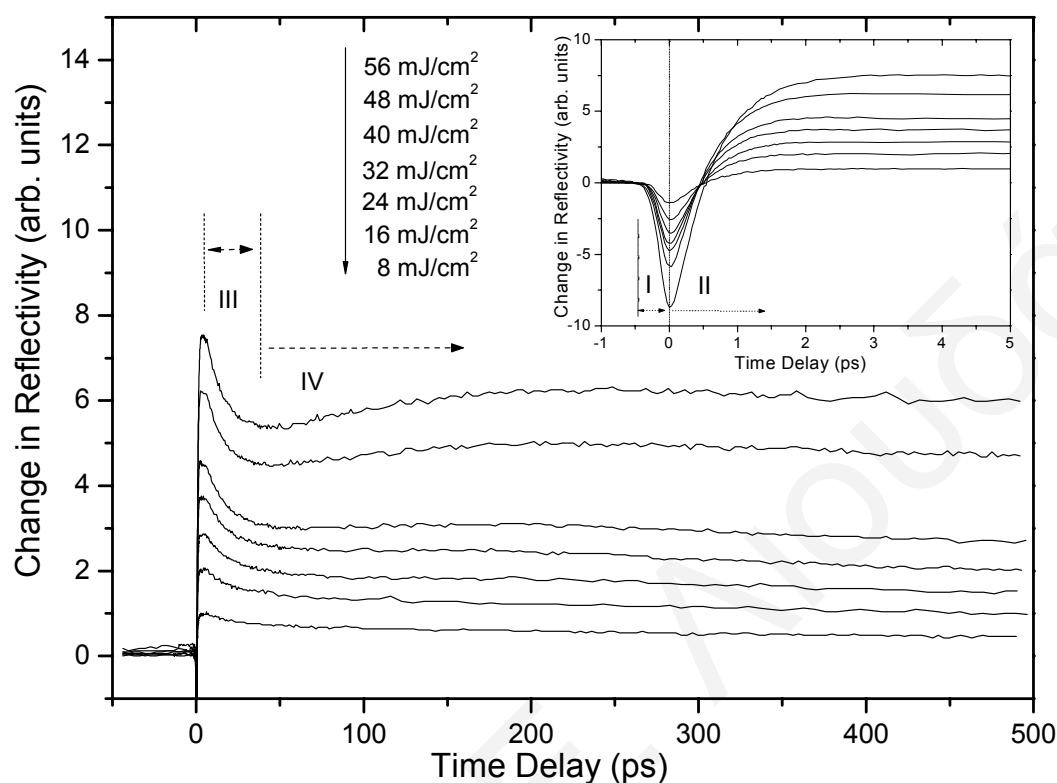
Σχ.5.5: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας του εμφυτευμένου δείγματος πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 1  $\mu\text{m}$ ) με θερμική ανόπτηση στους 1100  $^{\circ}\text{C}$  σε διαφορετικές ενέργειες (μήκη κύματος) ανίχνευσης από 2.07-2.77 eV. Στο ένθετο δείχνουμε τη χρονική εξέλιξη του δείγματος με ενέργεια ανίχνευσης 2.77 eV.

### 5.2.3. Ανακλαστικότητα σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας διέγερσης

#### A) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση

Στο Σχ.5.6 παρουσιάζουμε τις μετρήσεις στην αλλαγή της ανακλαστικότητας σαν συνάρτηση του χρόνου καθυστέρησης του παλμού διέγερσης από τον παλμό ανίχνευσης για το εμφυτευμένο δείγμα πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 1  $\mu\text{m}$ ) χωρίς θερμική ανόπτηση (non-annealed). Η πυκνότητα ενέργειας που χρησιμοποιούμε σε αυτό το πείραμα κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 8 με 56  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  και το μήκος κύματος διέγερσης και ανίχνευσης ταυτίζονται (400 nm). Οι μετρήσεις της ανακλαστικότητας στο πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκαν σε ένα χρονικό παράθυρο από -50 σε 500 ps με βήμα 1.7 ps. Στο ένθετο του σχήματος φαίνεται η αλλαγή στην ανακλαστικότητα σε ένα χρονικό παράθυρο των 5 ps με βήμα 33.3 fs.

Όπως παρατηρούμε από τις μετρήσεις, η συμπεριφορά της ανακλαστικότητας είναι διαφορετική καθώς αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας (fluence).



Σχ.5.6: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας του εμφυτευμένου δείγματος πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 1  $\mu\text{m}$ ) χωρίς θερμική ανόπτηση (NA) σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας (8-56  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ). Στο ένθετο δείχνουμε το χρονικό παράθυρο των αρχικών 5 ps με βήμα 33.3 fs. Στο σχήμα διακρίνονται οι τέσσερις περιοχές ενδιαφέροντος που συζητούνται στο κείμενο.

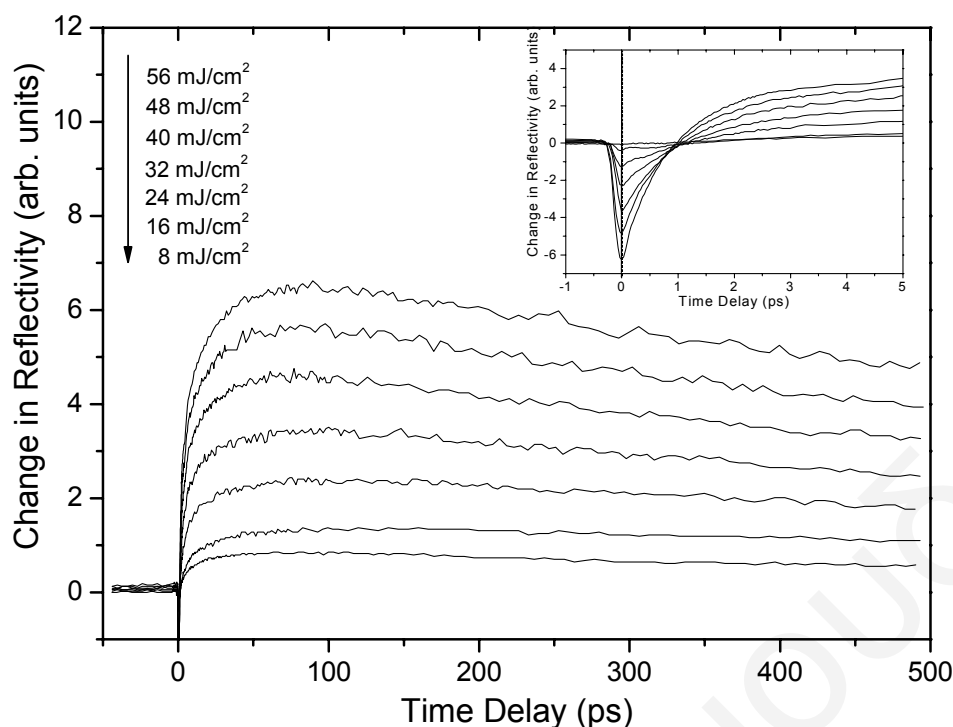
Κάθε μία από τις παραπάνω καμπύλες μπορεί να διαιρεθεί σε αρκετές περιοχές. Σε μικρούς χρόνους, η αλλαγή στην ανακλαστικότητα εμφανίζει μια απότομη μείωση σε αρνητικές τιμές (περιοχή I) η χρονική διάρκεια της οποίας είναι συγκρινόμενη με τη χρονική διάρκεια του παλμού διέγερσης. Αμέσως μετά παρατηρείται μια αύξηση σε θετικές τιμές (περιοχή II) η οποία αναπαριστά τη μείωση της πυκνότητας των φορέων στην περιοχή ανίχνευσης. Η χρονική διάρκεια των 500 fs αποτελεί το όριο πάνω από το οποίο η αλλαγή της ανακλαστικότητας γίνεται θετική μέχρι να αποκτήσει τη μέγιστη τιμή της περίπου στα 4 ps. Μόλις η



ανακλαστικότητα φτάσει στη μέγιστη τιμή της, ξεκινάει να μειώνεται (περιοχή III) με ένα σχετικά γρήγορο ρυθμό φτάνοντας σε ένα ελάχιστο σε χρονική διάρκεια περίπου 50 ps. Από αυτό το ελάχιστο και μετά, μια αρκετά αργή διαδικασία επανακαθορισμού της ανακλαστικότητας ισορροπίας εμφανίζεται η οποία φαίνεται να διαρκεί για μερικές εκατοντάδες picoseconds. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι η αλλαγή της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας εμφανίζει μια παράξενη συμπεριφορά (περιοχή IV).

### **B) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό δείγμα με θερμική ανόπτηση στους 1100 °C**

Το εμφυτευμένο δείγμα με τη μέγιστη θερμική ανόπτηση (1100 °C) παρουσιάζει μια εντελώς διαφορετική συμπεριφορά στην ανακλαστικότητα, όπως φυσικά αναμενότανε. Το γεγονός αυτό μπορεί εύκολα να το παρατηρήσει κανείς τόσο σε ένα χρονικό παράθυρο των 5 ps (ένθετο του Σχ.5.7) όσο και σε ένα των 500 ps (Σχ.5.7). Αρχικά η οπτική διέγερση του δείγματος προκαλεί μια αρνητική αλλαγή στην ανακλαστικότητα σε ένα μικρό χρονικό διάστημα το οποίο είναι συγκρινόμενο με αυτό της χρονικής διάρκειας του παλμού laser. Αμέσως μετά τη μέγιστη αρνητική αλλαγή, η ανακλαστικότητα ανακάτ την τιμή ισορροπίας της σε περίπου 1 ps (βλέπε ένθετο του Σχ.5.7) το οποίο είναι σαφώς μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από αυτό του δείγματος που δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση μετά την ιοντική εμφύτευση. Στη συνέχεια, η αλλαγή της ανακλαστικότητας γίνεται θετική και αποκτά τη μέγιστή της τιμή σε περίπου 90 ps. Τέλος, μετά από αρκετό χρονικό διάστημα (εκατοντάδες picoseconds) η ανακλαστικότητα ανακάτ τελικά την τιμή ισορροπίας της.



Σχ.5.7: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας του εμψυτευμένου δείγματος πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 1  $\mu\text{m}$ ) με θερμική ανόπτηση στους 1100 °C σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας (8-56  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ). Στο ένθετο δείχνουμε το χρονικό παράθυρο των αρχικών 5 ps με βήμα 33.3 fs.

### 5.3 Πειραματικές μετρήσεις της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 10 και 20 nm

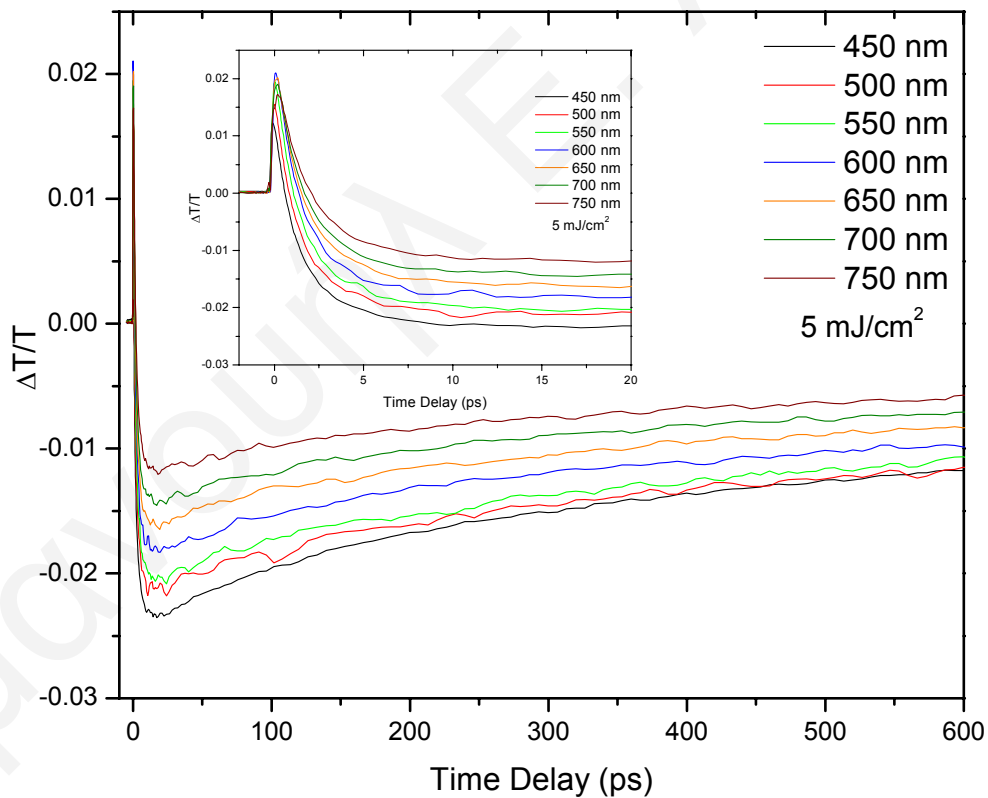
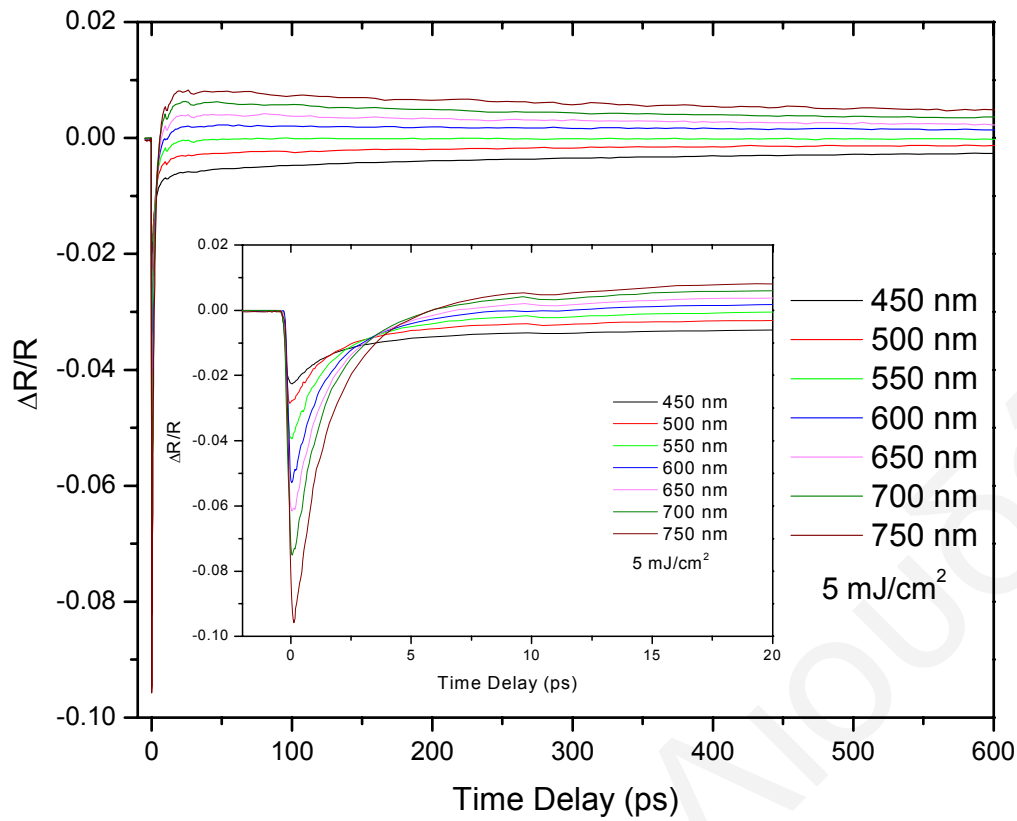
Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιάσουμε μετρήσεις σε λεπτά υμένια πολυκρυσταλλικού πυριτίου αρκετά μικρότερου πάχους. Τα δείγματα αυτά είναι κατασκευασμένα πάνω σε χαλαζία με την ίδια τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στα προηγούμενα, αλλά το πάχος τους είναι 10 και 20 nm. Στις μετρήσεις αυτές η τεχνική διέγερσης-ανίχνευσης που χρησιμοποιήθηκε καταγράφει τις αλλαγές τόσο στην ανακλαστικότητα όσο και στη διέλευση των δειγμάτων σε σχέση με την τιμή της ανακλαστικότητας και διέλευσης που επιδεικνύουν τα δείγματα χωρίς την ύπαρξη της οπτικής διέγερσης. Οι τιμές αυτές δείχνουν τη σχετική αλλαγή των μεγεθών και εκφράζουν καλύτερα τη δυναμική συμπεριφορά των δειγμάτων. Τα δείγματα αυτά

έχουν υποστεί και πάλι ιοντική εμφύτευση με ιόντα As δόσης  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  και ενέργειας 35 KeV και στη συνέχεια θερμική ανόπτηση από 300-1100 °C. Στο εσωτερικό των δειγμάτων αυτών η ιοντική εμφύτευση προκαλεί καταστροφή. Από το προφίλ αμορφοποίησης (TRIM calculations) μπορούμε εύκολα να αντιληφθούμε την επίδραση της ιοντικής εμφύτευσης και της θερμικής ανόπτησης στις δομικές ιδιότητες του πολυκρυσταλλικού πυριτίου.

### **5.3.1. Χρονική εξέλιξη της σχετικής αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης των λεπτών υμενίων (20 nm) του πολυκρυσταλλικού πυριτίου**

#### **A) Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο 20nm**

Στο Σχ.5.8 δείχνουμε τις μετρήσεις της αλλαγής της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 20 nm το οποίο δεν έχει υποστεί ιοντική εμφύτευση ή θερμική ανόπτηση [51]. Οι διαφορετικού χρώματος καμπύλες αντιστοιχούν στο διαφορετικό μήκος κύματος ανίχνευσης. Η διέγερση των δειγμάτων πραγματοποιείται με μήκος κύματος 400 nm και πυκνότητα ενέργειας  $5 \text{ mJ/cm}^2$ . Σε όλες τις καμπύλες της σχετικής ανακλαστικότητας παρατηρείται μια αρνητική πτώση του σήματος με χρονική διάρκεια που αντιστοιχεί στη διάρκεια του παλμού διέγερσης και μια επαναφορά στην τιμή της ισορροπίας μετά από ένα χρονικό διάστημα. Όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος κύματος ανίχνευσης, τόσο πιο έντονη είναι η αρνητική αλλαγή της σχετικής ανακλαστικότητας αμέσως μετά την οπτική διέγερση.



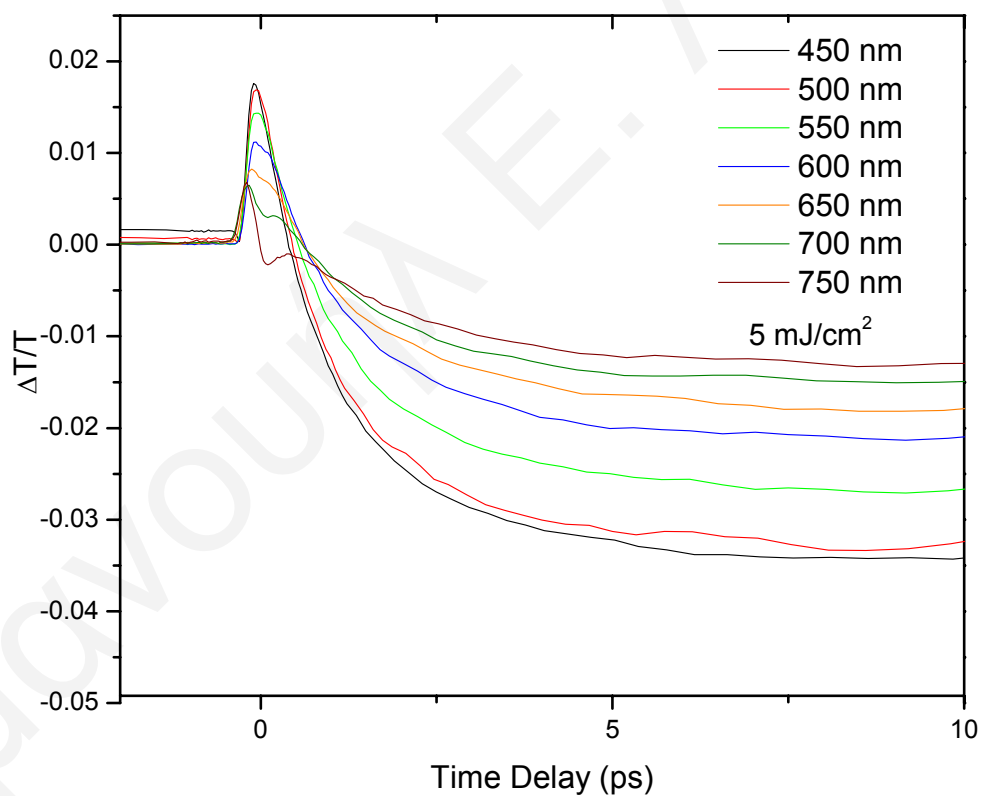
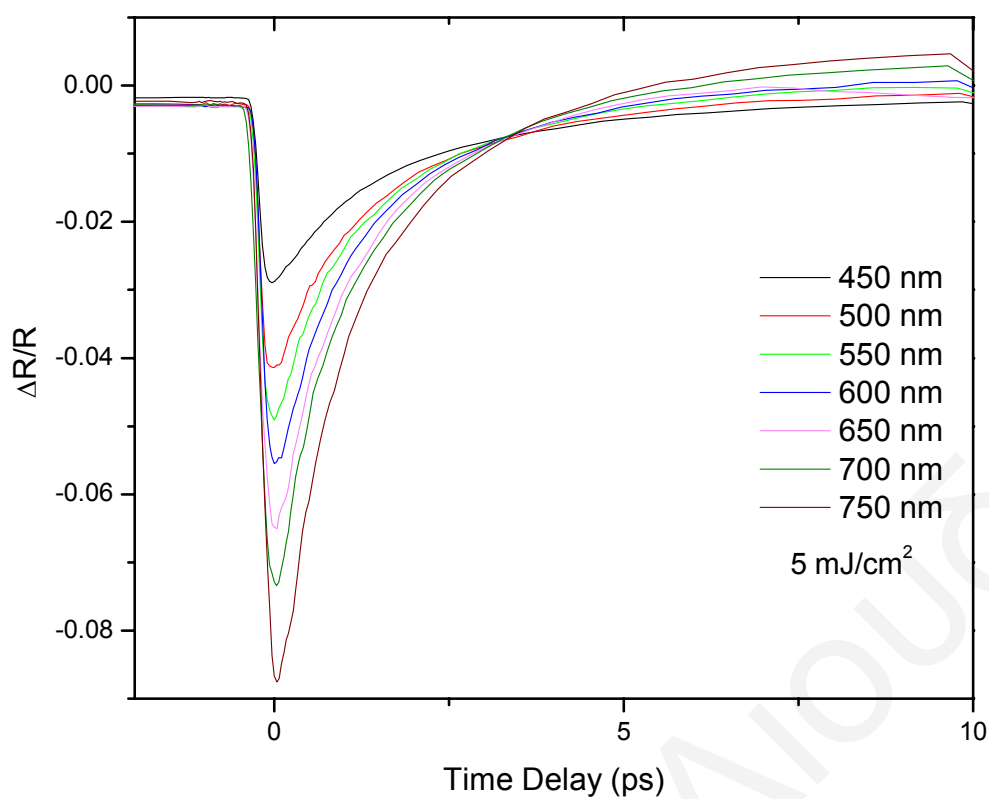
Σχ.5.8: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης του δείγματος πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 20 nm) σε διαφορετικά μήκη κύματος ανίχνευσης (450-750 nm) και πυκνότητα ενέργειας  $5 \text{ mJ/cm}^2$ . Στο ένθετο δείχνουμε το χρονικό παράθυρο των αρχικών 20 ps.

Ταυτόχρονα, η ανακλαστικότητα αποκτάει γρήγορα (περίπου στα 25 ps) μια μέγιστη θετική τιμή και επιστρέφει στην τιμή ισορροπίας της σε χρονικό διάστημα αρκετών εκατοντάδων picoseconds.

Την ίδια στιγμή, η αλλαγή της σχετικής διέλευσης του δείγματος αποκτά αρχικά μια θετική τιμή και σε μικρό σχετικά χρονικό διάστημα (περίπου 1-2 ps) γίνεται αρνητική παρουσιάζοντας το ελάχιστο της σε περίπου 20 ps. Αμέσως μετά, το δείγμα παρουσιάζει επαναφορά στην ισορροπία σε αρκετές εκατοντάδες picoseconds. Για μήκη κύματος από 450 έως και 600 nm η θετική αλλαγή της ανακλαστικότητας αυξάνει συνέχεια ενώ από 650 nm και πάνω αρχίζει να μειώνεται. Η αρνητική πτώση της ανακλαστικότητας είναι πιο μεγάλη όσο πιο μικρό είναι το μήκος κύματος ανίχνευσης.

