

хорнгоі

- 1. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- 2. Νομαρχία Ιωαννίνων
- 3. Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας
- 4. Δωδώνη Α.Ε.
- 5. E.T.B.A.
- 6. Δήμος Ιωαννιτών
- 7. Computer Store Ιωαννίνων
- 8. European Environmental Research Institute
- 9. Ελληνική Εταιφεία της Επιστήμης και Τεχνολογίας της Συμπυκνωμένης Ύλης

,

10. Εταιζεία Ηπειζωτικών Μελετών

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το φετινό Ετήσιο Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως, το όγδοο κατά σειρά, έγινε στα Ιωάννινα από 22 έως 25 Σεπτεμβρίου 1992. Στις έξι συνεδριάσεις προφορικής παρουσιάσεως ανακοινώθηκαν 63 εργασίες και στη συνεδρίαση αφίσσας αναρτήθηκαν 72 εργασίες. Δηλαδή ανακοινώθηκαν εν συνόλω 135 εργασίες, άλλες των οποίων διεξήχθησαν σε εσεινητικά εργαστήρια της χώρας μας και άλλες σε εσευνητικά χέντρα του εξωτεριχού με τα οποία οι ερευνητές της ημεδαπής συνεργάζονται. Θα poépei na dieunoinisteí óti oi edyasíes pou upoblýdykan den aziologyúdykan ω s pos to περιεχόμενό τους, αφ΄ ενός διότι όλοι μας είμαστε ώριμοι ερευνητές ώστε ο χαθένας να analambánei thn eubinn parousiásews the ergasás tou kai h krísh na gínetai apó tous συνέδρους και όχι από τους referees, και αφ΄ ετέρου η περιορισμένη σε έκταση περίληψη καθιστά ουσιαστικά αδύνατη την αντικειμενική αξιολόγηση μιας εργασίας και από τον πλέον πλέον έμπειρο referee. Η επιλογή μεταξύ προφορικής παρουσιάσεως και αφίσσας έγινε με βάση την άποψη να παρουσιασθούν αντιπροσωπευτικές εργασίες διαφόρων ομάδων για να γίνει γνωστή η δραστηριότητα τους ενώ συγχρόνως επιδιώχθηκε να παρουσιάσουν τις εργασίες όσο το δυνατόν περισσότεροι ομιλητές. Για το λόγο αυτό υπήρξε ο περιορισμός μιάς μόνο προφορικής παρουσιάσεως ανά ομιλητή. Τέλος, σε μια προσπάθεια ισσόροπης παρουσιάσεως των αναχοινώσεων υπό μορφή αφίσσας, διατέθειχε στο πρώγραμμα αρχετός χρόνος ώστε όλες οι αφίσσες να μελετηθούν άνετα αφ΄ενός και αφ΄ετέφου, δύο συνάδελφοι οι κ.κ. Γ. Γιακουμάκης και Ε. Λιαροκάπης είχαν την καλωσιίνη να μελετήσουν επισταμένως τις αφίσσες και να προσπαθήσουν να παρουσιάσουν μια ολοκληρωμένη εικόνα για αυτές.

Την εναρχτήρια συνεδρίαση χαθώς και το επίσημο δείπνο του συνεδρίου ετίμησαν με την παρουσία τους οι τοπικές αρχές, οι δε τοπικοί φορείς συνέβαλλαν τα μέγιστα στην επιτυχία του συνεδρίου. ο δε πίναχας των χορηγών που ακολουθεί είναι χαραχτηριστικός της σημασίας που του απέδωσαν οι τοπικοί φορείς.

Η οργανωτική επιτροπή εκφράζει τις πλέον θερμές της ευχαριστίες στους χορηγούς καθώς επίσης και σε όλους όσους καθ΄ οιονδήποτε τρόπο συνέβαλλαν στην επιτυχία του συνεδρίου αυτού.

Με την ευχή και τη βεβαιότητα ότι τα επόμενα συνέδοια θα έχουν μεγαλύτερη επιτυχία η οργανωτική επιτροπή περατώνει το έργο της παραδίνοντας στους συνέδρους τον τόμο αυτό των πρακτικών, ο οποίος περιέχει 135 εργασίες, επικαλούμενη συγχρόνως την κατανόηση και επιείκεια των συνέδρων για τυχόν παραλήψεις.

Ιωάννινα Δεκέμβριος, 1992

Η Οργανωτική Επιτροπή

οργανωτική επιτροπή

Αλεξανδρόπουλος Νιχόλαος (Π.Ι.)
Σιμόπουλος Αθανάσιος (ΕΚΕΦΕ "Δ")
Παπαευθυμίου Βασίλειος (Π.Ι.)
Θεοδωρίδου Ειρήνη (Π.Ι.)
Κώτσης Κων/νος (11.1.)
Αναστασάκης Ευάγγελος (Ε.Μ.Π.)
Γιακουμάκης Γεώργιος (Π.Ι.)
Γιαννούλης Παναγιώτης (Π.Π)
Θαναηλάχης Αντώνιος (Δ.Π.Θ.)
Κουρκουτάς Κων/νος (ΤΕΙ Αθηνών)
Μανωλίχας Κων/νος (Α.Π.Θ.)
Μπακάλης Ναούμ (Ε.Ι.Ε.)
Τζανετάκης Παναγιώτης (Π.Κ.)

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ

Ποόεδρος:	Ευθυμίου Παρασκευή (Π.Α.)
Γραμματέας:	Παπανικολάου Νικόλαος (Π.Ι.)
Μέλη:	Ανδοιώτης Αντώνιος (Π.Κ.)
	Γχάμαρη Ελένη (ΕΚΕΦΕ "Δ")
	Παπανικολάου Νικόλαος (Π.Κ.)
	Ποίφτης Γεώργιος (Π.Π.)
	Σπυριδέλης Ιωάννης (Α.Π.Θ.)
	Στοϊμένος Ιωάννης (Α.Π.Θ.)
	Υάχινθος Ιωάννης (Δ.Π.Θ.)

ΕΘΝΙΚΗ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Βαρώτσος Παναγιώτης (Π.Α.) Κωστίχως Αθανάσιος (ΕΚΕΦΕ "Δ") Μηλιά Φανή (ΕΚΕΦΕ "Δ") Μοδινός Αντώνιος (Ε.Μ.Π.) Οικονόμου Ελευθέριος (Π.Κ.) Οικονόμου Νικόλαος (Α.Π.Θ.) Παπαγεωργόπουλος Χρήστος (Π.Ι.) Ρεντζεπέρης Παναγιώτης (Α.Π.Θ.) Ροϊλός Μηνάς (Π.Π.)

ΠΡΟΣΚΕΚΛΗΜΕΝΟΙ ΟΜΙΛΗΤΕΣ

Fritzsche Hellmut (Univ. Chicago) Materlik Gerhard (HASYLAB) Οιχονόμου Ελευθέριος (Π.Κ.) IIPOFPAMMA EYNEAPIOY



Προσφώνηση του Προέδρου της Οργανωτικής Επιτροπής Νικολάου Αλεξανδρόπουλου.

Σεβασμιώτατε, χύριοι εχπρόσωποι των Αρχών, χυρίες και χύροι Σύνεδροι!

Το Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στεφεάς Καταστάσεως, ένας πολυετής και καταξιωμένος θεσμός, που φέρνει κάθε χρόνο για λίγες μέφες κάτω απο την ίδια στέγη Έλληνες επιστήμονες οι οποίοι ασχολούνται με τη βασική και την εφηρμοσμένη έφευνα πάνω σε θέματα της Φυσικής Στεφεάς Καταστάσεως και Επιστήμης των Υλικών, συνέρχεται φέτος στην πόλη μας.

Το εφευνητικό πεδίο της Φυσικής Στεφεάς Καταστάσεως, στου οποίου τα επιτεύγματα βασίστηχε η τεχνολογική επανάσταση, αναπτύχθηκε στη χώρα μας ταχύτερα από χάθε άλλο ερευνητικό πεδίο όπως άλλωστε συνέβει και σε όλο τον άλλο κόσμο. Ο βασικός λόγος της αλματώδους αυτής ανάπτυξης ευρίσκεται στη φύση αυτού χαθ' εαυτού του πεδίου το οποίο παρουσιάζει εξαιρετικό επιστημονικό ενδιαφέρον αρχετό να ικανοποιήσει την επιστημονικη περιέργεια και του πλέον ταλαντούχου ερευνητή ενώ συγχρόνως προσφέρει όσο χανένα άλλο στη βελτίωση της ζωής. Στη θεαματική ανάπτυξη της Φυσικής της Στερεάς Καταστάσεως στη χώρα μας συνέβαλλαν δύο πρόσθετοι λόγοι: ο πρώτος είναι τα γερά θεμέλια που έβαλε και τις σωστές επιλογές που έχανε ο θεμελιωτής αυτού του χλάδου της Φυσιχής στη χώρα μας. Ο δεύτερος οφείλεται σσύτες καθεαυτές τις ιδιομορφίες του ερευνητικού πεδίου. Η μέχοι σήμερα έρευνα πανω στα τόσο ενδιαφέροντα και αποδοτικά θέματα Φυσικής Στερεάς Κατάστασεως, απαιτούσε μιχρή σχετικά επένδυση σε εξοπλισμό, μερικές καλές ιδέες και εντατική προσπάθεια, συνθήκες τις οποίες δεν μονοπωλούσαν τα μεγάλα εσευνητικά κέντρα και οι πολυπρόσωπες επιστημονικές ομάδες. Οι ιδιαιτερότητες αυτές είχαν ως αποτέλεσμα χάθε νέο ερευνητιχό ίδρυμα ή Πανεπιστήμιο να αρχίζει την επιστημονική δραστηριοτητα του αναπτύσσοντας έρευνα επι θεμάτων της Στερεάς Κατάστασεως,.

Η στεφεά κατάσταση καφποφόφησε πολλαπλώς στη χώφα μας, αφ΄ ενός μεν διότι η εφευνητική συνεισφοφά από Έλληνες εφευνητές που ανδφώθηκαν και εφγάστηκαν στην Ελλάδα είναι συγκφίσιμη με την αντίστοιχη των πλέον ανεπτυγμένων χωφών, αφ΄ ετέφου δε κατά την εφευνητική αυτή πφοσπάθεια δημιουφγήθηκε η αναγκαία για την εκπαίδευση των νέων Φυσικών άψυχη και έμψυχη υποδομή, ενώ συγχφόνως μετεφέφθηκε μια πφοηγμένη τεχνογνωσία η οποία διοχετεύθηκε σε πολλές εγχώφιες βιομηχανίες και βιοτεχνίες.

Η σχεδόν ειδυλλιακή αυτή εικόνα πολύ φοβάμαι οτι άρχισε ήδη να ξεθωριάζει. Οι γενικότερες ερευνητικές συνθήκες έχουν διαμορφωθει έτσι ώστε τα προβλήματα τα οποία παρουσιάζουν επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον να διερευνώνται σήμερα ταχύτερα και πληρέστερα με την χρήση άκρως ειδικευμένων τεχνικών και πολυδάπανων συσκευών, συνθηκών απρόσιτων στα ερευνητικά εργαστήρια των περιφερειαχών ΑΕΙ. Οι νέες αυτές συνθήχες που διαμορφώθηχαν, επιβάλλουν την εδευλητική αυλεθλασία των περιορισμένων δυλατοτψτων αποπολωπένων εδλαστηρίων, που θέλουν να συνεχίσουν την ερευνητική τους προσπάθεια, με πολυμελείς ομάδες που διαθέτουν τον αναγκαίο εξοπλισμό και τεχνογνωσία. Εαν αυτό δεν συμβεί οι προβλέψεις για το μέλλον της έρευνας πάνω σε θέματα Φυσικής Στερεάς Κατάστασεως στα περιφερειαχά Πανεπιστήμια είναι απαισιόδοξες με βαθμό απαισιοδοξίας ανάλογο της αποστάσεως του ΑΕΙ από το κτίριο της λεωφόρου Μεσογείων. Διότι τα προβλήματα επιχοινωνίας και συγκοινωνίας δυσχεραίνουν τα μέγιστα κάθε είδους ερευνητική συνεργασία αφ΄ ενός και αφ΄ ετέρου η μη άμεση επαφή με τους εκάστοτε οικούντες στο χτίριο της λεωφόρου Μεσογείων (ΓΓΕΤ) και τους περί αυτών, δίνει σε χάθε ερευνητιχή πρόταση πιθανότητα χρηματοδότησης της αυτής τάξεως μεγέθους με εκείνη της διενέργειας χιονοδρομικών αγώνων υπό την σκιάν των Αιγυπτιακών Πυραμίδων. Για τα απομονωμένα περιφερειαχά ΑΕΙ τέλος υπάρχει ενας ενδογενής παράγοντας που οδηγεί στο εκφυλισμό τους, ο υπάρχων νόμος για τα ΑΕΙ τα στερεί από καθε δυνατότητα ανανέωσης, δημιουργώντας ενα είδος πνευματικής αιμομειξίας, δεδομένου οτι η εξέλιξη των μελών ΔΕΠ δεν απαιτεί μεταχίνηση απο ΑΕΙ σε ΑΕΙ. Εαν δεν διορθωθεί εγχαίρως η υπάρχουσα κακοδαιμονία, τα περιφερειακαά εργαστήρια θα οδεύσουν στην εξαφάνιση με σύγχρονο υποβιβασμό των αντίστοιχων ΑΕΙ σε διδασχαλία και μόνο.

Θα ευχόμουν τα παφαπάνω να ήταν μια πικρόχολη πεσιμιστική προσωπική μεμψιμοιρία, αλλά δυστυχώς φοβάμαι ότι υπάρχει αδιάσειστο κριτήριο που επιβεβαιώνει πλήρως τις μελανές αυτές προβλέψεις. Το αλάνθαστο κριτήριο που προδιαγράφει το μέλλον ενός ερυνητικού ιδρύματος είναι το ενδιαφέρον που δείχνουν ώριμοι αλλά αχόμη και νέοι επιστήμονες να επανδρώσουν τα εργαστήρια του, και καθώς όλοι γνωριζουμε το ενδιαφέρον αυτό εμφανίζεται δραστικά μειωμένο τα τελευταία χρόνια για τα περιφερειαχά ιδρύματα.

Ως προς το θεσμό του Πανελληνίου Συνεδρίου της Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως θα πρέπει ίσως να υπενθυμισθεί οτι άρχισε στη Θεσσαλονίκη το 1982 και είχε πρακτικά τοπικό χαρακτήρα, κινδύνευσε δε το πρώτο συνέδριο να είναι και μοναδικό. Βλέπαμε βέβαια όλοι την αναγκαιότητα ενος τέτοιου συνεδρίου ελάχιστοι όμως ήταν αρκετά αισιόδοξοι ώστε να πιστέψουν ότι θα μπορούσε να εξελιχθεί σε έναν ετήσιο θεσμό. Ο γενικότερος προβληματισμός αφορούσε το εάν το ανθρώπινο δυναμικό και η ερευνητική προσπάθεια θα μπορούσαν να συντηρήσουν ένα ετήσιο συνέδριο υψηλού επιστημονικού επιπέδου. Η πραγματικότητα, όμως, όπως αποδείχτηκε, υπερέβη και τις πλέον αισιόδοξες προβλέψεις και έτσι φέτος το 8° κατά σειρά συνέδριο της Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως συνέρχεται για δεύτερη φορά στην πόλη μας. αφού πραγματοποιήθηκε τουλάχιστο μία φορά σε κάθε πόλη της πατρίδας μας που φιλοξενεί πανεπιστήμιο με θετικές σχολές.

Στο φετινό μας συνέδοιο θα παρουσιαστουν 135 εργασίες, δηλαδή σημαντικά περισσότερες από όσες είχαν υποβληθεί σε όποιοδήποτε άλλο προηγούμενο συνέδοιο. Το γεγονός της αυξημένης αυτής συμμετοχής επιδέχεται πάνω από μια εφμηνεία, η επικφατέστεφη όμως είναι ότι αφ΄ενός η επιστημονική κοινότητα έμπφακτα συμπαφίσταται σε ένα από τα ακφιτικά ΑΕΙ και αφ΄ετέφου εκδηλώνει ότι ο θεσμός αυτός του συνεδφίου έχει καταξιωθεί και έχει κεφδίσει την εμπιστοσύνη και την εκτίμηση όλων σχεδόν εκείνων που συμβάλλουν στην ανάπτυξη της επιστήμης και τεχνολογίας των Υλικών στη χώφα, καθώς επίσης και συμπατφιωτών μας που εφγάζονται στο εξωτεφικό. Εντυπωσιακός είναι ο πίνακας των 37 ιδουμάτων από τα οποία εφευνητές υπέβαλλαν εφγασίες, εκ των οποίων τα 25 ευφίσκονται εκτός των ελληνικών γεωγραφικών συνόφων.

Το συνέδριο αρχικά είχε προγραμματισθεί να γίνει στα νέα κτίρια του Πανεπιστημίου μας, και διότι είναι ο φυσικός χώρος για επιστημονικές εκδηλώσεις ώστε οι φοιτητές μας να εκτίθενται στην άμεση επιστημονική επικοινωνία και διότι θέλαμε με περισσό καμάρι να δείξουμε στους επισκέπτες μας τα νέα μας κτίρια που τα πιστεύουμε αξιοζήλευτα. Δυστυχώς, δεν είχαμε αντιληφθεί την επαναστατική νέα αντίληψη των πραγμάτων, ότι δηλαδή τα Πανεπιστήμια αναβαθμίζονται με το κλείσιμο τους. Έτσι, μετά από τις καταλήψεις σε διάφορα τμήματα του Πανεπιστήμια μας αποφασίσαμε να πραγματοποιήσουμε το συνέδριο στο κέντρο της πόλεως. Η Εταιρεία Ηπειρωτικών Μελετών, η γνωστή σε όλους μας ΕΗΜ, είχε την καλωσύνη να μας φιλοξενήσει στο ωραίο αυτό κτήριο χαρακτηριστικό της μοναδικής Ηπειρώτικης αρχιτεκτονικής και διακοσμητικής.

Το φετινό Συνέδοιο έχει την ευχαισία να τιμήσει την Συνάδελφο χυσία Ευθυμίου για την ποικιλόμορφη προσφορά της στην ανάπτυξη της Στερεάς Καταστάσεως στη χώρα μας. Η χαθηγήτοια χ. Π. Ευθυμίου η οποία προσφέσει επί 40 χρόνια μέσα στην Αχαδημαϊχή χοινότητα, χαι για πρώτη φορά είναι σε θέση να διαθέσει το χρόνο της όπως αυτή επιθυμεί, δηλαδή συνεχίζοντας την έσευνά της ανενόχλητη.

Last but not the least on behalf of the organizing Commettee and the participants, I am glad to wellcome our distinguished guests that are present today and will give very interesting talks during our meeting:

Professor Fritchsche, Professor Materlik, welcome to Ioannina and many thanks for your participation to the 8th Greek Solid State Physics Annual meeting.

Αφού καλοσωρίσαμε τους διακεκομιένους επισκέπτες μας, σας καλοσορίζω εκ μέρους της οργανωτικής επιτροπής, όλους όσους, παρ΄ όλες τις δυσκολίες είστε σήμερα εδώ, για να πραγματοποιηθεί το 8° Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως και παρακαλώ τον Νομάρχη κ. Διδάγγελο να κηρύξει την έναρξη του συνεδρίου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΑΟΜΗ- ΑΤΕΛΕΙΕΣ</u>	19
Ακτινογραφικές μετρήσεις με X-ray powder diffraction και μελέτη με την μέθοδο Rietveld της ένωσης BiOI. Κεραμίδας Κ., Βουτσάς Γ.	21
Θερμοδυναμικές παράμετροι γιά τον σχηματισμό και τη μετάβαση πλεγματικών ανωμαλιών στο KCl. Κωστόπουλος Δ., Βαρώτσος Π.	24
Κουσταλλικά δεδομένα της (2,9-dimethyl-1, 10-phenantroline)2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato copper(11) nitrate. Κεφαμίδας Κ., Βουτσάς Γ., Ρεντζεπέφης Π.	29
Μελέτη των διδυμίων του ημιαγωγού TIBiTe2 με βάση το πρότυπο του κοινού πλέγματος. Δόνη Ε.Γ, Πολυχρονιάδης Ε.Κ.	32
Νέα μέθοδος ανάλυσης της μεταβολής συγκέντιωσης πλεγματικών κενών με την θεομοκικισία στα μέταλλα. Βαικώτους ΙΙ., Ευταξίας Κ., Χατζηκωντής Β.	36
<u>ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ-ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ</u>	37
ί3 και δομή στην επιφανεία (1,1,1) του πυριτίου. Φρουδάκης Γ., Μυστριώτης Α., Φλυτζάνης Ν.	39
Αλληλεπίδραση του Li με την επιφάνεια TaS2 (0001). Παπαγεωργόπουλος Χ., Καμαράτος Μ.	43
Απόθεση Βα σε υδοογονομένη επιφάνεια Si(100)2x1. Βλάχος Δ., Καμαράτος Μ., Παπαγεωργόπουλος Χ.	47
Δικτικόματα εξαρμόσεων σε διεπιφάνειες παραμορφωμένου εξαγωνικού τιτανίου. Κεχαγιάς Θ., Δημητρακόπουλος Γ.Π., Κομνηνού Φ., Αντωνόπουλος Ι.Γ., Καρακώστας Θ.	52
Ιδιότητες συμμετρίας των ατελειών στις διεπιφάνειες χρυσταλλικών υλικών. Δημητρακύπουλος Γ., Καρακώστας Θ.	56
Low temperature transient mobility of Ag / Si(111) 7 x 7. Τοιγγίδης Μ., Biswas R., Ζδέτσης Α., Παπαγεωργόπουλος Χ.	60
Μελέτη των ενδοεπιφανειών στις υπερδομές της φάσης Ni7S6 με μεθόδους ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Λιούτας Χ.Β.	64
Σκέδαση Ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων από περιοδικές δομές. Μοδινός Α., Καραθάνος Β., Στεφάνου Ν.	68
Υπολογισμός πυχνότητας χαταστάσεων φωνονίων επιφάνειας Cu με τη μέθοδο της Μοριαχής Δυναμιχής. Παπανιχολάου Ν.Ι., Ευαγχελ άτο ς Γ. Ποντίχης Β	7 0
	10

10	
XPS Study of SiO2 - MxOy thin coatings obtained by SOL-GEL technology. T $\rho\alpha\pi\alpha\lambda\eta\varsigma\Gamma$., Kozhukharov V., Samuneva B., Stefanov P.	76
HAEKTPONIKH AOMH	81
Αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς προσμίξεων σε Mg. Παπανιχολάου Ν., Στεφάνου Ν.	83
Ανωμαλίες στα φάσματα σχέδασης αχτίνων-Χ σε Β, Βε και C. Παπαδημητρίου Δ.	87
Απώλειες ενειγείας κατά την εμφύτευση 10,11B, 31P και 75As σε στόχους 28Si, 29Si και 30 Si.	
Τσάτης Δ.Ε.	92
Ηλεκτφονική δομή αμόφφων ημιαγωγών στον πραγματικό κόφο, με χρήση μιας απλής διαφανούς μεθόδου. Ζδέτσης Α.Α., Φοουδάκης Γ.Ε.	96
Καταστάσεις στο ενεργειακό χάσμα αμόρφων ημιαγωγών. Κοινάβης Π., Μυτιληναίου Ε. , Ροϊλός Μ.	97
Ολιχή ενέργεια των πουσταλλικών στοιχείων μεταπτώσεως 3d, 4d και 5d. Σιγάλας Μ., Papaconstandopoulos D.A., Μπακάλης Ν.	101
Προχιδιοφισμός της Πυχνότητας Καταστάσεων στο Ενεργειαχό Χάσμα n-Τύπου a-Si:Η με τη Μέθοδο των Θερμιχά Διεγειφομένων Ρευμάτων Καροήτσος Ε., Βόμβας Α, Σωτηφόπουλος Ι., Πομόνη Α.	105
Συστηματική μελέτη συσσωματωμάτων Πυριτίου. Φινινδάκης Γ., Μυστριώτης Α., Ζδέτσης Α., Φλυτζάνης Ν.	110
Υπολογισμοί σε χουστάλλους με προσμίξεις με την δευτεροβάθμια προσέγγιση της μεθόδου των Korringa-Kohn-Rostoker. Ανδριώτης A.N., Faulkner J.S., Yang Wang	114
<u>AEIITA YMENIA</u>	115
Διαμόγκρωτη Μαγνητικών και Ηλεκτοικών Ιδιοτήτων σε Πολυστρωματικά Υμένια Pd-Ni. Αγγελακέφης Μ., Πουλόπουλος Π., Φλεβάφης Ν., Krishnan R., Sousa J.B.	117
Επαναπροσανατολισμός σπιν σε λεπτά υμένια της ενωσεως Nd2Fe14B. Παναγιωτόπουλος Ι., Νικολαΐδης Γ., Ψυχάρης Β., Νιάρχος Δ.	121
Μελέτη και Χαφακτη ρ ισμός Λεπτών Υμενίων SiN με τις Τεχνικές SF και RBS. Πεταλάς Ι., Ασγοθετίδης Σ., Markwitz Α., Παλούρα Ε.	125
Μελέτη των οπτικών παραμέτρων διασπορίες και του ενεργειακού χάσματος σε υμένια πολυκρικπαλλικού πυριτίου. Δαβάζογλου Δ., Κλάδου Ο., Σπυριδάκη Χ.	132

Μεταβατική και ΑC Αγωγιμότητα Λεπτών Υμενίων Ιωδιούχου Νατρίου. Κροντηράς Χ.Α., Ξανθόπουλος Ν.Ι., Πιζάνιας Μ.Ν., Γεωργά Σ.Ν.	136
Πυριτίδια του ΤΙ από πολυστρωματικά υμένια εναλλάξ α-Si/Ti. Χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία (XTEM), φασματοκκοπική ελλειψομετρία και ηλεκτρικές μετρήσεις. Νασιοπούλου Α.Γ., Ταμπούρης Δ., Λογοθετίδης Σ., Φράγκης Ν., Κροντηράς Χ., Γεωργά Σ., Ξανθόπουλος Ν.	137
MAFNHTIKA YAIKA	143
Αντισιδηρομαγνητισμός και Σπιροειδείς Μαγνητικές Φάσεις ενός t - t' - J Μοντέλου. Ψαλτάκης Γ.Χ.	145
Ασινήθης μαγνητική συμπεριφορά των διαμεταλλικών ενώσεων RCo3Ga2. Γκάμαρη-Seale E., Ρούτση-Ευαγγελίδη Χ. , Υάκινθος Ι., Νικολαΐδης Γ.	146
Δομή και Μαγνητικές Ιδιότητες Σωματίων Fe-Al-O. Παπαευθυμίου Β., Μουκαφίκα Α., Μπάκας Θ., Λάνταβος Α., Πομώνης Φ.	151
Διναμική μαγνητικών σολιτονίων. Θεοδωρακόπουλος Ν., Μπακάλης Ν.	155
Ενθεση Πολικανιλίνης σε FeOCl. Μελέτη με Φασματοσκοπία Moessbauer. Μπάκας Θ., Παπαευθυμίου Β., Κανατζίδης Μ., Wu C.	156
Ευστάθεια των Ιδιομοικρών Συντονισμού Ανταλλαγής σε Σιδηφομαγνητικές Σφαίφες. Βολταίφας Π.Α., Μασσαλάς Χ.	161
Κοινσταλλογραφικές και μαγνητικές μετρήσεις της σειράς SmBa2-xSrxCu3O7. Ψυχάρης Β., Μήτρος Χ. , Γκάμαρη-Seale Ε. , Κοικρουδάκης Α., Νιάρχος Δ.	165
Μαγνητικές Ιδιότητες Μικικών Σωματίων Σιδήφου. Παπαευθυμίου Β., Κωστίκας Α., Σιμόπουλος Α., Gangopandhayay S., Χατζηπαναγής Γ.	166
Μαγνητικές και Κουσταλλογραφικές Ιδιότητες του NdFe10Mo2N0.5. Παπαευθυμίου Β., Μουκαρίκα Α., Wang Y.Z., Hadjipanayis G.C., Tang Z.X	171
Μαγνητική συμπεριφορά του CaVO3. Νικολαΐδης Γ., Hirabayiashi M., Kobayiashi H., Ζουγανέλης Γ.	176
Μελέτη με Τετραπολικό Πυρηνικό Συντονισμό (NQR) του Πυρήνα 75As του Μικτού Κρυστάλλου Bb1-x(NH4)xH2AsO4, x=0.01. Παπαντόπουλος Γ., Παπαβασιλείου Γ. Μηλιά Φ	177
Μελέτη της κοινσταλλικής δομής της ένωσης ErCo2FeGa2 και των μακοοσκοπικών μαγνητικών της ιδιοτήτων.	177
Ρούτση-Ευαγγελίδη Χ., Υάχινθος Ι.Κ., Γκάμαρη-Seale Ε.	181
Μελέτη των υλικών Y2Fei7Nx (x=0, 2.7) με φασματοσκοπία Moessbauer και προσομοίωσης της μαγνητικής τους δομής με τη μέθοδο Monte-Carlo.	
Αναγνώστου Μ., Παναγιωτόπουλος Ι., Κωστίκας Α., Ζουγανέλης Γ.	185

11

12	
Όριο διηθήσεως των μακράς εμβέλειας σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στα άμορφα κράματα Fe-Zr και η επίδραση σε αυτό του Nd.	
Νιχολαΐδης Γ., Rao K.V., Νιάρχος Δ.	186
<u>MIKPOHAEKTPONIKH</u>	191
Ανάλυση των DLTS φασμάτων μη εχθετιχών διαβάσεων (Transients) Προερχόμενες από βαθιές παγίδες στο Cu2O. Παπαδημητρίου Λ.	193
Αξιοπιστία διατάτου ΕΕΤο Co Ao σο υπό στοι για μαιρλάς θουνουργατίας	
Αξιοποτιά διατάξεων FEIS GAAS δε υποστρωμά χαμητης θερμοχαιομίς. Κορνήλιος Ν., Λαγκαδάς Μ., Χατζόπουλος Ζ., Κωνσταντινίδης Γ., Παπαβασιλείου Χ., Χρήστου Α.	198
Δομικές και Ηλεκτφικές Ιδιότητες Ετεφοεπαφών GaAlAs/GaAs που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της Επιταξίας Χημικών Δεσμών (CBE).	
Κυφιακίδης Γ., Τσαγκαφάκη Κ., Φφάγκης Ν.	202
Επίδραση της Θερμαχρασίας Αναπτύξεως στη Δημιουργία "Τακτοποιημένης" Δομής στην Ετεροεπαφή In0.49Ga0.51P/GaAs.	• • • •
Βες Σ., Λογοθετιδης Σ., Φραγκης Ν., Γκινούδη Α., Κυριακιδης Γ.	206
Επίδραση των συνθηκών ανάπτυξης στις χαρακτηριστικές Ι-V διόδων Schottky σε Gao.51 Ino.49P.	<u></u>
Γκινουση Δ., Παλουίμα Ε., Φραγκής Ν.	211
Η Τεχνική Silicon Wafer Bonding και η Εφαρμογή της στη Μελέτη των Σημειακών Ατελειών.	
Τσάμης Χ., Ράπτης Ι., Τσουκαλάς Δ., Στοϊμένος Ι.	215
Ηλεκτοικές και οπτικές ιδιότητες ψευδομορφικών δομών InGaAs/AlGaAs. Κορνήλιος Ν., Ζεκεντές Κ., Χαλκιάς Γ., Αημουλάς Α., Ανδρουλιδάκη Μ., Περαντινός Γ., Χρήστου Α.	219
Ουρίστορ του τύπου Al/ a-SiC/ c-Si (p)/ c-Si (n+)/Al.	
Δημητοιάδης Ε.Ι., Γεωργουλάς Ν., Θαναηλάχης Α.	224
Μελέτη της Επίδρασης Νετρονίων σε Διατάξεις MESFET GaAs. Αρπατζάνης Ν., Παπασταματίου Μ., Παπαιωάννου Γ.Ι., Παπαστεργίου Κ., Χρήστου Α.	229
Μινοναμιστικός μετοήσεις, στοροστιτσίτουνών δουνών Ου Λοβί	
Ματασιλείου Χ., Γεωργακίλας Α., Μιχελάκης Κ., Πειχιντινός Γ., Χαλκιάς Γ., Χιήστου Α.	233
Παραμετρικός Χαρακτηρισμός GaAs MESFET για μικροκυματικά ολοκληρωμένα κυκλώματα.	
Παπαβασιλείου Χ., Περαντινός Γ., Μιχελάκης Κ., Χαλκιάς Γ., Χρήστου Α.	237
Παιχασκευή και μελέτη φωτοβολταϊκών στοιχείων CuxS/CsS. Πατρίκως Δ. , Γιαννούλης Π.	241
Πιοσομείωση της Εμφάνισης Αινητικών Ρητινων Ηλεκτιονικής Λιθογιαφίας με Κιιτήριο την Εναποτειθεμένη Ενέργεια.	
Ράπτης Ι., Γλέζος Ν.	245

Προσομείωση της Κατανομής Αρνητικών Ρητινών Ηλεκτρονικής Λιθογραφίας με τη Χρήση μιας Νέας Αναλυτικής Μεθόδου. Γλέτος Ν. Ράπτης Ι. Τσοικαλάς Α. Χατζάκης Μ	249
Υπερδομές Si/Ge με άμεσο χάσμα.	217
Τσέρμπακ Κ., Πολάτογλου Χ., Θεοδώρου Γ.	253
Χαρακτηρισμός του Θαμμένου Οξειδίου των Δομών Simox με Μέθοδο Βασισμένη στην Τεχνική Rate Window.	
Ιωάννου-Σουγλεφίδης Β., Παπαιωάννου Γ.Ι., Δημητφάκης Π., Christoloveannou S.	254
ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ	259
Διηλεκτοική φασματοσκοπία σε νέα σύνθετα υλικά με μεταλλικά εγκλείσματα. Πίσσης Π., Κυρίτσης Α., Καναπίτσας Α., Απέκης Λ., Χριστοδουλίδης Κ.	261
Διοφγανοχασσιτεφικές Ενώσεις του Sn(IV) με Παφάγωγα της Πυφιμιδίνης και Δικετοπιπεφιζίνες.	
Ταυρίδου Π., Τσαγκάρης Ι.Μ., Κόβαλα-Δεμερτζή Δ., Μουκαρίκα Α., Παπαευθυμίου Β.	265
Δονητική μελέτη της Sol-Gel μετατροπής στο σύστημα SiO2-P2O5. Καξκικασίδης Μ., Τεκιπάλης Χ. , Φυρίγος Γ., Κόεδας Γ.	270
Νέοι μηχανικοί αισθητήφες από άμοφφες μαγνητικές ταινίες και σύφματα. Χριστοκρόφου Ε., Νιάρχος Δ.	276
Σύνθεση, ιδιότητες και ^χ ουικός χαρακτηρισμός συμπλοκων ενώσεων του νικελίου (ΙΙ) με το βενζοτριαζόλιο και το 1- μιθυλβενζοτριαζόλιο.	
Διαμαντοπούλου Ε, Περλεπές Σ.Π., Τεοζής Α., Μεντζαφός Δ., Ζαφειρόπουλος Θ.Φ	280
Τριγωνικά διπυραμιδικά σύμπλοκα του σιδήρου ΙΙΙ με βενζοτριαζολικούς παθεμποδιστές διάβρωσης.	
Πλακατούφας Ι., Πεφλεπές Σ, Μπάκας Θ., Παπαευθυμίου Β., Μεντζαφός Δ, Τεφζής Α.	281
Υποστηλωμένος Μοντμοφιλλονίτης με Οξείδια Fe-Al. Μουκαρίκα Α., Μπάκας Θ., Παπαευθυμίου Β., Αάνταβος Α., Γάγγας Ν.	282
Χαραχτηρισμός Περοβοκιτών LaMO3 (M=Ni, Co Mn) Παρασχεινασμένων μέσω Αμπροποικών Σιμπλόχων σε Χαμηλές Θεομογογισίες	
Σκαρίμπας Σ., Πομώνης Φ.Ι., Σδοιπος Α.Θ.	28 6
<u>ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</u>	293
Experimental set up for inelastic X-ray scattering spectroscopy at DESY/HASYLASB. Berthold. A., Mourikis S., Schmitz W., Schute-Schrepping H.	295
Η Πολλαπλή Περίθλαση των Ακτίνων-Χ αποτέλεσμα Συμβολής Ανεξάρτητων Περιθλωμένων Δεσμών.	
Κώτσης Κ.Θ	299
Θεωφητική μελέτη φάσματος Raman ατελών υπεφπλεγμάτων GaAs/AlAs. Κεχφίκος Δ., Briddon P.R., Inkson J.C.	305

Interference by multiple reflections from a direfringent, optically-active plane -parallel plate.	
Wen Τ., Ράπτης Γ.Σ, Αναστασάχης Ε.	309
Μελέτη της επίδρασης λίαν υψηλών υδροστατικών πιέσεων στο CaMoO4 με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman. Χριστόφιλος Δ., Βες Σ., Κουρούκλης Γ.	315
Οπτικές Ιδιότητες και Ηλεκτρονικές Μεταπτώσεις στο SiC(3C) και το SiC(6H). Λογοθετίδης Σ., Πεταλάς Ι., Πολάτογλου Χ.Μ., Johnson R.L., Cardona M.	320
Σινντελεστές, αποδόσεως φθοριζουσών οθονών υπό συνθήκες ακτινοσκόπησης. Γιακουμάκης Γ., Νομικός Κ., Παναγιωτάκης Γ, Μπάκας Θ., Κουτρουμπάς Σ., Ζήσος Α.	326
The Origin of Photo-induced Structural Changes and Optical Anisotropies in Glasses. Fritzche H.	330
Υπεργραμμικότητα της θερμοφωταύγειας της κορυφής 110 C του χαλαξία συναρτήσει του ουθμού θέρμανσης. Κίτης Γ. Χαοιτίδης Κ. Χαοαλάμτους St.	245
	343
Φάσματα Raman της Κυβικής Ζιφκόνιας υπό Μονοαξονική Τάση. Cai. J., Ράπτης Γ.Σ., Αναστασάκης Ε.	349
Φασματοσχοπική Μελέτη Raman του LiYF4 σε Μεταβλητή Πίεση και Θερμοκρασία. Ράπτης Γ., Ράπτης Κ.	356
ΥΛΙΚΑ	361
Διηλεκτφική φασματοσκοπία πολυμεφών ΡΗΕΑ και ΡΗΕΑ/Kevlar. Κυφίτσης Α., Πίσσης Π.	363
Δομή και δυναμικές ιδιότητες νερού σε πόρους υάλου Vycor. Νταουκάκη-Διαμαντή Δ., Laudat J., Πίσσης Π.	368
ΕΡR μελέτη της Ν,Ν'- Διπφόπινο - Αιθυλονεδιαμίνης με CuCl2. Παφασκευάς Σ.Μ., Σαββόγιας Σ., Βασιλάφα Γ., Γκούσκος Ν.	372
Μελέτη Κοαμάτων Αl-Li με Σχέδαση Νετοονίων. Μεογιά Κ., Μεσυλωράς Σ., Al-Hazmi F., Stewart R.J.	376
Μελέτη των Μηχανισμών Χαλάφωσης σε Φυσικό Ζεόλιθο με Χφήση της Μεθόδου των Θεφμικά Διεγεικομένων Ρευμάτων Αποπόλωσης. Βασιλικού -Ντόβα Α.Β., Βυτόγιαννη Ε., Καλογεράς Ι.	380
Μελέτη Φαινομένων Διάχυσης με Απειχονιστικές Τεχνικές Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού σε Τσιμέντα.	
Μελέτη Φαινομένων Διάχυσης με Απειχονιστιχές Τεχνιχές Πυρηνιχού Μαγνητιχού Συντονισμού σε Τσιμέντα. Παπαβασιλείου Γ., Μηλιά Φ., Φαρδής Μ., Λαγανάς Ε., Jarh O., Sepe A., Blinc R.	386
Μελέτη Φαινομένων Διάχυσης με Απειχονιστικές Τεχνικές Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού σε Τσιμέντα. Παπαβασιλείου Γ., Μηλιά Φ., Φαρδής Μ., Λαγανάς Ε., Jarh O., Sepe A., Blinc R. Μέτρηση του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται κατά την γήρανση στερεών μονωτικών υλικών υπό εναλλασόμενη τάση.	386

Παρασκευή πηγμάτων SiO2 και TiO2 με τη μέθοδο μετατροπής κολλοειδούς σε πήγμα (SOL-GEL).	
Παπουτσή Δ., Λιανός Π.	393
Παρατηρήσεις σε πολυμερή στερεά μονωτικά υλικά υπό την επίδραση υψηλών ημιανορθωμένων τάσεων. Χάλαοης Π., Μπούσκας Π., Δέρβος Κ., Κανκαράκης Κ.	396
Συμπλοχες Ενώσεις των 4Ν-Υποκατεστημένων Παραγώγων της 2-Αχετυλοπυριδίνης	
Θειοσεμιχαφβαζόνης με Pd(11). Ντομοπούλου Α.Ε., Κόβαλα-Δεμερτζή Δ.	400
Σύνθεση ΒαΤίΟ3 και ΡΖΤ με την μέθοδο Sol-Gel και χαρακτηρισμός τους. Κόρδας Γ., Γ. Φυρίγος, Τραπάλης Χ., Μ. Καρακασίδης	404
Sol-Gel σύνθεση και μελέτη αμόφφων υλικών στο σύστημα Na2O-B2O3-SiO2. Τραπάλης Χ., Καρακασίδης Μ., Φυρίγος Γ., Κόρδας Γ., Καμίτσος Ε., Χρυσικός Γ., Καπουτσής Ι., Πάτσης Α.	410
Υπολογισμοί μοριακής δυναμικής σε άμορφο πυρίτιο, αναπτύσσοντας αλγορίθμους παράλληλης εκτέλεσης. Ζδέτοπς Α.Δ.	415
Φασματοσκοπία Brillouin Υγρών και Υάλων, Σύγκριση με Υδροδυναμική Θεωρία. Grimsditch M., Ζουμπούλης Η.Σ., Rivier N.	419
ΥΠΕΡΑΓΩΓΟΙ	42 1
Ανάλυση φασμάτων XRD υπεραγωγών του Bi με τη μέθοδο Rievield και σύγκριση των προτεινομένων μοντέλων.	
Παπαγεωργίου Ο., Καλαμιώτου Μ., Περδικάτσης Β., Λεβεντούρη Θ.	423
Επίδραση του μερικού επιλεκτικού προσανατολισμού στην παρασκευή πλήρως προσανατολισμένων δειγμάτων του υπεραγωγού YBa2Cu3Ox.	
Appeviologij O., Medina P.D., Alagoxanijs E.	424
Επίδραση του οξυγόνου σε φυσικές ιδιότητες του πολυκρυσταλλικού συστήματος Y-Ba-Cu-O.	
Γκούσκος Ν., Παπαγεωργίου Ο., Καλαμιώτου Μ.	428
EPR και μαγνητική μελέτη του συστήματος Eu-Ba-Cu-O στην τετραγωνική δομή. Γκούσκος Ν., Λυκοδήμος Β., Λόντος Χ., Γκάμαρη-Seale Ε., Κουφουδάκης Α., Μήτρος Χ., Νιάρχος Δ.	429
EPR και Μετρήσεις Μαγνητικής Επιδεκτικότητας του Συστήματος EuBa2Cu3O6+y. Γκούσκος Ν., Λυκοδήμος Β., Λόντος Χ., Γκάμαρη-Seale Ε., Κουφουδάκης Α., Μήτρος Χ.	433
EPR Μελέτη του πολυκουσταλλικού συστήματος Eu-Ba-Fe-Cu-O. Γκούσκος Ν., Λυκοδήμος Β., Windsch W., Metz Η., Μήτφος Χ., Ψυχάφης Β., Νιάφχος Δ.	434
Ηλεκτφονικός παφαμαγνητικός συντονισμός στην ένωση La-Ba-Sr-Cu-O. Γκούσκος Ν., Λυκοδήμος Β., Παφασκευάς Σ., Windsch W., Metz H., Κουφουδάκης Α., Μήτφος Χ., Γκάμαφη-Seale Ε., Ψυχάφης Β., Νιάρχος Δ.	438

Ηλεχτρονικός Πυρηνικός Συντονισμός της Ένωσης LaSrBaCu3O6+y. Γκούσκος Ν., Λυκόδημος Β., Παρασκευάς Σ., Windsch W., Κουφουδάκης Α., Μήτρος Χ., 442 Γκάμαρη-Seale E., Νιάρχος Δ. Μελέτη του Υπεραγωγού YBa2Cu3CdxO7 με Εξαύλωση Ποζιτρονίων. Λιόλιος Α.Κ., Δεδούσης Σ., Ελευθεριάδης Χ., Μουχτάρη Ε., Νικολόπουλος Κ., 443 Παπαδημητρίου Α., Χαρδαλάς Μ., Χαραλάμπους Στ. Meléty tou pairomerou Hall oto oústyma YBa2Cu3-xFexOy (0 < x < 0.2, 6 < y < 7). Καλλιάς Γ., Παναγιωτόπουλος Ι., Νιάρχος Δ. 447 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ 453 Αναφορά γιά μία παγίδα σε AlxGal-xAs. Γιαχουμάχης Γ., Palmer D.W., Irving A.C., Ευαγγέλου Ε.K. 455 Γαλβανομαγνητικά χαρακτηριστικά ημιαγωγικών επιπέδων κυκλικών δειγμάτων. Κυριάκος Δ.Σ., Βαλασιάδης Ο.Ε. 460 Δέσμευση λόγω της παρουσίας προσμίξεων και θερμικά επαγόμενες συλλογικές κινήσεις σε ασύμμετρα διαμορφωμένα συστήματα Αναγνωστόπουλος Α., Παπαβασιλείου Γ., Μηλιά Φ. 465 Επίδραση της εμφυτεύσεως με ιόντα στην μαγνητοαντίσταση του GaAs υψηλης αντιστάσεως. Μπεκρής Π., Μενούνους Α., Ευθυμίου Π.Κ., Vavilov V.S., Κουρχουτάς Κ.Δ. 470 Επίδραση των Ακτίνων Αλφα στην Φωτοαγωγιμότητα AlGaAs/GaAs σε Χαμηλές Θερμοχρασίες. Ζάρδας Γ.Ε., Ευθυμίου Π.Κ., Συμεωνίδης Χ., Κουσκουτάς Κ.Δ., Γιαννακόπουλος Π.Η. 475 Θερμικώς διεγειρόμενη αποπόλωση στο κούσταλλο LiF:Ca2+. Παπαθανασίου Α.Ν., Γραμματικάκης Ι., Μπόγρης Ν.Γ. 483 Θεωρητική θεμελίωση των συνθηκών μεγίστου στα θερμορρεύματα και πιεζορεύματα αποπόλωσης. Βαρώτσος Π., Ν. Μπόγρης, Κυρίτσης Α. 487 Μελέτη ενεργειακών παραμέτρων στο LiF+Sr++. Μανωλόπουλος Μ., Κατσίκα Β., Γραμματικάκης Ι. 492 Μελέτη μηχανισμών αποχατάστασης σε φυσικούς ασβεστίτες. Μπόγρης Ν.Γ., Γραμματικάκης Ι., Παπαθανασίου Α.Ν., Ντόβα Α.Β. 497 Μελέτη του NTD CZ Si με Εξαύλωση Ποζιτρονίων. Ελευθεριάδης Χ.Α., Λίολιος Κ., Meng Χ.Τ., Δεδούσης Σ., Χαρδαλάς Μ., Χαραλάμπους 501 Στ. Μηχανισμοί αγωγιμότητας και βαθειές παγίδες στην ενδοεπιφάνεια της ετεφοεπαφής β-FeSi2/n-Si. Δημητριάδης Χ., Ευαγγέλου Ε.Κ., Γιακουμάκης Γ.Ε. 505 Σχέδαση βαλλιστικών ηλεκτρονίων σε διδιάστατες δομές. Παπαδόπουλος Γ. 510

Στατικά σολιτόνια σε διδιάστατες επαφές Josephson με παράθυρο. Φλυτζάνης Ν., Caputo J. G.	514
Σύνδεση παραμέτρων πλεγματικών ατελειών ημιαγωγών με μακροσκοπικές ιδιότητες. Βαρώτσος Π., Ευταξίας Κ., Χατζηκωντής Β.	518
Φαινόμενα Ακτινοβόλησης VPE GaAs με Ηλεκτιούνια 0.65 MeV. Κουρκουτάς Κ.Δ., Kovacs B., Ευθυμίου Π.Κ., Szentpali B., Somogyi K , Γιακουμάκης Γ., Banbury P.C.	519
Φαινόμενα διάχυσης και εντοπισμού σε μονοδιάστατα χβαντικά συστήματα. Κατσάνος Δ.Ε., Ευαγγέλου Σ. Ν.	526
Χαστικές Ταλαντώσεις Τάσης στην Περιοχή της Αρνητικής Διαφορικής Αντίστασης της Ένωσης TIGaTe2.	
Χανιάς Μ. Π., Αναγνωστόπουλος Α., Σπυριδέλης Ι.	529
ΠΟΙΚΙΛΑ ΘΕΜΑΤΑ	535
Ένα απλό μοντέλο που εφιηνεύει τις ελαστικές ιδιότητες των ολιβινών στο σύστημα Mg2SiO4-Fe2SiO4. Βαλλιανάτος Φ.	537
Εξαγωγή της Κατανομής Μεγεθών από Πειράματα Σκέδασης σε Μικρές Γωνίες. Μεργιά Κ., Μεσολωκάς Σ	540
Εφαφμογή του μοντέλου cBΩ για τον υπολογισμό της εξάρτησης του ιξώδους με το βάθος, στον Κατώτερο Μανδίνα της 1 ης. Βαλλιανάτος Φ	544
Η εξάρτηση του ιξώδους από την πίεση στα υγρά. Βαλλιανάτος Φ., Ευταξίας Κ.	548
Η σημασία του φαινομένου της πολικότητας στην εκμεπόμενη ηλεκτφομαγνητική ακτινοβολία κατά τη γήφανση πολυμεφών στεφεών μονωτικών. Μπούμμας Π.4	
Μπουρκάς Π.Δ. Ηλεκτρικό φορτίο των μερικών εκκενώσεων κατά την ηλεκτρική γήρανση στερεών πολυμεσών	551
Μοφώνης Α.Ξ., Μπούρκας ΙΙ.Δ., Δέρβος Κ.Θ., Καγκαράκης Κ.Α.	556
Θεωφητική μελέτη των θερμοελαστικών τάσεων που προκαλούνται απο cw laser σε κρισταλλικό πυρίτιο.	
Λιαροχάπης Ε.	560
Κινηματική Θεώρηση της UWMEG κορυφής 222/3-33 και εφαρμογή της στην ανίχνευση πολωμένων ακτίνων-Χ.	
Αλεξανδρόπουλος Ν.Γ., Κώτσης Κ.Θ.	564
Νευφωνιαχά Δίκτυα (Neural Nets). Αφγυφάκης ΙΙ.	571

Ο ενεφγός όγκος για creep και η μεταβολη του με το βάθος στον Κατώτεφο Μανδύα της Γης.	
Βαλλιανάτος Φ., Ευταξίας Κ	572
Πεδίο Έναρξης των μη Γραμμικών Φαινομένων σε Στατικές Ηλεκτρικές Επαφές των Πρακτικών Εφαρμογών.	
Καφαγιαννόπουλος Κ.Γ., Μπούφκας Π.Δ., Δέφβος Κ.Θ. Καγκαφάκης Κ.Α.	577
Recent applications of synchrotron radiation in solid state physics. Materlik G.	581
Σκέδαση νετρονίων και Raman από φρακτόνια. Θεωρία σε σχέση με το πείραμα. Ευαγγέλου Σ.Ν.	582
Σχέδαση φωτός από μη σφαιφιχά σωματίδια πλάσματος. Καφαθάνος Β., Μοδινός Α., Στεφάνου Ν.	583
Φασματικά χάσματα ελαστικών κυμάτων σε περιοδικές δομές. Οικονόμου Ε.	587
Συνεδοία ποος τιμή της καθηγήτοιας κ. Ευθυμίου.	589
Συμπεράσματα	591
Κατάλογος και διευθύνσεις συνέδρων	594
Κατάλογος ιδουμάτων συγγραφέων	601
Ευρετήριο συγγραφέων	602

ΔΟΜΗ - ΑΤΕΛΕΙΕΣ

ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ X-RAY POWDER DIFFRACTION KAI ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ RIETVELD ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΒΙΟΙ

Κ.Γ.ΚΕΡΑΜΙΔΑΣ & Γ.Π.ΒΟΥΤΣΑΣ Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Κρύσταλλοι BiOI παρασκευάστηκαν με την μέθοδο κρυστάλλωσης από αέρια φάση. Σε αμπούλα από χαλαζία αναμίχθηκε Bi2O3 με BiI3 σε στοιχειομετρική αναλογία και σφραγίστηκε σε κενό 10⁻⁵ Torr. Κατόπιν το μείγμα εξαερώθηκε σε θερμοκτασία 480°C. Με σταδιακή ψύξη του υλικού (1°C/h) παρασκευάστηκαν κρύσταλλοι BiOI. Ολο το υλικό ήταν πολυκρυσταλλικό και δεν έγινε δυνατόν να απομονωθεί κάποιος μονοκρύσταλλος.

Για την μελέτη της ένωσης επιλέχθηκε η περίθλαση ακτίνων Χ από σκόνη. Μικρή ποσότητα κονιορτοποιημένου **BiOI** τοποθετήθηκε στο αυτόματο, ελεγχόμενο από computer, περιθλασύμμετρο σκόνης τύπου PHILIPS PW1395 Οι μετρήσεις έγιναν με ακτινοδολία Cu στην περιοχή γωνιών 2θ 10-90° με πλάτος δήματος 0.02° και με χρόνο κάθε μέτρησης 5 sec. Στο Σχήμα 1 φαίνεται το διάγραμμα των μετρηθεισών εντάσεων.





Η επίλυση της δομής στηρίχθηκε στην ισοτυπική δομή του **BiOCL** Keramidas, Voutsas, & Rentzeperis (1992). Η ένωση κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα στην ομάδα συμμετρίας χώρου P4/nmm. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει διαστάσεις: **a= 3.999** και **c= 9.175** Å και περιλαμβάνει 2 ασύμμετρες μονάδες.

Για την δελτίωση των παραμέτρων της δομής χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος RIETVELD (πρόγραμμα WYRIET).[Wiles, D.B., Sakthivel, A & Young, R.A. (1988)] Στο **Σχήμα 2** φαίνεται το διάγραμμα των εντάσεων όπως υπολογίστηκε με τη επιλογή των καταλλήλων παραμέτρων (Παράμετροι θέσεως των ατόμων πολλαπλότητα θέσης, παράμετροι υπόβαθου παράμετροι ασυμετρίας κ.λ.π.) Σαν το καλύτερο Profile των ανακλάσεων επιλέχθηκε η συνάρτηση Lorentzian (Gauchy).



Σχήμα 2 : Διάγραμμα υπολογισθεισών εντάσεων (Μέθοδος RIETVELD)

Οι τελικές θέσεις των ατόμων όπως υπολογίσθηκαν δίνονται στον παρακάτω πίνακα 1:

Πίναχας 1. Θέσεις των ατόμων της ένωσης BiOI

АТОМО	х	Y	Z	ΠΟΛΛΑΠΛ.	
Bi	.25	.25	.314	1.763	
0	.25	.25	.0000	2.335	
I	.25	.25	.6231	2.007	

Στα σχήματα 3 και 4 δίδονται η κλινογραφική προδολή του BiOI και το πολύεδρο σύνταξης του Bi στο BiOI.



Σχήμα 3 : Κλινογραφική Προβολή ΒίΟΙ.



Σχήμα 4 : Πολύεδρο Σύνταξης Bi στο BiOI.

Βιβλιογραφία.

Keramidas, K.G., Voutsas, G.P. & Rentzeperis, P.I. The crystal structure of BiOCl, Zeit. F Krist. (sent for publ). Wiles, D.B., Sakthivel, A & Young, R.A. Program DBW3.2S (WYRIET) for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. (Version 8804) (1988).

"ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΠΛΕΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΝΩΜΑΛΙΩΝ ΣΤΟ ΚΟΙ"

ΥΠΟ ΔΗΜ. ΚΩΣΤΟΠΟΥΛΟΥ¹ και ΠΑΝ. ΒΑΡΩΤΣΟΥ² 1.Παιδαγωγικό Τμήμα Δημοτικής Εκπαίδευσης Παν/μίου Αθηνών 2. Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης Παν/μίου Αθηνών

ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Η ανάλυση των πειραμάτων dc αγωγιμότητας του KCI σε υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με τις τιμές των συντελεστών αυτοδιάχυσης, οδηγεί στις θερμοδυναμικές παραμέτρους s' και h' (εντροπία και ενθαλπία αντίστοιχα) για το σχηματισμό μιας ανωμαλίας Schottky.

Επίσης η ανάλυση πειραμάτων θερμοκρασιακής εξάρτησης του φορτίου των γραμμών μετατόπισης στον κρύσταλλο του ΚCI με μικρή περιεκτικότητα προσμείξεων, οδηγεί στον προσδιορισμό των επιμέρους ενθαλπιών h¹ και h¹ για το σχηματισμό ενός κενού κατιόντος και ενός κενού ανιόντος αντίστοιχα, ως επίσης δε και των αντιστοίχων εντροπιών σχηματισμού s¹ και s¹.

Από τη μελέτη των θερμικώς διεγειρομένων ρευμάτων αποπόλωσης (που προκύπτουν από δίπολα σε κρυστάλλους ΚCI με προσμείξεις δισθενών κατιόντων ή ανιόντων προσδιορίζονται οι παράμετροι για τον επαναπροσανατολισμό των διπόλων αυτών δηλαδή, η αντίστοιχη εντροπία s^m και ενθαλπία h^m.

Στην παρούσα εργασία υποδεικνύεται ότι οι θερμοδυναμικές παράμετροι (s',h'), (s',h'), (s',h') και (s^m,h^m),που αναφέρονται σε διαφορετικές φυσικές διαδικασίες, δεν είναι ανεξάρτητες αλλά συσχετίζονται έτσι, ώστε η ποσότητα s/h να εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες του μητρικού υλικού. Το συμπέρασμα αυτό είναι σε συμφωνία με το θερμοδυναμικό πρότυπο που είχε προταθεί προ ολίγων ετών.