### **B) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο**

Η σχετική αλλαγή της ανακλαστικότητας και της διέλευσης του εμφυτευμένου υμενίου (Σχ.5.9) είναι παρόμοια με αυτή του μη εμφυτευμένου υμενίου. Η μόνη αλλαγή που εμφανίζεται στις καμπύλες της ανακλαστικότητας είναι η μείωση της χρονικής διάρκειας επαναφοράς της μέγιστης αρνητικής τιμής της ανακλαστικότητας στη μέγιστη θετική τιμή. Η σύγκριση όμως της χρονικής διάρκειας στα δείγματα αυτά θα πραγματοποιηθεί στο κεφάλαιο 6 αυτής της εργασίας. Επίσης, στην περίπτωση της σχετικής αλλαγής της διέλευσης, η θετική συμπεριφορά διαφέρει από αυτή του πολυκρυσταλλικού πυριτίου εμφανίζοντας και δεύτερη κορυφή η οποία γίνεται εντονότερη καθώς μεγαλώνει το μήκος κύματος ανίχνευσης (μικραίνει η ενέργεια ανίχνευσης).

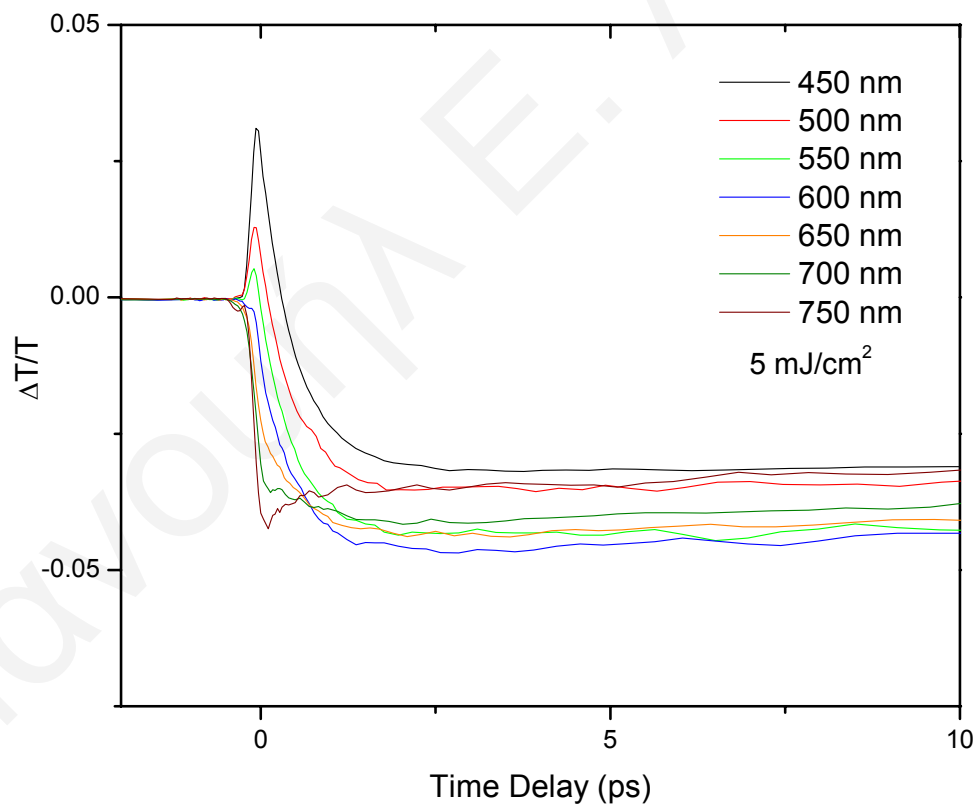
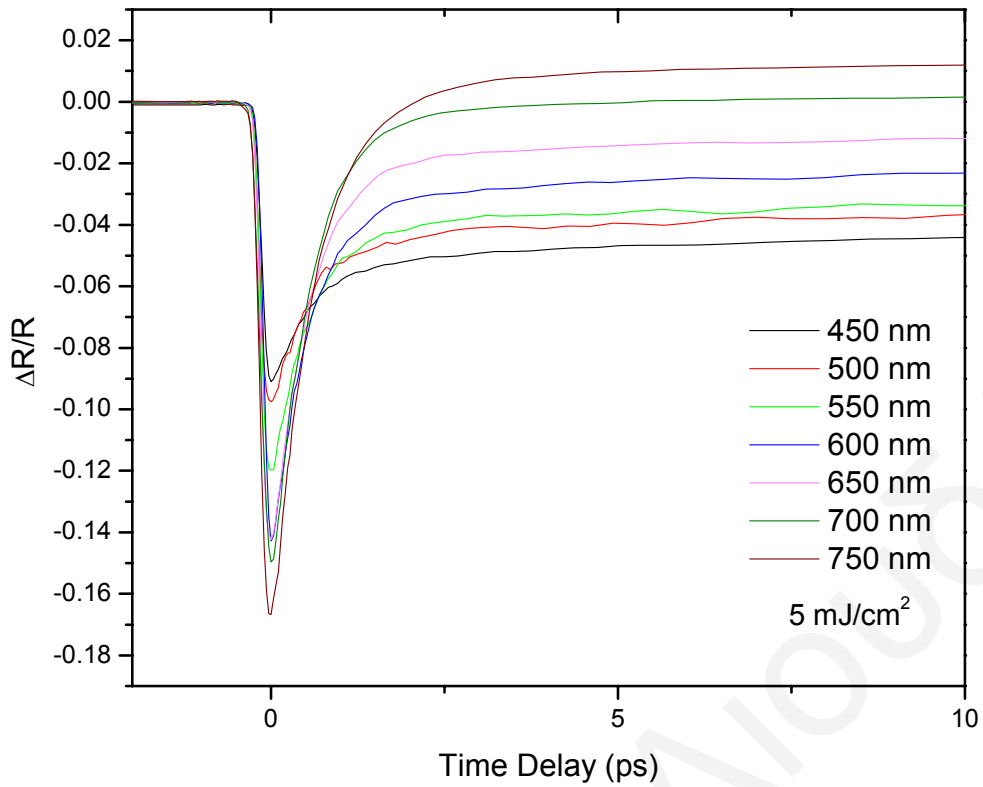


Σχ.5.9: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης του εμφυτευμένου πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 20 nm) σε διαφορετικά μήκη κύματος ανίχνευσης (450-750 nm) και πυκνότητα ενέργειας  $5 \text{ mJ/cm}^2$  σε ένα χρονικό παράθυρο των 10 ps.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειώσουμε ότι η συμπεριφορά αυτή (εμφάνιση δύο κορυφών) είναι εμφανής και στην αλλαγή της σχετικής ανακλαστικότητας.

### **Γ) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με θερμική ανόπτηση στους 500 °C**

Με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης στους 500 °C (Σχ.5.10), η χρονική διάρκεια επαναφοράς της μέγιστης αρνητικής τιμής της αλλαγής της σχετικής ανακλαστικότητας αυξάνει περισσότερο. Ταυτόχρονα, η σχετική αλλαγή της ανακλαστικότητας για τα μικρά μήκη κύματος ανίχνευσης (450-650 nm) παρουσιάζει μονίμως αρνητική συμπεριφορά σε αντίθεση με τα μεγάλα μήκη κύματος (700 και 750 nm) όπου αποκτά και θετικές τιμές σε περίπου 2.5 και 5.5 ps, αντίστοιχα. Στη συνέχεια επανέρχεται στην τιμή ισορροπίας σε αρκετές εκατοντάδες picoseconds. Την ίδια στιγμή η σχετική αλλαγή της διέλευσης του δείγματος φαίνεται να εμφανίζει μια αρχική αύξηση και στη συνέχεια μια απότομη πτώση σε αρνητικές τιμές. Για τα μήκη κύματος από 450 έως και 600 nm φαίνεται να υπάρχει μια συμπεριφορά μείωσης της θετικής τιμής και ταυτόχρονη αύξηση της αρνητικής τιμής. Με την αύξηση του μήκους κύματος, το θετικό μέρος της αλλαγής της σχετικής διέλευσης εξαφανίζεται εντελώς και το αρνητικό μέρος μειώνεται. Μια περίεργη συμπεριφορά παρουσιάζει το υμένιο σε μήκος κύματος ανίχνευσης 750 nm όπου η σχετική αλλαγή της διέλευσης αρχικά μειώνεται και στη συνέχεια επανέρχεται στην τιμή ισορροπίας σε εκατοντάδες picoseconds εμφανίζοντας αρχικά μια αρκετά μικρότερη χρονική διάρκεια επαναφοράς από τα προηγούμενα μήκη κύματος ανίχνευσης.

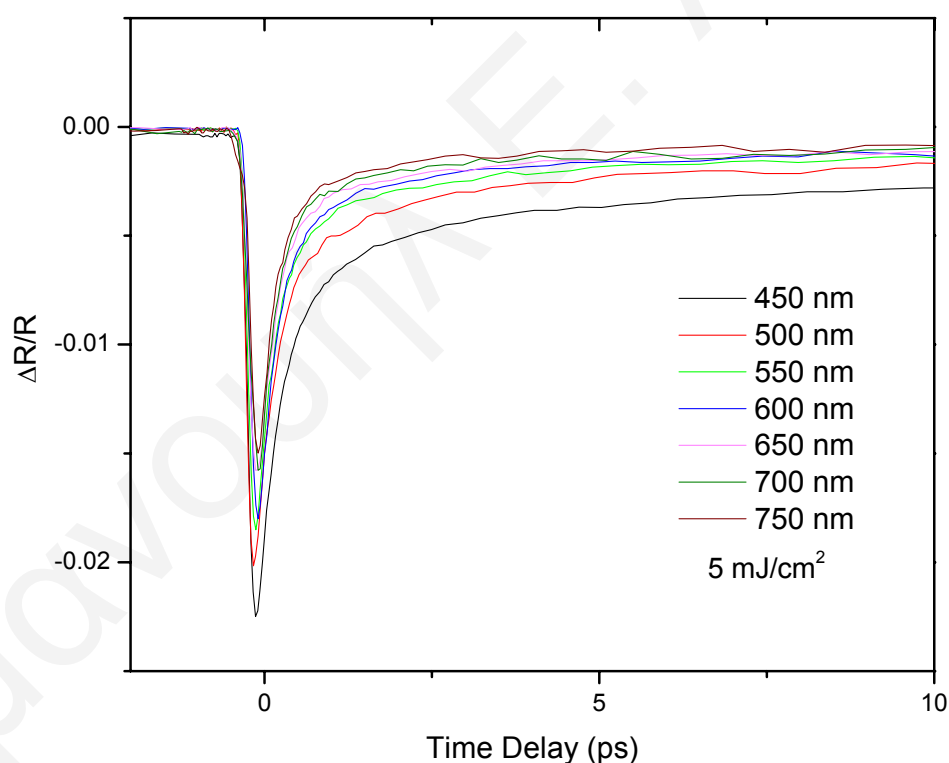


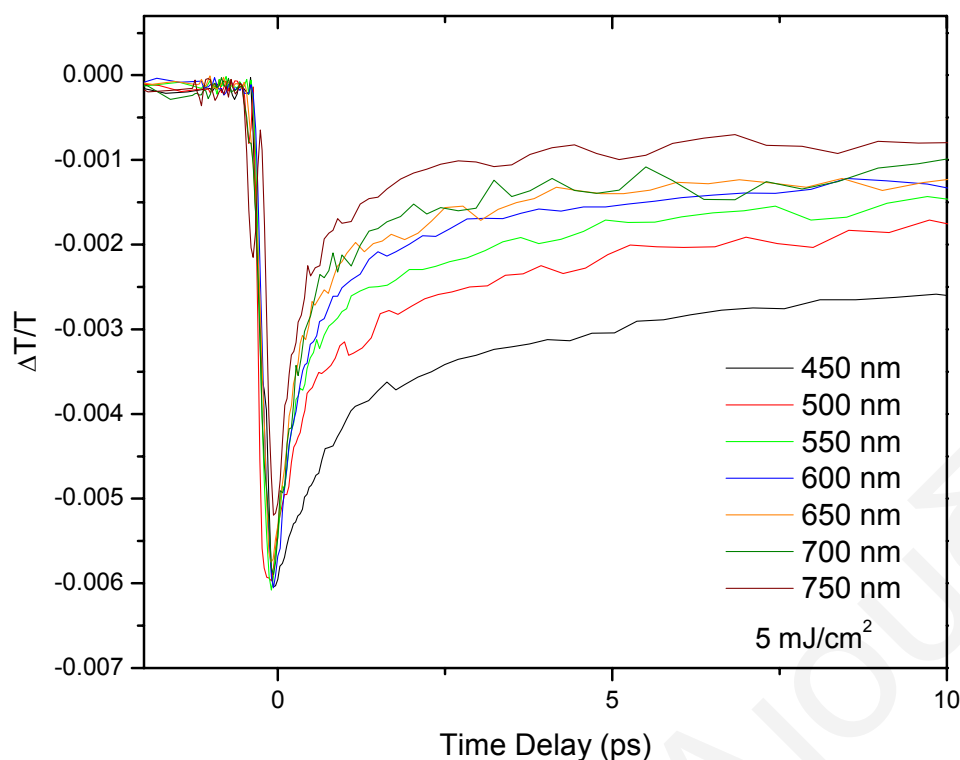
Σχ.5.10: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης του εμφυτευμένου υμενίου πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 20 nm) με θερμική ανόπτηση στους  $500^\circ\text{C}$  σε διαφορετικά μήκη κύματος ανίχνευσης (450-750 nm) και με πυκνότητα ενέργειας  $5 \text{ mJ/cm}^2$  σε ένα χρονικό παράθυρο των 10 ps.



**Δ) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με θερμική ανόπτηση στους 600 °C**

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειώσουμε ότι η συμπεριφορά των μετρήσεων μας παραμένει η ίδια και σε θερμοκρασία ανόπτησης 550 °C. Αμέσως μετά τη θερμοκρασία αυτή, στους 600 °C (Σχ.5.11) η συμπεριφορά της σχετικής αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης γίνεται εξ' ολοκλήρου αρνητική. Στην περίπτωση αυτή, όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος κύματος ανίχνευσης τόσο μικρότερη είναι η μέγιστη αλλαγή της ανακλαστικότητας και της διέλευσης αντίστοιχα. Η χρονική διάρκεια επαναφοράς στην τιμή ισορροπίας αντιστοιχεί και πάλι σε εκατοντάδες picoseconds. Από τις γραφικές παραστάσεις η μείωση του πλάτους των αλλαγών που μετράμε στο υμένιο αυτό σε σχέση με τα προηγούμενα είναι αρκετά εμφανής.



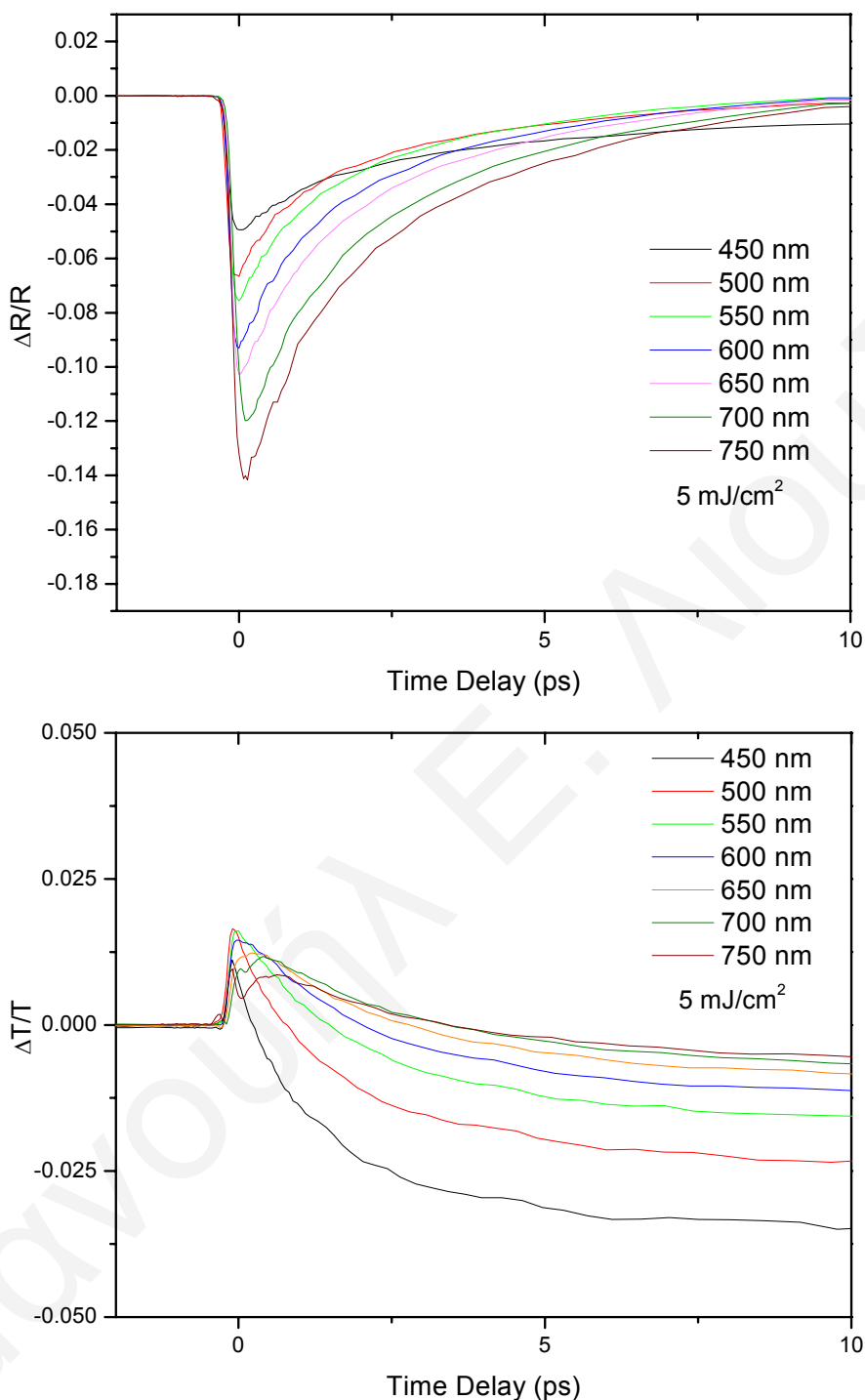


Σχ.5.11: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης του εμφυτευμένου υμενίου του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 20 nm) με θερμική ανόπτηση στους 600 °C σε διαφορετικά μήκη κύματος ανίχνευσης (450-750 nm) και με πυκνότητα ενέργειας 5mJ/cm<sup>2</sup> σε ένα χρονικό παράθυρο των 10 ps.

### Ε) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με θερμική ανόπτηση στους 1100 °C

Αυξάνοντας τη θερμοκρασία θερμικής ανόπτησης στους 1100 °C (Σχ.5.12), το πλάτος της αρνητικής συμπεριφοράς της σχετικής ανακλαστικότητας αυξάνει και η αρνητική μέγιστη τιμή γίνεται μεγαλύτερη για τα μεγαλύτερα μήκη κύματος. Ταυτόχρονα, η σχετική αλλαγή της διέλευσης αρχικά παίρνει θετικές τιμές μέχρι ένα μέγιστο και στη συνέχεια γίνεται αρνητική επιστρέφοντας ξανά στην τιμή ισορροπίας μετά από εκατοντάδες picoseconds. Αυτό που παρατηρούμε από τις μετρήσεις αυτές είναι ότι μετά από το μήκος κύματος ανίχνευσης των 600 nm, η σχετική διέλευση του υμενίου εμφανίζει και πάλι δύο κορυφές. Όσο μεγαλύτερο είναι

το μήκος κύματος ανίχνευσης, τόσο πιο έντονες γίνονται οι κορυφές αυτές και τόσο μεγαλύτερο είναι το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ των μεγίστων τους.

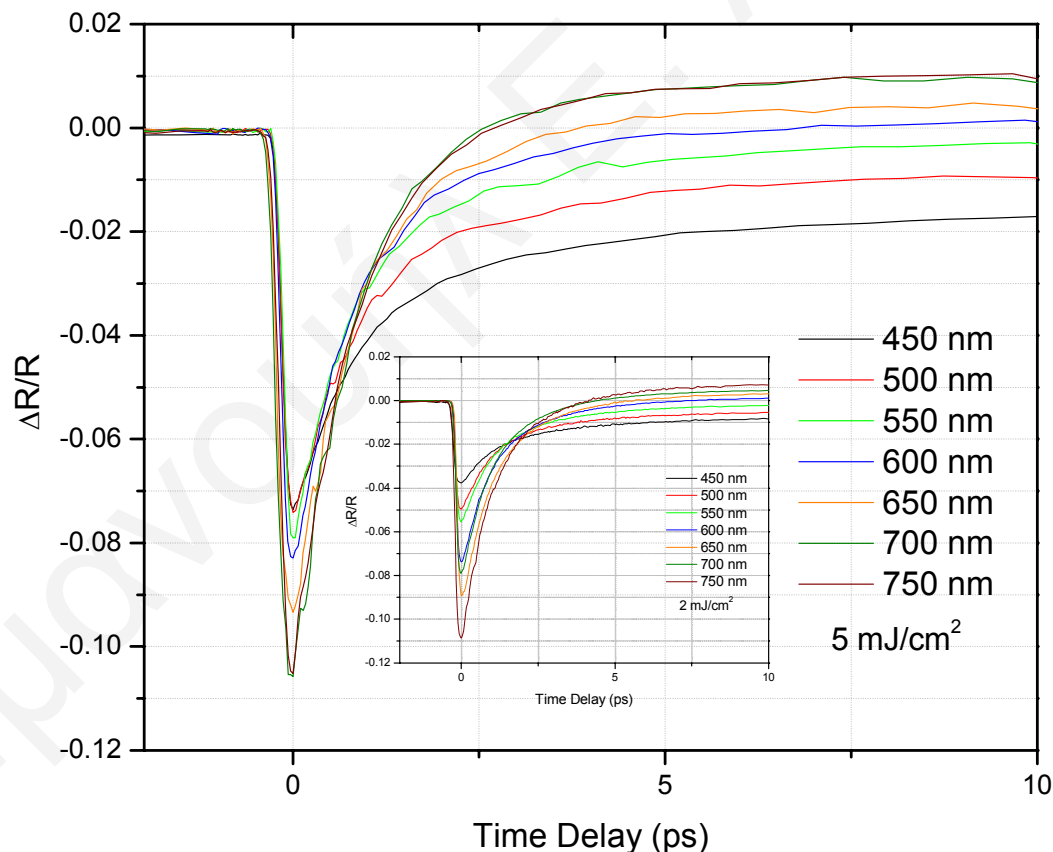


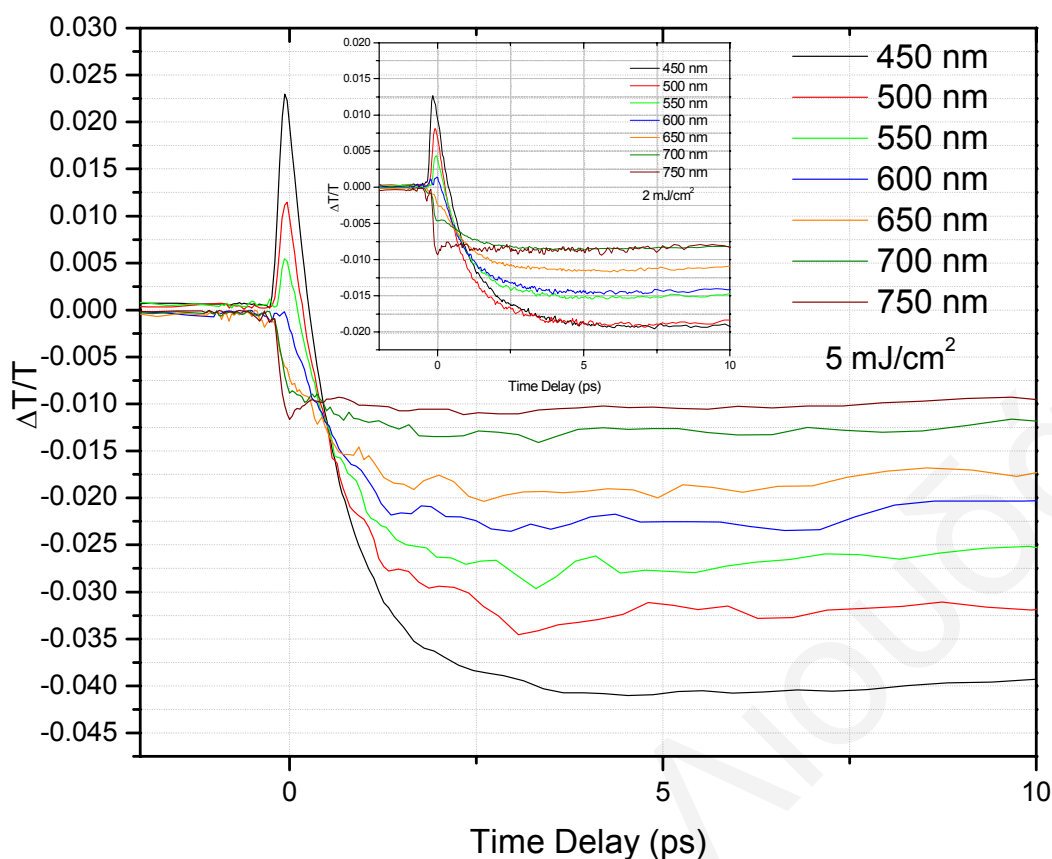
Σχ.5.12: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης του εμφυτευμένου υμενίου του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 20 nm) με θερμική ανόπτηση στους 1100 °C σε διαφορετικά μήκη κύματος ανίχνευσης (450-750 nm) και με πυκνότητα ενέργειας 5 mJ/cm<sup>2</sup> σε ένα χρονικό παράθυρο των 10 ps.

### 5.3.2. Χρονική εξέλιξη της σχετικής αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης των λεπτών υμενίων (10 nm) του πολυκρυσταλλικού πυριτίου

#### A) Πολυκρυσταλλικό πυρίτιο 10nm

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιάσουμε τις μετρήσεις του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε ένα υμένιο πάχους 10 nm πάνω σε χαλαζία [51]. Όπως φαίνεται από το Σχ.5.13 η σχετική αλλαγή στην ανακλαστικότητα και στη διέλευση του υμενίου παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με τις μετρήσεις του εμφυτευμένου υμενίου των 20 nm όταν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση στους 500 °C. Επίσης, η σχετική αλλαγή της ανακλαστικότητας σε μήκος κύματος ανίχνευσης 700 και 750 nm είναι ακριβώς η ίδια αλλά η σχετική αλλαγή της διέλευσης παρουσιάζει μια διαφορά αμέσως μετά την οπτική διέγερση.





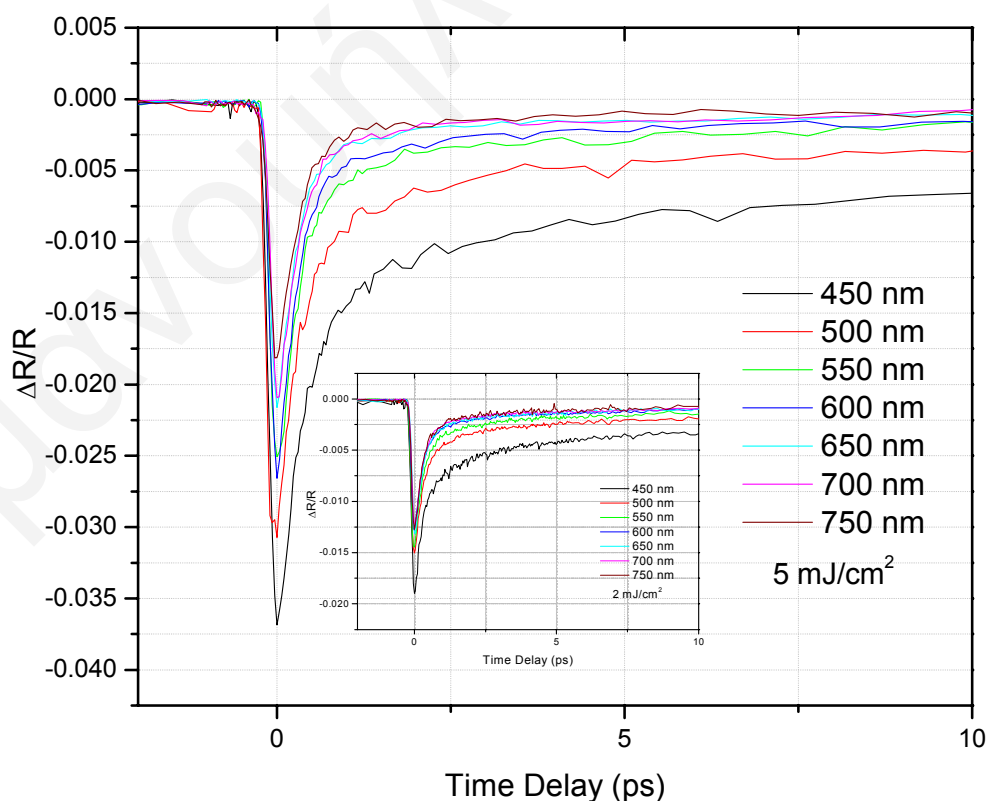
Σχ.5.13: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητα και διέλευσης του υμενίου του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 10 nm) σε διαφορετικά μήκη κύματος ανίχνευσης (450-750 nm) με πυκνότητα ενέργειας  $5 \text{ mJ/cm}^2$  και σε ένα χρονικό παράθυρο των 10 ps. Στο ένθετο δείχνουμε τη χρονική εξέλιξη της ανακλαστικότητα και διέλευσης με πυκνότητα ενέργειας  $2 \text{ mJ/cm}^2$ .

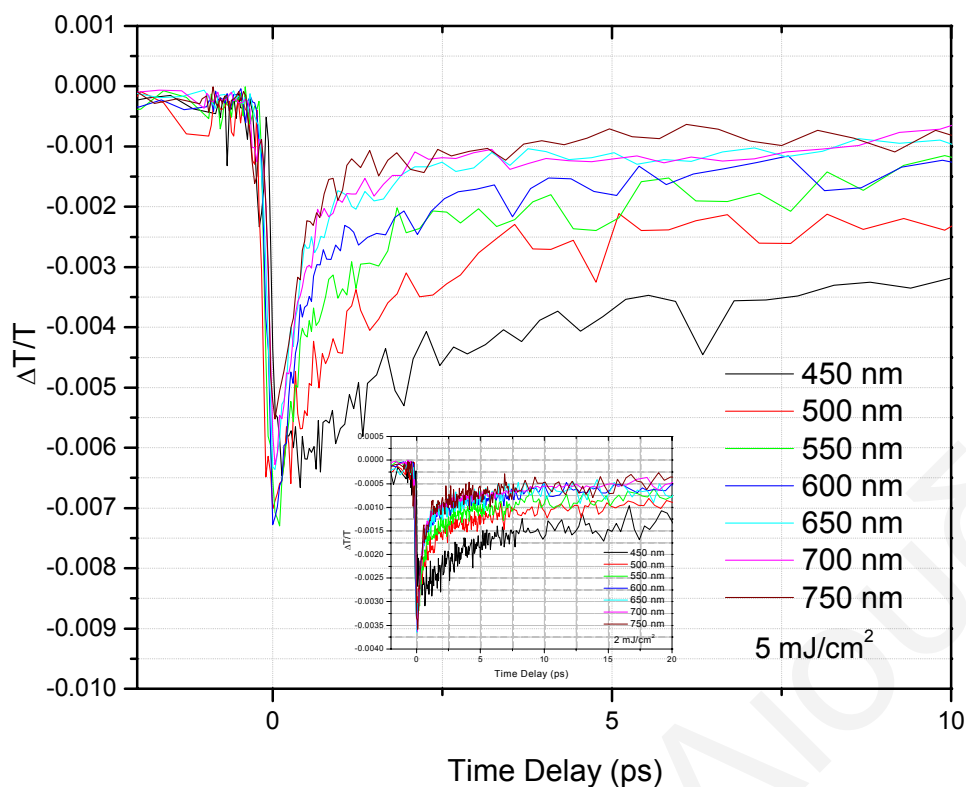
Η μόνη διαφορά που υπάρχει στις μετρήσεις αυτές συγκριτικά με το υμένιο των 20 nm στους  $500^\circ\text{C}$  είναι οι χρονικές διάρκειες επαναφοράς και το γεγονός ότι σε μικρό μήκος κύματος η αρνητική συνεισφορά στην αλλαγή της σχετικής διέλευσης είναι αρκετά μεγαλύτερη συγκριτικά με τα μεγάλα μήκη κύματος. Αξίζει να σημειώσουμε ότι οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν και σε μικρότερη πυκνότητα ενέργειας διέγερσης  $2 \text{ mJ/cm}^2$ . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών φαίνονται στα ένθετα του Σχ.5.13. Από τις μετρήσεις αυτές παρατηρούμε ότι η σχετική αλλαγή της ανακλαστικότητα αυξάνει διαρκώς μέχρι το μήκος κύματος 700 nm και στη συνέχεια ελαττώνεται απότομα (σε 750 nm). Την ίδια στιγμή, η σχετική

αλλαγή της διέλευσης του υμενίου σε αυτή την πυκνότητα ενέργειας εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με την πυκνότητα ενέργειας των  $5 \text{ mJ/cm}^2$  αλλά μετά το μήκος κύματος ανίχνευσης  $650 \text{ nm}$  εμφανίζει μια μικρή αρνητική κορυφή πολύ κοντά στην οπτική διέγερση.

## B) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο

Αμέσως μετά την ιοντική εμφύτευση του υμενίου των  $10 \text{ nm}$  με ακριβώς την ίδια δόση και ενέργεια με το δείγμα των  $20 \text{ nm}$ , το υλικό αποκτά εντελώς διαφορετική συμπεριφορά (Σχ.5.14). Η σχετική ανακλαστικότητα και η διέλευση του υμενίου παρουσιάζουν εξ' ολοκλήρου αρνητική συμπεριφορά με ένα πλάτος τιμών αρκετά μειωμένο. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τον αυξημένο θόρυβο των μετρήσεών μας. Η συμπεριφορά αυτή παραμένει η ίδια τόσο σε πυκνότητα ενέργειας  $2 \text{ mJ/cm}^2$  όσο και  $5 \text{ mJ/cm}^2$ . Όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος ανίχνευσης, τόσο πιο αρνητική είναι η συμπεριφορά των μετρήσεων και στις δύο περιπτώσεις.

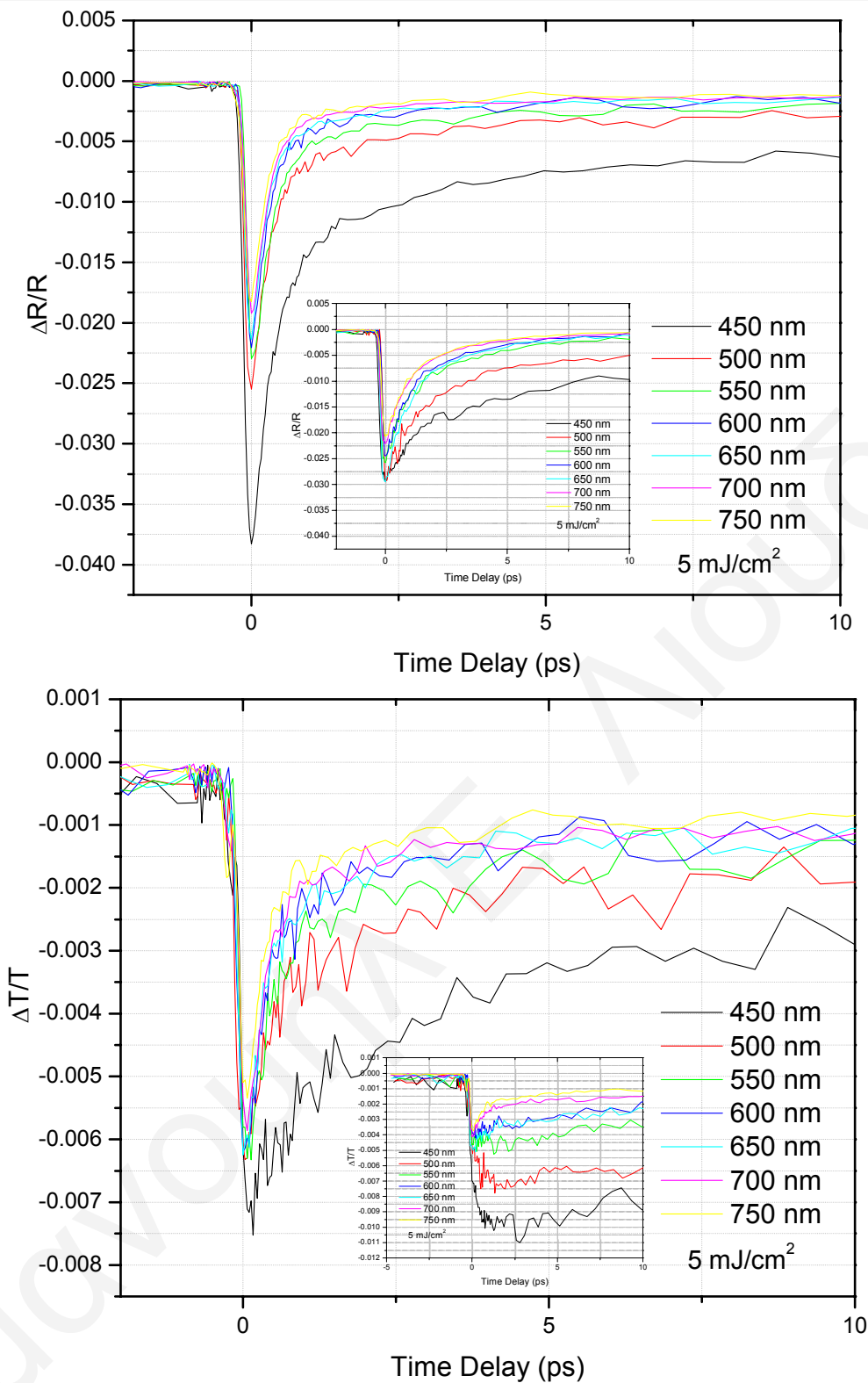




Σχ.5.14: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης του εμφυτευμένου υμενίου του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 10 nm) σε διαφορετικά μήκη κύματος ανίχνευσης (450-750 nm) με πυκνότητα ενέργειας  $5 \text{ mJ/cm}^2$  σε ένα χρονικό παράθυρο των 10 ps. Στο ένθετο δείχνουμε τη χρονική εξέλιξη της ανακλαστικότητας και διέλευσης με πυκνότητα ενέργειας  $2 \text{ mJ/cm}^2$ .

### Γ) Εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με θερμική ανόπτηση στους 500 και 1100 °C

Με την αύξηση της θερμικής ανόπτησης στους 500 °C, η σχετική ανακλαστικότητα και διέλευση του πολυκρυσταλλικού υμενίου παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τις μετρήσεις του υμενίου χωρίς θερμική ανόπτηση. Η ίδια συμπεριφορά μετρήσεων εμφανίζεται και στους 1100 °C με αρκετά μεγαλύτερη χρονική απόκριση του υλικού τόσο στην περίπτωση της ανακλαστικότητας όσο και της διέλευσης. Το πλάτος των τιμών και σε αυτές τις περιπτώσεις είναι αρκετά μικρό (αυξημένος θόρυβος) συγκριτικά με τις τιμές του υμενίου πριν την ιοντική εμφύτευση και τη θερμική ανόπτηση (Σχ.5.15).



Σχ.5.15: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης του εμφυτευμένου υμενίου του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 10 nm) και θερμική ανόπτηση στους 500 °C σε διαφορετικά μήκη κύματος ανίχνευσης (450-750 nm) με πυκνότητα ενέργειας  $5 \text{ mJ/cm}^2$  σε ένα χρονικό παράθυρο των 10 ps. Στο ένθετο δείχνουμε τη χρονική εξέλιξη της ανακλαστικότητας και διέλευσης σε θερμική ανόπτηση στους 1100 °C και πυκνότητα ενέργειας  $5 \text{ mJ/cm}^2$ .



## Κεφάλαιο 6

# Δυναμική των φορέων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου

### 6.1 Εισαγωγή

Οι παρατηρούμενες αλλαγές της ανακλαστικότητας στα πειράματα διέγερσης ανίχνευσης που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία οφείλονται στις αλλαγές των διηλεκτρικών συναρτήσεων οι οποίες συνοδεύονται με την παρουσία των ελευθέρων φορέων καθώς και στις εξω-ενεργειακές αλληλεπιδράσεις στο εσωτερικό του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο κεφάλαιο 3, οι ελεύθεροι φορείς (free carriers) μπορούν να περιγραφούν με τη βοήθεια του μοντέλου Drude. Οι ενδο-ενεργειακές αλληλεπιδράσεις των φορέων μπορούν να συνεισφέρουν στην αλλαγή της θερμοκρασίας του πλέγματος, στην πλήρωση των καταστάσεων στο εσωτερικό των ζωνών (state filling) καθώς και στην αλλαγή του ενεργειακού διαγράμματος λόγω της αύξησης της πυκνότητας των φορέων (bandgap renormalization).

Όπως αναφέραμε και στο κεφάλαιο 3, η πυκνότητα των φορέων και η θερμοκρασία του πλέγματος είναι συζευγμένες με την αλλαγή της ανακλαστικότητας

μέσω της αλλαγής του δείκτη διάθλασης. Η αλλαγή στο πραγματικό και στο φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης διαθέτει συνεισφορά τόσο από την αλλαγή των φορέων όσο και από την αλλαγή της θερμοκρασίας του πλέγματος. Κάτω από τις πειραματικές συνθήκες της παρούσας εργασίας, η αλλαγή της ανακλαστικότητας αμέσως μετά την οπτική διέγερση υπολογίζεται σε 3%. Η τιμή αυτή συμφωνεί πλήρως με τις μετρήσεις που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε την ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων με λεπτομέρεια.

## 6.2 Ανάλυση πειραματικών μετρήσεων πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 1 $\mu\text{m}$

Οι παρατηρούμενες αλλαγές της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 1  $\mu\text{m}$  (βλέπε κεφάλαιο 5) μπορούν να εξηγηθούν χρησιμοποιώντας ένα απλό μοντέλο. Αμέσως μετά τη διέγερση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα, δημιουργείται μια μεγάλη πυκνότητα φορέων στο υλικό. Η πυκνότητα αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του δείκτη διάθλασης του υλικού και κατά συνέπεια την αλλαγή της ανακλαστικότητάς του. Η εμφάνιση της πυκνότητας των φορέων έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της ανακλαστικότητας με αρνητικό πρόσημο. Η συνεισφορά των φορέων στην αλλαγή της ανακλαστικότητας μπορεί να υπολογιστεί εύκολα μέσω του μοντέλου του Drude.

Ταυτόχρονα, η διέγερση των φορέων σε ενεργειακά επίπεδα το εύρος των οποίων καθορίζεται από το φάσμα του παλμού laser έχει ως αποτέλεσμα την κατάληψη των ενεργειακών σταθμών της αντίστοιχης ζώνης (αγωγιμότητας, σθένους). Η συνεισφορά αυτή είναι άμεση συνέπεια της αλλαγής των δεικτών διάθλασης ισορροπίας ( $n$  και  $\kappa$ ) του πολυκρυσταλλικού πυριτίου όπως τους

υπολογίσαμε από την ελλειψομετρική ανάλυση του κεφαλαίου 4. Υπολογίζοντας την πυκνότητα των καταστάσεων (density of states) στην αντίστοιχη ενεργειακή ζώνη της εκάστοτε ενέργειας ανίχνευσης και την πυκνότητα των φορέων (carrier density) στην περιοχή αυτή, μπορούμε να εξάγουμε την πιθανότητα κατάληψης της αντίστοιχης ενεργειακής ζώνης. Χρησιμοποιώντας την πιθανότητα αυτή υπολογίζουμε ότι η αλλαγή της ανακλαστικότητας είναι θετική. Με την αποδιέγερση των φορέων από τις καταστάσεις αυτές η μείωση της κινητικής τους ενέργειας προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του πλέγματος έχοντας ως αποτέλεσμα μια θετική αλλαγή στο δείκτη διάθλασης του πολυκρυσταλλικού πυριτίου και κατά συνέπεια αύξηση της ανακλαστικότητάς του. Ο συνδυασμός αυτών των δύο συνεισφορών έχει ως αποτέλεσμα τις παρατηρούμενες αλλαγές της ανακλαστικότητας που περιγράψαμε στο κεφάλαιο 5.

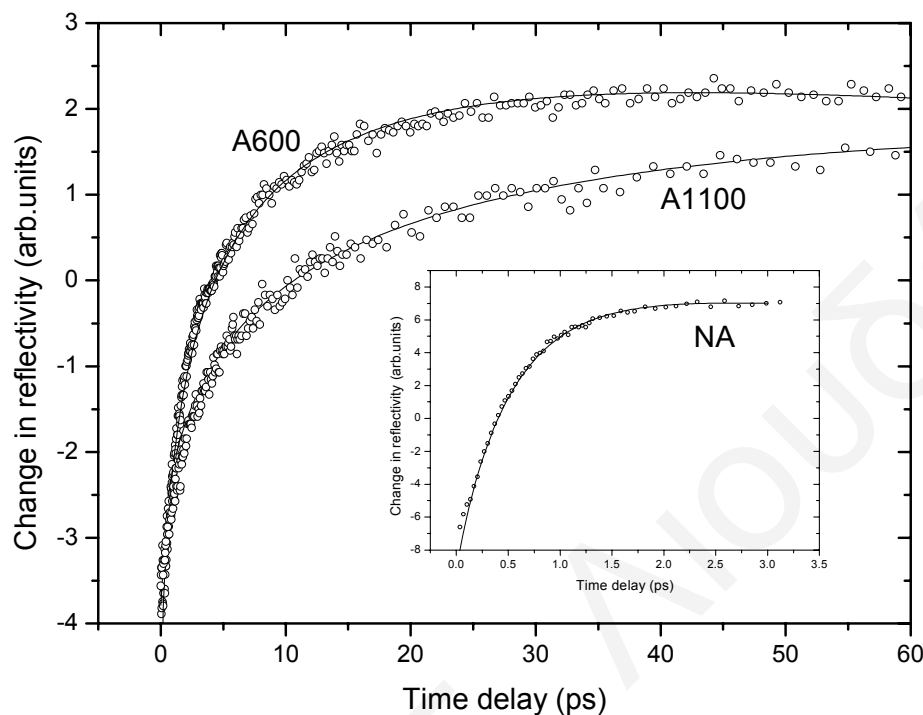
Για να μπορέσουμε όμως να περιγράψουμε με λεπτομέρεια τη δυναμική των φορέων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου και τις αλλαγές λόγω ιοντικής εμφύτευσης με ιόντα As καθώς και την επίδραση της θερμικής ανόπτησης, θα χρησιμοποιήσουμε το θεωρητικό μοντέλο που περιγράψαμε στην παράγραφο 3.11. Το μοντέλο αυτό βασίζεται σε δύο συζευγμένες εξισώσεις διαφορών: η μια περιγράφει τη δυναμική της πυκνότητας των φορέων και η άλλη την αλλαγή της θερμοκρασίας του πλέγματος. Οι εξισώσεις αυτές συμπεριλαμβάνουν διάχυση και επανασύνδεση των φορέων. Παρόλο που το φαινόμενο της αλλαγής του ενεργειακού χάσματος λόγω της παρουσίας των φορέων (bandgap renormalization) [45-46] είναι αρκετά σημαντικό στους ημιαγωγούς, στα πειράματα αυτής της εργασίας μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από μετρήσεις διαφορετικής πυκνότητας ενέργειας (fluence) στα υπό μελέτη δείγματα [48].

Χρησιμοποιώντας τις πειραματικές παραμέτρους αυτής της εργασίας, τις διηλεκτρικές συναρτήσεις που προέκυψαν από την ελλεισομετρική ανάλυση [12] και επιλέγοντας τις σταθερές μας κοντά σε αυτές του κρυσταλλικού πυριτίου [52] εκτελέσαμε προσαρμογές στα πειραματικά μας αποτελέσματα. Οι παράμετροι προσαρμογής επιλέχθηκαν να είναι: ο συντελεστής διάχυσης  $D_N$ , ο χρόνος που απαιτείται για να παγιδευτούν οι φορείς  $\tau_{trap}$  στις ατέλειες που έχουν δημιουργηθεί στα δείγματα από την ιοντική εμφύτευση, ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha$ , ο συντελεστής θερμικής διάχυσης  $D_L$  και ο ενεργός χρόνος  $\tau_{eff}$  που απαιτείται μέχρι οι φορείς να ελευθερωθούν από τις παγίδες (ατέλειες) και να επανασυνδυαστούν ακτινοβολώντας ένα φωτόνιο. Αναλυτική περιγραφή του θεωρητικού μοντέλου που χρησιμοποιούμε στις προσαρμογές παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 3 αυτής της εργασίας.

### 6.2.1 Προσομοιώσεις ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε διαφορετική ενέργεια ανίχνευσης

Για τις μετρήσεις της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 1  $\mu\text{m}$ , πυκνότητα ενέργειας 5  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  και μήκος κύματος οπτικής διέγερσης 400 nm, στο Σχ.6.1 παρουσιάζουμε την προσαρμογή κάποιων από τα πειραματικά δεδομένα σε μήκος κύματος ανίχνευσης 450 nm [47]. Παρόλο που το χρονικό παράθυρο προσαρμογής περιορίζεται στα πρώτα 20 ps, το θεωρητικό μας μοντέλο ταιριάζει καλά και στο χρονικό παράθυρο των 550 ps. Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι το δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση μετά την ιοντική εμφύτευση επιδεικνύει το γρηγορότερο χρόνο επαναφοράς αμέσως μετά την οπτική διέγερση (βλέπε ένθετο του Σχ.6.1). Οι παράμετροι προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων σε ενέργεια

ανίχνευσης 2.77 eV είναι:  $\tau_{trap} = 0.54 ps$  ,  $D_N = 1 cm^2 / s$  ,  $\alpha = 2.1 \times 10^5 cm^{-1}$  ,  
 $D_L = 0.86 cm^2 / s$  και  $\tau_{eff} = 0.8 ns$  .