ΘΕΩΡΙΑ

Α. Θερμοδυναμικό πρότυπο για τις σημειακές ανωμαλίες στα στερεά:

Σε πρόσφατη μονογραφία⁽¹⁾ υποδεικνύεται ότι από θερμοδυναμική άποψη η εντροπία μετάβασης s^m σχετίζεται με την ενθαλπία μετάβασης h^mσύμφωνα με τη σχέση:

$$\sum_{i=1}^{s_{i}^{m}} = -\frac{1}{s_{0}^{SL}} \left(\beta B + \left. \frac{d\theta}{d\tau} \right|_{P} \right) \exp \int_{0}^{\tau} \beta dT$$
(1)

όπου Β είναι το ισόθερμο μέτρο συμπιεστότητας (bulk modulus), β ο συντελεστής κυβικής διαστολής και Β[™] το ισόθερμο μέτρο συμπιεστότητας του αρμονικού κρυστάλλου, δηλαδή η τεταγμένη επί της αρχής της ευθείας Β=f(T). Ο δείκτης ο αναφέρεται στη θερμοκρασία T=0° K και P στην υδροστατική πίεση η ποσότητα exp[βdT

προέρχεται από την ολοκλήρωση της $\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{dV}{dT} \right|_{P}$ που οδηγεί στην

$$V = V_0 \exp \int_0^T \beta dT$$
 (2)

όπου το V υποδηλώνει τον όγκο στη θερμοκρασία T και V₀ τον όγκο σε T=0°K. Η σχέση (1) προκύπτει ως εξής:

στη σχέση (1) Στην εργασία [1] διακρίνονται δυο οικογένειες θερμοδυναμικών παραμέτρων, που συνδέονται με το μηχανισμό σχηματισμού των σημειακών ανωμαλιών στα στερεά, τις "<u>ισόχωρες</u>" παραμέτρους σχηματισμού (f) σημειακών ανωμαλιών και τις "<u>ισόβαρείς</u>" παραμέτρους σχηματισμού. Η θεμελιώδης αυτή διάκριση (που στηρίζεται μόνο σε θερμοδυναμικούς συλλογισμούς) οδηγεί τελικά στο συμπέρασμα ότι η "ισοβαρής" εντροπία σχηματισμού s¹ και η "ισοβαρής ενθαλπία σχηματισμού h¹ συσχετίζονται ως εξής:

$$\frac{{}_{B}f}{{}_{h}f} = -\frac{1}{{}_{B}{}_{0}^{SL}} \left(\beta B + \left.\frac{dB}{dT}\right|_{P}\right) \exp \int_{0}^{T} \beta dT$$
(3)

Αποδεικνύεται ^[1] ότι η σχέση αυτή πρέπει να ισχύει όχι μόνο για το σχηματισμό ανωμαλιών Schottky (δηλ.για κενό ανιόντος και κενό κατιόντος σε αλογονούχο άλας αλκαλίων της μορφής A⁺B⁻ αλλά και για το σχηματισμό των επιμέρους σημειακών ανωμαλιών, δηλαδή και για το κενό κατιόντος (ξεχωριστά) <u>και</u> για το κενό ανιόντος.

Β. Υπολογισμός Θερμοδυναμικών παραμέτρων μετάβασης από μετρήσεις ιοντικών θερμορευμάτων.

Η μελέτη των θερμικώς διεγειρομένων ρευμάτων αποπόλωσης (Thermally stimulated depolarization currents) σε κρύσταλλο KCI (ο οποίος έχει προσμείξεις δισθενών κατιόντων ή ανιόντων σε μικρή ποσότητα) οδηγεί στον προσδιορισμό των παραμέτρων επαναπροσανατολισμού των διπόλων.

Οι παράμετροι αυτοί είναι:

α)Η ενέργεια ενεργοποίησης h και

β)Ο προεκθετικός παράγοντας τ_ο, που υπεισέρχεται στη σχέση του Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(\frac{h}{KT})$$

Ο υπολογισμός της εντροπίας μετάβασης s^m γίνεται από τη σχέση ^[1]

$$s_i^m = k \ln \frac{\tau_0^-}{\lambda \overline{v}}$$
 (4)

όπου τо λ υποδηλώνει τον αριθμό των δυνατών τρόπων επαναπροσανατολισμού των διπόλων στο χώρο (χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου) και γ τη συχνότητα κίνησης του ιόντος κατά τη "διεύθυνση" του "φραγμού δυναμικού". Επειδή η συχνότητα αυτή δεν είναι ακριβώς γνωστή, προσεγγίζεται συνήθως με τη συχνότητα Debye Δηλαδή V_D. για την περίπτωση KCI \tilde{v} ≅ v_{D} ≅ 4.5 × 10¹² sec⁻¹ Όσον αφορά τον παράγοντα λ, αυτός προφανώς εξαρτάται από το μηχανισμό επαναπροσανατολισμού των διπόλων στην περίπτωση nn→nn μετάβασης προσεγγίζεται με την τιμή λ =2.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι πειραματικές τιμές των παραμέτρων h^m και s^m για την περίπτωση επαναπροσανατολισμού διπόλων αναγράφονται στον πίνακα Ι. Ο ίδιος πίνακας περιλαμβάνει επίσης και τις θερμοδυναμικές παραμέτρους για άλλες διαδικασίες (δηλαδή σχηματισμού ή μετάβασης) στο KCI. Το σύνολο των τιμών s,h του πίνακα Ι φαίνονται στο διάγραμμα του σχήματος 1. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων η κλίση της ευθείας του σχήματος οδηγεί στην τιμή s/h =4,07 x10⁻⁴ °K⁻¹. Η τιμή αυτή είναι συγκρίσιμη με τις τιμές 4,26x10⁻⁴ °K⁻¹ ^[14], που προκύπτουν από το θερμοδυναμικό πρότυπο, που έχει προταθεί στην εργασία [1]. Υπενθυμίζεται ότι οι τιμές 4,26x10⁻⁴ °K⁻¹ και 5x10⁻⁴ °K⁻¹ προκύπτουν αποκλειστικά από μακροσκοπικά δεδομένα του μητρικού κρυστάλλου. Το γεγονός ότι η ευθεία του σχήματος 1 δε διέρχεται από την αρχή των αξόνων, αποδίδεται στην ασάφεια που υπεισέρχεται από τις (αυθαίρετες) προσεγγίσεις $\tilde{y} = v_p \approx 4,5 \times 10^2 \text{ sec}^{-1} και \lambda \approx 2.$

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

a/a	Φυσική διαδικασία	h (eV)	s (k- units)	Αναφορά
1	Schottky formation	2.54	8.99	4
2	1	2.5	7.5	5
3	N	2.5	7.9	5
4	N	2.59	9.61	6
5	n	2.59	9.29	11
6	11	2.3	4.4	12
7	Cation vacancy formation	1.26	4.53	7
8	Anion vacancy formation	1.33	5.08	7
9	Cation vacancy migration	0.68	2.4	5
10	11	0.73	2.7	6
11	1	0.73	2.4	4
12	Anion vacancy migration	0.85	3.2	4
13	11	0.99	4.14	6
14	H	0.85	4.1	5
15	Migration of SO ₄ ²⁻	1.12	3.9	5
16	Migration of cation vacancy	0.79	2.86	11
17	11	0.67	2.61	12
18	Migration of anion vacancy	0.82	2.94	11
19	11	1.3	10.12	12

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΤΟ ΚΟΙ

20	Mn ²⁺ -V	0.49	-3.99	3
21	*	0.59	-0.99	3
22	Cd ²⁺ -OH	0.57	-2.29	9
23		0.57	-4.4	10
24	(Cd ²⁺ -OH ⁻)x 2 dimer	0.5	-3.8	9
25	Cd ²⁺ -V	0.64	-2.37	9
26	**	0.64	-1.5	10
27	(Cd ²⁺ -V)x 2 dimer	0.52	-3.15	9
28	SO 4 - V	0.85	5.86	13
29	Solubility of SO 4	2.24	6.9	2
30	Solubility of Mn ²⁺	0.79	4.2	3
31	S ^p , h ^p (Διαδικασία pinning)	0.56	2.3	8



Σχήμα 1 :Θερμοδυναμικές παράμετροι σημειακών ανωμαλιών στο KCI για διάφορες διαδικασίες: + Formation, • Migration, □ Pinning, △ Solubility, OAssociation.

Η διακεκομμένη ευθεία αντιστοιχεί στη θεωρητικά αναμενόμενη κλίση από την εργασία [1] και η συνεχής προκύπτει από τα πειραματικά σημεία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- P. Varotsos and K. Alexopoulos, Monography entitled "Thermodynamics of point defects and their relation with bulk properties". North - Holland, (1986) pp. 486
- [2] M. Beniere, M. Chemla and F. Beniere. Solid state Commun. 13 (1973) 1339
- [3] A.Brun, P.Dansas and F.Beniere. J.Phys. Chem. solids 35 (1974) 249
- [4] M. Beniere, M. Chemla and F. Beniere. J. Phys. Chem. Solids <u>37</u> (1976) 525
- [5] L.A.Acuna and P.W.M. Jacobs J. Phys. Chem. Solids <u>41</u> (1980) 595
- [6] S. Chandra and J. Rolfe. Can. J. Phys. 48 (1970) 412
- [7] J.L. Tallon, P.G. Buckley, M.P. Staines and W. H. Robinson. Phil. Mag. <u>B 51</u> (1985) 635
- [8] Tanibayashi and J.Tallon. Phil. Mag. A54 (1986) 743
- [9] K.Kawano, Y. Matsumoto, R. Nakata and M.Sumita. Japanese Journal of Applied Physics, <u>29</u> (1990) 2072
- [10]R.Chaney and W.Fredericks J. Solid state chem. 6, (1973) 240
- [11]Fuller R.G., Marquardt C.L., Reilly M.H. and Wells J.C. Phys.Rev. <u>176</u> (1968)
- [12] Jacobs P.W.M. and Pantelis P. Phys.Rev. 4 (1971) 3757
- [13]D.Kostopoulos, S.Mourikis and P.Varotsos, J.Physique 42 (1981) 1481

[14]C.Varotsos, V.Hadjicontis and K.Eftaxias, Solid state ionics, 26 (1988) 11

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της (2,9-dimethyl-1,10-phenantroline)2,2,6,6-tetramethyl-3,5heptanedionato copper(II) nitrate

Κ. Γ. Κεραμιδάς, Γ. Π. Βουτσάς, Π. Ι. Ρεντζεπέρης

Εργαστήριο Εφηρμοσμένης Φυσικής Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Εισαγωγή

Τα ιόντα του χαλκού αντιδρούν με 1,2-diimines (enR) ή συγγενείς ομάδες για σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων του τύπου $[Cu(enR)2]^2$ οι οποίες βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην αναλυτική χημεία και στην Χημική σύνθεση [Irving & Mellor (1952)]. Η παρούσα ένωση έδειξε ασυνήθιστα και ενδιαφέροντα φάσματα electronic excitation και υπερύθρου γεγονός που οδήγησε στην ανάγκη του προσδιορισμού της δομής της ένωσης με την χρήση περίθλασης ακτίνων Χ.

Πειραματικά

Οι μονοκρύσταλλοι είναι βαθύ κυανού χρώματος ένας δε από αυτούς, πρισματικού σχήματος, κεντρίσθηκε σε ένα τεταρτοκύκλιο περιθλασύμετρο μονοκρυστάλλου τύπου PHILIPS PW1100. Ακριβής εύρεση των παραμέτρων της κυψελίδας έγινε με την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Η ένωσή μας ανήκει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας P2₁/c, η κυψελίδα έχει διαστάσεις **a** = 9.5077(10), **b** = 9.8105(14), **c** = 27.1230(39) Å και περιλαμβάνει 4 ασύμμετρες μονάδες. Συνολικά μετρήθηκαν 7833 ανακλάσεις (στην περιοχή γωνιών 20: 2° < 20 < 47° με hkl: h= 0-10, k= ±11, l= ±30) Οι μετρήσεις έγιναν με την μέθοδο σάρωσης ω/20 χρησιμοποιόντας τη μέθοδο profile analysis. Στην συνέχεια οι ανακλάσεις ομαδοποιήθηκαν και συγχωνεύτηκαν σε 3648 ανεξάρτητες ανακλάσεις με Io > 2σ(Io).

Πίνακας 1. Κρυσταλλικά δεδομένα της (2,9-dimethyl-1,10-phenantroline)2,2,6,6tetramethyl-3,5-heptanedionato copper(II) nitrate

$p = 91.315(13)^{\circ}$ V = 2529.24 Å ³	μ ^λ (Μο Κ _α)	$= 8.50 \text{ cm}^{-1}$ = 0.71069 Å
c = 27.1230(39) Å	Pmeas	$= 1.40 \text{ g.cm}^{-3}$
b = 9.8105(14) Å	Pcalc	$= 1.35748 \text{ g.cm}^{-3}$
a = 9.5077(10) Å	F(000)	= 1083.94
Ομάδα Συμ.: P2 ₁ /c	Z	= 4
Cu(dpm)neocup]NO ₃		

Προσδιορισμός της δομής και βελτίωση των παραμέτρων.

Η θέση του ατόμου του Cu βρέθηκε από σύνθεση Patterson τριών διαστάσεων, ενώ οι θέσεις των υπολοίπων ατόμων εκτός των Υδρογόνων βρέθηκαν με την χρήση σύνθεσης σειρών Fourier τριών διαστάσεων. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν με την χρήση των προγραμμάτων SHELX86, SHELX76 [Sheldrick, (1986, 1976)] και XTAL [Hall & Stewart (1991)].

Η βελτίωση των παραμέτρων έγινε με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Το τελικό στάδιο βελτίωσης με παράγοντες ανισότροπης θερμικής κίνησης για όλα τα άτομα εκτός των υδρογόνων έδωσε R=0.0637. Προσθέτοντας και τα άτομα των υδρογόνων ο δείκτης αξιοπιστείας R έφθασε στην τιμή 0.0496.

Περιγραφή της δομής.

Η κρυσταλική δομή της ένωσης αποτελείται από το τμήμα της ομάδας [Cu(dpm)neocup]⁺ και της νιτρικής ομάδος. Η μοναδιαία κυψελίδα της [Cu(dpm)neocup]NO3 περιέχει 4 μόρια της ένωσης με το άτομο του Cu να έχει αριθμό σύνταξης 5. Το πολύεδρο σύνταξης γύρω από τον Cu(II) είναι μιά στρεβλή τετραγωνική πυραμίδα: το ένα άτομο N του δακτυλίου της διιμίνης (άτομο N₂), τα δύο άτομα Ο του δακτυλίου της διονάτο (O₁,O₂) και το ένα άτομο Ο της νιτρικής ομάδος (O₃) υ_λιματίζουν την τετράγωνη βάση της πυραμίδας. Η κορυφή της πυραμίδας κατέχεται από το δεύτερο άτομο N του δακτυλίου της διιμίνης (N₁).

Ένας από τους δεσμούς Cu-N του δακτυλίου της διιμίνης (Cu-N₂ = 2.0301 Å) είναι συγκρίσιμος με αντίστοιχους που βρέθηκαν σε ανάλογες ενώσεις [Cu(dap)₂]BF4: 2.053, 2.067 A [Geoffroy, Wermeille, Buchecker, Sauvage και Bernardinelli, (1990)].

Ο δεύτερος δεσμός Cu-N του δακτυλίου της διιμίνης (Cu-N₁ = 2.2664 A) είναι 0.2363 A μακρύτερος.

Το Σχήμα Ι είναι η κλινογραφική προβολή της ασύμετρης μονάδος της δομής. Οι δακτύλιοι της διιμίνης και της διονάτο δεν είναι συνεπίπεδοι αλλά σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία $63.79(8)^\circ$, γεγονός που οφείλεται στις στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις των δύο μεθυλίων με τον δακτύλιο της διονάτο.

Η διαμόρφωση της παρούσας δομής είναι ασυνήθηστη αν και διαμορφώσεις τετραγωνικής πυραμίδας συναντόνται σε αρκετές σύμπλοκες ενώσεις του Cu(II) [Hathaway, (1971, 1984)]. Το ασύνηθες βρίσκεται στο γεγονός ότι μία θέση του επιπέδου της βάσης της πυραμίδας κατέχεται από ένα άτομο Ο της νιτρικής ομάδας. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις το άτομο Ο τη νιτρικής ομάδας κατέχει την κορυφή της πυραμίδας [Castro, Faus, Julve, Munoz, Diaz & Solans, (1991)].



Σχήμα 1 Κλινογραφική προβολή [Cu(dpm)neocup]NO3

Βιβλιογραφία

Castro, I., Faus, J., Julve M., Munoz, C. M., Diaz, W. & Solans, X. Study of the interaction between $[Cu(bipy)]^{2+}$ and oxalate in dimethyl sulfoxide. Crystal structure of $[Cu_2(bipy)_2(H_2O)ox]SO_4.[Cu(bipy)ox]$.

Inorg. Chim. Acta 179 59-66 (1991)

Geoffroy, M., Wermeille, M., Buchecker, C.O., Sauvage, J.-P. and Bernardinelli, G. Copper(I) and Copper(II) Complexes of Entwined or Inter locked Phenantroline Type Ligands: ESR and Crystallographic Investigations.

Inorg. Chim. Acta 167 (1990) 157-164.

Hall, S.R. & Stewart, J.M. (Editors): XTAL system of crystallographic programs, Version 3.0.

Crystallography center, University of Western Australia and Chemistry

Department University of Maryland (1991).

Hathaway, B. J. The stereochemistry and electronic properties of complexes of the copper(II) ion.

Essays in Chemistry Vol. 2, Acad. Press (1971).

Hathaway, B. J. A New Look at the Stereochemistry and Electronic Properties of Complexes of the Copper(II) Ion.

Structure and Bonding. Springer - Verlang (1984).

International Tables for X-ray Crystallography. Vol III (1968).

Irving, H. & Mellor, D.H. The Stability of Metal Complexes of 1,10-Phenanthroline and its Analogues. Part I. 1,10-phenanthroline and 2,2'-Bipyridyl

Inorg. Chim. Soc. (1952)

Sheldrick, G. M. SHELX-76, SHELX-86. Program for crystal structure determination, Cambridge, England. (1976),(1986).

ΜΕΛΕΤΉ ΤΩΝ ΔΙΔΥΜΙΩΝ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ ΤΙΒΙΤε, ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΤΟΥ ΚΟΙΝΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

Ε.Γ. Δόνη και Ε.Κ. Πολυχρονιάδης Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης 313-1, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 540 06 Θεσσαλονίκη

Περίληψη

Στην εργασία αυτή μελετώνται οι διδυμίες του τριαδικού ημιαγωγού TIBiTe₂. Το TIBiTe₂ έχει ρομβοεδρική δομή και περιγράφεται από μια θεμελιώδη και μια πολλαπλή κυψελίδα. Με κατάλληλη προσέγγιση της ρομβοεδρικής γωνίας με ζεύγος ακεραίων p και q, οι διδυμίες, που είναι είτε συναφείς είτε μη συναφείς, μπορούν να περιγραφούν με βάση το πρότυπο του κοινού πλέγματος. Οι συναφείς διδυμίες περιγράφονται από κοινά πλέγματα μικρής πολλαπλότητας Σ, ενώ οι μη συναφείς από κοινά πλέγματα μεγάλης πολλαπλότητας Σ.

Η δομή του ΤΙΒίΤε,

Το TIBiTe₂ είναι ένας τριαδικός ημιαγωγός με ρομβοεδρική δομή. Η θεμελιώδης κυψελίδα του περιέχει τέσσερα άτομα και έχει πλεγματική σταθερή $a_0 = 0.8137$ nm, ενώ η ρομβοεδρική γωνία είναι $a = 32^018^{\circ}$ [1]. Το ενδιαφέρον του ημιαγωγού αυτού βρίσκεται στο ότι η δομή του μπορεί να περιγραφεί και από μια πολλαπλή κυψελίδα, η οποία είναι ψευδοκυβική. Η κυψελίδα αυτή περιέχει 64 άτομα, έχει πλεγματική σταθερή $a_0 = 1.2988$ nm και ρομβοεδρική γωνία $a = 88^021^{\circ}$, δηλαδή πολύ κοντά στις 90⁰ [2].

Υπάρχει απ'ευθείας σχέση μεταξύ των δύο κυψελίδων. Σύμφωνα με το συμβολισμό των International Tables for X-ray Crystallography [3], ο πίνακας $R_{\rm p}$ που εκφράζει στροφή 180⁰ στο σύστημα αναφοράς της θεμελιώδους κυψελίδας, μετασχηματίζεται στον πίνακα $R_{\rm m}$ που εκφράζει στροφή 180⁰ στο σύστημα αναφοράς της πολλαπλής κυψελίδας, με το μετασχηματισμό ομοιότητας

$$R_{\rm m} = Q R_{\rm p} P \tag{1}$$

Ομοια, οι αντίστοιχοι πίνακες \widetilde{R}_{p} και \widetilde{R}_{m} που δίνονται σαν συναρτήσεις των δεικτών του επιπέδου, συνδέονται με το μετασχηματισμό ομοιότητας

$$\tilde{R}_m = P\tilde{R}_p Q$$
 , (2)

όπου

$$P = \begin{bmatrix} 3 & -1 & -1 \\ -1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{bmatrix} \quad \kappa_{\alpha} i \qquad Q = \begin{bmatrix} 1/2 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 1/2 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 & 1/2 \end{bmatrix}$$
(3)

Οι διδυμίες του ΤΙΒίΤε2

Συστηματική μελέτη των διδυμιών του TIBiTe, έχει παρουσιαστεί παλαιότερα [2]. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν δύο είδη διδυμιών, δι συναφείς και οι μη συναφείς, που περιγράφονται εύκολα από την ψευδοκυβική κυψελίδα. Στο πρώτο ανήκει η συναφής διδυμία του τύπου {100} με επίπεδο κατοπτρισμού το (100) και άξονα στροφής 180⁰ κάθετο σ'αυτό (Εικόνα 1α), και η συναφής διδυμία του τύπου {110} με επίπεδο κατοπτρισμού το (110) και άξονα στροφής 180⁰ κάθετο σ'αυτό (Εικόνα 1β). Και στις δύο περιπτώσεις το επίπεδο κατοπτρισμού είναι κρυσταλλογραφικό επίπεδο και έχει απλούς δείκτες. Στο δεύτερο είδος διδυμίας το επίπεδο κατοπτρισμού έχει υψηλούς δείκτες, δηλαδή (1 0 34) και δεν είναι κρυσταλλογραφικό επίπεδο (Εικόνα 1γ). Παρ'όλα αυτά υπάρχει ένα επίπεδο με απλούς δείκτες που είναι κοινό και στους δύο κουσταλλίτες, το επίπεδο (100).



Εικόνα 1. Τρισδιάστατη παρουσίαση των διδυμιών του TIBiTe₂: (a) συναφής του τύπου {100}, (β) συναφής του τύπου {110} και (γ) μη συναφής του τύπου {100}.

Περιγραφή των διδυμιών με βάση το πρότυπο του κοινού πλέγματος

Οι διδυμίες του ΠΒίΤε, μπορούν να περιγραφούν με βάση το πρότυπο του κοινού πλέγματος (CSL) [4,5], διότι σύμφωνα με παλαιότερη μελέτη [6], αν η ρομβοεδρική γωνία α προσεγγιστεί με ζεύγος ακεραίων p και q, κατά τη σχέση

$$\tan^2(\alpha/2) = p/q \qquad , \qquad (4)$$

τότε ο γενικός πίνακας στροφής R που παράγει κοινό πλέγμα, μπορεί να γραφεί με τη μορφή

$$R = (1/\Sigma)[r_{ij}] , i, j=1,2,3 , \qquad (5)$$

όπου Σ και \mathbf{r}_{ij} είναι ακέραιοι χωρίς κοινό διαιρέτη και Σ είναι η πολλαπλότητα του κοινού πλέγματος.

Στη σχέση (5) τα στοιχεία του πίνακα στροφής R εκφράζονται σαν συνάρτηση των δεικτών του άξονα στροφής. Επειδή όμως οι διδυμίες περιγράφονται συνήθως από το επίπεδο κατοπτρισμού, το οποίο τουλάχιστον στην περίπτωση συναφών διδυμιών έχει απλούς δείκτες, δίνουμε παρακάτω τις αναλυτικές εκφράσεις των στοιχείων του πίνακα στροφής R, σαν συνάρτηση των δεικτών (hkl) του επιπέδου κατοπτρισμού [7]

$$\widetilde{r}_{11} = [2qh + (k+1)(p-q)]h - d$$

$$\widetilde{r}_{12} = [2qh + (k+1)(p-q)]k$$

$$\widetilde{r}_{13} = [2qh + (k+1)(p-q)]1$$

$$\widetilde{r}_{21} = [2qk + (h+1)(p-q)]h$$

$$\widetilde{r}_{22} = [2qk + (h+1)(p-q)]k - d$$

$$\widetilde{r}_{23} = [2qk + (h+1)(p-q)]1$$

$$\widetilde{r}_{31} = [2q1 + (k+h)(p-q)]h$$

$$\widetilde{r}_{32} = [2q1 + (k+h)(p-q)]k - d$$

$$\widetilde{r}_{33} = [2q1 + (k+h)(p-q)]1 - d$$
(6)

όπου η ρομβοεδρική γωνία έχει προσεγγιστεί με βάση τη σχέση (4) και d είναι η συνάρτηση που παράγει κοινά πλέγματα με τη μορφή

Με βάση τα προηγούμενα (εξίσωση (4)), για να δώσουμε τις CSL περιγραφές των διδυμιών του TIBiTe₂ προσεγγίζουμε τη ρομβοεδρική γωνία της θεμελιώδους κυψελίδας με τη σχέση

$$\tan^2(32^018'/2) \simeq 1/12$$
 (8)

ενώ τη ρομβοεδρική γωνία της πολλαπλής κυψελίδας με τη σχέση

$$\tan^2(88^0 21'/2) \simeq 16/17$$
 (9)

Στους Πίνακες 1,2 και 3 δίνουμε τη γωνία και τους δείκτες (hkl) και [uvw] των συμμετρικά ισοδυνάμων περιγραφών [6] των διδυμιών που παρατηρήθηκαν στο TIBiTe₂ και έχουν περιγραφεί με βάση το πρότυπο του κοινού πλέγματος. Οι περιγραφές αυτές δίνονται τόσο στη θεμελιώδη όσο και στην πολλαπλή κυψελίδα. Τα κύρια συμπεράσματα στα οποία καταλήγουμε παρατηρώντας τα αποτελέσματα αυτών των πινάκων είναι τα ακόλουθα:

a) Ολες οι διδυμίες που παρατηρήθηκαν στο TIBiTe₂ μπορούν να περιγραφούν με βάση το πρότυπο του κοινού πλέγματος, εάν η ρομβοεδρική γωνία προσεγγιστεί με το κατάλληλο ζεύγος ακεραίων p και q.

β) Στις συναφείς διδυμίες το επίπεδο κατοπτρισμού είναι κρυσταλλογραφικό επίπεδο με απλούς δείκτες, ενώ στις μη συναφείς δεν είναι κρυσταλλογραφικό επίπεδο.

γ) Οι συναφείς διδυμίες περιγράφονται από κοινά πλέγματα μικρής

πολλαπλότητας Σ, ενώ οι μη συναφείς από κοινά πλέγματα μεγάλης πολλαπλότητας Σ.

	Συμμετρ	ικά ισα	οδύνα	ιμες	περ] ιγρα	<u>Πίνα</u> φές	κας της α	<u>1</u> 5000	τφούς	, διδ	υμία	ς το	υ τύπ	ου {100}
Σ=	17	Θεμελιώδης κυψελίδα							Πολλαπλή κυψελίδα						
	e(^O)	h	k	1	u	v	w		h	k	Ľ	ů.	۷	w	
1	180	2	1	1	26	9	9		1	0	0	34	1	ī	
2	121.97	1	1	0	13	13	22		1	1	1	17	17	18	
3	121.97	1	0	1	13	22	13		1	1	1	17	18	17	
4	88.32	9	9	17	1	1	3		1	1	33	0	0	1	
5	180	9	13	13	1	1	1		1	17	17	0	1	1	
6	88.32	9	17	9	1	3	1		1	33	1	0	1	0	

Πίνακας 2

Συμμετρικά ισοδύναμες περιγραφές της συναφούς διδυμίας του τύπου {110}

 $\Sigma = 33$ Θεμελιώδης κυψελίδα Πολλαπλή κυψελίδα θ(^Ο) k L h u h k ł u w v w 91.74 91.74 Э 118.02 118.02

Πίνακας 3

Συμμετρικά ισοδύναμες περιγραφές της μη συναφούς διδυμίας του τύπου {100} $\Sigma = 561$

	-	Θεμελιώδης κυψελίδα						Πολλαπλή κυψελίδα						
	6 (⁰)	h	k	1	u	۷	w	h	k	1	u	v	w	
1	180	36	35	69	8	9	25	1	0	34	0	ī	33	
2	120.06	35	1	34	13	21	12	35	33	33	17	17	16	
3	120.06	1	34	35	21	12	13	33	33	35	17	16	17	
4	177.58	25	25	17	69	69	71	33	33	1	34	34	1	
5	88.26	2	1	1	26	9	9	1	0	0	34	1	1	
6	91.69	9	17	9	1	3	1	1	33	1	0	1	0	

<u>Βιβλιογραφία</u>

[1]. E.F. Hockings and J.G. White, Acta Cryst. 14, 328 (1961).

[2]. E.K. Polychroniadis and J. Stoemenos, J. Mater. Sci. 17, 2077 (1982).

[3]. "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. A (Reidel, Boston, 1983) p.70.

G. Friedel, "Lecons de Cristallographie", (Blanchard, Paris, reprinted 1964).
 M.L. Kronberg and F.H. Wilson, Trans. TMS-AIME <u>185</u>, 501 (1949).
 E.G. Doni, Ch. Fanides and G.L. Bleris, Cryst. Res. Techn. <u>21</u>, 1469 (1986).

[7]. E.G. Doni and E.K. Polychroniadis, J. Mater. Sci. 27, 1327 (1992).

ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΠΛΕΓΜΑΤΙΚΩΝ ΚΕΝΩΝ ΜΕ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Π. Βαρώτσος, Κ. Ευταξίας ×αι Β. Χατζη×ωντής

Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσιχής Τομέας Φυσιχής Στερεάς Κατάστασης Πανεπιστημιόπολη, Ζωγράφου 157 84

Πρόσφατα έχει μετρηθεί η συγκέντρωση των πλεγματικών κενών, σε ευρεία περιοχή υψηλών θερμοκρασιών, σε σειρά μετάλλων. Τα πειραματικά αποτελέσματα αναλύονται με πρότυπο που προϋποθέτει την ενεργοποίηση δύο μηχανισμών σχηματισμού πλεγματικών κενών (monovacancy divacancy). Στην εργασία αυτή υποδεικνύεται νέα μέθοδος ανάλυσης που προβλέπει την ενεργοποίηση ενός μόνον μηχανισμού σχηματισμού κενών. Περαιτέρω διατυπώνεται θερμοδυναμικό κριτήριο που η παραβίασή του από τις θερμοδυναμικές παραμέτρους του δεύτερου μηχανισμού αποκλείουν την ενεργοποίησή του.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ-ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ DOMH ETHN ENIMANEIA (1,1,1) TOY HYPITION

Γ. Φρουδάκης¹, Α. Μυστριώτης², Ν. ΦΑυτζάνης³

- 1 Φυσικό Τμήμα, Πανεπιστήμιο Πατρών
- 2 Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Laser, ITE
- 3 Φυσικό Τμήμα, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τα εμπειρικά δυναμικά μοντέλα που έχουν προταθεί αναπαραστούν σωστά ιδιότητες της στερεάς και υχρής φάσης των ημιαχωχών. Για την μελέτη όμως της αναδόμησης στην (1,1,1) επιφάνεια του πυριτίου, είναι απαραίτητη η εισαχωχή και όρου τετάρτης τάξης που λαμβάνει υπόψη την δίεδρη χωνία των δεσμών του πυριτίου. Το δυναμικό αυτό προβλέπει τη σωστή θέση πρόσθετων ατόμων στην (1,1,1)

1. EIΣAF9FH

Η αναδόμηση της (1,1,1) επιφάνειας του Si μετά από ανόπτυση σε υψηλή θερμοκρασία είναι μια σπουδαία ιδιότητα χια τους ημιαχωχούς. Αρκετά εμπειρικά δυναμικά έχουν χρησιμοποιηθεί χια να μελετήσουν τη θέση του πρόσθετου ατόμου Si στην $\sqrt{3}$ χ $\sqrt{3}$ επιφανειακή δομή $\frac{1}{2}$. Σ΄ αυτή την ερχασία χρησιμοποιούμε ένα παλαιότερο δυναμικό το οποίο είναι βελτίωση του δυναμικού των Stillinger και Weber² (SW), που βασίζεται στον sp³ υβριδισμό του Si, και περιχράφει με επιτυχία, ενέρχεια και χεωμετρία μικρών συσσωματωμάτων. Επίσης δίνει ρεαλιστικές τιμές χια ελαστικές σταθερές και πυκνφτητα καταστάσεων φωνονίων στο α-Si. Σ΄ αυτό το δυναμικό εισάχωμε έναν όρο τεσσάρων σωμάτων ο οποίος περιλαμβάνει αλληλεπίδραση δευτέρων χειτόνων. Έτσι, μ΄ αυτό το δυναμικό μπορούμε να περιχράφομε την δομή του πρόσθετου ατόμου στην (1,1,1) επιφάνεια του Si, διατηρώντας την καλή συμφωνία με αδinitio υπολοχισμους χια μικρά συσσωματώματα. Είναι άξιο λόχου το χεχονός ότι το ίδιο δυναμικό μπορεί να αναπαράχει ιδιότητες τόσο επιφανειών, όσο και συσσωματωμάτων.

ΜΕΘΟΔΟΣ

Η δομή του δυναμικού τεσσάρων σωμάτων που Χρησιμοποιούμε είναι η εξής :

Κατ΄αρχήν ένας όρος δυο σωμάτων αναπαριστά την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων Si στην δομή του διαμαντιού:

$$V_2 = A \left(\frac{B}{r^4} - 1\right) e^{\frac{A}{r-R}}$$

Κατοπιν ένας όρος τριών και ένας τεσσάρων σωμάτων περιχραφουν την χωνιακή εξάρτηση της κατευθυντικότητας του Ομοιοπολικού δεσμού Si-Si. Συχκεκριμένα χια τον όρο των τριών σωμάτων έχουμε: $V_3 = h_{sik} + h_{sik} + h_{sik}$ όπου :

$$h_{jik} = \lambda_3 f_{ij} f_{ik} (1 - e^{-Q (\cos \theta_{jik} + 1/3)^2})$$

39

Kal χία τον όρο των τεσσάρων σωμάτων : $V_{a} = g_{ijki} + g_{jiki}$ + $g_{kiji} + g_{iijk}$ όπου :

$$g_{ijkl} = \lambda_4 f_{ij} f_{ik} f_{il} \times$$

$$(1 - e^{-Q} \left[(\cos \theta_{jik} + 1/3)^2 + (\cos \theta_{jil} + 1/3)^2 + (\cos \theta_{kil} + 1/3)^2 \right]$$

Οι συναρτήσεις

$$f_{ij} = e^{\frac{\gamma}{r_{ij} - R}}$$

είναι τέτοιες ώστε η αλληλεπίδραση να εξαφανίζεται σταδιακά έως r_{ig} = R (ακτίνα autoff)

ΤέΆος, ο δεύτερος όρος τεσσάρων σωμάτων, που περι~ Άαμβάνει αλληλεπίδραση δευτέρων χειτονων χρησιμοποιώντας εξάρτηση από δίεδρες χωνίες, έχει την εξής μορφή :

 $\nabla_{A} = gn_{1,j+1} + gn_{j+k+1} + gn_{k+j+1} + gn_{1,j+k} \quad \mu \in :$ $gn_{ijkl} = \lambda_{4n} f_{ij} f_{jk} f_{kl} \times$

$$(1 - e^{-Q \left[(\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3})^2 + (\cos \theta_{ijkl} - \frac{1}{3})^2 \cdot (\cos \theta_{ijkl} + 1)^2 + (\cos \theta_{jkl} + \frac{1}{3})^2\right]}$$

όπου θ_{ισκι} είναι η χωνία μεταξύ των διανυσμάτων γ_{οι} και γ_{κι}

Gu mapaµetpeg $A = 16.3 eV, B = 11.581 {\check A}^4, \alpha = 2.095 {\check A}, R = 3.771 {\check A}$

 $\lambda_3 = 4.0eV, \gamma = 2.4 Å, \lambda_4 = 28.0eV, \lambda_{4n} = 17.0eV, Q = 3.0$ επιθέχτηκαν έτσι ώστε να αναπαριστούν χεωμετρικές και δυναμικές ιδιότητες του κρυσταθθικού Si (ενέρχεια ανά άτομο στη δομή του διαμαντιού, πθεχματική σταθερά, σημεία τήξεως, κ.α.).

3. ANOTENEEMATA KAI EYZHTHEH

Ένας από τους πιο σημαντικούς Άοχους χια την εισαχωχή της αλληλεπίδρασης δευτέρων χειτόνων στον όρο των τεσσάρων σωμάτων, ήταν η αδυναμία να περιχράφει η αναδόμηση της (1,1,1) επιφάνειας του Si. Επιλέξαμε την 3 × 3 επιφάνεια επειδή σχετίζεται με την 7x7 ενώ συχχρόνως περιέχει μικρότερο αριθμό ατόμων (7) στην θεμελιώδη κυψελίδα των πρώτων τριών επιπέδων, συμπερι-λαμβανομένου και του επιπέδου των πρόσθετων ατόμων. Έτσι η βελτιστοποίηση της ενέρχειας του μοντέλου ανάχεται σε ένα προβλημα ελαχιστοποίησης τεσσάρων μεταβλητών. Ακόμα υπάρχουν και αb-initio υπολοχισμοί χια ακριβέστερη σύχχριση των μεθόδων.

Υπάρχουν δύο δυνατές δομές χια την $\sqrt{3}$ χ $\sqrt{3}$ αναδόμηση της (1,1,1) επιφάνειας του Si. Στην τορ δομή, το πρόσθετο άτομο του Si τοποθετείται επάνω από ένα άτομο του δευτέρου επιπέδου, έτσι ώστε να δημιουρχεί δεσμούς με τρία άτομα του πρώτου επιπέδου και ένα ασθενέστερο δεσμό με το άτομο του δευτέρου. Στην hollow δομή, το πρόσθετο άτομο του Si τοποθετείται στο κέντρο ενος εξαχώνου που δημιουρχείται απο τις προβολές των ατόμων του πρώτου και του δεύτερου επιπέδου πάνω στην (1,1,1) επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή το πρόσθετο άτομο δημιουρχεί δεσμούς με τα τρία μονο άτομα του πρωτου επιπέδου.

	SW	MFF	Νέο Δυναμικο	ab-initio
	Τορ δομή			
Ενέρχεια Επιφάνειας	0.72	0.23	-0.33	-0.28
1 - 3a	2.84	2.57	2.50	2.49
1 - 2	2.87	2.66	2.63	2.49
		Ho	11οω δομή	
Ενέρχεια Επιφάνειας	0.35	0.04	-0.25	-0.07
1 - 2	3.28	2.51	2.47	2.55
1 - 3	3.84	3.04	2.96	3.05

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι. Σύχκριση δομών από κλασσικά δυναμικά με abinitio χια την $\sqrt{3}$ × $\sqrt{3}$ αναδόμηση της (1,1,1) επιφάνειας του Si. Οι ενέρχειες δίνονται σε εV/άτομο και οι αποστάσεις σε Å. Η αρίθμηση των ατόμων έχει ως εξής : 1 χια το πρόσθετο άτομο, 2 και 3 χια το πρώτο και δεύτερο επίπεδο αντίστοιχα, και 3α χια το άτομο του δευτέρου επιπέδου πάνω στο οποίο βρίσκεται το πρόσθετο άτομο.

Ελαχιστοποιήσαμε την ενέρχεια της θεμελιώδους κυψελίδας και στις δύο περιπτώσεις, επιτρέποντας στα επίπεδα να κινηθούν κατά την z-διεύθυνση. Τα αποτελέσματα μας συχκρίνονται με ab-initio ηλεκτρονικούς υπολοχισμούς και χια τις δυο περιπτώσεις, καθώς και με άλλα δυναμικά MMF⁴ και το SW² μοντέλο (Πίνανας Ι) Ποττοιού και το SW² μοντέλο (Πίνακας Ι). Παρατηρούμε ότι η εισαχωχή της αλληλεπίδρασης δευτέρων χειτόνων στον όρο των τεσσάρων σωμάτων βελτιώνει τα αποτελέσματα και στις δύο δομές. Συχκεκριμένα η top δομή είναι Αίχο σταθερότερη απο την hollow, όπως και στα ab-initio αποτελέσματα, ένω στα MMF και SW μοντέλα, συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Ακόμα, και οι δυο δομές που δίνει το μοντέλο μας, έχουν γεωμετρικά χαρακτηριστικά κοντινότερα στα ab-initio από auta tou SW.

Τεπειώνοντας πρέπει να αναφέρομε οτι, στην √3 χ √3 δομή επιστρώσεων στην (1,1,1) επιφάνεια του Si παρουσιάζονται μόνο sp³ τροχιακά⁷, τα οποία προσομοιώνονται ικανοποιητικά απο το δυναμικό που παρουσιάζομε εδώ. Έτσι η αδυναμία των μοντέπων των SW και MFF να αναπαράχουν επιφανειακές ιδιότητες του Si εξηχείται από την παράπειψη της ολληλεπίδρασης δευτέρων χειτόνων από την ολική ενέρχεια της επιφανειακής δωμής.

ANAYOPEE

- X.F.Li, G.Chen, F.B.Allen, J.G.Broughton, Phys.Rev. B38, 3331 (1988)
- 2. F.H.Stillinger, T.A.Weber, Phys.Rev.B31,5262 (1985)
- 3. J. Tersoff, Flys. Rev. E38, 9902 (1988)
- 4. A.Mistriotis, N.Flytzanis, S.C.Farantos, Phys. Rev. B39, 1212 (1989)
- 5. J.E.Northrup, Phys. Rev. Lett. 53, 683 (1964)
- 6. J.F.Northrup, Phys.Rev.Lett.57, 154 (1986)
- 7. H. Nagayoshi, Surface Science 242, 239 (1991)

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ LI ME THN ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤαS₂(0001)

Χ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΟΠΟΥΛΟΣ και Μ. ΚΑΜΑΡΑΤΟΣ Τιμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ταχ. Θυρ. 1186, 451 10 ΙΩΑΝΝΙΝΑ

Οι φυλλόμορφοι κρύσταλλοι MX₂ (όπου M μέταλλο της ομάδας μεταπτώσεως και X=S, Se ή Te) παρουσιάζουν τον τελευταίο καιρό ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί οι ιδιότητές τους θεωρούνται κατάλληλες για την αποθήκευση ενέργειας [1,2] και μετατροπή ηλιαχής ενέργειας [3].

Οι φυλλόμορφοι κρύσταλλοι MX₂ σχηματίζονται από διδιάστατα φύλλα X-M-X που συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις τύπου Van der Waals. Το βασικό τους επίπεδο (0001) αποτελείται από μία εξαγωνική δομή πυκνής διάταξης και είναι χημικά τελείως αδρανές [3].

Απόθεση αλκαλικών ατόμων στο βασικό επίπεδο των φυλλόμορφων κρυστάλλων οδηγεί στο σχηματισμό διαφόρων διεπιφανειών, όπως αυτές του Cs/MoS₂ και Cs/WSe₂ [4.5]. Οι αλκαλικοί απόθέτες μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το υπόστρωμα αλλάζοντας τη στοιχειομετρία όπως συμβαίνει στα συστήματα Na/S_nS₂, K/S_nS₂ [6] ή μπορούν να διαχυθούν στο εσωτερικό του υποβάθρου όπως στα συστήματα K/WS₂, Na/TaS₂, Cs/Ta-S₂ [7-9]. Μέσα στα πλαίσια συνέχισης της έρευνας αυτής, ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλληλεπίδραση του Li με τα φυλλόμορφα υλικά διότι είναι το μικρότερο από τα αλκαλικά στοιχεία.

Στην εργασία αυτή θα μελετήσουμε την αλληλεπίδραση του Li με το βασικό επίπεδο του 1Τ-TaS2.

Τα πειφάματα διεξήχθησαν σε ένα θάλαμο υπερυψηλού κενού σε πίεση 5x10⁻¹¹mbar. Στο σύστημα ήταν προσαρμοσμένος ένας τετραπολικός φασματογράφος μάζας (QMS), μια συσκευή περίθλασης ηλεκτρονίων (LEED), και τεχνικές φωτοηλεκτρονίων (UPS) και (XPS). Οι μετρήσεις φωτοεκπομπής (κάθετη εκπομπή) γινόταν με ένα φασματόμετρο VG ADES 500 με ολική διακριτική ικανότητα (FWHM) 0.3 eV. Σαν πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία συνχρότρου ενέργειας 80 eV (BESSY) από ένα μονοχρωμάτορα TGM7.

Οι κρύσταλλοι TaS2 ήταν προσκολλημένοι σε ένα υποστήριγμα Cu και η επιφάνεια σχηματιζόταν με σχίσιμο στο υπερυψηλό κενό. Η απόθεση του Li γινόταν μετά από εξάχνωση Li από μια πηγή της εταιρείας SAES που βρισκόταν απέναντι από τον κρύσταλλο.

Το Σχ. 1 δείχνει τις χορυφές των φωτοηλεκτρονίων του Li 1S και Ta4f και το Σχ. 2 δείχνει την περιοχή της ζώνης σθένους του TaS₂ σε διάφορες καλύψεις Li. (Η κορυφή του S στα 162 eV βρίσκεται έξω από την περιοχή ενεργειών του

μονοχρωμάτορα TGM7 (10-120 eV)). Οι κορυφές 7/2 και 5/2 του Ta 4f της χαθαρής επιφάνειας του TaS₂ ($\Sigma \chi$. 1) παρουσιάζουν ένα σχίσιμο 0.4eV που οφείλεται στα γνωστά χύματα πυχνότητας φορτίου (Charge Density Waves, (CDW)) της 1 T₂ φάσης του TaS₂ [10]. Η φάση αυτή είναι υπεύθυνη για την $\sqrt{13}$ x $\sqrt{13}$ περιοδιχή παραμόρφωση του πλέγματος που εμφανίζεται στην ειχόνα LEED [11]. Το φάσμα της περιοχής σθένους της χαθαρής επιφάνειας (Σχ. 2) δείχνει τη μισογεμάτη 5d ζώνη του Ta στην περιοχή 0-1eV ενώ η 3p ζώνη του S εμφανίζεται στην



Σχ. 1. SXPS φάσματα των επιπέδων καρδιας της διεπιφάνειας TeS2/Li με την αύξηση του χρόνου απόθεσης του Li.

περιοχή 1-8 eV. Για καλύψεις Li μικρότερες των 20 min (1(Li/Ta) = 0.2) η κορυφή Li 1S είναι απλή, στενή (FWHM = 0.6 eV) και αναπτύσσεται σε σταθερή ενέργεια δεσμού (BE) 55.4 eV, δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στο φάσμα της ζώνης σθένους (Σχ. 2) και το έργο εξόδου της επιφάνειας ελαττώνεται μόνο κατά 0.5 eV. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στη διάχυση του Li στο εσωτερικό του TaS2 σύμφωνα με την εξίσωση

$A+MX_2 \rightarrow AMX_2$

Μετά από απόθεση Li 40 min (I(Li/Ta) = 0.4) η χορυφή Li 15 μετατοπίζεται προς μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού χατά 0.2 eV, ενώ σε μεγαλύτερες χαλύψεις φθάνει την τιμή των 56.4 eV. Οι μετατοπίσεις αυτές αποδίδονται στη μετατόπιση του

επιπέδου Fermi που προχαλείται με τη μεταφορά φορτίου από το αλχάλιο προς το υπόβαθρο. Οι κορυφές του Ta 4f παρουσιάζουν ανάλογες μεταβολές μετά από

χρόνο κάλυψης Li 40 min. Το CDW σχίσιμο των κορυφών αυξάνεται στα 0.55 eV ενώ οι εικόνες LEED παρουσιάζουν μια μετάβαση φάσης από $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ de 3x3. Στα φάσματα της ζώνης σθένους η αλλαγή φάσης που πραγματοποιείται στα 40 min χρόνου απόθεσης 🛛 εμφανίζεται σαν μετατόπιση 👔 της κορυφής Τα 5d δημιουργώντας ένα μικρό χάσμα στην περιοχή του EF. Αυτό είναι αποτέλεσμα της συμπλήρωσης της 5d ζώνης με μεταφορά φορτίου από το διαγεόμενο Li. Μια δεύτερη CDW αλλαγή φάσης είναι επίσης εμφανής για απόθεση Li megalútegy two 60 min (Sc. 1 kal 2) που οδηγεί στον 1x1 ανασχηματισμό της εικόνας LEED.

Από τις μετρήσεις των Σχ. 1 χαι 2 δεν υπάρχει χαμμία ένδειξη χημικής Σχ. 2. SXPS φάσματα της ζώνης σθένους της αλληλεπίδρασης του Li με το υπόβαθρο.

Συμπερασματικά η απόθεση του Li χρόνου απόθεσης του Li. στο βασικό επίπεδο του TaS2 οδηγεί σε



διεπιφάνειας TaS2/Li με την αύξηση του

πλήρη διάχυση του Li στο εσωτερικό του TaS2 σύμφωνα με το μοντέλο της άκαμπτης ζώνης (rigid band model).

Αναφορές

- 1. K. Chrissafis, M. Zamani, K. Kambas, J. Stoemenos, N.A. Economou, I. Samaras and C. Julien, Material Science and Engineering B 3 (1989) 145
- 2. M.S. Whittingham and A.J. Jacobson (eds) in Intercalation Chemistry, Academic Press, New York, (1982).

- W. Jaegermann, in A. Aruchamy (ed) Photochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors. Kluwer Academic Publishers, Dordreht (1992).
- C.A. Papageorgopoulos, M. Kamaratos, A. Papageorgopoulos, A. Schellenberger, E. Holub-Krappe, C. Pettenkofer and W. Jaegermann, Surface Sci. in press.
- S. Kennou, S. Ladas and C. Papageorgopoulos, Surface Sci. 152/153 (1985) 1213; 164 (1985) 290
- M. Branold, C. Pettenkofer and W. Jaegermann, Appl. Physics A52 (1991) 171
- 7. F.S. Ohuchi, W. Jaegermann, C. Pettenkofer and B.A. Parkinson, Langmuir 5 (1989) 439
- 8. C. Pettenkofer and W. Jaegermann to be published
- A. Schellenberger, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, E. Holub-Krappe, C.A. Papageorgopoulos and M. Kamaratos, Sol. State Commun. submitted
- 10. H.P. Hudges and R.A. Pollak, Phi. Mag. 34 (1976) 1025

1

 B.J. Mrstik, R. Kaplan, T.L. Reinecke, M. Van Hove, S.Y. Tong, Il Nuovo Cimento 38 (1977) 387

AHOΘEΣΗ Ba ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ Si(100)(2x1)

Δ. Βλάχος, Μ. Καμαράτος και Χ. Παπαγεωργόπουλος Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ταχ. Θυρ. 1186, 451 10 ΙΩΑΝΝΙΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις ενδοεπιφάνειες μετάλλου-ημιαγωγού. Τα συστήματα αυτά, ως γνωστό έχουν χαμηλό έργο εξόδου και βρίσκουν έτσι πολλές τεχνολογικές εφαρμογές [1-3]. Επιπλέον, τέτοια συστήματα παρουσιάζουν θεωρητικό ενδιαφέρον στην κβαντομηχανική, θεωρία απόθεσης χαι άλλους τομείς [4]. Οι μέχρι τώρα εργασίες, χυρίως αλχαλίων πάνω σε ημιαγωγούς δεν έχουν δώσει ξεκάθαρη εικόνα σχετικά με τον μηχανισμό αλληλεπίδρασης μεταξύ αποθέτη και υποστρώματος. Κατά την απόθεση Cs, K, Rb χαι Να στην επιφάνεια του Si(100) [5-7] έχει παρατηρηθεί μεταλλοποίηση του αλκαλικού αποθέτου τα άτομα του οποίου διατάσσονται σε μονοδιάστατες αλυσίδες σύμφωνα με το προτεινώμενο μοντέλο του Levine [8], ενώ στην περίπτωση του Li πάνω στο Si(100) έχουν παρατηρηθεί χημιχές ενώσεις μεταξύ Li και Si (silicides) [9,10]. Η απόθεση του Βα σε μεταλλικές και ημιαγωγικές επιφάνειες παρουσιάζει επίσης μεγάλο ενδιαφέρον διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην παραγωγή αρνητιχών ιόντων υδρογόνου Η, τα οποία είναι χρήσιμα στην πυρηνική σύντηξη για παραγωγή ενέργειας [11]. Πρόσφατα έχουν δημοσιευθεί αποτελέσματα LEED [12] τα οποία συνιστούν στην επέκταση της μελέτης του Ba στην επιφάνεια του Si. Στην εργασία αυτή μελετάμε την απόθεση του Βα που είναι μια σπάνια γαία σε επιφάνεια Si(100)2x1 στους 300K με τεχνικές LEED, TDS, AES, EELS και έργου εξόδου (WF).

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα υπερυψηλού κενού (UHV) σε συνθήκες πιέσεως κα΄τω των $5x10^{-10}$ Torr. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η Φασματοσκοπία Auger (AES), η περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (LEED), η Φασματοσκοπία θερμικής αποκόλισης (TDS) και μετρήσεις έργου εξόδου WF με τη μέθοδο της διόδου (diode mode). Το δείγμα Si(100)(2x1) ήταν n-τύπου ο καθαρισμός του οποίου γινόταν με βομβαρδισμό ιόντων Ar, με E = 2KV για 30 min σε πίεση Ar 1x10⁻⁶ Torr. Κατόπιν ακολουθούσε θέρμανση στους 1000°C, με παροχή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω ενός νήματος Τα πάχους 0.05mm το οποίο ήταν ομοιόμορφα συμπιεσμένο μεταξύ κρυστάλλου και θήκης επίσης από Ta. Η θερμοχρασία του χρυστάλλου μετρούνταν με θερμοστοιχείο NiCr-NiAl που ήταν ηλκετροχολλημένο στη θήχη. Ο ρυθμός θέρμανσης του Si στα πειράματα TDS ήταν 13K/sec. Τέλος η απόθεση Βα γινόταν με πηγή εξαχνώσεως του οίχου SAES Getters.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο σχήμα 1 φαίνεται η μεταβολή του σήματος Auger του Ba (57 eV) MNN και του Si(91 eV) LMM συναφτήσει του χφόνου απόθεσης του Ba. Η μεταβολή αυτή είναι γφαμμική, παφουσιάζοντας γόνατα που είναι χαφακτηφιστικό γνώφισμα της συμπλήφωσης διαδοχικών στφωμάτων του αποθέτη πάνω στο υπόστφωμα.

Η παρατήρηση αυτή σχετίζοντάς την με την σταδιαχή εξαφάνιση της (2x1) δομής του υποβάθρου και την απουσία κάποιας νέας δομής συνηγορεί ότι το Βα για θ≤3ML δημιουργεί διαδοχικά άμορφα στρώματα σύμφωνα με τη μέθοδο Frank van der Mervve (FM mode) [13, 14]. H dylioupyla tou πρώτου και δεύτερου στρώματος γίνεται σε ίσους χρόνους γεγονός που μας κάνει να



Σχήμα 1 .Μεταβολή του ύψους της κορυφής Auger του Ba(57 eV)και Si(91 eV) καθώς και του σχετικού έργου συναρτήσει της απόθεσης Ba.

υποθέσουμε ότι ο συντελεστής προσχόλλησης του Ba στο Si είναι σταθερός.

Η μεταβολή του έργου εξόδου όπως φαίνεται επίσης στο σχ. 1 παρουσιάζει μια απότομη μείωση για πολύ μικρές καλύψεις, ενώ παρουσιάζει ένα ελάχιστο -2.5 eV κοντά στο 1ML, για να σταθεροποιηθεί τελικά στα -2.2eV. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει ότι το Ba πολώνεται στην επιφάνεια, με διπολική ροπή που υπολογίζεται από την εξίσωση Helmoltz

$$p = \left[\frac{1}{4\pi' 300 \ 10^{-18}} \right] - \frac{\Delta \Phi}{\Delta n} \quad \text{Debye}$$

ίση με p=2.1 Debye. Καθώς η κάλυψη αυξάνει αρχίζουν τα φαινόμενα αποπόλωσης, αλληλεπιδρώντας τα άτομα του Ba μεταξύ τους. Γνωρίζοντας ότι το έργο εξόδου του Si(100)2x1 είναι περίπου 4.7 eV [15], η τελική μεταβολή -2.2eV δίνει ένα έργο εξόδου 2.5eV για το σύστημα που προσεγγίζει αυτό του μεταλλικού Ba. Το σχήμα 2 δείχνει τα φάσματα θερμικής αποκόλλησης του Ba. Παρατηρούμε ότι για θ≤2ML υπάρχει μόνο μια κορυφή υψηλής ενέργειας ενώ για μεγαλύτερες καλύψεις αρχίζει να εμφανίζεται μια κορυφή μικρότερης ενέργειας η οποία μετατοπίζεται προς υψηλότερες ενέργειες όσο η κάλυψη αυξάνει. Υπολογίζουμε την ενέργεια αποκολλήσεως από την εξίσωση Arrenious για αποκόλληση πρώτης τάξεως

$$E_p = RT \left[\ln \frac{vT_p}{\beta} - 3.64 \right]$$

Για την υψηλής ενέργειας κορυφή βρίσκουμε 320 KJ/mole που δείχνει μια ισχυρή αλληλεπίδραση Ba-Si ενώ για την χαμηλής ενέργειας κορυφή η ενέργεια είναι 160K1/mole που προσεγγίζει αυτή του μεταλλικού Ba.



Σχήμα 3. Μεταβολή του εμβαδού των καμπυλών θερμικής αποκόλλησης του Βα συναρτήσει της καλύψεως.

Σχήμα 2. Φάσματα θερμικής αποκόλλησης του Ba για διάφορες καμπύλες.

Το εμβαδό των καμπυλών TDS είναι ανάλογο της αποτιθέμενης ποσότητας Ba. Το σχήμα 3 δείχνει το εμβαδόν των καμπυλών να αυξάνει γραμμικά με το χρόνο απόθεσης Ba. Αυτό ενισχύει την αρχική υπόθεση ότι ο συντελεστής προσκόλλησης του Ba παραμένει σταθερός.

Οι μετρήσεις EELS φαίνονται στο σχήμα 4. Η απόθεση Βα δημιουργεί μια μετατόπιση του επιφανειακού

πλασμονίου του Si στα 11eV. Αυτό σημαίνει μια αλλαγή της διηλεκτρικής σταθεράς της επιφάνειας του Si που υπολογίζεται από τη σχέση

$$\omega_{s} = \frac{\omega_{b}}{\sqrt{1+\epsilon}}$$
 or $\epsilon_{BaSi} = 1.79$

Η χορυφή των 26eV που εμφανίζεται για $\theta > 1$ ML αποδίδεται σε ενδοατομιχή metablash 5s \rightarrow 6s lóyw kevóthtaz thz τελευταίας από τη μεταφορά φορτίου από το Ba στο Si. Η απουσία όμως του πλασμονίου όγχου του Βα, έρχεται σ' αντίθεση στην μεταλλοποίηση του Ba. Μία εξήγηση ίσως είναι η ανάπτυξη του μεταλλιχού Βα με σχηματισμό νησίδων για θ>3ML, γεγονός που ενισχύεται από το οξύ σχήμα των κορυφών θερμικής αποκόλλησης χαμηλής ενέργειας. Η αλληλεπίδραση Ba-Si σε θερμοχρασία δωματίου δεν είναι σε μορφή πυριτιδίου το οποίο έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες εργασίες [12.16.17].



Σχήμα 4. Φάσματα απωλειών για διάφορες καλύψεις Ba.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σ' αυτήν την εργασία μελετήσαμε την απόθεση Ba στο Si(100)2x1, σε 300K με τεχνικές AES, LEED, EELS, TDS και WF μετρήσεις.

Αρχικά το Ba σχηματίζει ιόντα [18] αλληλεπιδρώντας με το υπόβαθρο παρουσιάζοντας διπολική p=2.1 Debye. Η διηλεκτρική σταθερά της διεπιφάνειας Ba-Si υπολογίστηκε ε=1.79. Ο τρόπος απόθεσης του Ba για καλύψεις $\theta \leq 3ML$ γίνεται υπό μορφή διαδοχικών άμορφων στρωμάτων (FMmode). Η αλληλεπίδραση Ba-Si είναι ισχυρή με ενέργεια συνδέσεως E= 320 KJ/mole. Για καλύψεις $\theta > 2ML$ το Ba αρχίζει να παρουσιάζει μεταλλικό χαρακτήρα, ενώ για $\theta > 3ML$ η μεταλλοποίηση γίνεται υπό μορφή νησίδων πάνω στα ήδη αποτιθέμενα στρώματα με ενέργεια συνδέσεως E= 160 KJ/mole, που προσεγγίζει την ενέργεια του μεταλλικού Ba.

Αναφορές

- 1. G.N. Hatzopoulos and E.P. Gyftopoulos, Thermionic Conversion, MIT Press, Cambridge Mass 1979
- 2. W.E. Spicer, Appl. Phys. 12, (1977) 115
- 3. D. Edwards and W.T. Perria, Appl. Surf. Sci. 1 (1979) 419
- 4. N.D. Lang, Phys. Rev. B 4 (1971) 4234

50

- 5. H. Tochihara and Y. Murata: J. of Phys. Soc. Japan 51 (1982) 2920
- 6. H. Tochihara, Surf. Sci. 126 (1983) 523
- 7. T. Aruga, H. Tochihara and Y. Murata, Phys. Rev. Letters 53 (1984) 372
- 8. J.D. Levine, Surf. Sci. 34 (1973) 90
- 9. H. Tochihara and Y. Murata, Surf. Sci. 215 (1989) L323
- 10. H. Axel, H. Schäfer and A. Weiss, Angew chem. 77 (1965) 379
- 11. Ron Van Os, Ph.D thesis "Negative ion sourcery", UTREGHT 1989
- 12. W.C. Fan and A. Ignatiev, Surf. Sci. 253 (1991) 297
- F.C. Frank and J.H. Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. (London) A 198(1949)
 205; A200 (1949) 125
- 14. Argille and G.E. Rhead, Surf. Sci. Rep. V 10, No 6/7 (1989)
- 15. S.M. Frainstitein, Zavodskaya Lab. 14 (1958) 64
- 16. P.J.W. Weijs and J.C. Fuggle, P.A.M. Van der Heide, Surf. Sci. 260 (1992) 97
- P.J.W. Weijs, J.F. van Acker, J.C. Fuggle, P.A.M. van der Heide, H. Haak and K. Horw, Surf. Sci. 260 (1992) 102
- 18. A. Mesarwi and A. Ignatiev, J. Vac. Sci. Technol. A9(4) 1991) 2264

ΔΙΚΤΥΩΜΑΤΑ ΕΞΑΡΜΟΣΕΩΝ ΣΕ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΜΕΝΟΥ ΕΞΑΓΩΝΙΚΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Θ. Κεχαγιάς, Γ.Π. Δημητρακόπουλος, Φ. Κομνηνού, Ι.Γ. Αντωνόπουλος και Θ. Καρακώστας

Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης 313-1, Α.Π.Θ., 540 06 Θεσσαλονίκη

Η δομή των διεπιφανειών του παραμορφωμένου κατά 20% εξαγωνικού Τι μελετήθηκε με χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM). Ο συνήθης μηχανισμός παραμόρφωσης των εξαγωνικών μετάλλων, σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι οι μηχανικές διδυμίες. Η ανάπτυξη αυτών των διδυμιών γίνεται μέσω εξαρμόσεων ενδογενούς προελεύσεως, οι οποίες συνήθως διατάσσονται σε παραλληλία επάνω στη δίδυμη διεπιφάνεια. Για τα εξαγωνικά μέταλλα Zn και Cd έχει ήδη αναπτυχθεί ένα μοντέλλο επεξήγησης του μηχανισμού αυτού [1,2].

Στην περίπτωση του Τι ανιχνεύθηκαν πολύ λίγες μηχανικές διδυμίες του τύπου Κ₄=(0112), η₄=[0111], ενώ δεν παρατηρήθηκαν εξαρμόσεις ενδογενούς προελεύσεως. Αντίθετα μια οικογένεια εξαρμόσεων εξωγενούς προελεύσεως με διεύθυνση παράλληλη προς την [2423] είναι πάντα παρούσα επάνω στις διδυμίες. Η παρουσία αυτών των εξαρμόσεων υποδηλώνει την ύπαρξη ενός μηχανισμού πλαστικής παραμόρφωσης με ολίσθηση εξαρμόσεων για το εξαγωνικό Τί. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται κυρίως στις τυχαίες διεπιφάνειες μεγάλης-γωνίας που παρατηρούνται στο Τί, όπου ανιχνεύονται διάφορες οικογένειες εξαρμόσεων. Μερικές από αυτές τις εξαρμόσεις μπορούν να θεωρηθούν ως υπολείμματα εξαρμόσεων του μητρικού πλέγματος, οι οποίες κινούνται κατά την παραμόρφωση διαμέσου της διεπιφάνειας σε ισοδύναμα επίπεδα ολίσθησης των δύο κρυσταλλιτών (Εικ. 1). Θεωρούμε αρχικά ότι η ολίσθηση των εξαρμόσεων ξεκινά στο σύστημα ολίσθησης [0001](1010) του κρυστάλλου 1, όπου η επιλογή των (0001) τέλειων εξαρμόσεων βασίστηκε σε πειράματα φωτεινής αντίθεσης χρησιμοποιώντας το κριτήριο g·b=0. Μπορούμε τώρα να χρησιμοποιήσουμε δύο γεωμετρικά κριτήρια για να προβλέψουμε το πιο πιθανό σύστημα ολίσθησης στον κρύσταλλο 2, μετά τη μετάδοση ολίσθησης διαμέσου της διαπιφάνειας.

Σύμφωνα με το πρώτο κριτήριο [3], η ολίσθηση μεταφέρεται στο σύστημα ολίσθησης με τη μέγιστη τάση διάτμησης. Ενα τέτοιο σύστημα έχει το μέγιστο παράγοντα μετάδοσης Τ, όπου

 $T = (d_1 \cdot d_2) \cdot (n_1 \cdot n_2) + (d_1 \cdot n_2) \cdot (n_1 \cdot d_2)$ (1)

και οι δείκτες 1,2 δηλώνουν τους κρυστάλλους 1 και 2 αντίστοιχα, η είναι η μοναδιαία κάθετος στο επίπεδο ολίσθησης και d = b/|b|, όπου b είναι το διανυσμα Burgers των εξαρμόσεων που εισέρχονται ή εξέρχονται από τη διεπιφάνεια.



Εικόνα 1. Εικόνα σκοτεινού πεδίου μίας τυχαίας διεπιφάνειας μεγάλης-γωνίας στο 20% παραμορφωμένο Τi, όπου φαίνεται μία οικογένεια υπολειμματικών εξαρμόσεων.

Σύμφωνα με το δεύτερο κριτήριο [4] η ολίσθηση ευνοείται όταν ο παράγοντας Μ, όπου

 $M = \cos \alpha \cdot \cos \beta$

(2)

γίνεται μέγιστος. Στην εξ. (2), α είναι η γωνία μεταξύ των διανυσμάτων Burgers στους δύο κρυστάλλους και β η γωνία μεταξύ των τομών της διεπιφάνειας με τα επίπεδα ολίσθησης στους δύο κρυστάλλους.

Η εφαρμογή των δύο αυτών κριτηρίων έδωσε δύο ισοπίθανα συστήματα ολίσθησης για τον κρύσταλλο 2: a) το σύστημα [1210](1010) για το οποίο προκύπτει διάνυσμα Burgers υπολειμματικών εξαρμόσεων \mathbf{b}_{rd} = 0.35 nm και β) το σύστημα [0001](1010) για το οποίο προκύπτει \mathbf{b}_{rd} = 0.40 nm. Τα πειράματα όμως φωτεινής αντίθεσης ευνοούν το δεύτερο σύστημα ολίσθησης παρόλο που δίνει μεγαλύτερο διάνυσμα Burgers από το πρώτο σύστημα.

'Αλλες δύο οικογένειες εξαρμόσεων, οι οποίες δεν ανήκουν σε ισοδύναμα επίπεδα ολίσθησης των δύο κρυσταλλιτών, παρατηρούνται στις διεπιφάνειες μεγάληςγωνίας του Τi (Εικ. 2). Πρόκειται για τέλειες εξαρμόσεις του μητρικού πλέγματος που παγιδεύτηκαν στη διεπιφάνεια κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης. Η ανάλυση με ΤΕΜ έδειξε τα εξής : οι εξαρμόσεις της οικογένειας (ΙΙ) προέρχονται από τον κρύσταλλο 1 και ολισθαίνουν στο σύστημα [0001](1210), από το οποίο προκύπτει διάνυσμα Burgers $b_{||}$ =[0001] = 0.47 nm. Οι εξαρμόσεις της οικογένειας (ΙΙΙ) προέρχονται από τον κρύσταλλο 2 και ολισθαίνουν στο σύστημα [1210](0001), από το οποίο προκύπτει διάνυσμα Burgers $b_{|||}$ = 1/3[1210] = 0.30 nm.



Εικόνα 2. Εικόνα φωτεινού πεδίου της ίδιας διεπιφάνειας, όπου δύο οικογένειες τελείων εξαρμόσεων (ΙΙ) και (ΙΙΙ) φαίνονται παγιδευμένες επάνω στη διεπιφάνεια.

Ακόμη, πάντα στις διεπιφάνειες μεγάλης-γωνίας του 20% παραμορφωμένου Τi, παρατηρούνται εξαρμόσεις με διεύθυνση περίπου παραλληλη προς τη διεύθυνση του σφάλματος, οι οποίες δεν ανήκουν σε κανένα από τα αναμενόμενα επίπεδα ολίσθησης του εξαγωνικού συστήματος (Εικ. 3).



Εικόνα 3. Ευθείες εξαρμόσεις περίπου παράλληλες στην τομή του επιπέδου της τυχαίας διεπιφάνειας μεγάλης-γωνίας και του επιπέδου της επιφάνειας του δείγματος.

Οι εξαρμόσεις αυτές μπορούν να θεωρηθούν ως εξαρμόσεις του DSC πλέγματος του δικρυστάλλου [5]. Εάν προσεγγίσουμε την τυχαία διεπιφάνεια με το πλησιέστερο CSL (πλέγμα συμπτώσεως θέσεων) τότε προκύπτει για τις εξαρμόσεις διάνυσμα Burgers παράλληλο προς τη διεύθυνση [3580].

Σημαντική είναι επίσης η παρουσία διεπιφανειών με γωνίες στροφής 12⁰-15⁰ που καταλήγουν πάντα σε τριπλές συμφύσεις. Σε μερικές από αυτές εμφανίζονται σειρές ισαπεχουσών εξαρμόσεων, οι ισαποστάσεις των οποίων δεν μπορούν να δικαιολογηθούν από τη σχετικά μικρή γωνία στροφής μεταξύ των δύο κρυσταλλιτών (Εικ. 4). Η παρουσία των εξαρμόσεων αυτών θα μπορούσε να αποδοθεί σε μία μικρή απόκλιση από την αρχική διεύθυνση της διεπιφάνειας, η οποία εισάγεται κατά την παραμόρφωση.



Εικόνα 4. Ισαπέχουσες εξαρμόσεις σε μία διεπιφάνεια με γωνία στροφής 13.5° του κατά 20% παραμορφωμένου Τi.

Αναφορές

- 1. J.G. Antonopoulos, Th. Karakostas, Ph. Komninou and P. Delavignette, *Acta metall.* 36, (1988) 2493.
- J.G. Antonopoulos, Ph. Komninou, Th. Karakostas and P. Delavignette, *Scripta metall.* 23, (1989) 417.
- 3. J.D. Livingstone and B. Chalmers, Acta metall. 5, (1957) 322.
- 4. Z. Chen, R.H. Wagoner and W.A.T. Clark, Scripta metall. 20, (1986) 921.
- 5. W. Bollmann, in "Crystal Defects and Crystalline Interfaces", Springer-Verlag, Berlin, 1970, p.208.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ ΤΩΝ ΑΤΞΛΕΙΩΝ ΣΤΙΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Γ.Δημητρακόπουλος και Θ.Καρακώστας Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης 313-1, Α.Π.Θ., 540 06 Θεσσαλονίκη.

Εισαγωγή

Η μελέτη της συμμετρίας των υλικών παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη δομή και την ενεργειακή τους συμπεριφορά. Μια σύγχρονη εφαρμογή είναι η χρήση της στη μελέτη των ατελειών των υλικών και ιδιαίτερα σε ότι αφορά τις ατέλειες των διεπιφανειών. Οι ατέλειες αυτές έχουν σημαντική επίδραση στις φυσικές ιδιότητες των υλικών.

Στα μονοκρυσταλλικά υλικά τα γραμμικά σφάλματα αποτελούν διαταραχές της κρυσταλλικής τάξης οι οποίες μπορούν να περιγραφούν από διεργασίες συμμετρίας. Κρυσταλλική τάξη (περιοδικότητα) μπορεί να εμφανίσει και ένας δικρύσταλλος. Κατά αναλογία, όσα σφάλματα διεπιφανειών οφείλονται σε διαταραχές της τάξης αυτής, μπορούν να χαρακτηρισθούν κρυσταλλογραφικά. Για να είναι όμως πλήρης μια τέτοια ανάλυση θα πρέπει να θεωρηθεί η συμμετρία χώρου των δύο κρυστάλλων.

Γενικά, η μελέτη των σφαλμάτων των διεπιφανειών, ιδιαίτερα από ενεργειακή πλευρά, μπορεί να είναι μόνο περιγραφική (a posteriori). Στην περίπτωση όμως των σφαλμάτων μεταξύ κρυσταλλογραφικά ισοδύναμων διεπιφανειών, η ανάλυση μπορεί να γίνει προβλεπτική (a priori), διότι οι διεπιφάνειες αυτές είναι και ενεργειακά ισοδύναμες. Αρα τα σφάλματα αυτά πρέπει να εκφράζουν ενεργειακά ελάχιστα ή μέγιστα [1].

Η Κρυσταλλογραφία Δικρυστάλλου είναι η επέκταση της κρυσταλλογραφίας στο σύστημα δυο τουλάχιστον κρυστάλλων που συνυπάρχουν με δεδομένη σχέση προσανατολισμού και διαχωρίζονται από μια διεπιφάνεια. Η συμμετρία δικρυστάλλου εκφράζεται από ένα συγκεκριμένο συνδυασμό στοιχείων συμμετρίας που τον χαρακτηρίζει σαν σύστημα. Κατά την ανάλυση ακολουθείται η διχρωματική μεθοδολογία του Pond [2]. Η προέλευσή των κρυσταλλογραφικών σφαλμάτων αποδίδεται στην κατάργηση της κοινής κρυσταλλικής συμμετρίας. Οσο αυτή ελαττώνεται, αυξάνει ο αριθμός των κρυσταλλογραφικά ισοδύναμων διεπιφανειών και επομένως και ο αριθμός των δυνατών σφαλμάτων. Δηλαδή η προβλεπτική ικανότητα της θεωρίας βασίζεται στην Αρχή Διατήρησης της Συμμετρίας του Curie [3].

Ολες οι συμμετρικά ισοδύναμες διεπιφάνειες βρισκονται με μια διαδικασία αποσυμμετροποίησης που περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό της συμμετρίας του διχρωματικού προτύπου ή CSL, του διχρωματικού συμπλέγματος (dichromatic complex), της διεπιφάνειας και τέλος της διεπιφάνειας με ατομική ανάπαυση (relaxation). Ειδικά για τις ομοφασικές διεπιφάνειες υπάρχει και ένα στάδιο συμμετροποίησης με την εισαγωγή διχρωματικής συμμετρίας η οποία συσχετίζει τους δύο κρυστάλλους [3]. Λεπτομερής περιγραφή δίνεται από τους Pond and Vlachavas [4]. Η μετάβαση από το ένα στάδιο στο επόμενο γίνεται με τη χρήση ανάλυσης σε πλευρικά υποσύνολα. Οι αντιπρόσωποι των πλευρικών υποσυνόλων συσχετίζουν ισοδύναμες διεπιφάνειες και εκφράζουν το μεταξύ τους σφάλμα μέσω της σχέσης

$$Q_{\mu} = W(\lambda)_{\mu} P W(\mu)_{\mu}^{-1} P^{-1}$$
 (1)

όπου P είναι η σχέση πρόσανατόλισμού, W(λ), μια διεργασία συμμετρίας του ενός κρυστάλλου (λευκός) και W(μ), μια διεργασία συμμετρίας του δευτέρου κρυστάλλου (μαύρος). Η σχέση αυτή αποτελεί έκφραση της συνθήκης συνέχειας της δομής στο δικρύσταλλο [2]. Εκτός από γραμμικά σφάλματα, μπορεί να καθορίσει τον χαρακτήρα εκτεταμένων σφαλμάτων που καταλήγουν στη διεπιφάνεια. Επιπλέον, οι ισοδύναμες διεπιφάνειες μπορούν να διαταχθούν στον κλειστό όγκο ενός ιζήματος [5].

Παρακάτώ αναλύονται, με τη μέθοδο αυτή, συγκεκριμένες περιπτώσεις με πειραματικό και θεωρητικό ενδιαφέρον.

Εξαρμόσεις Μεταξύ Διδυμιών Σ3 {211} Πυριτίου

Το πυρίτιο έχει συμμετρία Fd3m. Για τη γνωστή σχέση στροφής, οι ολοσυμμετρικές μορφές διχρωματικού προτύπου και συμπλέγματος έχουν ίδια συμμετρία, δηλαδή P6'/m'mm'. Η συμμετρία της διεπιφάνειας {211} είναι p2'mm' [4]. Εχει παρατηρηθεί ότι η διεπιφάνεια μπορεί να σχηματίσει βαθμωτές συμφύσεις γωνίας 120⁰ (Εικόνα 1). Στις δυο πλευρές της σύμφυσης βρίσκονται κρυσταλλογραφικά ισοδύναμες διεπιφάνειες οι οποίες ανήκουν στο ίδιο διχρωματικό σύμπλεγμα. Αρα δεν προβλέπεται σφάλμα μεταξύ τους εκτός στην περίπτωση ύπαρξης σχετικής μετατόπισης μεταξύ των δυο κρυστάλλων οι οποία επιφέρει επιπλέον αποσυμμετροποίηση. Η παρατήρηση εξαρμόσεων στις βαθμωτές συμφύσεις του Σχήματος 1 επιβεβαιώνει την ύπαρξη τέτοιας μετατόπισης, η οποία έχει μετρηθεί από τους Komninou et.al. [6] και έχει τιμή p = 1/5 < 110 >. Λόγω της p η συμμετρία της διεπιφάνειας ελαττώνεται σε pm. Η εισαγωγή των εξαρμόσεων ισορροπεί το σύστημα. Αφου οι δυο διεπιφάνειες της βαθμωτής σύμφυσης είναι ισοδύναμες, το διάνυσμα Burgers είναι κρυσταλλογραφικά προβλέψιμο.Από την ανάλυση σε πλευρικά υποσύνολα, για κάθε στάδιο αποσυμμετροποίησης, συμπεραίνουμε τα εξής:Λόγω της ρ, για κάθε προσανατολισμό {211} υπάρχουν δυο ισοδύναμες διεπιφάνειες. Στη δεύτερη διεπιφάνεια η συμμετρικά ισοδύναμη μετατόπιση είναι 1/15<411> και μεταξύ τους προβλέπεται εξαρμοση 4/15<111> (± ένα διάνυσμα του fcc πλέγματος). Οταν μια διεπιφάνεια αλλάζει προσανατολισμό σχηματίζοντας μια βαθμωτή σύμφυση 120⁰, τότε, αν στην πρώτη διεπιφάνεια η μετατόπιση είναι 1/5<110>, στη δεύτερη η σχετική μετατόπιση μπορεί να είναι 1/5<110> ή 1/15<411>. Αρα το διάνυσμα Burgers μπορεί να είναι 1/5<121> ή 1/15<121> (± ένα διάνυσμα του fcc πλέγματος) αντίστοιχα. Κατά την παραπάνω ανάλυση, σε συνδυασμό με τη σχέση (1), χρησιμοποιήθηκε και η μέθοδος αναγωγής των διανυσμάτων στην κυψελίδα των ανομοίων μετατοπίσεων (cnid) [7]. ME T χρήση προσομοίωσης με υπολογιστή είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το ακριβές διάνυσμα.

Ορια Περιοχών Αντιστροφής στη Δομή του Σφαλερίτη.

Τα όρια περιοχών αντιστροφής (Inversion Domain Boundaries-IDB) διαχωρίζουν δύο περιοχές αντίστροφης πολικότητας οι οποίες συσχετίζονται με τη διεργασία της διχρωματικής αντιστροφής [1']1/4<111>]. Το κέντρο διχρωματικής αντιστροφής βρίσκεται στη θέση 1/8,1/8,1/8 και ένα IDB θεωρείται ότι πάντοτε διέρχεται από τέτοια κέντρα. Τονίζεται ότι η δομή του αδάμαντα Fd3m θεωρείται ως "μητρική" δομή του σφαλερίτη (F43m) όπου, στη δεύτερη, έχουν καταργηθεί οι μη συμμορφικές διεργασίες οι οποίες συσχετίζουν τα άτομα στα δύο fcc υποπλέγματα του αδαμαντα. Ετσι, το διχρωματικό σύμπλεγμα έχει συμμετρία Fď3'm αλλά η μητρική του δομή έχει συμμετρία Fd3m1' [8]. Αρα κάθε IDB έχει δυο ισοδύναμες μορφές που αντιστοιχούν σε αντίστροφη κατάληψη των fcc υποπλεγμάτων και των δύο περιοχών αντιστροφής. Αυτό μεταφράζεται σε αντιστροφή της πολικότητας του IDB. Η συμμετρία όλων των δυνατών προσανατολισμών ενός IDB δίνεται στον Πίνακα 1. Η συνύπαρξη των δύο ισοδυνάμων δομών με ταυτόχρονη διατήρηση της πολικότητας ενός IDB, συνεπάγεται την εισαγωγή ενός δευτέρου IDB που τέμνει το πρώτο, του οποίου όμως ο προσανατολισμός δεν μπορεί να προβλεφθεί (Σχήμα 1). Σύμφωνα με την ανάλυση σε πλευρικά υποσύνολα, το φαινόμενο αυτό είναι δυνατό μόνο για προσανατολισμό {hk0} ή {100} αλλά και στις βαθμωτές συμφύσεις τόσο των παραπάνω όσο και στις {h!!}-{h!!} (h>!), {hh!}-{hh!} (h>l) και {hkl}-{hkl}. Το δεύτερο IDB θα συνοδεύεται από ημιβαθμίδα (demistep) av h+k+l περιττός.

Σύμφωνα με τη διχρωματική θεωρία, οι επιτρεπτές εξαρμόσεις στα IDB του σφαλερίτη είναι δυο κατηγοριών: a) οι εξαρμόσεις του μονοκρυστάλλου, οι οποίες θσ εισάγουν ημιβαθμίδα αν παραμένουν στη διεπιφάνεια και βαθμίδα (step) αν διασχίζουν τη διεπιφάνεια και β) εξαρμόσεις προκαλούμενες από σχετική μετατόπιση των δύο περιοχών αντιστροφής. Τέτοια μετατόπιση έχει παρατηρηθεί [9].

Ενδογενή Σφάλματα Επιστοίβασης σε FCC Υλικά.

Οι δυο κρύσταλλοι συσχετίζονται με τη διεργασία διχρωματικής ταυτότητας. Οι ολοσυμμετρικές μορφές διχρωματικού προτύπου και συμπλέγματος ταυτίζονται και έχουν συμμετρία Fm3m1'.Η {111} διεπιφάνεια έχει συμμετρία p3'm [4].Τόσο η σχετική μετατόπιση p = 1/6 < 211 >όσο και η ισοδύναμή της 1/3 < 111 >δεν επιφέρουν επιπλέον αποσυμμετροποίηση. Υπάρχουν οκτώ ισοδύναμες διεπιφάνειες που μπορούν θεωρητικά να σχηματίσουν οκταεδρική μορφολογία. Τότε οι γωνίες μεταξύ των σφαλμάτων είναι αμβλείες και η σχέση (1) προβλέπει stair-rod εξαρμόσεις τύπου 1/3 < 100 > μεταξύ τους (Σχήμα 2).Ομως μόνο τετραεδρικές μορφολογίες παρατηρούνται. Τότε οι προβλεπόμενες εξαρμόσεις είναι οι γνωστές 1/6 < 110 >stair-rods. Η τετραεδρική μορφολογία έχει συνολική συμμετρία κατώτερη εκείνης του διχρωματικού συμπλέγματος. Η τετραεδρική μορφολογία μπορεί επίσης να προκύψει απ'ευθείας από το διχρωματικό σύμπλεγμα με μετατόπιση 1/4 < 111 > [10]. Ενας κλειστός όγκος του μαύρου κρυστάλλου, μετατοπισμένος κατά το διάνυσμα αυτό σε σχέση με τον περιβάλλοντα λευκό κρύσταλλο θα έχει τετραεδρική μορφολογία. Η μετατόπιση αυτή

αντιστοιχεί σε αφαίρεση μιας σειράς ατόμων του μαύμου κρυστάλλου από μια πλευρά του τετραέδρου. Αν, στη συνέχεια, κεντράρουμε το μαύρο τετράεδρο εντός της λευκής τετραεδρικής κοιλότητας, και κλείσουμε τα κενά, προκύπτουν οι γνωστές εξαρμόσεις. Ετσι δεν απαιτείται συναρμολόγηση τεσσάρων τριγωνικών σφαλμάτων. Ομοια γιά το οκτάεδρο η αντιστοιχη κατασκευή προκύπτει από μετατόπιση του μαύρου κρυστάλλου κατά 1/2<100>, η οποία αντιστοιχεί σε αφαίρεση μιας σειράς ατόμων του μαύρου από κάθε πλευρά της μιας πυραμίδας. Υπολογισμοί των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των εξαρμόσεων με βάση τη θεωρία ελαστικότητας [11] έδειξαν ότι, για τον ίδιο όγκο, η ενέργεια του οκταέδρου είναι μεγαλύτερη εκεινής του τετραέδρου που σημαίνει ότι το οκτάεδρο πρέπει να αντιστοιχεί σε ενεργειακό εριστο ενώ το τετράεδρο σε ενεργειακό ελάχιστο. Επιπλέον δεν υπάρχει κατάλληλος μηχανισμός δημιουργίας του οκταέδρου όπως για το τετράεδρο.

Μορφολογία Ιζημάτων Γερμανίαυ σε Κράμα Al-4 wt% Ge

Η ανάπτυξη κρυσταλλικών ιζημάτων εντός μιας επίσης κρυσταλλικής μητρικής δομής διαφέρει από την ελεύθερη ανάπτυξη διότι πρέπει να υπακούει σε βασικούς ενεργειακούς περιορισμούς οι οποίοι όμως πρέπει να συμφωνούν με τη συμμετρία του συστήματος. Η υψηλότερη συμμετρία που μπορεί να εμφανίσει ένας κλειστός όγκος αποτελούμενος από κρυσταλλογραφικά ισοδύναμες διεπιφάνειες είναι αυτή του μητρικού κρυστάλλου [5]. Συνήθως όμως προτιμάται η αποικοδόμηση της κοινής συμμετρίας, δηλαδή του διχρωματικού συμπλέγματος διότι συμβαδίζει με τον ελάχιστο αριθμό σφαλμάτων.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι τέτραεδρικές μορφολογίες των ιζημάτων Ge (Fd3m) σε μητρικό κρύσταλλο AI (Fm3m) [12]. Οι κρύσταλλοι είναι σε παράλληλο προσανατολισμό και οι διεπιφάνειες είναι τύπου {111}. Η μορφολογία είναι σε συμφωνία με τη συμμετρία του διχρωματικού συμπλέγματος, δηλαδή 43m. Η συμμετρία κάθε {111} διεπιφάνειας είναι 3m. Ο βαθμωτές συμφύσεις των διεπιφανειών είναι ελεύθερες από σφάλματα. Υπάρχουν δυο συμμετρικά ισοδύναμες τετραεδρικές μορφολογίες ({111} και {111}) που παρατηρούνται. Η πλήρης αποικοδόμηση της συμμετρίας του μητρικού κρυστάλλου θα αντιστοιχούσε σε οκταεδρική μορφολογία οπότε θα εμφανίζονταν εξαρμόσεις με διάνυσμα Burgers του τύπου 1/4<111> στις βαθμωτές συμφύσεις (λόγω της μη-συμμορφικότητας του Ge) με αποτέλεσμα την αύξηση της ολικής ενέργειας του ιζήματος.

Συμπεράσματα

Η σημασία της Κρυσταλλογραφίας Δικρυστάλλου στην a priori μελέτη των σφαλμάτων και των μορφολογιών των κρυσταλλογραφικά ισοδύναμων περιοδικών διεπιφανειών αποδείχθηκε με ένα αριθμό εφαρμογών. Μια τέτοια ανάλυση μπορεί να περιορίσει σημαντικά τον αριθμό των τοπολογιών που πρέπει να μελετηθούν ενεργειακά ή/και πειραματικά και να χαρακτηρίσει με μεγαλύτερη ακρίβεια γνωστές μορφολογίες.

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τον καθ.R.C.Pond, την επικ.καθ. κ.Φ.Κομνηνού και τους διδ. κ.κ. Χ. Λιούτα και Θ. Κεχαγιά για τη παροχή πολύτιμης βοήθειας.

Αναφορές

- 1. G.Kalonji and J.W.Cahn, J.Physique <u>43</u>, C6-25 (1982).
- 2. R.C.Pond, in Dislocations in Solids, vol.8, ed.F.R.N.Nabarro, 1989, North-Holland, pp 5-66.
- 3. A.V.Shubnikov and V.A.Koptsik, Symmetry in Science and Art, 1974, Plenum Press, p.334.
- 4. R.C.Pond and D.S.Vlachavas, Proc.R.Soc.Lond. A386, 95 (1983).
- 5. R.C.Pond and P.E.Dibley, Coll.de Phys. C1, <u>51</u>, C1-25 (1990).
- 6. Ph.Komninou, Th.Karakostas, and P.Delavignette, J.Mater.Sci. 21 3817 (1986).
- 7. R.C.Pond, D.J.Bacon, A.Serra, and A.P.Sutton, Metall.Trans.A 22, 1185 (1991).
- 8. R.C.Pond and D.B.Holt, J.Physique 43, C1-57 (1982).
- 9. D.R.Rasmussen, N.H.Cho, D.W.Susnitzky and D.B.Carter, Ultramicroscopy <u>30</u> 27 (1989). 10.G.Kalonji and J.W.Cahn, Phil.Mag.A <u>53</u>, 521 (1986).
- 11.R.de Wit, Phys.stat.sol. 20, 575 (1967).
- 12.G.R.Hugc and B.C.Muddle, Acta metall. 38, 351 (1990).



Εικόνα 1: Εικόνα ασθενούς δέσμης από βαθμωτή σύμφυση (211)/(112) με g=220. Διακρίνονται οι εξαρμόσεις μεταξύ των βαθμίδων. (Φωτογραφία κ.Φ.Κομνηνού)



Σχήμα 1: Οριο περιοχών αντιστροφής τύπου {001} στο σφαλερίτη το οποίο εμφανίζει ημιβαθμίδα ύψους a/4 (όπου a η σταθερό του πλέγματος. Η ημιβαθμίδα συνοδεύεται από δεύτερο IDB του οποίου ο προσανατολισμός μεταβάλλεται πριν και μετά την ημιβαθμίδα. (Προβολή <110>)



Συμμετρία των IDB του Σφαλερίτη			
Διεπιφανεία	Συμμετρια		
{100}	pmmg'		
{110}	p2'/m		
{hk0}	pľ′		
{111}	p3′m		
{hll}, h>l	p2'/m		
{hhl}, h>l	p2'/m		
{hkl}	pľ′		

Πίνακας Ι

Σχήμα 2: Οκταεδρική προβλεπόμενη μορφολογία ενδογενών σφαλματών επιστοίβασης. Δινόνται οι διευθύνσεις και τα διανύαματα Burgers των 1/3<100> stair-rod εξαρμόσεων σύμφωνα με τη συμμετρία του συστήματος. Low Temperature Transient Mobility of Ag / Si (111) 7x7

M.C.Tringides¹, A.D.Zdetsis², R.Biswas¹ and C.Papageorgopoulos³

1. Ames Laboratory, Iowa State University, USA

2. Dept. of Physics, University of Patras, Patra GR.

3. Dept. of Physics, University of Ioannina, Ioannina GR.

ABSTRACT

Recent MBE experiments of growing Ag on Si (111) - 7x7 have shown RHEED intensity oscillations that suggest layer by layer growth. Our present interpretation based on molecular dynamics and quantum chemistry techniques suggest that these oscillations are caused by the transient mobility mechanism.

INTRODUCTION

The growth of thin semiconductors has a wide range of tecnologically important applications. The range of applications includes the printing of circuits on computer chips, the coating of optics for hight resolution instruments and the construction of miniature Angstrom-scale devices. All these applications require the growth of well-ordered adlayers. The conditions for obtaining smooth film morphology are very important. Although originally it was thought that high substrate temperatures were necessary in order to produce significant adatom diffusion and therefore a smooth film morphology, recent experiments¹⁻⁴ suggest smooth layer-by-layer growth at temperatures between 80°K and 150°K. In this temperature range, diffusion is negligible on the experimental time scale. Therefore some new growth mechanism must be responsible for this. One possible mechanism which has stimulated a lot of interest¹ is the model of the ballistic or transient mobility. In this model¹ the deposited atom uses its latent heat of condensation to skip across the surface, preferentially coming to rest at growing island edges. The second competing explanation is the model⁵ of "donwnward funneling" which , however, does not yield perfect layer-by-layer growth. Instead it leads to coverages of approxmately 80%, 17% and 3% for three consecutive top layers. As we will illustrate below, our results, experimental and theoretical strongly support the transient mobility model.

METHODS AND RESULTS

The reflection high-energy electron diffraction (RHEED) technique,

which is shown schematically in figure 1, has become an indispensable technique for studying ultrathin film growth during molecular beam epitaxy (MBE). it has the advantage that it can be used in situ to provide detailed morphological information about the growing film. The specular spot intensity of a RHEED pattern is found to oscillate in time for layer-by-layer growth where a layer is almost fully completed before the next layer becomes occupied. The, "funeling model", mentioned earlier,leads to short-lived intensity oscillations and a large full-width at half-maximum (FWHM). Our RHEED results, are summurized here, and in figure 2, as follows :

(a) Damped RHEED oscillations are observed.

(b) After initial layer-by-layer growth, subsequent growth is 3-dimentional Ag(111) crystals.

(c) Ag nucleates and coalesces on Si(111) with slow diffusion up to 1 monolayer. After 1 monolayer, faster diffusion of Ag on Ag already deposited causes quasi-layer by layer growth.

(d) Split out-of-phase spot reveals correlated islands.

(e) The step height on the surface is about 2.52 A^{-1} . The expected value for crystalline Ag is 2.36 A^{-1} .

The explanation suggested by our priliminary theoretical results supports the model of transient mobility, which involves the tranfer of the condensation energy that an atom gains after absorption, into lateral motion.

However, molecular dynamics simulations on metal/metal systems with the corrected effective medium (CEM) method have suggested that the transfer is not posible for sufficiently 'soft' potentials or strong substrate involvment. On the other hand molecular dynamics (MD) simulations for the Si/Si systems have demonstrated that the transfer is possible in the semiconductor system because of the inefficient transfer of energy to the strong covalent bond. Despite the difference in the chemical identity of the Ag and Si deposited atoms, the energy transfer to the Si substrate is still limited by the strong covalent Si bonds. Our main conclusions here are primarily based on a critical comparison of the Ag/Si (111), Si/Si (111) systems, and the Ag-Ag, Si-Si and Ag-Si interactions. For several practical purposes Ag atoms could be considered as heavy Si atoms with interactions scaled according to realistic interactions calculated by ab-initio quantum chemistry methods. Comparing the Si/Si (111) MD⁶ with the metal/metal (fcc) CEM-MD² simulations we have examined the following questions:

(a) What is the relevant potentials ? What is the most important parameter of the potentials used in ref. 2 and 6 ? It seems to us that the local curvature (force-contant) is the most critical parameter whereas the range and the depth of the potential are somewhat less critical. This can be also illustrated from the figure 3 of ref. 2 in which potentials which have the highest curvature, "stifness", they also have the highest mobility. The calculated relevant force-constants ratios are:

<u>Si-Ag</u> ~	0.033		Ag-Ag_	0.048
Si-Si	0.213	,	Si-Ag	0.033









figure 2:

(b) What is the number of substrate atoms coupled to the incident atoms ? ("thick" versus "thin" substrate). In the CEM-MD when 2-3 layers were coupled they gave no mobility. The time scale was very quick $(3x10^{-12} \text{ sec})$. In the MD simmulations of ref. 6, 8-layers were used and the process was followed up to 200 psec. The temperature was maintained at T_S , the substrate temperature, by artificially periodically rescaling the velocities of either only the substrate atoms or both the substrate and deposited atoms. In the first case long-lived oscillations in the velocity of the deposited atoms were observed whereas in the second case the oscillations were absent. It should be noted that for the Stillinger-Weber (SW) potential with softer frequencies i.e. "smaller curvature", the oscillations were absent.

CONCLUSION

Although some not fully explored questions such us the use of Langevin dynamics, the role of the metal-substrate potential, etc, still remain open, we believe that the evidence we have presented here supports our suggestion for transient mobility.

Transient mobility of metal on semiconductor systems can also explain the oxidation enhancement we have observed in the Cs + O / Si (100) system when the overlayer is adsorbed simultaneously than when it is adsorbed sequentially.

REFERENCES

1. W.F.Egelhoff and I.Jacob, Phus.Rev.Lett 62, 921 (1989)

- 2. D.E.Sanders and A.E.DePristo, Surf.Sci 254, 341 (1991)
- 3. K.R.Roos and M.C.Tringides (to be published)
- 4. M.C.Tringides, Phys.Rev.Lett 65, 1053 (1988)

5. J.W.Evans, Vacuum 41, 479 (1990)

6. I.Kwon, R.Biswas, G.S.Grest and C.M.Soukoulis, Phys.Rev.B41, 3678 (1990)

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΔΟΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΣΤΙΣ ΥΠΕΡΛΟΜΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ α-Νί₇S₆ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ

Χρ. Β. Λιούτας

Τμ. Φυσικής, Τομέας Φυσ. Στερεάς Κατάστασης Λ. Π. Θ. 54006 ΘΕΣΣΛΛΟΝΙΚΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Γρείς τύποι ενδοεπιφανειών έχουν μελετηθεί στο διαμορφωμένο α-Ni₇S₆ με συμβατική ηλεκτιθονική μικροσκοπία διερχομένης δέσμης (TEM), περίθλαση ηλεκτρονίων (ED) και ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής διακριτικής ικανότητος διερχομένης δέσμης (HRTEM). Για τις παρατηρηθήσες ενδοεπιφάνειες προτείνονται πρότυπα δομής βασιζόμενα στις μονοκλινείς υπερδομές του α-Ni₇S₆.

Ι. ΕΙΣΛΓΩΓΗ

Στο δυαδικό σύστημα Ni-S εμφανίζονται δύο σταθερές φάσεις με στοιχειομετρία Ni₇S₆. Η υψηλής θερμοκρασίας α-Ni₇S₆ είναι σταθερή στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 400°C και 573°C ενώ η χαμηλής θερμοκρασίας, β-Ni₇S₆, φέρεται σταθερή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 400°C. Η δεύτερη, η οποία απαντάται στο ορυκτό goldevskite, εμφανίζεται με ορθορομβική στοιχειώδη κυψελίδα [1].

Στην βασική δομή της φάσεως υψηλής θερμοκρασίας έχει αποδοθεί ορθορομβική στοιχειώδης κυψελίδα με σταθερές $a_0=0.3274$, $b_0=1.1359$, $c_0=1.6157$ nm και ομάδα συμμετρίας χώρου (Ο.Σ.Χ) την Cmcm. Λεπτομεριακή μελέτη της δομής της με ακτίνες-Χ [2] υποδεικνύει την ύπαρξη τριών μη ισοδυνάμων θέσεων, σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα, για τα άτομα του S και πέντε για του Ni (πίνακας I). Ανακλάσεις υπερδομής οι οποίες παρατηρήθηκαν τόσο με περίθλαση ακτίνων-Χ όσο και ηλεκτρονίων, αποδόθηκαν στην τακτοποίηση των ατόμων του μετάλλου στις κενές θέσεις του Ni [3].

2. ΜΟΝΟΚΑΙΝΕΙΣ ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ.

Δείγματα Ni_{1+x}S με x=0.0 έως 0.18 παρασκευάσθηκαν με ολική σύνθεση και απότομη ψύξη από τους 700°C στην θερμοκρασία του περιβάλοντος. Η μελέτη τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχομένης δέσμης (TEM), περίθλαση ηλεκτρονίων (ED) και ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής διακριτικής ικανότητος διερχομένης δέσμης (HRTEM) κατέδειξε την παρουσία δύο υπερδομών σχετιζομένων με την φάση υψηλής θερμοκρασίας α-Ni₇S₆ [4]. Και οι δύο περιγράφονται από την ίδια μοναδιαία κυψελίδα, της οποίας οι σταθερές συνδέονται με αυτές της βασικής με τις σχέσεις:

 $a_{m}=2a_{0}, b_{m}=a_{0}+b_{0}, c_{m}=2c_{0}$

αλλά τους αποδίδονται οι Ο.Σ.Χ. ΑΠ΄ και Π΄Ιb. Η εμφάνιση των υπερδομών μπορεί να ερμηνευθεί ως αποτέλεσμα της τακτοποίησης των ατόμων των μετάλλων στις μη πλήρως κατειλημένες θέσεις Ni οι οποίες παράγονται από την μη ισοδύναμη θέση Ni/1/του πίνακα-I, οι δε συντεταγμένες τους δίνονται στον πίνακα-II. Οι 8 παραγόμενες θέσεις (32 στην μονοκλινή υπερκυψελίδα) μπορούν να διαιρεθούν σε δύο υποσύνολα που θα αναφέρουμε ως Ni/1.1/ και Ni/1.11/ και στα οποία περιλαμβάνουν αντιστοίχως οι παραγόμενες από τις θέσεις 1.1, 1.3, 1.5, 1.7 και 1.2, 1.4, 1.6, 1.8. Η διαμόρφωση της καταληψημότητος σε ένα των δύο υποσυνόλων αρκεί για να ερμηνευθεί η εμφάνιση των υπερδομών της βασικής ορθορομβικής στις δύο Ο.Σ.Χ.

είδος	κλασμα	κλασματικές συντεταγμένες		
ατόμων	x	у	z	
Ni (1) 8(f)	0.0000	0.2838	0.3723	0.436
$(2) \ 8(f)$	0.0000	0.0399	0.8272	0.919
$(3) \ 8(f)$	0.0000	0.3164	0.9711	0.518
$(4) \ 8(f)$	0.0000	0.4805	0.9654	0.459
(5) 4(f)	0.0000	0.1552	0.25	0.965
S (1) 4(f	0.0000	0.3582	0.25	1.000
$(2) \ 8(f)$	0.0000	0.1207	0.9550	0.985
(3) 8(f	0.0000	0.3858	0.8473	0.945

ΠΙΝΛΚΑΣ-Ι

ΠΙΝΑΚΑΣ-ΙΙ

	κλασματικές συντεταγμένες			
Ni	x	у	Z	
(1.1)	0.0000	0.2838	0.3723	
(1.2)	0.0000	0.7162	0.8723	
(1.3)	0.0000	0.2838	0.1277	
(1.4)	0.0000	0.7162	0.6277	
(1.5)	0.5000	0.7838	0.3723	
(1.6)	0.5000	0.2162	0.8723	
(1.7)	0.5000	0.7838	0.1277	
(1.8)	0.5000	0.2162	0.6277	



Εικ.1 (a) Εικόνα ΗRTEM με την δέσμη ηλεκτρονίων παράλληλη στην διεύθυνση [100]_m. Ένθετη δίνεται η εικόνα περιθλάσεως ηλεκτρονίων του (100)*_m επιπέδου του αντιστρόφου χώρου.
 (b) Προβολή των ατόμων Ni/1/ κατά την [100]_m διεύθυνση. Με κύκλους διαφορετικής ατίνος αποδίδονται οι διαφορετικές καταληψημότητες του μετάλλου που προκαλούν τις μονοκλινείς υπερδομές. Στην μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα παράγονται 4 θέσεις από κάθε αρχική Ni/1/,οι οποίες συνδιαζόμενες σχηματίζουν στήλες ατόμων διαφορετικού βάρους κατά μήκος των [100]_m ή [110]_m. Γραμμοσκιασμένη φαίνεται η ορθορομβική κυψελίδα.



Εικόνα ΗRTEM με την δέσμη κατά [110]_m διεύθυνση. Στο ένθετο δίνεται η εικόνα περιθλάσεως ηλεκτρονίων και το χρησιμιοποιούμενο διάφραγμα αντικειμενικού.
 (b) Προβοίή των θέσεων Ni/1/ κατά την [110]_m διεύθυνση (τα σύμβολα έχουν όποιο νόημα και στο σχ. 1b).



Εικ.3. Εικόνα ανοτεινού πεδίου για την οποία χρησιμοποιήθηκαν ανακλάσεις υπερδομής από τον στοίχο 111. (Ένθτη η προβολή των θέσεων Ni/1/ και το ίχνος των ενδοεπιφανειών).

3. ΟΙ ΕΝΔΟΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΟΜΗΣ.

Τρεις τύποι ενδοεπιφανειών έχουν παρατηρηθεί στις περιοχές όπου ανευρίσκεται διαμορφωμένο α-Ni7S6 .

Α. Όρια αντιθέτων φάσεων (Antiphase boundaries - Λ.Ρ.Β.)

Η συνύπαρξη των δύο μονοκλινών υπερδομών και η τυχαία επιστοίβαση στρώσεών των κατά την διεύθυνση [001]m (m για την μονοκλινή δεικτοδότηση) δεν επιτρέπει την παρατήρηση Α.Ρ.Β. με διανύσματα μετατοπίσεως R κάθετα στην [001]m. αντιθέτως Λ.Ρ.Β. με συνιστώσα του R παράλληλη στον co αναγνωρίζονται προφανέστατα σε εικόνες ΗRTEM. Στην εικ. 1a φαίνεται ένα Α.Ρ.Β., το οποίο γίνεται άμεσα αντιληπτό από την μετατόπιση των σκοτεινών ταινιών μεταξύ των περιοχών Α1 και A₂.

Β. Ενδοεπιφάνειες μεταξύ Ni/1.I/ και Ni/1.II/ περιοχών.

Ένας άλλος τύπος ενδοεπιφανειών μπορεί να εμφανιστεί μεταξύ περιοχών στις οποίες ο προτεύων ρόλος στην διαμόρφωση της βασικής ορθορομβικής φάσης αποδίδεται σε διαφορετικό υποσύνολο θέσεων Νι.

Στην βασική δομή, η Cmcm Ο.Σ.Χ. εμφανίζει μια ακολουθία επιπέδων κατοπτρισμού ...mmmmm..., η οποία μετατρέπεται σε ...mbmbmb... και ...ababab... στις δύο υπερδομές για τις Allm και 111b Ο.Σ.Χ. αντιστοίχως. Η ακριβής θέση στην οποία εμφανίζεται το επίπεδο ολισθήσεως b (1/4c., ή 3/4c, της ορθορομβικής μοναδιαίας κυψελίδος, όπου και τοποθετούνται τα αρχικά επίπεδα κατοπτρισμού (σχήμα 1.b)) είναι ταυτόσημη με την επιλογή μεταξύ των Ni/1.I/ και Ni/1.II/ υποσυνόλων για την ερμηνεία της διαμορφώσεως. Δεν υφίστανται ενδείξεις για την ύπαρξη κάποιου ωυσικού παράγοντος, ο οποίος να οδηγεί στην προτίμηση του ενός των δύο υποσυνόλων ή στον εντοπισμό του επιπέδου b στο $1/4c_0$ αντί του $3/4c_0$.

'Αμεση συνέπεια είναι η δυνατότητα να εμφανισθούν, τοπικώς, αποκλίσεις από την κανονική διαδοχή των επιπέδων ολισθήσεως στις υπερδομές, π.χ. στην Allm Ο.Σ.Χ. να γίνει ...mbmbbmbmb... αντί της ...mbm ${f bm}$ bmbm..., με αποτέλεσμα την εισαγωγή ενδοεπιφανείας παράλληλης στο $(901)_{
m m}$ επίπεδο. Τέτοιες ενδοεπιφάνειες αναδεικνύονται σε εικόνες φωτεινού πεδίου HRTEM, οι οποίες λαμβάνονται με περιορισμένο αριθμό ανακλάσεων (μόνον υπερδομής), με την δέσμη των ηλεκτρονίων παράλληλη στην [110]_m. Οι θέσεις τους στην εικ. 2α υποδεικνύονται με τα λευκά βέλη. Επειδή τα άτομα του Νι μπορούν να διευθετηθούν με δύο τρόπους εκατέρωθεν της ενδοεπιφανείας, εμφανίζονται δύο διαφορετικοί σχηματισμοί φωτεινών στιγμών στις περιοχές (Ι) και (ΙΙ) του μικρογραφήματος. Η προβολή των διαμορφωμένων θέσεων Νί συμφωνα με το πρότυπο δομής των μονοκλινών υπερδομών, το οποίο προτείνεται στην [4], δίνει σχηματισμούς στηλών ατόμων Ni οι οποίες αναπαράγουν πολύ ικανοποιητικά τον κώδικα απεικονίσεως της εικόνας HRTEM (σχ. 2b).

Ένα άλλο παράδειγμα εναλλαγής μεταξύ των υποσυνόλων Νi/1.1/ και Ni/1.11/ εμφανίζεται στην εικ. 1a (περιοχή Β). Γενικώς η μετατροπή ενός των επιπέδων κατοπρισμού της βασικής δομής σε επίπεδο ολισθήσεως δεν φαίνεται να υπακούει σε ορισμένους κανόνες. Έτσι η θέση μεταπτώσεως επάνω στο επίπεδο (001)_m είναι τυχαία, ώστε στις δύο γειτονικές περιοχές, όπου η διαμόρφωση οφείλεται σε διαφορετικό υποσύνολο, να παρατηρείται, σε διαδοχικά επίπεδα, διείσδυση της διαμορφωμένης από το Ni/1.1/ υποσύνολο περιοχής, σ' αυτήν που έχει διαμορφωθεί από το Ni/1.11/. Η ενδοεπιφάνεια στην περίπτωση αυτή είναι παράλληλη στην [001]_m το δε ίχνος της στο επίπεδο (100)_m είναι ακανόνιστη τεθλασμένη γραμμή. Η πειραματική εικόνα αναπαράγεται πολύ ικανοποιητικά από την προβολή των διαμορφωμένων θέσεων Ni. I με την εναλλαγή μεταξύ των δύο υποσυνόλων (σχ. 1b).

Γ. Ενδοεπιφάνειες μεταξύ περιοχών με διαφορετική Ο.Σ.Χ.

Τρίτος τύπος ενδοεπιφανειών παρατηρείται σε εικόνες σκοτεινού πεδίου ΤΕΜ, οι οποίες επιτυγχάνονται με την χρήση κηλίδων υπερδομής και διαχωρίζει περιοχές υλικού διαμορφωμένες με διαφορετικό τρόπο. Η μία περιοχή χαρακτηρίζεται από ομογενή διαμόρφωση του βασικού υπό την μία Ο.Σ.Χ., ενώ στην γειτονική της επιστοιβάζονται τυχαίου πάχους στρώσεις από τις δύο υπερδομές (περιοχές με γράμμωση στην εικ. 3). Στην περίπτωση αυτή οι ενδοεπιφάνειες είναι κρυσταλλογραφικά επίπεδα (113), και (115), τα οποία σχηματίζουν γωνίες περίπου 46° και 60° αντιστοίχως με το (001)₀≡(001)_m επίπεδο.

- [3] PUTNIS, A., (1976), Science 193, 417.

^[1]NALDRETT, A.J., GASPARRINI, E., BUCHAN, R. & MUIR, J.E. (1972), Can. Mineral. 11, 879-885 2] FLEET, M. E., (1972), Acta Cryst. B28, 123.

^[4] CH. B. LIOUTAS et all, To be published.

Σκέδαση ηλεκτρτομαγνητικών κυμάτων από περιοδικές δομές

Α. Μοδινός¹, Β. Καραθάνος¹ και Ν. Στεφάνου²

¹Τομέας Φυσικής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου, GR-157 80, Αθήνα

²Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Πανεπιστήμιο Αθηνών Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου, Νέα Κτήρια Φυσικής, GR-157 84 Αθήνα

οι οπτικές ιδιότητες συστημάτων που αποτελούνται από διηλεκτρικά σφαιρικά σωματίδια διαμέτρου της τάξης των 100Å διατεταγμένα περιοδικά σε μέσο διαφορετικής διηλεκτρικής σταθεράς έχουν προσελκύσει την προσοχή πολλών ερευνητών τα τελευταία χρόνια [1-3]. Πρώτος ο Yablonovitch [4] υπέδειξε ότι σε τέτοια υλικά υπάρχει n – δυνατότητα χασμάτων στο (HM) ηλεκτρομαγνητικό φάσμα συχνοτήτων: Για ορισμένες συχνότητες και για κάποιες ή όλες τις διευθύνσεις του δεν κυματανύσματος υπάρχουν φυσικά αποδεκτές λύσεις των εξισώσεων του Maxwell στο θεωρούμενο χώρο (ένα είδος κρυστάλλου που εκτείνεται σε όλο το χώρο). Το φαινόμενο είναι ανάλογο με την ύπαρξη χασμάτων στη δομή ενεργειακών ζωνών σε ένα σύνηθες κρυσταλλικό στερεό. Η ύπαρξη χασμάτων στο φάσμα συχνοτήτων του πεδίου έχει ενδιαφέρουσες συνέπειες. Για παράδειγμα, HM n αυθόρμητη εκπομπή φωτονίων από ένα διεγερμένο άτομο ή μόριο στο εσωτερικό ενός τέτοιου υλικού είναι αδύνατη αν η συχνότητα του εκπεμπόμενου φωτονίου βρίσκεται στην περιοχή ενός απόλυτου χάσματος συχνοτήτων του ΗΜ πεδίου. Καλούμε ένα χάσμα απόλυτο αν δεν υπάρχουν φυσικά αποδεκτές λύσεις των εξισώσεων του Maxwell ανεξάρτητα από τη διεύθυνση του κυματανύσματος. Οι πιθανές εφαρμογές τέτοιων συστημάτων στην τεχνολογία των laser και άλλες περιοχές της τεχνολογίας των ημιαγωγών είναι εντυπωσιακές [3-4]. Μέχρι σήμερα δεν έχει κατασκευαστεί υλικό με χάσματα συχνοτήτων στην περιοχή του ορατού. Τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα αναφέρονται σε περιοδικές δομές πλεγματικής σταθεράς της τάξης των mm που παρουσιάζουν χάσματα στην περιοχή των μικροκυμάτων. Πάντως η πειραματική επαλήθευση ύπαρξης χασμάτων αυτά τа συστήματα εξασφαλίζει την ύπαρξη σε χασμάτων σε υψηλότερες συχνότητες, σε όμοιες περιοδικές δομές με αντίστοιχα μικρότερες πλεγματικές σταθερές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ποσότητα που εισέρχεται στις εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο είναι λ/a και όχι λ ή a.

γπολογισμοί των ιδιολύσεων του ΗΜ πεδίου σε μια περιοδική δομή εκτεινόμενη σε όλο το χώρο έχουν παρουσιαστεί από πολλούς συγγραφείς [2]. Οι υπολογισμοί αυτοί δείχνουν την ύπαρξη ή απουσία χασμάτων, αλλά δεν περιγράφουν ένα πραγματικό πείραμα, δεν προσδιορίζουν δηλαδή τους συντελεστές ανάκλασης, διέλευσης και απορρόφησης από ένα πεπερασμένο τμήμα του υλικού. Μια μέθοδος υπολογισμού αυτών των ποσοτήτων έχει προταθεί πρόσφατα από εμάς [5]. Η μέθοδος, η οποία βασίζεται σε έννοιες και τεχνικές της θεωρίας σκέδασης ηλεκτρονίων χαμηλών συχνοτήτων (LEED) από επιφάνειες κρυστάλλων αποτελεί επέκταση προηγούμενης μας εργασίας πάνω στη σκέδαση ΗΜ κυμάτων από διδιάστατα περιοδικά πλέγματα σφαιρικών σωματιδίων [6]. Μεταξύ άλλων εισάγουμε κατά αναλογία με το ηλεκτρονικό πρόβλημα τη φωτονική μιναδική δομή των ενεργειακών ζωνών συσχετισμένη με μια δεδομένη επιφάνεια του κρυστάλλου. Αυτή βοηθάει στην κατανόηση της εξάρτησης από τη συχνότητα των συντελεστών ανάκλασης και διέλευσης του φωτός από ένα πεπερασμένο τμήμα του υλικού. Οι δείχνουν ότι σε πολλές περιπτώσεις μας τа υπολογισμοί αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά της σκέδασης ηλεκτρονίων από κρυσταλλικές επιφάνειες, υπάρχουν όμως και σημαντικές διαφορές που πηγάζουν από την ανυσματική φύση του ΗΜ πεδίου[5].