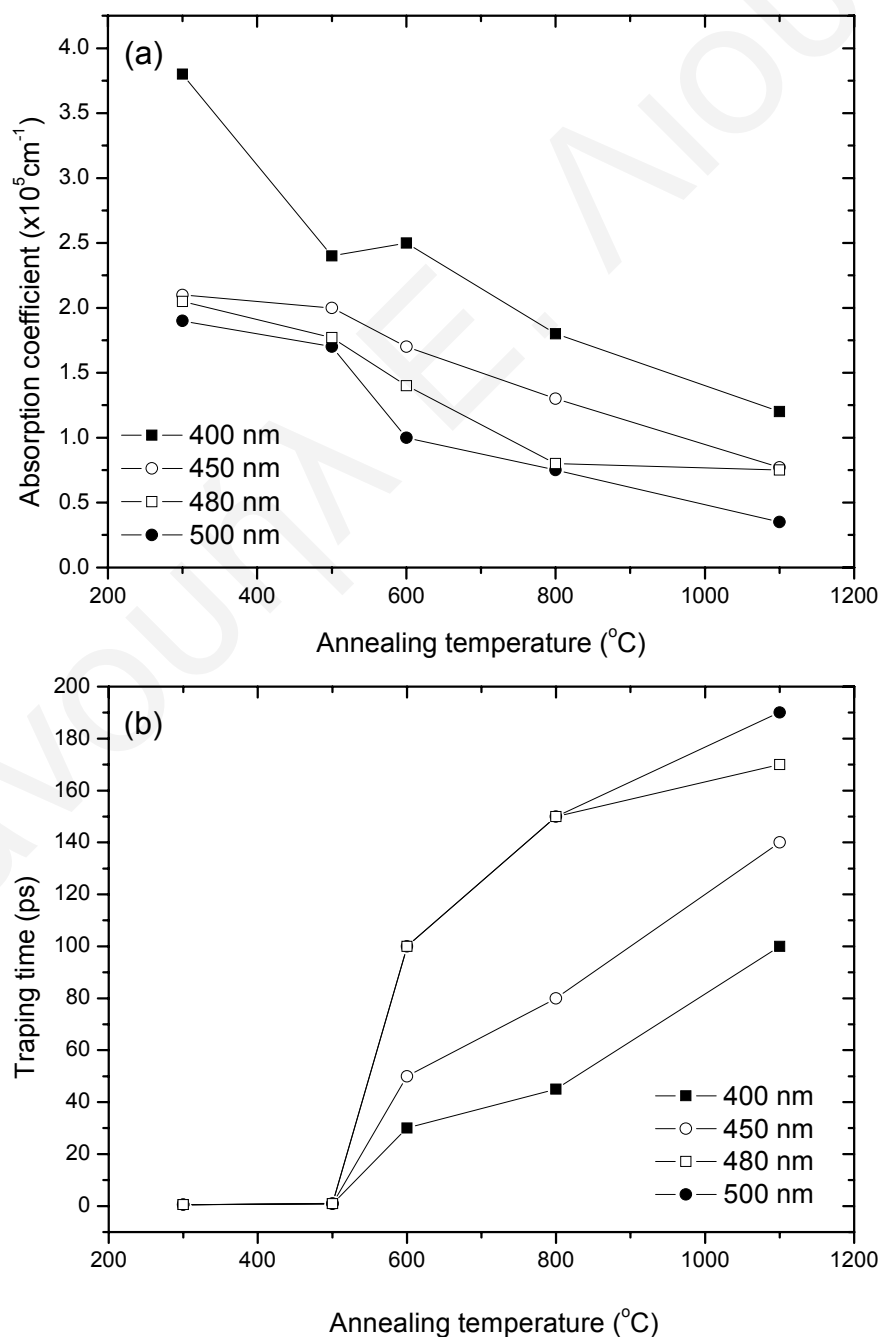
Σχ.6.1: Προσαρμογές του θεωρητικού μοντέλου στη χρονική εξέλιξη της ανακλαστικότητα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους 1  $\mu m$ ) με διαφορετικές θερμοκρασίες θερμικής ανόπτησης και μήκος κύματος ανίχνευσης 450 nm.

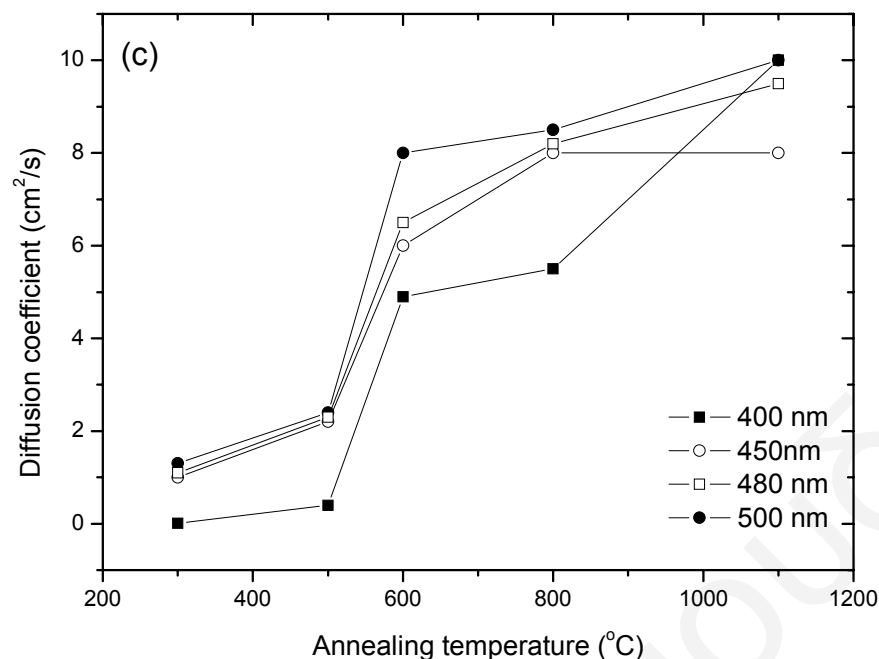
Με την αύξηση της θερμικής ανόπτησης, ο χρόνος που χρειάζονται οι φορείς για να παγιδευτούν από τις ατέλειες του δείγματος διαρκώς αυξάνει. Ειδικότερα, στους 600 °C αυξάνει στα  $\tau_{trap} = 50 ps$  και στην υψηλότερη θερμοκρασία ανόπτησης (1100 °C) γίνεται 140 ps . Την ίδια συμπεριφορά αλλά με μεγαλύτερες χρονικές διάρκειες (ns) παρουσιάζει και ο ενεργός χρόνος  $\tau_{eff}$  . Αυτό οφείλεται στην εξάλειψη των ατελειών του πλέγματος με την αύξηση της θερμικής ανόπτησης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τις ελλειψομετρικές μετρήσεις του κεφαλαίου 4 [12]. Την ίδια στιγμή, παράμετροι όπως ο συντελεστής διάχυσης  $D_N$  και ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha$  επίσης αλλάζουν με την αλλαγή της δομής του πολυκρυσταλλικού

πυριτίου, το οποίο είναι αποτέλεσμα της βαθμιαίας επανακρυστάλλωσης του υλικού λόγω θερμοκρασίας.

### 6.2.2 Δυναμική των φορέων σε διαφορετικές ενέργειες ανίχνευσης και θερμοκρασίες ανόπτησης

Μια ολοκληρωμένη εικόνα της συμπεριφοράς των κυριότερων παραμέτρων προσαρμογής φαίνεται στο Σχ.6.2. Οι παράμετροι αυτοί αποτελούν «στοιχεία κλειδιά» στις οπτικές ιδιότητες του δείγματος και αναζητούνται εκτενώς από εταιρείες κατασκευής οπτο-ηλεκτρονικών συσκευών και συστημάτων LCDs.





Σχ.6.2: Παράμετροι προσαρμογής του θεωρητικού μοντέλου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ανόπτησης και του μήκους κύματος ανίχνευσης. (a) Συντελεστής απορρόφησης, (b) Απαιτούμενος χρόνος παγίδευσης από τις ατέλειες και (c) Συντελεστής διάχυσης.

Στο Σχ.6.2 (a) φαίνεται ο συντελεστής απορρόφησης για διάφορα μήκη κύματος ανίχνευσης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Όπως φαίνεται από το σχήμα υπάρχει μια μονοτονική μείωση του συντελεστή απορρόφησης καθώς αυξάνει η θερμοκρασία ανόπτησης. Επίσης, ο μεγαλύτερος συντελεστής απορρόφησης εμφανίζεται στη μεγαλύτερη ενέργεια ανίχνευσης (μικρότερο μήκος κύματος) γεγονός που επιβεβαιώνει τις μετρήσεις και την ελλειγομετρική ανάλυση του κεφαλαίου 4 [12]. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αυξημένη πυκνότητα παγίδων επανασύνδεσης στα επιφανειακά στρώματα των δειγμάτων.

Στο Σχ.6.2 (b) παρουσιάζονται οι τιμές του χρόνου που χρειάζονται οι φορείς για να παγιδευτούν από τις ατέλειες του πολυκρυσταλλικού δείγματος αμέσως μετά την ιοντική εμφύτευση και τη σταδιακή θερμική ανόπτηση. Στην περίπτωση αυτή τα

αποτελέσματα των προσομοιώσεων είναι αρκετά πιο πολύπλοκα. Για το δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση καθώς και για θερμοκρασίες μέχρι και 500 °C, ο χρόνος που απαιτείται για να παγιδευτούν οι φορείς είναι 0.54 ps. Το γεγονός αυτό αναμένεται λόγω της μεγάλης πυκνότητας παγίδων από την ιοντική εμφύτευση. Για υψηλότερες θερμοκρασίες (600 °C) τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μια απότομη αύξηση του χρόνου αυτού γεγονός το οποίο οφείλεται στην μείωση της πυκνότητας των παγίδων στην περιοχή ανίχνευσης.

Με επιπλέον αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης η πυκνότητα των παγίδων διαρκώς λιγοστεύει και ο απαιτούμενος χρόνος παγίδευσης γίνεται όλο και μεγαλύτερος. Τη συμπεριφορά αυτή παρουσιάζει το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο σε όλες τις ενέργειες ανίχνευσης (2.49-3.11 eV). Οι αλλαγές που εμφανίζονται στα διαφορετικά μήκη κύματος (διαφορετικές ενέργειες ανίχνευσης) στον απαιτούμενο χρόνο παγίδευσης οφείλονται στη αλλαγή του μέσου μήκους ανίχνευσης (probing penetration depth) στο εσωτερικό του υλικού. Το μέσο μήκος ανίχνευσης ορίζεται ως το μήκος μέχρι το οποίο το φωτόνιο που προσπίπτει στον ημιαγωγό έχει τη μεγαλύτερη πιθανότητα να απορροφηθεί.

Σύμφωνα με μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε στα δείγματα αυτά, το μέσο μήκος ανίχνευσης αυξάνει με το μήκος κύματος ανίχνευσης και είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι και η θερμοκρασία ανόπτησης του δείγματος. Συνεπώς όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος ανίχνευσης, τόσο πιο κοντά στην επιφάνεια βρίσκεται η περιοχή ανίχνευσης μας και αυτό σημαίνει ότι περισσότερες είναι οι παγίδες (ατέλειες) για τους φορείς από την ιοντική εμφύτευση. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις των Σχ.5.4 και Σχ.5.5, τα οποία δείχνουν



την χρονική αλλαγή της ανακλαστικότητας για το δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση αλλά και το δείγμα με θερμοκρασία ανόπτησης 1100 °C.

Στο Σχ.6.2 (c) παρουσιάζουμε το συντελεστή διάχυσης των φορέων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Όπως παρατηρούμε, ο συντελεστής διάχυσης ξεκινάει από πολύ μικρές τιμές για το δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση αλλά και για το δείγμα που επανακρυσταλλώθηκε μέχρι 500 °C. Αμέσως μετά τη θερμοκρασία αυτή, ο συντελεστής διάχυσης εμφανίζει μια απότομη αλλαγή φτάνοντας τελικά σε τιμές αντίστοιχες αυτής του κρυσταλλικού πυριτίου (10 cm<sup>2</sup>/s) [52].

### **6.2.3 Εξήγηση της συμπεριφοράς της αλλαγής της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (NA) σε διαφορετική πυκνότητα ενέργειας διέγερσης**

Στην παράγραφο αυτή θα προσπαθήσουμε να αναλύσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 5.2.3. Οι μετρήσεις αυτές αφορούν την αλλαγή της ανακλαστικότητας σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας (fluence) σε ένα εύρος τιμών από 8 έως 56 mJ/cm<sup>2</sup> με μήκος κύματος διέγερσης να ταυτίζεται με αυτό της ανίχνευσης (400 nm) [48]. Όπως έχουμε ήδη εξηγήσει, τα δεδομένα για την περίπτωση του δείγματος χωρίς θερμική ανόπτηση (Σχ.5.6) μπορούν να διαιρεθούν σε τέσσερις περιοχές.

Η περιοχή I αντιστοιχεί σε μια αρνητική αλλαγή της ανακλαστικότητας που οφείλεται στη δημιουργία φορέων λόγω της οπτικής διέγερσης των 400 nm. Το

αρνητικό πρόσημο αυτής της περιοχής καθορίζεται από το μοντέλο του Drude. Δεδομένων των χαρακτηριστικών φαινομένων που εμφανίζονται στους ημιαγωγούς αμέσως μετά την οπτική διέγερση (κεφάλαιο 3) η μόνη συνεισφορά που δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα στη χρονική διάρκεια του παλμού διέγερσης είναι αυτή της πυκνότητας των φορέων.

Η περιοχή II δείχνει μια γρήγορη επαναφορά της αλλαγής της ανακλαστικότητας στην τιμή ισορροπίας και οφείλεται στη μείωση της πυκνότητας των φορέων στην περιοχή ανίχνευσης. Η μείωση αυτή προκαλείται από πολλά φαινόμενα της δυναμικής των φορέων παρόμοια με αυτά που αναφέρθηκαν προηγουμένως, όπως: διάχυση των φορέων, παγίδευση των φορέων στις ατέλειες του πλέγματος του πολυκρυσταλλικού πυριτίου οι οποίες δημιουργήθηκαν από την ιοντική εμφύτευση, επιφανειακή επανασύνδεση των φορέων και επανασύνδεση Auger.

Στο σημείο αυτό σημειώνουμε ότι, ειδικά στο δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση (NA) η πυκνότητα των ατελειών στην επιφάνειά του αλλά και στο εσωτερικό του είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των δειγμάτων που έχουν εν μέρει ή πλήρως επανακρυσταλλωθεί. Η μείωση λοιπόν της πυκνότητας των φορέων στο δείγμα αυτό οφείλεται κυρίως στις ατέλειες οι οποίες δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης για τους φορείς αλλά και σε φαινόμενα διάχυσης των ελευθέρων φορέων. Το γεγονός της ύπαρξης φαινομένων διάχυσης επιβεβαιώνεται από το μικρό συντελεστή διάχυσης του δείγματος (περίπου  $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$  στα  $400 \text{ nm}$ ) όπως υπολογίστηκε από την λεπτομερέστατη ανάλυση που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 6.2.2 [48]. Η ενέργεια που απορροφάται από το πλέγμα, λόγω της επανασύνδεσης, συνεισφέρει

σημαντικά στην αλλαγή της ανακλαστικότητας με θετικό πρόσημο. Η συνεισφορά αυτή φαίνεται να επηρεάζει την αλλαγή της ανακλαστικότητας στα πρώτα picoseconds φέρνοντας τη σε θετικές τιμές.

Στην περιοχή III, η αλλαγή της ανακλαστικότητας εμφανίζει μια μείωση με χρονική διάρκεια που ποικίλει μεταξύ των τιμών 15 - 25 ps, ανάλογα με την πυκνότητα ενέργειας. Η περιοχή αυτή ξεκινά να εμφανίζεται στο δείγμα περίπου στα 4 ps. Αυτό που πρέπει να σημειώσουμε εδώ είναι ότι η χρονική διάρκεια αυτής της περιοχής φαίνεται να ακολουθεί μια γραμμική εξάρτηση της πυκνότητας ενέργειας που χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία. Η συμπεριφορά αυτή της αλλαγής της ανακλαστικότητας οφείλεται στο γεγονός ότι οι φορείς ελευθερώνονται από τις παγίδες επανασύνδεσης και συμπεριφέρονται ως ελεύθεροι φορείς. Η συνεισφορά όμως των ελευθέρων φορέων στην αλλαγή της ανακλαστικότητας είναι αρνητική (μοντέλο Drude) μειώνοντας το συνολικό σήμα της ανακλαστικότητας. Ο χρόνος που διαρκεί αυτή η μείωση αντιστοιχεί στο χρόνο ζωής των παγίδων επανασύνδεσης (ατέλειες του πλέγματος).

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειώσουμε ότι η έκθεση του δείγματος σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας προκαλεί μόνιμες αλλαγές της ανακλαστικότητας οι οποίες οφείλονται στη μερική καταστροφή του δείγματος. Αυτό οφείλεται στην υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην περιοχή αυτή και επιβεβαιώνεται από μετρήσεις διέγερσης-ανίχνευσης που πάρθηκαν στο ίδιο δείγμα σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας αμέσως μετά την έκθεση του δείγματος σε υψηλή πυκνότητα ενέργειας. Μόνιμη αλλαγή της ανακλαστικότητας εμφανίζεται σε πυκνότητες ενέργειας που υπερβαίνουν την τιμή των 70 mJ/cm<sup>2</sup>.

#### 6.2.4 Εξήγηση της συμπεριφοράς της αλλαγής της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Annealed at 1100 °C) σε διαφορετική πυκνότητα ενέργειας διέγερσης

Στην περίπτωση της αλλαγής της ανακλαστικότητας του δείγματος που έχει υποστεί θερμική ανόπτηση στους 1100 °C (Σχ.5.7), η συμπεριφορά των μετρήσεων είναι εντελώς διαφορετική [48]. Στα πρώτα picoseconds η συμπεριφορά των μετρήσεων είναι παρόμοια με αυτή του δείγματος χωρίς θερμική ανόπτηση. Η μόνη αναμενόμενη διαφορά είναι ο χρόνος που χρειάζονται οι φορείς να «απομακρυνθούν» από την περιοχή ανίχνευσης. Η μείωση λοιπόν της πυκνότητας των φορέων γίνεται με πιο αργό ρυθμό σε αυτή την περίπτωση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στους μηχανισμούς που υπάρχουν σε αυτό το δείγμα για να προκαλέσουν μείωση της πυκνότητας των φορέων.

Οι παγίδες επανασύνδεσης αυτού του δείγματος είναι σημαντικά μειωμένες (γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ελλειψομετρία [12], κεφάλαιο 4) και ο συντελεστής διάχυσης του υλικού αυτού έχει σχεδόν αποκτήσει την τιμή του κρυσταλλικού πυριτίου ( $10 \text{ cm}^2/\text{s}$  στα 400 nm) [52]. Η τιμή αυτή μειώνει τη διάχυση των φορέων στην περιοχή ανίχνευσης άρα καθυστερεί τους φορείς να απομακρυνθούν χωρικά από την περιοχή αυτή. Τα αποτελέσματα αυτής της συζήτησης φαίνονται στην αυξημένη χρονική διάρκεια του φαινομένου αυτού (1 ps) συγκριτικά με το δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση αμέσως μετά την ιοντική εμφύτευση (500 fs).

Η αύξηση της αλλαγής της ανακλαστικότητας σε θετικές τιμές συνεχίζεται μέχρι την απόκτηση της μέγιστης τιμής σε περίπου 90 ps. Σε αυτό το χρονικό

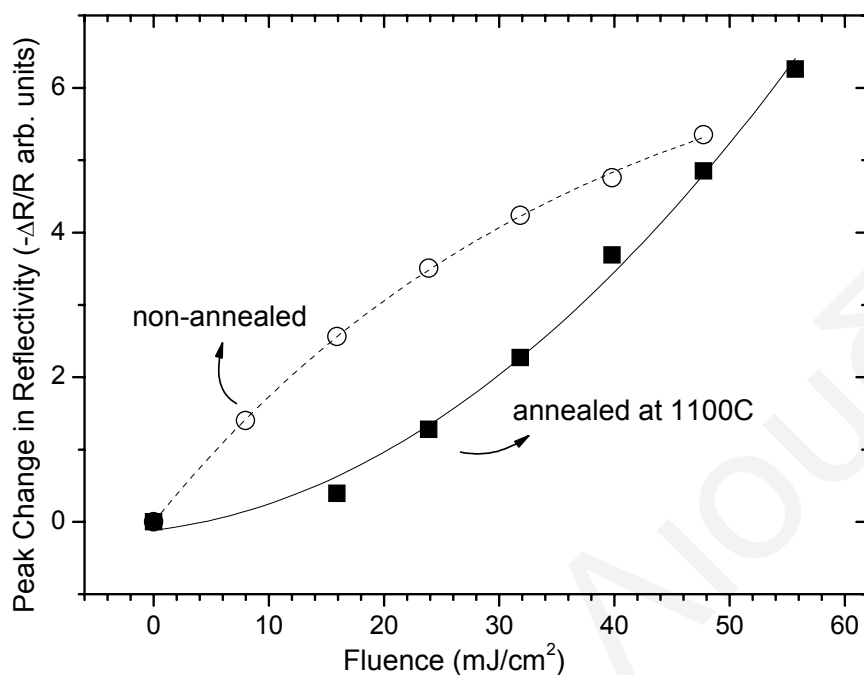
διάστημα οι φορείς μεταφέρουν τη θερμοκρασία τους στο πλέγμα αυξάνοντας τη θερμοκρασία του. Η αύξηση της θερμοκρασίας του πλέγματος αυξάνει τη συνεισφορά της θετικής τιμής της ανακλαστικότητας μέχρι ένα μέγιστο. Ποιοι είναι όμως οι μηχανισμοί που βοηθούν στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλέγματος καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας;

### **6.2.5 Συμπεριφορά της μέγιστης αρνητικής αλλαγής της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης**

Για να απαντήσουμε σε αυτό το ερώτημα, ασχοληθήκαμε με τη συμπεριφορά που παρουσιάζει η μέγιστη τιμή της ανακλαστικότητας στο  $t=0$ . Από ότι φαίνεται από το Σχ.6.3 η μέγιστη αλλαγή της ανακλαστικότητας για το δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση και για το δείγμα με τη μέγιστη θερμική ανόπτηση (1100 °C), παρουσιάζει μια όχι και τόσο αναμενόμενη συμπεριφορά.

Το NA δείγμα αρχικά ξεκινά γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης όπως αναμενόταν από το μοντέλο του Drude και στη συνέχεια σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας εμφανίζει μικρό κορεσμό γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη επανασύνδεσης Auger. Αντιθέτως, το δείγμα με τη μέγιστη θερμική ανόπτηση, εμφανίζει μια συμπεριφορά στην οποία η μέγιστη αλλαγή της ανακλαστικότητας φαίνεται να εξαρτάται από το τετράγωνο της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης. Το γεγονός αυτό μας υποδηλώνει την ύπαρξη διφωτονικής απορρόφησης σε αυτό το δείγμα. Αυτό σημαίνει ότι η πυκνότητα των δημιουργούμενων φορέων στην περιοχή I του δείγματος εξαρτάται από το τετράγωνο της πυκνότητας ενέργειας διέγερσης. Στο Σχ.6.3 η διακεκομμένη γραμμή είναι απλώς για να οδηγήσει το μάτι πάνω στις μετρήσεις, ενώ η κανονική γραμμή είναι μια

προσαρμοσμένη καμπύλη στις μετρήσεις του δείγματος και εκφράζει την τετραγωνική εξάρτηση των δύο μεγεθών.



Σχ.6.3: Εξάρτηση της μέγιστης αρνητικής τιμής της αλλαγής της ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (πάχους  $1\mu\text{m}$ ) από την πυκνότητα ενέργειας διέγερσης. Στο σχήμα φαίνεται το δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση και το δείγμα με τη μέγιστη θερμική ανόπτηση. Η διακεκομμένη γραμμή είναι απλώς “οδηγός του ματιού” ενώ η κανονική γραμμή είναι μια προσαρμόσιμη παραβολή (τετραγωνική εξάρτηση) στα πειραματικά δεδομένα.

### 6.2.6 Προσομοιώσεις ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε διαφορετική πυκνότητα ενέργειας διέγερσης και θερμοκρασία ανόπτησης

Βασισμένοι στις παραπάνω παρατηρήσεις και χρησιμοποιώντας και πάλι το θεωρητικό μοντέλο της παραγράφου 3.11, μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες σχετικά με τη δυναμική των φορέων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε διαφορετική πυκνότητα ενέργειας αλλά και σε διαφορετική θερμική ανόπτηση [48].

**A) Προσομοιώσεις ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (NA)**

Στην περίπτωση του εμφυτευμένου πολυκρυσταλλικού πυριτίου χωρίς θερμική ανόπτηση, οι εξισώσεις του θεωρητικού μας μοντέλου (παράγραφος 3.11) χρειάζονται να τροποποιηθούν για να συμπεριλάβουν και την περιγραφή του φαινομένου που εμφανίζεται στην περιοχή III του δείγματος. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την αποδέσμευση των φορέων από τις παγίδες του πλέγματος. Όπως έχουμε αναφέρει, οι φορείς αυτοί συμπεριφέρονται σαν ελεύθεροι φορείς και συνεισφέρουν αρνητικά στην ανακλαστικότητα.

Το εξελιγμένο θεωρητικό μοντέλο αποτελείται τώρα από τρεις εξισώσεις συζευγμένες μεταξύ τους. Η τρίτη εξίσωση περιγράφει τη διαδικασία αποδέσμευσης των φορέων από τις παγίδες επανασύνδεσης του πλέγματος και είναι παρόμοια με την εξίσωση των φορέων που είχαμε αρχικά. Η μόνη διαφορά είναι ότι ο χρόνος που αυτή η εξίσωση επηρεάζει την αλλαγή της ανακλαστικότητας καθορίζεται να είναι μεταξύ των 4 και 30 ps. Επίσης η αρχική πυκνότητα των φορέων  $N_o^*$  αυτής της εξίσωσης αποτελεί παράμετρο προσαρμογής του αλγορίθμου και είναι μια πολλαπλασιαστική σχέση της πυκνότητας των αρχικών φορέων  $N_o$ .

$$\frac{\partial N(z,t)}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} - \frac{N}{\tau_{trap}}, \text{ με } N(z,0) = N_o \exp(-\alpha z)$$

$$\left. \frac{\partial N}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{S}{D_N} N(0,t) \text{ και } N(\infty,t) = 0$$

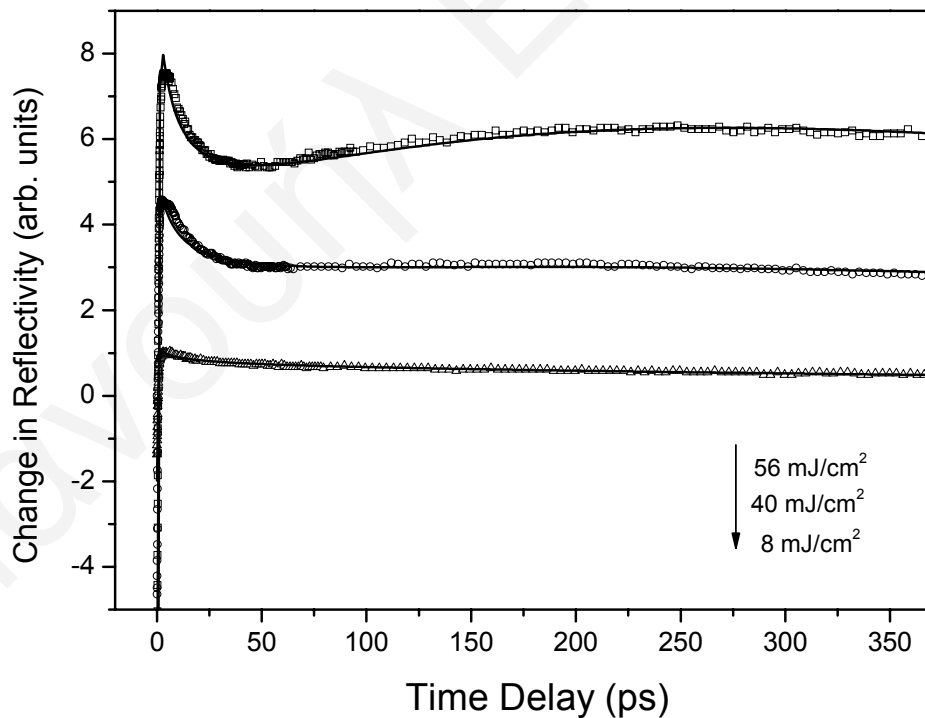
$$\frac{\partial \Delta T(z,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial z^2} + \frac{E_g}{\rho C} \frac{N}{\tau_{e-h}}, \text{ με } \Delta T(z,0) = \Delta T_o \exp(-\alpha z)$$

$$\left. \frac{\partial \Delta T}{\partial z} \right|_{z=0} = -\frac{E_g}{\rho C} \frac{S}{D_N} N(0,t) \text{ και } \Delta T(\infty,t) = 0.$$

$$\frac{\partial N^*(z,t)}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 N^*}{\partial z^2} - \frac{N^*}{\tau_{life}}, \text{ με } N^*(z,0) = N_o^* \exp(-\alpha z)$$

$$\left. \frac{\partial N^*}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{S}{D_N} N^*(0,t) \text{ και } N^*(\infty,t) = 0$$

Οι σταθερές των εξισώσεων αυτών επιλέχθηκαν κοντά σε αυτές του κρυσταλλικού πυριτίου (βλέπε παράγραφος 3.11). Ο συντελεστής απορρόφησης, ο συντελεστής θερμικής διάχυσης και η ταχύτητα επανασύνδεσης κρατήθηκαν στις τιμές που είχαν καθοριστεί από προηγούμενα πειράματα στο ίδιο δείγμα (βλέπε παράγραφο 6.2.2). Οι παράμετροι προσαρμογής σε αυτή την περίπτωση είναι ο συντελεστής διάχυσης  $D_N$ , ο χρόνος που χρειάζονται οι φορείς για να παγιδευτούν στις ατέλειες του πλέγματος  $\tau_{trap}$ , ο χρόνος ακτινοβολούσας επανασύνδεσης των φορέων  $\tau_{e-h}$  και ο χρόνος ζωής των φορέων στις παγίδες του πλέγματος  $\tau_{life}$ .



Σχ.6.4: Προσομοιώσεις του εξελιγμένου θεωρητικού μας μοντέλου στο εμφυτευμένο δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση (NA) για διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας.

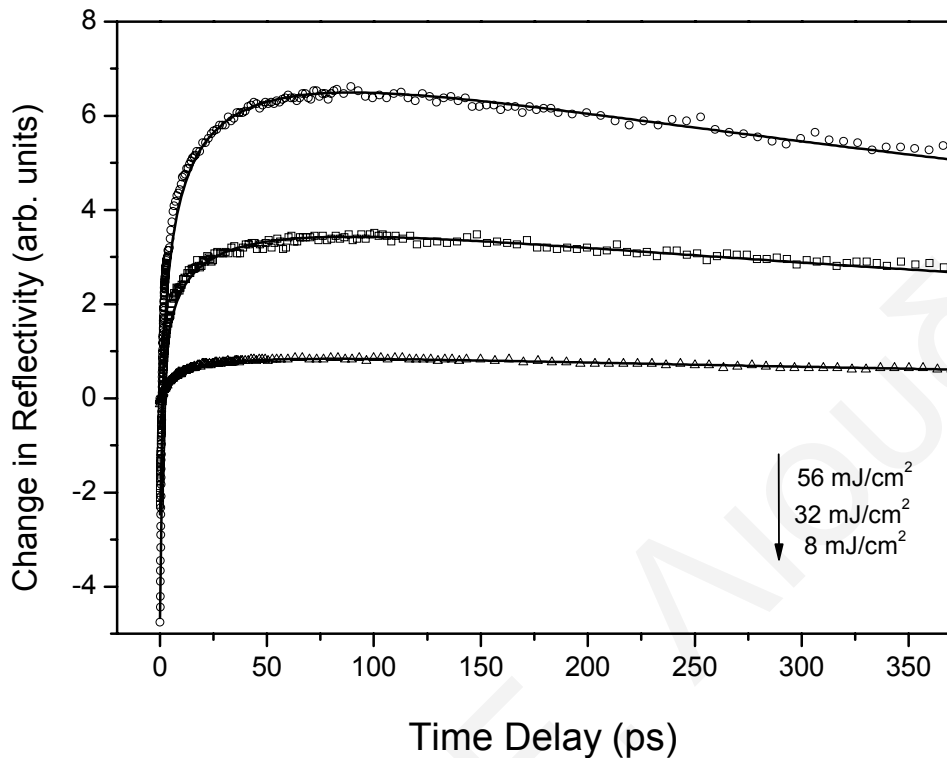


Στο Σχ.6.4 φαίνονται τα αποτελέσματα προσαρμογής στις καμπύλες της αλλαγής της ανακλαστικότητας του εμφυτευμένου πολυκρυσταλλικού πυριτίου χωρίς θερμική ανόπτηση. Η προσαρμογή των καμπύλων είναι αρκετά ικανοποιητική σε κάθε πυκνότητα ενέργειας διέγερσης. Το σχήμα δείχνει μερικά τυπικά παραδείγματα για πυκνότητα ενέργειας  $8 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $40 \text{ mJ/cm}^2$  και  $56 \text{ mJ/cm}^2$ . Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις ο χρόνος παγίδευσης των φορέων είναι  $0.54 \text{ ps}$ , ο χρόνος ακτινοβολούσας επανασύνδεσης είναι  $0.8 \text{ ns}$  και ο συντελεστής διάχυσης  $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Ο χρόνος ζωής των παγίδων που δημιουργούνται από τις ατέλειες του πλέγματος ποικίλει από  $15\text{-}20 \text{ ps}$  ανάλογα με την τιμή της πυκνότητας ενέργειας και κατά συνέπεια την πυκνότητα των αρχικών φορέων.

#### **B) Προσομοιώσεις ανακλαστικότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Annealed at $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ )**

Εφαρμόζοντας το ίδιο μοντέλο στην περίπτωση του εμφυτευμένου πολυκρυσταλλικού πυριτίου με θερμοκρασία ανόπτησης  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  οι καμπύλες προσαρμογής δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα. Το Σχ.6.5 δείχνει τρία τυπικά παραδείγματα προσαρμογής καμπύλων στα πειραματικά δεδομένα σε πυκνότητες ενέργειας  $8 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $32 \text{ mJ/cm}^2$  και  $56 \text{ mJ/cm}^2$ . Σε όλες τις παραπάνω προσαρμογές οι σταθερές του θεωρητικού μας μοντέλου προσεγγίζουν αυτές του κρυσταλλικού πυριτίου. Ο συντελεστής διάχυσης και ο συντελεστής απορρόφησης έχουν ληφθεί από προηγούμενα πειράματα στο ίδιο δείγμα (βλέπε παράγραφο 6.2.2). Οι διηλεκτρικές συναρτήσεις του υλικού αυτού πάρθηκαν από τις ελλειψομετρικές μετρήσεις του κεφαλαίου 4. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις προσαρμογής ο απαιτούμενος χρόνος παγίδευσης των φορέων στις ατέλειες του δείγματος υπολογίστηκε  $100 \text{ ps}$  και η μόνη προσαρμόσιμη κάθε φορά παράμετρος είναι η

αρχική πυκνότητα των φορέων  $N_0$  λόγω της διαφορετικής πυκνότητας ενέργειας διέγερσης.

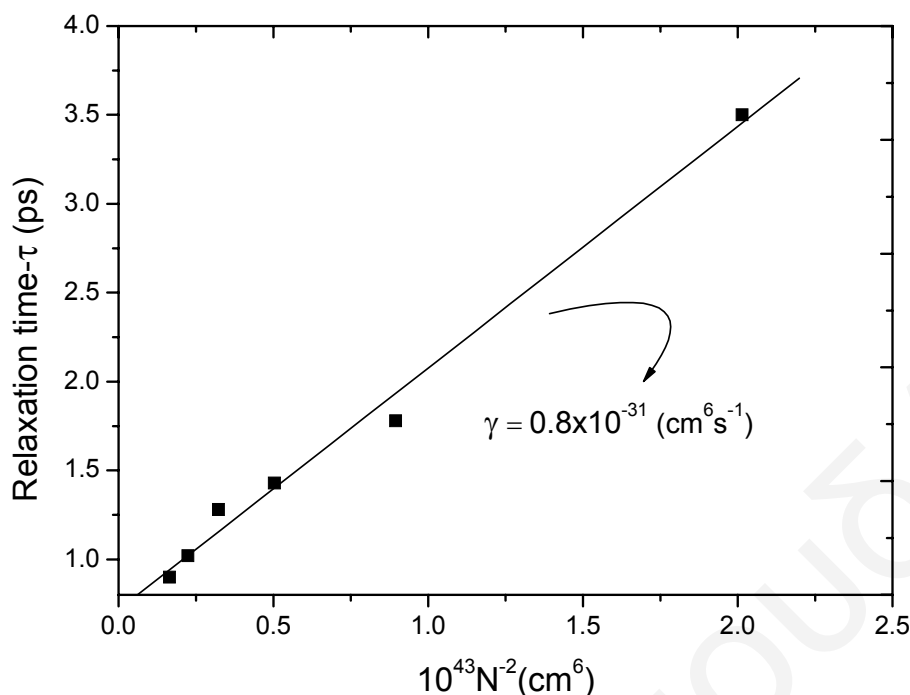


Σχ.6.5: Προσομοιώσεις του θεωρητικού μας μοντέλου στο εμφυτευμένο δείγμα με τη μέγιστη θερμοκρασία ανόπτησης (1100 °C) για διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας.

### 6.2.7 Συντελεστής επανασύνδεσης Auger του εμφυτευμένου πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Annealed at 1100 °C)

Χρησιμοποιώντας το παραπάνω θεωρητικό μοντέλο για το εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με τη μέγιστη θερμική ανόπτηση (1100 °C) στο χρονικό παράθυρο των πρώτων 4 ps (βλέπε ένθετο του Σχ.5.7), μπορούμε να εξάγουμε τον χρόνο επανασύνδεσης Auger. Ο χρόνος αυτός όμως σχετίζεται με την πυκνότητα

φορέων μέσω της σχέσης  $\tau_A = \frac{1}{\gamma N^2}$ , όπου  $\gamma$  ο συντελεστής Auger.



Σχ.6.6: Ο χρόνος επανασύνδεσης Auger έτσι όπως εξάγεται από το θεωρητικό μας μοντέλο σαν συνάρτηση του αντιστρόφου τετραγώνου της δημιουργουμένης πυκνότητας των φορέων. Με γραμμική προσαρμογή υπολογίζεται ο συντελεστής Auger του εμφυτευμένου πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 1 μm σε μέγιστη θερμοκρασία ανόπτησης.

Το Σχ.6.6 δείχνει τη γραφική παράσταση του χρόνου Auger συναρτήσει του αντιστρόφου τετραγώνου της πυκνότητας των φορέων. Με την προσαρμογή μιας ευθείας γραμμής στα δεδομένα αυτά ο συντελεστής Auger υπολογίζεται να είναι  $0.8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 / \text{s}$ . Η τιμή αυτή είναι αρκετά κοντά στη γνωστή τιμή του κρυσταλλικού πυριτίου [52] διαφέροντας ελάχιστα λόγω της διαφορετικής κρυσταλλικής δομής του πολυκρυσταλλικού πυριτίου.

### 6.3 Ανάλυση πειραματικών μετρήσεων πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 20 και 10 nm

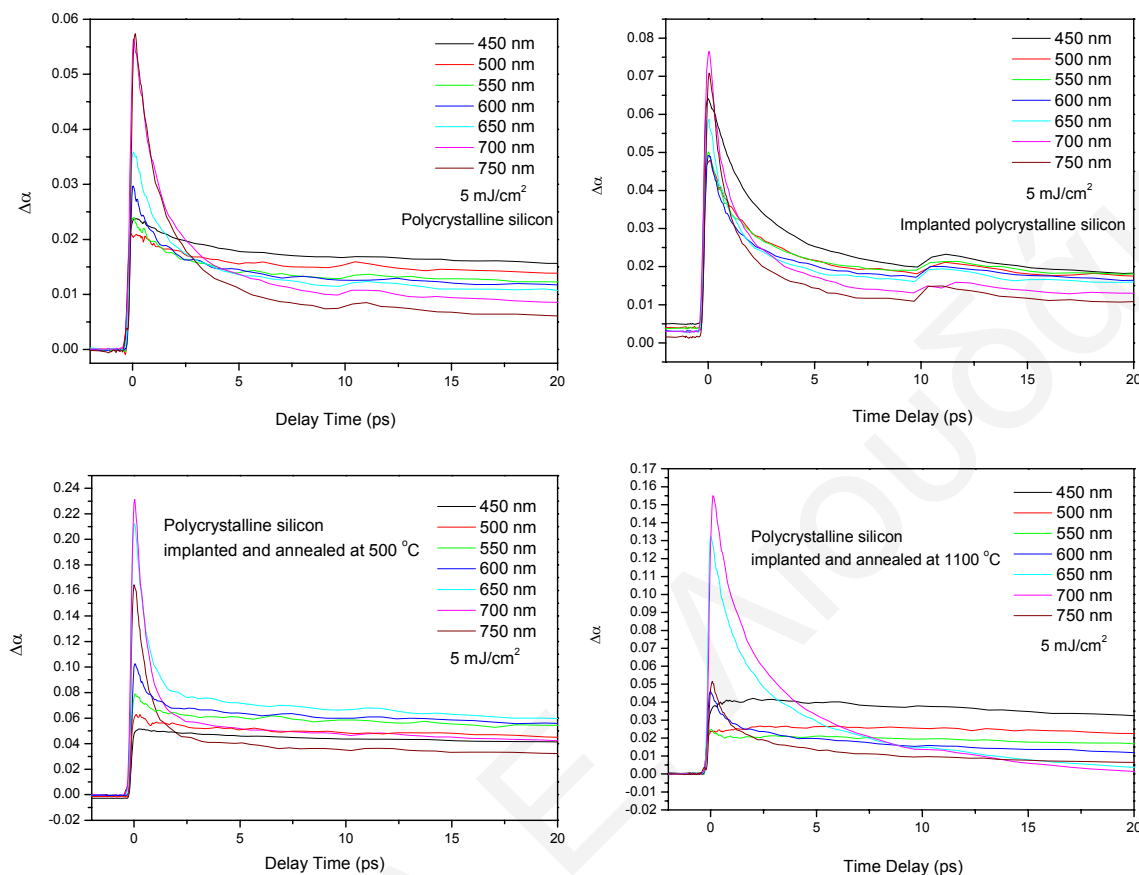
Σε αυτό το μέρος της εργασίας παρουσιάζουμε την ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων που έχουν ληφθεί με τη βοήθεια της διάταξης διέγερσης-

ανίχνευσης σε λεπτά υμένα πολυκρυσταλλικού πυριτίου [51]. Τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνονται στο κεφάλαιο 5 και αφορούν πολυκρυσταλλικό πυρίτιο το οποίο έχει εναποθεθεί πάνω σε χαλαζία 1mm. Το πάχος των στρωμάτων εναπόθεσης είναι 20 και 10 nm. Στη συνέχεια θα χωρίσουμε την ανάλυση μας στα δύο αυτά λεπτά υμένα και στο τέλος θα πραγματοποιήσουμε τη μεταξύ τους σύγκριση.

### **6.3.1 Αλλαγή της απορρόφησης των λεπτών υμενίων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 20 nm-Φαινόμενα της ιοντικής εμφύτευσης και της θερμικής ανόπτησης**

Συνδυάζοντας τις μετρήσεις της αλλαγής της ανακλαστικότητας και της διέλευσης των υμενίων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πριν και μετά την ιοντική εμφύτευση με ιόντα As και τη θερμική ανόπτηση, μπορεί κάποιος να υπολογίσει την αλλαγή της απορρόφησης σαν συνάρτηση της καθυστέρησης του παλμού ανίχνευσης. Αμέσως μετά την οπτική διέγερση στα 3.1 eV οι φορείς διεγείρονται και δημιουργούν μια πληθώρα ηλεκτρονίων στη στάθμη αυτή. Η αλλαγή της απορρόφησης στις ενέργειες ανίχνευσης που χρησιμοποιούμε παρουσιάζει αύξηση και στη συνέχεια επανέρχεται στην τιμή ισορροπίας μετά από αρκετό μεγάλο χρονικό διάστημα (Σχ.6.7). Επίσης, όλες οι μετρήσεις παρουσιάζουν μια γρήγορη και μια αρκετά αργή συμπεριφορά επαναφοράς στην ισορροπία. Για να εξηγήσουμε τη συμπεριφορά της απορρόφησης σκεπτόμαστε ως εξής: Έστω ότι χρησιμοποιούμε μήκος κύματος ανίχνευσης 450 nm (2.8 eV), η αύξηση της απορρόφησης οφείλεται στη διέγερση των ελευθέρων φορέων σε καταστάσεις ενέργειας που αντιστοιχούν στο μήκος κύματος ανίχνευσης και εντοπίζονται ενεργειακά πάνω από το επίπεδο διέγερσης. Καθώς οι ελεύθεροι φορείς αποδιεγείρονται ενεργειακά για να επανασυνδυαστούν, η

πυκνότητα των φορέων στο επίπεδο διέγερσης ελαττώνεται μειώνοντας την πιθανότητα απορρόφησης του αντίστοιχου επιπέδου ανίχνευσης.



Σχ.6.7: Αλλαγή της απορρόφησης του υμενίου των 20 nm συναρτήσει του χρόνου

καθυστέρησης του παλμού ανίχνευσης για διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα ανίχνευσης με πυκνότητα ενέργειας διέγερσης  $5 \text{ mJ/cm}^2$ . Παρουσιάζονται το πολυκρυσταλλικό δείγμα, το εμφυτευμένο δείγμα με ιόντα As και τα δείγματα στα οποία ακολούθησε θερμική ανόπτηση στους 500 και 1100 °C αντίστοιχα.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειώσουμε ότι καθώς η κατανομή των ελευθέρων φορέων προχωράει ενεργειακά προς τα άκρα των ζωνών, η σύζευξη των ενεργειακών επιπέδων μέσω του μήκους κύματος ανίχνευσης πραγματοποιείται σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα. Αντιλαμβανόμαστε λοιπόν ότι με τον τρόπο αυτό πραγματοποιείται μια ενεργειακή σάρωση της αντίστοιχης ζώνης. Μόλις οι ελεύθεροι φορείς εντοπιστούν ενεργειακά στο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας (σθένους), το επίπεδο σύζευξης εντοπίζεται ενεργειακά και αυτό με τη σειρά του, με αποτέλεσμα η

αλλαγή της απορρόφησης στη συνέχεια να αφορά συγκεκριμένη ενεργειακή περιοχή. Η επαναφορά της αλλαγής της απορρόφησης στην τιμή της ισορροπίας πραγματοποιείται τώρα σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα που αντιστοιχεί στο χρόνο που χρειάζονται οι φορείς για να επανασυνδυαστούν εκπέμποντας ένα φωτόνιο. Η χρονική αυτή διάρκεια είναι της τάξεως των nanoseconds όπως ακριβώς είναι γνωστό για το κρυσταλλικό πυρίτιο.

Αυξάνοντας το μήκος κύματος ανίχνευσης κατά συνέπεια μικραίνοντας την ενέργεια ανίχνευσης, η αλλαγή της απορρόφησης αποκτά μεγαλύτερο πλάτος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση της πιθανότητας μετάβασης (σύζευξης) της αντίστοιχης ενεργειακής περιοχής με τη δημιουργούμενη πυκνότητα των ελευθέρων φορέων μέσω του μήκους κύματος ανίχνευσης. Η συμπεριφορά αυτή συνεχίζεται μέχρι ένα μήκος κύματος και στη συνέχεια η αλλαγή της απορρόφησης παρουσιάζει μια σταδιακή μείωση της συνεισφοράς του πλάτους της αργής επαναφοράς στην τιμή της ισορροπίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση της σύζευξης γίνεται όλο και εντονότερη με αποτέλεσμα οι ελεύθεροι φορείς να καταλαμβάνουν και να γεμίζουν την αντίστοιχη ενεργειακή περιοχή σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Φαινόμενα κορεσμού γίνονται αισθητά σε διαφορετικά μήκη κύματος ανίχνευσης ανάλογα με τα δομικά χαρακτηριστικά του υλικού.