- [1] E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, Phys. Rev. Lett. <u>63</u>, 1950 (1989)
- [2] K. M. Leung and Y. F. Liu, Phys. Rev. Lett. <u>65</u>, 2646 (1990)
 Z. Zhang and S. Sapathy, Phys. Rev. Lett. <u>65</u> 2650 (1990)
 K. M. Ho, C. T. Chan and C. M. Soukoulis, Phys. Rev. Lett. <u>65</u>, 3152 (1990)
- [3] P. St. J. Russell, *Physics World* 5, 37 (1992).
- [4] E Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 58, 2059 (1987)
- [5] N. Stefanou, V. Karathanos and A Modinos, J Phys.: Condens. Matter, in press
- [6] A. Modinos, Physica A <u>141</u>, 575 (1987)
 N. Stefanou and A. Modinos, J. Phys.: Condens. Matter <u>3</u>, 8135 (1991)

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΦΩΝΟΝΙΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕ _{TH} ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

N. I. Π anavivoldou¹, Γ . Evaggeldung¹ vai B. Π ovtlung²

Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τ.Θ.1186, 45110 Ιωάννινα
 SESI,CEREM,CEA, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France.

Πρόσφατα η προσομοίωση με την χρήση Η/Υ έχει γίνει εξαιρετικά χρήσιμη για την μελέτη συστημάτων πολλών σωμάτων στην περιοχή της Φυσικής. Η βασική ιδέα της Μοριακής Δυναμικής, που είναι μιά από τις μεθόδους προσομοίωσης, είναι να λυθούν αριθμητικά οι εξισώσεις κινήσεως ενός κλασσικού συστήματος η-σωματίων, που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και που ευρίσκονται εντός ενός χώρου όγκου V, και να ευρεθεί η εξέλιξη του συστήματος μέσα στο χρόνο.

Στην εργασία αυτή υπολογίζουμε την πυινότητα καταστάσεων φωνονίων επιφάνειας Cu(100), καθώς και προσροφημένων ομοίων ατόμων επί της επιφάνειας αυτής, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής. Το μελετούμενο σύστημα περιλαμβάνει 4500 άτομα χαλκού τοποθετημένα σε ένα πλέγμα fcc, το οποίο διαθέτει δύο ελεύθερες επιφάνειες (100). Ο κρύσταλλος αποτελείται από 20 ατομικά επίπεδα (100), παράλληλα προς τις ελεύθερες επιφάνειες, κάθε ένα από τα οποία διαθέτει 225 άτομα. Εξάλλου, στις διευθύνσεις [110] και [110] (χ, γ αντίστοιχα) παράλληλες στην επιφάνεια, επιβάλλονται περιοδικές συνθήκες.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων περιγράφονται από δυναμικό πσωματίων, για το οποίο έχει γίνει προσαρμογή των παραμέτρων, ώστε να δίνει τις πειραματικές τιμές για την ενέργεια συνδέσεως, την πλεγματική σταθερά $(T=0^{\circ}K)$ και τις ελαστικές σταθερές. Η δυναμική ενέργεια ενός ατόμου <u>i</u> δίνεται από την έκφραση :

$$E_c^i = \frac{A}{2} \sum_{j \neq i} \exp\left[-p\left(\frac{r_{ij}}{d_0} - 1\right)\right] - \xi \left\{\sum_{j \neq i} \exp\left[-2q\left(\frac{r_{ij}}{d_0} - 1\right)\right]\right\}^{1/2}$$

Οι εξισώσεις κινήσεως του Νεύτωνα ολοκληρώνονται με τον λεγόμενο αλγόριθμο του Verlet με βήμα ολοκλήρωσης δt= $1Q^{-15}$ s με αποτέλεσμα την διατήρηση της ολικής ενέργειας δΕ/Ε ~ 10^{-5} . Γίνονται 5000 βήματα για την επίτευξη της θερμοδυναμικής ισορροπίας και εν συνεχεία οι τροχιές των σωματίων υπολογίζονται για 10000 βήματα.

Από το προφίλ της ατομικής πυκνότητας κατά μήκος του άξονα z, καθέτου στην επιφάνεια (100) (Σχ.1) υπολογίζονται τα μέσα τετραγωνικά πλάτη ταλαντώσεως για διάφορες θερμοκρασίες και βρίσκονται σε καλή συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα περιθλάσεως ατομικής δέσμης ηλίου από επιφάνεια (100) Cu (Σχ.2).



Σχ.1. Ατομική πυανότητα σε διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια (100). $T=500^{\circ}K$.



Σχ.2. Μέσα τετραγωνικά πλάτη ταλάντωσης επιφανειακών ατόμων Cu(100) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα τετράγωνα είναι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης και τα σημεία το πείραμα.



για διάφορες

θερμουρασίες.

Σх. З.




Η πυννότητα ναταστάσεως φωνονίων επιφανειανών ναι προσροφημένων ατόμων (Σχ.3 ναι 4 αντίστοιχα) υπολογίζεται με μετασχηματισμό Fourier της συναρτήσεως αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας των ατόμων αυτών (Σχ.5).



Σχ.5. Συνάρτηση αυτοσυσχετισμού ταχυτήτων επιφανειανών ατόμων σε 800⁰Κ σε διεύθυνση νάθετη στην επιφάνεια (100) Cu.

Οι κορυφές της φασματικής πυκνότητας παρουσιάζουν μετακίνηση ως αύξ ηση προς την συχνότητα και αύξηση του εύρους των με της θερμονρασίας. Εξάλλου, συγνρίνοντας τις αντίστοιχες μορφές για τα άτομα της επιφανείας και τα προσροφημένα άτομα, παρατηρούμε σημαντικές διαφορές, λόγω διαφορετικού περιβάλλοντος αλληλεπιδράσεων. Tα αποτελέσματα συμφωνούν και θεωρητικούς υπολογισμούς, που μe χρησιμοποιούν άλλες μεθόδους προσέγγισης.

XPS STUDY OF SiO₂-M_XO_Y THIN COATINGS OBTAINED BY SOL-GEL TECHNOLOGY C.TRAPALIS Demokritos NCSR, Institute of Materials Science, 153 10 Ag. Paraskevi Attikis, Athens, Greece V. KOZUKHAROV, B. SAMUNEVA, S. VASILEV, P. STEFANOV Sofia Technological University, 1756,Sofia,Bulgaria

ABSTRACT

The present study aimed to analyze by X-ray Photoelectron Spectroscopy the chemical composition and the valency state of the elements on the surface and in depth of SiO₂-M_XO_Y (where M=Ti, Fe, P) oxide layers obtained by sol-gel processing. It was established that alkoxides and salts, used as starting materials after a thermal treatment are transformed in the respective oxide state where cations keep their valency. Coatings impurities as chlorine, carbon or nitrogen, introduced in the sol solution with the starting materials are checked in the layers as traces or are entirely lacking after a thermal treatment.

1.INTRODUCTION

It is well known that the oxide composition, the impurities and the homogeneity influence mostly and decisively the properties of the coatings itself. It is also known that the composition as well as the structure of the films is constantly transformed during the thermal treatment until the complete change of them into solid amorphous or polycrystalline oxide film. As soon as the temperature goes up alcohol, water and non reactive alkoxides which are in the film are either evaporated or burned, while the existing by accident nitrogen or other salts separate. The thermal treatment leads to the entire formation of the film through the creation of the chemical bonds, the destruction of others, the development of crystallization as well as the increase of adhesion towards the substrate e.t.c. To the great extent the final composition and quality of the coatings depends on both the composition and qualities of the starting solution and the developing processes as they are defined from the technological factors. Therefore the study of the thin films is of great technological and scientific interest both at the surface and in the depth of them in order to be found out the qualitative as well as quantitative changes during the sol-gel-glass (polycrystalline) thin film conversion.

A prospective method with good results shown in practice in this type of investigations the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) [1]. Thin layer through the sol-gel technology are investigated for impurities depending on the basic composition and the temperature of the thermal treatment [2]. On the other hand it is reported that XPS is a promising method for investigation the influence of briging and non-briging oxygen in relation to the thermal treatment of sol-gel materials [3], as well as for establishment of sub-surface and surface chemical composition of glasses [4, 5]. The present study aimed by XPS to analyze the chemical composition, the valency state of elements on surface and in the depth of

 SiO_2 -M_XO_Y (where M=Ti, Fe, P) thin films obtained by sol-gel method. On the basis of biding energy values i.e. a chemical shift in the photoelectron spectrum of atoms also to get information about the behavior of the elements on the surface and in depth of the coatings in relation to the initial composition.

2.EXPERIMENTAL

Object of investigation were silicate thin layers doped by Ti, P, Fe, prepared by dip coating on flash glasses. As precursors were used Tetraethylortosilicate, Phosphoric acid 65%, and Iron nitrate (MERCK - Schuchardt) The technological conditions are discribed in details in [6]. For the XPS study of the layers an experimental apparatus type ESCALAB - 2 Vacuumgenerators Ltd., England, was used, working with a X-ray sours Al Ka of 1486,6 eV. The experiments carried along the depth of the layers are taken after the layer surface area was Ar ion sputtering treatment (energy 8 KeV) at a carrent density of 0 to 600 seconds.

3.RESULTS AND DISCUSSION

The investigated thin films were transparent with great homogeneity and amorphous as it was found through X-ray diffraction. The observation through the help of SEM enables us to see a small number of cracks and surface defects. Fig.1 shows the photoelectron spectra of a $Si0_2$ - TiO_2 coating, taken for the sample surface and in depth after sputtering for 300 and 600 seconds. The surface of the film gives peaks of Si(IV) and Ti(IV) as SiO_2 and TiO_2 . In depth the picture is basically unchangeable. We presume that oxygen is evenly distributed between Si and Ti atoms in the network because of a lack of peak indicating their lower oxide environment, as were established in the case of TiO_2 thin film [7]. It is typically for the case that silicon dioxide gives a stabilizing effect and prevents the reduction of Titanium. There is no observed diffusion of Na⁺ ions from the substrate to the SiO_2 -Ti O_2 coating. It is obvious that the silicon-titanium-oxygen network of the film exhibits a high stability and perfect homogeneity in depth. As it appears in Fig.2 the picture of XPS analysis of silicophosphate coating is respective. The silicon and phosphorous are on the surface and in the depth of the coating in fourth and fifth coordination, and are in SiO_2 and P_2O_5 formation, respectively. What is mentioned above is in agreement with the result of ³¹P NMR spectroscopy where in silicophosphate thin coating the existence of phosphorous of five coordination is found out, which is connected in silicophosphate chain. It is worth underlining as it appears in Fig. 2 that the proportion of silicon to phosphorous increase in the depth of the layer. It is obviously owned to the fact that the phosphorous has got greater coefficient of sputtering and thus higher speed of sputtering when is sputtered by Ar ions. Thus the phosphorous atoms are sputtered faster and the film is enriched in silicon. Fig.3 shows the photoelectron spectra of SiO₂-Fe₂O₃ coating taken for the surface and in the depth after sputtering for 300 and 600 seconds. It is observed that the biding energy of silicon is equivalent what appears in the SiO_2 . The 2p spectra of iron shows that while the iron on the surface of coating is in oxide state of Fe_2O_3 , in the depth appears tendency to reduction. In the film recorded amount of carbon which



Fig.1. Surface XPS Spectra, and XPS Spectra in depth of Silicotitanate thin film after sputtering time of 300 and 600 sec.



Fig.2 .Surface XPS Spectra, and XPS Spectra in depth of Silicophosphate thin film after sputtering time of 300 and 600 sec.



Fig.3 . XPS Spectra of Si(2p), O(1s) , C(1S), and Fe (2p) transitions of SiO₂ - Fe₂O₃ thin coating.

increases in depth. The carbon shows biding energy equivalent to graphite. It might be considered that they are remains of the initial organic substances, solvents and alkoxides. It can not be seen presence of nitrogen which have been introduced in the starting solution with the Iron nitrate addition. The table shows the compositions of the investigated layers.

4.CONCLUSIONS

1.By means XPS analysis the chemical composition of modified silicate coatings as well as the valency of the elements in them was defined.

2. It was established that alkoxides and salts, used as starting materials, after a thermal treatment are transformed in the respective oxide state, where cations keep their valency. The oxide of Fe(III) exhibiting disturbances in the stoichiometry of the coating in depth and showing a tendency to lower the oxidation grade. We consider this phenomenon being in relation with the residual carbon from the starting organic components.

3. It was found that in SiO₂-TiO₂ case the coatings are characterized by a uniform in depth concentration profile of the elements.

4. Coatings impurities as carbon, chlorine or nitrogen, introduced in the solution with the starting materials are checked in the layers as traces or are entirely lacking after a thermal treatment at 500°C.

REFERENCES

- 1. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy Eds.D.Brings, M.Seach, John Wiey and Sons Ltd.London, N.Y.1983 p.353
- 2. H. Nasu, J. Neo, J. Makenzie, J.Non-Cryst. Sol. 99(1988) p.140.
- 3. H. Nasu, L.Klein R. Caraciolo, idid. 120 (1990), p. 267.
- Physics of Thin Films ,Eds. H. Schroeder and R. Hauss, Academic Press N.Y. (1969) p.85.
- 5. H. Schroder in Proceed. X-th Congress on Glass, Kyoto Japan (1975) p.8.
- B. Samuneva, V. Kozukharov, C. Trapalis and R. Kranold, Sol-Gel Processing of Titanium Containing Thin Coatings ,Part 1:Preparation and Structure, J.Mat.Sci., to be published.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ

Αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς προσμίξεων σε Mg

Ν. Παπανιχολάου χαι Ν. Στεφάνου

Τομέας Φυσικής Στεφεάς Κατάστασης, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου Νέα Κτήρια Φυσικής, GR - 157 84, Αθήνα

Η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς προσμίξεων 4sp και 5sp σε Mg μελετάται θεωρητικά με αυτοσυνεπή υπολογισμό στα πλαίσια της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας. Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας του Mg περιγράφονται με το πρότυπο jellium. Η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς αντιμετωπίζεται ως διαταραχή πρώτης τάξης στη μη σχετικιστική Χαμιλτονιανή. Η ενεργός διατομή σκέδασης σπιν-τροχιάς (ΣΣΤ) που υπολογίσαμε, βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις και η συστηματική συμπεριφορά της για τις sp προσμίξεις ερμηνεύται με συνεπή τρόπο στα πλαίσια της θεωρητικής μας μελέτης.

Η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς παίζει σημαντικό ρόλο στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης. Οδηγεί στη σύζευξη του πραγματικού χώρου με το χώρο του σπιν και η ισχύς της καθορίζει αν το σπιν είναι καλός κβαντικός αριθμός. Παρά τη σημασία της ΣΣΤ σε πολλά φαινόμενα, δεν έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στη θεωρητική της μελέτη. Με εξαίρεση την εργασία των Abrikosov και Gorkov [1], όπου αναφέρεται ότι η ενεργός διατομή ΣΣΤ σ_{SO} από προσμίξεις είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης του ατομικού αριθμού της πρόσμιξης Z, δεν υπάρχει άλλη θεωρητική μελέτη.

Πρόσφατα, η ενεργός διατομή ΣΣΤ για sp προσμίξεις σε Mg μετρήθηκε πειραματικά με χρήση της μεθόδου του ασθενούς εντοπισμού [2]. Με αφορμή αυτό το πείραμα μελετήσαμε θεωρητικά τη ΣΣΤ με αυτοσυνεπή υπολογισμό στα πλαίσια της θεωρίας του συναρτησιακού της τοπικής πυκνότητας. Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας του Mg περιγράφονται ικανοποιητικά από το πρότυπο jellium, δεδομένου ότι η μικρή

ανισοτροπία της δομής των ενεργειακών ζωνών του Mg δεν εκδηλώνεται λόγω της πολύ μικρής μέσης ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων στα υμένια Mg που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα.

Τα χύρια συμπεράσματα των υπολογισμών είναι: i) έχουμε καλή συμφωνία με το πείραμα για προσμίξεις από την αρχή της σειράς sp, ii) σε αντίθεση με τη μέχρι τώρα

άποψη [1,2] προβλέπουμε μια παραβολική συμπειιφυρά για τη σ_{SO} με το μέγιστο σ_{T} μέση της σειράς, iii) τα αποτελέσματα ερμηνεύονται με συνέπεια ενώ ελέγχεται η προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας στην περίπτωση εντοπισμένων καταστάσεων.

Για τα στοιχεία 4sp και 5sp η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς

$$V_{SO}(r) = \frac{1}{c^2 r} \frac{dV(r)}{dr} L \cdot S$$
(1)

είναι δυνατό να θεωφηθεί ως διαταφαχή στη μη σχετικιστική Χαμιλτονιανή. Η ενεφής διατομή ΣΣΤ μποφεί να εκφφαστεί συναφτήσει των φασικών μετατοπίσεων στη στάθμη Fermi E_F , που τώφα εξαφτώνται από τους κβαντικούς αφιθμούς της ολικής (j =l f 1/2) και της τφοχιακής (l) στφοφοφμής

$$\sigma_{\rm SO} = \frac{4\pi}{E_{\rm F}} \sum_{\ell} \frac{\ell(\ell+1)}{2\ell+1} \sin^2 \{ \delta_{\ell+1/2,\ell}^{\rm SO} (E_{\rm F}) - \delta_{\ell-1/2,\ell}^{\rm SO} (E_{\rm F}) \} .$$
⁽²⁾

Το σφαιρικά συμμετρικό δυναμικό της πρόσμιξης V(r) υπολογίζεται με αυτοσυνέπεια λύνοντας τις μη σχετικιστικές εξισώσεις Kohn-Sham. Αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και συσχετισμού συμπεριλαμβάνονται στα πλαίσια της προσέγγισης της τοπικής πυκνότητας των Hedin και Lundqvist [3]. Αναλυτική παρουσίαση της μεθόδου υτολογισμού έχει ήδη δημοσιευθεί [4].

Ο πίναχας σχέδασης

$$t_{j,\ell}^{SO}(E) = \frac{-1}{\sqrt{E}} \exp\{i\delta_{j,\ell}^{SO}(E)\} \sin\{\delta_{j,\ell}^{SO}(E)\}$$
(3)

δίνεται σε πρώτη τάξη ως προς την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς από την εξίσωση

$$t_{j,\ell}^{SO}(E) = t_{\ell}(E) + \int_{0}^{S} R_{\ell}^{2}(r;E) \left\{ \frac{\ell}{\ell-1} \right\} \frac{1}{c^{2}r} \frac{dV(r)}{dr} r^{2} dr$$
(4)

Η προσέγγιση Born δικαιολογείται από τα αποτελέσματά μας. Οι θεωρητικές τιμές μας παρουσιάζονται στο σχήμα μαζί με τις πειραματικές μετρήσεις.

Η σ_{SO} σε μια σειρά sp παρουσιάζει παραβολική συμπεριφορά με το μέγιστο στη

μέση της σειφάς. Για προσμίξεις από την επόμενη σειφά sp η χαμπύλη μετατοπίζεται σε μεγαλύτεφες τιμές της σ_{SO} . Συγχφίνοντας τις πειφαματιχές μετφήσεις με τα θεωφητιχά αποτελέσματα, βλέπουμε ότι με εξαίφεση το Cu, Ag χαι τις τελευταίες 5sp προσμίξεις οι πειφαματιχές τιμές βφίσχονται 30% πεφίπου χάτω από τις θεωφητιχές.

Η σχέση (2) μπορεί να εκφραστεί μετά από μερικές προσεγγίσεις συναρτήσει της πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων της πρόσμιξης η και του κανονικοποιημένου στοιχείου πίνακα της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς Μ που εξαρτάται μόνον από την ακτινική μορφή της κυματοσυνάρτησης και όχι από το πλάτος της

$$\sigma_{SO} = \frac{\pi^3}{E_F} \left(\frac{2Z}{c^2}\right)^2 \sum_{\ell} \frac{\ell(\ell+1)}{2\ell+1} \left\{ M_{\ell}(E_F) \right\}^2 \left\{ n_{\ell}(E_F) \right\}^2$$
(5)

Η συνεισφορά των s καταστάσεων στη ΣΣΤ είναι εξ ορισμού μηδέν. Η γενιλή συμπεριφορά καθορίζεται από τη συνεισφορά των p καταστάσεων με εξαίρεση τις περιπτώσεις των Cu και Ag όπου και οι d καταστάσεις συνεισφέρουν σημαντικά. Δεδομένης μιας σειράς προσμίξεων, η συμπεριφορά της σ_{so} καθορίζεται από τη metabolý ty
s $n_{\rm d}({\rm E_F}),$ pará to gegovós óti ta Z kai ${\rm M_p}({\rm E_F})$ auxánoun monótona. H πυχνότητα καταστάσεων χαρακτηρίζεται από μια κορυφή συντονισμού p που προέχχεται από την υβριδοποίηση των ατομικών p καταστάσεων της πρόσμιξης με το ελεθθερο ηλεκτρονικό αέριο του φιλοξενούντος μετάλλου. Για τις πρώτες sp προσμίξεις αυτή η ψευδοδέσμια κατάσταση βρίσκεται πάνω από τη στάθμη Fermi και είναι πεπλατυσμένη λόγω της ισχυρής υβριδοποίησης με το μέταλλο. Πηγαίνοντας σε μεγαλύτερους ατομικούς αριθμούς μέσα σε μια sp σειρά προσμίξεων οι καταστάσεις je καταλαμβάνονται σταδιακά. Η κορυφή p μετακινείται προς χαμηλότερες ενέργειες γίνεται οξύτερη επειδή έχουμε ασθενέστερη υβριδοποίηση με το φιλοξενούντα κρύσταλλο, λόγω του αυξανόμενου εντοπισμού της και της μείωσης της πυκνότηιας χαταστάσεων του μετάλλου. Το παρατηρούμενο μέγιστο της σ_{SO} στη μέση κάθε σειράς sp οφείλεται στο πέρασμα της p ψευδοδέσμιας κατάστασης από την στάθμη Fermi.

Η διαφορές που εμφανίζονται στα αποτελέσματα για τις προσμίξεις Cu, Ag, Te, I (σχήμα) οφείλονται σε σφάλμα της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας η οποία τοποθετεί πάντα ενεργειακά υψηλότερα τις εντοπισμένες καταστάσεις. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του καθαρού Cu οι υπολογισμένες d ενεργειακές ζώνες βρίσκονται περίπου 0.5 eV ψηλότερα ενεργειακά σε σύγκριση με το πειραμα ενώ στην πεψίπιωση προσμίξεων Cu σε Al το σφάλμα είναι πάνω από 1 eV. Ετσι αν η ψευδοδέσμω κατάσταση μετατοπιστεί σε μικρότερες ενέργειες τα $n_p(E_F)$, $M_p(E_F)$ θα αυξηθούν και η συμφωνία με το πείραμα θα βελτιωθεί.

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματά μας δίνουν μια συνεπή ερμηνεία των πειδαματικών μετρήσεων και παρέχουν μια άμεση φυσική αντίληψη για τη διαδικασία ΣΣΤ. Ειδικότερα προβλέπουμε μια παραβολική συμπεριφορά της σ_{SO} για προσμίξεις της ίδιας σειράς sp γεγονός που άλλωστε επιβεβαιώθηκε πρόσφατα και πειραματικά [5]. Επιπλέον διαπιστώσαμε ότι οι υπολογισμοί στα πλαίσια της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας παρουσιάζουν προβλήματα στην περιγραφή εντοπισμένων καταστάσεων.



[1] A.A. Abrikosov and L.P. Gorkov, Soviet Physics JETP 42, 1088 (1962)

- [2] S. Geier and G. Bergmann, Phys. Rev. Lett. 68, 2520 (1992)
- [3] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C4, 2064 (1971)
- [4] N.Stefanou and N.Papanikolaou, J. Phys.: Condens. Matter 3, 3777 (1991)
- [5] S. Geier and G. Bergmann, private communication (1992)

ΑΝΩΜΑΛΙΕΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΣΚΕΔΑΣΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ σε Β, Βε ×αι C.

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Κ. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Νέα χαφαχτηφιστικά ανώμαλα peaks έχουν βρεθεί πειραματικά και τα οποία έχουν προσδιοριστεί θεωρητικά στα φάσματα ακτίνων-Χ στα πολυκρυσταλλικά Β, Βε και C. Τα ανώμαλα αυτά peaks βρίσκονται στην περιοχή των φασμάτων στην οποία αντιστοιχούν υψηλές τιμές απωλείας ενέργειας. Τα θεωρητικά αποτελέσματα για την ηλεκτρονική δομή των καταστάσεων δείχνουν ότι αυτά τα ανώμαλα peaks είναι συνδεδεμένα με τα dτροχιακά στις υψηλότερες μη κατειλημμένες ζώνες. Η ύπαρξη αυτών των καταστάσεων προξενεί μερικά ενδιαφέροντα θεωρητικά προβλήματα.

ABSTRACT

New characteristic anomalous peaks have been found and theoretically identified in the X-Ray spectra of polycrystalline B, Be and C. The anomalous peaks are located deep in the high-energy loss region of the spectra. Our theoretical results for the electronic structure of the states show that these anomalous peaks are associated with d-like states in the high unoccupied bands. H $\dot{v}\pi\alpha\rho\eta$ autiv two xataotáoew $\pi\rho\rho\eta$ evel μεριχά ενδιαφέροντα θεωρητιχά $\pi\rho\sigma\beta\lambda$ ήματα.

1. Εισαγωγή

Σε μια παλαιότερη πειζαματική εζγασία [1] είχαμε παρατηφήσει δύο μιχρές ζώνες στα φάσματα σχεδάσεως των ακτίνων-Χ στο πολυκουσταλλικό Be στη περιοχή πέραν των ζωνών Raman και χαρακτηριστικά σε μικρές γωνίες σχεδάσεως. Η θεωρητική εξήγηση για την ύπαρξη των ζωνών αυτών δίνεται στην εργασία [2]. Χρησιμοποιώντας την ίδια θεωρητική τεχνική και με τη βοήθεια d συναρτήσεων επιπροσθέτως είχαμε προβλέψει την ύπαρξη των d-καταστάσεων σ. 25 περίπου eV πιο πάνω από τις παρατηρηθείσες ζώνες. Πράγματι οι πειραματικές μας μετρήσεις έχουν επιβεβαιώσει την ύπαρξη τέτοιων ανωμάλων peaks στο Be. Τέτοιες παρόμοιες ζώνες έχουν παρατηρηθεί και στο B και στον C. Τα ανώμαλα αυτά peaks είναι περίπλοκες εκδηλώσεις του δεσμικού χαρακτήρα των καταστάσεων κοντά και πάνω από τη στάθμη Fermi. Αντιστοιχούν δε σε όμοιες ζώνες της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων περί τη στάθμη Fermi.

2. Πειραματική εργασία

Η πειραματική διάταξη περιγράφεται στην εργασία [1]. Αυτή περιλαμβάνει μια συσκευή ακτίνων-X με περιστρεφόμενη άνοδο η οποία λειτουργούσε στα 55 KV και 200 mA, ένα φασματόμετρο με διακριτική ικανότητα $E/\Delta E=1100$, έναν αναλύτη κρύσταλλο Ge (220) με 2d=4:00 A. Η καταγραφή των φασμάτων έγινε με τη βοήθεια ενός απαριθμητή σπινθηρισμών βηματικά με βήμα 0.01° ο δε χρόνος διαρκείας σε κάθε βήμα ήταν 400 sec. Τα φάσματα ελήφθησαν 5 φορές έτσι ώστε το στατιστικό σφάλμα να περιοριστεί στο 1.5%. Η ακτινοβολία που χρησιμοποιήσαμε ήταν η Kβ του Cu και σαν σκεδαστές τα πολυκρυσταλλικά B, Be και C.

3. Αποτελέσματα - Συζήτηση

Στην περίπτωση του Be τα φάσματα ελήφθησαν για γωνίες σκεδάσεως $φ=55.0^\circ$, 75.0° και 85.0°. Στη περίπτωση το B για έντεκα γωνίες σκεδάσεως από $φ=35.0^\circ$ έως 110.0° με βήματα των 5.0 και για τον C για γωνίες $φ=45.0^\circ$, 55.0°, 65.0°, 75.0° και 85.0°. Στα σχήματα 1,2 και 3 εικονίζονται τα φάσματα για τη γωνία σκεδάσεως $φ=85.0^\circ$ για τη περίπτωση του Be, B και C αντιστοίχως. Τα ανώμαλα peaks συμβολίζονται με τα γράμματα b1 και b2. Οι καταστάσεις που αντιστοιχούν στα ανώμαλα peaks είναι d-χαρακτήρα.

Ειδικώτερα στη περίπτωση του Β είχαμε μια αξιοσημείωτη παρατήρηση. Η γωνιακή εξάρτηση της εντάσεως των ζωνών Raman για τις διάφορες γωνίες σκεδάσεως παρουσιάζει μια ασυμφωνία από τη θεωρητική έκφραση των Mizuno και Ohmura [3] καθώς και από τις πειραματικές παρατηρήσεις άλλων ερευνητών [4]. Ενώ για μικρές γωνίες φ η γωνιακή εξάρτηση της εντάσεως είναι σύμφωνη με τη θεωρητική σχέση:

Itheor $(1+\cos^2\varphi)\sin^2\varphi/2$ που προβλέπει η [3] για μεγαλύτερες γωνίες φυπάρχει πλήρης συμφωνία. Στον πίνακα 1 φαίνονται οι τιμές των ολοκληρωμένων εντάσεων των ζωνών Raman.



Σχήμα 1: Το φάσμα σκεδάσεως ακτίνων-Χ Be για φ =85.0° b₁ και b₂ οι δύο ανώμαλες κοριφές. R και r η πεωτογενής Kβ του Cu και η ξώνη Raman αντιστοίχως και C η ζώνη Compton. (•) τα σημεία της πειεαματικής καμπύλης, (•) τα σημεία της ζώνης Compton.



Schua 2: To vasua scedasews artiven-X tou B gia φ =85.0°.

Schua 3: To vàsma skedasews artinun-C gia $\phi{=}85.0^\circ.$

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Oi Oloxlyquieves entagels I_{Γ} two zwown Raman gia diagodes gwnies oxedagews ϕ_{\cdot}

Γωνία σχεδάσεως $φ$ (σε μοίρες)	Ολοχληρωμένη ένταση Ι _Γ (σε ανθαίρετες μονάδες)
35.0	50.0±4.0
45.0	70.0±4.0
55.0	88.0±5.0
65.0	107.0±5.0
70.0	78.0±5.0
75.0	53.0±4.0
80.0	44.5±4.0
85.0	40.5±4.0
90.0	50.0±4.0
95.0	59.0±4.0
100.0	76.5±5.0
105.0	95.0±5.0
110.0	116.0±5.0



Σχήμα 4. Η καμπύλη η οποία παριστάνει τη σχέση $I_r=aY$, όπου $Y=(1+cos^2\varphi).sin^2\varphi$ / και α=σταθ. $I_r:$ οι ολοκληφωμένες εντάσεις και φ : η γωνία σκεδάσεως.

Στο σχήμα 4 ειχονίζεται η καμπύλη η οποία παριστάνει τη σχέση $I_r=aY$, όπου $Y=(1+\cos 2\varphi)\sin^{2\varphi}/2$ και α=σταθ. για τις ζώνες Raman σύμφωνα με τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Συμπληρωματικά έχουμε να τονίσουμε χρειάζεται περαιτέρω πειραματική μελέτη ιδίως για τις μεγάλες γωνίες σχεδάσεως και σε άλλα ελαφρά στοιχεία ώστε να εξάγουμε κάποια θεωρητικά συμπεράσματα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- D.K.Papademitriou and D.Miliotis, J.Phys., Soc., Japan 51 (1982) A.D.Zdetsis and D.Miliotis, Solid State Commun. 42 (1982) 227 Y.Mizuno and Y.Ohmura, J. Phys., Soc., Japan. 22 (1967), 445 T.Suzuki and H. Nagasawa, J. Phys., Soc., Japan 39 (1975) 1579.
- [1] [2] [3] [4]

ANDAEIEZ ENEPFEIAZ KATA THN EMQYTEYZH B P KAI As 28 29 30 28 29 30 28 21 Si, Si KAI Si.

Δ.Ε. Ισάτης Τουέας Φυσικής της Συμπυκνωμένης Υλης, Τμήμα Φυσικής Παγεπιστήμιο Πατρών

Το Βόριο θεωρείται από τα πιο δημοφιλή στοιχεία για το σχηματισμό προσμίξεων τύπου ρ, ενώ τα στοιχεία του Φωσφόρου και του Αρσενικού χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τη δημιουργία προσμίξεων τύπου η.

Η επίδραση της ισοτοπικής κατάστασης του υποστρώματος στις απώλειες ενέργειας των εμφυτευομένων ιόντων λόγω των σκεδάσεων τους με τα πλεκτρόνια και τους πυρήνες του στόχου, μελετάται στη 10,11 31 75 περ'πτωσή της εμφύτευσης των ιόντων Β, Ρ και Ας σε 28 29 30 στόχους Si, Si και Si αντίστοιχα, στη περιοχή ενέργειας 1-50 keV.

Η μελέτη γίνεται με τη βοήθεια του προγράμματος PRAL -Projected Range Algorithm- που χρησιμοποιείται για τον γρήγορο υπολογισμό της κατανομής των εμφυτευρμένων ιόντων και είναι συνήθως μέρος του προγράμματος TRIM⁴ Στο πρόγραμμα PRAL η απώλεια ενέργειας λόγω πυρηνικής σκέδασης (nuclear energy loss) υπολογίζεται με τη βοήθεια του δυναμικού αλληλεπίδρασης των Biersack και Ziegler, ενώ η ηλεκτρονική απώλεια ενέργειας (electronic energy loss) υπολογίζεται από τη σχέση του Lindhard ανάλογος της ταχύτητας των ιόντων). Οι πυκνότητες των ισοτόπων του Si υπολογίζονται από τη σταθερά του κρυσταλλικού πλέγματος του Si στη θερμοκρασία δωματίου.

Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται στις γραφικές παραστάσεις των σχημάτων 1α,β, 2 και 3 όπου είναι εμφανής η εξάρτηση των απωλειών ενέργειας, μεταξύ των άλλων, και από την ισοτοπική κατάσταση του στόχου.³

Στη περίπτωση της εμφύτευσης του ελαφρύ, εν σχέσει με το δί. ιόντος Β παρατηρείται ότι οι διαφορές των απωλειών ενέργειας



$$\Sigma_{\rm X}$$
 1 a





των ηλεκτρονικών σκεδάσεων λόγω της ισοτοπικής μεταβολής είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες διαφορές των πυρηνικών

απωλειών. Ετσι, στην εμφύτευση ¹⁰Β ενέργειας 50 keV η διαφορά 28 30 των ηλεκτρονικών απωλειών μεταξύ Si και Si ε(ναι 1.43 eV/A, ενώ η αντίστοιχη διαφορά για τις πυρηνικές απώλειες ε(ναι 0.28 eV/A.

Το συμπέρασμα λοιπόν είναι ότι η απώλεια ενέργειας των εμφυτευομένων ιόντων, καθώς και η τελική τους κατανομή, εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό και από την ισοτοπική κατάσταση του υποστρώματος (στόχου).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- J.P. Biersack Nucl. Instr. and Methods 182/183 (1981) 199
- J.F. Ziegler TRIM IBM-Research, York town, New York (1987)
- 3. Β. Κακωνάς, Δ. Κυριακού και Δ. Τσάτης VII Πανελλήνιο Συνέδριο Φύσικής Στερεάς Κατάστασης Θεσ/νίκη 1991 σελ. 125.

Ηλεκτρονική δομή αμόρφων ημιαχωχών στον πραχματικό χώρο, με χρήση μιας απλής διαφανούς μεθόδου.

Α.Δ.Ζδέτσης και Γ.Ε.Φρουδάκης Τμήμα Φυσικής Πανεπιστημίου Πατρών Συνδιάξοντας κ Άασσική μοριακή δυναμική με μεθόδους κβαντικής χημείας για υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής, μπορούμε να πάρουμε καλές και απλές εικόνες για την ηθεκτρονική δομή αμόρφων ημιαχωχών, κραμάτων τους και ατελειών τους. Η ευαισθησία της ηλεκτρονικής τους δομής (ιδιοτιμές, ιδιοσυναρτήσεις, DOS, κΆπ) μπορεί επίσης να μελετηθεί σε συνδιασμό με εξωτερικές συνθήκες. OL περισσότερες από τις προσεχχίσεις της μεθόδου μπορούν να διορθωθούν απ'ευθείας και με ελεχχόμενο τρόπο αλλά με το ανάλλοχο κόστος σε υπολοχιστικό χώρο και xpòvo.

Πιό ακριβείς τρόποι χια δραστική και βελτίωση ανάπτυξη της μεθόδου απαιτούμενο (φυσικά πΆηρώνοντας το κόστος) θα συζητηθούν και θα σκιαχραφηθουν επίσης. Αποτελέσματα **χι**α το α-Si, και άλλους άμορφους ημιαχωχούς και με τις θα παρουσιασθούν δύο μεθόδους.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ ΑΜΟΡΦΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ.

Π.Κουνάβης, Ε.Μυτιληναίου και Μ.Ροιλός. Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26110 ΠΑΤΡΑ.

ПЕРІ АНΨН.

Παρουσιάζεται η επίδραση της πρόσμιξης Βί στην πυκνότητα των εντοπισμένων ενεργειακών καταστάσεων, g(E), των αμόρφων χαλκογενών ημιαγώγιμων φιλμς GeSe_g. Δίνεται η εξήγηση της μετακίνησης της στάθμης Fermi, E_r και της αύξησης της αγωγιμότητας σκότους και φωτοαγωγιμότητας με την προσθήκη του Bi.

ΕΙ ΣΑΓΩΓΗ.

Οι εντοπισμένες καταστάσεις στο ενεργειακό χάσμα αποτελούν έναν απο τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν τις ιδιότητες και τα φαινόμενα μεταφοράς των αμόρφων ημιαγωγών. Στην εργασία αυτή συνοψίζονται τα αποτελέσματα και δίδεται μία συνολική εικόνα της κατανομής των εντοπισμένων ενεργειακών καταστάσεων, g(E), σε sputtered films¹ Ge₂₅Se_{75-X} Bi όπως προκύπτει απο τη συσχέτιση τριων ανεξαρτήτων μεθόδων: του σταθερού φωτορεύματος (Constant Photocurrent Method², CPMD, της οπτικής διαπερατότητας¹ και του διαμορφωμένου φωτορεύματος (Modulated Photocurrent Method³, MPC). Η κάθε μία απο τις μεθόδους αυτές καλύπτει μια διαφορετική περιοχή στο ενεργειακό χάσμα. Δίδεται η αιτιολογία για τη μετακίνηση της E_F που έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή του σημείου των φορέων πλειονότητας απο οπές σε ηλεκτρόνια για προσθήκη Bi≥9%¹. Τέλος επιχειρείται η σύνδεση των φαινομένων μεταφοράς των διαφόρων συνθέσεων με τις προσδιοριζόμενες κατανομές g(E).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.

Στο σχήμα 1 σχεδιάζεται η gCE) όπως προκύπτει απο μετρήσεις MPC, για τις συνθέσεις Ge₂₅Se_{75-x}Bi_x με χ=5,6,7,13 και 16. Παρατηρούμε οτι για τις p-τύπου συνθέσεις (χ=5,6,7) η πυκνότητα των καταστάσεων των ατελειών της ουράς της ΖΣ, βαθειά μέσα στο ενεργειακό χάσμα (κοντά στην E_p), αυξάνεται με την προσθήκη του Bi. Η χαρακτηριστική κλίση E_o ,η οποία χαρακτηρίζει την αταξία της δομής, είναι περίπου 55 meV για τις συνθέσεις με χ=6 και 7. Αντίθετα για τις n-τύπου

συνθέσεις (χ=13 και 16) η g(Ε) στις ατέλειες της ουράς της ΖΑ, κοντά στην Ε_γ ελαττώνεται με την προσθήκη του Βί.

Στο σχήμα 2 αρουσιώζονται τα αποτελέσματα της οπτικής απορρόφησης για τα υλικά Ge₂₅Se_{75-x} Bi, με χ=0,2,5,7,10,13,16 και 17. Το τμήμα της καμπύλης για $a \ge 10^4$ cm⁻¹ έχει υπολογιστεί απο μετρήσεις οπτικής διαπερατότητας, ενώ για $a < 10^4$ cm⁻¹, απο μετρήσεις CPM. Παρατηρούμε ότι:

α) το οπτικό χάσμα, Ε, που ορίζεται απο την ενέργεια που αντιστοιχεί σε $a = 10^4$ m⁻¹, μικραίνει με την προσθήκη του Βί. Αυτό αποδεικνύει οτι, όπως συμβαίνει σε όλα τα άμορφα χαλκογενή υλικά, μεγάλο μέρος της πρόσμιξης (στην πορούσα περίπτωση το Βί) ενώνεται χημικά με το αρχικό υλικό ικανοποιώντας το σ⁶ένος του ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό δημιουργεί φορτισμένες ατέλειες που είναι υπεύθυνες για την μετακίνηση της Ε_Γ και την αλλαγή του σημείου των φυρέων πλειονότητας

β) Η χαραντηριστική κλίση Ε_ρ, είναι περίπου 50 meV για τις ρ-τύπου συνθέσεις με χ=5,6 και 7, ενώ για τις η-τύπου συνθέσεις, η Ε_ρ αυξάνεται απο 53 co 70 meV, με την αύξηση του Βί απο χ=10 σε χ=17.

Εαν θέλουμε να εξαλείψουμε το φαινόμενο της χημικής ένωσης ζελάττωση του Ε) και να μελετήσουμε μόνο το φαινόμενο του "doping", θα πρέπει να κάνουμε μια παράλληλη ενεργειακή μετατόπιση όλων των καμπύλων της οπτικής απορρόφησης, ώστε να συμπέσουν οι αιχμές ευκινησίας για όλες τις συνθέσεις. Σαν συνέπεια του ορισμού του οπτικού χάσματος, η αιχμή ευκινησίας των ζωνών τοποθετείται στην ενέργεια για την οποία α=10⁴ cm⁻¹. Πράγματι βλέπουμε απο το σχήμα 2, οτι μετά απο μια παράλληλη μετατόπιση, οι περισσότερες καμπύλες συμπίπτου∨ για α≥2 10⁴ cm⁻¹, ενώ υπάρχει μεταβολή για μικρότερες απορροφήσεις η οποία αντιστοιχεί στις εντοπισμένες καταστάσεις μέσα στο χάσμα. Τα αποτελέσματα αυτής της μετατόπισης φαίνονται στο σχήμα 3 στο οποίο οι συντελεστές απορρόφησης α(Ε) έχουν μετατραπεί¹ σε gCE) για να συγκριθούν απ'ευθείας με τα αποτελέσματα της ΜΡΟ. Δεδομένου οτι η CPM μετρό οπτικές μεταβάσεις (μικρότερες του Ε) που δίνουν ελεύθερους φορείς πλειονότητας, για τα ρ-τύπου υλικά μετρούμε μεταβάσεις απο τις εκτεταμένες καταστάσεις της ΖΣ στις ατέλειες της ουράς της 2Α. Δηλαδή, παίρνουμε την gCE) των ατελειών της ουράς της ΖΑ. Αντίθετα για τα η~τύπου υλικά, οι οπτικές μεταβάσεις που μετρά η CPM είναι απο τις ατέλειες της ουράς της ΖΣ στις εκτεταμένες καταστάσεις της ΖΑ και ως εκ τούτου παίρνουμε την gCED των ατελειών της ουράς της ΖΣ.

Τα αποτελέσματα της CPM (σχήμα 3) συμπληρώνουν την εικόνα που έχουμε απο



Σχήμα 1 Η πυκνότητα καταστάσεων, απο μετρήσεις MPC g(E), σαν συνάρτηση της ενέργειας για sputtered films Ge $_{25}$ Bi $_{75-x}$ Bi $_x$.



Σχήμα 2 Ο συντελεστής απορρόφισης α, απο συνδιασμό οπτικής διαπερατώτητας καιCPM, σαν συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων, γΐα διάφορες συνθέσεις Ge_{z5} Bi_x.



τη MPC και για συνθέσεις με διαφορετική περιεκτικότητα Bi. Στο σχήμα 3 βλέπουμε οτι για όλες τις συνθέσεις, οι εντοπισμένες καταστάσεις της ουράς της 2Σ αυξάνονται με την αύξηση του Bi, ενώ αντίστοιχα οι εντοπισμένες καταστάσεις στις ουρές της ZA ελαττώνονται. Αποτέλεσμα αυτής της μεταβολής των βαθειών καταστάσεων στις ουρές των αντίστοιχων ζωνών είναι η συνεχής μετατόπιση της Ε.

Τα σημαντικότερα αποτελέσματα της προσθήκης του Bi στο GeSe_g είναι: αύξη_{ση} της αγωγιμότητας σκότους στην θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι και 14 τάξεις μεγέθους, αύξηση της φωτοαγωγιμότητας κατά 4 τάξεις μεγέθους και αλλαγή του τύπου αγωγημότητας απο p σε n-τύπο.

Οσον αφορά την αύξηση της αγωγιμότητας σκότους αυτή οφείλεται κατά το αλύτερο μέρος στην ελάττωση του οπτικού χάσματος E_g και κατά ένα μικρά ποσοστό στην μεταβολή της E_g. Στην περίπτωση της φωτοαγωγιμότητας η αμρω ηρούμενη αύξηση οφείλεται στην ελλάτωση των ατελειών της ΖΑ που δρούν σαν εντρα επανασύνδεσης. Τέλος η αλλαγή της αγωγημότητας απο p σε n-τύπο τοδίδεται στην μετακίνηση της E_g που προκαλεί η προσθήκη του Bi στην πνότητα των εντοπισμένων καταστάσεων βαθειά στο ενεργειακό χάσμα, εκατέρωθεν της ενέργειας Fermi.

BIBAIOPPA+IA.

1. Mytilineou E., Kounavis P. and Chao B. J. of Physics: Condensed Matter 1 (1989) 4687.

2. Vanecek M., Kocka J., Stuchlik J., Kozisek Z., Stika O. and Triska A., Solar Energy Materials 8, (1983) 411.

3. Kounavis P. and Mytilineou E. J Non Cryst. Sol. 1378138 (1991) 955.

ONIKH ENEPTEIN TON KPIETAANIKON ETOTKEION METAITOEEDE 3d, 4d KAI 5d

Μ. Σιγάλας Ερευνητικό Κέντρο Κρήτης, ΤΟ 527, 711 10, Ηράκλετο

D.A. Papaconstantopoulos Naval Research Laboratory, Washington D.C. 20375-5000,USA

Ν. Μπαχάλης

Εθνικό Ιδρυμα Ερευνών, Βασιλέως Κωνσταντίνου 48, 116 35 Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ολική ενέργεια όλων των χρυσταλλιχών στοιχείων μεταπτώσεως 3d, 4d και 5d υπολογίζεται με την μέθοδο APW στις δομές fcc και bcc. Ο υπολογισμός προβλέπει την σωστή ευσταθή δομή και δίνει καλή συμφωνία με το πείραμα και άλλους υπολογισμούς της χρυσταλλιχής σταθεράς και του bulk modulus.

εισαγογή

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται ένας συστηματικός υπολογισμός της ολικής ενεργείας όλων των μετάλων μεταπτώσεως 3d, 4d και 5d σε δύο κυβικές δομές fcc και bcc. Ο υπολογισμός είναι ημισχετικιστικός, πλήρως αυτοσυνεπής, με την μέθοδο APW στίς προσεγγίσεις muffin-tin και τοπικής πυκνότητος, στα πλαίσια της θεωρίας του συναρτησοειδούς της πυκνότητος. Συγκρίνεται με παρόμοιους υπολογισμούς των Davenport et al.[1] για τα μέταλα 5d οι οποίοι χρησιμοποιούν Slater-type-orbitals, και των Moruzzi et al.[2] οι οποίοι δέν είναι σχετικιστικοί. Πολλά απο τα ανωτέρω στοιχεία χρυσταλλώνονται στην δομή hcp η οποία όμως δεν εξετάζεται εδώ.

ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ

Η ολιχή ενέργεια υπολογίσθηχε από τον τύπο του Janak [3] η οποία χρησιμοποιεί το χρυσταλλιχό δυναμιχό, την ηλεχτρονιαχή πυχνότητα χαι το άθροισμα των ενεργειαχών ιδιοτιμών. Το δυναμιχό, χαι η ηλεχτρονιαχή πυχνότητα υπολογίσθηχαν θεωρόντας τα ανώτατα s, p xai d τροχιαχά σαν ζώνες και όλα τα κατώτερα τροχιακά σαν εσωτερικά ατομικά. 'Ολα τα εσωτερικά τροχιαχά υπολογισθηχαν πλήρως σχετικιστικά, τα εξωτεριχά όμως, χωρίς την αλληλεπίδραση spin-τροχιάς. Στα πλαίσια της θεωρίας του συναστησοειδούς της πυχνότητος το δυναμικό ανταλλαγής και συσχετίσεως υπολογίσθηκε κατα Hedin - Lundqvist [4]. Η πυκνότητα όλων των αριθμητιχών διαμερίσεων (τής αχτίνας muffin-tin, της ενεργείας χαι της ζώνης Brillouin) εξασφάλιζε σύγχλιση στην ολιχή ενέργεια χαλλίτερη απο 8 mRy. Σε χώθε χρυσταλλιχή δομή ευρέθη το ελλάχιστο της ολιχής ενεργείας συναρτήσει της χρυσταλλιχής σταθεράς με προσαρμογή της

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι Οι τιμές ισορροπίας των ολιχών ενεργειών χαι της διαφοράς αυτών μεταξύ fcc χαι bcc, του ατομιχού όγχου χαι του bulk modulus $\gamma_{l,\alpha}$ τα μέταλα μετοπτώσεως 3d (α), 4d (β) χαι 5d (γ).

a						6									
Sy:		E _{Lot} (Ry)	DE(mRy)	¥.(a.	u. ++3}		Mbar)	Syst	 Cam	E _{LoL} (Ry)	DE(mily)	V,(a.	u. **3)	·····	Mbar)
				Eh.	exp.	th.	exp.					ch.	exp.	th.	*xp
(cc	C.	-1357.5271		248.36	293.5	0.156	0.152	fee	Sr	-6352.1717		317.72	380.2	0.158	0.116
bce	Ca	-1357.5245	2.8	250.25		0.202		bec	Sr	-6352.1697	2.0	320.19		0.126	
fcc	Sc	1524.9902		150.28		0.541		fce	Y	- 6763 . 6492		197.54		0.526	
bec	Se	-1524,9863	3.9	153.08		0.597		bcc	Y	-6763.6428	8.4	201.95		0.476	
fce	тι	-1703.9688		108.04		1.260		fee	Zr	- 7190, 3942		146.47		1.047	
bec	τı	-1703.9670	1.8	107.54		1.257		bec	Zr	- 7190 . 3931	1.1	144.04		1.013	
fce	v	-1894.7593		87.92		2.081		fee	мъ	- 7632 .6227		120.81		1.798	
6c c	v	-1894.7870	- 27 . 7	84.63	93.7	2.230	1.819	bcc	ΝЪ	-7632.6503	-27.6	116.94	121.4	1.948	1.702
fc c	Cr	-2097.6747		75.83		2.651		fee	No	- 8090.5781		104.42		2.564	
bcc	Cr	- 2097 . 704 3	-29.6	74.06	81.0	3.058	1.903	bec	No	-8090.6084	- 30.3	102.89	105.2	2.861	2.725
fcc	Mn	-2313.0172		68.87		3.151		fcc	Te	-8564.4862		94.50		2.996	
bcc	Xn	-2313.0088	8.4	69.16		3.219		bee	Te	-8566,4698	16.4	95.40		3.188	
fec	Fe	-2541.0881		65.55		3.387		fec	Ru	-9054.5830		90.18		3.548	
bcc	۶e	·2541.0596	28.5	67.13	79.5	3.114	1.683	bcc	Ru	-9054.5384	44.6	92.70		3.290	
fce	Co	-2782.2037		65.73		2.487		fce	Rh	-9561.1185		90.85	92.9	3.116	2.705
bce	Co	-2782,1804	23.3	65.93		3.539		bcc	Rh.	-9561.0855	33.0	93.41		2.785	
fcc	Ni	- 3036 , 4908		68.24	73.9	2.736	1.863	fcc	Pd	-10084.3720		97.21	99.5	2.011	1.808
bcc	11	- 3036 . 6830	7.8	68.77		2.340		bcc	Pđ	-10084.3624	9.6	98.00		1.936	
fcc	Cu	-3304.8630		74.29	79.7	1.624	1.309	fcc	Ag	-10626.8357	,	110.85	115.1	1.131	1.007
bcc	Cu	+3304.8574	5.6	76.07		3.121		bec	Ag	-10624.6261	9.6	112.03		1.268	
(cc	Zn	-3586.7807		99.90		0.919		fce	Cđ	-11181.7601		138.75		0.568	
bce	Zn	-3586.7716	9.1	94.33		0.789		bcc	Cđ	-11181.7526	7.5	141.36		0.562	

S y =	C.88	E.o.(Ry)	D€(mRy)	V.(A.	u.++3}	B_(Hbar)
				th.	exp.	th.	ezp.
fee	84	-16265.8802	•••	376.6		0.071	
bcc	84	-16265.8818	-16	323.5	121-1	9.111	0.103
fee	La	-16982.1384		233.4		0.312	
bec		-16982.1332	5.2	240.4		0.307	
fcc	ŧ۲.	· 30177.1439		143.9		1.434	
bee	H'	- 30177 . 1435	0.4	143.3		1.247	
fee	Ta	-31233.3125		123.2		2.482	
bee	Te	- 31233 . 3382	-25.7	120.6	121.0	2.008	2.001
tec	v	- 12312.9492		109.9		2.794	
bcc	٧	-32312.9878	-38.6	107.1	107.0	3.256	3.232
fcc	R.o	-33416.3614		100.1		3.533	
bec	Re	-33416.3427	18.7	100.5		3.743	
fee	0s	- 34543.6631		94.7		4.419	
bee	0.	- 34 54 3 . 803 9	59.2	98.2		3.783	
fee	Ir	-35695.7968		96.9	95.5	3.763	3.550
bee	1r	- 35895 . 7460	50.8	99.3		3.481	
fec	7¢	-34872.5535		102.6	101.9	3.335	2.763
bec	Pt	-36672.5365	17.7	103.9		2.721	
fec	Au	- 38074 . 5208		113.7	114.5	1.689	1.732
bec	Au	- 38074 . 5122	8.6	116.4		1,783	
fce	Ng	-39301 8745		149.3		0.805	
bcc	Hg	- 35 301 . 8903	4.2	159.1		0.374	
fcc	Tl	40554.9373		184.4		0.766	
bec	TI	-40554.9311	6.2	169.4		0.339	
fce	76	-61833.9446		219.0	204.7	0.503	0.430
bee	n	-41833.9420	2.6	210.6		0.477	

8

.

.

.

ενεργειακής χαμπύλης σε πολυώνυμο 2ου ή 3ου βαθμού χαιά Birch [5] 111 την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΚΑΙ ΑΛΛΟΥΣ ΠΙΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ

Η χαλλίτερη συμφωνία με το πείραμα [6] είναι για τα στοιχεία 5d. Για τα 3d και 4d οι τιμες ισορροπίας της χρυσταλλικής σταθεράς είναι 2-5 % μιχρότερες από τις πειραμαιιχές ενώ του bulk modulus είναι % 10 - 15μεγαλύτερες. Αυτό συμβαίνει στην προσέγγιση της τοπιχής πυχνότητος. Για τα 5d η συμφωνία είναι πολύ χαλλίτερη. με διαφορές 1 % 6 % χαι αντιστοίχως (Πίναχας Ι (α), (β) χαι (γ)) Σε χάθε γραμμή του περιοδιχού πίναχα η χρυσταλλιχή σταθερά είναι ελάχιστη στην 8η στήλη (Fe, Ru, Os), όπου το bulk modulus είναι μέγιστο. Τούτο ανταναχλά την ισχυροποίηση των d δεσμών χαθώς πληθαίνουν τα δεσμιχά d πλεχτρόνια.

Οι υπολογισμοί των Moruzzi et al.[2], παρ' ότι μη σχετικιστικοί. συμφωνούν λίγο χαλλίτερα με το πείραμα. Δοθέντος ότι οι δύο μέθοδοι είναι ισοδύναμες χαι οτι ελέγχθηχαν οι διαφορές στις διαμερίσεις του αντιστρόφου χώρου, απομένουν οι σχετιχιστιχές διαφορές. Τούτο αποτελεί έχπληξη, έχει ευρεθεί χαι σε αντίστοιχους υπολογισμούς των Elsaesser et al. [7] απο τους οποίους χαι αποδίδεται σε αναιρέσεις σφαλμάτων.

Η ευστάθεια χαθε δομής fcc ή bcc. προχύπτουσα απο την διαφορά των Fe ολιχών ενεργειών, προβλέπεται να συμφωνεί με το πείραμα εχτός του $(\Sigma \chi, 1 (\alpha), (\beta) \times \alpha \iota (\gamma))$. Touto euploxetal xal με σιδηρομαγνητικό υπολογισμό [8] (ο παρών είναι παραμαγνητικός) και αποδίδεται στην προσέγγιση της τοπικής πυχνότητος. Οι τιμες ισορροπίας της χρυσταλλικής σταθεράς και του bulk modulus για τα Sc, Ti, Mn, Co και Ni δομή στην bcc συμφωνούν με [9]. $\tau n\varsigma$ των Moruzzi xαι Marcus Н ευστάθεια χρυσταλλιχής δομής έχει μελετηθεί εχτενώς απο τον Skriver [10] με την μέθοδο LMTO. Ο υπολογισμός του συμφωνεί με το πείραμα εχτός του Au. όπου εμείς ευρίσχομε την σωστή δομή. Για τα στοιχεία 5d τα αποτελέσματα χρησιμοποιούν μας συμφωνούν με των Davenport, et al. [1] or omotor Slater-type-orbitals. Ποσοτιχά η διαφορά της ενεργείας μεταξύ fcc xal bee εχτιμάται απο πειράματα να είναι περίπου 3 φορές μιχρότερη [11] από την θεωρητική. Η ασυμφωνία αυτή δεν έχει εξηγηθεί.

Η πυχνότητα χαταστάσεων στην στάθμη Fermi για τις δομές fcc xαι bcc (ΣX. 2 (α) και (β)) είναι μέγιστη στην 10η στήλη (Ni, Pd, Pt) για την fcc, χαι στην 9η στήλη (Co Rh, Ir) για την bcc. για την οποία χαι παρουσιάζει ενα ελάχιστο στην 6η στήλη. Το IR παρουσιάζει μια ανωμαλία που το χαθιστά υποψήφιο τεχνητού μαγνητιχού υλιχού στην δομή bcc.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]J.W. Davenport, R.E. Watson, and M. Weinert, Phys. Rev. В 32. **48**83, 1985 [2]
- V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, CalculatedElectronic PropertiesofMetals(Pergamon, New York, 1978) J.F. Janak, Phys. Rev. B 9, 3985 (1974) L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C, 4, 2064 (1971) [31
- [4] [5] F. Birch, J. Geophys. Res. 83, 1257 (1978)

- [6] [7]
- K.A. Gschneidner Jr., Solid State Phys. 16, 276 (1974) C. Elsaesser, N. Takeuchi, K.M. Ho, C.T. Chan, P.Braun, an Fahnle, J.Phys. Condens. Matter 2, 4371 (1990) C.S. Wang, B.M. Klein, and H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. 54, and M.
- [8] 1852 (1985)
- V.L. Moruzzi, and P.M. Marcus, Phus. Rev. B 38, 1613 (1988)
 H.L. Skriverr, Phys. Rev. B 31, 1909 (1984)
 A.R. Miedema and A.K. Niessen, Comp. Coupling Phase D [9] [10] [11] Niessen, Comp. Coupling Phase Diagrams Thermich. 7, 27 (1985) L. Kauffman and H. Bernstein, Computer Calculation of phase Diagrams(academic, New York, (1970)

Σχ. 1 Η διαφορά των τιμών ισορροπίας των ολιχών ενεργειών μεταξύ fcc xai bcc, yia ta μέταλα μεταπτώσεως 3d (a), 4d (b) xai 5d (y).



Σχ. 2 Η πυχνότητα χαταστάσεων στην στάθμη Fermi για τα μέταλα μεταπτώσεως 3d, 4d xai 5d στις δομές fcc (a) xai bcc (β).



105

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΣΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ ΕΝΔΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΙ η-ΤΥΠΟΥ α-Si:H.

Ε.Καρούτσος, Α.Βόμβας, Ι.Σωτηρόπουλος, Α.Πομόνη.

Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Συμπυκνωμένης Υλης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της πυκνότητας των καταστάσεων g(E) στο ενεργειακό χάσμα αμόρφου υδρογονωμένου πυριτίου (a-Si:H) με την μέθοδο των σταθερών φωτορευμάτων (CPM) και με τη μέθοδο των θερμικά διεγειρομένων ρευμάτων (TSC) σε συνδυασμό με φωτορεύματα μεσοοο των σερμικά στε ειξοιμενών βεσμάτων (150) με τις δύο με φωτοβεσμάτα από φωτεινούς παλμούς. Ο προσδιορισμός της g(E) με τις δύο μεθόδους, τόσο στο άνω όσο και στο κάτω μέρος του ενεργειακού χάσματος ενδογενούς a-Si:Η ευρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με ξεχωριστούς προσδιορισμούς της από άλλους ερευνητές. Αντίθετα,με την εφαρμογή της μεθόδου TSC-φωτορευμάτων από φωτεινούς παλμούς για π-τύπου a-Si:Η οι ευρισκόμενες τιμές της g(E) στο ενεργειακό του χάσμα είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αναμενόμενες πράγμα που πιστεύεται ότι οφείλεται στον εξαιρετικά μικρό ρυθμό επανασύνδεσης φορέων στο υλικό αυτό. Συνεπώς ο ανωτέρω παράγων πρέπει να ληφθεί υπ όψιν στον υπολογισμό της g(E) με την μέθοδο αυτή.

εισαγογή

Η γυώση της πυκνότητας των καταστάσεων g(E) στο ενεργειακό χάσμα είναι σημαντική για την κατανόηση των ιδιοτήτων μεταφοράς και των οπτικών ιδιοτήτων του a-Si:H. Οι πιο γνωστές μέθοδοι υπολογισμού της g(E) είναι,μεταξύ άλλων,η Field Effect Measurements (FE), Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS), Space Charge Limited Currents Experiments (SCLC), Constant Photocurrent Measurements (CPM), Photo Deflection Spectroscopy (PDS) και Thermally Stimulated Current (TSC).

Οι G.Landweer και J.Bezemer⁽¹⁾, πρότειναν μια άλλη μέθοδο η οποία με σχετικά απλό τρόπο επιτρέπει τον προσδιορισμό της g(E) στο άνω μέρος του ενεργειακού χάσματος,συνδυάζοντας μετρήσεις θερμικά διεγειρομένων ρευμάτων (TSC) με ταυτόχρονες μετρήσεις φωτορευμάτων προερχομένων απο φωτεινούς παλμούς χαμηλής έντασης.

Στήν εργασία αυτή υπολογίζουμε την πυκνότητα καταστάσεων σε ενδογενές a-Si:Η πάνω από την ενέργεια Fermi E, χρησιμοποιώντας την παραπάνω μέθοδο και κάτω από την Ε, με την μέθοδο CPM. Επίσης αναφέρονται τα πρώτα αποτελέσματα <u>της</u> προσπάθειας προσδιορισμού της g(E) σε π-τύπου a-Si:Η με τη μέθοδο ΤΣΟ-φωτορευμάτων από φωτεινούς παλμούς.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΛΟΥ

Η αύξηση της θερμοκρασίας με συγκεκριμένο ρυθμό προκαλεί στους ημιαγωγούς μια προοδευτική απελευθέρωση παγιδευμένων ηλεκτρονίων από ματαστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα και συντελεί στην εμφάνιση των θερμικά διεγειρομένων ρευμάτων. Ο συνδυασμός των ρευμάτων αυτών με φωτορεύματα προερχόμενα απο φωτεινούς παλμούς, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία,μας δίνει μια ποσοτική ένδειξη του αριθμού των καταστάσεων στην ενεργειακή στάθμη,που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία αυτή. Σε χαμηλή θερμοκρασία (80–100 K) όλες οι παγίδες ηλεκτρονίων πάνω από την Ε₁ είναι κενές,σχ.1a. Μετά από σύντομο φωτισμό χαμηλής έντασης στη

θερμοκρασία αυτή γεμίζουν οι παγίδες με ηλεκτρόνια,σχ.1b. Εφαρμόζοντας μια

τάση στο δείγμα δημιουργείται ένα ρεύμα οφειλόμενο στη διέγερση των ηλεκτρονίων που είναι παγιδευμένα κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Με του τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η εκκένωση των παγίδων από ηλεκτρόνια πάνω από μία ενεργειακή κατάσταση (quasi Fermi level,E_{fn}),σχ.1c. Η θέρμανση του δείγματος με κατάλληλο ρυθμό συντελεί στην απελευθέρωση ηλεκτρονίων από καταστάσεις κοντά στην Ε_{fn},η οποία μετακινείται προς την ενέργεια Fermi ισορροπίας,σχ.1d.



Σχ.1 Κατάληψη των καταστάσεων πάνω από την ενέργεια Fermi ισορροπίας σε διαφορες φάσεις της διαδικασίας TSC: a)ανόπτηση και ψύξη,b)αμέσως μετά τον φωτισμό,c)μετά από την αποκατάσταση ηρεμίας στους 80 K,d)κατά την διάρκεια της δέρμανσης.

Κατά την διάρκεια της θέρμανσής του το δείγμα φωτίζεται περιοδικά με φωτεινούς παημούς χαμηλής έντασης,σχ.2. Ο αριθμός των φωτοδιεγειρομένων ηλεκτρονίων παρίσταται από το εμβαδον Α₂ το οποίο αποδεικνύεται ότι είναι ίσο με:

$$A_2 = (NeV\mu \tau)/L^2$$
(1)

όπου Ν ο α<mark>ριθμός τω</mark>ν προσπιπτόντων φωτονίων, L η απόσταση των ηλεκτροδίων, V η εφαρμοζόμενη τάση, μ_m η μικροσκοπική ευκινησία και τ_ο ο χρόνος επανασύνδεσης.



Σχ.2 TSC με φωτεινούς παλμούς σαν συνάρτηση του χρόνου.

Σε δεδομένη θερμοκρασία \mathbf{T}_m το μεγαλύτερο ποσοστό των θερμικά διεγειρομένων ηλεκτρονίων προέρχεται από παγίδες γύρω από μία ενέργεια \mathbf{E}_m η οποία δίνεται από την σχέση

$$E(T_{m}) = -C_{1}kT_{m}\ln(C_{2}\nu_{o}/\beta) + C_{3} \qquad (2)$$

107

όπου ${f k}$ η σταθερά Boltzmann, f eta ο ρυθμός θέρμανσης, ${f T}_{{f m}}$ η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην ενέργεια αυτή, η συχνότητα των προσπαθειών διαφυγής ενός παγιδευμένου φορέα ($v_{0} \simeq 10^{12} \text{ sec}^{-1}$), C_{1} και C_{3} σταθερές που εξαρτώνται από την αρχική θερμοκρασία εκκίνησης της θέρμανσης και C, σταθερά εξαρτώμενη από το δείγμο.

Ο αριθμός Δη των ηλεκτρονίων που διεγείρονται από μία περιοχή ενέργειας ΔΕ γύρω από την Ε_m είναι Δη=g(Ε)ΔΕ. Το εμβαδόν Α₁,σχ.2,δίνεται από τη σχέση:

$$A_1 = (\nu N V \mu_m \tau_r / L^2) g(E) \Delta E$$
(3)

όπου ν ο όγκος του δείγματος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Από τις σχέσεις (1),(2) και (3) προκύπτει ότι η g(E) για κάθε θερμοκρασία και ενεργειακή στάθμη είναι:

$$g(E) = (A_1/A_2)(N/v)/\Delta E$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα δείγματα που μελετώνται στην εργασία αυτή είναι λεπτά υμένια ενδογενούς καθώς και n-τύπου a-Si:Η με προσθήκη 0.3 ppm PH₃ και παρασκευάστηκαν στο Πανεπιστήμιο του Marburg με τη μέθοδο RF-glow discharge. Οι παράμετροι εναπόθεσης των δειγμάτων ήταν οι ακόλουθες: Ts=250°C,p=0.1 mbar,F=10 sccm και P=20 mW. Η ανόπτηση των δειγμάτων έγινε στους 195° C επί 20 min, σε κενό 10^{-5} Torr (A κατάσταση).Τα δείγματα μελετώνται επίσης στην κατάσταση B η οποία επιτυγχάνεται με έκθεση σε λευκό φωτισμό έντασης 50 mW/cm² επί 16h στους 300 Κ. Ο αρχικός φωτισμός του δείγματος στη θερμοκρασία 100 K έγινε με τη βοήθεια μονοχρωματικού φωτός 2 eV, έντασης 0.1 mW/cm² και διάρκειας 30 sec. Στη συνέχεια, τα δείγματα θερμαίνονται με σταθερό ρυθμό 3 K/min και φωτίζονται περιοδικά με παλμούς έντασης 1.25×10⁻⁵mW/cm² και διάρκειας 1-2 sec. Οι μετρήσεις CPM λαμβάνονται στην περιοχή 0.73-2.48 eV με την βοήθεια

διαφορικών φίλτρων συμβολής. Η φωτεινή τηγή είναι λυχνία Tungsten-Halogen,ο σταθερός ρυθμός θέρμανσης επιτυγχάνεται με τη βοήθεια του Temperature Controller ITC4 της OXFORD και η μέτρηση των ρευμάτων με την χρήση ενός Keithley 617 Programmable Electrometer. Η όλη διαδικασία των μετρήσεων είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και γίνεται με τη βοήθεια Η/Υ και κατάλληλων προγραμμάτων.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο σχ.3 αποδίδονται οι υπολογισμοί της g(E) συναρτήσει της ενέργειας μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ενδογενούς a-Si:Η όπως προκύπτουν από μετρήσεις και με τις δύο μεθόδους,στην κατάσταση A και B. Η ενέργεια μηδέν αντιστοιχεί στην στάθμη αγωγιμότητας Ec. Η μορφή της καμπύλης μετάξύ 0.8 και 1.7 eV βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα μετρήσεων CPM από άλλους ερευνητές^{(2),(3)}. Η παρατηρούμενη αύξηση της g(E) στην κατάσταση B,μεταξύ 0.8 και 1.3 eV,οφείλεται στην αύξηση των αιωρούμενων δεσμών Si με ένα ηλεκτρόνιο (D⁰) που δημιουργήθηκαν από την έκθεση σε έντονο φωτισμό και βρίσκεται σε συμφωνία με μετρήσεις $\text{ESR}^{(4)}$.



 $\pm \chi.3$ Η πυκνότητα καταστάσεων g(E) και η παράγωγος da/d(hτ) του συντελεστή απορροφήσεως α σαν συνάρτηση της ενέργειας στο ενεργειακό χάσμα τω ενδογενούς a-Si:H.

Οι τιμές της g(E) στην κατάσταση Α που προκύπτουν από μετρήσεις (TSC--φωτορευμάτων με φωτεινούς παλμούς,παρουσιάζουν αρχικά μια μείωση όσο μαχαλώνει η Ec-E δεδομένου ότι μειώνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε αστάσεις της "ουράς" ευκινησίας. Μετά από ένα ελάχιστο στα 0.5 eV η g(E) ανζάνεται και πάλι,διάτι όσο πλησιάζουμε προς το μέσον του ενεργειακού χάσματος

η π.κ.νότητα των D^0 αυξάνεται. Η μετατόπιση του ελάχιστου της g(E) στην κατάσταση

Ε τορος την Ες οφείλεται στην μεγαλύτερη αύξηση των D⁰στην κατάσταση αυτή κοντά ο μέσον του χάσματος από ότι στην κατάσταση Α.

Η g(E) που προκύπτει με την τελευταία μέθοδο είναι σε συμφωνία με τα όσα μι γνωστά σχετικά με την κατανομή των αιωρούμενων δεσμών Si μέσα στο

ενεργειακό χάσμα του ενδογενούς a-Si:H.^{(5),(6)} Για να είναι όμως συμβιβαστή και την g(E) για το κάτω μέρος του ενεργειακού χάσματος,όπως αυτή προκύπτει από μετρήσεις CPM,θα πρέπει να μειωθεί κατά μια τάξη μεγέθους περίπου. Αυτό ναι ένα γενικότερο πρόβλημα που παρατηρείται σε όλες τις μεθόδους ποδιορισμού της g(E) που βασίζονται σε φαινόμενα μεταφοράς,δεδομένου ότι οι τρήσεις του τύπου αυτού επηρεάζονται από αγώγιμες περιοχές φορτίων χώρου και τό διεπιφανειακές καταστάσεις οι οποίες συντελούν στην αυξημένη τιμή της E).⁽⁷⁾

Οι μετρήσεις για του προσδιορισμό της g(E) με την μέθοδο TSC-φωτορευμάτων από φωτεινούς παλμούς σε n-τύπου a-Si:Η έδωσαν υψηλές τιμές της g(E),της τάξης του 10^{19} eV⁻¹ cm⁻³. Πιστεύουμε ότι ο τρόπος υπολογισμού της g(E) πρέπει να τροποποιηθεί και να ληφθεί υπ όψιν ο εξαιρετικά χαμηλός ρυθμός επανασύνδεσης φορέων που παρατηρείται στα δείγματα αυτά,σε αντίθεση με τα ενδογενή δείγματα a-Si:H.

Η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε εν μέρει από το πρόγραμμα Ελληνογερμανικής συνεργασίας και την επιτροπή ερευνών του Πανεπιστημίου Πατρών. Ευχαριστούμε τους φοιτητές Δ.Μαμουνή και Μ.Γκίκα οι οποίοι στα πλαίσια της διπλωματικής τους εργασίας συνέβαλαν στην υλοποίηση του προγράμματος γιά τον αυτοματισμό των μετρήσεων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1. G.Landweer and J.Bezemer, Amorphous Silicon and Related Materials (pp.525-540)
- edited by H.Fritzsche,1988.
 J.Kocka, M.Vonecek, Z.Kozisek, O.Stika and J.Beichler, Journal of Non-Crystalline Solids, 59 & 60,(1983),293-296.
- K.Pierz,W.Fuhs and H.Mell,Phil.Mag.B,1991,Vol.63,No.1,p.123.
 K.Pierz,B.Hilgenberg,H.Mell and G.Weiser, Journal of Non-Crystalline Solids 97 & 98 (1987),p.63.

- Meifang Zhu and H.Fritzsche, Phil.Mag.B, 1986, Vol.53, No.1, p.41.
 Meifang Zhu, Appl.Phys.A, 52, 285–288, (1991).
 H.Fritzsche, Journal of Non-Crystalline Solids, 77 & 78, (1985), 273–280.

EYETHMATIKH MENETH EYEEMATQMATON HYPITIOY

Γ.Φρουδάκης¹, Α.Μυστριώτης²,

A. $Z\delta\epsilon\tau\sigma\eta\varsigma^1$, N. Ψ Aut $\zeta\delta\eta\eta\varsigma^2$, M. Menon³

1. Τμήμα Φυσικής Πανεπιστημίου Πατρών

2. Τμήμα Φυσικής Πανεπιστημίου Κρήτης

3. Τμήμα Φυσικής και Αστρονομίας Πανεπιστημίου Kentucky

Χρησιμοποιώντας κλασσικές και σύχχρονες μεθόδους μοριακής δυναμικής και κβαντικής χημείας, μελετήσαμε τις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες συσσωματωμάτων πυριτίου Si,, n=5,33, καθώς και την σταθερότητα της δομής και τα κανάλια διάσπασης.

Για την μελέτη αυτή χρειάστηκε να βελτιωθούν σημαντικά τόσο τα κλασσικά προχράμματα μοριακής δυναμικής όσο και τα κβαντικά αντίστοιχα, αναπτύσσοντας ένα επιτυχή συνδιασμό των δύο μεθόδων.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο όρος τεσσάρων σωμάτων είναι απαραίτητος στο κλασσικό δυναμικό χια να αναπαραστήσει κβαντικά αποτελέσματα.

1. EIZAFOFH

Τα συσσωματώματα αποτέλουν μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα δομή του Si σχετιζόμενη άμεσα με επιφανειακές ιδιότητες, μια και τα περισσότερα άτομα τους βρίσκονται στην επιφάνεια. Είναι επίσης σήμαντικό το χεχονός ότι οι ιδιότητες τους αλλάξουν σταδιακά με το μέχεθος τους, και έτσι μπορούμε να πούμε οτι χεφυρώνουν τα κενό μεταξύ επιφανειών και στερεού με συνεχή τρόπο. Χρησιμοποιούμε ένα ενδοατομικό δυναμικό¹ το οποίο είναι βελτίωση του δυναμικού των Stillinger και Weber² (SW) με δεσμούς sp³ χια το Si, που περιχράφει με επιτυχία, ενέρχεια και χεωμετρία μικρών συσσωματωμάτων και δίνει ρεαλιστικές τιμές χια ελαστικές σταθερές και πυκνότητα καταστάσεων φωνονίων στο α-Si. Σ΄ αυτό το δυναμικό εισάχωμε έναν όρο τεσσάρων σωμάτων ο οποίος περιλαμβάνει αλληλεπίδραση δευτέρων χειτόνων. Είναι άξιο λόχου το χεχονός ότι το ίδιο δυναμικό μπορεί να αναπαράχει ιδιότητες τόσο επιφανειών, όσο και συσσωματωμάτων, καθώς και αποτελέσματα δομής και ενέρχειας από κβαντικές μεθόδους.

ΜΕΘΟΔΟΣ

Το ενδοατομικό δυναμικό MFF¹ αποτελείται από όρους αλληλεπίδρασης μέχρι τεσσάρων σωμάτων. Ο όρος δύο σωμάτων αναπαριστά την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων Si στην δομή του διαμαντιού. Ο όρος τριών και ένας τεσσάρων σωμάτων περιχράφουν την χωνιακή εξάρτηση της κατευθυντικότητας του ομοιοπολικού δεσμού Si-Si. Ο όρος τεσσάρων σωμάτων, περιλαμβάνει επίσης αλληλεπίδραση δευτέρων
χειτονών χρησιμοποιώντας εξάρτηση απο διεδρες χωνίες. Ο ορος αυτος έχει αποδειχθεί σημαντικός χια την αναδόμηση της επιφάνειας (1,1,1) του Si.

Οι παράμετροι επιλέχτηκαν έτσι ώστε να αναπαριστούν χεωμετρικές και δυναμικές ιδιότητες του κρυσταλλικού Si (ενέρχεια ανά άτομο στη δομή του διαμαντιού, πλεχματική σταθερά, σημείο τήξεως, κ.α.).

Σαν κβαντική μέθοδο σύχκρισης χρησιμοποιούμε την tight-binding molecular dynamics (TBMD) των Menon και Allen³. Η ολική ενέρχεια δίνεται από το άθροισμα: U = U_{w1} + U_{rep}, όπου :

$$U_{rep} = \sum_{i} \sum_{j>i} \phi(r_{ij}). \qquad \qquad U_{el} = 2 \sum_{i}^{red} \varepsilon_i$$

Οι ηθεκτρονικές ενέρχειες ε, υποθοχίζονται από την ημιεμπειρική tight-binding Χαμιθτονιανή, τα στοιχεία μήτρας της οποίας καθώς και τα φ(r) μεταβάθθονται εκθετικά με το r. Η δύναμη F_κ δίνεται από την παραχώχηση :

Το ηλεκτρονικο μέρος της δύναμης υπολοχίζεται από το θεώρημα Hellmann-Feynman :

$$F_{x}^{el} = -\frac{\partial U_{el}}{\partial x} = -2 \sum_{i} \frac{\partial \varepsilon_{i}}{\partial x} \theta(\varepsilon_{F} - \varepsilon_{i})$$
$$\frac{\partial \varepsilon_{i}}{\partial x} = \psi_{i}^{\dagger} \frac{\partial H}{\partial x} \psi_{i},$$

όπου U_{exp}^{είπασε} είναι η πειραματική ενέρχεια συνοχής. Η μέθοδος αυτή είναι πόλύ χρήσιμη στην αναπαραχωχή ιδιοτήτων συσσωματωμάτων χωρίς ιδιαίτερες υποθέσεις χια την φύση των δεσμών, αλλά ειναί αρκετά ΄βαρύτερη΄ υπολοχιστικά από το κλασσικό δυναμικό.

3. ANOTENEEMATA KAI EYZHTHEH

.

Χρησιμοποιώντας το κλασσικό δυναμικό τεσσάρων σωμάτων με την μέθοδο simulated annealing Monte-Carlo (SAMC), προσεχείσαμε τις ενέρχειες των θεμελιωδών καταστάσεων συσσωματωμάτων Si με αριθμό ατόμων n=5,18. Τα αποτελέσματα μας (σχήμα 1) βρίσκονται σε συμφωνία με τους ab-initio υπολοχισμούς των Raghavachari κα⁴ και με τους υπολοχισμούς με εμπειρικό δυναμικό των Chelikowsky κα³. Σε αντίθεση με αυτά, παλαιότερα μοντέλα⁵ έδυναν πολύ χαμηλές ενέρχειες. Οι μαχικοί αριθμοί που δίνει το δυναμικό μας είναι 7,10,17 και συχκρίνονται με τους πειραματικούς πού προκύπτουν από φασματοσκοπία μάζας⁷ (6,10,17).

Για να δείξομε την συμφωνία του κλασσικού δυναμικού ^{τεσσ}άρων σωμάτων, με την κβαντική μέθοδο TBMD διαλέξαμε το



ΣΧΗΜΑ 2 Θεμελιώδης κατάσταση του Si_{σσ} όπως την έδωσαν οι μεθόδοι: α) LDA , β) κλασσικό δυναμικό 4 σωμάτων , χ) TBMD

Si₃₃ συσσωμάτωμα που ανήκει στους πειραματικούς μαχικούς αριθμούς του Si και θεωρητικά φημίζεται χια την σταθεροτητα του, Ακόμα ένα προτεινόμενο μοντέλο χια την θεμελιώδη του κατάσταση³, βασιζόμενο στην μέθοδο LDA, έχει παρομοια δομή με την (111) επιφάνεια του Si (σχήμα 2α).

Χρησιμοποιώντας την μέθοδο SAMC με το κλασσικό δυναμικό και ώς αρχική συνθήκη την δομή του σχήματος 2α βρίσκομε μια εντελώς διαφορετική δομή (σχήμα 2β). Αυτό το αποτέλεσμα προσφέρει την δυνατότητα να συχκρίνομε το δυναμικό μας με μια κβαντική μέθοδο TBMD. Χρησιμοποιώντας σαν αρχική συνθήκη την δομή της σχήματος 28 η TBMD μέθοδος σύχκλινε στην δομή του σχήματος 28, Όπως μπορούμε να δούμε και από τα σχήματα 2 αλλά και από τον πίνακα 1, η δομή που έδωσε η TBMD έχει τα ίδια ποιοτικά χαραχτηριστικά με την δομή του κλασσικού δυναμικού τεσσάρων σωμάτων που παρουσιάζομε.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με πειραματικά όπου η αντίδραση οξυχόνου με συσσωματώματα Si είναι πολύ χαμηλότερη αυτής με την επιφάνεια (1,1,1), της οποίας η δομή είναι συστατικό χαρακτηριστικό της επιφάνειας του συσσωματώματος στους υπολοχισμούς με LDA. Αντίθετα, η δομή που δίνει το δυναμικό 4-σωμάτων και η μέθοδος TBMD, παρουσιάζουν πυκνή δομή με μεχαλύτερο αριθμό χειτόνων.

ANAPOPED

- A.Mistriotis, N.Flytzanis, S.C.Farantos, Phys. Rev. B39, 1212 (1989)
- 2. F.H.Stillinger, T.A.Weber, Phys.Rev.B31,5262 (1985)
- 3. M.Menon,R.Allen,Phys.rev.B33,7099 (1986)
- 4. K.Raghavachari, C.McMichael Rohlfing, J.Chem. Phys. 89, 2219 (1988)
- 5. J.R.Chelikowsky,K.M.Classford,J.C.Phillips,Phys.Rev. B44,1538 (1791)
- 6. R.Biswas, D.R. Hamman, Phys. Rev. B36, 6434 (1987)
- 7. L.A.BIoomfield, R.R.Freeman, W.L.Brown, Phys.Rev.Lett.54, 2246 (1985)
- 8. E.Kaxiras, Phys. Rev. Lett. 64, 551 (1990)

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι. Συγκριτικά στοιχεία για την θεμελιώδη κατάσταση του Si_{st} συσσωματώματος.

	LDA	ΚΆασσικό δυναμικό	TBMD
Μέσο μήκος δεσμού (Α)	2.40	2.65	2.50
Αριθμός πρώτων χειτώνων	3.5	6.8	6.2
Ενέρχεια συνοχής (eV/άτομο)	-	4.23	4.09

Υπολογισμοί σε χουστάλλους με ποοσμείξεις με την δευτεοοβάθμια ποοσέγγιση της μεθόδου των Korringa-Kohn-Rostoker

A.N. Ανδριώτης⁽¹⁾, J.S. Faulkner⁽²⁾, Yang Wang⁽²⁾

- ⁽¹⁾ Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ιδρυμα Τεχνολογίας και Ερευνας, Τ.Θ. 1527, 71110 Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα
- (2) Alloy Research Center and Physics Department, Florida Atlantic University, Boca Raton, Florida 33431, U.S.A.

Η δευτεροβάθμια (Quadratic) προσέγγιση της μεθόδου των Korringa-Kohn-Rostoker (ή όπως είναι γνωστή σαν η μέθοδος ΟΚΚR) έχει δειχθεί ότι είναι μία πολύ αχριβής χαι γρήγορη υπολογιστιχή μέθοδος για υπολογισμούς της δομής των ενεργειαχών ζωνών. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούμε την μέθοδο ΟΚΚΡ και αναπτύσσουμε ένα κώδικα υπολογισμού για συστήματα μετάλλων που περιέχουν προσμείξεις είτε ως μία πρόσμειξη αντιχατάστασης είτε ως μία πρόσμειξη υπό μορφήν συστάδας ατόμων (cluster). Η προτεινόμενη μέθοδος είναι το ίδιο αχριβής όπως και αυτή της συνήθους μεθόδου ΚΚR. Επί πλέον όμως τούτου η προτεινόμενη μέθοδος είναι ταχύτατη χαι παρουσιάζει μία σειρά υπολογιστικών πλεονεκτημάτων συγκρινόμενη με αυτή της συμβατιχής KKR.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ

Διαμόρφωση Μαγνητικών και Ηλεκτρικών Ιδιοτήτων σε Πολυστρωματικά Υμένια Pd-Ni

Μ. Αγγελακέρης, Π. Πουλόπουλος και Ν. Φλεβάρης Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., 540 06, Θεσσαλονίκη
R. Krishnan, Lab. de Magnetisme, CNRS-Bellevue, France J.B. Sousa, Lab. de Fisica, Univ. do Oporto, Portugal

Τα μαγνητικά πολυστρωματικά υμένια, που στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται με διάφορα ονόματα όπως magnetic multilayers, superlattices, layered structures κτλ., αποτελούν σήμερα έναν από τους σημαντικότερους τομείς έρευνας της Φυσικής της Στερεάς Κατάστασης. Το κυριότερο κίνητρο της έρευνας αυτής είναι οι εφαρμογές των υλικών αυτών στην τεχνολογία αιχμής. Ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 παρασκευάζονται υμένια Co/Pd και Co/Pt που χρησιμεύουν σα μέσα υψηλής αποθηκευτικής πυκνότητας πληροφορίας, χάρη στις μαγνητικές και μαγνητο-οπτικές τους ιδιότητες¹. Τα τελευταία, εξάλλου, χρόνια η παρατήρηση γιγάντιας μαγνητοαντίστασης (κύρια σε συστήματα όπως Fe/Cr και Co/Cu), που συνδέεται με το φαινόμενο του "interlayer magnetic coupling", ανοίγει νέους τεχνολογικούς ορίζοντες για τα υλικά αυτά ως magnetoresistors²⁻⁴.

Στα πλαίσια της έρευνας των ιδιοτήτων του συστήματος Pd_m-Ni_n, (m(n) είναι ο αριθμός των ατομικών επιπέδων Pd(Ni) σε μια περίοδο διαμόρφωσης μήκους Λ του υμενίου), έγιναν μαγνητικές και ηλεκτρικές μετρήσεις σε μια σειρά τέτοιων υμενίων με m και n μεταξύ 1 και 20. Οι μαγνητικές μετρήσεις έγιναν με ένα μαγνητόμετρο δονουμένου δείγματος (VSM) ανάμεσα στους 20-300 K. Το μαγνητικό πεδίο τοποθετήθηκε παράλληλα και κάθετα στο επίπεδο του υμενίου και η μέγιστη τιμή των 15 kOe ήταν αρκετή για να φέρει τα δείγματα σε κόρο. Επίσης έγιναν οι ακόλουθες ηλεκτρικές μετρήσεις: α) Μέτρηση της ειδικής αντίστασης ρ σε θερμοκρασίες 10-320 K και β) Μέτρηση της ειδικής αντίστασης ρ σε σταθερή θερμοκρασία (10-320 K) και μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο (-10 KOe < H < +10 KOe) στο επίπεδο του δείγματος και σε διάφορους προσανατολισμούς (0⁰-90⁰). Πληροφορίες για τη δομή των παραπάνω δειγμάτων μπορούν να βρεθούν στις Αναφορές [5] και [6].

Στο Σχήμα 1 μπορούμε να δούμε καμπύλες εξάρτησης του λόγου M(T)/M(0) από την απόλυτη θερμοκρασία για τρία δείγματα με σταθερό n=3 (Σχήμα 1α) και τρία δείγματα με σταθερό m=8 (Σχήμα 1β). M(T) είναι η μαγνήτιση κόρου σε θερμοκρασία T και M(0) η μαγνήτιση κόρου στους 0 K, η οποία βρίσκεται από τις καμπύλες θερμοκρασιακής εξάρτησης. Από το Σχήμα 1 είναι προφανής η εξάρτηση της μεταβολής της μαγνήτισης με τη θερμοκρασία σα συνάρτηση τόσο του m όσο και του n. Επίσης, φαίνεται πως η αύξηση της συγκέντρωσης του Pd στα δείγματα ευνοεί την ελάττωση του σημείου (θερμοκρασίας) Curie. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 1α, για υμένια με σταθερό n και διαφορετικό m το σημείο Curie ελαττώνεται όσο αυξάνει το m. Παρόμοια παρατήρηση έχει γίνει⁷ για υμένια Co/Pt και έχει συνδεθεί με το φαινόμενο του "interlayer magnetic coupling".

Στον Πίνακα 1 φαίνονται οι τιμές της M(0) σε emu/cm³-Ni για τα ισοατομικά δείγματα (m=n). Οι τιμές αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες από τη μαγνήτιση του καθαρού Ni στην ίδια θερμοκρασία, ειδικά όσον αφορά τις μικρές περιόδους διαμόρφωσης. Η ενίσχυση αυτή της μαγνήτισης οφείλεται στην μαγνητική πόλωση του Pd. Το Pd, αν και είναι παραμαγνητικό στοιχείο, έχει την ιδιότητα να πολώνεται ισχυρά όταν βρεθεί σε κάποιο σιδηρομαγνητικό περιβάλλον⁸⁻⁹, π.χ. σε κάποιο κράμα του με Ni (ή Co, Fe). Σε πλήρη πόλωση παρουσιάζει μια φαινομένη μαγνητική ροπή ανά άτομο που μπορεί να είναι συγκρίσιμη με αυτή του Ni. Στις μικρές περιόδους διαμόρφωσης των πολυστρωματικών υμενίων, τα άτομα του Pd έχουν πολλούς πρώτους γείτονες άτομα Ni. Έτσι, πολώνονται έντονα όπως στα αντίστοιχα κράματα Pd-Ni, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται υψηλές τιμές ενίσχυσης της μαγνήτισης,



Σχιμα 1 Καμπύλες μεταβολής του λόγου M(T)/M(0) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τρία δείγματα με σταθερό n=3 (α) και σταθερό m=8 (β).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Pd _m -Ni _n (m=n)	1	2	3	4	6	8	10	20	bulk Ni
<mark>Μαγνήτιση</mark> (emu/cm ³ -Ni)	772.8	832.4	757.4	792.7	721.5	753.1	676.4	587.3	510

όταν αυτή υπολογίζεται ανά μονάδα όγκου του Νi. Οι τιμές αυτές μικραίνουν όσο μεγαλώνει η περίοδος διαμόρφωσης γιατί τα ενδιάμεσα στρώματα Pd πολώνονται ολοένα και λιγότερο.



Σχήμα 2 Βρόχοι υστέρησης της μαγνήτισης για τα δείγματα Pd₄-Ni₄ (α) και Pd₂-Ni₂ (β) σε θερμοκρασία δωματίου.

Στο Σχήμα 2 φαίνονται οι καμπύλες (βρόχοι) υστέρησης της μαγνήτισης για τα δείγματα Pd4-Ni4 (Σχήμα 2α) και Pd2-Ni2 (Σχήμα 2β) σε θερμοκρασία δωματίου. Το πρώτο (δεύτερο) δείγμα μαγνητίζεται ευκολότερα όταν το μαγνητικό πεδίο τοποθετείται παράλληλα (κάθετα) στο επίπεδό του επειδή παρουσιάζει άξονα εύκολης μαγνήτισης παράλληλο (κάθετο) στο επίπεδό του, ή αλλιώς παρουσιάζει "easy-plane" ("easy-axis") συμπεριφορά. Από τις μετρήσεις μας βγαίνει το συμπέρασμα ότι άξονα εύκολης μαγνήτισης κάθετο στο επίπεδό τους παρουσιάζουν μόνο υμένια με n=2. Η εμφάνιση τέτοιου άξονα έχει συνήθως να κάνει είτε με ενδοεπιφανιακή ανισοτροπία είτε με μαγνητοελαστικής προέλευσης αιτίες¹⁰.

Στο Σχήμα 3α φαίνεται η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης ρ από τη θερμοκρασία Τ. Αξίζει να παρατηρηθεί η διαφορετική συμπεριφορά των δειγμάτων Pd₄-Ni₄ και Pd₆-Ni₆ σε σχέση με το δείγμα Pda-Nia που αποτελεί τη συνήθη περίπτωση για τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτό φαίνεται καλύτερα από το μέγιστο που εμφανίζεται γύρω στους 50 Κ (Σχήμα 3β) όπου παριστάνονται οι κλίσεις dp/dT των παραπάνω καμπυλών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. <u>Στο</u> Σχήμα 3β οι καμπύλες που αντιστοιχούν στα δείγματα Pd₄-Ni₄ και Pd₆-Ni₆ αλληλεπικαλύπτονται πλήρως αφού οι αντίστοιχες ρ-Τ καμπύλες έχουν σε όλες τις θερμοκρασίες την ίδια κλίση. Η ιδιαιτερότητα των δειγμάτων αυτών ενισχύεται από το γεγονός ότι ανάλογο μέγιστο δεν εμφανίζεται ούτε στα δείγματα με μικρότερη περίοδο διαμόρφωσης. Το Pd(Ni) έχει δομή Kr (δομή Ar) με δέκα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα. Αν και καταλαμβάνουν θέσεις ανάλογες στον περιοδικό πίνακα το Νί έχει σημαντικά μικρότερη ειδική αντίσταση λόγω του σιδηρομαγνητισμού που εμφανίζει¹¹. Επίσης, η συνεισφορά στην ειδική αντίσταση ενός μετάλλου που οφείλεται στη σκέδαση ηλεκτρονίων από φωνόνια (pelph, Bloch-Grüneisen model), ενώ για το Νι ακολουθεί τετραγωνική εξάρτηση από τη θερμοκρασία, για το Pd υπάρχουν συνεισφορές μεγαλύτερης τάξης (5ης) οι οποίες οδηγούν σε ένα μέγιστο στην καμπύλη dp/dT του καθαρού Pd γύρω στους 90 K.





Η ειδική αντίσταση σε θερμοκρασία T=0 K σα συνάρτηση του αριθμού των επιπέδων του Pd (ή του Ni) φαίνεται στο Σχήμα 4. Οι τιμές αυτές έχουν προκύψει προεκτείνοντας τις ρ-Τ καμπύλες στους T=0 K, αφού η μικρότερη θερμοκρασία μέτρησης ήταν οι 10 K. Οι πραγματικές τιμές αναμένονται μικρότερες αφού στους 10 K συνεισφέρει στη ρ και ο παράγοντας ρ_{el-ph}(T). Επίσης είναι αξιοσημείωτη η περιοδικότητα που εμφανίζεται στην εξάρτηση αυτή.





Σχήμα 4 Η ειδική αντίσταση ρ στους 0 Κ σα συνάρτηση του αριθμού m των επιπέδων του Pd.

Σχήμα 5 Η μαγνητοαντίσταση (Δρ/ρ) σα συνάρτηση του πεδίου Η για Η// και Η11.

Το Σχήμα 5 δείχνει ένα πλήρη κύκλο μετρήσεων ειδικής αντίστασης σε συνάρτηση με μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο για το δείγμα Pd4-Ni4 στούς 50 K. (Οι μετρήσεις έχουν κανονικοποιηθεί σύμφωνα με τη σχέση Δρ/ρ = [ρ(Η)-ρ(H≈0)]/ρ(H≈0).) Βλέπουμε την πολύ μεγάλη διαφορά στην τιμή κόρου για το παράλληλο και το κάθετο πεδίο. Επίσης από τη μελέτη όλων των δειγμάτων προκύπτει ότι για οποιδήποτε προσανατολισμό (παραλλήλο ή κάθετο) η κλίση της καμπύλης d(Δρ/ρ)/dH είναι αρνητική και αυξάνεται συνεχώς (κατά απόλυτη τιμή) ανάλογα με τη θερμοκρασία. Στο φαινόμενο αυτό πιθανώς να συνεισφέρουν μερικά και οι αναπτυσσόμενες μηχανικές τάσεις (θετική ή αρνητική magnetostriction) οι οποίες επηρεάζουν όπως και το μαγνητικό πεδίο τον προσανατολισμό των μαγνητικών περιοχών. Σε όλα τα δείγματα υπάρχει μια θερμοκρασία γύρω στους 50 K όπου η κλίση αυτή γίνεται θετική. Η κλίση αυτή αναμένεται να ξαναγίνει θετική σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το σημείο Curie. Αυτά τα φαινόμενα της μαγνητοαντίστασης είναι η βάση της σύγχρονης μελέτης του "interlayer magnetic coupling" αυτών των υλικών¹².

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1. S. Hashimoto and Y. Ochiai, J. Magn. Magn. Mater. 88, 211 (1991), and references therein.
- 2. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky and H. Sowers, Phys. Rev. Lett. 57, 2442 (1986).
- 3. M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- 4. S.S.P. Parkin, R. Bhadra and K.P.Roche, 66, 2152 (1991).
- 5. N.K. Flevaris and Th. Karakostas, J. Appl. Phys. 63, 1228 (1988).
- 6. N.K. Flevaris, J. Microsc. Spectrosc. Electron. 14, 397 (1989).
- 7. P.J.H. Bloemen, W.J.M. de Jonge and F.J.A. den Broeder, J. Magn. Magn. Mater. 93, 105 (1991).
- 8. R.M. Bozorth, P.A. Wolff, D.D. Davis, V.B. Compton and J.H. Wernick, Phys. Rev. 122, 1157 (1961).
- 9. G. Fischer, A. Herr and J.P. Meyer, J. Appl. Phys. 39, 545 (1968).
- 10. H. Takahashi, S. Tsunashima, S. Fukatsu and S. Uchiyama, J. Magn. Magn. Mater. 93, 469 (1991).
- 11. R.M. Bozorth "Ferromagnetism", D.Van Nostrand Co, Princeton, N.J., U.S.A., (1951).
- 12. N.K. Flevaris in: "Magnetism and Structure in Systems of Reduced Dimension", R.F.C. Farrow et al (eds.), Plenum, New York (1993).

ΕΠΑΝΑΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ ΣΠΙΝ ΣΕ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ Νd₂Fe₁₄B

Ι. Παναγιωτόπουλος, Γ. Νικολαίδης, Β. Ψυχάρης και Δ. Νιάρχος ΙΕΥ, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος 153 10 Αγ. Παρασκευή Αττικής

Περίληψη

Λεπτά υμένια της σκληρής μαγνητικής φάσης Να-Fe₁₄B που παροσκευάστηκαν με την τεχνική κονορτοποιήσεως μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) και μετρήσεις μαγνήτισης(SQUID).

Τα φάσματα XRD σε συνδιασμό με Rietveid ανάλυση έδεξαν οτι η κύρια φάση Να₂Fe₁₄B υπάρχει σε ποσοστό 55% κ.β. Μετρήσεις της μαγνήτισης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έδεξαν επαναπροσαναταλισμό των σπιν γύρω στους 145Κ. Τα απατελέσματα συτό συγκρίνονται με τα αντίστοιχα του μαζικού (bulk) υλικού.

Εισαγωγή

Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων της σκληρής μαγνητικής φάσης Να2Fe14B παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω των οκληρών μαγνητικών της ιδιοτήτων που την κάνουν κατάληλη γιά εφαρμογές. Εναπόθεση λεπτών υμενίων της Να2Fe14B έχει αναφερθεί είτε με απ' ευθείας κρυστάλλωση του υμενίου οε θερμαϊνόμενο υπόστρωμα [1-5] είτε με εναπόθεση του υμενίου οε "άμορφη" κατάσταση και μετέπειτα κρυστάλλωση με θερμική επεξεργασία[3-6].

Από τις μέχρι τώρα δημοσιευμένες εργασίες υπάρχουν δύο ερωτήματα που θα πρέπει ίσως να ξεκαθαρισθούν. Το πρώτο είναι ότι παρόλο που το μαζικό (bulk) υλικό έχει μαγνητίοη M =165 emu/gr σε θερμοκρασία δωματίου, δεν έχει εξηγηθεί το γιατί οι τιμές της M γιά λεπτά υμένια (για τα οποία υποστηρίζεται ότι είναι σχεδόν μονοφασικά Nd₂Fe₁₄B) είναι γύρω στά 100 emu/gr, δηλ. τα 2/3 της τιμής του μαζικού υλικού. Τα λεπτά υμένια έχουν συνήθως πάχος της τάξεως των μη ώστε να είναι κατάλληλα γιά εφαρμογές [7] και επομένως το πάχος είναι μεγάλο ώστε αυτή η διαφορά να μπορεί να αποδοθεί οτο διδιάστατο του συστήματος. Αν όμως το δείγμα δεν είναι μονοφασικό τότε μάλλον θα πρέπει να υπολογιστούν τα ποσοστά των διαφόρων ξένων φάσεων και να βρεθεί η αναμενόμενη τιμή της μαγνητίσης, εάν υποτεθεί ότι οι τιμές των μαγνητίσεων των ξένων φάσεων είναι γνωστές.

Το δεύτερο σημείο βασίζεται οτο ότι ένα βασικό χαρακτηριστικό της μαγνήτισης του μαζικού υλικού είναι η μετάβαση επαναπροσανατολισμού του σπιν, που εμφανίζεται κάτω από τους 135 Κ, και είναι αποτέλεσμα των ανταγωνιστικών ανισοτροπιών των υποπλεγμάτων της σπάνιας γαίας και του σιδήρου [8]. Στην περίπτωση όμως των λεπτών υμενίων ίσως θα πρέπει να ληθφεί υπ' όψη και η ανισοτροπία οχήματος Κ_s=2πM².

Σε αυτή την εργασία παρουσιόζουμε τα αποτελέσματα των μελετών μας χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ανάλυσης Rietveld των φασμάτων ακτίνων Χ, όπου υπολογίζεται το κατά βάρος ποσοστό της κάθε φάσεως. Η αντίστοιχη μαγνητική ροπή Μ υπολογίζεται με μαγνητικές μετρήσεις. Επιπλέον παρουσιάζουμε και τα αποτελέσματα της μελέτης του φαινομένου επαναπροσανατολισμού του οπίν και πως αυτό επιρρεάζεται στην συγκεκριμένη περίπτωση από την ύπαρξη της ανισοτροπίας σχήματος.

Πειραματικά

Τα λεπτά υμένια παρασκευάστηκαν με μέθοδο κονιορτοποιήσεως (RF planar magnetron sputtering) απο στόχους Ναι₁₅Fe₇₇Bg χυτούς με επαγωγική τήξη πάνω σε υποστρώματα

μολυβδενίου ψυχόμενα με ροή νερού. Η πίεση του αερίου αργού ηταν 5-10 mTorr, η ισχύς ηταν 100 W και η απόσταση στόχου υποστρώματος 5 cm. Οι ρυθμοί εναποθέοεως ηταν μεταξύ η και 24 Å/sec. Το πάχος του λεπτού υμενίου και ο ρυθμός εναποθέοεως. Η βαθμονόμηση του κρυστάλλου αυτού γίνεται με μέτρηση του πάχους του λεπτού υμενίου μετά την εναπόθεση με ένα μετρητή πάχους με ακίδα (talystep). Η στοιχειομετρία των δειγμάτων μετρήθηκε με ανάλυση ΕDAX σε ηλεκρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Τα δείγματα μετά την εναπόθεση είναι άμορφα και κρυσταλλόνονται με θέρμανση σε θερμοκρασίες από 650 εως 800°C γά χι τόνους από 5 εως 45 λεπτά σε υψηλό κενό. Οι μαγνητικές μετρήσεις εγιναν με ενα μαγνητόμετρο τύπου SQUD. Τα δείγματα χαρακτηρίσθηκαν με περίθλαση ακτίνων X (Siemens D500) στήν γεωμετρία Bragg-Brentano με ακτινοβολία Cu-Ka και μονοχρωμάτωρα κρυστάλλου γραφίτη.

Αποτελέσματα

Στο σχήμα 1 φαίνεται το φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ γιά ενα δείγμα που εναποτέθηκε με ισχύ ЮΟ W και πίεση αργού 10 mTorr πάχους 2.4 μm και κατόπιν θερμάνθηκε σε υψηλό κενό γιά 15 λεπτά στους 670°C. Η ύπαρξη κορυφών που αντιστοιχούν οτήν τετραγωνική φάση Να2Fe14B ειναι φανερή, αλλά ταυτόχρονα υπάρχουν και άλλες ξένες φάσεις όπως Fe3BO6, Fe3O4 και α-Fe.



ſœ την ανάλυση TOV Φασμάτων περιθλάσεως, ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Rietveld (πρόγραμμα DBW 3.2 [9]) και έγινε δυνατό να εκτιμηθεί τо κατά Bácoc ποσοστό της καθεμιάς από τις που υπάρχουν φάσεις στο δείγμα. Παρόλο που τα υμένια είναι σχετικά μεγάλου πάχους (2.4 μm), το πάχος δεν EIVO αρκετό ώστε óλn n προσπίπτουσα ένταση va ανακλάται από το υμένιο, όπως είναι άλλωστε φανερό από την κορυφών ύπαρξη που αντιστοιχούν στο υπόστρωμα Μολυβδενίου στο φάσμα περιθλάσεως. Αυτό βάζει κάποιο

περιορισμό οτήν ακρίβεια της αναλύσεως, εφ΄ όσον το δείγμα δεν μπορεί να θεωρηθεί απείρου πάχους. Γιά την φάση Nd₂Fe₁₄B (JCP #39-O473), χρησιμοποιήσαμε ένα μοντέλο από τους Herbst και συνεργάτες [10]. Η δομή είναι τετραγωνική με μήκη αξόνων α=8.79 Å και c=12.21 Å (ομάδα συμμετρίας χώρου P4₂/mm) με τέσσερεις μοριακές μονάδες ανα μοναδιαία κυψελίδα. Το Fe₃O₄ (JCP #18-O636) περιγράφεται από ένα μοντέλο [11] που υποθέτει ορθορομβική δομή με α=10.09 Å, b=8.52 Å και c=4.44 Å. Γιά το Fe₃O₄ (JCP #6-O696) θεωρούμε κυβική δομή (im3m) με α=2.87 Å [12]. Τέλος ο α-Fe ειναι κυβικός (im3m) με α=2.87 Å. Η ποσοτική ανάλυση έδωσε 55% κβ Nd₂Fe₁₄B, 27% κβ Fe₃BO₆, 14% κβ Fe₃O₄ καί 4% κβ α-Fe. Σύμφωνα με αυτά τα ποσοστά και υποθέτοντας μαγνήτιση κόρου 165 emu/g γιά την Nd₂Fe₁₄B, 220 emu/gr γιά το v α-Fe, 98 emu/gr γιά το Fe₃O₄ και αμελητέες μαγνητίσεις γιά το Fe₃BO₆ (λιγότερο από 4 emu/g) μπορούμε να υπολογίσουμε μια αναμενόμενη τιμή μαγνήτισης κόρου 115 emu/g σε θερμοκρασία δωματίου.

Αυτό είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα του οχήματος 2, όπου φαίνεται ο βρόγχος υστερήσεως του δείγματος γιά εφαρμοσμένο πεδίο παράλληλα καί κάθετα οτό επίπεδο του λεπτού υμενίου. Το συνεκτικό πεδίο Η_C που μετρήθηκε οε θερμοκρασία δωματίου, είναι 8 κ.Οε. Παρόμοιες μετρήσεις σε θερμοκρασία 20Κ φαίνονται στο σχήμα 3. Η ασυνέχεια πού εμφανίζει η καμπύλη ατό σημείο αναστροφής του πεδίου είναι αποτέλεσμα του φαινομένου επανα-προσαι στολισμού του οπιν που εμφανίζει η Νά2Fe148 κάτω από τους 135 K [13].



Σχήμα 2: Βρόγχοι υστερήσεως στους 300 Κ

Σχήμα 3: Βρόγχοι υστερήσεως στους 20 Κ

Οι κρυσταλλίτες της Να2FeidB εχουν μεγαλύτερο c-άξονα σε σύγκριση με τον α-άξονα και αυτό δημιουργεί ένα μικρό ποσοστό προτιμιτέου προσανατολισμού εκτός ή πάνω στο επίπεδο τού υμενίου ανάλογα με το ρυθμό εναπόθεσης και μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο March [14]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης, η τιμή της παραμέτρου του μοντέλου March είναι 0.91 με προτιμιτέα διεύθυνση την [ΟΟ]].

Στο οχήμα 4 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της μαγνήτισης σε συνάρτηση με τη



θερμοκρασία σε διεύθυνση παράλληλη ή κάθετη προς το επίπεδο του υποστρώματος. Είναι φανερό άτι υτάρχει μιά τουτόχρονη σύξηση της παράλληλης και πτώση της κάθετης συνιστώσας, κάτω από τους 145 K. Αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των ακτίνων Χ, όπου φαίνεται ότι υπάρχει προσανατολισμός του c-αξονα κάθετα στο επίπεδο του υμενίου. Το ότι η θερμοκρασία της ματάβοσης είναι ελαφρά μεγαλύτερη από την θερμοκρασία της αντίστοιχης μετάβασης στο μαζικό υλικό, αυτό μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα της ανισοτροπίας σχήματος, η οποία ευνοεί τον προσανατολισμό τού σπίν στο επίπεδο. Είναι γνωστό ότι η ενέργεια μαγνητικής ανισοτροπίας γιά ένα εξαγωνικό κρύσταλλο μπορεί να γραφεί ως [8]:

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + ...$$

όπου K₁, K₂... κλπ είναι οι φαινομενολογικές σταθερές της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας και θ είναι η γωνία μεταξύ του άξονα εύκολης μαγνήτισης και της μαγνητικής ροπής. Παίρνοντας υπ' όψη το ς όρους μέχρι και δευτέρας τάξεως, θα έχουμε ελάχιστο στις τιμές της ενέργειας γιά θ=Ο, εάν K₁+K₂ >Ο και K₁Ο. Εάν Ο< -K₁ < 2K₂, τότε θα έχουμε ελάχιστο στις τιμές της ενέργειας γιά θ=Ο, εάν K₁+K₂ >Ο και K₁Ο. Εάν O< -K₁ < 2K₂, τότε θα έχουμε ελάχιστο στις τιμές της ενέργειας γιά θ=Ο, εάν K₁+K₂ >Ο και K₁Ο. Εάν O< -K₁ < 2K₂, τότε θα έχουμε ελάχιστο για θ τέτοιο, ώστε sin²θ =- K₁ / 2K₂. Γιά το μαζικό υλικό στήν θερμοκρασία δωματίου η K₁ ειναι θετική (5 MJ/m³) [8] και αλλάζει πρόσημο κάτω από τήν θερμοκρασία T_{SR}=135 K, όπου η μαγνήτιση στρέφεται από τόν c-αξονα στήν διεύθυνση [110]. Όταν η ανισστροπία σχήματος ληθεί επίσης υπ'όψη, θα πρέπει να αντικαταστήσουμε την σταθερά K₁ με K₁-K₅. Στην περίπτωση μας και γιά την περιοχή θερμοκρασιών γύρω από την T_{SR} η K₃ είναι περίπου Ο.35 MJ/m³. Είναι προφανές ότι η νέα αυττή σταθερά K₁-K₅ θα αλλάζει πρόσημο και θα γίνεται αρνητική σε θερμοκρασια λίγο μεγαλύτερη των 135 K. Αυτό γίνεται φανερό στο σχήμα 5 όπου σχεδιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνήτισης γιά δείγμα σε μορφή λεπτού υμενίου και ουγκρίνεται με αυτή του μαζικού υλικού, ενώ η ακριβής τιμή των T_{SR} βρίσκεται με γραφική μέθοδο.

Συμπεράσματα

Λεπτά υμένια της σκληρής μαγνητικής φάσης Να₂Fe₁₄8 παρασκευάσθηκαν και μελετήθηκαν με ακτίνες X και μαγνητικές μετρήσεις συνεχούς πεδίου. Με την μέθοδο ανάλυσης των ακτίνων X Rietveld υπολογίσθηκαν τα κατά βάρος ποσοστά των περιεχομένων φάσεων. Αυτή η ποσοστιαία ανάλυση είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μαγνητικών μετρήσεων. Ακόμη μελετήθηκε το φαινόμενο επαναπροσανατολισμού των σπιν, το οποίο στην προκειμένη περίπτωση συμβαίνει σε θερμοκρασία υψηλότερη από την αντίστοιχη θερμοκρασία του μαζικού υλικού. Αυτό αποδίδεται στη ύπαρξη της ανισοτροπίας οχήματος.

Αναφορές

- F.J. Cadieu, T.D. Cheung and L.Wickramasekara; J. Magn. Magn. Mater. 54–57 (1986) 5353–536
- [2] F.J. Cadieu, T.D. Cheung, L. Wickramasekara and N. Kamprath; IEEE Trans.Magn. MAG-22, 752 (1986)
- [3] F.J. Cadieu, T.D. Cheung, L. Wickramasekara, N. Kamprath, H.Hedge and N.C.Liu; J. Appl. Phys. 62(9) .(1987) 3866–3872
- [4] F.J. Cadieu J. Appl. Phys. 61(8) , (1987) 4105-4110
- [5] K.D. Aylesworth, Z.R. Zhao, D.J.Selimyer and G.C. Hadjipanayis; J. Magn. Magn. Mater. 82 (1989) 48-46
- [6] H. Homburg, Th. Sinneman, S. Methfessel, M. Rosenberg and B.X. Gu; J. Magn. Magn. Mater. 83 (1990) 231–233
- [7] F.J.Cadieu in Physics of Thin Films Vol. 16
- [8] see for instance K.H.J. Bushow in Materials Science Reports Vol.1 (1986)
- [9] D.B. Wiles and R.Young J.Appl.Crysf 14 (1981) 149-151
- [10] J.F. Herbst, J.J.Croat, W.B. Yelon; J. Appl. Phys. 57 (1985) 4086-4090
- [11] J.G.White, A. Miller and R.E. Nielsen ; Acta Cryst. 19 (1965) 1060-1061
- [12] W.C. Hamilton , Phys. Rev. 110 (1958) 1050-1057
- [13] D.Givord D. Tenaud and T. Viadieu J.Appl. Phys. 60(9) (1986) 3263-3265
- [14] W.A. Dollase; J. Appl. Cryst. 19 (1986) 267

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ SIN ΜΕ ΤΙΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ SE ΚΑΙ RBS

Ι. Πεταλάς^{α)}, Σ. Λογοθετίδης^{α)}, Α. Markwitz^{β)} και Ε. Παλούρα^{α)}

σ) Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 54 006
 β) Institut fur Kernphysik der J. W. Goethe-Universitat, 6000 Frankfurt a. M. 90, Germany

Περίληψη: Στην εργασία αυτή μελετώνται με την τεχνική της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας (SE) λεπτά υμένια α-SiN παρασκευασμένα με διάφορες μεθόδους εναπόθεσης. Περιγράφονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την SE σχετικά με τη στοιχειομετρία των υμενίων SiN χρησιμοποιώντας το μοντέλο των τετραέδρων και συγκρίνονται με αυτά της τεχνικής RBS. Επιπλεόν, εφαρμόζοντας ένα θεωρητικό μοντέλο υπολογίζονται οι οπτικές σταθερές των αμόρφων υμενίων SiN και μελετάται η επίδραση της ανόπτησης σε ατμόσφαιρα κενού και Ν₂ στην ποιότητα και στοιχειομετρία τους.

Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι άμορφοι ημιαγωγοί ευρέως χάσματος θεωρούνται υλικά εξέχουσας σημασίας για την μικροηλεκτρονική, καθώς οι οπτικές, ηλεκτρικές και μηχανικές τους ιδιότητες ευνοούν την εφαρμογή τους σε ποικίλες ηλεκτρονικές διατάξεις. Το SiN είναι το κύρια μελετώμενο υλικό αυτής της κατηγορίας, επειδή η ευκολία δημιουργίας λεπτών υμενίων SiN σε κατάλληλα υποστρώματα (κυρίως πυριτίου) με ποικίλες μεθόδους φυσικής και χημικής εναπόθεσης επιτρέπει τη δημιουργία διατάξεων SiN. Επιπλέον, η δυνατότητα ρύθμισης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού με μεταβολή της περιεκτικότητάς του σε N ενισχύουν το ενδιαφέρον για την αξιοποίησή του σε τεχνολογικές εφαρμογές.^[1]

Το κύριο πρόβλημα στην τεχνολογία παρασκευής του SiN σήμερα είναι ο χαρακτηρισμός της ποιότητας και στοιχειομετρίας των παραγόμενων υμενίων. Οι περισσότερες μέθοδοι ανάπτυξης ισχυρίζονται ότι παράγουν στοιχειομετρικό (Si₃N₃) υλικό, αλλά δεν υπάρχουν πειραματικές μέθοδοι χαρακτηρισμού που να μπορούν να ελέγξουν την ποιότητα και σύνθεση των υμενίων επαρκώς. Η στοιχειομετρική ανάλυση με τη μέθοδο Auger Sputter Profiling (ASP) πραγματοποιεί επιλεκτικό sputtering,^[2] το οποίο δημιουργεί προβλήματα στον ποσοτικό υπολογισμό της σύνθεσης του υλικού. Η Φασματοσκοπία Οπισθοσκέδασης Rutherford (RBS) δεν μπορεί να διακρίνει μεταξύ στοιχειακού και χημικά δεσμευμένου πυριτίου. Συνεισφέροντας στην προσπάθεια ανάπτυξης μιας αξιόπιστης μεθόδου χαρακτηρισμού του υλικού μετρήσαμε με την οπτική μη-καταστροφική μέθοδο της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας (SE) μία σειρά λεπτών υμενίων SiN και συνδυάζουμε τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τα αντίστοιχα από την τεχνική RBS.

ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η φασματοσκοπική ελλειψομετρία είναι μία οπτική τεχνική που μετρά άμεσα την μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση ε(ω) (= ε₁ + iε₂) των υλικών και δίδει πλήρη εικόνα της οπτικής συμπεριφοράς τους. Οι μετρήσεις SE πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Max-Planck της Στουτγκάρδης και στο Τμήμα Φυσικής του Α.Π.Θ., όπου λήφθηκαν φάσματα στην ενεργειακή περιοχή 1.5 - 5.5 eV χρησιμοποιώντας συμβατική λυχνία Xe ως πηγή φωτός, και στο Εργασήριο Ακτινοβολίας Σύγχροτρον BESSY, Βερολίνου, όπου λήφθηκαν φάσματα στην περιοχή 4.5 - 9.5 eV με πηγή φωτός ακτινοβολία Σύγχροτρον. Η γωνία πρόσπτωσης κατά τη λήψη των μετρήσεων SE ήταν 67.5°.

Mε την παραπάνω μέθοδο μετρήθηκε ένα σύνολο δειγμάτων SiN παρασκευασμένων με ΤΙς τεχνικές physical vapour deposition (PVD),^[3] chemical vapour deposition (CVD), sputtering (SP), άμεση νιτρίδωση (DN),^[4] Plasma-Enhanced CVD (PECVD) και Photo-CVD (PCVD). Τα δείγματα είχαν πάχη από 500 μέχρι 5000 Α, διάφορες στοιχειομετρίες, υπόβαθρο πυριτίου και μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Το προφίλ της συγκέντρωσης Si και N των δειγμάτων SiN προσδιορίστηκε με την τεχνική RBS. Σε αυτήν την τεχνική χρησιμοποιήθηκε δέσμη ιόντων ⁴He⁺ ενέργειας 2 MeV από τον επιταχυντή 7 MeV του Πανεπιστημίου της Φραγκφούρτης, η οποία προσέπιπτε κάθετα στα δείγματα. Η ανίχνευση των οπισθοσκεδαζόμενων ιόντων γινόταν σε γωνία 171°.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται επίσης η επίδραση της ανόπτησης (annealing) στην στοιχειομετρία και ποιότητα των δειγμάτων SiN και συσχετίζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας με αυτά που προκύπτουν από την πυρηνική τεχνική Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA). Κατά την τελευταία, τα δείγματα βομβαρδίστηκαν με μία δέσμη ιόντων ²⁰Ne⁺ ενέργειας 10 MeV υπό γωνία 15° και τα εκτινασσόμενα πρωτόνια ανιχνεύθηκαν σε γωνία 30°. Η ανάλυση της έντασης των πρωτονίων δίδει τη συγκέντρωση του υδρογόνου ως προς το βάθος στο υλικό.

Η. Η ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΚΑΙ Η ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ SIN

Στο άμορφο πυρίτιο (α-Si) τα άτομα πυριτίου συνδέονται τετραεδρικά και έτσι το υλικό γκροτείται από τετράεδρα της μορφής Si-Si $_4$.^[5,6] Η εισαγωγή αζώτου στο α-Si προκαλεί τη ημιουργία δεσμών Si-N και την επακόλουθη αντικατάσταση δεσμών Si-Si από τους δεσμούς Si-N. Αυτό προκαλεί μετατόπιση της κορυφής του φανταστικού μέρους ε $_2(ω)$ της διηλεκτρικής συναρτήσης ε(ω) από ενέργεια 3.8 eV (α-Si) προς υψηλότερες ενέργειες. Οταν η εντικατάσταση αυτή ολοκληρωθεί, το υλικό αποτελείται μόνο από τετράεδρα της μορφής Si-N $_4$ και η στοιχειομετρία του γίνεται Si $_3$ N $_4$. Επομένως, για όλες τις ενδιάμεσες συγκεντρώσεις αζώτου μεταξύ α-Si και α-Si $_3$ N $_4$ η κορυφή της ε $_2(ω)$ θα βρίσκεται μεταξύ των ενεργειών 3.8 eV (α-Si) και 9.6 eV (α-Si $_3$ N $_4$). Στό Σχήμα 1 εικονίζεται η ε $_2(ω)$ των α-Si^{17,1} (συνεχής σταυρωτή γραμμή) και α-Si $_3$ N $_4$ ^[4] (διακεκομμένη-στικτή γραμμή), μαζί με τις ε $_2(ω)$ κάποιων δειγμάτων SiN. Ειδικότερα για τα δύο δείγματα PVD, η τεχνική ανάλυσης RBS έδειξε παρόμοια στοιχειομετρία (Si $_3$ N $_3$).^[3] Είναι όμως φανερό ότι στα τέσσερα αυτά δείγματα η ενεργειακή θέση του μεγίστου της ε $_2$ διαφέρει, και άρα, σύμφωνα με τα παραπάνω, διαφέρει η περιεκτικότητα αυτών σε άζωτο. Προτείνουμε λοιπόν ότι η μορφή της ε $_2(ω)$ ενός υμενίου SiN είναι ενδεικτική της συγκέντρωσης αζώτου σε αυτό και μπορεί να το χαρακτηρίσει.



Σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο των τετραέδρων, η διηλεκτρική συνάρτηση ε_ν(ω) των τετραέδρων της μορφής Si-Si_{4-ν}N_ν (v=0,1,..4) μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά από τη διηλεκτρική συνάρτηση ε_{α-Si}(ω) του α-Si με την ακόλουθη προσέγγιση κλίμακας (scaling approach) :[5]

$$\varepsilon_{v}(\omega) = 1 + c_{1v}(\varepsilon_{\alpha-Si}(c_{2v}.\omega) - 1)$$

όπου οι συντελεστές c_{1ν} και c_{2ν} είναι γνωστοί από τη βιβλιογραφία. Εφαρμόζοντας την προσέγγιση κλίμακας προκύπτουν οι ε_ν(ω) για τα πέντε τετράεδρα. Τα φανταστικά μέρη αυτών ε_ν(ν) εικονίζονται στο Σχήμα 2.

Το μοντέλο των τετ ραέδρων προβλέπει τις πιθανότητες εμφάνισης f, των τετραέδρων Si-Si $_{4}$, N, για την περίπτωση ομογενούς κατανομής των δεσμών Si-Si και Si-N (Random-Bonding Model, RBM).⁽⁶⁾ Ετσι, συνδυάζοντας σύμφωνα με τη θεωρία του Ενεργού Μέσου (Effective-Medium Theory, EMT) τις ε₍(ω) προκύπτει η διηλεκτρική συνάρτηση του Si_xN_{1-x}, τυχούσας στοιχειομετρίας x, όπου 0.429<x<1. Στο Σχήμα 3 εικονίζεται η υπολογιζόμενη με αυτόν τον τρόπο ε₂(ω) για διάφορες τιμές του x. Θεωρώντας την ύπαρξη διακριτών φάσεων α-Si και α-Si₃N₄ στο υλικό (Phase Separation Model, PS) το μοντέλο απλοποιείται και προκύπτου νι ε₂(ω) που εικονίζονται στο Σχήμα 4.



Η εξάρτηση της ενε ργειακής θέσης του μεγίστου ε_{2max} της διηλεκτρικής συνάρτησης ε₂(ω) από τη στοιχειομετρί (1-x)/x (δηλαδή το λόγο N/Si) στα υλικά Si₂ N, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.^[9] Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στο μοντέλο RBM ενώ οι διακεκομμένες στο PS. Είναι φανερό ότι για τις ενδιάμεσες και μεγάλες συγκεντρώσεις N η ε₂(ω) που παράγεται με το μοντέλο διακριτών στασεων εμφανίζει δύο μέγιστα. Από το Σχήμα 5 και θεωρώντας ομογενή διασπορά δεσμών (έσι κι αλλιώς, περισσότερο από 20% ποσοστό PS απαιτείται για να αλλάξει η μορφή της ε₂(ω)) προκύπτει ότι η γνώση της ενεργειακής θέσης της ε_{2max} μπορεί να δώσει άμεσα πην περιεκτικότητα του υλικού σε άζωτο. Εφαρμόζοντας παραπάνω ανάλυση για διαπφορα υμένια SiN προέκυψαν οι τιμές N/Si που εικονίζονται στον Πίνακα 1. Παράλληλα δίδονται και τα αντίστοιχα αποτελέσματα από την τεχνική RBS. Η σύμπτωση των αποτελεσμά των των δύο μεθόδων είναι καλή και οι διαφορές είναι της τάξης του 10-15%. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται επίσης η στοιχειομετρία κάποιων δειγμάτων όπως υπολογίστηκε με τη μέθοδ ASP. Οι διαφορές από τις άλλες δύο τεχνικές είναι μεγάλες, της τάξης 25.30%, και μπορεί να οφείλονται σε επιλεκτικό sputtering. Προς ολοκλήρωση της παραπάνω εικόνας συνδυάζουμε τις μετρήσεις ελλειψομετρίας και RBS στο Σχήμα 5, όπου τα οημεία εικονίζουν τη συσχέτιση του λόγου (1-x)/x, όπως προσδιορίστηκε με την RBS, με την ενεργειακή θέση της ε2002 , όπως προσδιορίστηκε από την ελλειψομετρία. Οι κλειστοί κύκλοι αντιστοιχούν σε υμένια SiN Ξενώ οι ανοιχτοί σε bulk SiN. Από το σχήμα αυτό διαπιστώνεται ότι οι υπολογισμοί της RBS ασποκλίνουν από τη θεώρηση RBM κατά ποσοστό 10-15%, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Acivua	Στοιχειομ. (1-x)/x		Πάχος υμενίου (Α)				
	ASP	SE	RBS	ASP	SE	RBS	E
CVD1		1.25	1.32	********	2000 (120)	1500	
CVD2		1.15	1.167	1360 (100)	1205 (80)	1070	
DN1	1.66	1.28	1.2	1506 (40)	1445 (120)	1300	
DN2		1.18	1.286		- (· -/	600	
DN3	1.9	1.23	1.296	1630 (140)	1640 (100)	1000	
PVD1		1.02	1.0		1190 (90)	1100	
PVD2		0.91	1.0		700 (50)	600	
FVD3		0.98	1.0		3600 (200)	3000	
3P1		1.17	-		2150 (150)		2000
SP2		1.22			1700 (80)		1500
PECVD		1.08	0.946		6000 (310)	3700	
+ ² CVD		1.07	1.25		5000 (340)	3100	

Пічакас 1 -

ΙV. ΕΞΑΓΩΓΗ ΟΠΤΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΣΕ ΑΜΟΡΦΟΥΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ

Στα άμορφα υλικά δεν υπάρχει κρυσταλλική συμμετρία μετατόπισης και άρα διατήρηση της ορμής του κρυστάλλου. Εντούτοις, οι έννοιες των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας υπάρχουν και η πιθανότητα μετάπτωσης (άρα η ε₂(ω)) είναι ανάλογη της δίπλωσης της πυκνότητας καταστάσεων των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας. Στα άμορφα υλικά εντοπίζεται μία βασική ακμή απορρόφησης ω_g (fundamental gap) και μία μέγιστη τιμή απορρόφησης που συνοδεύεται από μέγιστο της ε₂(ω) και συνδέεται με τη μέση απόσταση των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας. Η τελευταία όνομάζεται μέσο οπτικό χάσμα (mean optical ή Penn gap) ω_σ. Πρόσφατα επιτεύχθηκε από τους Forouhi και Bloomer^[10] η εξαγωγή αναλυτικών σχέσεων που να περιγράφουν τη διασπορά του μιγαδικού δείκτη δίαθλασης n(ω) (= n + ik) στα άμορφα υλικά και είναι συμβατές με τους μετασχηματισμούς Kramers-Kronig. Εφαρμόσαμε και επεκτείναμε το μοντέλο,^[11] έτσι ώστε οι παράμετροι που υπεισέρχονται να έχουν φυσική έννοια και να περιγράφουν τετραεδρικώς δομημένα υλικά. Οι σχέσεις λοιπόν neu δίδουν τα n(ω) και κ(ω) γίνονται :

кaı

$$n(\omega) = n(oo) + \frac{B_0 \omega + C_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}$$

$$A_0 (\omega - \omega_0)^2$$

$$\kappa(\omega) = \frac{g^2}{(\omega - \omega_o)^2 + \Gamma^2} \times \Theta(\omega - \omega_o),$$

όπου Γ είναι ένας παράγοντας εξασθένισης, Α η πιθανότητα μετάπτωσης, n(oo) μία σταθερά μεγαλύτερη της μονάδας και Θ(ω-ω,) η συνάρτηση βήματος του Heaviside. Οι παράμετροι Β₀ και C₀ είναι συνάρτηση των υπόλσίπων σταθερών. Οι παραπάνω σχέσεις διαμορφώθηκαν κατάλληλα ώστε να μπορούν να περιγράψουν τις πολλαπλές ανακλάσεις στη διεπιφάνεια υλικού-υποβάθρου που είναι εμφανείς στην περίπτωση λεπτών υμενίων και εισάχθηκε μία επιπλέον παράμετρος, το πάχος d του υμενίου.⁽¹¹⁾

Η προσομοίωση των πειραματικών φασμάτων της διηλεκτρικής συνάρτησης σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο έγιναν θεωρώντας απότομη διεπιφάνεια SiN/Si. Ενα τυπικό αποτέλεσμα για ένα δείγμα sputtered SiN εικονίζεται στο Σχήμα 6. Με συνεχή γραμμή σημειώνεται η πειραματική ε, (ω) και με διακεκομμένη η θεωρητική προσομοίωση αυτής. Η σύμπτωση των δύο καμπυλών είναι πολύ καλή.

Ενα από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι το πάχος του υμενίου. Στον Πίνακα 1 δίδονται οι τιμές του πάχους d για διάφορα δείγματα SiN σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση (SE) και παρατίθενται για σύγκριση τα αντίστοιχα αποτελέσματα των μεθόδων ASP, RBS και ελλειψομετρίας ενός μήκους κύματος (E). Μεταξύ των τεχνικών SE και RBS υπάρχουν αποκλίσεις της τάξης του 10%, που πιθανόν οφείλονται στον ανακριβή προσδιορισμό της πυκνότητας του υμενίου, που υπεισέρχεται στους υπολογισμούς της RBS. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων για τα ενεργειακά χάσματα των μελετημένων υμενίων και η συσχέτιση με τη στοιχειομετρία αυτών βρίσκεται σε εξέλιξη.



V. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΟΠΤΗΣΗΣ ΣΤΑ YMENIA SIN

Στο Σχήμα 7 εικονίζεται το φανταστικό μέρος ε₂(ω) της διηλεκτρικής συνάρτησης ενός δείγματος PVD SiN (διακεκομμένη-στικτή γραμμή). Το μισό αυτού του δείγματος υπέστη ανόπτηση στους 250°C σε κενό (συνεχής γραμμή, Σχήμα 7) και το άλλο μισό ανόπτηση στους 600°C σε ατμόσφαιρα N₂ (διακεκομμένη γραμμή). Η εξέταση της μορφής της ε₂(ω) πριν και μετά την ανόπτηση σε συνδυασμό με το μοντέλο των τετραέδρων μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για την ποιότητα του υλικού.

Η ανόπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες (250-600°C) υπό συνθήκες κενού είναι γνωστό ότι προκαλεί διαφυγή υδρογόνου, διάσπαση δεσμών Si-H και αύξηση της πυκνότητας του υλικού. Το τελευταίο προκαλεί αύξηση της απόλυτης τιμής του μεγίστου ε_{2max} της ε₂(ω). Από το Σχήμα 7 είναι φανερό ότι πράγματι το υλικό κατέστη πιο πυκνό και σύμπαγές μετά την ανόπτηση, ενώ ταυτόχρονα το μέγιστο της ε₂(ω) εμφανίζει μικρότερη διαπλάτυνση. Το τελευταίο αποδίδεται σε περιορισμό της ολικής ισχύς ταλαντωτή σε μικρότερο ενεργειακό εύρος, λόγω της μείωσης του αριθμού των τετραέδρων που περιέχουν υδρογόνο.^[12]

Συμπληρωματικά συμπεράσματα εξάγονται μελετώντας την επίδραση της ανόπτησης στους 600°C σε ατμόσφαιρα N₂. Η μη αύξηση της απόλυτης τιμής του ε_{2max} οφείλεται πιθανόν στο σχηματισμό ενός επίφανειακού στρώματος, λόγω της θέρμανσης σε υψηλότερη θερμοκρασία. Η έντονη μείωση της διαπλάτυνσης δεικνύει τη διαφυγή υδρογόνου, την πιθανή αναδιάταξη των δεσμών Si-Si και Si-N στο υλικό και τον ενεργειακό περιορισμό της ισχύος ταλαντωτή. Η ενεργειακή θέση του μεγίστου δεν μεταβλήθηκε, που σημαίνει ότι δεν συνέβη προσρόφηση αζώτου στην επιφάνεια του υμενίου ή διάσπαση δεσμών Si-N από το bulk μέρος του υμενίου. Από την άλλη πλευρά, η συγκέντρωση του υδρογόνου στο υλικό προσδιορίστηκε με ακρίβεια με τη μέθοδο ERDA. Στο Σχήμα 8 εικονίζεται το προφίλ της συγκέντρωσης υδρογόνου πριν (συνεχής γραμμή) και μετά την ανόπτηση (διακεκομμένη γραμμή). Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του υδρογόνου βρίσκεται σε βάθος μέχρι 80nm μέσα στο υλικό. Είναι φανερό ότι η ανόπτηση προκάλεσε διαφυγή (effusion) υδρογόνου σε ποσοστό περίπου 40% της αρχικής ποσότητας προς την εξωτερική επιφάνεια του δείγματος και όχι προς την διεπιφάνεια υμενίου-υποβάθρου. Πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι η ανόπτηση σε ατμόσφαιρα Ν₂ προκάλεσε μετατόπιση του θεμελιώδους ενεργειακού χάσματος του υλικού προς μεγαλύτερες ενέργειες (Σχήμα 7), αντίθετα από ότι έχει παρατηρηθεί στο α-Si:H,^[12] η οποία οφείλεται στη διαφυγή μεγάλου μέρους του υδρογόνου.



VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή προτείνουμε ότι η ενεργειακή θέση του μεγίστου ε_{2max} της διηλεκτρικής συνάρτησης ε₂(ω) μπορεί να δώσει με ακρίβεια την περιεκτικότητα των υμενίων SiN σε άζωτο και συσχετίζουμε τα αποτελέσματά μας με αντίστοιχα της μεθόδου RBS. Επίσης, εφαρμόζουμε και επεκτείνουμε το μοντέλο των Forouhi-Bloomer για την περίπτωση λεπτών υμενίων SiN και εξάγουμε οπτικές παραμέτρους που χαρακτηρίζουν το υμένιο. Τέλος εξετάζουμε την επίδραση της ανόπτησης σε κενό και ατμόσφαιρα αζώτου στα υμένια SiN και διαπιστώνουμε τη διαφυγή υδρογόνου και την αναδιάταξη των δεσμών στο υλικό που έχουν ως αποτέλεσμα την βελτίωση της ποιότητάς του.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι μετρήσεις στο Εργαστήριο Ακτινοβολίας Σύγχροτρον BESSY, Βερολίνου έγιναν στα πλαίσια του προγράμματος EC/LSI (συμβ. GE-1 0018-D(B)). Η εργασία υποστηρίχθηκε από την Γενική Γραμματεία Ερευνας και Τεχνολογίας. Ο Σ.Λ. ευχαριστεί τον καθηγητή M. Cardona για τη φιλοξενία του στο Ινστιτούτο Max-Planck, Στουτγκάρδης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- ¹ V. I. Belyi, L. L. Vasilyeva, A. S. Ginovker, V. A. Gritsenko, S. M. repinsky, S. P. Sinitsa, T. P. Smirnova and F. L. Edelman, in *Silicon Nitride in Electronics*, edited by A. V. Rzhavon (Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1988), p. 243-254.
- ² E. C. Paloura, S. Logothetidis, S. Boultadakis and S. Ves, Appl. Phys. Lett. <u>59</u>, 280 (1991).
- ³ A. Markwitz, H. Baumann, E. F. Krimmel, M. Rose, K. Bethge, P. Misaelides and S. Logothetidis, *Vacuum Sci. Technol.* (in press).

- ⁴ E. C. Paloura, J. Lagowski and H. C. Gatos, J. Appl. Phys. <u>69</u>, 3995 (1991).
- ⁵ D. E. Aspnes and J. B. Theeten, J. Appl. Phys. <u>50</u>, 4928 (1979).
- ⁶ Z. Yin and F. W. Smith, Phys. Rev. <u>B42</u>, 3658 (1990).
- ⁷ D. E. Aspnes, A. A. Studna and E. Kinsbrom, Phys. Rev. <u>B29</u>, 768 (1984).
- ⁸ H. R. Phillip, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic Press, 1985), p. 771.
- ⁹ S. Logothetidis, J. Petalas, A. Markwitz and R. L. Johnson, submitted for publication to Appl. Phys. Lett..
- ¹⁰ A. R. Forouhi and I. Bloomer, *Phys. Rev. <u>B34</u>*, 7018 (1986).
- ¹¹ S. Logothetidis, J. Petalas et al., to be published.
- ¹² J. Petalas, S. Logothetidis, A. Markwitz, E. C. Paloura, R. L. Johnson and D. Fuchs, in Proceedings of the 7th Semiconductor Symposium on Wide-Band-Gap Semiconductors, Trieste 8-12 June 1992, to be published in the Physica B (1992).
- ¹³ S. Logothetidis, G. Kiriakidis and E. C. Paloura, J. Appl. Phys. <u>70</u>, 2791 (1991).

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΧΑΣΜΑΤΟΣ ΣΕ ΥΜΕΝΙΑ ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ.

Δ. ΔΑΒΑΖΟΓΛΟΥ.

ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος" Ινσ. Μικροηλεκτρονικής 153.10 Αγ. Παρασκευή Αττικής.

Ο. ΚΛΑΔΟΥ και Χ. ΣΠΥΡΙΔΑΚΗ.

Πανεπιστήμιο Αθηνών Σχολή Θετικών Επιστημών Τμ. Φυσικής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.

Μεταβολές παρουσιάζονται στις συγκεντρώσεις: διάκενων, άμορφου και κρυσταλλικού πυριτίου σε πολυκρυσταλλικά υμένια όταν αυτά υποστούν ανόπτιση. Στην εργασία αυτή μελετάται η επίδραση αυτών TWY μεταβολών στις παραμέτρους διασποράς του δείκτη διάθλασης και στο ενεργειακό χάσμα. Πιό συγκεκριμένα η ενέργεια ενέργεια απλού ταλαντωτή μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του αμόρφου ενώ αυξάνεται με την συγκέντρωση των διάκενων. Η ενέργεια διασποράς πέφτει τόσο με την αύξηση της ποσότητας αμόρφου όσο και με την αύξηση των διάκενων. Τέλος, μεταβολές παρατηρούνται στο ενεργειακό χάσμα λόγω παράλληλης μετατόπισης της "ακμής" της απορρόφησης και λόγω μεταβολής της κλίσης της, με την αύξηση των ποσοτήτων αμόρφου υλικού και διακένων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.

Το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο που εναποτίθεται με την μέθοδο της Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό (XEA, CVD) είναι ένα πολύ σημαντικό υλικό γιά την τεχνολογία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Το υλικό αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί π.χ. σαν ηλεκτρόδιο πύλης σε τρανζίστορ τύπου MOS¹, σαν εκπομπός σε διπολικά τρανζίστορ², κ.λ.π. Πρίν μερικά χρόνια μια ομάδα ερευνητών προσπάθησε να κατασκευάσει πυρίτιο πάνω σε μονωτή (SOI), εναποθέτοντας υμένια πυτιτίου με την μέθοδο ΧΕΑ σε Ελαττωμένη Πίεση (ΕΠΧΕΑ, LPCVD) και ανοπτύοντάς τα με Laser στην συνέχεια³. Οι ερευνητές αυτοι μέτρησαν τις διηλεκτρικές σταθερές των υμενίων που ανέπτυαν με την μέθοδο της φασματοσκοπικής ελειψομετρίας και παρατήρησαν μεταβολές στις μετρήσεις, ανάλογα με την ισχύ του Laser που χρησιμοποιούσαν κάθε φορά. Η ομάδα αυτή δέχτηκε την ύπαρξη μέσα στά υμένια περιοχών όπου το υλικό ήταν τέλεια κρυσταλλωμένο, άλλων όπου ήταν στην άμορφη φάση καθώς και άλλων που παράμεναν κενές. Οι αναλλογίες των φάσεων αυτών υποτέθηκε ότι μεταβάλονταν μέ την ισχή του Laser. Χρησιμοποιώντας λοιπόν την θεωρία του Φαινόμενου Μέσου (ΘΦΜ)³⁻⁵ και τις διηλεκτρικές σταθερές των φάσεων που υπήρχαν μέσα στά υμένια, μπόρεσε να επαναλάβει τις πειραματικές μετρήσεις και να προσδιορίσει με τον τρόπο αυτό τις συγκεντρώσεις των διάφορων φάσεων μέσα στο κάθε υμένιο. 0ι μετρήσεις της διηλεκτρικής σταθεράς έγιναν σε ενέργειες πάνω από το οπτικό χάσμα του πυριτίου (πάνω απ 3eV) γιατί εκεί η μέθοδος μέτρησης δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα.

Στην εργασία αυτή υπολογίσαμε με την βοήθεια της ΘΦΜ τις διηλεκτρικές σταθερές των υμενίων της αναφοράς 3 γιά ενέργειες κάτω από τα 3eV. Γιά τον υπολογισμό αυτό χρησιμοποιήσαμε τις διηλεκτρικές σταθερές του άμορφου⁶ και του κρυσταλλικού πυριτίου⁷ και τις συγκεντρώσεις Ca, Cc και Cv που αναφέρονται στό άμορφο, στό κρυσταλλικό πυρίτιο και στα διάκενα μέσα σε κάθε υμένιο. Τις τιμές αυτές τις πήραμε από την πιό πάνω αναφορά. Στην συνέχεια υπολογίσαμε τις παραμέτρους διασποράς του δείκτη διάθλασης και την "ακμή" της απορόφησης γιά κάθε υμένιο. Ο σκοπός αυτής της εργασίας είναι να δείξει πόσο πολύ επιδρά η μορφολογία του υμενίου πάνω στις οπτικές του ιδιότητες.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ. Σύμφωνα με την Θεωρία του Φαινόμενου Μέσου, η διηλεκτρική συνάρτηση ενός πολυφασικού μέσου μπορεί να περιγραφεί από την σχέση:

$$\Sigma C_1(\varepsilon_1 - \langle \varepsilon \rangle) / (\varepsilon_1 + 2 \langle \varepsilon \rangle) = 0$$
 (1)

όπου C, και ε, είναι οι συγκεντρώσεις και οι διηλεκτρικές σταθερές των φάσεων που το αποτελούν και <ε> η φαινόμενη διηλεκτρική σταθερά του μέσου. Γιά την απόδειχθεί η παραπάνω σχέση υποτίθεται ότι οι περιοχές διαφόρων φάσεων είναι σφαιρικές, και πολυ μικρότερες από το μήκος κύματος του φωτός μέσα στό μέσο. Η θεωρία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην μελέτη των φάσεων μέσα στα λεπτά υμένια^{4,8-10} που όπως είναι γνωστό σχεδόν ποτέ δεν είναι ομοιογενή. Λύσαμε την εξίσωση αυτή γιά τρείς φάσεις: κρυσταλλικό και άμορφο πυρίτιο και διάκενα, με συγκεντρώσεις αντίστοιχα που δίδονται στον Πίνακα Ι. Να σημειώσουμε ακόμα ότι γιά τον υπολογισμό δεν πήραμε υπ' όψιν την ύπαρξη επιφανειακού στρώματος οξειδίου πάνω στό υμένιο.

1 0.14 0.6 0.26 2 0.62 0.24 0.14 3 0.81 0.12 0.07 4 0.88 0.08 0.04	Δείγμα	Cc	Ca	Cv
	1	0.14	0.6	0.26
	2	0.62	0.24	0.14
	3	0.81	0.12	0.07
	4	0.88	0.08	0.04

Πίνακας Ι. Συκγεντρώσεις κρυσταλλικού Cc, άμορφου πυριτίου Ca, καί διάκενων Cv, στα δείγματα που εξετάζονται.

Η διασπορά του δείκτη διάθλασης στούς ημιαγωγούς έχει μελετηθεί με βάση την ιδέα του απλού ταλαντωτή. Μέσα στά πλαίσια της ιδέας αυτής ορίσθηκαν οι παράμετροι E_{o} καί E_{d} . Η ενέργεια απλού ταλαντωτή, E_{o} , εξομοιώνει το σύνολο τών ηλεκτρονικών μεταπτώσεων, ενώ το Εα που λέγεται και ενέργεια διασποράς σχετίζεται μέ τον μέσο όρο της ισχύος των οπτικών μεταπτώσεων. Στό Σχ.1 φαίνεται η μεταβολή της ποσότητας $(n^2-1)^{-1}$ με το τετράγωνο της ενέργεις του φωτονίου, γιά τα τέσσερα υμένια. Στό ίδιο σχήμα φαίνεται η αντίστοιχη μεταβολή γιά το κρυσταλλικό πυρίτιο. Οι παράμετροι διασποράς του δείκτη διάθλασης Ε_ο και Ε_σ¹¹ μπορούν εύκολα να προσδιοριστούν από καμπύλες όπως αυτές του Σχ.1, αφού η τομή της προέκτασης της κάθε καμπύλης με τον άξονα τής ενέργειας αντιστοιχεί στό τετράγωνο του Ε_ο ενώ η τομή της με τον κάθετο άξονα δίνει τον λόγο E_o/E_d. Στον Πίνακα ΙΙ φαίνονται οι τιμές των παραμέτρων διασποράς γιά τα δείγματα που εξετάζουμε καθώς και οι αντίστοιχες παράμετροι γιά κρυσταλλικό και άμορφο πυρίτιο. Παρατηρούμε ότι τόσο η τιμή τού Εο όσο και του Εα γιά το άμορφο, είναι χαμηλότερες από αυτές του κρυσταλλικού. Η χαμηλή τιμή του Εο του αμόρφου σχετικά με αυτήν του κρυσταλλικού, έχει αποδοθεί στην απώλεια της συμετρίας και κατά συνέπεια στην

μείωση της αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δεύτερης τάξης γειτονικά άτομα στό άμορφο υλικό¹². Η μείωση της τιμής του E_d περνώντας από το κρυσταλλικό στό άμορφο υλικό, μπορεί να αποδοθεί στό γεγονός ότι το τελευταίο δεν έχει τόσο συμπαγή δομή όσο το πρώτο. Οι τιμές των E_o των δειγμάτων μεταβάλλονται μεταξύ των τιμών που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό και το άμορφο υλικό. Αντίθετα οι τιμές του E_d μπορεί να πέσουν κάτω από την τιμη που αντιστοιχεί στο άμορφο. Αυτό συμβαίνει γιατί η αύξηση της συγκέντρωσης των διάκενων επιδρά πολύ περισσότερο πάνω στην τιμή του E_o παρά σ' αυτήν του E_d^{10} , γιά συγκεντρώσεις κάτω από 40%.



Σχ. 1 Μεταβολή της ποσότητας $1/(n^2-1)$ με την ενέργεια του φωτονίου γιά τα τέσσερα υμένια καί γιά το κρυσταλλικό πυρίτιο.

Δείγμα	Eo	Ea
κρυσταλλ. 1 2	4.65 3.49 4.12	50.00 23.51 35.27
2 3 4	4.12 4.38 4.46	42.30 45.16
άμορφο	3.29	34.80

Πίνσκας ΙΙ Παράμετροι διασποράς Εο καί Εσ, σέ eV, όπως υπολογίσθηκαν στά υπό εξέταση δείγματα.

Στό Σχ.2 φάινονται οι μεταβολές της ποσότητας $(a/E)^{1/2}$ με την ενέργεια γιά τα δείγματα που εξετάζουμε, καθώς καί οι αντίστοιχες μεταβολές γιά το κρυσταλλικό και το άμορφο υλικό. Οπως έχει φανεί πειραματικά, η παραπάνω ποσότητα μεταβάλεται γραμμικά μέ την ενέργεια γιά α>10⁴. Η τομή της προέκτασης τού γραμμικού τμήματος της καμπύλης με τόν άξονα των ενεργειών έχει ορισθεί σαν το οπτικό χάσμα E_a^{13} . Στόν Πίνακα ΙΙΙ φαίνονται τα οπτικά χάσματα καθώς και οι κλίσεις των γραμμικών περιοχών γιά τα δείγματα του Σχ. 2. Είναι δύσκολο να βγούν συμπεράσματα γιά το πόσο επιδρά στην τιμή του χάσματος καί αυτήν της κλίσης, η ποσότητα του άμορφου υλικού ή η ποσότητα των συγκεντρώσεων επιδρά σημαντικά στην "ακμή" της απορρόφησης.



"Ακμή" Σx. 2 της απορρόφισης γιά τα δείγματά μας καί γιά κρυσταλλικό καί άμορφο πυρίτιο.

Δείγμα	χάσμα	κλίση
1	1.19	203.5
2	1.23	139.9
3	1.23	111.1
4	1.30	104.5

Πίνακας ΙΙΙ. Οπτικό χάσμα σε eV, καί κλίσεις των γραμμικών περιοχών σέ (cm.eV²)^{-1/2}, γιά τα δείγματά μας

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

Μεταβολλές στίς παραμέτρους διασποράς του δείκτη διάθλασης, καθώς και στην "ακμή" της απορρόφησης παρατηρούνται στα λεπτά υμένια, όταν μεταβάλλεται ο τρόπος εναπόθεσής τους ή της παρασκευής τους γενικά. Φαίνεται ότι οι ανομοιογένειες των δειγμάτων επιρεάζουν σημαντικά αυτές τις οπτικές τους ιδιότητες.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ.

- S. M. Sze Semiconductor Devices Physics and Technology J. Wiley 1. and Son (1985).
- 2. T. Kamins Polycrystalline Silicon for Integrated Circuits Applications Kluwer Academic Publishers (1988).
- 3. B. G. Bagley, D. Aspnes, G. Keller and A. Adams. p. 483 in Laser and Electron-Beam Interactions with Solids (B.Appleton and G.Keller editors) Elsevier (1982). D. Aspnes, J. Theeten and F. Hottier Phys. Rev. B 20, 3292
- 4. D. (1979)
- 5. I. Webman, J. Jortner and M. Cohen Phys. Rev. B 15, 5712 (1977)
- 6. D. Pierce and W. Spicer Phys. Rev. B 5, 3017 (1972)
- 7. D. Aspnes in Handbook of the optical properties of materials (ed. E. Palik) Academic, New York (1983).
- 8. G. Niclassen and C. Granqvist J. Appl. Phys. 55,9 (1984)
- L. Philione, K. Vedam, F. Yehoda, R. Messir and P. Messir Phys. Rev. B 35, 9368 (1987)
- 10. D. Davazoglou and A. Donnadieu J. Appl. Phys. 72, 1502 (1992)
- 11. S. Wemple and M. DiDomenico Phys. Rev. B 3,1338 (1971)
- 12. S. Wemple Phys. Rev. B7, 3767 (1973)
- 13. G. Cody in Semiconductors and Semimetals (J. Pankove editor) Vol 21 Academic Press (1984).

ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗ ΚΑΙ ΑC ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΙΩΔΙΟΥΧΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ

Χ.Α. Κροντηράς, Ν.Ι. Ξανθόπουλος, Μ.Ν. Πιζάνιας και Σ.Ν. Γεωργά.

Τομέας Φυσικής Συμπυκνωμένης Υλης, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 261 10 Πάτρα.

Η συμπεριφορά λεπτών υμενίων ιωδιούχου νατρίου (Nal) υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου της $\mu o \rho \phi \eta \varsigma E(t) = E_{a}H(t), \delta \pi o u H(t) \eta \sigma u v \delta \rho \tau \eta \sigma \eta$ Heavyside, μελετήθηκε στην θερμοκρασία περιβάλλοντος για διάφορες τιμές του πλάτους Ε, στην περιοχή 0.4V έως 2.0V. Επίσης μελετήθηκε η ΑC αγωγιμότητα για αρμονικά μεταβαλλόμενη τάση, τα πλάτη της οποίας μεταβλήθηκαν μεταξύ 0.4V και 1.2V στην περιοχή συχνοτήτων 1 Hz έως 2x10⁴ Hz. Τα αποτελέσματα δείχνουν, οτι ο νόμος της Παγκοσμίου Διηλεκτρικής αποκρίσεως ισχύει στην μεν μεταβατική ηλεκτρική αγωγιμότητα για την περιοχή χρόνων απο 10.5 sec έως 10⁻² sec περίπου ενώ για μεγαλύτερους χρόνους παρατηρείται απόκλιση από αυτόν. Αντίθετα, η ΑC αγωγιμότητα δείχνει να ακολουθεί τον νόμο αυτόν σε όλη την περιοχή των συχνοτήτων. Τέλος γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με αποτελέσματα μεταβατικής και ΑC αγωγιμότητας σε λεπτά υμένια αλογονούχων αλάτων καλίου και ρουβιδίου.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992 ПУРІТІЛІА ТОУ ТІ АПО ПОЛУЕТРОМАТІКА УМЕНІА ЕНАЛЛАЕ α -Si/Ti. ХАРАКТНРІЕМОЕ МЕ НЛЕКТРОНІКН МІКРОЕКОПІА (ХТЕМ), ФАЕМАТОЕКОПІКН ЕЛЛЕІЧОМЕТРІА КАІ НЛЕКТРІКЕЕ МЕТРНЕЕІЕ.

A. Γ. ΝΑΣΙΟΠΟΥΛΟΥ¹, Δ. ΤΑΜΠΟΥΡΗΣ¹, Σ. ΛΟΓΟΘΕΤΙΔΗΣ², Ν. Φ PAΓΚΗΣ², X. ΚΡΟΝΤΗΡΑΣ³, Σ. ΓΕΩΡΓΑ³, Ν. ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΣ³.

1. Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

2. Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

3. Πανεπιστήμιο Πάτρας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πυριτίδια του ΤΙ παρασκευάζονται με εναπόθεση πολλαπλών λεπτών στρωμάτων εναλλάξ ΤΙ και SI και στην συνέχεια ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία. Η εναπόθεση γίνεται σε θάλαμο υψηλού κενού με εξάχνωση από δύο ηλεκτρονικά κανόνια για το Si και το Ti αντίστοιχα.

Εγινε συγκριτική μελέτη τών ιδιοτήτων των πυριτιδίων σαν συνάρτηση του λόγου των παχων Si/Ti κατά την εναπόθεση. ελλειψομετρία, Ηλεκτρονικό Χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπική (ΤΕΜ) και ηλεκτρικές μετρήσεις συναρτήσει της Μικροσκόπιο θερμοκρασίας, της θερμοκρασίας υγρού αζώτου. μέχρι και οι μετρήσεις αυτές είναι συμπληρωματικές των μετρήσεων με τις φασματοσκοπίες RBS (Rutherford Backscattering) και XRD (X-Ray Diffraction) που δημοσιεύθηχαν παλαιότερα. Εξάγονται έτσι πλήρη συμπεράσματα για τις απαιτούμενες αναλογίες κατά την εναπόθεση δίνουν υμένια χαμηλής ειδικής αντίστασης, για την ποιότητα επιφάνειας και της διεπιφάνειας και για τον ρόλο του που της οξυγόνου, που τυχόν υπεισέρχεται κατά την εναπόθεση, στην αντίδραση σχηματισμού του πυριτιδίου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχής σμίμρυνση τόσο στο επίπεδο όσο και στην κατακόρυφη διεύθυνση των C-MOS ολοκληρωμένων κυκλωμάτων απαιτεί την χρήση πολύ ρηχών επαφών (very shallow junctions) στις περιοχές πηγής (source) και απαγωγού (drain) των transistors. Στην υπομικρονική τεχνολογία C-MOS το βάθος της επαφής, δηλαδή το πάχος της εμπλουτισμένης σε προσμείξεις περιοχής γίνεται μικρότερο των 0.1μπ. Στην περίπτωση αυτή η συνήθης διαδικασία σχηματισμού του μετάλλου επαφής, που είναι συνήθως διπυριτίδιο του Τι, δεν είναι πλέον κατάλληλη. Πράγματι, η διαδικασία αυτή προβλέπει την εναπόθεση ενός στρώματος του μετάλλου (π.χ. η επαφή, το οποίο, αφού αντιδι Τί) στην ńδn σχηματισμένη επαφή, αντιδράσει με το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο του υποστρώματος, ύστερα από ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία, δίνει το αντίστοιχο πυριτίδιο. Αν το στρώμα του πυριτιδίου είναι λεπτό (της τάξης των 1000 Å) και το βάθος της επαφής σημαντικό (της τάξης του μm) η αντίδραση σχηματισμού του πυριτιδίου δεν θα επηρεάσει σημαντικά την επαφή. Εάν όμως το βάθος της επαφής γίνει μικρότερο του 0.1 μm, τότε η αντίδραση του πυριτίου της επαφής με το Τι επιφέρει αλλοίωση του προφίλ των προσμείξεων στην επαφή με πιθανή διάχυση προς τα έξω των

προσμείξεων και γενικά "φάγωμα" της επαφής [1]. Για την αποφυγή του φαινομένου αυτού η λύση είναι να εναποτεθεί επάνω στην επαφή όχι μόνο το Τί αλλά και το απαραίτητο για την αντίδραση πυρίτιο [2,3]. Σε προηγούμενες εργασίες [4] αποδείξαμε ότι η μέθοδος εναπόθεσης με εξάχνωση ηλεκτρονικού κανονιού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εναποθέσει κανείς εναλλάξ στρώματα Τι και πυριτίου που κατόπιν ανόπτησης στους 850° C δίνουν πολύ καλής ποιότητας πυριτίδιο. Το προχύπτον υμένιο παρουσιάζει πολύ πιο λεία επιφάνεια σε σχέση με αυτήν που προκύπτει από την εναπόθεση ενός απλού στρώματος Τί, η δε διεπιφάνεια επηρεάζεται από τον λόγο παχών Τί/Si κατά την εναπόθεση [4]. Αποδείχθηκε ότι ο λόγος των παχών των εναποτιθέμενων στρωμάτων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του σχηματιζόμενου πυρ'τιδίου. Το καλύτερο υμένιο από πλευράς ηλεκτρικής αγωγιμότητας δεν αντιστοιχεί στον ακριβή λόγο Ti/Si που υπολογίζεται για να πάρει κανείς στοιχειομετρική σύσταση του πυριτιδίου. Περίσσεια πυριτίου κατά την εναπόθεση οδηγεί σε πιό αγώγιμο υμένιο.

Στην εργασία αυτή da δοθούν πρόσθετα αποτελέσματα συστηματικών ηλεκτρικών μετρήσεων στην περιοχή θερμοκρασιών 80-450K, που επιβεβαιώνουν την πιο πάνω συμπεριφορά. Συστηματική μελέτη με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (ΤΕΜ) δίνει μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυσταλλιτών και την μορφή της το επιφάνειας και διεπιφάνειας, η οποία παρατηρήθηκε επίσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) (παρατήρηση αρχικά της επιφάνειας και στην συνέχεια της διεπιφάνειας ύστερα από αφαίρεση του πυριτιδίου).

θα δοθούν επίσης αποτελέσματα φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας πάνω στα ίδια δείγματα.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Α. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

Τα υμένια παρασκευάστηκαν με εναλλάξ εναπόθεση Τι και Si κενό της τάξης των 10⁻⁸ Torr. Το πάχος του στρώματος του Τi σε ήταν ίσο με 100 Å και το πάχος των στρωμάτων του Si (άμορφο) κυμαινόταν μεταξύ 200 και 300 Å (λόγος παχών Si/Ti μεταξύ 2 και 3). Το πρώτο εναποτιθέμενο στρώμα ήταν το Si και αυτό για να αποφευχθεί η αντίδραση του Τί με το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο του υποστρώματος. Πράγματι αποδείχθηκε πειραματικά ότι η αντίδραση άμορφο πυρίτιο είναι πιο αργή από την αντίδραση με το μe το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο, επομένως αν το πρώτο στρώμα είναι το Τί, αντίδραση με το υπόστρωμα θα ευνοηθεί σε σχέση με αυτήν με το n άμορφο. Το τελευταίο στρώμα του πυριτίου χωριζόταν στα δύο, ούτως ώστε η πολυστρωματική δομή να τελειώνει με Si για να αποφευχθεί η οξείδωση του Τι κατά την μεταφορά των δειγμάτων στον φούρνο ανόπτησης. Συνολικά η πολυστρωματική δομή περιείχε 4 στρώματα Τι και 5 πυριτίου. Η ανόπτηση έγινε στος 850°C σε ατμόσφαιρα №2. то πάχος του προκύπτοντος πυριτιδίου ήταν της τάξης των 1000 Å.

Β. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ

Η εξέταση των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων Χ έδειξε ότι σε όλες τις περιπτώσεις η μεταλλική φάση C-54 (δομή ορθορομβική εδροκεντρωμένη) έχει σχηματιστεί. Στο σχήμα 1 φαίνεται το φάσμα





των ακτίνων Χ των πυριτιδίων με λόγους παχών 2.5 (Β) και 3 (C) σε σύγκριση με το πυριτίδιο που προκύπτει από την εναπόθεση ενός απλού στρώματος Τἱ και στην συνέχεια ανόπτηση κάτω από τις ίδιες συνθήμες. Στην περίπτωση του φάσματος C (Si/Ti = 3) η μόνη μορυφή στο φάσμα η οποία παρουσιάζει και μεγάλη σχετική ένταση, είναι η (004).Αυτό αποδεικνύει ότι υπάρχει ένας προτιμητέος προσανατολισμός ανάπτυξης του πυριτιδίου πάνω στο υπόστρωμα του Si. Στην περίπτωση εναπόθεσης ενός απλού στρώματος Τi εμφανίζεται μία επιπλέον μικρή κορυφή που πιθανόν ανήκει σε οξείδιο του Τi και δεν εμφανίζεται στα άλλα φάσματα.

Ανάλυση των δειγμάτων με την φασματοσκοπία RBS (Rutherford Backscattering) έδειξε ότι στις περιπτώσεις που ο λόγος Si/Ti ήταν μεταξύ 2 και 2.5 η στοιχειομετρία του υμενίου ήταν TiSi₂ καθ'όλο το βάθος του υμενίου. Τα δείγματα με περίσσεια πυριτίου κατά την εναπόθεση παρουσιάζουν στοιχειομετρία που αποκλείνει από την πιο πάνω (TiSi_{2.2} για λόγο Si/Ti = 2.7 και TiSi_{2.3} για λόγο Si/Ti = 3).

Τα δείγματα εξετάστηκαν επίσης με Μικροσκοπία ΧΤΕΜ (Cross Sectional Transmission Electron Microscopy). Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα με λόγους παχών Si/Ti = 2.5 και 3 παρουσιάζουν γενικά μεγάλους κρυσταλλίτες, διαμέτρου 500-2000 Å. Η επιφάνεια και η διεπιφάνεια είναι πολύ λεία με μόνη την ύπαρξη κάποιων πολύ μικρών νησίδων στην διεπιφάνεια στην περίπτωση του λόγου 3. Οι νησίδες αυτές πιθανά προέρχονται από πυρίτιο που ενσωματώθηκε με το μονοκρυσταλλικό υπόστρωμα, όπως επιβεβαιώνεται από φωτογραφίες σκοτεινού πεδίου στις κατευθύνσεις (111) και (200) του υποστρώματος. Στην περίπτωση του δείγματος από ένα απλό στρώμα Si το μέγεθος των κρυσταλλιτών ποικίλει από πολύ μεγάλους (1000 πολύ μικρούς. Η επιφάνεια και η διεπιφάνεια Α-5000Α) έως εμφανίζονται πολύ ανώμαλες και αυτό επιβεβαιώθηκε και με παρατήρηση στο SEM τόσο της επιφάνειας όσο και της διεπιφάνειας, ύστερα από χημική αφαίρεση του πυριτιδίου. Η επιφάνεια των δειγμάτων εμφανίζει επίσης κάποια περίσσεια πυριτίου (νησίδες), που μάλλον οφείλεται στο λεπτό στρώμα άμορφου πυριτίου που εναποτίθεται κατά την εξάχνωση για να προφυλάξει το Τι από το να απορροφήσει οξυγόνο κατά την μεταφορά του δείγματος από τον εξαχνωτή προς τον φούρνο ανόπτησης. Η ύπαρξη των νησίδων αυτών επιβεβαιώνει έμμεσα το γεγονός ότι η αντίδραση του Τί με το άμορφο πυρίτιο είναι πιό αργή από αυτήν με το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο του υποστρώματος. Οι φωτογραφίες 1 και 2 δείχνουν τους κρυσταλλίτες του πυριτίου σε δύο περιπτώσεις: του λόγου 3 και του απλού στρώματος Τι.

Το δείγμα με λόγο Si/Ti = 2 παρουσιάζεται διαφορετικό από τα άλλα. Εμφανίζεται μία στρωμάτωση στο εσωτερικό του υμενίου που υποδεικνύει ότι η έλλειψη πυριτίου ευνόησε μια μωσαική δομή στο εσωτερικό του υμενίου από μικρούς κόκκους, οι οποίοι, όπως φαίνεται από την περίθλαση ηλεκτρονίων, περιβάλλονται ελαφρώς από μια άμορφη φάση.

Στην διεπιφάνεια εμφανίζεται επίσης ένα πολύ λεπτό συνεχές στρώμα του οποίου η προέλευση είναι δύσκολο να εξηγηθεί.

Οι πιο πάνω παρατηρήσεις δικαιολογούν την ηλεκτρική συμπεριφορά των υμενίων που περιγράφεται παρακάτω.

Γ. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Συστηματικές μετρήσεις της ειδικής αντίστασης των υμενίων έγιναν σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών από 80-450K. Οι μετρήσεις αυτές δίνονται στο σχήμα 2. Το δείγμα με λόγο 3 παρουσιάζει την χαμηλότερη ειδική αντίσταση, σε συνέπεια με το μεγάλο μέγεθος των κόκκων και την μερικά επιταξιακή δομή των υμενίων. Οσο ο λόγος Si/Ti μικραίνει, τόσο η ειδική αντίσταση των υμενίων μεγαλώνει. Το δείγμα με λόγο 2 παρουσιάζει την μεγαλύτερη ειδική αντίσταση, γεγονός που δικαιολογείται από την μωσαική δομή και τα όρια κόκκων που εμφανίζονται στις φωτογραφίες ΧΤΕΜ.

κόκκων που εμφανίζονται στις φωτογραφίες ΧΤΕΜ. Το δείγμα από ένα απλό στρώμα Τἱ εμφανίζει ενδιάμεση τιμή ειδικής αντίστασης σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών που μετρήθηκε.

Δ. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΛΛΕΙΨΟΜΕΤΡΙΑ

Εγινε ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων με φασματοσκοπική ελλειψομετρία, όπου καταγράφηκε το πραγματικό μέρος (ε₁) και το φανταστικό μέρος (ε₂) της διηλεκτρικής συνάρτησης έ σαν συνάρτηση της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτός.

Η ανάλυση έδειξε ότι τα δείγματα με λόγους 2.5, 2.7, και 3 είναι τα καλύτερα και με τα λιγώτερα διάκενα (voids). Επιβεβαιώνεται ότι οι επιφάνειες και διεπιφάνειες των δειγμάτων που προέρχονται από ανόπτηση πολλαπλών στρωμάτων Τί και Si είναι γενικά πολύ καλές.



Φωτογραφία 1 Si/Ti = 3





ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

Λεπτά υμένια του Τι που σχηματίζονται με ανόπτηση πολλαπλών στρωμάτων Τί και Si παρουσιάζουν πολύ πιο λεία επιφάνεια Hai διεπιφάνεια από αυτήν που παρουσιάζουν τα πυριτίδια που προέρχονται από ανόπτηση ενός απλού στρώματος Ti. Η ειδική αντίσταση των υμενίων είναι πιο χαμηλή εαν υπάρχει περίσσεια την εναπόθεση. πυριτίου ανάμεσα στα στρώματα κατά Σ'αυτή την περίπτωση οι χρυσταλλίτες είναι μεγάλοι χαι η ανάπτυξη του υμενίου γίνεται κατά μία προτιμητέα διεύθυνση.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Yuan Taur, Jack Yuan-Chen Sun, Dan Moy, L. K. Wang, Bijan Davari, Stephen P. Klepner and Chung-Yu Ting, IEEE Trans. Electr. Dev., vol. ED-34,3 (1987)575.
- [2] S. P. Murarka and D. B. Fraser, J. Appl. Phys., 51(1) (1980)350.
- [3] K. Holloway and R. Sinclair, J. Appl. Phys., 61(4) (1987) 1359.
- [4] A. G. Nassiopoulos, D. Tambouris, A. Travlos, A. Traverse, P. Aloupogiannis, J. Appl. Phys., (to appear, 15 November 92).

ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Αντισιδηρομαγνητισμός και σπιροειδείς μαγνητικές φάσεις ενός t - t' - J μοντέλου

Γ.Χ. Ψαλτάκης Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και Ερευνητικό Κέντρο Κρήτης

Περίληψη. Μελετάμε το T = 0 διάγραμμα φάσεων ενός διοδιάστατου t - t' - J μοντέλου στο πλαίσιο ενός αναπτύγματος 1/N. Δείχνουμε ότι ο t'-όρος της κινητικής ενέργειας, που περιγράφει μετατοπίσεις οπών πάνω στο iδιο υποπλέγμα, σταθεροποιεί μιά αντισιδηρομαγνητική φάοη ακόμα και για πεπερασμένες πυκνότητες οπών κοντά στο όριο της ημιγεμάτης ζώνης. Για μεγαλύτερες πυκνότητες οπών η θεμελιώδης κατάσταση του συστήματος εμφανίζει μιά σπιροειδή (spiral) παραμόρφωση της διεύθυνσης των σπιν που χαρακτηρίζεται από ένα ασύμμετρο κυματάνυσμα Q. Υπολογίζουμε τους δύο κλάδους των στοιχεωδών διεγέρσεων και δείχνουμε ειδικότερα ότι για τις οπιροειδείς μαγνητικές φάσεις ο κατώτερος κλάδος έχει την σωστή δομή Goldstone, δηλαδή, μηδενίζεται στα σημεία 0, ±Ο.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΑΣΥΝΗΘΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ

ΔΙΑΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΒCo3Ga2

Ελένη Γκάμαρη-Seale¹, Χριστίνα Ρούτση-Ευαγγελίδη², Ι. Υάκινθος² και Γ. Νικαλαίδης¹. ΕΚΕΦΕ, Δημόκριτος, Ινστιτούτο Υλικών, Αγία Παρασκευή, Αττικής 2. Τμήμα Ηλεκτρολόγων-Μηχανολόγων, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη.

Περίληψη, Μετρήςεις μαγνήτησης με τις μεθόδους AC και SQUID δείχνουν ότι στις ενώσεις αυτές το Co φέρει μαγνητική ροπή και ότι η παρουσία τεσσάρων μαγνητικών υποπλεγμάτων και η ισχυρή ανισοτροπία οδηγούν δε πολύπλοκη μαγνητική συμπεριφορά.

Εισαγωγή.

Οι μαγνητικές ιδιότητες των διαμεταλικών ενώσεων του τυπου R_xCo_y, R=σπάνια γαία, ειναι συνάρτηση των ενεργειών ανταλλαγής και της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας και των δυο ιόντων με απιστέλεσμα να παρουσιάζεται θερμοκρασιακά εξαρτώμενη μαγνητική δομή καθώς και επαναπροσανατολισμό των spin. Στις ενώσεις αυτές συνυπάρχουν εντοπισμένες μαγνητικές ροπές που οφείλονται στην εσωτερική στοιβάδα 4f της R και μαγνητικές ροπές οφειλόμενες στην εκτεταμένη ζώνη 3d του Co. Είναι υλικά τεχνολογικού ενδιαφέροντος καθώς παρουσιάζουν ιδιότητες μονίμων μαγνητών (SmCo₅).