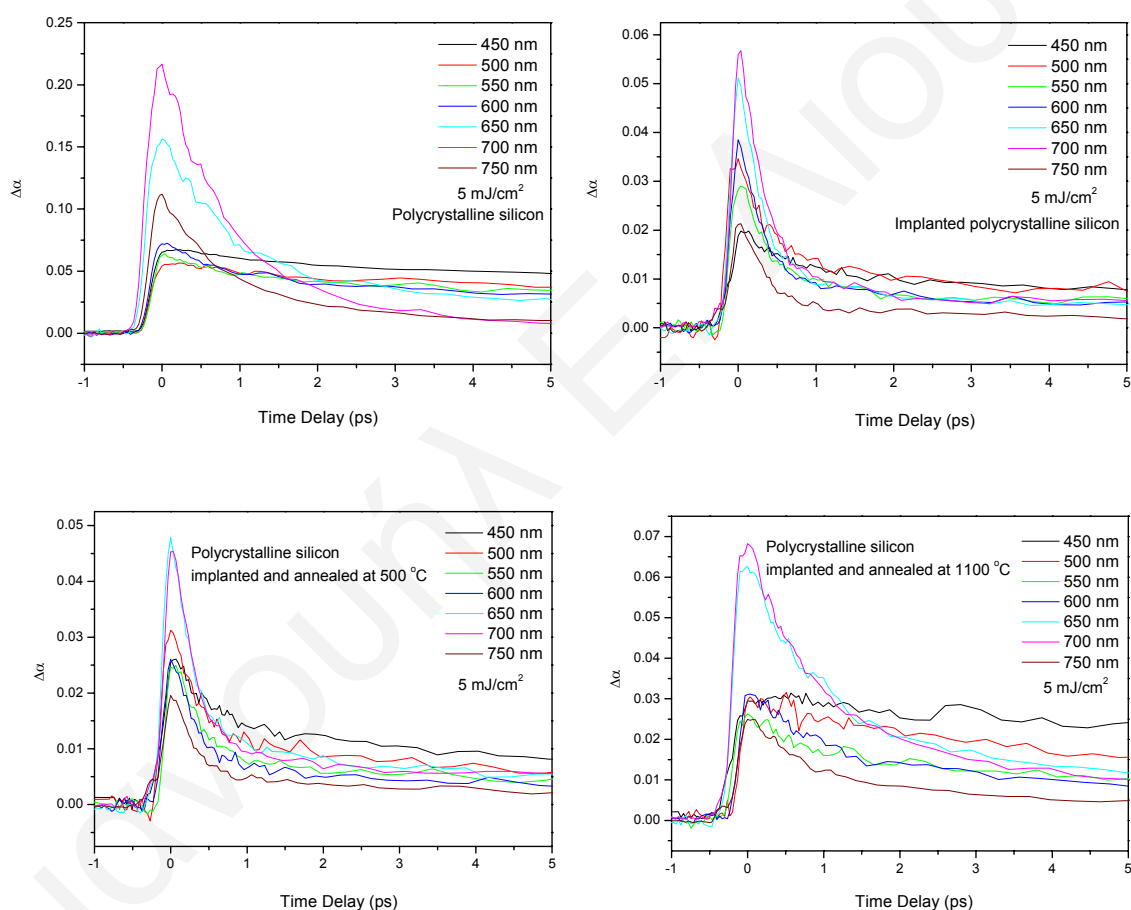
Στην περίπτωση του εμφυτευμένου πολυκρυσταλλικού πυριτίου με ιόντα As, η αλλαγή της απορρόφησης παρουσιάζει επαναφορά στην τιμή ισορροπίας με μια συμπεριφορά παρόμοια με αυτή που παρουσίαζε το δείγμα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου για μεγάλα μήκη κύματος ανίχνευσης. Αυτό πιστεύουμε ότι οφείλεται στην εξω-ενεργειακή μετάβαση των φορέων από το αρχικό επίπεδο διέγερσης σε ένα

διαφορετικό επίπεδο μέσω του μήκους κύματος ανίχνευσης. Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να εξαχθεί από τη συμπεριφορά των μετρήσεων της αλλαγής της διέλευσης του Σχ.5.10. Το γεγονός αυτό οφείλεται σε ατέλειες που πιθανόν έχουν δημιουργηθεί στο εσωτερικό του δείγματος λόγω της ιοντικής εμφύτευσης. Αξίζει να σημειώσουμε όμως ότι και το δείγμα αυτό παρουσιάζει εντονότερα φαινόμενα κορεσμού στο μήκος κύματος των 750 nm σε αναλογία με το πολυκρυσταλλικό δείγμα.

Για το εμφυτευμένο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με θερμική ανόπτηση στους 500 °C, η αλλαγή της απορρόφησης ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο χωρίς να εμφανίζει κάποια οπτική εξω-ενεργειακή μετάβαση. Όμως, μετά το μήκος κύματος ανίχνευσης των 600 nm, η αλλαγή στην απορρόφηση αποκτά έντονες θετικές τιμές σε μικρό χρονικό διάστημα και γρήγορη επαναφορά στην τιμή της ισορροπίας. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά φαίνεται και στην αλλαγή της διέλευσης του δείγματος (Σχ.5.13). Τέλος, το εμφυτευμένο δείγμα με θερμική ανόπτηση στους 1100 °C, εμφανίζει μια πολύ αργή συμπεριφορά της επαναφοράς της αλλαγής της απορρόφησης στην τιμή της ισορροπίας μέχρι και το μήκος κύματος ανίχνευσης των 500 nm. Η μείωση του πλάτους της αλλαγής της απορρόφησης στο μήκος κύματος των 500 nm οφείλεται στον κορεσμό που εμφανίζει το αντίστοιχο ενεργειακό επίπεδο το οποίο βρίσκεται σε σύζευξη με το επίπεδο διέγερσης. Στη συνέχεια εμφανίζεται και πάλι μια εξω-ενεργειακή μετάβαση σε διαφορετικό επίπεδο ενέργειας (Σχ.5.13) αποκτώντας παρόμοια συμπεριφορά με την αλλαγή της απορρόφησης του πολύ κρυσταλλικού πυριτίου. Το γεγονός αυτό πιστεύουμε ότι οφείλεται σε πιθανές ατέλειες που έχουν απομείνει στο εσωτερικό του δείγματος ακόμα και σε αυτή τη θερμοκρασία ανόπτησης και οι οποίες τροποποιούν το ενεργειακό διάγραμμα του υλικού.

### 6.3.2 Αλλαγή της απορρόφησης των δειγμάτων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 10 nm-Φαινόμενα της ιοντικής εμφύτευσης και της θερμικής ανόπτησης

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζουμε την αλλαγή της απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης του παλμού ανίχνευσης για τα λεπτά υμένια των 10 nm [51]. Οι αλλαγές στην απορρόφηση των ελευθέρων φορέων από το μήκος κύματος ανίχνευσης αμέσως μετά την ιοντική εμφύτευση με ιόντα As αλλά και για τα επανακρυσταλλωμένα δείγματα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης φαίνονται στο Σχ.6.8.



Σχ.6.8: Αλλαγή της απορρόφησης του υμενίου των 10 nm συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης του παλμού ανίχνευσης για διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα ανίχνευσης με πυκνότητα ενέργειας διέγερσης  $5 \text{ mJ/cm}^2$ . Παρουσιάζονται το πολυκρυσταλλικό υμένιο, το εμφυτευμένο υμένιο με ιόντα As και τα υμένια με θερμική ανόπτηση στους  $500$  και  $1100^\circ\text{C}$  αντίστοιχα.



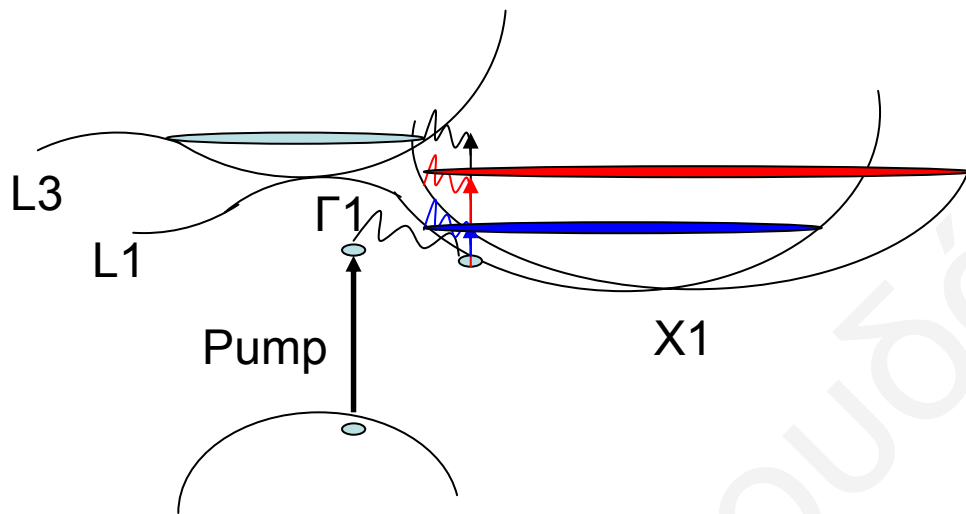
Όπως φαίνεται από τις καμπύλες αυτές, η χρονική απόκριση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του πολυκρυσταλλικού πυριτίου που έχει υποστεί ιοντική εμφύτευση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις ατέλειες του πλέγματος από τον βομβαρδισμό οι οποίες δρουν ως παγίδες επανασύνδεσης. Ειδικότερα στα μικρά μήκη κύματος, η χρονική απόκριση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι της τάξεως των nanoseconds σε αντίθεση με αυτή του εμφυτευμένου υμενίου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης η χρονική απόκριση της αλλαγής της απορρόφησης αυξάνει. Η αλλαγή αυτή φαίνεται καλύτερα στη θερμοκρασία των 1100 °C όπου η χρονική απόκριση για τα μικρά μήκη κύματος παρουσιάζει επαναφορά στην τιμή ισορροπίας μετά από περίπου 50 ps. Ταυτόχρονα, η χρονική απόκριση για τα μεγάλα μήκη κύματος αυξάνεται συγκριτικά με τα προηγούμενα δείγματα σε περίπου 10 ps. Συνεπώς, η μέγιστη θερμική ανόπτηση πρακτικά επαναφέρει ένα μεγάλο μέρος της κρυσταλλικής δομής του πολυκρυσταλλικού πυριτίου.

Επίσης, σε όλες τις καμπύλες της αλλαγής της απορρόφησης, το πλάτος παραμένει σχεδόν σταθερό για τα μήκη κύματος ανίχνευσης 450-600 nm. Στη συνέχεια μεγαλώνει καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος ανίχνευσης μέχρι τα 700 nm και ξαφνικά μειώνεται για μήκος κύματος 750 nm. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε και στο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο πάχους 20 nm και οφείλεται στο ότι οι ελεύθεροι φορείς που δημιουργούνται από την οπτική διέγερση φαίνεται να χρησιμοποιούν το μήκος κύματος ανίχνευσης για να καταλάβουν άδειες καταστάσεις ενεργειών που βρίσκονται πάνω από το επίπεδο διέγερσης και ανήκουν σε διαφορετικό τοπικό ελάχιστο ενέργειας. Βασιζόμενοι στο ενεργειακό διάγραμμα του κρυσταλλικού πυριτίου [52], η οπτική διέγερση φαίνεται να πραγματοποιείται με τη

βοήθεια φωνονίου και οι ελεύθεροι φορείς καταλαμβάνουν μια ολόκληρη ενεργειακή περιοχή στη ζώνη αγωγιμότητας του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Οι φορείς αυτοί όπως φαίνεται και από το διάγραμμα (Σχ.6.9) μπορούν να χρησιμοποιήσουν την ενέργεια ανίχνευσης και να διεγερθούν σε επίπεδα ενέργειας που ανήκουν σε διαφορετικό ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας. Οι μεταβάσεις αυτές μπορεί να είναι άμεσες ή και έμμεσες (με τη βοήθεια εκπομπής φωνονίου). Η αλλαγή της απορρόφησης στην ενεργειακή κατάσταση σύζευξης των ελευθέρων φορέων με την ενέργεια ανίχνευσης πραγματοποιείται μέσω της μέτρησης των αλλαγών της ανακλαστικότητας και διέλευσης του δείγματος. Το διαφορετικό πλάτος της αλλαγής της απορρόφησης και η χρονική επαναφορά στην τιμή της ισορροπίας εξαρτώνται από το βαθμό σύζευξης των δύο ενεργειακών περιοχών και τον τρόπο με τον οποίο οι ελεύθεροι φορείς επανασυνδυάζονται στο αντίστοιχο τοπικό ελάχιστο (μέγιστο) της ζώνης αγωγιμότητας (σθένους). Σύμφωνα με τις μετρήσεις μας, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι οι ελεύθεροι φορείς στα μήκη κύματος που χρησιμοποιούμε μπορούν να βρεθούν σε σύζευξη με τρία τοπικά ελάχιστα της ζώνης αγωγιμότητας. Στις καταστάσεις ενέργειας που ανήκουν στο τοπικό ελάχιστο του σημείου  $\Gamma_1$ , οι φορείς φαίνεται να ζουν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε αντίθεση με το ελάχιστο  $X_1$  το οποίο διαθέτει δύο ενεργειακές καμπυλότητες που σημαίνει διαφορετικό χρόνο ενεργειακής αποδιέγερσης των φορέων. Στις καταστάσεις αυτές οι φορείς φαίνεται να ζουν μερικά picoseconds.

Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση των δειγμάτων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου κάτω από τις συνθήκες ιοντικής εμφύτευσης και θερμικής ανόπτησης μπορούν να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα. Η χρονική διάρκεια απόκρισης του υλικού μικραίνει αμέσως μετά την ιοντική εμφύτευση και επαναφέρεται σχεδόν στην αρχική του κατάσταση με αρκετά υψηλή θερμική ανόπτηση. Η χρονική απόκριση του

υλικού εξαρτάται άμεσα από το πάχος του υμενίου το οποίο είναι άμεση συνέπεια του μεγέθους των μικροκρυσταλλιτών που θα σχηματιστούν στο εσωτερικό του υλικού.



Σχ.6.9: Σχηματικό ανάλογο του ενεργειακού διαγράμματος του πολυκρυσταλλικού πυριτίου βασισμένο στα βασικά χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού πυριτίου. Παρουσίαση της οπτικής διέγερσης και εμφάνιση συζευγμένων ενεργειακών περιοχών με το επίπεδο διέγερσης των 400 nm.

Αναφερόμαστε σε μικροκρυσταλλίτες έχοντας κατά νου την πλευρική χωρική διάσταση των περιοχών που σχηματίζει το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο. Όσο όμως οι διαστάσεις μικραίνουν οι μικροκρυσταλλίτες μετατρέπονται σε νανοκρυσταλλίτες και η συμπεριφορά της αλλαγής της απορρόφησης κατά συνέπεια και των οπτικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών αλλάζει σημαντικά (βλέπε Κεφ.7) [53].

## Κεφάλαιο 7

# Δυναμική των φορέων σε νανοκρυσταλλίτες πυριτίου-SiNCs

### 7.1 Εισαγωγή

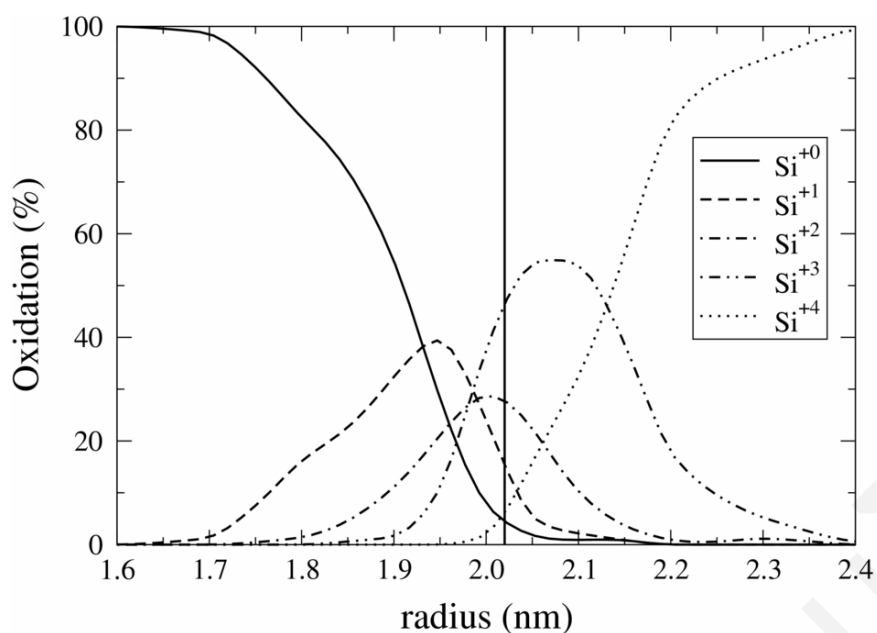
Μέχρι τώρα στην εργασία αυτή ασχοληθήκαμε με τη δυναμική των φορέων που παρουσιάζει το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο ξεκινώντας από διαστάσεις 1  $\mu\text{m}$  και φτάνοντας μέχρι διαστάσεις λεπτών υμενίων πάχους 10 nm. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε μια μελέτη της δυναμικής των φορέων των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου με σκοπό να ολοκληρώσουμε την έρευνα στο πεδίο αυτό. Οι νανοκρυσταλλίτες πυριτίου εμφανίστηκαν τα τελευταία χρόνια και η επιστημονική κοινότητα αφιερώνει ένα μεγάλο μέρος του χρόνου της στην κατανόηση και την κατασκευή τέτοιων νανοδομών [54]. Είναι γνωστό σήμερα ότι οι νανοκρυσταλλίτες πυριτίου μπορούν να κατασκευαστούν με πολλές τεχνικές όπως: ιοντική εμφύτευση διοξειδίου του πυριτίου με ιόντα πυριτίου και άμεση θερμική ανόπτηση, κρυσταλλοποίηση του άμορφου πυριτίου κ.α. Πρόσφατα το Ινστιτούτο

Μικροηλεκτρονικής του Δημόκριτου στην Αθήνα έχει παρουσιάσει μια πρωτοποριακή τεχνική εναπόθεσης πολυκρυσταλλικού πυριτίου σε χαλαζία, άμεση ξηρή οξείδωση σε υψηλή θερμοκρασία και θερμική ανόπτηση για καθορισμένο χρόνο. Με τον τρόπο αυτό υπάρχει η δυνατότητα για πλήρη έλεγχο του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών αλλά και της διάταξής τους. Τα δείγματα των νανοκρυσταλλιτών που θα μελετήσουμε σε αυτό το κεφάλαιο έχουν κατασκευαστεί με την παραπάνω τεχνική. Αρχικά πραγματοποιήθηκε εναπόθεση πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάνω σε χαλαζία στους 580 °C και 300 mTorr για 3.5 min στη συνέχεια το δείγμα τέθηκε σε ξηρή οξείδωση στους 900 °C για 20 min με σκοπό τη δημιουργία διοξειδίου του πυριτίου. Μετά από χρόνο 10 min, για το σχηματισμό των νανοκρυσταλλιτών στο εσωτερικό του δείγματος πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση για χρόνο 5 min. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε έξι φορές με σκοπό τη δημιουργία έξι περιόδων νανοκρυσταλλιτών στο εσωτερικό του δείγματος. Η δημιουργία και το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών επιβεβαιώθηκε με μετρήσεις εγκάρσιας ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (TEM). Τα δείγματα που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα έρευνα διαθέτουν νανοκρυσταλλίτες μέσου μεγέθους 2.5 και 4 nm αντίστοιχα.

Στις μέρες μας είναι γνωστό ότι το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος [55-57] και την αποδοτικότητα της φωτοφωταύγειας [58]. Με ρύθμιση των διαστάσεων των νανοκρυσταλλιτών μπορεί κανείς να κατασκευάσει δείγματα με φωτοφωταύγεια σχεδόν σε όλη την ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Με τον τρόπο αυτό το πυρίτιο έρχεται ξανά στο προσκήνιο της μικροηλεκτρονικής και της μοντέρνας οπτικής. Η κατασκευή διόδων και συστημάτων νανοτεχνολογίας αποτελεί στα χρόνια μας μια πραγματική πρόκληση. Ταυτόχρονα, βασικά ερωτήματα για την προέλευση της αποδοτικότητας

σε φωτοφωταύγεια και την αλλαγή του ενεργειακού χάσματος παραμένουν ακόμα αναπάντητα. Θεωρητικά μοντέλα και προσομοιώσεις με αλγορίθμους Monte Carlo [59] προσπαθούν να δώσουν απάντηση στα παραπάνω. Πειραματικές επιβεβαιώσεις του μεγέθους του ενεργειακού χάσματος έρχονται από μετρήσεις φωτοφωταύγειας [60] και ελλεισομετρίας [61] παρουσιάζοντας μερική αντιπαράθεση με τη θεωρητική πρόβλεψη του μεγέθους του ενεργειακού χάσματος όπως αποδεικνύει η θεωρία τού κβαντικού περιορισμού των διαστάσεων (Quantum confinement) [62]. Πρόσφατα βελτίωση των προβλέψεων στην περιοχή νανοκρυσταλλιτών με διαστάσεις  $<3$  nm προέρχεται από τις προσομοιώσεις Monte Carlo. Οι προσομοιώσεις αυτές λαμβάνουν υπόψη τους τη δυναμική (ενεργειακή) συμπεριφορά του υλικού που φιλοξενεί τους νανοκρυσταλλίτες, την τροποποίηση των δεσμών των νανοκρυσταλλιτών στη διεπιφάνεια τους [63] με το διοξείδιο του πυριτίου καθώς και τις ατέλειες στο εσωτερικό τού κάθε νανοκρυσταλλίτη [64]. Σήμερα, με βάση τις προσομοιώσεις αυτές γνωρίζουμε ότι μεταξύ τού κάθε νανοκρυσταλλίτη και του διοξειδίου του πυριτίου υπάρχει μια διεπιφάνεια η οποία δεν είναι απότομη αλλά φθίνει σταδιακά μέσα σε διαστάσεις 0.7 nm. Η διεπιφάνεια αυτή αποτελείται από υπο-οξείδια του πυριτίου ξεκινώντας από  $\text{Si}^{+1}$  κοντά στο νανοκρυσταλλίτη και φτάνοντας  $\text{Si}^{+3}$  κοντά στο διοξείδιο του πυριτίου (Σχ.7.1).

Το γεγονός ότι το ενεργειακό χάσμα των νανοκρυσταλλιτών με διαστάσεις  $<3$  nm πειραματικά φαίνεται να είναι μικρότερο από αυτό που προβλέπει η θεωρία κβαντικού περιορισμού, πρόσφατα αποδόθηκε στην ύπαρξη διπλών δεσμών των ατόμων του πυριτίου του κάθε νανοκρυσταλλίτη με τη διεπιφάνεια (oxygen-related localized interface states). Το μειονέκτημα αυτών των προβλέψεων είναι ότι οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε απομονωμένους νανοκρυσταλλίτες.



Σχ.7.1: Ποσοστό οξείδωσης συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του νανοκρυσταλλίτη. Η κάθετη γραμμή δείχνει τη θέση της διεπιφάνειας του νανοκρυσταλλίτη.

Μια διαφορετική προσέγγιση του θέματος έχει δείξει ότι η συμπεριφορά αυτή του ενεργειακού χάσματος οφείλεται στην παραμόρφωση της διεπιφάνειας των νανοκρυσταλλιτών καθώς και στο εσωτερικό του νανοκρυσταλλίτη. Οι παραμορφώσεις αυτές δημιουργούν εντοπισμένες καταστάσεις και διαπλάτνουν τις ενεργειακές ζώνες. Οι διπλοί δεσμοί του οξυγόνου καθώς και οι γέφυρες που υπάρχουν στη διεπιφάνεια φαίνεται να μην έχουν άμεση σχέση με την παραγωγή της φωτοφωταύγειας αφού οι εντοπισμένες καταστάσεις που δημιουργούν βρίσκονται μέσα στις ενεργειακές ζώνες και όχι στο εσωτερικό του χάσματος του ημιαγωγού.

## 7.2 Μετρήσεις της σχετικής ανακλαστικότητας και διέλευσης νανοκρυσταλλιτών πυριτίου

Παρόλο όμως που μεγάλη μελέτη έχει γίνει για την προέλευση της σμίκρυνσης του ενεργειακού χάσματος, οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των

νανοδομών αυτών παραμένουν ακόμα ανεξερεύνητες. Η δυναμική των φορέων στο εσωτερικό αυτών των δομών έρχεται να δώσει απάντηση στα ερωτήματα προέλευσης της φωτοφωταύγειας σε τέτοια υλικά.

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιάσουμε μετρήσεις της αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης δειγμάτων με νανοκρυσταλλίτες διαστάσεων 4 και 2.5 nm αντίστοιχα. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη διάταξη διέγερσης-ανίχνευσης σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας διέγερσης και διαφορετικές ενέργειες ανίχνευσης.

### 7.2.1 Νανοκρυσταλλίτες πυριτίου 4 nm με έξι περιόδους

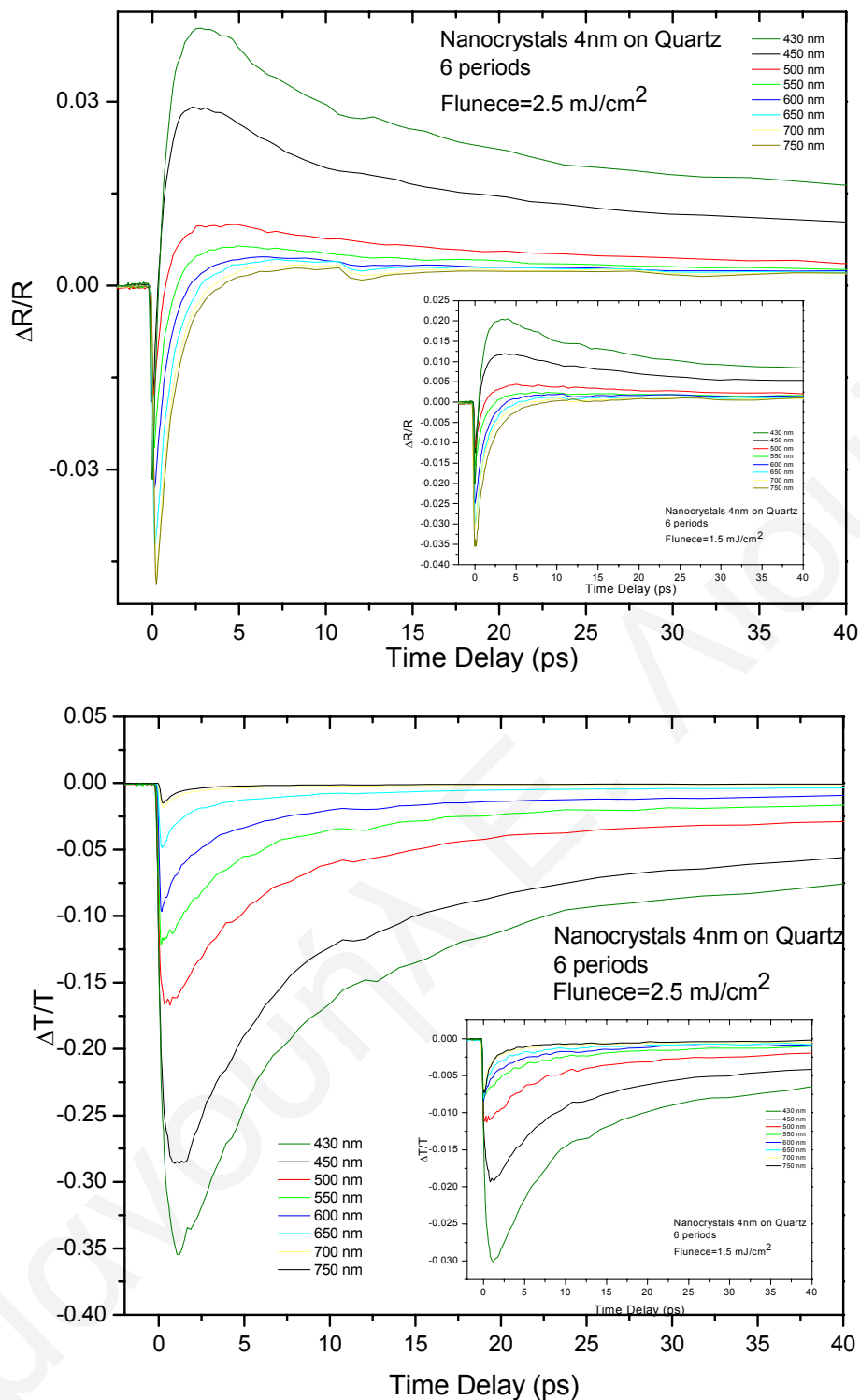
Το πρώτο σετ των μετρήσεων που θα παρουσιάσουμε (Σχ.7.2) αφορά το δείγμα με 4 nm νανοκρυσταλλίτες αμέσως μετά την οπτική του διέγερση με ενέργεια 3.1 eV. Σύμφωνα με τις μετρήσεις φωτοφωταύγειας που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα αυτά, το δείγμα εκπέμπει σε ενέργεια 1.65 eV (750 nm). Αυτό σημαίνει ότι η οπτική διέγερση μεταφέρει τους φορείς από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας έτσι ένα μεγάλο πλήθος ηλεκτρονίων στη ζώνη αυτή (electron sea). Τα μήκη κύματος ανίχνευσης που χρησιμοποιούμε (430-750 nm) ανιχνεύουν αλλαγές του δείκτη διάθλασης και της θερμοκρασίας του πλέγματος αμέσως μετά την οπτική διέγερση.

Από τις μετρήσεις φαίνεται ότι οι αλλαγές της σχετικής ανακλαστικότητας του δείγματος εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις μετρήσεις των δειγμάτων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου μεγαλύτερων διαστάσεων 10 και 20 nm [51]. Αμέσως μετά την οπτική διέγερση η ανακλαστικότητα μειώνεται σε αρνητικές τιμές



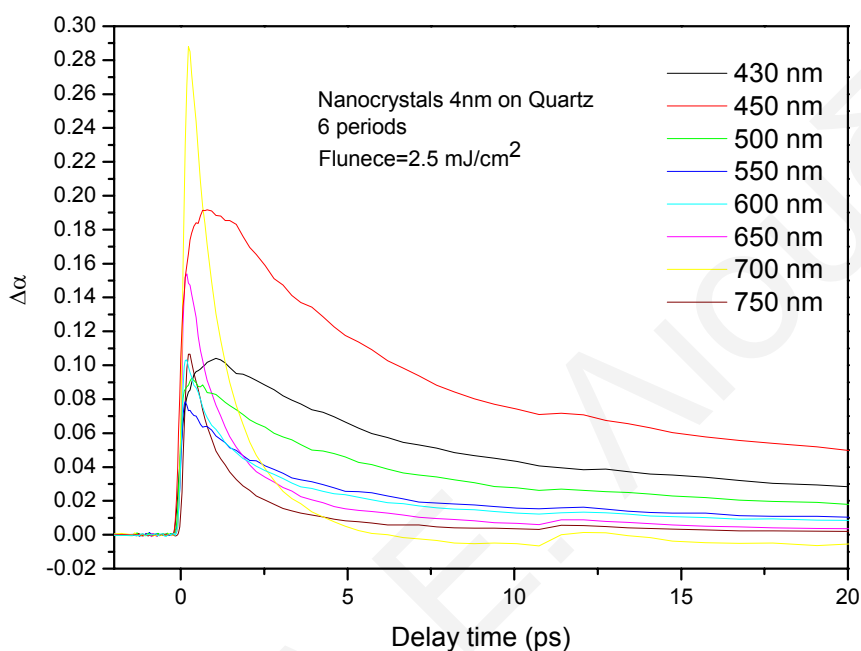
και μετά πηγαίνει γρήγορα σε θετικές τιμές. Η επαναφορά στην τιμή ισορροπίας εμφανίζεται μετά από αρκετά picoseconds. Όπως παρατηρούμε από τις μετρήσεις, για τα μήκη κύματος ανίχνευσης 430 και 450 nm απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος για να επανέλθει η ανακλαστικότητα στην τιμή ισορροπίας σε αντίθεση με τα μεγαλύτερα μήκη κύματος. Στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι με τις μετρήσεις ανακλαστικότητας και διέλευσης που πραγματοποιήσαμε σε αυτό το δείγμα μπορούμε να ανιχνεύσουμε τη δυναμική των καταστάσεων που βρίσκονται πάνω από το επίπεδο διέγερσης μέσω απορρόφησης ελευθέρων φορέων.

Όπως φαίνεται από τις μετρήσεις όταν η ενέργεια ανίχνευσης (430 και 450 nm) είναι κοντά στην ενέργεια διέγερσης (400 nm) η σχετική αλλαγή της ανακλαστικότητας αποκτά έντονες θετικές τιμές για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε αυτές τις ενέργειες οι ελεύθεροι φορείς του δείγματος ανιχνεύουν τη δυναμική των φορέων σε καταστάσεις διαφορετικού τοπικού ελαχίστου από ότι τα άλλα μήκη κύματος. Όταν η ενέργεια ανίχνευσης (750 nm) απομακρύνεται από την ενέργεια διέγερσης (400 nm) η σχετική αλλαγή της ανακλαστικότητας παίρνει αποκλειστικά αρνητικές τιμές γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη διαφορετικού τοπικού ελαχίστου. Ταυτόχρονα, η χρονική διάρκεια απόκρισης του φαινομένου φαίνεται να αυξάνει με τη μείωση της ενέργειας ανίχνευσης και αυτό οφείλεται στη διαφορετική ενεργειακή συμπεριφορά των καταστάσεων. Όπως φαίνεται από τις παρακάτω μετρήσεις, η συμπεριφορά της σχετικής ανακλαστικότητας και διέλευσης παραμένει η ίδια ακόμα και σε μικρότερες πυκνότητες διέγερσης  $1.5 \text{ mJ/cm}^2$ .



Σχ.7.2: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης του δείγματος των νανοκρυσταλλιτών πυριτίου σε διαφορετικά μήκη κύματος ανίχνευσης (430-750 nm) με πυκνότητα ενέργειας 2.5 mJ/cm<sup>2</sup> σε ένα χρονικό παράθυρο των 40 ps. Στα ένθετα φαίνεται η χρονική εξέλιξη της ανακλαστικότητας και διέλευσης του δείγματος με πυκνότητα ενέργειας 1.5 mJ/cm<sup>2</sup>.

Συνδυάζοντας τις παραπάνω μετρήσεις μπορούμε να πάρουμε την αλλαγή της απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης του παλμού ανίχνευσης (Σχ.7.3). Από τις καμπύλες αυτές παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά των μετρήσεων παραμένει η ίδια με αυτή που περιγράψαμε ως τώρα για τα υμένια του πολυκρυσταλλικού πυριτίου 20 και 10 nm [51].

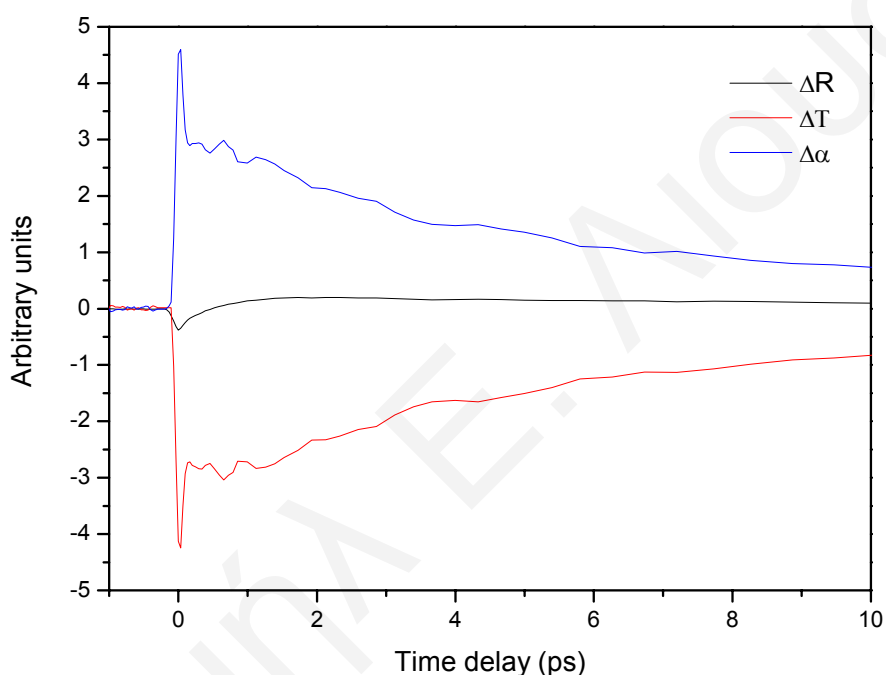


Σχ.7.3: Αλλαγή της απορρόφησης του δείγματος των νανοκρυσταλλιτών 4 nm συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης του παλμού ανίχνευσης για διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα ανίχνευσης με πυκνότητα ενέργειας διέγερσης 2.5 mJ/cm<sup>2</sup>.

### 7.2.2 Νανοκρυσταλλίτες πυριτίου 2.5 nm με έξι περιόδους

Στην περίπτωση των νανοκρυσταλλιτών με μέγεθος 2.5 nm το ενεργειακό χάσμα όπως μετρήθηκε από τις μετρήσεις φωτοφωταύγειας είναι 1.9 eV (650 nm). Η οπτική διέγερση των 400 nm διεγείρει τους φορείς σε ενέργεια 3.1 eV και τα μήκη κύματος ανίχνευσης 500-600 nm ανιχνεύουν την αλλαγή της δυναμικής των ελευθέρων φορέων. Συνδυάζοντας τις μετρήσεις της αλλαγής της ανακλαστικότητας και διέλευσης του δείγματος αυτού μπορούμε να εξάγουμε πληροφορία για την αλλαγή της απορρόφησης. Η αλλαγή της απορρόφησης του δείγματος λόγω της

παρουσίας των ελευθέρων φορέων που δημιουργήθηκαν από το μήκος κύματος ανίχνευσης φαίνεται στο Σχ.7.3. Η χρονική εξέλιξη της αλλαγής της απορρόφησης των 500 nm σε πυκνότητα ενέργειας  $6 \text{ mJ/cm}^2$  παρουσιάζει μια συμπεριφορά όπου αρχικά αποκτά μια απότομη αύξηση και στη συνέχεια επιστρέφει στην τιμή ισορροπίας μέσω δύο διαφορετικών τρόπων χρονικής εξέλιξης. Η αλλαγή στην απορρόφηση  $\Delta\alpha$  λόγω της διέγερσης εμφανίζει μια γρήγορη πτώση και στη συνέχεια μια αργή πτώση στην τιμή της ισορροπίας.



Σχ.7.3: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας, διέλευσης και της εξαγόμενης απορρόφησης για το δείγμα των νανοκρυσταλλιτών μεγέθους 2.5 nm. Η πυκνότητα ενέργειας στο παραπάνω πείραμα ήταν  $6 \text{ mJ/cm}^2$  και το μήκος κύματος ανίχνευσης 500 nm.

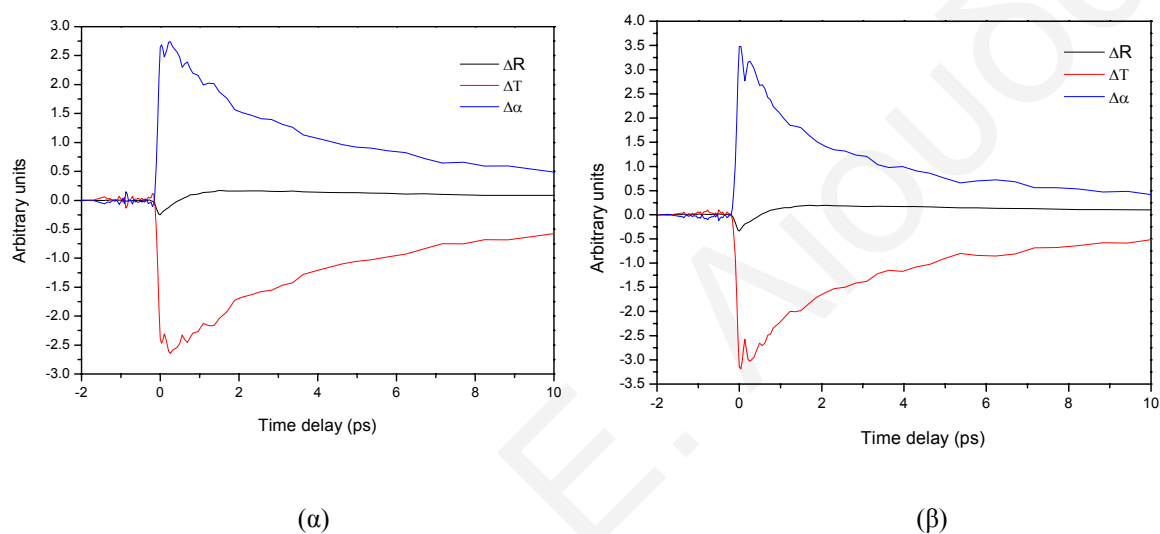
Η συμπεριφορά των μετρήσεων αυτών παραμένει η ίδια ακόμα και για πυκνότητα ενέργειας διέγερσης  $1.5 \text{ mJ/cm}^2$ . Η χρονική εξέλιξη της αλλαγής της απορρόφησης πιστεύουμε ότι περιέχει αρκετή πληροφορία για τον τρόπο με τον οποίο διαμορφώνεται το εσωτερικό των νανοκρυσταλλιτών αλλά και για την προέλευση της αποδοτικότητας της φωτοφωταύγειας. Στην περίπτωση των νανοκρυσταλλιτών με διάμετρο 2.5 nm, ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο των

νανοκρυσταλλιτών είναι μεγαλύτερος άρα φαινόμενα που σχετίζονται άμεσα με τη διεπιφάνεια γίνονται περισσότερο εμφανή. Ταυτόχρονα, η διεπιφάνεια περιέχει ατέλειες λόγω καταστροφής των δεσμών του πυριτίου, υποοξειδία του πυριτίου και ασυμπλήρωτους δεσμούς.

Αμέσως μετά τη διέγερση οι ελεύθεροι φορείς με φωτόνια σχετικά μικρής ενέργειας (που προέρχονται από τη δέσμη ανίχνευσης) εμφανίζουν ενδο-ενεργειακές μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων που έχουν καταληφθεί και καταστάσεων που παραμένουν άδειες. Οι καταστάσεις αυτές είναι κβαντικές καταστάσεις που σχηματίζονται στο εσωτερικό των νανοκρυσταλλιτών λόγω του κβαντικού περιορισμού των διαστάσεων (2 nm). Η απορρόφηση εμφανίζεται από τις καταστάσεις που έχουν καταληφθεί σε αυτές που είναι άδειες. Στη συνέχεια οι φορείς παγιδεύονται από τις ατέλειες της διεπιφάνειας των νανοκρυσταλλιτών οι οποίες σχηματίζουν καταστάσεις ενεργειών [65]. Οι καταστάσεις αυτές μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες: σε αυτές που οι φορείς παγιδεύονται για αρκετό χρονικό διάστημα (μερικά picoseconds) και σε αυτές που ονομάζονται ρηχές καταστάσεις (shallow states) όπου οι φορείς δε μένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα (μερικές εκατοντάδες femtoseconds). Οι καταστάσεις αυτές μπορούν και πάλι να επαναδιεγερθούν από το μήκος κύματος ανίχνευσης σε ενεργειακές επιφανειακές καταστάσεις με υψηλότερη ενέργεια.

Στο Σχ.7.3 εμφανίζεται μια απορρόφηση λόγω της ύπαρξης των ελευθέρων φορέων η οποία διαρκεί όσο η χρονική διάρκεια του παλμού ανίχνευσης (160 fs) και στη συνέχεια μια γρήγορη πτώση (~200 fs) ακολουθούμενη από μια αργή πτώση της απορρόφησης σε χρονικό διάστημα των 6.5 ps. Σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο

ενεργειών η γρήγορη πτώση της απορρόφησης οφείλεται στις ατέλειες που έχουν σχηματιστεί στη διεπιφάνεια των νανοκρυσταλλιτών και δημιουργούν ρηχές καταστάσεις ενεργειών και η αργή πτώση οφείλεται στις ενεργειακές καταστάσεις οι οποίες παγιδεύουν τους φορείς για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα [66]. Οι καταστάσεις αυτές είναι υπεύθυνες για τη μεγάλη αποδοτικότητα που εμφανίζει το δείγμα σε φωτοφωταύγεια.



Σχ.7.4: Χρονική εξέλιξη της αλλαγής της ανακλαστικότητας, διέλευσης και της εξαγόμενης απορρόφησης για το δείγμα των νανοκρυσταλλιτών μεγέθους 2.5 nm. Η πυκνότητα ενέργειας στο παραπάνω πείραμα ήταν 6 mJ/cm<sup>2</sup> και το μήκος κύματος ανίχνευσης είναι 550 nm (α) και 600 nm (β) αντίστοιχα.

Για μεγαλύτερα μήκη κύματος (Σχ.7.4) κατά συνέπεια μικρότερη ενέργεια ανίχνευσης το δείγμα παρουσιάζει και πάλι αυξημένη αλλαγή της απορρόφησης λόγω των ελευθέρων φορέων αλλά η γρήγορη πτώση που ήταν περισσότερο εμφανής στο μήκος κύματος ανίχνευσης των 500 nm φαίνεται να επικαλύπτεται από μια δεύτερη διέγερση και κατά συνέπεια απορρόφηση. Στις περιπτώσεις αυτές πιστεύουμε ότι η παγίδευση των φορέων από τις ατέλειες (traps) της διεπιφάνειας είναι εντονότερη με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού μεταφοράς των φορέων από τις ρηχές στις

βαθιές παγίδες. Ταυτόχρονα, ο χρόνος που οι φορείς αυτοί παραμένουν στις ενεργειακές καταστάσεις τις διεπιφάνειας φαίνεται να αυξάνεται σε 17 ps. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει και πάλι την προέλευση της φωτοφωταύγειας του δείγματος.

## Κεφάλαιο 8

### Συμπεράσματα

Σήμερα που το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο αποτελεί ένα από τα κυριότερα υλικά για την κατασκευή μικροηλεκτρονικών διατάξεων και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, η σμίκρυνση των διαστάσεών του ανοίγει μεγάλους ορίζοντες στον τομέα της μοντέρνας οπτικής και της οπτοηλεκτρονικής. Η κατασκευή νανοκρυσταλλιτών και η αυξημένη αποδοτικότητα της φωτοφωταύγειάς τους σχεδόν σε όλο το ορατό φάσμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος [58] αποτελεί μια πραγματική πρόκληση τόσο από πλευράς τεχνολογικής κατασκευής όσο και βασικής έρευνας στον τομέα της νανοτεχνολογίας.

Η συγκεκριμένη ερευνητική εργασία έρχεται να απαντήσει σε μια σειρά καίριων ερωτημάτων που απασχολούσαν την επιστημονική κοινότητα ξεκινώντας από φιλμς διαστάσεων 1  $\mu\text{m}$  και φτάνοντας σχεδόν σε διαστάσεις χίλιες φορές



μικρότερες (2.5 nm). Η κατασκευή αυτών των υλικών και η αλλαγή των δομικών και οπτικών χαρακτηριστικών αμέσως μετά την ιοντική εμφύτευση με ιόντα As και θερμική ανόπτηση από τους 300 °C στους 1100 °C αποτελούν ένα μεγάλο πεδίο έρευνας αυτής της εργασίας. Με χρήση ελλειψομετρικής ανάλυσης καθορίστηκαν οι διηλεκτρικές συναρτήσεις του πολυκρυσταλλικού πυριτίου κάτω από πολλές διαφορετικές συνθήκες ιοντικής εμφύτευσης και θερμικής ανόπτησης [12]. Από τις μετρήσεις αυτές βρέθηκε ότι το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο επανακρυσταλλώνεται μεταξύ των 500-600 °C αποκτώντας κρυσταλλική μορφή και καθορισμό της περιοδικότητας του πλέγματός του. Με τον τρόπο αυτό οι διηλεκτρικές συναρτήσεις και τα δομικά χαρακτηριστικά του υλικού καθορίστηκαν με λεπτομέρεια· στοιχεία τα οποία αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για τη συμπεριφορά των φορέων στο εσωτερικό του υλικού αυτού.

Η μελέτη της δυναμικής των φορέων αυτών των υλικών σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα ανίχνευσης [47] αλλά και σε διαφορετικές πυκνότητες διέγερσης [48] παρουσιάστηκε εκτενώς στην εργασία αυτή. Η σχετική αλλαγή της ανακλαστικότητας και διέλευσης στα πειράματα διέγερσης-ανίχνευσης που πραγματοποιήθηκαν δίνουν σημαντικές πληροφορίες τόσο για τη δομή των υλικών κάτω από της συνθήκες ιοντικής εμφύτευσης και θερμικής ανόπτησης όσο και για την συμπεριφορά της δυναμικής των φορέων στα διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα. Ταυτόχρονα, βασικές ποσότητες της δυναμικής των φορέων όπως ο συντελεστής διάχυσης, ο συντελεστής απορρόφησης, ο χρόνος παγίδευσης των φορέων στις ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος και πολλές άλλες ποσότητες μελετήθηκαν και συγκρίθηκαν σ' αυτή την εργασία. Για την εξαγωγή αυτών των ποσοτήτων από τις μετρήσεις μας χρησιμοποιήθηκε αναλυτικό μοντέλο προσομοίωσης. Το μοντέλο αυτό

χρησιμοποιεί αναλυτική λύση των εξισώσεων διάχυσης των φορέων και της θερμοκρασίας του πλέγματος στο εσωτερικού του υλικού.

Συμπερασματικά, για το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο 1  $\mu\text{m}$ , ο συντελεστής απορρόφησης φθίνει μονοτονικά με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης και παρουσιάζει μικρότερες τιμές για τα μεγαλύτερα μήκη κύματος ανίχνευσης (μικρότερη ενέργεια). Την ίδια στιγμή, ο χρόνος που χρειάζονται οι φορείς για να παγιδευτούν από τις ατέλειες του πλέγματος παρουσιάζει αύξηση με τη θερμική ανόπτηση γεγονός που οφείλεται στη μείωση της πυκνότητας των παγίδων επανασύνδεσης καθώς το πλέγμα αποκτά και πάλι την κρυσταλλική του μορφή. Ο χρόνος αυτός ποικίλει ανάλογα με την ενέργεια ανίχνευσης εμφανίζοντας μικρότερες τιμές για τα μεγαλύτερα μήκη κύματος ανίχνευσης. Επίσης, ο συντελεστής διάχυσης των φορέων του δείγματος αυτού αλλάζει σημαντικά με τη διαμόρφωση της δομής του πλέγματος λόγω θερμικής ανόπτησης αποκτώντας τιμές που κυμαίνονται από 1  $\text{cm}^2/\text{s}$  σε 10  $\text{cm}^2/\text{s}$  για την περίπτωση του άμορφου και κρυσταλλικού πλέγματος αντίστοιχα.

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε και μια εκτενής μελέτη για τη συμπεριφορά της δυναμικής των φορέων κάτω από διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας ανίχνευσης. Στη μελέτη αυτή ήταν εμφανής η χρονική εξάρτηση της συμπεριφοράς των φορέων που περιγράφηκε με το μοντέλο Drude, η ύπαρξη των παγίδων επανασύνδεσης των δειγμάτων κάτω από τις συνθήκες ιοντικής εμφύτευσης αλλά και η γρήγορη επαναφορά των τιμών της ανακλαστικότητας σε θετικές τιμές λόγω αύξησης της θερμοκρασίας του πλέγματος. Στη συνέχεια παρατηρήθηκαν φαινόμενα ελευθέρωσης των φορέων από τις παγίδες του πλέγματος μειώνοντας

αισθητά την αλλαγή της ανακλαστικότητας. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, η συμπεριφορά του εμφυτευμένου δείγματος που έχει υποστεί τη μέγιστη θερμική ανόπτησης είναι τελείως διαφορετική παρουσιάζοντας μεγαλύτερους χρόνους απόκρισης λόγω της μείωσης της πυκνότητας των ατελειών στο εσωτερικό του δείγματος. Από τη μελέτη της μέγιστης αρνητικής αλλαγής της ανακλαστικότητας των δειγμάτων βρέθηκε ότι, το εμφυτευμένο δείγμα χωρίς θερμική ανόπτηση εμφανίζει γραμμική εξάρτηση των δημιουργούμενων φορέων μέχρι μια πυκνότητα διέγερσης όπου φαινόμενα επανασύνδεσης Auger αρχίζουν να γίνονται αισθητά σταθεροποιώντας την αύξηση του σήματος. Την ίδια όμως στιγμή το επανακρυσταλλωμένο δείγμα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου εμφανίζει διφωτονική απορρόφηση με αποτέλεσμα η πυκνότητα διέγερσης των φορέων (μέγιστη αρνητική αλλαγή) να εξαρτάται από το τετράγωνο της ενέργειας διέγερσης.