Η τιμή της μαγνητικής ροπής του Co εξαρτάται τόσο από το λόγο χ/y όσο και από τη αντίστοιχο σπάνια γαία αποτέλεσμα της σχετικής ή πληρους πληρώσεως των οπών της ζώνης 3d. Η μαγνητική ροπή του Co σταθεροποιείται για χ/y=1/5 στη τιμή 1.71 μ_β/ιον (σχ.1). Αν και οι ενώσεις αυτές έχουν μελετηθεί εκτεταμένα την τελευταία δεκαπενταετία παραμένουν πολλά σημεία για τα οποία δεν υπάρχει, ακριβής γνώση και γιαυτό συνεχίζεται η μελέτη τους και μέχρι σήμερα.

Οι μαγνητικές ιδιοτητες τους είναι πολύ ευαίσθητες στη παρουσία τρίτου στοιχείου. π.χ. μικρή ποσότητητα ΑΙ στις ενώσεις RCo5 μεταβάλλει δραματικά τις μαγνητικές ιδιότητες εξαιτίας της μερικής ή ολικής πλήρωσης των οπών της 3d ζώνης του Co. Οι προσμίξεις δημιουργούν ανακατανομή του ηλεκτρικού φορτίου ή αποτελούν κέντρα καρφιτσώματος των τοιχωμάτων των περιοχών Weiss προκαλώντας φαινόμενα χρόνου.

Στη παρούσα εργασία παρουσιάζονται μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις των ενώσεων ErCo₃Ga₂ που ελήφθησαν με μαγνητόμετρα AC και squid. Η επιλογή του Ga έγινε γιατί παρουσιάζει συχνά επιδράσεις όμοιες εκείνων του Al σαν αντικαταστάτης. Δίνει τρία ηλεκτρόνια στην κοινή ζώνη και στις ενώσεις RGa₂ παρατηρούνται πολλαπλές μεταβάσεις και φαινόμενα χρόνου (1,2). Είναι ενδιαφέρον επίσης να ερευνηθεί αν το Co φέρει μαγνητική ροπή στην ένωση αυτή. Στην αντίστοιχη ένωση LaCo₃Al₂ το Co δεν φέρει μαγνητική ροπή (3). (Το La δεν φέρει μαγνητική ροπή και παρομοιάζεται με το Υ). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις αυτές δεν είναι στερεές διαλύσεις δεδομένου ότι οι ενώσεις RGa₅ δεν σχηματίζονται και η διαλυτότητα του Ga ειναι περιορισμένη. Η ύπαρξη των ενώσεω∨ αυτών έγινε γνωστή σχετικά τελευταία (4,5).

Παρασκευή και Δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων.

Τα δείγματα παραακευάσθησαν σε φούρνο τόξου και σε αδρανή ατμοσφαιρα. Μετά την τηξη υπέστησαν ανοπτηση σε 1000°C επι 10 ημέρες. Από τα φάσματα των ακτίνων Χευρίσκεται ότι το σύστημα είναι εξαγωνικό, συμμετρίας P6/mmn. Οι σταθερές πλέγματος και οι θέσεις των ατόμων δίνονται στη βιβλιογραφία 6. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι τα παραμαγνητικά ιόντα καταλαμβάνουν τέσσαρες θέσεις ενώ στις μητρικές ενώσεις RCo5 μόνον δύο.

Οι μαγνητικές μετρήσεις έγιναν από 4.2-300Κ σε πεδία 0-2.5Τ.

Αποτελέσματα.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δείχνονται στα σχήματα 1-4. Μετρήσεις με τη μέθοδο του παλλομένου δείγματος στο υλικό αυτό έχουν δημοσιευθεί (6) και τα αποτελέσματα αυτά δείχνονται για σύγκριση. Σε πεδία μέχρι και 0.2Τ παρουσιάζεται μη αντιστρεπτότητα. Εάν το δείγμα έχει ψυχθεί σε μηδενικό πεδίο προηγουμενα της εφαρμογής του πεδίου (ZFC) η μαγνήτηση λαμβάνει περίπου μηδενική τιμή στη περιοχή των 120 Κ, κατόπιν αυξάνεται μεχρι περίπου τους 250 Κ όπου αρχίζει να μειώνεται υποδεικνύοντας θερμακρασία Curie περίπου 300K. Οταν το δείγμα ψυχθεί στο ίδιο πεδίο (FC) η μαγνήτηση λαμβάνει αρνητικές τιμές κάτω των 120 K. Η τιμή της αρνητικής τιμής είναι συνάρτηση της ταχύτητας ψύξης. Σε όλη τη περιοχή των μετρήσεων παρατηρούνται φαινομενα χρόνου. Η συμπεριφορά αυτή δεν επιδεικνύεται σε μεγαλύτερα πεδία.



Σχ.1. μαγνητική ροπή του Co σε συνάρτηση του x/y και τα σημεία Curie για διάφορα x/y και R. (x) τα σημεία Curie TWV RC03Ga2.



Οιτιμές της μαγνήτησης εκάστοτε ειναι συνάρτησης της κατάστασης του δείγματος κατά την έναρξη των μετρήσεων, το δείγμα παρουσιάζει μαγνητική μνήμη.

Μετρήσεις squid σε μικρά πεδία έδειξαν ένα μέγιστα της μαγνήτησης στους 62K για ZFC και αντιστρεπτότητα κάτω των 62 K για FC δείγμα (σχ.3). Στη θερμοκρασία αυτή παρατηρείται έντονο καλοδιαγραμμένο μέγιστο στις μετρήσεις με τη μέθοδο ΑC που δεν μετακινείται με την εφαρμογή συνεχούς πεδίου.

Η μαγνήτηση συναρτήσει του πεδίου δίνοται στα σχήμα 4, και για μία χαρακτηριστική χαμηλή θερμοκρασία. Φαίνεται δεν υπάρχει δυνατότητα λήψης μιας γνήσιας παρθενικής καμπύλης. Στις μετρήσεις

με VSM και για H=0 οι μετρησεις αρχίζουν από αρνητικές τιμές ενώ στις μετρήσεις με squid η μαγνήτηση αρχίζει από υψηλές τιμές κοντά στη τιμή της παραμένουσας μαγνήτησης, M_r. Το συνεκτικό πεδίο μηδενίζεται περίπου στους 60 K, εκεί όπου περίπου εμφανίζεται και το μέγιστο στις αντίστοιχες μετρήσεις με το squid και την AC μέθοδο. Σε υψηλά πεδία η μαγνητηση μεταβάλλεται ευθύγραμμα με το πεδίο και μπορούμε να εφαρμόσουμε τη σχέση M=f(1/H) για να βρούμε τη τιμή της μαγνητησης σε άπειρο πεδίο όπου αναμένεται όλες οι ροπές να είναι παράλληλα προσανατολισμένες προς το πεδίο. Θεωρώντας τη τιμή του Εr σταθερή και ίση προς 9μ_β η ευρισκομένη τιμή για το Co είναι ίση προς 1.14μ_β.



Σχ. 2. Η μαγνήτηση σε συναρτηση της θερμοκρασίας με τη μέθοδο (a)του παλομένου δείγματος (VSM) και (b) με την AC.

Σε πεδία της τάξης των 30 kOe οι τιμές που λαμβάνονται για τη μαγνητική ροπή δείχνουν το υλικό να ευρίσκεται μακράν του κόρου υποδηλώνοντας έτσι τη παρουσία ισχυρής ανισοτροπίας.

Επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων.

Για να εύρουμε ξεχωριστά τη γενικώτερη συμπεριφορά του υποπλέγματος του Co μελετήσαμε τη συμπεριφορά της ισοδομικής ένωσης YCo3Gap που μόνο το Co φέρει μαγνητική ροπή.

Στο σχ.2 δείχνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του υλικού αυτού για δύο διαφορετικά πεδία και στο σχ. 4 ο βρόχος υστέρησης στους 4.5 K.

Είναι χαρακτηριστική η μη αντιστροπτότητα και στη ένωση αυτή για μικρά πεδία. Η τιμή της μαγνήτησης που λαμβάνεται για το Co για απειρο πεδίο και σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μόλις 0.20μ_β/ιόν, που αντιστοιχεί σε x/y=0.4, δηλ. μικρότερη εκείνης που λαμβάνεται από το ErCo₃Ga₂ και του YCo₃ (σχ.1). Αυτό συμφωνεί με τα μέχρι τώρα ευρεθέντα αποτελέσματα, δηλ. ότι η τιμή της μαγνητικής ροπής του Co είναι μεγαλύτερη αν η σπάνια γαία έχει ροπή. Ο υπολογισμός όμως της μαγνητικής ροπής με τη μέθοδο αυτή μπορεί να μην ανταποκρίνεται στη πραγματικότητα. Είναι πιθανόν σε ορισμένες θέσεις το Co να έχει απόσβεση μαγνητικής ροπής λογω κρυσταλλικού πεδίου ενω υψηλώτερη σε άλλες.

Το συνεκτικό πεδίο στους 4.5 Κ είναι μόλις 1.2 kOe.

Τα παραπάνω δείχνουν ότι το Co στις ενώσεις αυτές φέρει μαγνητική ροπή επομένως οι οπές της ζώνης d του Co δεν πληρούνται από τα ηλεκτρόνια του Ga όπως έχει παρατηρηθεί στο LaCo₃Ga₂
(3), ,και ότι η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία είναι μικρή. Από τη τιμή της μαγνητικής ροπής για H=0 (M_r) φαίνεται η σύζευξη του Co δεν είναι ουγγραμμική όπως στην αντίστοιχη ένωση YCo₅. Αυτό ενισχύεται και από αποτελέσματα Moessbauer για το ίδιο υλικό με λίγο Fe (5) που οδηγούν σε αντισιδηρομαγνητική σύζευξη (4).



Σχ.3. Η μαγνήτηση σε συναρτηση της θερμοκρασίας από μετρήσεις squid, και για το YCo3Ga2 με τη μέθοδο VSM.

Co-Co, και η ανισοτροπία του ιόντος αυτου μηδενιζεται λίγο πριν των 80 Κ. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με τα μέχρι τώρα παραδεδεγμένα όπου το Co καθορίζει τις ιδιότητες των διαμεταλλικών ενώσεων στις υψηλές θερμοκρασίες ενώ στις χαμηλές οι ιδιότητες του υλικού καθορίζονται μάλλον από τη σπάνια γαία όπου και η μαγνητική της ροπή αυξάνει και η ανισοτροπία του ιόντος αυτού. Το πιθανοτερο είναι ότι η ύπαρξη τεσσαρων μαγνητικών υποπλεγμάτων δημιουργεί πολύπλοκότητα τόσο στις αντιδράσεις ανταλλαγής όσο και στην ανισοτροπία των διφόρων κρυσταλλογραφικών θέσεων.



Σχ. 4. Οι βρόχοι υστέρησης των ενώσεων YCo3Ga2 και ErCo3Ga2 σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επεξήγηση των αποτελεσμάτων.

Μία ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων χρειάζεται ι) την ακριβή

κατάληψη των διαφόρων υποπλεγμάτων από τα ιόντα και ιι) την ακριβή τιμή της μαγνητικής ροπής του Co στις διάφορες κρυσταλλογραφικές θέσεις.

θα προσπαθήσουμε όμως να δόσουμε μια ποιοτική εξήγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Οι μικρές τιμες των σημείων Curie έναντι των αντιστοίχων RCo₅ (σχ. 1) ειναι λόγω ελαττώσεως της ενέργειας ανταλλαγής εξαιτίας της διαλύσησ με μη παραμαγνητικό ιόν και μεταβολής των ενδοατομικών αποστάσεων.

Το σημείο αντιστάθμησης που παρατηρείται στην ένωση ErCo3Ga2 δείχνει ότι τα υποπλέγματα του Εr και του Co έχουν αντισιδηρομαγνητική σύζευξη. Η μαγνητική ροπή του Er παραμένει μεγαλύτερερη της ολικής ροπής Co. Αυξανομένης της θερμοκρασίαςς η μαγνητική ταχύτερα από εκείνη του Co και γίνεται ροπή του Er μειώνεται αντιστάθμιση των μαγνητικών ροπών περίπου στους 120 Κ. Κατά την ψύξη σε πεδίο και κάτω του σημείου αντιστάθμησης η ανισοτροπία ειναι ικανή να εμποδίσει τη στροφή των spin και έτσι παρατηρείται η αρνητική μαγνητηση. Το παρατηρούμενο μέγιστο στους 62Κ τόσο με το squid όσο και με την AC μέθοδο, ο μηδενισμός του συνεκτικού πεδίου στη θερμοκρασία αυτή, πρέπει να είναι αποτέλεσμα της μανητοκρυσταλλικής ανισοτροπάς που λαμβάνει ικανές τιμές σε χαμηλες θερμοκρασίες. Επειδή παρατηρήθηκε εξάρτηση χρόνου ειναι πιθανον οι παρατηρούμενες διαφορές με τις διάφορους μεθόδους να οφείλεται ταχύητα ψύξης. Με το VSM η ταχύτητα ψύξης είναι μεγαλύτερη στη του squid. Ακόμα είναι πιθανόν να υπάρχει περιπλανούμενη ανισοτρο-(wandering anisotropy) και γιαυτό τα αποτελέσματα είναι συνάρτηση των αρχικών συνθηκών των μετρήσεων και της μαγνητικής ιστορίας του δείγματος. Η παρατηρουμένη μη αντιστρεπτότητα κατα τη ψύξη σε

πεδίο πρέπει να είναι αποτέλεσμα της ανισοτροπίας. Η εμφάνιση όμως ισχυρής ανισοτροπίας και η παρατηρούμενη μη αντιστρεπτότητα σε πολύ μικρά πεδία με τη μέθοδο squid ειναι μη συμβιβαστά. Το δεύτερο σημαίνει ότι πολύ μικρά πεδία ειναι δυνατόν να προσανατολίσουν τις περιοχες Weiss πράγμα αντίθετο με τη παραδοχή σημαντικής ανισοτροπίας.

Συμπερασματικά οι ενώσεις του τύπου αυτού παρουσιάζουν πολυπλοκότητα που δεν είναι δυνατόν να καθοριστεί με μακροσκοπικές μετρήσεις. Πειράματα με νετρόνια ίσως θα έδινε την απάντηση.

Βιβλιογραφία.

1.0 σναγνώστης μπορεί να βρεί πλούσιες πληροφορίες στο άρθρο ανασκόπησης του H.R. Kirchmayer et all στο Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths, by Gschneidner and Eyring vol.2 p.55. Εκδόσεις North Holland.

2. G. Gignoux and Schmitt, J. Mag. Magn. Mat. 100 (1991) 99

3. H. Ido, J. Appl. Physics 67 (1990) 4638.

4. M.A.Fremy, D.Gignoux, J.M.Moreau, D.Paccard and L. Paccard, J.of Less-Common Metals 106 (1985) 251.

5. I. Felner, A. Grayevsky, and N. Kaplan, J.Mag. Mag. Mat. 81 (1989) 179.

6. Ch.Routsi, J. K. Yakinthos and H. Gamari-Seale,

J. Mag. Mag. Mat. 102 (1990) 266.

ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΩΜΑΤΙΩΝ Fe-Al-O

B. Papaeuqumiou 1, A. Moukaqika 1, O. Mpákaz 1, A. Lántaboz 2, kai F. Pomúnnz 2

Ι Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 2 Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα

Ι.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα Μικρά σωμάτια Fe-B και Fe-Co,Cr παρουσιάζουν αξιόλογες μαγνητικές ιδιότητες τόσο από της πλευράς της βασικής έρευνας όσο και από την πλευρά των τεχνολογικών εφαρμογών (Μονάδες μαγνητικών εγγραφών, κατάλυση, χρώματα, κεραμικά, κ.α.)¹. Για την κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων χρειάζεται πλήρης αναγνώριση των φάσεων του Fe, Fe^{2+} -X, Fe^{3+} -X που εμφανίζονται σ' αυτά τα υλικά καθώς και κατανόηση των μαγνητικών αλληλεπιδικάσεων².

Σ' αυτή την εργασία αρχίσαμε μια συστηματική προσπάθεια για τη μελέτη μόνο των φάσεων σιδήφου που εμφανίζονται σ' αυτά τα υλικά παρασκευάζοντας σωμάτια Fe-Al. Διαλέχτηκε αυτός ο συνδυασμός επειδή (α) το Al είναι διαμαγνητικό και επομένως δεν υφίστανται μαγνητικές αλληλεπιδράσεις Fe-Al και (β) οι φάσεις του Fe-Al έχουν μελετηθεί εκτενώς με φασματοσκοπία Mössbauer και ακτίνες-X και συνεπώς η ταυτοποίηση των φάσεων των υλικών μπορεί να γίνει πολύ εύκολα.

<u>ΙΙ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ</u>

Αρχικά παρασκευάστηκαν τρία δείγματα με μοριακές αναλογίες $\frac{Al}{Al+Fe} = 0.3, 0.5, 0.7.$ Η παρασκευή έγινε με καταβύθιση Al^{3+} και Fe^{3+} αναμιγνύοντας διαλύματα AlCl₃ και FeCl₃.6H₂O και ταυτόχρονα συγκαταβύθιση με NH₄OH σε υψηλό PH. Οι τιμές του τελικού PH ήταν 9-10. Μετά την καταβύθιση τα εναπομείναντα Cl⁻ αφαιρέθηκαν με φυγοκεντρήσεις και πλυσίματα με απεσταγμένο νερό. Τέλος τα δείγματα θερμάνθηκαν σε 110°C για 24h ώστε να εξατμισθεί το απορροφημένο νερό. Οι οξειδωμένες μορφές των δειγμάτων παρασκευάστηκαν με θέρμανση σε T≤600°C και παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα για μία ώρα. Οι ανηγμένες μορφές των δειγμάτων παρασκευάστηκαν με θέρμανση των φάσεων έγινε με τη φασματοσκοπία Mössbauer και ακτίνες-X.

ΙΙΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Α. Δομή

Η μελέτη με ακτίνες X έδειξε ότι στα αρχικά παρασκευασθέντα σωμάτια υπάρχουν οι φάσεις $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, στα οξειδωμένα υπάρχουν Al_2O_3 , α-Fe₂O₃, α-Fe_{2-x}Al_xO₃, και τέλος στα ανηγμένα υπάρχουν οι φάσεις α-Fe, Fe₃O₄, Fe_{3-x}Al_xO₄ (x \leq 2) και Al₂O₃. Οι γραμμές των φασμάτων ακτίνων-X που οφείλονται στα οξείδια του σιδήρου είναι διαπλατυσμένες δείχνοντας ότι τα οξείδια είναι διαμερισμένα σε μικρά σωμάτια. Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα ακτίνων-X δείχνονται στο σχήμα 1.

Β. Μαγνητικές Ιδιότητες

Για τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων και την τακτοποίηση των φάσεων του Fe μετρήθηκαν φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασίες από 4.2K μέχρι 300K. Αντιπροσωπευτικά φάσματα Mössbauer για την οξειδωμένη μορφή των δειγμάτων δείχνονται στα σχήματα 2, 3. Η ανάλυση των φασμάτων αυτών έγινε με υπέρθεση μαγνητικών υπέρλεπτων συνιστωσών που αποδίδονται σε Fe2.xAlxO3 και μιας συνιστώσης παραμαγνητικής με παραμέτρους τυπικές για Fe2.xAlxO3.







 Σ χήμα 2. Φάσματα Mössbauer σωματίων Fe-A1-O στην οξειδωμένη μορφή χαι με λόγο Fe:A1=1.



Σχήμα 3. Φάσματα σωματίων Fe-Al-O στην οξειδωμένη μορφή

Οι τιμές των παραμέτρων Mössbauer που προέχυψαν από αυτή την ανάλυση αναγράφονται στον Πίνακα 1. Το γεγονός ότι το ποσοστό της παραμαγνητικής προς τις μαγνητικές συνιστώσες βρέθηκε ότι μειώνεται καθώς χαμηλώνει η θερμοκρασία από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (RT,300K) στη θερμοκρασία υγρού ηλίου (L.He, 4.2K) και η όλη μεταβολή των φασμάτων με τη θερμοκρασία δείχνει ότι τα σωμάτια των οξειδίων του Fe έχουν χαρακτηριστική υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά³ καί ακόμη ότι η διάμετρός τους μπορεί να

εκτιμηθεί ότι είναι 1000-2000 Å. Από τις τιμές των μαγνητικών πεδίων σε L.He και σε σύγκριση με αυτές του α-Fe₂O₃ στην ίδια θερμοκρασία προκύπτει ότι το ποσοστό Al/Fe που υπάρχει στο οξείδιο του σιδήρου είναι <20% σε όλα τα δείγματα⁴. Αυτό σημαίνει ότι στα οξειδωμένα δείγματα πρέπει να υπάρχουν και φάσεις οξειδίων του Αλουμινίου που συμφωνεί με τα αποτελέσματα των ακτίνων X. Ακόμη η αύξηση του αρχικού ποσοστού Al/Fe οδηγεί στην παρασκευή σωματίων οξειδίων του σιδήρου με μικρότερα μεγέθη (Σχήμα 3).

 <u></u>	vi twi okima	1001 2,5,1 1000 -			
Δείγμα	Ť	$\delta^* (\frac{mm}{sec})$	$\Delta E_Q (\frac{mm}{sec})$	H (kG)	%
$\frac{\mathbf{F}\mathbf{e}}{\mathbf{A}\mathbf{I}} = 1$	RT	0.37 0.37 0.31	-0.20 -0.20 0.90	488 462 -	39 46 15
$\frac{Fe}{Al} = 1$	20K	0.48 0.48	-0.18 0.97	520	61 39
$\frac{Fe}{Al} = 1$	4.2K	0.48	-0.18	532	100
$\frac{Fe}{Al} = 1$	RT	0.36 0.60 0.92 0.0	0.18 0.46 1.90 -0.008	440 10.0 0.0 327	11 25 44 20
$\frac{Fe}{Al} = 2.3$	RT	0.36 0.66 0.63 0.67	0.06 -0.06 0.08	59 430 386 96	28 29 19 24

<u>Πίναχας 1</u>. Τιμές των παραμέτρων Mössbauer που υπολογίστηκαν από την ανάλυση των φασμάτων των σχημάτων 2.3.4 και 5.

* Τιμές σχετικά ως προς α-Fe σε RT.

Αντιπροσωπευτικά φάσματα Mössbauer της ανηγμένης μορφής των δειγμάτων δείχνονται στα σχήματα 4, 5 σε θερμοκρασία L.He, 85K και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ανάλυση μερικών από αυτά τα φάσματα έγινε με υπέρθεση μαγνητικών υπέρλεπτων συνιστωσών και παραμαγνητικών και οι τιμές των παραμέτρων Mössbauer που προέκυψαν αναγράφονται στον Πίνακα 1.

Οι τιμές των παραμέτρων Mössbauer δείχνουν ότι οι μαγνητικές συνιστώσες στη θερμοχρασία δωματίου έχουν τιμές χαραχτηριστικές για α-Fe και για την Fe³⁺ A-συνιστώσα του Fe₃O₄ ενώ οι παραμαγνητικές έχουν τιμές χαραχτηριστικές για Fe²⁺ σε οχταεδρικό περιβάλλον με οξυγόνα³. Με την αύξηση του ποσοστού Al/Fe παρατηρούμε ότι αυξάνεται το ποσοστό της παραμαγνητικής Fe²⁺ και μειώνεται το ποσοστό των μαγνητικών Fe³⁺ συνιστωσών. Αυτό σημαίνει ότι το Al³⁺ έχει αντικαταστήσει σε μεγαλύτερο ποσοστό την Fe³⁺ οχταεδρική και τετραεδρική συνιστώσα στη φάση Fe₃O₄. Τέλος η θερμοχρασιαχή εξάρτηση των φασμάτων Mössbauer (σχήμα 4) δείχνει ότι η δισθενής συνιστώσα αρχίζει να γίνεται μαγνητική σε T<100K και αχόμη η Fe³⁺ συνιστώσα με το μιχρό μαγνητικό πεδίο σε RT γίνεται μαγνητική σε θερμοχρασία L.He. Η θεωρητική ανάλυση των φασμάτων σε χαμηλές θερμοχρασίες δεν κατέστη δυνατή μέχρι στιγμής αφού η μορφή τους είναι ιδιαίτερα μπλεγμένη λόγω της παρουσίας μαγνητικής Fe²⁺ συνιστώσης.

Οι παραπάνω διαπιστώσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η Fe^{2+} και Fe^{3+} συνιστώσες πρέπει να συνυπάρχουν στην ίδια φάση και συνεπώς πρέπει η φάση αυτή να είναι $Fe_{3-x}Al_xO_4^5$.



Σχήμα 4. Φάσματα Mössbauer σωματίων Fe-Al-O στην ανηγμένη μορφή.

Σχήμα 5. Φάσματα Mössbauer σωματίων Fe-Al-O στην ανηγμένη μορφή και με λόγο Fe:Al = 1.

ΙΙΙ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην οξειδωμένη μορφή αυτών των σωματίων βρέθηκε ότι αρχικά σχηματίζονται σωμάτια FexAl1-x(OH)3 και Al(OH)3. Στα δείγματα που θερμάνθηχαν σε T>110°C παρουσία οξειδωτιχών συνθηχών σχηματίστηχαν $σωμάτια Fe_2XAl_XO_3 και Al_2O_3$.

Στην ανηγμένη μορφή των σωματίων βρέθηχε μη στοιχειομετριχός μαγνητίτης σε μορφή μιχρών σωματίων και μεταλλικός σίδηρος. Στα ανηγμένα δείγματα η αύξηση της περιεκτικότητας του ΑΙ και της θερμοκρασίας αναγωγής αυξάνει το ποσοστό του σχηματιζόμενου μαγνητίτη που έχει στις οκταεδοικές Β θέσεις Fe^{2+} και στις τετραεδρικές και στις οκταεδρικές Α θέσεις Al^{3+} και Fe^{3+} (Fe3-xAlxO4) με x≤2. Η φάση με το μεγαλύτερο ποσοστό Al³⁺ έχει παραμαγνητική συμπεριφορά σε RT και εμφανίζει μαγνητική τάξη σε T<100K. Τα σωμάτια που περιέχουν αυτή τη φάση με μεγαλύτερο ποσοστό Fe³⁺ γίνονται μαγνητικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τα αντίστοιχα με τα μικρότερα ποσοστά Fe^{3+}

<u>Βιβλιογραφία</u>

- 1.
- E. Matijevic, Mat. Res. Bull. XIV, 19 (1989), M. Ozaki, Mat. Res. Bull. XIV, 35 (1988) A. Kostikas, V. Papaefthymiou, A. Simopoulos, Y.O. Li and G.C. Hadjipanayis NATO ASI series B:Physics v.259, "Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials", p.551 2

(1991) V. Papaefthymiou, A. Kostikas, G. Hadjipanayis and S. Gangopandhay, unpublished data

- 3. "Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry" vol.1-3, Ed. by G.J. Long.
- 4.
- E.De. Grave, L.H. Bowen and S.B. Weed J. Magn. Magn. Mat. 27, 98 (1988). M. Rosenberg, P. Deppe, H.V. Janssen, V.A.M. Brabers, F.S. Li and S. Dey, J. Appl. 5. Phys. 57, 3740 (1985)

Δυναμική μαγνητικών σολιτονίων

Ν. Θεοδωρακόπουλος και Ν. Μπακάλης Κέντρο θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών Βασιλέως Κωνσταντίνου 48, 116 35 Αθήνα

Με την βοήθεια υπολογιστικών προσομοιώσεών υψηλής ακριβείας μελετάται η δυναμική συμπεριφορά μαγνητικών συστημάτων σε πεπερασμένες θερμοκρασίες. Ειδικώτερα παρουσιάζονται υπολογισμοί του δυναμικού παράγοντα δομής S(Q,Ω) για το μονοδιάστατο ισοτροπικό πρότυπο Ishimori-Faddeev-Haldane (που σε χαμηλές θερμοκρασίες αποτελεί άριστη προσέγγιση του προτύπου Heisenberg [*]) και επιχειρείται η ερμηνεία των αποτελεσμάτων της προσομοιώσεως βάσει της θεωρίας της στατιστικής μηχανικής των σολιτονίων.

* N. Theodorakopoulos and N.C. Bacalis, Phys. Rev. Lett. 67, 3018 (1991)

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στεφεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΕΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΑΝΙΛΙΝΗΣ ΣΕ FeOCI. Μελετη με φασματοσκοπια Mössbauer

Θ. Μπάχας¹, Β. Παπαευθυμίου¹, Μ. Κανατζίδης², C. Wu²

1 Τμήμα Φυσιχής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

² Department of Chemistry and the Center of Fundamental Materials Research, Michigan State University, East Lansing, Michigan

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ηλεκτρικά αγώγιμη μορφή της πολυανιλίνης έχει εξαιρετική σταθερότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οργανικές μπαταρίες, ηλεκτροχρωμικές οθόνες, παρεμποδιστές διάβρωσης, καταχώρηση οπτικών πληροφοριών κ.α.. Παρ' όλο που έχει γίνει εκτενής μελέτη στην πολυανιλίνη με διάφορες μεθόδους (IR, Raman, ¹³C,¹⁶N, NMR, TG/TGA, XPS, X Ray Powder Diffraction)⁽¹⁾, οι γνώσεις είναι αποσπασματικές και οι δυσκολίες στην κατανόηση προέρχονται κύρια από το γεγονός ότι είναι άμορφο υλικό ή πολύ λίγο κρυσταλλωμένο και είναι αδιάλυτο στους κοινούς διαλύτες. Οι προσπάθειες σήμερα εντοπίζονται στη μεγιστοποίηση του φαινομένου μεταφοράς φορτίου και την κατανόηση της σχέσης μεταξύ ηλεκτρονικής και κρυσταλλικής δομής. Ένας τρόπος προσανατολισμού των πολυμερών αλυσίδων είναι η ανάπτυξή τους μέσα σε μια δομικά οργανωμένη δομή ενός φυλλόμορφου υλικού όπως το FeOCI. Έτσι προκύπτει ένα υλικό με μονοστρώματα πολυμερών αλυσίδων και μονοστρώματα FeOCI σε διαδοχή⁽²⁾.

Το FeOCl αποτελείται από οχτάεδρα που συνδέονται στις αχμές και τα άτομα Cl διαφορετικών επιπέδων συγχρατούνται με δυνάμεις Van der Waals (άξονας b κάθετος στα επίπεδα). Ελήφθησαν φάσματα Mössbauer στην περιοχή θερμοχρασιών 4.2-300K για δύο δείγματα εντεθειμένης πολυανιλίνης σε FeOCl το α-PANI_{0.17}FeOCl (ή α-(I)) και το "β"-PANI_{0.17}FeOCl (ή "β"-φάση).

Τα φάσματα Mössbauer επέτρεψαν να οριστούν δυο θερμοχρασιακές περιοχές όπου το υλικό εμφανίζεται σε διαφορετική μαγνητική κατάσταση. Το α-(Ι) πάνω από τους 70K περίπου εμφανίζει παραμαγνητική συμπεριφορά με εντοπισμένα και μη εντοπισμένα ηλεκτρόνια. Κάτω από τους 70K εμφανίζεται μαγνητική διάσπαση χαρακτηριστικό της μαγνητικής τάξης. Στην περιοχή αυτή συνυπάρχει παραμαγνητική αλληλεπίδραση με φαινόμενα ηρεμήσεως. Σε αντίθεση με το υλικό α-(Ι), τα φάσματα του υλικού της "β"-φάσης εμφανίζουν μαγνητική τάξη από τους 20K μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Επίσης στην "β"φάση παρατηρούνται υπερπαραμαγνητικά φαινόμενα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 230K.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ <u>α-PANIxFeOC1 (α-(I))</u> Παραμαγνητιχή Περιοχή

Τυπικά φάσματα Mössbauer της περιοχής 85-300K δείχνονται στο σχήμα 1. Από τα φάσματα αυτά μπορούν να βγούν τα ακόλουθα συμπεράσματα. Η απαίτηση για ανάλυση με γραμμές άνισων επιφανειών για T<RT και ίσων επιφανειών για το φάσμα της θερμοχρασίας δωματίου υποδεικνύει ότι τα άτομα του Fe υπόκεινται σε σημαντικά ανισότροπες ταλαντώσεις γύρω από τη θέση ισορροπίας τους (φαινόμενο Goldanskii-Karyagin). Η ισχύς του φαινομένου εξαρτάται από τη θερμοχρασία, γεγονός συμβιβαστό με τα πειραματιχά αποτελέσματα. Επιπλέον, τα άνισα πλάτη των γραμμών υποδειχνύουν την ύπαρξη ετερογενών υποχαταστατών του Fe³⁺. Η θερμοχρασιαχή εξάρτηση της τετραπολικής αλληλεπίδρασης(QS) και της ισομερούς μετατόπισης(IS) δεν συμβαδίζει με το φαινόμενο Doppler δεύτερης τάξης για το πλέγμα του FeOCl και είναι πολύ πιθανόν να σημαίνει ότι ο Fe³⁺ αποχτά χάποιο δισθενή χαραχτήρα σε υψηλές θερμοχρασίες, υποδειχνύοντας μια πιο εύχολη διαδιχασία μετάβασης του ηλεκτρονίου μεταξύ των δύο θέσεων του σιδήρου. Αυτή είναι η αιτία της μεταβολής της QS με τη θερμοχρασία και του μηδενισμού του φαινομένου Doppler δεύτερης τάξης στη μεταβολή της ισομερούς μετατόπισης. Επίσης η θέση αυτή ωχυροποιείται από τα πειραματικά αποτελέσματα καθόσον η επιφάνεια του Fe²⁺ ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοχρασίας από τους 89Κ στους 300Κ. Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι παρόμοιες με άλλες που εμφανίστηχαν σε περιπτώσεις ένθεσης μορίων σε FeOCl⁽²⁾. Οι παρατηρούμενες αλλαγές στην περιοχή αυτή θερμοχρασιών εξηγούνται ποιοτιχά με την αύξηση του βαθμού απεντοπισμού ηλεχτρονιαχού φορτίου μεταξύ Fe²⁺ χαι Fe³⁺ χαθώς αυξάνει η θερμοχρασία.



Σχήμα 1. Φάσματα Mössbauer της φάσης α-(I) σε διάφορες θερμοχρασίες.

Μαγνητική Περιοχή

Κάτω από τους 70Κ εμφανίζεται μαγνητική τάξη στο υλικό (σχήμα 2). Από τη θερμοχρασία αυτή και κάτω, οι γραμμές του φάσματος διαπλατύνονται και στο φάσμα εμφανίζονται παραμαγνητική και μαγνητική συνιστώσα με φαινόμενα ηρεμήσεως, τυπική συμπεριφορά υπερπαραμαγνητικού υλικού με φαινόμενα ηρεμήσεως κάτω από τη θερμοχρασία Neel. Η θερμοχρασία Neel είναι T_N ~ 70K, σημαντικά χαμηλώτερη από αυτή του FeOCl (90K). Κάτω από τους 40K δεν συμβαίνουν σημαντικές αλλαγές στο φάσμα εκτός του ότι η συνιστώσα του Fe²⁺ γίνεται ασθενέστερη από ότι στους 89K και τελικά στους 20 K είναι δύσκολο να ξεχωρίσει κανείς υπολείμματα του Fe²⁺. Η απουσία της γραμμής απορροφήσεως του παραμαγνητικού Fe²⁺ στα ~2mm/s είναι καθαρή ένδειξη ότι ο Fe²⁺ έχει μαγνητιστεί αλλά είναι πολύ δύσκολο να αναγνωριστεί

επειδή έχει επικαλυφθεί από το κατά πολύ ισχυρότερο σε ένταση φάσμα του Fe³⁺. Το γεγονός αυτό αποκλείει τον προσδιορισμό της συνεισφοράς του Fe²⁺



Σχήμα 3. Φάσματα Mössbauer της "β"-φάσης σε διάφορες θερμοχρασίες.

στα φάσματα χαμηλών θερμοχρασιών όπου δεν υπάρχουν φαινόμενα απεντοπισμού χαθώς επίσης χαι διαφορές στο συντελεστή Deby-Waller μεταξύ των θέσεων Fe^{2+} χαι Fe^{3+} . Η ασυμμετρία που παρατηρείται στο φάσμα στους 23Κ οφείλεται στο ότι οι θέσεις του Fe είναι ελαφρά διαφορετικές και σε πιθανώς προσανατολισμένο δείγμα λόγω της φύσης των χρυσταλλιτών. ένταση H του μαγνητικού πεδίου για T<30K είναι σταθερή υποδειχνύοντας ότι είναι οι τιμές χόρου. Η υπερπαραμαγνητιχή συμπεριφορά διαρχεί περίπου 30Κ χάτω από την T_N . Η μετάβαση αυτή φάσεως σχετίζεται με τη διδιάστατη μαγνητική τάξη όπου ο συσχετισμός σπιν-σπιν φαίνεται ότι προχύπτει από δρόμο υπερανταλλαγής (superexchange) όπου συμμετέχουν οι αλυσίδες πολυανιλίνης και η φυλλόμορφη δομή.

<u>"β'- Φάση</u>

Τα φάσματα της " β "-φάσης είναι τελείως διαφορετικά από αυτά της α-(I). Στο σχήμα 3 φαίνονται τυπικά φάσματα της περιοχής 20-300K.

Το φάσμα της θερμοχρασίας δωματίου αποτελείται από δύο δυάδες με IS=0.33 mm/s, QS = 0.72 mm/s και IS=1.18 mm/s και QS =2.05 mm/s αντίστοιχα. Οι τιμές υποδεικνύουν ότι ο Fe²⁺ και Fe³⁺ βρίσκονται σε θέσεις με οκταεδρική συμμετρία. Καθώς ελαττώνεται η θερμοχρασία, η συνιστώσα του Fe³⁺ περνά από υπερπαραμαγνητική περιοχή με πολύ αργό ρυθμό. Αυτό φαίνεται από την προοδευτική αύξηση του πλάτους των γραμμών και από την ελάττωση του λόγου των επιφανειών παραμαγνητικής-μαγνητικής καταστάσεως του Fe³⁺. Αντίθετα ο Fe²⁺ παραμάγνητικός σε όλες της θερμοχρασίες κάτω της θερμοχρασίας δωματίου και δεν μαγνητίζεται.

Το πλάτος των γραμμών των συνιστωσών του Fe^{2+} σε RT είναι συγχρίσιμο με το πειραματικό πλάτος 0.30 mm/s, ενώ τα πλάτη των γραμμών του Fe^{3+} είναι μεγαλύτερα εχείνων του Fe^{2+} . Το ποσοστό της συνιστώσας του Fe^{2+} στο φάσμα παραμένει σταθερό χαθώς χαμηλώνει η θερμοχρασία χαι η IS της συνιστώσας αυτής δεν ακολουθεί τη θερμοχρασιαχή εξάρτηση που αναμένεται από τη μετατόπιση Doppler δεύτερης τάξης. Οι τιμές των IS χαι QS σε RT είναι μικρότερες εχείνων του FeOCl στην ίδια θερμοχρασία αλλά στους 77Κ μόνον οι τιμές του QS διαφέρουν. Η έναρξη της μαγνητιχής τάξης εμφανίζεται στους ~270K ενώ η παραμαγνητιχή δυάδα του Fe^{3+} διατηρείται και ελαττώνεται σταδιαχά μέχρι τους 40K περίπου όπου εξαφανίζεται. Η συνύπαρξη μαγνητιχής και παραμαγνητιχής συνιστώσας σημαίνει ότι τα υπερπαραμαγνητιχά φαινόμενα στη "β"-φάση, παραμένουν σε ένα εύρος θερμοχρασιών ~230 K.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το πιο ενδιαφέρον συμπέρασμα που προχύπτει από τη σύγχριση των φασμάτων RT του α-(I) και του οξειδωμένου παραγώγου του της " β "-φάσης- είναι ότι στο α-(Ι) το φάσμα αντιστοιχεί στην κατάσταση του πλήρους απεντοπισμένου φορτίου στο χρόνο ζωής του στην διεγερμένη κατάσταση Mössbauer (μεταπήδηση ηλεκτρονίου μεταξύ Fe^{2+} και Fe^{3+}), ενώ στη "β"-φάση διατηρείται Ο εντοπισμένος χαραχτήρας των ηλεκτρονίων. Με βάση προηγούμενες εργασίες ένθεσης σε FeOCI προχύπτει μια διαφορά στην ταγύτητα μεταπήδησης του ηλεχτρονίου η οποία είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους ταχύτερη. Τα δεδομένα χαμηλών θερμοχρασιών ενισχύουν το συμπέρασμα αυτό και προσθέτουν μερικές πληροφορίες σχετικά με τις μαγνητικές ιδιότητες. Απο τη θερμοκρασιακή μεταβολή του ενεργού πεδίου προχύπτει ότι η θερμοχρασία μαγνητιχής τάξης είναι στους (67±3) K για την α -(I) xal (275±5) K για τη "β"-φάση. Η T_N για την "α"-φάση είναι μικρότερη κατά 25K περίπου από αυτήν του FeOCl. Η μαγνητική συμπεριφορά της a-(I) είναι παρόμοια με άλλα υλικά τα οποία έχουν υποστεί ένθεση ενώ για τη " β "-φάση είναι διαφορετική και ασυνήθιστη. Το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο κορεσμού που βλέπει ο Fe είναι ~42.0 T για την α-(I) και ~ 48.3 T για τη "β". Οι τιμές αυτές είναι σημαντικά μικρότερες από αυτή που αναμένεται για τρισθενή σίδηρο υψηλού σπιν (~54.0 T) ενώ της "α"-(I) είναι χαμηλώτερο αυτής του FeOCI (43.2T) και της "β" μεγαλύτερο. Το γεγονός ότι οι τιμές είναι μιχρότερες αυτής του Fe^{3+} οφείλονται είτε σε φαινόμενα ομοιοπολικότητας των δεσμών μετάλλου-γειτόνων είτε και σε φαινόμενα απεντοπισμού των φορτίων των μεταλλιχών ιόντων.

Η τιμή του υπέρλεπτου πεδίου την α-(Ι) είναι παρόμοια με αυτή άλλων παρόμοιων ενώσεων, γεγονός που σημαίνει ότι το μοντέλο υπερανταλλαγής (superexchange) μπορεί να εξηγήσει τη συμπεριφορά αυτή. Στο μοντέλο αυτό η μαχράς εμβέλειας μαγνητική τάξη επιτυγχάνεται μέσω δεσμών Fe-O-Fe στα ας επίπεδα και είναι ανεπηρέσατη από τις επιδράσεις Van der Waals μεταξύ των επιπέδων. Στην περίπτωση της "β"-φάσης η κατάσταση είναι διαφορετική και οφείλεται μάλλον στο γεγονός ότι οι δεσμοί του σιδήρου είναι διαφορετικοί από ότι σε αυτούς της α-(Ι). Επίσης το γεγονός ότι η IS και QS του Fe³⁺ του FeOCl και της "β"-φάσης σε RT διαφέρουν, συνδυασμένο το γεγονός ότι στη "β"-φάση το φορτίο εντοπίζεται στους 300K υποδεικνύει ότι οι γείτονες του σιδήρου στη "β"-φάση διαφέρουν αυτών του FeOCl (μερικά από τα Cl⁻ έχουν αντικατασταθεί από OH⁻).

Η παρουσιαζόμενη αύξηση της θερμοχρασιαχής περιοχής συνύπαρξης παραμαγνητιχής-μαγνητιχής χατάστασης των δειγμάτων α-(I) και "β"-φάσης, εξηγείται από το γεγονός της καταχερμάτισης του αρχιχού κρυστάλλου σε μιχρότερους με διάφορα μεγέθη. Από το ανωτέρω χαι από την TB προχύπτει ότι στο α-(I) έχουμε χρυσταλλίτες μιχρότερου μεγέθους αυτών του FeOCl ενώ στη "β"-φάση μεγαλύτερους.

Η επιφάνεια του Fe²⁺ της "β" δεν μεταβάλλεται με τη θερμοχρασία και δεν γίνεται μαγνητική σε χαμηλές θερμοχρασίες όπως συμβαίνει με την α-(I). Οι παρατηρήσεις αυτές υποδεικνύουν ότι οι Fe³⁺ θέσεις δεν είναι τόσο κοντά ("β"-φάση) όπως στην "α"- και πιθανόν στη "β"-φάση να υπάρχουν διακεκριμμένες περιοχές με Fe²⁺ και Fe³⁺.

Αναφορές

- Cao Y., Li S., Xue Z., Guo D. Synth. Met. 1986,<u>16</u>,305
 Wehrle B., Limbach H.H., Mortensen J., Heinze J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Mater. 1989,<u>28</u>,1741
 Wang F.S., Ge X.H. Synth. Met. 1986,<u>16</u>,99
 Tan K.L., Tan B.T.G., Kang E.T., Neoh K.G. Phys. Rev. 1989,8070.
 Baughman R.H., Wolf J.F., Eckardt H., Lajerstedt I. Synth. Met. 1988,<u>25</u>,121
- 2. Kanatzidis M.G., Wu C.-G., Marcy H.O., DeGroot D.C., Kannewurf C.R., Kostikas A., Papaefthymiou V. Adv. Mater. 1990, 2, No8, 364.
- 3. Fatseas G.A., Palvadeau P., Venien J.P. J. Sol. St. Chem. 1984,51,16

Ευστάθεια των Ιδιομορφών Συντονισμού Ανταλλαγής σε Σιδηφομαγνητικές Σφαίφες

Π. Βολταίρας[†], Χ. Μασσαλάς^{*}

1. Εισαγωγή:

Μαγνητικά φαινόμενα συντονισμού, στην οικογένεια των ferrites έχουν μελετηθεί στα τέλη της δεκαετίας του 1950 και στις ασχές της δεκαετίας του 1960. Υπάσχουν δυο είδη συντονισμού: ο σιδηφομαγνητικός συντονισμός (ferromagnetic resonance) και οι μαγνητοστατικές ιδιομοσφές (magnetostatic modes). Οι Rajagopalan και Furdyna [1] μελέτησαν φαινόμενα συντονισμού σε σφαίφες Fe3O4 διαμέτφου της τάξης του mm, με πειφάματα μαγνητοεκπομπής μικφοκυμάτων (microwave magnetotransmission experiments) και παφατήφησαν ένα νέο είδος συντονισμού, που δεν μποφούσε να περιγοραφεί με βάση τους πφοσταμεθέντες συντονισμούς. Ονόμασαν τους συντονισμούς αυτούς διαστατικούς συντονισμούς (dimensional resonance), λόγω της εξαφτήσεως τους από τη διάμετφο της σφαίφας. Σε τέτοιες μεγάλες σφαίφες η συνεισφοφά των δυνάμεων ανταλλαγής στα φαινόμενα συντονισμού είναι πολύ μικρή. Ωστόσο, στις μέφες μας υπάφχομ τεχνικές για την κατασκειή μικρών σιδηφομαγνητικών σφαιφών [2-4], που θα οδηγήσουν σε μετφήσεις αυτονισμού στην περιοχή που οι δυνάμεις ανταλλαγής, παίζουν πρωτεύοντα φόλο. Ο Aharoni [5] μελέτισε τις πίδιανές επιδράσεις των δυνάμεων ανταλλαγής στις ιδιομοφείς συντονισμού (resonace modes) για μικοξές αιδηφομαγνητικές σαμέρες. Μαι επέκτιση της εργασίας του Αnaroni παιροιοιώστηκε στην ερασία [6].

Ο σκοπός της παιρούσης εργασίας είναι η μελέτη της εξίσωσης Gilbert [7], που περιγράφει το φαινόμενο του συντονισμού σε σιδηρομαγνητικές ση αίρες, με την παιρουσία όρων απωλειών (damping lemms). Γαι τη γραμμικοποιημένη περίπτωση παιρουσιάζεται η πληρης λύση, όπως επίσης και η προσέγγιση ανταλλαγής (exchange approximation). Από μαθηματική σκοπτά το πρόβλημα έχει αναχθεί στην ελαχιστοποίηση μας κατάλληλης συνάρτησης. Για το πεδίο συντονισμού και το πεδίο μαγνήτισης, παιρουσιάζονται αριθμητικά αποτελέσματα και εξετάζεται ο ρόλος των διαστάσεων του δείγματος, της συχνότητας και της σταθεράς απόσδεσης. Το πεδίο της μαγνήτισης είναι παιρόμοιο με εκείνο της εργασίας [6], με την διαφορά ότι, στην παιρούσα περίπτωση είναι χρονωξαισμέρου» η εγκάρσια μαγνήτιση ελαττώνεται και τέλος μηδενίζεται, με την πάροδο του χρόνου, μιας και η θάνει την κατάσταση ισορορπίας κατά μήκος της διεύθυνσης του ενερού περδίου.

2. Περιγραφή του προβλήματος:

Η γενική θεωρία του συντονισμού σε σιδηφομαγνητικά υλικά, παφουσία απωλειών, περιγράψεται από τις εξισώσεις του Gilbert [7, σελ. 44].

 $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \gamma_0 \mathbf{v} \times \mathbf{H}_{cll} + \lambda M_s \mathbf{v} \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$ (1)

μe

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \frac{C}{M_{\text{s}}} \nabla^2 \mathbf{v} - \frac{1}{M_{\text{s}}} \frac{\partial \omega_{\text{t}}}{\partial \mathbf{v}} + \mathbf{H}_{\text{o}} + \mathbf{H}_{\text{m}}$$
(2)

όπου \mathbf{H}_{eff} είναι το ενεφγό πεδιο, ν το μοναδιαίο παφάλληλο διάνικημα στη διεύθυνση της μαγνήτισης. C=2A η σταθεφά ανταλλαγής. Μ_ο η μαγνήτιση χόφου, t ο χφόνος, γ_ο ο γυφομαγνητικός λόγος, ω_α η πυκνότητα ενέφγειας ανισστροπίας. \mathbf{H}_{o} το εξωτερικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και \mathbf{H}_{m} το πεδίο το οφειλόμενο στους μαγνητικούς πόλους που είναι κατανεμημένοι στον όγκο και στην επιφάνεια της σφαίφας και λείναι η σταθεφά απόσβεσης. Οι συνοριακές συνθήκες του προβλήματος είναι:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial n} = 0$$
 (3)

όπου ∂/∂n = n· V και n το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στην επιφάνεια της σφαίφας. Το πρόβλημα συμπληρώνεται από τις εξιοώσεις πεδίου, που συνδέουν το πεδίο \mathbf{H}_{m} = - ∇U με τις πηγές του -V· M ∈ V και M· n ∈ ∂V,

[🥊] Μεταπτιγχιαχός φοιτητής

Καθηγητής

$$\nabla^2 U_{in} = 4\pi M \nabla \cdot v \qquad (\pi ov V \qquad (4)$$

$$V^{-}U_{out} = 0$$
, extós tou V (5)

και τις αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες

$$U_{in} = U_{out} , \epsilon \pi i \tau \eta \varsigma \partial V$$
 (6)

$$-\frac{\partial \sigma \ln}{\partial n} + 4\pi M_{\rm s} v_{\rm n} = -\frac{\partial \sigma \partial m}{\partial n} , v_{\rm n} = n \cdot v , \epsilon \pi i \tau_{\rm N} \varsigma \partial V$$
(7)

ópon V o óykos the oraídas kau ∂V h sinoquikh the ethránem.

3. Λύση του προβλήματος:

Στα πεισάματα συντονισμού εφαρμόζεται στο δείγμα ένα μεγάλο ομοιόμορφο εξωτερικό πεδίο H₀, που διατηρεί τη μαγνήτιση σχεδόν παράλληλη μ' αυτό (έστω στη διεύθυνση Oz), ώστε τα ν_x και ν_y να είναι μικρά. Κρατώντας μόνο όρους πρώτης τάξης ως προς αυτές τις ποσότητες και θεωρώντας χρονοεξάρτηση της μουφιής () c^{ίου} η γραμμικοποιημένη μορφή των (1) είναι η ακόλουθη:

$$\left(\frac{C}{M_{s}}\nabla^{2} - H_{z}\right) v_{x} - \frac{i\omega}{\gamma_{o}} v_{y} = \frac{\partial C^{\dagger} in}{\partial x}$$

$$\left(\frac{C}{M_{s}}\nabla^{2} - H_{z}\right) v_{x} - \frac{i\omega}{\gamma_{o}} v_{y} = -\frac{\partial U_{in}}{\partial y}$$

$$(8)$$

όπου U_{in} είναι το δυναμικό λόγω της εγκάφσιας μαγνήτισης m = M_s ($v_x i + v_y j$), ω είναι η συχνότητα συντονισμού και

$$H_z = H_0 - \frac{4\pi}{3}M_s + \frac{2K_1}{M_s}$$

όπου Κ₁ είναι η σταθεφά ανισοτφοπίας.

(i) Πρωσέγγιση Ανταλλαγής:

$$\omega^{\pm} = \frac{\frac{\mu^{2} k_{n} C}{R^{2}} + M_{s} \Pi_{z}}{\left(\lambda M_{s}^{2}\right)^{2} + \left(\frac{M_{s}}{\gamma_{0}}\right)^{2}} \left(\pm \frac{M_{s}}{\gamma_{0}} + i \lambda M^{2}_{s}\right) \qquad (9)$$

Αν συμπεριληφθούν όροι απόσβεσης στις εξισώσεις χίνησης, οι ιδιοσυχνότητες είναι μιγαδικές και το μιγαδικό μέρος περιγράφει ευσταθή μετάπτωση, αν είναι θετικό, και ασταθή αν είναι αρνητικό. Για το λόγο αυτό στην περίπτωσή μας, μιας και λ>0, το πρόσημο του $Im(\omega^{\pm})$ είναι το πρόσημο του μ²_{kn} $C/R^2 + M_s H_z$ και η συνθήκη ευστάθειας είναι

$$H_0 > \frac{4\pi}{3}M_s - \frac{2K_1}{M_s} - \frac{\mu^2_{kn}C}{M_sR^2} , \qquad (10)$$

όπου μ_{kn} , είναι φίζες τις dj_n/dx = 0.

(ii) Πλήρης Λύση:

Αν υποθέσουμε ότι δεν υπάρχει εξάρτηση ωτό την γωνία φ, η γενική λύση του προβλήματος είναι

$$v_{Q} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} a_{n,k} j_{n-1} (\mu_{k} \tau) P_{n}^{1} (\cos \theta)$$

 α

μF

$$v_{q} = i \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{k} b_{n,k} i_{n-1} (\mu_{k} \tau) P_{n}^{1}(\cos\theta)$$
$$b_{n,k} = \frac{\pi S^{2} h_{r}}{\mu^{2}_{k} + \pi S^{2} (h+iN_{d}h_{r})} a_{n,k} .n \ge 1, k \ge 1$$

xai

$$a_{n+2, k} = \beta_{nk} a_{n, k} + \gamma_n a_{n-2, k}$$
, $n \ge 1, k \ge 1$

όπου j_n οι συνατοήθεις Bessel n-τάξης. P_n^1 οι προσαφτημένες συναφτήσεις Legendre, μ_k ρίζες της dj₁/dx = 0. και β_{nk} , γ_n γνωστές συνταφτήθεις των παραμέτρων του προβλήματος. Η ικανοποίηση των συνοριακών συνθηκών (3). (6) και (7) απαιτεί όπως

$$F(\alpha_{n,k}, \mu_{k}, S, h_{r}, h, N_{d}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\operatorname{Re}(K_{n,k})^{2} + \operatorname{Re}(Q_{n,k})^{2} + \operatorname{Re}(R_{n,k})^{2} + \operatorname{He}(R_{n,k})^{2} + \operatorname{He}(R_{n,k})^{2} + \operatorname{He}(R_{n,k})^{2} + \operatorname{He}(R_{n,k})^{2} \right] = 0, \quad (12)$$

όπου

$$\tau = r/R, \ h = H_z/2\pi M_s, \ h_r = \omega/2\pi M_s \gamma_0, \ R_0 = \sqrt{\Lambda}, \ A = C/2, \ S = R/R_0, \ N_d = \lambda M_s \gamma_0$$
(13)

4. Αριθμητικά Αποτελέσματα:

H féigion (12) epilénte aquimtixá, me thy bohidem tou partétou elaziotopoing *MERLIN 2.1* [8]. O prequomos, $Im(h_p) > 0$, epidentixá, me thy bohidem tou partétou elaziotopoing *MERLIN 2.1* [8]. O prequomos, $Im(h_p) > 0$, epidentixá aste va aporamisoume to oúvolo two idiotumóv pou avtiotoizeť de enotadh livin (quívoua metáption). Il metafolh tou pediou supportation idiotumóv pou avtiotoizeť de enotadh livin (quívoua metáption). Il metafolh tou pediou supportation idiotumóv pou avtiotoizeť de enotadh livin (quívoua metáption). Il metafolh tou pediou supportation idiotumóv pou avtiotoizeť de enotadh livin (quívoua metáptica). Il metafolh tou pediou supportation idiotumóv pou avtiotoizeť de enotadh livin (quívoua metáptica). Il metafolh tou rediou supportation statu provinting en existential avegó, óti to h eíval ma adfonda supáptica supulations tou *Re*(h_p), yua stadegá *Re*(h_p) au N_d. Il metafolh the existing tou *Re*(h_p), yua stadegá *Re*(h_p) au N_d. Il metafolh the existing supportation tou *Re*(h_p), yua stadegá *Re*(h_p) au N_d. Il metafolh the exist ou vatorados tou pation may vitatione, me this avaidation tou severa avaide a tradegá *Re*(h_p) au N_d. Il metafolh the exist ou vatorado statu a stadegi supportation tou severa analytica statu na adfondation and a stadegi and her ender a stadegi and the exist avaidation of the exist analytical statu analytical



Σχ. 1:Μεταβολή του h με το Re(h_r) για σταθερό N_d (S=10 για τις 1.5, S=20 για τις 2.6,S=40 για τις 3.7 και S=50 για τις 4.8).



Σχ. 2: Μεταβολή του h με το Re(h_r) για σταθεφό S (N_d = 0 για τις 4.6, N_d = 0.1 για τις 3.5 χαι N_d = 0.5 για τις 1.2).