Βασιζόμενοι στην ανάλυση των μετρήσεων μας πραγματοποιήσαμε προσαρμογή στα πειραματικά μας δεδομένα παίρνοντας πληροφορίες για τους χρόνους επανασύνδεσης των φορέων από τις παγίδες του υλικού, τους χρόνους ελευθέρωσης των φορέων από αυτές τις παγίδες και τους χρόνους επανασύνδεσης με εκπομπή φωτονίου σε κάθε ενέργεια διέγερσης. Χρησιμοποιώντας την ανάλυσή μας και τους αρχικούς χρόνους όπως εξήχθησαν από το θεωρητικό μας μοντέλο με προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα υπολογίσαμε τον συντελεστή της επανασύνδεσης Auger  $0.8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 / \text{ s}$  για το δείγμα με τη μέγιστη θερμική ανόπτηση.

Στη συνέχεια προχωρήσαμε στη μελέτη της δυναμικής των φορέων για υμένια πολυκρυσταλλικού πυριτίου με διαστάσεις 20 και 10 nm, αντίστοιχα. Από τα

αποτελέσματα των μετρήσεών μας διαπιστώσαμε ότι φαινόμενα διάχυσης δεν είναι εμφανή στο εσωτερικό των δειγμάτων του καθαρού πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Με την ιοντική εμφύτευση του υλικού, η σχετική αλλαγή της διέλευσης παρουσιάζει την ύπαρξη δεύτερης κορυφής η οποία γίνεται εντονότερη καθώς μεγαλώνει το μήκος κύματος ανίχνευσης (μικραίνει η ενέργεια ανίχνευσης). Η συμπεριφορά αυτή των μετρήσεων πιστεύουμε ότι οφείλεται στην ύπαρξη δεύτερου κοντινού τοπικού ελαχίστου με αποτέλεσμα τη μετάβαση των φορέων σε αυτό μέσω εξω-ενεργειακών αλληλεπιδράσεων (εκπομπή φωνονίων). Η συμπεριφορά αυτή είναι όλο και πιο εμφανής σε ενέργειες ανίχνευσης που είναι κοντά στα ελάχιστα των ζωνών αυτών.

Συμπερασματικά, οι ελεύθεροι φορείς οι οποίοι δημιουργούνται από την οπτική διέγερση (έμμεση μετάβαση) χρησιμοποιούν την ενέργεια ανίχνευσης για να διεγερθούν σε άδειες καταστάσεις ενέργειας που βρίσκονται πάνω από το επίπεδο διέγερσης. Οι καταστάσεις αυτές μπορεί να ανήκουν σε διαφορετικά τοπικά ελάχιστα της ζώνης αγωγιμότητας. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της αλλαγής της απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης του παλμού ανίχνευσης το ενεργειακό διάγραμμα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πλησιάζει αρκετά τη συμπεριφορά αυτού του κρυσταλλικού πυριτίου με διαφορετικές κορυφές. Η συμπεριφορά των μετρήσεων της αλλαγής της απορρόφησης είναι εμφανώς διαφορετική ανάλογα με το αν το δείγμα έχει υποστεί ιοντική εμφύτευση ή θερμική ανόπτηση σε διαφορετική θερμοκρασία. Ο χρόνος απόκρισης του εμφυτευμένου υλικού είναι μικρότερος συγκριτικά με αυτό του πολυκρυσταλλικού υμενίου. Αυτό οφείλεται στις δημιουργούμενες ατέλειες στο πλέγμα από την ιοντική εμφύτευση. Η χρονική απόκριση επαναφέρεται εν μέρει στις τιμές του πολυκρυσταλλικού πυριτίου μετά από θερμική ανόπτηση στους 1100 °C.

Αυτή η συμπεριφορά της αλλαγής της απορρόφησης παρουσιάζεται και στα υμένια του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάχους 10 nm, με την αξιοσημείωτη διαφορά ότι η χρονική απόκριση των υμενίων είναι εμφανώς μικρότερη. Το διαφορετικό πλάτος της αλλαγής της απορρόφησης και η χρονική επαναφορά στην τιμή της ισορροπίας των υμενίων αυτών εξαρτώνται από το βαθμό σύζευξης των δύο ενεργειακών περιοχών και τον τρόπο με τον οποίο οι ελεύθεροι φορείς επανασυνδυάζονται στο αντίστοιχο τοπικό ελάχιστο (μέγιστο) της ζώνης αγωγιμότητας (σθένους). Σύμφωνα με τις μετρήσεις μας μπορούμε να ισχυριστούμε ότι οι ελεύθεροι φορείς στα μήκη κύματος που χρησιμοποιούμε μπορούν να βρεθούν σε σύζευξη με τρία τοπικά ελάχιστα της ζώνης αγωγιμότητας. Στις καταστάσεις ενέργειας που ανήκουν στο τοπικό ελάχιστο σημείου  $\Gamma_1$ , οι φορείς φαίνεται να ζουν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε αντίθεση με το ελάχιστο  $X_1$  το οποίο διαθέτει δύο ενεργειακές καμπυλότητες που σημαίνει διαφορετικό χρόνο ενεργειακής αποδιέγερσης των φορέων. Στις καταστάσεις αυτές οι φορείς φαίνεται να ζουν μερικά picoseconds.

Στο τελευταίο κομμάτι αυτής της έρευνας ασχοληθήκαμε με τη μελέτη των οπτικών και δομικών ιδιοτήτων νανοκρυσταλλιτών πυριτίου. Προσπαθήσαμε να δώσουμε απαντήσεις σε καίρια ερωτήματα που απασχολούν της ερευνητική κοινότητα και αφορούν το ενεργειακό χάσμα και τη δυναμική των φορέων στο εσωτερικό των δομών αυτών. Διαπιστώσαμε ότι ειδικά στις νανοδομές με διαστάσεις νανοκρυσταλλιτών περίπου 2.5 nm η δυναμική των φορέων καθορίζεται οριστικά από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και από τις δομικές του ιδιότητες. Η διεπιφάνεια των νανοκρυσταλλιτών και η τροποποίηση των δεσμών του πυριτίου στο

εσωτερικό του κάθε ναοκρυσταλλίτη λόγω της παρουσίας γειτονικών ατόμων οξυγόνου παίζουν καθοριστικό ρόλο στη δημιουργία παγίδων επανασύνδεσης που καθηλώνουν τους φορείς για αρκετό χρονικό διάστημα. Οι παγίδες αυτές δημιουργούν επιφανειακές καταστάσεις οι οποίες σε συνδυασμό με την τροποποίηση των ναοκρυσταλλιτών είναι υπεύθυνες για την προέλευση της αυξημένης αποδοτικότητας της φωτοφωταύγειας αυτών των δομών.

Με το πέρας αυτής της εργασίας πιστεύουμε ότι η συγκεκριμένη έρευνα έχει συμβάλει ουσιαστικά στην κατανόηση των δομικών ιδιοτήτων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου δίνοντας καθοριστικές απαντήσεις σε μια σειρά αναπάντητων ερωτήσεων που απασχολούσαν την ερευνητική κοινότητα τα τελευταία χρόνια. Σίγουρα η γνώση αυτών των στοιχείων δημιουργεί την ανάγκη για περαιτέρω βελτίωση των οπτικών και δομικών χαρακτηριστικών των δομών αυτών. Τέλος, πιστεύουμε ότι η εξάρτηση των οπτικών ιδιοτήτων από το μέγεθος του υμενίου αποτελεί σημαντικό στοιχείο στη δημιουργία οπτοηλεκτρονικών συσκευών και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων της εφαρμοσμένης τεχνολογίας και μοντέρνας οπτικής.

## Αναφορές

- [1] T. Kamins, Polycrystalline silicon for Integrated Circuits and Displays, Springer; 2 Edition (July 31, 1998).
- [2] P. Fath and G. Willeke, *Semicond. Sci. Tech.* **9** (1994) 101.
- [3] S. Backus, C. G. Durfee III, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998).
- [4] A. Othonos, *J. App. Phys.* **83** (1998) 1789.
- [5] G. Steinmeyer, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **5** (2003) R1-R15.
- [6] Z. Cheng, A. Furbach, S. Sartania, M. Lenzner, Ch. Spielmann and F. Krausz, *Optics Letters* **24** (1999) 247.

- [7] R. Trebino, Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses, Springer; 3 Edition (2006).
- [8] **E. Lioudakis**, A.G. Nassiopoulou, and A. Othonos, J. Phys: Conf. Ser. **10** (2005) 263.
- [9] A. Brodeur and S.L.Chin, J. Opt. Soc. Am. B **16** (1999) 637.
- [10] C. Nagura, A. Sida, H. Kawano, M. Obara and K. Midorikawa, Appl. Opt. 41 (2002) 3735.
- [11] D. E. Aspnes, A. A. Studna and E. Kinsborn, Phys. Rev. B **29** (1984) 768.
- [12] **E. Lioudakis**, A.G. Nassiopoulou and A. Othonos, Thin Solid Films, **496** (2006) 253.
- [13] M. Fried, T. Lohner, J. M. M. de Nijs, A. van Silfhout, L. J. Hanekamp, Z. Laczik, N. Q. Khánh and J. Gyulai, J. Appl. Phys. **66** (1989) 5052.
- [14] A. Othonos and C. Christofides, Phys. Rev. B **66** (2002) 085206.
- [15] P. K. Basu, Theory of Optical Processes in Semiconductors (Bulk and Microstructures), Clarendon press-Oxford (1997).
- [16] P N Butcher, Rep. Prog. Phys. **30** (1967) 97.
- [17] K-T. Tsen, Ultrafast Dynamical Processes in Semiconductors (Topics in Applied Physics), Springer; 1 edition (April 14, 2004).
- [18] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 454.
- [19] K. Sololowski-Tinten and D. von der Linde, Phys. Rev. B **61** (2000) 2643.
- [20] A. Othonos, Ultrafast Carrier dynamics in Ge and Ge/Si alloys, PhD Thesis (1990).
- [21] F. E. Doany, D. Grischkowsky and C-C. Chi, Appl. Phys. Lett. **50** (1987) 460.
- [22] H. M. van Driel, Phys. Rev. B **35** (1987) 8166.
- [23] A. Othonos, J. Appl. Phys. **83** (1998) 1789.
- [24] A. J. Sabbah and D. M. Riffe, Phys. Rev. B **66** (2002) 165217.



- [25] T. Tanaka, A. Harata and T. Sawada, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 4033.
- [26] B J Garcia, J Martinez and J Piqueras, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **18** (1985) 661.
- [27] J. Vanhellemont and H. E. Maes, A. De. Veirman, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 4454.
- [28] X. Z. Bo, N. Yao, S. R. Shieh and T. S. Duffy, J. C. Sturm, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 2910.
- [29] K. Vdam, P. J. McMarr and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 339.
- [30] E. Lioudakis and A. Othonos, *Opt. Eng.* **44** (2) (2005) 023802.
- [31] S. Ecoffey, D. Bouvet, A. M. Ionescu and P. Fazan, *Nanotechnology* **13** (2002) 290.
- [32] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping Range of Ions in Solids*, Pergamon, Tarrytown, New York, (1985) and J. F. Ziegler and J. P. Biersack, TRIM software, SRIM-version 2003.26 (<http://www.srim.org/>).
- [33] W. J. Weber, *Nucl. Instrum. Meth. B* **166-167** (2000) 98.
- [34] W. J. Weber, F. Gao, R. Devanathan, W. Jiang, C. M. Wang, *Nucl. Instrum. Meth. B* **216** (2004) 25.
- [35] D. E. Aspnes, *Thin Solid Films* **81** (1981) 249.
- [36] G. E. Jellison, Jr. , M. F. Chisholm, and S. M. Gorbatkin, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3348.
- [37] G. E. Jellison, Jr., *Optical Materials* **1** (1992) 41.
- [38] P. Petrik, T. Lohner, M. Fried, N.Q. Khánh, O. Polgár, J. Gyulai, *Nucl. Instrum. Meth. B* **147** (1999) 84.
- [39] P. Gibbon, *Short Pulse Laser Interactions with Matter: An Introduction*, World Scientific Publishing Company (September 30, 2005).
- [40] Daniel J. Kane and Rick Trebino, *IEEE J Quant. Electr.* **29** (1993) 571.
- [41] R.Trebino, D.Kane, *J. Opt. Soc. Am. A* **10** (1993) 1101.

- [42] **E. Lioudakis**, K. Adamou and A. Othonos, *Opt. Eng.* **44** (3) (2005) 034203.
- [43] A. M. Weiner, *Prog. Quant. Electr.*, **19** (1995) 161.
- [44] **E. Lioudakis**, Femtosecond pulse shaping using opened loop and closed loop control strategies via Evolutionary Algorithm, Master Thesis, Department of Physics at the University of Crete, Greece & Foundation of Research and Technology Hellas (FO.R.T.H) (2002).
- [45] **E. Lioudakis**, E. Dimakis, E. Iliopoulos, A. Georgakilas and A. Othonos, *Appl. Phys. Lett.* **88** (12) (2006) 121128.
- [46] **E. Lioudakis**, E. Iliopoulos, A. Georgakilas and A. Othonos, Submitted to *J. Appl. Phys.* (2006).
- [47] **E. Lioudakis**, A.G. Nassiopoulou and A. Othonos, *Appl. Phys. Lett.* **88** (18) (2006) 181107.
- [48] **E. Lioudakis**, A.G. Nassiopoulou and A. Othonos, Revision, *Semicond. Sci. Tech.* (2006).
- [49] **E. Lioudakis**, C. Christofides and A. Othonos, *J. Appl. Phys* **99** (11), June (2006).
- [50] **E. Lioudakis**, C. Christofides and A. Othonos, Revision, *Semicond. Sci. Tech.* (2006).
- [51] **E. Lioudakis**, A.G. Nassiopoulou and A. Othonos, Submitted to *Semicond. Sci. Tech.* (2006).
- [52] Landolt-Bornstein 1982, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol.17, Editors: O. Madeling-M. Schult-H. Weisst, (Springer-New York).
- [53] **E. Lioudakis**, G. Hadjisavvas, P. C. Kelires, A. G. Nassiopoulou and A. Othonos, Submitted to *Physica E* (2006).
- [54] P. Photopoulos, A. G. Nassiopoulou, D. N. Kouvatsos and A. Travlos, *Appl. Phys. Lett.*, **76** , 3588 (2000); A. G. Nassiopoulou, *Encyclopedia of Nanoscience and*

- Nanotechnology, edited by H. S. Nalwa, Vol. **9**, pp. 793-813 (2004); L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo, Nature (London) **408** (2000) 440.
- [55] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 197.
- [56] J. P. Proot, C. Delerue and G. Allan, Appl. Phys. Lett. **61**, 1948 (1992); C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, Phys. Rev. B **48** (1993) 11 024.
- [57] L. W. Wang and A. Zunger, J. Phys. Chem. **98** (1994) 2158.
- [58] F. Iacona, G. Franzó, and C. Spinella, J. Appl. Phys. **87** (2000) 1295.
- [59] G. Hadjisavvas and P. C. Kelires, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 226104.
- [60] B. Garrido, M. López, O. González, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante and C. Bonafos, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 3143.
- [61] L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu, C. Y. Ng, Y. C. Liu and S. Gung, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 121903.
- [62] J. P. Proot, C. Delerue and G. Allan, Appl. Phys. Lett. **61**, 1948 (1992); C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, Phys. Rev. B **48** (1993) 11 024.
- [63] A. Puzder, A.J. Williamson, J. C. Grossman and G. Galli, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 097401.
- [64] P. C. Kelires, E-MRS conference-Symposium C, Interface Structure and Electronic Properties of Silicon Nanocrystals in Amorphous Silicon Dioxide (2006).
- [65] V. I. Klimov, Ch. J. Schwarz, D. W. McBranch and C. W. White, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 2603.
- [66] J. -C. Seo, D. Kim, H. J. Kong, Appl. Phys. A **64** (1997) 445.

# Ερευνητικές Δημοσιεύσεις- Παρουσιάσεις-Συνέδρια-Ερευνητικά Προγράμματα

## Ερευνητικές Δημοσιεύσεις

- 1) **Emmanouil Lioudakis** and Andreas Othonos, “*Ellipsometry on Optically thin Palladium Films on Silicon- Based Substrate: Effects of low concentration of Hydrogen*”, Opt. Eng. **44** (2) (2005) 023802.
- 2) **Emmanouil Lioudakis**, Katerina Adamou and Andreas Othonos, “*Prism Based Ultrafast Pulse Shaping Apparatus*”, Opt. Eng. **44** (3) (2005) 034203.
- 3) **Emmanouil Lioudakis**, “*The technological progress in the ultrafast laser science and its modern applications*”, 9<sup>th</sup> Conference of the Union of Greek and Cypriot Physicists, Nicosia-Cyprus, Proceedings conference (2005).

- 4) **Emmanouil Lioudakis**, A.G. Nassiopoulou, and Andreas Othonos “*Ultrafast Carrier Dynamics in Highly Implanted and Annealed Polycrystalline Silicon Films*”, Journal of Physics: Conference Series **10** (2005) 263.
- 5) **Emmanouil Lioudakis**, A.G. Nassiopoulou and Andreas Othonos, “*Ellipsometric Analysis of Ion Implanted Polycrystalline Silicon Films before and after annealing*”, Thin Solid Films **496** (2) (2006) 253.
- 6) **Emmanouil Lioudakis**, Emmanouil Dimakis, Eleftherios Iliopoulos, Alexandros Georgakilas and Andreas Othonos, “*Ultrafast carrier dynamics in  $In_xGa_{1-x}N$  (0001) epilayers: effects of high fluence excitation*”, Appl. Phys. Lett. **88** (12) (2006) 121128.
- 7) **Emmanouil Lioudakis**, Emmanouil Dimakis, Eleftherios Iliopoulos, Alexandros Georgakilas and Andreas Othonos, “*Ultrafast carrier dynamics in  $In_xGa_{1-x}N$  (0001) epilayers: effects of high fluence excitation*”, Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **13** (13) (2006).
- 8) **Emmanouil Lioudakis**, A.G. Nassiopoulou and Andreas Othonos, “*Probing Carrier Dynamics in Implanted and Annealed Polycrystalline Silicon Thin Films using white light*”, Appl. Phys. Lett. **88** (18) (2006) 181107.
- 9) **Emmanouil Lioudakis**, Constantinos Christofides and Andreas Othonos, “*Study of Annealing Kinetic Effect and Implantation Energy on Phosphorus-Implanted Silicon Wafers using Spectroscopic Ellipsometry*”, J. Appl. Phys. **99** (11) (2006).
- 10) **Emmanouil Lioudakis**, A.G. Nassiopoulou and Andreas Othonos, “*Femtosecond Carrier Dynamics in Implanted and highly Annealed Polycrystalline Silicon: the influence of intensity*”, Revision, Semicond. Sci. Tech. (2006).
- 11) **Emmanouil Lioudakis**, Constantinos Christofides and Andreas Othonos, “*Optical and structural properties of implanted Si wafers: effects of implantation energy and subsequent isochronical annealing temperatures*”, Revision, Semicond. Sci. Tech. (2006).
- 12) **Emmanouil Lioudakis**, Eleftherios Iliopoulos, Alexandros Georgakilas and Andreas Othonos, “*Temporal evolution of effects of ultrafast carrier dynamics in  $In_{0.33}Ga_{0.67}N$ : above and near the bandgap*”, Submitted to J. Appl. Phys. (2006).

- 13) **Emmanouil Lioudakis** and Andreas Othonos, “*Demonstration of high efficiency arbitrary ultrashort laser pulses using computer-controlled prism-based pulse shaper apparatus*”, XXI Panhellenic Solid State and Material Science conference, Nicosia-Cyprus, Proceedings conference (2006).
- 14) **Emmanouil Lioudakis**, Constantinos Christofides and Andreas Othonos, “*Dynamic annealing of phosphorous-implanted silicon wafers using ellipsometric analysis*”, XXI Panhellenic Solid State and Material Science conference, Nicosia-Cyprus, Proceedings conference (2006).
- 15) **Emmanouil Lioudakis**, G. Hadjisavvas, P. C. Kelires, A. G. Nassiopoulou and Andreas Othonos, “*Quantum confinement and interface structure of large Si nanocrystals embedded in  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>*”, Submitted to Physica E (2006).
- 16) **Emmanouil Lioudakis**, A. G. Nassiopoulou and Andreas Othonos, “*Femtosecond carrier dynamics in implanted and annealed ultrathin polycrystalline silicon*”, Submitted to Semicond. Sci. Tech. (2006).
- 17) **Emmanouil Lioudakis**, Loukas Loumakos, A. G. Nassiopoulou and Andreas Othonos, “*Femtosecond carrier dynamics in ultrathin films of polycrystalline silicon: effect of implantation and annealing*”, Submitted to J. Appl. Phys. (2006).

## Παρουσιάσεις-Συνέδρια

- 1) **Emmanouil Lioudakis**, Androula Nassiopoulou, and Andreas Othonos, Second conference on Microelectronics Microsystems and Nanotechnology (MMN) held in Athens (NCSR Demokritos), Greece 14-17 November 2004 entitled “*Ultrafast Carrier Dynamics in Highly Implanted and Annealed Polycrystalline Silicon Films*”.
- 2) **Emmanouil Lioudakis** and Andreas Othonos, “*The technological progress in the ultrafast laser science and its modern applications*”, 9<sup>o</sup> Conference of the Union of Greek and Cypriot Physicists, Nicosia-Cyprus 4-7 February, 2005.

- 3) Mehmet Burhan, **Emmanouil Lioudakis**, Andreas Othonos and Constantinos Christofides, “*Study of InAs Quantum dots structures- Ultrafast carrier dynamics*”, Review Meeting of the European program “FullSpectrum-A new PV wave making more efficient use of the solar spectrum”, 15 May 2005, held in Glasgow.
- 4) **Emmanouil Lioudakis** and Andreas Othonos, XXI Panhellenic Solid State and Material Science conference, held at and funded by the University of Cyprus, Nicosia-Cyprus 28-31 August, 2005 entitled “*Demonstration of high efficiency arbitrary ultrashort laser pulses using computer-controlled prism-based pulse shaper apparatus*”, Reward of better talk-presentation.
- 5) ISNM2005, The 3<sup>rd</sup> International Symposium on Nanomanufacturing, held at and funded by the University of Cyprus, November 3-5, Limassol-Cyprus 2005.
- 6) Final Review Meeting of the European program “*Fabrication Organization and Use of Memories Obtained by Focused Ion Beam –FORUM FIB*“, 30 March 2005, held in Athens (IESL-NCSR Demokritos).

## Συμμετοχή σε Ερευνητικά Προγράμματα

### • European Union Programs:

- 1) Reference - IST-2000-29573

Title-“*Fabrication Organization and Use of Memories Obtained by Focused Ion Beam-FORUM FIB*“ (2002-2004)

Participants: Centre de Recherche sur les Mecanismes de la Croissance Cristalline, Laboratoire de Physique de la Matiere, Institut fur Schicht – und Ionentechnik, Institute of Microelectronics, STMicroelectronics, Philips Electron Optics, Universita Tor Vergata Roma, Photonics and Optoelectronics Research Laboratory (University of Cyprus).

**• Government of Cyprus Programs:**

1) Reference - Π110/2004-PENEK (88,000 EU)

Title - *“Development of programmable pulse shaper using evolutionary algorithm and optimization of the technique pump-probe for characterization new materials of high technology”*

**(2002-2004)**

Participant: University of Cyprus

2) Reference - KY-EΛ/0603/67-Bilateral Co-operation (17,000 EU)

Title - *“Theoretical and experimental analysis of semiconductor nanostructures for optoelectronics-applications”* **(2004-2006)**

Participants: University of Cyprus and University of Crete

3) Reference - Π2/2004-IPE (207,400 EU)

Title - *“Micromachining on new materials using ultrashort laser pulses”* **(2004-2007)**

Participant: University of Cyprus

4) Reference-Leventis Foundation Research Committee (165,500 EU)

Title - *“Pulse Shaping Terahertz Femtosecond Pulses”* **(2004-2007)**

Participant: University of Cyprus

5) Reference - EPYNE/0504/06 -IPE (666,429 EU)

Title - *“Research Center of Ultrafast Science”* **(2004-2008)**

Participant: University of Cyprus, University of Crete, University of Patra, Institute of Electronic Structure and Laser (I.E.S.L) of FO.R.T.H., Energenius Center for Advanced Nanotechnology,



Laboratory of Ultrafast Spectroscopy, Photonics/Nano-Science & Technology Laboratory,  
Institute of Microelectronics, NCSR “Demokritos”.