(11)





 $t_2 > t_1$ Σχ. 4: Το διανυσματικό πεδίσ της εγκάζσιας μαγνήτισης με την πάφοδο του χρόνου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ :

- [1] S. Rajakopalan, J.K. Furdyna, Phys. Rev. B, 39, No 4, pp. 2532 2540 (1989)
- [2] V. Papacíthymiou et al , J. Appl. Phys. , 67, No 9, pp. 4487 4489 (1990)
- [3] L. Yiping et al, J. Mag. Mag. Mater., 81, pp. 321 (1989)
- [4] S. Nafis et al. IEEE Trans. Magn., MAG-25, pp. 3641 (1989)
- [5] A. Aharoni, J. Appl. Phys., 69, No 11, pp. 7762 7764 (1991)
- [6] P. A. Voltairas, C. V. Massalas and I. E. Lagaris, Int. J. Eng. Sci. (υπό δημοσίευση).
- [7] Brown W. F. Micromagnetics, J. Wiley & Sons (1963).
- [8] D. G. Papageorgiou, C. S. Chassapis and I. E. Lagaris, Comput. Phys. Commun., 52, pp. 241 (1989).

164

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ SmBa_{2-x}Sr_xCu₃O₇ Β. Ψυχάρης, Χ. Μήτρος, Ε. Γκάμαρη-Seal¢ Α. Κουφουδάκης καί Δ. Νιάρχος Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, 153 10, Αγια Παρασκευή, Αττική

Τα πρώτα μέλη (RE=La, Nd, Sm) της σειράς REBaSrCu₃O₇ είναι τετραγωνικής συμμετρίας και υπεραγώγιμα. Για την διαπίστωση της επίδρασης του ποσοστού Sr στο σημείο μετάβασης από ορθορομβική σε τετραγωνική δομή, μελετήθηκαν οι κρυσταλλογραφικές και υπεραγώγιμες ιδιότητες των ενώσεων SmBa_{2-x}Sr_xCu₃O₇ (x=0, 0.25,...,1.25). Βρέθηκε οτι το μέλος της σειράς με x=1, είναι τετραγωνικής δομής και παρουσιάζει υπεραγώγιμες ιδιότητες.

Σε σύγκριση και με την σειρά NdBa₂₋ _XSr_xCu₃O₇ όπου διαπιστώθηκε οτι η μετάβαση Ο-Τ γίνεται για x=0.6 συμπεραίνεται οτι, μικραίνοντας η ακτίνα της σπάνιας γαίας απαιτείται μεγαλύτερο ποσοστό Sr για να παρατηρηθεί η μετάβαση.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992 165

166

ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΙΠΈΣ ΜΙΚΡΩΝ ΣΩΜΑΤΙΩΝ ΣΙΑΗΡΟΥ

Β. Παπαευθυμίου¹, Α. Κωστίχας², Α. Σιμόπουλος², S. Gangopandhayay³, Γ. Χατζηπαναγής³

1. Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων,Ιωάννινα

2. Ινστιτούτο Επιστήμης Υλιχών, ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος", Αθήνα

3. Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Delaware, Newark, DE 19716, USA.

Περίληψη

Μικρά σωμάτια σιδήρου παρασκευάστηκαν με την τεχνική της εναποθέσεως από ατμούς (Vapor Deposition) και στη συνέχεια μελετήθηκε η δομή και μορφολογία και οι μαγνητικές τους ιδιότητες. Για τη μελέτη αυτών των ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκαν η φασματοσκοπία Mössbauer, μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, ακτίνες-Χ και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διελεύσεως (Transmission, TEM). Τα δεδομένα αυτών των μετρήσεων υποδεικνύουν ότι η δομή αυτών των σφαιρικών σωματίων περιλαμβάνει ένα εσωτερικό πυρήνα αποτελούμενο από α-Fe και επιφανειακά στρώματα οξειδίων του σιδήρου.

Ι.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μικρά σωμάτια έχουν ιδιότητες που είναι δραστικά διαφορετικές από αυτές των μαζικών υλικών (bulk materials). Αυτή ακριβώς η ιδιαιτερότητα των μικρών σωματίων ανοίγει ερευνητικές περιοχές με τεράστιο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον.

Τα μικρά σωμάτια βρίσκουν ευρεία χρήση στα μέσα μαγνητικών εγγραφών, στους καταλύτες, ως διαγνωστικά στην Ιατρική, καθώς και στα χρώματα και κεραμικά(1). Οι ιδιαίτερες μαγνητικές ιδιότητες των σιδηρομαγνητικών ή σιδηριμαγνητικών σωματίων προσδίδουν σ' αυτά την ιδιότητα των καλύτερων υλικών για παρασκευή μονάδων μαγνητικών εγγραφών με υψηλή πυκνότητα, πιστότητα και αθόρυβη εγγραφή(1).

Η παφασχευή των μιχφών μαγνητικών σωματίων γίνεται με διάφορες τεχνικές, όπως με χημική αναγωγή, sputtering, SMAD (Solvated metallic atom deposition) και Vapor deposition(2). Η μεγαλύτερη τιμή μαγνήτισης κόφου και συνεκτικού πεδίου για μικφά σωμάτια Fe που παφασκευασθηκαν με την τεχνική της εναποθέσεως απο ατμούς είναι 160 emu/g και 1.1 KOe αντίστοιχα(3). Η διαφορετική τιμή της μαγνήτισης κόφου των μικφών σωματίων Fe από την αντίστοιχη του μαζικού Fe (220 emu/g) αποδόθηκε στην παφουσία μη μαγνητικών στφωμάτων Fe, ή/και στην στροφή των μαγνητικών φοπών των οξειδίων που πεφιβάλλουν τα σωμάτια(4). Έτσι, οι μαγνητικές ιδιότητες αυτών των σωματίων εξαρτώνται από τον τύπο και τη σύσταση αυτών των επιφανειακών στφωμάτων που αποτελούν σημαντικό μέφος του όγκου. Συνεπώς η μελέτη και η κατανόηση αυτών των επιφανειακών στφωμάτων μπορεί να οδηγήσει στη βελτίωση των μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Μέχρι σήμεφα πολύ λίγη πειφαματική δουλειά έχει γίνει στη μελέτη της επίδρασης των επιφανειακών στφωμάτων στομιάτων των στέφηση των σωματίων Fe. Αχόμη δεν έχει ξεκαθαριστεί αν η μεγάλη τιμή των συνεκτικών οξειδίων.

Στην παρούσα εργασία μέλετώνται οι μαγνητικές ιδιότητες και η δομή μικρών σωματίων Fe που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της εναποθέσεως απο ατμούς(5). Συγκεκριμένα η εργασία αυτή περιλαμβάνει τη μελέτη της εξάρτησης των μαγνητικών ιδιοτήτων από το μέγεθος των σωματίων, τη θερμοκρασία και τα επιφανεικά οξείδια.

<u>ΙΙ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ</u>

Στην παρούσα εργασία η παρασκευή των μικρών σωματίων Fe έγινε με τη γνωστή τεχνική της εναποθέσεως απο ατμούς. Μεταβάλλοντες κατάλληλα την πίεση του αργού από 0.5 μέχρι 8.0 Torr και τη θερμοκρασία της πηγής από 1260°C μέχρι

1600°C παρασκευάστηκαν σωμάτια με διαμέτρους από 30 μέχρι 500 Å (5). Μετά την παρασκευή τα σωμάτια αφέθηκαν μέσα στη συσκευή για μερικές ώρες σε περιβάλλον αποτελούμενο από αραιό μίγμα Αργού και αέρα ($V_{Ar}/V_{O2} \sim 3000$)

ώστε να επικαλυφθούν με ένα λεπτό στρώμα οξειδίων του σιδήρου που θα τα προστατεύει από ανάφλεξη όταν έρχονται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Αχόμη τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις κλείστηκαν σε ειδικούς υποδοχείς (holders) ώστε να αποφευχθεί η παραπέρα οξείδωσή τους. Το μέγεθος χαι η δομή των παρασχευασθέντων σωματίων μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μιχροσχοπίου διελεύσεως (ΤΕΜ) και αχτίνων -Χ. Με τη χρήση μαγνητομέτρου SOUID μετρήθηκε ο βρόγχος υστερήσεως αυτών των σωματίων σε θερμοκρασίες 10-300K και σε μαγνητικά πεδία μέχρι 55 KOe. Τέλος με τη φασματοσκοπία Mössbauer αναγνωρίστηχαν και υπολογίστηκαν τα ποσοστά του α-Fe και των οξειδίων του σιδήρου και μελετήθηκε η μαγνητική κατάσταση των φάσεων του Fe σε θερμοχρασίες από 4.2 μέχρι 300K.

ΠΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

 Α. Δομή-Μορφολογία των σωματίων.
 Η μελέτη με ακτίνες Χ έδειξε κυρίως ότι στα σωμάτια αυτά υπάρχει α-Fe χαι μιχρά ποσοστά Fe2O3 ή/χαι Fe3O4. Οι γραμμές των φασμάτων αχτίνων Χ που οφείλονται στα οξείδια του σιδήρου είναι αρχετά διαπλατυσμένες δείχνοντας ότι τα οξείδια είναι διαμερισμένα σε μιχρά σωμάτια.

Η μελέτη της χουσταλλιχής δομής-μορφολογίας με ΤΕΜ έδειξε ότι υπάρχει μια κατανομή μεγεθών των σωματίων (σχήμα 1) και ότι στα μικρότερα σωμάτια η χατανομή αυτή είναι στενότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη των μεγαλυτέρων μεγεθών. Ακόμη το σχήμα αυτών των σωματίων είναι περίπου σφαιρικό και τα μεγαλύτερα σωμάτια εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση σχηματισμών αλυσίδων. Τέλος οι φωτογραφίες ΤΕΜ έδειξαν ότι στα περισσότερα σωμάτια υπάρχει ένα σκοτεινό τμήμα στο εσωτερικό των σωματίων περιβαλλόμενο από ένα λιγότερο σκοτεινό χυχλικό δίσκο. Αυτό πιθανόν να οφείλεται είτε στο μεταλλικό α-Fe που βρίσκεται στο εσωτερικό και στα επιφανειακά οξείδια είτε στο διαφορετικό contrast του Μικροσκοπίου λόγω του διαφορετικού πάχους του εσωτερικού από αυτό της επιφάνειας των σφαιρικών σωματίων.

Β. Μαγνητικές Ιδιότητες

Βρέθηχε ότι οι μαγνητιχές ιδιότητες των σωματίων του Fe εξαρτώνται έντονα αφενός από το μέγεθος τους και αφετέρου από το ποσοστό των υπαρχόντων επιφανειαχών οξειδίων. Σ' αυτή την εργασία έγινε μια εχτενής μελέτη για να γίνει κατανοητή η εξάρτηση των μαγνητικών ιδιοτήτων από αυτούς τους παράγοντες.

1. Μαγνήτιση Κόρου (Ms)

Η μαγνήτιση χόρου προσδιορίστηκε από τα διαγράμματα της μαγνήτισης Μ ως συνάρτηση του $\frac{1}{H^2}$ και σε προέκταση της καμπύλης αυτής σε άπειρα πεδία.

Έτσι η τιμή της μαγνήτισης χόρου (Ms) βρέθηκε ότι αυξάνει με την αύξηση του

μεγέθους των σωματίων (σχήμα 2). Τα σωμάτια με διαμέτρους από 30 μέχρι 200 Å έδωσαν τιμές από 25 μέχρι 190 emu/g αντίστοιχα (σχήμα 2). Η μείωση της τιμής M_s με τη μείωση του μεγέθους των σωματίων σχετίζεται με την αύξηση του λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο καθώς μικραίνει το μέγεθος των σωματίων και συνεπώς με την αύξηση της συνεισφοράς των επιφανειαχών οξειδίων. Οι τιμές όμως της μαγνήτισης Ms που είναι μιχρότερες από 80 emu/g (Ms για μαζικά οξείδια του σιδήρου) είναι δύσχολο να εξηγηθούν. Οι τιμές αυτές πιθανόν να οφείλονται στην υπαρξη διαμαγνητιχών επιφανειαχών στρωμάτων ή στην υπαρξη χάποιας στροφής των σπιν (spin canting) στα εξωτεριχά στρώματα των σωματίων(4).

Στο σχήμα 2 παρατηρούμε ότι βασικά υπάρχουν δύο ομάδες σημείων. Η μία περιλαμβάνει τις τιμές για $\frac{1}{d} \le 0.022$ Å⁻¹ και η άλλη τις τιμές για $\frac{1}{d} > 0.022$ Å⁻¹ Στην πρώτη ομάδα ανήχουν τα σωμάτια που είναι σχετιχά μεγάλου μεγέθους και συνεπώς μπορούμε να υποθέσουμε ότι το επιφανειαχό στρώμα των οξειδίων έχει rácos dr<< d. Antíbeta στη δεύτερη ομάδα ανήκουν σωμάτια όπου dr<d.



Σχήμα 1. Κατανομή μεγεθών των σωματίων ενός τυπικού δείγματος Fe.

<u>Σχήμα 2.</u> Εξάρτηση της μαγνήτισης κόρου με το μέγεθος των σωματίων.

Έάν επιχειρήσουμε να φέρουμε την καλλίτερη ευθεία στην πρώτη και στη δεύτερη ομάδα μπορούμε να δούμε ότι ο άξονας Υ τέμνεται στην τιμή 220 emu/g (M_S για μαζικό Fe) ενώ ο άξονας Χ τέμνεται στην τιμή 0.027 Å⁻¹ και 0.066 Å⁻¹ από την πρώτη και δεύτερη ευθεία αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει ότι τα σωμάτια με διάμετρο >200 Åέχουν τιμή M_S ίση με αυτή του μαζικού α-Fe και ότι το πάχος του διαμαγνητικού στρώματος εκτιμάται ότι κυμαίνεται από 7-17 Å για σωμάτια με διαμέτρους από 50-180 Å Ακόμη η γραμμική εξάρτιση της M_S με το $\frac{1}{d}$ ενισχύει την άποψη ότι η μαγνήτιση επηρεάζεται σημαντικά από τα επιφανειακά στρώματα.

Για να μελετήσουμε την μαγνητική κατάσταση του σιδήφου και των οξειδίων του Fe μετρήσαμε φάσματα Mössbauer σε θεομοκρασίες από 4.2 μέχρι 300K. Ένα τυπικό σύνολο τέτοιων φασμάτων δείχνεται στο σχήμα 3(6). Η ανάλυση αυτών των φασμάτων σε 4.2 K έγινε με υπέρθεση μιας μαγνητικής υπέρλεπτης συνιστώσας που αποδίδεται στον α-Fe και μιας συνιστώσας με υπερλέπτους παραμέτρους τυπικές για οξείδια του Fe σε μορφή Fe3O4 ή γ-Fe2O3. Ακόμη με την υπόθεση ότι όλες οι εμφανιζόμενες φάσεις του Fe έχουν ίσους παράγοντες Debye-Waller υπολογίσαμε τα σχετικά ποσοστά του α-Fe και των φάσεων των οξειδίων του Fe. Χρησιμοποιώντας τώρα αυτά τα ποσοστά και τις τιμές Ms για τα μαζικά υλικά υπολογίσαμε την αναμενόμενη τιμή Ms για ορισμένα μεγέθη των σωματίων (πίνακας 1). Ακόμη πρέπει να σημειώσουμε ότι δεν παρατηρήθηκαν διαμαγνητικές φάσεις του Fe στα δείγματα που μελετήσαμε.

Μέγεθος σωματίου d (Å)	a-Fe wt. %	οξείδια Fe wt.%	Μαγνήτιση (Mössbauer) (emu/g)	Μαγνήτιση (SQUID) (emu/g)	% Απόκλιση
275	41.6	58.4	144.6	150	3.6
214	27.8	72.2	126.6	135	6.22
113	30.0	10.0	129.5	120	-7.92
100	16.5	83.5	112.0	91	-23.08
88	7.3	92.7	100.2	65	-54.15

Πίνακας 1. Σχετικά ποσοστά των φάσεων α-Fe και οξειδίων του σιδήρου και τιμές της μαγνήτισης κόρου.

Στον πίναχα 1 μποgούμε να δούμε ότι για τα μεγαλύτεga σωμάτια η αναμενόμενη και η πειgaματικά μετgούμενη τιμή Ms σχεδόν συμπίπτουν ενώ για τα μικgότεga σωμάτια οι αποκλίσεις είναι σημαντικές. Αυτές οι αποκλίσεις μποgούν να εξηγηθούν με την ύπαgξη κλίσεως του σπίν (spin canting) στα επιφανειακά στgώματα των οξειδίων.



Σχημα 3. Φάσματα Mossbauer μικρών σωματιων Fe με διάμετρο d= 130 Å

2. Συνεκτικό Πεδίο (Η_c)

Το συνεκτικό πεδίο βρέθηκε ότι εξαρτάται έντονα από το μέγεθος των σωματίων (σχήμα 4)(7). Η μείωση της τιμής Ης με τη μείωση του μεγέθους πιθανόν να οφείλεται στα επιφανειαχά οξείδια ή/χαι σε θεομιχά φαινόμενα που είναι έντονα σε σωμάτια μεγέθους μικροτέρου της μιας μαγνητικής Ă (~ 200 για α-Fe). Н περιοχής μεγαλύτερη τιμή του Ης σε θερμοχρασία περιβάλλοντος (RT) είναι 1050 Oe για σωμάτια διαμέτρου 140 Å, ενώ τα σωμάτια με διαμέτρους < 50 Å έχουν σχεδόν μηδενική τιμή Ης. Για να μηδενισθεί η Ă επίδραση των θερμικών φαινομένων έγιναν μετρήσεις σε θέρμοχρασίες T<RT. н θερμοκρασιακή εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου δείχνεται στο σχήμα 5. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5 η θερμοχρασιαχή εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου είναι εντονότερη στα μιχροτέρου μεγέθους σωμάτια. Αυτή η εξάρτηση πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το εσωτερικό μέρος αυτών των σωματίων (α-Fe) αισθάνεται ισχυρότερα την επίδραση των επιφανειαχών οξειδίων αφού στα μικρότερα σωμάτια ο λόγος

επιφάνειας/εσωτερικό μέρος γίνεται μεγαλύτερος και συνεπώς οι αλληλεπιδράσεις της ενδοεπιφάνειας επηρεάζονται εντονώτερα από τα επιφανειακά οξείδια. Ακόμη η επιφανειαχή ανισοτροπία θα μπορούσε να επηρεάσει την τιμή Hc. Ο μηδενισμός

της τιμής H_c σε T>150K σε σωμάτια διαμέτρου μικρότερης 50 Å μπορεί να εξηγηθεί με την υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά των επιφανειακών οξειδίων του Fe. Η θερμοχρασία blocking αυτών των οξειδίων που προσδιορίσθηχε με τη φασματοσχοπία Mössbauer συμπίπτει με τη θερμοχρασία μηδενισμού της τιμής H_c.







Εξάρτηση του συνεκτικού <u>Σχήμα 5.</u> πεδίου με τη θερμοκρασία.

Συνεπώς η επίδραση της υπερπαραμαγνητικής επιφάνειας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τιμής Ης χαθώς η θερμοχρασία αυξάνει. Η επίδραση αυτή γίνεται μέσω αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής στην ενδοεπιφάνεια εσωτερικού μέρουςεπιφανειαχών στρωμάτων αυτών των σωματίων.Οι τιμές του Ης των μιχρών σωματίων του Fe δεν είναι δυνατόν να εξηγηθούν λαμβάνοντας υπόψη τις μέσες τιμές μαγνήτισης και μαγνητοκουσταλλικής ανισοτροπίας του α-Fe και οξείδια του Fe και χρησιμοποιώντας το μοντέλο των Stoner και Wohlfarth για μή αλληλεπιδρώντα μοναδικών περιοχών σωμάτια (Single domain particles) με ανισοτροπία σχήματος ή μαγνητοχουσταλλική ανισοτροπία(8). Χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα της μαγνητίσεως και γνωστές σχέσεις του μαγνητισμού έγινε προσπάθεια εχτιμήσεως της ενεργού σταθεράς ανισοτροπίας Κ χαι του συνεκτιπού πεδίου H_c αυτών των σωματίων(8) (Πίνακας 2). Έτσι οι πειραματικές τιμές της σταθεράς Κ είναι μεγαλύτερες κατά μία τάξη μεγέθους από την αντίστοιχη τιμή του μαζιχού Fe και οξειδίων του σιδήρου(5). Η μεγάλη αυτή ανισοτροπία και η ασυμφωνία των πειραματικών τιμών και θεωρητικών τιμών H_c στα μιχρότερα σωμάτια πιθανόν να οφείλεται στην μορφολογία αυτών των σωματίων και ιδιαίτερα στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις των επιφανειακών οξειδίων με το εσωτερικό μέρος (9).

Πίνακας 2. Τιμές συνεκτικού πεδίου υπολογισμένες με το μοντέλο των Stoner και Wohlfarth λαι τιμές της ενεργού σταθεράς Κ υπολογισμένες με το νόμο της προσεγγίσεως σε κόρο.

Μέγεθος σωματίου dcore d (Å)	K(ergs/cm ³)	Η _C ^K (Oe) μονοαξονική [<u>0.96K</u>]	H _c ^K (Oe) κυβική [<u>0.64K</u> M _s]	Η _C (Oe) Πειραματική (T = 10K)	M _S πειραματική (emu/g)
33	4.9 x 10 ⁶	11615	7600	2400	52.6
44	3.7 x 10 ⁶	12400	8098	2570	37.2
84	2.5 x 10 ⁶	3414	2230	1750	91.3
121	2.1 x 10 ⁶	1370	1000	1425	191.0

ΙΥ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα αυτής της μελέτης μπορούν να συνοψιστούν στα παραχάτω:

Η δομή των σωματίων περιλαμβάνει α-Fe στο εσωτερικό μέρος και οξείδια 1. στην επιφάνεια.

2. Τα επιφανειαχά οξείδια είναι σε μορφή πολύ μιχρών σωματίων με υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά σε T<RT για ορισμένα μεγέθη.

3. Η εξάρτηση της μαγνήτισης χόρου με το μέγεθος των σωματίων οφείλεται στην παρουσία των επιφανειακών οξειδίων.

Δεν παρατηρήθηκαν διαμαγνητικά στρώματα Fe και συνεπώς οι πολύ μικρές 4. τιμές Ms στα πολύ μιχρά σωμάτια οφείλονται σε στροφή των σπιν των επιφανειαχών οξειδίων, χαι

Η αλληλεπίδραση μεταξύ του υπερπαραμαγνητιχού στρώματος των οξειδίων 5. και του α-Fe στο εσωτερικό των σωματίων έχει ως αποτέλεσμα τις μεγάλες τιμές συνεκτικών πεδίων σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Βιβλιογραφία

- E.Matijevic, Mater. Res. Bul. XIV, 19 (1989), M. Ozaki, Mater. Res. Bull. XIV, 35(1989).
 A. Hayashi, J. Vac.Sci. Technol. A 5, 1375 (1987).

- A. Hayashi, J. Vac.Sci. Technol. A 5, 1375 (1987).
 A. Tasaki, M. Takao, and H. Tokunaga, Jpn. J. Appl. Phys.13, 271 (1974).
 A. E. Berkowitz, W.J. Schuele, and P.J. Flanders, J.Appl. Phys. 39, 1261 (1968), A.H. Morrish, K. Haneda, and P.J. Schurer, J. Phys. (Paris) Collow. 37, C6-301 (1976), J.M.D. Coey and D. Khalafella, Phys. Status Solidi A 11, 229 (1976).
 S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B. Dale, C. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou and A. Kostikas, Phys. Rev. B45, 9778 (1992).
 V. Papaefthymiou, A. Kostikas, A. Simopoulos, D. Niarchos, S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis and C. Sorensen, J. Appl. Physics 67, 4887,(1990).
 E.F. Kneller and F.E. Luborsky, J.Appl. Phys. 34, 656 (1963).
 B.D. Cullity. Introduction to Magnetic Materials (Addison-Wesley, Reading, MA, 1972).

- 8. B.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials (Addison-Wesley, Reading, MA, 1972).
- 9. K.N. Troxidou, C.M. Soukoulis, A. Kostikas and G.C. Hadjipanayis, Proceedings of the International Conference on Magnetism, Edinburgh, 1991 edited by S.B. Palmer.

Μαγνητικές και Κουσταλλογραφικές Ιδιότητες του NdFe10M02N0.5

Β. Παπαευθυμίου¹, Α. Μουκαρίκα¹, Y.Z.Wang²,
 G.C. Hadjipanayis², Z.X. Tang²,

1 Τμήμα Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

2 Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, DE 19716, U.S.A

Περίληψη

Δείγματα NdFe10M02N0.5 παρασχευάστηχαν με θέρμανση σχόνης NdFe10M02 σε ατμόσφαιρα N2. Το νιτριδιωμένο υλιχό διατηρεί την δομή τύπου ThMn12 που είχε το μητριχό υλιχό αλλά ο όγχος της μοναδιαίας χυψελίδας αυξάνεται χατα 3%. Φάσματα Mössbauer και πειράματα περίθλασης νετρονίων έδειξαν οτι τα άτομα του αζώτου χαταλαμβάνουν τις 2b θέσεις ενώ τα άτομα του Mo μοιράζονται τις 8i θέσεις μαζύ με τον Fe. Η θερμοχρασία Curie αυξάνεται εντυπωσιαχά χατά 150K περίπου. Η χρυσταλλιχή ανισοτροπία αλλάζει χαι απο ανισοτροπία χώνου στο μητριχό υλιχό μετατρέπεται σε αξονιχή στο νιτριδιωμένο υλιχό σε χαμηλές θερμοχρασίες. Τούτο αποδίδεται στις τοπιχές ηλεχτρονιαχές χαι χρυσταλλογραφιχές μεταβολές που επέρχονται λόγω της ένθεσης του Αζώτου.

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκε οτι ένθεση ατόμων N και C σε ενδομεταλλικές ενώσεις Σπανίων Γαιών-Στοιχείων Μετάπτωσης ειχε ως αποτέλεσμα την ουσιαστική καλλιτέρευση των μαγνητικών ιδιοτήτων. Τα υλικά που μελετήθηκαν διεξοδικά είναι R2Fe17 και RFe11Ti [1-9]. Πρόσφατα μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών RFe10V2N_X και RFe10Mo2N_X από τους Wang κ.ά. [10-11] και Anagnostou κ.ά.[12], αντίστοιχα.

Με σχοπό την χαλλίτερη χατανόηση του ρόλου του Ν στα υλικά της τελευταίας χατηγορίας, μελετήσαμε τα υλικά αυτά με φασματοσχοπία Mössbauer και περίθλαση νετρονίων. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών για το υλικο NdFe10Mo2N0.5. Παράλληλα γίνεται μια προσπάθεια να συσχετισθούν οι χρυσταλλογραφικές με τις μαγνητικές μεταβολές λόγω της ένθεσης του Ν στην δομή.

Πεισαματιχές Μετρήσεις χαι Αποτελέσματα

Το μητρικό υλικό NdFe₁₀Mo₂ παρασκευάστηκε με την τεχνική arcmelting. Ακολούθησε θέρμανση του υλικού (annealing) στους 1000° C οπότε και προέκυψε το μονοφασικό υλικό NdFe₁₀Mo₂. Η νιτριδίωση έγινε σε ατμόσφαιρα αερίου N₂ για 2.5 ώρες σε 600° C.

Τα υλικά μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ, περίθλαση νετρονίων, φασματοσκοπία Mössbauer και μαγνητικές μετρήσεις.

Οι ακτίνες-Χ στο μητρικό και νιτριδιώμένο υλικό αποδεικνύουν οτι η δομή των δύο υλικών είναι η δομή 1:12 με την μόνη διαφορά οτι ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας αυξάνεται κατά 3% (σχήμα 1).

Η περίθλαση νετρονίων έδειξε ότι τα άτομα του αζώτου καταλαμβάνουν τις ενδοπλεγματικές θέσεις 2b(0 0 1/2) της ομάδας χώρου 14/mmm και ότι η κατάληψη της θέσης αυτής από το N γίνεται κατά 50%. Η περίθλαση νετρονίων



Σχήμα 1. Διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων - Χ

και η φασματοσχοπία Mössbauer δείχνουν οτι το Μο καταλαμβάνει την θέση 8i κατά το ήμισυ μαζύ με Fe.

Η φασματοσχοπία Mössbauer δίνει άμεσα πληροφορίες για τα άτομα του Fe, αλλά έμμεσα για ολόκληση την μοναδιαία κυψελίδα. Φάσματα Mössbauer του αρχικού (Ι) και του νιτριδιωμένου (ΙΙ) υλικού ελήφθησαν σε θερμοκρασίες από 20-293K. Αντιπροσωπευτικά φάσματα Mössbauer φαίνονται στο σχήμα 2. Η ανάλυση των φασμάτων δείχνει οτι τα άτομα του Fe κατανέμονται στην μοναδιαία χυψελίδα χατά τον αχόλουθο τρόπο: f-θέση (8Fe, 0.0 Mo), i-θέση (5.2 Fe, 2.8 Mo), j-θέση (6.8 Fe, 1.2 Mo). Η χατάληψη των θέσεων από Fe και Mo από κοινού έχει σαν αποτέλεσμα οι γραμμές Mössbauer να είναι διαπλατυσμένες. Επίσης είναι φανερό ότι η νιτριδίωση έχει αποτέλεσμα την εμφάνιση μεταλλικού Fe σε ποσοσοστό 5%, με προσμίζεις Mo. Στο σχήμα 2 φαίνονται τα φάσματα Mössbauer πριν και μετά την νιτριδίωση σε διάφορες θερμοκρασίες μέτρησης. Στο Πίναχα Ι αναγράφονται οι παράμετροι των υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων όπως προχύπτουν από την θεωρητική ανάλυση των φασμάτων αυτών. Όπως φαίνεται στον Πίναχα αυτόν η αύξηση του υπέρλεπτου πεδίου που εμφανίζεται μετά την νιτριδίωση του υλικού είναι σημαντική. Ακόμη το θυγατρικό υλικό εμφανίζεται να έχει μεγαλύτερη Ισομερή Μετατόπιση. Τούτο αποδίδεται στον εντοπισμό των 3d ηλεκτρονίων του Fe λόγω της παρουσίας του ενδοπλεγματικού N.

Ο Πίνακας 2 συγκεντρώνει τα αποτελέσματα των Μαγνητικών Μετρήσεων. Παρατηρούμε εδώ οτι η παρουσία του Ν αυξάνει την θερμοκρασία Curie κατά 150 Κ και οτι το Κρυσταλλικό Ανισοτροπικό πεδίο 7/πλασιάζεται. Η ΔΕΜ (Διεύθυνση Εύκολης Μαγνήτισης) υπολογίστηκε με το "πρότυπο του απλούιόντος" (13) και βρέθηκε να παραμένει σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος αξονική,





Σχήμα 2. Φάσματα Mössbauer σε σε διάφορες θερμοκρασίες.

		(1)				
	295K	220K	180K	90K	20K	
δ(mm/sec) ΔEQ(mm/sec) H(KG) ΔH(KG)	-0.125 0.04 64 27	f -0.085 -0.08 105 34	-0.054 -0.07 126 35	-0.014 -0.006 155 29	-0.03 -0.006 168 26	
δ(mm/sec) ΔEQ(mm/sec) H(KG) ΔH(KG)	-0.107 0.04 115 24	j -0.085 0.04 155 22	-0.055 0.06 171 19	-0.016 0.006 200 21	0.00 0.006 212 20	
δ(mm/sec) ΔEQ(mm/sec) H(KG) ΔH(KG)	0.00 0.08 158 30	i 0.035 -0.04 201 27	0.054 -0.06 223 30	0.104 -0.06 255 34	0.135 -0.02 266 37	

Πίναχας 1. Παράμετροι Mössbauer του αρχιχού (Ι) και του νιτριδιωμένου (ΙΙ) υλικού

		(II)		-		
	295K	180K	90K	20K		
		f				
δ(mm/sec)	-0.02	0.03	0.06	0.08		
ΔEQ(mm/sec)	0.06	0.08	0.09	0.09		
H(KG)	154	170	184	191		
∆H(KG)	55	51	45	41		
		j ·				
δ(mm/sec)	-0.03	0.03	0.06	0.07		
ΔEQ(mm/sec)	-0.06	0.02	-0.03	0.06		
H(KG)	184	221	238	246		
<u>∆H(KG)</u>	56	41	34	30		
		i				
δ(mm/sec)	0.00	0.03	0.06	0.10		
$\Delta EQ(mm/sec)$	0.02	-0.01	0.02	0.05		
H(KG)	247	275	292	296		
$\Delta H(KG)$	24	22	22	19		
α-Fe(Mo)						
δ(mm/sec)	0.05	0.03	0.10	0.15		
ΔEQ(mm/sec)	-0.06	0.02	0.08	0.06		
H(KG)	317	326	334	337		
$\Delta H(KG)$	3.0	3.0	3.0	3.0		

δ: Ισομερής μετατόπιση (Fe), ΔE_Q : Τετραπολική αλληλεπίδραση, Η: Υπέρλεπτο πεδίο, ΔH : Κατανομή Υπέρλεπτου πεδίου.

Πίνακας 2. Θερμοκρασία Curie T_c, Μαγνήτιση κόρου (M_s), Ανισοτροπικό Πεδίο (ΒΑ), και Διεύθυνση Εύχολης Μαγνήτισης (ΔΕΜ) στο αρχικό και νιτριδιωμένο υλιχό.

Υλικό	Tc (K)	Ms (Am ² /kg) 10K 300K	B _A (T) 10K 300K	ΔΕΜ 10K 300K
NdFe ₁₀ Mo ₂	435	111 93	2 1	κωνική c-άξονας
NdFe ₁₀ Mo ₂ N _{0.5}	585		14.2 6.8	c-άξονας c-άξονας

Βιβλιογραφία

- N.C.Liu et al. J.Appl.Phys. 61,3574(1987) 1.
- D.B.de Mooij et al. J.Less Common Met. 142,349(1988) 2.
- X.P.Zhong et al.J.Magn.Magn.Mat.86,333,(1990) 3.
- M.W.Dirken et al. J. Less Common Met. 155,339(1989) 4.
- 5. Y.Z.Wang et al. J.Appl.Phys. 69,5565 (1991)
- 6.
- 7.
- 8.
- 9.
- 10.
- Y.Z. wang et al. J.Appl.Phys. 69,5565 (1991)
 J.M.D.Coey et al. J.Magn. Magn. Mat. 87, L251 (1990)
 H. Sun et al. J.Phys. Cond. Mat. 2, 6465 (1990)
 Ying-Chang Yang et al. Sol. Stat. Commun. 78, 317,(1991)
 Ying-Chang Yang et al. Appl. Phys. Lett. 58 (18), 2042 (1991)
 Y.Z. Wang et al. J. Appl. Phys. 70, 6009 (1991)
 Y.Z.Wang, G.C.Hadjipanayis et al. J. Magn.Magn.Mat 104-107,1132 11. (1992)
- 12. M. Anagnostou et al. in press
- 13. Ying_Chang Yang et al. J. Appl. Phys. 70, 6574 (1991)

ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ CaVO3

Γ. Νικολαϊδης, Μ. Hirabayashi⁺, H. Kobayashi⁺ Γ.Ζουγανέλης⁺

Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος", Αγία Παρασκευή Αττικής +ETL,1-1-4 Umezono, Tsukubashi, Ibaraki 305, JAPAN

Η μελέτη των περοβσκιτών είναι σημαντική για τη κατανόηση των μηχανισμών της υπεραγωγιμότητας, λόγω της υψηλής συμμετρίας πού παρουσιάζει η δομή τους και της δομικής τους σχέσης με τους υπεραγωγούς υψηλής T_c. Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες με ας και dc τεχνικές δείχνουν ότι στούς 110K υπάρχει μία αλλαγή μαγνητικής φάσης που μπορεί να εξηγηθεί με ασθενή αντισιδηρομαγνητική μετάβαση. Αυτό είναι αντίθετο με την παραμαγνητική συμπεριφορά Pauli που αναμένεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία[1].

[1] D. Rogers et al. J. Appl. Phys. 37 (1966)1431

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

MEΛΕΤΗ ΜΕ ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟ (NQR) ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΑ 75 As ΣΤΟΝ ΜΙΚΤΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟ Rb_{1-x}(NH₄)_xH₂AsO₄ (x=0.01).

Γ. ΠΑΠΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ, Γ. ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ, Φ. ΜΗΛΙΑ Ε.Κ.Ε.Φ.Ε "ΛΗΜΟΚΡΙΤΟΣ" ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ, 153 10 ΑΓ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΙΙ ΑΤΤΙΚΗΣ.

εισαιώγη

 Ω ς πρωτονικά ψευδοσπίν γυαλιά [1] χαρακτηρίζονται τα στερεά διαλύματα σιδηροηλεκτρικών [RbH₂AsO₄ (RDA), KH₂AsO₄ (KDA), κ.α] και αντισιδηροηλεκτρικών [(NH₄)H₂AsO₄ (ADA), (NH₄)H₂PO₄ (ADP)] [2] κρυστάλλων όπως είναι οι κρύσταλλοι Rb_{1-x}(NH₄)_xH₂AsO₄ (RADA), K_{1-x}(NH₄)_xH₂AsO₄ (KADA), Rb_{1-x}(ND₄)_xD₂AsO₄ (D-RADA) κ.ο.κ[3-5].

Στους καθαρούς κρυστάλλους RDA και ADA τα πρωτόνια των υδρογονικών δεσμών O-H...O είναι στην υψηλής θερμοκρασίας παραηλεκτρική φάση τυχαία κατανεμημένα μεταξύ των δύο ελαχίστων του δυναμικού του υδρογονικού δεσμού ενω στην χαμηλής θερμοκρασίας φάση εμφανίζεται σιδηροηλεκτρική τάξη ή αντισιδηροηλεκτρική τάξη των διπόλων στο RDA και ADA αντίστοιχα. Στους μικτούς κρυστάλλους η τυχαία χωρική κατανομή των ιόντων (NH4)⁺ σε συνδυασμό με τις ανταγωνιστικές σιδηροηλεκτρικές και αντισιδηροηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις οδηγούν στην εμφάνιση της πρωτονικής υαλώδους φάσης. Απο το διάγραμμα φάσης (T-x) όπως αυτό προκύπτει απο διηλεκτρικές μετρήσεις [6] συμπερένουμε οτι, στην περιοχή χαμηλών προσμίζεων 0.04<x<0.1 συνυπάρχουν η σιδηροηλεκτρικη φάση μαζί με την υαλώδη φαση. Ενω για ακόμα πιο μικρές προσμίζεις υπάρχει μονο η σιδηροηλεκτρική φάση.

Ωστόσο η ασύμμετρη μορφή της φασματικής γραμμής πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού με τετραπολική διαταραχή του πυρήνα ⁸⁷Rb 1/2→-1/2 στον κρύσταλλο Rb_{1-x}(NH4)_xH₂PO₄ (x=0.55) φανερώνει μια γκαουσιανή κατανομή τυχαία πολωμένων περιοχών για θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες απο την T_g, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα η παράμετρος τάξης της υαλώδους φάσης q_{EA} να έχει μη μηδενική τιμή $(q_{EA} \neq 0)$ για T>T_g [7] $(q_{EA} = 1/N \Sigma_i < S_i^z > 2$ οπου S_i^z = ± 1 είναι τα Ising ψευδοσπίν μέσω των οποίων περιγράφεται η κίνηση του πρωτονίου στο δυναμικό του υδρογονικού δεσμού O-H..O [2]). Τ_g είναι η θερμοκρασία όπου το πραγματικό μέρος (ε_a') της διηλεκτρικής διαπερατότητας είναι μέγιστο, για ορισμένη συχνότητα.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζουμε μετρήσεις NQR του πυρήνα ⁷⁵As στους κρυστάλλους RADA (x=0.01) και RDA με σκοπό την λεπτομερέστερη μελέτη του διαγράμματος φάσης για πολύ μικρές τιμές της συγκέντρωσης x. Συγκεκριμένα παρουσιάζουμε :1) Την συχνότητα τετραπολικού συντονισμού ν_Q ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. 2) Την μορφή της φασματικής γραμμής NQR ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. 3) Το εύρος της μη ομοιογενούς φασματικής γραμμής και το εύρος της ομοιογενούς γραμμής (Δν_{hom}≈ 1/πT₂) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για τον προσδιορισμό της μορφής του φάσματος NQR του πυρήνα ⁷⁵As τοσο στον καθαρό κρύσταλλο RDA όσο και στον μικτό κρύσταλλο RADA χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της σάρωσης συχνοτήτων της σπιν -ηχώς .(Hahn σπιν - ηχώ : παλμός 90° -χρόνος τ -παλμός 180° -χρόνος τ -ηχώ). Ο χρόνος αποδιέγερσης σπιν-σπιν T₂ (δηλ. το εύρος της ομογενούς φασματικής γραμμής) προσδιορίστηκε απο την εξάρτηση της έντασης της ηχώς απο την χρονική απόσταση μεταξύ των παλμών 90° και 180°. Το πλάτος του παλμού 90° ήταν περίπου 2μsec. Κατά την διάρκεια του πειράματος το δείγμα βρίσκονταν μέσα σ'ένα ειδικά σχεδιασμένο φούρνο. Ενώ ενα θερμοστοιχείο χρωμίουκονσταντάνης χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της θερμοκρασίας με ακρίβεια 0.02K σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Για την βελτίωση του λόγου σήματος προς θόρυβο κοντά ο την θερμοκρασία Τ_c κάθε μέτρηση ήταν ενα άθροισμα 10.000 επαναλήψεων.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο Σχήμα 1 φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας τετραπολικού συντονισμού ν_Q στον καθαρό (RDA) και μικτό (RADA) κρύσταλλο. Στην περίπτωση του καθαρού κρυστάλλου η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνοτητας ν_Q αντανακλά την θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραμέτρου τάξης της σιδηροηλεκτρικής φάσης, δηλαδή της σχετικής αυθόρμητης πόλωσης p = P(T) / P(0) [8]: ν_Q = ν₀ + ν₂ p^2 +..., λαμβάνοντας υπόψη ότι ν₀ = 3.95 MHz [9] λίγο πάνω απο την

 T_c και $p \approx 1$ για T=78 K, και v_Q =35.65 MHz βρισκουμε v_2 = 32.7 MHz.

Στο Σχήμα 2 φαίνενται η φασματικές γραμμή NQR του πυρήνα ⁷⁵As στους δυο κρυστάλλους που μελετήθηκαν. Η ασυμμετρία της μη ομοιογενούς γραμμής του μικτού κρυστάλλου φανερώνει μια ασύμμετρη κατανομή συχνοτήτων f (v) που είναι το αποτέλεσμα μιας κατανομής τοπικών ημιστατικών πεδίων g (p). Έχουμε,

 $f(v) dv = g(p) dp \eta f(v) = g(p)/dv/dp \kappa \alpha i$

 $f(v) = g(p)/2v_2p$ about equation $(v = v_0 + v_2 p^2) \ \mu \epsilon g(p) \propto \exp[-(p-1)^2/2\sigma^2]$

Οι πειραματικές φασματικές γραμμές υποδηλώνουν οτι για θερμοκρασίες αρκετά μικρότερες απο T_c , η κατανομη g (p) είναι μια γρήγορα αύξουσα συνάρτηση της τοπικής πόλωσης p που όμως πέφτει απότομα στο 0 για p =1. Κοντά στην T_c , η g (p) πρέπει να είναι πιο φαρδιά και πιο χαμηλή και θα πρέπει να έχει ενα μέγιστο για p μικρότερο του p =1, διατηρώντας την ασύμμετρη μορφή της.

Στα Σχήματα 3a και 3b φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των ευρών των μη ομοιογενών και ομοιογενών φασματικών γραμμών αντίστοιχα. Στην περίπτωση της ομοιογενούς γραμμής το εύρος της γραμμής μεγαλώνει με την αύξηση της θερμοκρασίας γιατί οι χρονικές διακυμάνσεις του EFG τανυστή γίνονται πιο αργές καθώς η θερμοκρασία προσεγγίζει την κρίσιμη θερμοκρασία T_c. Αυτές οι διακυμάνσεις είναι μεγάλες σε χωρική έκταση και συνεπώς πιο αργές στην περίπτωση του μικτού



Σχήμα 1: Συχνότητα τετραπολικού πυρηνικού συντονισμού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τους κρυστάλλους RADA (x=0.01) και RDA.

Σχήμα2 : Φασματική γραμμή NQR του πυρήνα 75 As στους κρυστάλλους RADA (x=0.01) και RDA .



Σχήματα 3a- 3b : Το εύρος της μη ομοιογενούς και ομοοιγενούς φασματικής γραμμής NQR στους κρυσταλλους RADA (x=0.01) και ΓDA ως σινάρτηση της θερμοκρασίας.

κριστάλλου δίνοντας έτσι μια πιο φαρδιά γραμμή απο οτι ο καθαρός κρύσταλλος. Στην περίπτωση της μη ομοιογενούς γραμμής για τον καθαρό κρύσταλλο η αύξηση του εύρους πρέπει να προέρχεται απο εξωγενείς παράγωντες όπως μη ομοιογενείς τάσεις. Ενω στο μικτό κρύσταλλο η αύξηση του εύρους προέρχεται απο το σταδιακό σχηματισμό ημιστατικών τυχαία πολωμένων περιοχών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην περίπτωση του μικτού κρυστάλλου RADA x = 0.01 για θερμοκρασίες κοντά στη T_c σχηματίζονται ημιστατικές τυχαία πολωμένες περιοχές, δημιουργώντας μια κατανομή τοπικών πεδίων, που έχει ως αποτέλεσμα η παράμετρος τάξης της υαλώδους φάσης να είναι διάφορη απο το μηδέν (q_{EA} ≠ 0).

Το προτεινόμενο διάγραμμα φασης (Τ-χ) για τους κρυστάλλους RADA μετά και των νέων δεδομένων της εργασίας αυτής είναι το εξής. Για x =0 η υψηλής θερμοκρασίας παραηλεκτρική φάση με ελάττωση της θερμοκρασίας μετατρέπεται σε μια χαμηλής θερμοκρασίας σιδηροηλεκτρική φάση [2]. Για x =1 η χαμηλής θερμοκρασίας φάση είναι αντισιδηροηλεκτρική [2]. Για ενδιάμεσες τιμές της συγκέντρωσης x υπάρχουν δυο διαφορετικές υαλώδεις φάσεις [10-12], μια υψηλής θερμοκρασίας εργοδική υαλώδη φάση (PGI), και μια χαμηλής θερμοκρασίας μη εργοδική υαλώδη φάση (PGII), που χαρακτηρίζεται απο την απόκλιση που εμφανίζεται μεταξύ των διηλεκτρικών επιδεκτικοτήτων κατα την ελάττωση της θερμοκρασίας, παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και απουσία εξωτερικού πεδίου.

Ετσι για 0.04<x<0.16 ελαττώνοντας την θερμοκρασία ο κρύσταλλος διέρχεται και απο τις δυο υαλώδεις φάσεις με ταυτόχρονη παρουσία της σιδηροηλεκτρικής φάσης. Ενω για x<0.04 υπάρχει συνύπαρξη της σιδηροηλεκτρικής φάσης και της PGI φάσης κάτω απο την θερμοκρασία T_c , ενω πάνω απο την T_c συνυπάρχουν η παραηλεκτρική φάση και η PGI φάση. Όπως τέλος προκύπτει απο διηλεκτρικές μετρήσεις απουσιάζει η PGII φάση.

Εκτός απο x=0 και x=1 αναμένουμε να είναι q_{EA}≠0 για κάθε θερμοκρασία.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

E. Courtens, J. Phys. Lett (Paris) 43, L199 (1982). 2) R. Blinc and Zeks, Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics (North Holland, Amsterdam 1974) and references therein. 3) Z. Trybula, V. H. Schmidt, J. E. Drumheller, Di He and Z. Li, Phys. Rev. B 40, 5289, (1989). 4) V. H. Schmidt, Z. Trybula, Di He, J. E. Drumheller, C. Stigers, Z. Li and F.L. Howell, Ferroelectrics 106, 119 (1990). 5) Z. Trybula, V. H. Schmidt, J. E. Drumheller, C. Stigers, Z. Li and F.L. Howell, Ferroelectrics 106, 119 (1990). 5) Z. Trybula, V. H. Schmidt, J. E. Drumheller and R. Blinc, Phys. Rev. B 42, 6733 (1990). 6) F.L. Howell, N. J. Pinto and V. H. Schmidt, Phys. Rev. B (private communication). 7) R. Blinc, D.C. Ailion, B. Gunther and S. ZumerPhys. Rev. Lett 52, 2826 (1986). 8) R. Blinc, M. Mali, and S. Zumer. J. Chem. Phys. 63, 2898 (1975). 9) R. Blinc, J. L. Bjorkstam, Phys. Rev. Lett. 22, 788 (1969). 10) R. Pirc, B. Tadic, and R. Blinc, Phys. Rev. B 36, 8607 (1987). 11) A. Levstik, C. Filipic, Z. Kutnjak, I. Levstic, R. Pirc, B. Tadic, and R. Blinc, Phys. Rev. Lett. <u>66</u>, 2368 (1991). 12) N. J. Pinto, K. Ravindran, V. H. Schmidt, and S. L. Hutton, Bull. Am. Phys. Soc. <u>37</u>, 236 (1992).

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΕrCo₂FeGa₂ και των ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ

Χ.ΡΟΥΤΣΗ-ΕΥΑΓΓΕΛΙΔΗ ΚΑΙ Ι.Χ.ΥΑΚΙΝΘΟΣ ΔΗΜΟΚΡΙΤΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΡΑΚΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ, 67100 ΞΑΝΘΗ

F. FKAMAPH -SEALE

ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ, 15310 ΑΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΤΤΙΚΗΣ

ειςαγωγή

Η κρυσταλλική δομή καθώς και οι μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις των ενώσεων RCo₃Ga₂ έχουν εκτεταμένα μελετηθεί [1-4]. Η ένωση ErCo₃Ga₂ παρουσιάζει ασυνήθη μαγνητική συμπεριφορά με αρνητικές τιμές μαγνήτισης σε ορισμένες θερμοκρασίες.

Στην προσπάθειά μας να επέμβουμε στο υπόπλεγμα Κοβαλτίου που μάλλον ευθύνεται για την ασυνήθη αυτή συμπεριφορά (πιθανόν spin-glass) της διαμεταλλικής ένωσης ErCo₃Ga₂ αντικαταστήσαμε ένα άτομο κοβαλτίου με ένα άτομο σιδήρου.Η κρυσταλλική δομή της ένωσης ErCo₃Ga₂ μελετήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Δημοκριτείου Πανεπιστημίου θράκης, με περιθλασίμετρο Phillips P.W. 730/10 (ακτινοβολία Cu ka), οι δε μακροσκοπικές μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο νέο μαγνητόμετρο "SQUID" του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος".

DEIPAMATIKA

Τα πολυκρυσταλλικά δείγματα παρασκευάστηκαν από Κοβάλτιο, Γάλιο, Σίδηρο (καθαρότητας 99.99%) και Ερμπιο (καθαρότητας 99.9%) σε αυστηρή στοιχειομετρική αναλογία που αντιστοιχεί στον τύπο της ένωσης ErCo₂FeGa₂. Για την παρασκευή χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του τόξου σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου ηλίου. Τα δείγματα ανοπτήθηκαν για 20 ημέρες σε θερμοκρασία 900⁰C. Οι εντάσεις των ανακλάσεων υπολογίσθηκαν Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Lazy-Poulverix.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων "Χ" της ένωσης ErCo₂FeGa₂, η κρυσταλλική δομή βρέθηκε εντελώς όμοια με αυτή της ένωσης ErCo₃Ga₂

δηλαδή εξαγωνική της ομάδας συμμετρίας χώρου Ρ6/mmm, που αποτελεί παραλλαγή της εξαγωνικής δομής του τύπου CaCu_z. Στην αναφορά [2] εμφαίνεται n ακριβής θέση που καταλαμβάνουν τα άτομα Ερμπίου, Κοβαλτίου και Γαλίου καθώς και οι σταθερές της κρυσταλλογραφικής κυψελίδας ErCo₃Ga₂. Προφανώς τα άτομα για την ένωση σιδήρου αντικαθιστούν τυχαία τα άτομα Γαλίου στις ίδιες ακριβώς θέσεις. Η μελέτη της ένωσης ErCo₂FeGa₂ συνεχίζεται με φασματοσκοπία Mossbauer για περισσότερες πληροφορίες όσον αφορά τις θέσεις που καταλαμβάνουν τα άτομα σιδήρου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα.

 σχήμα 1 μπορούμε να δούμε τη μαγνήτιση M(emu/gr) σα συνάρτηση της ρισκρασίας για πολύ μικρή τιμή του μαγνητικού πεδίου (50 Oe). Η τιση μέχρι τη θερμοκρασία των 200K παρουσιάζει σχεδόν μηδνική ιμη. Θα λέγαμε ότι έχουμε συμπεριφορά σιδηριμαγνητικού υλικού (όλες ενώσεις RCo₃Ga₂ με R=βαριά σπάνια γαία είναι σιδηριμαγνητικές)
 ου όμως οι μαγνητικές ροπές των δύο υποπλεγμάτων Ερμπίου και βαλτίου-Σιδήρου αλληλοαναιρούνται. Η F.C. (Field cooled) καμπύλη ιγνήτισης παρουσιάζει μία εντελώς διαφορετική πορεία από αυτή ZFC zero field cooled) μαγνήτισης με πέρασμα στις αρνητικές τιμές κάτω ορίπου από τη θερμοκρασία των 130 Kelvin. Παρόμοιες ασυνήθεις ρνητικές τιμές μαγνήτισης εμφανίζει και η ένωση ErCo₂Ga₂ [2].



1. ErCo₂FeGa₂ Η μαγνήτιση σα συνάρτηση της θερμοκρασίας για πεδίο 50 0e

στο σχήμα 2 έχουμε τη γραφική παράσταση της μαγνήτισης σα συνάρτηση της θερμοκρασίας για πεδίο 1 kOe. Το υλικό εμφανίζει σιδηριμαγνητική compensation point περίπου στους 130 συμπεριφορά με Kelvin.Για Αερμοκρασίες μικρότερες 130K καμπύλη των n FC μαγνήτισης παρουσιάζει έντονη αναντιστρεπτότητα με μία πρόδηλη μαγνητική μετάβαση περίπου στους 50 Kelvin.Η μετάβαση αυτή πιθανόν αντιστοιχεί σε spin reorientation, που συχνά παρουσιάζεται στις ενώσεις RCo_z.



 2. ErCo₂FeGa₂ Η μαγνήτιση σα συνάρτηση της θερμοκρασίας για πεδίο 1 kOe.

Η ισόθερμη των 5 Kelvin (σχήμα 3) εμφανίζει μεταμαγνητισμό σε πεδίο ~10 KOe και παραμένουσα μαγνήτιση 30 emu/gr.

Με σκοπό να διευκρινήσουμε την εντελώς ασυνήθη συμπεριφορά της ένωσης ErCo₂FeGa₂, πείραμα περίθλασης νετρονίων βρίσκεται σε εξέλιξη στο εργαστήριό μας για να διαφανεί ο ρόλος του κάθε υποπλέγματος καθώς και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση.



Η ισόθερμη των 5 Kelvin για την ένωση ErCo_pFeGa,

Αναφορές

- Ch. Routsi, J.K.Yakinthos and H.Gamari-Seale "Magnetic properties of RA₂Ga₂ compounds (R=rare earth) (A=Co,Ni)" Journal of Magnetism and Magnetic Materials 102 (1991) pp.275-282
- 2. Ch.Routsi, J.K.Yakinthos and H. Gamari-Seale "Unusual magnetic behaviour in TbCo₃Ga₂ and ErCo₃Ga₂ compounds" Journal of magnetism and magnetic Materials 102(1991)pp.266-274
- 3. Ch.Routsi, J.K. Yakinthos and H.Gamari-Seale "Complex magnetic behaviour of NdCo₃Ga₂" Journal of magnetism and magnetic Materials 115(1992)MMM 01461
- 4. Ε.Γκάμαρη-Seale, Χρ.Ρούτση, Ι.Κ.Υάκινθος και Γ. Νικολαίδης
 "Ιδιότυπη μαγνητική συμπεριφορά της ένωσης ΕrCo₃Ga₂(μέθοδος Α.C.)"

Μ. Αναγνώστου, Ι. Παναγιωτόπουλος, Α Κωστίκας, Γ. Ζουγανέλης. ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος" Ι.Ε.Υ. 153 10 Αγ. Παρασκευή Αττικής

Από ανάλυση φασμάτων Moessbauer των ενώσεων Y₂Fe₁₇N_{2.7} και Y₂Fe₁₇ προσδιορίστηκαν, γιά κάθε κρυσταλλογραφική θέση σιδήρου, οι τιμές των υπέρλεπτων μαγνητικών πεδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Με την βοήθεια υπολογιστικού προγράμματος, προσδιορίστηκαν οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των ατόμων σιδήρου J_{FeFe}, με προσαρμογή των τιμών των υπερλέπτων πεδίων, όπως προβλέπονται στήν προσέγγιση της θεωρίας του Μοριακού Πεδίου, στις αντίστοιχες πειραματικές.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας την τεχνική προσομοίωσης Monte-Carlo βρέθηκε και μελετήθηκε ο σχηματισμός της βασικής κατάστασης των μαγνητικών ροπών.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΟΡΙΟ ΔΙΗΘΗΣΕΩΣ (PERCOLATION) ΤΩΝ ΜΑΚΡΑΣ ΕΜΒΕΛΕΙΑΣ ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΤΑ ΑΜΟΡΦΑ ΚΡΑΜΑΤΑ Fe-Zr ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΕ ΑΥΤΟ ΤΟΥ Nd

Γ. Νικολαΐδης, Κ.V. Rao# και Δ. Νιάρχος IEY, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", Αγ. Παρασκευή Αττικής # Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

Περίληψη

Παρασκευάσθηκαν και μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες των αμόρφων κραμάτων Feg3.5-xNd_xZr6.5, όπου x = 0,1, 2 και 3 με ac και dc τεχνικές. Σύμφωνα με τις μετρήσεις της χ_{ac} , στο dμορφο κράμα με x=0, παρατηρείται μία μετάβαση στη θερμοκρασία T_{sg}=112 K, ενώ στα άμορφα κράματα πού περιέχουν Nd παρατηρείται επανεισερχόμενη συμπεριφορά (reenrant) και το σιδηρομαγνητικό plateau αυξάνει ανάλογα με το ποσοστό του περιεχομένου Nd. Αυτά τα αποτελέσματα σε συνδυασμό με τις μετρήσεις συνεχούς πεδίου μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η μαγνητική συμπεριφορά των μελετουμένων αμόρφων κραμάτων Fe-Zr κυβερνάται από τις στατιστικές διακυμάνσεις των συνυπαρχόντων μακρας εμβελείας σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Προτείνεται δε ότι το Feg3.5Zr6.5, στο μαγνητικό διάγραμμα φάσεως των αμόρφων κραμάτων Fe-Zr, αντιπροσωπεύει το όριο διηθήσεως (percolation) των σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων.

ειΣαγωγη

Τα άμορφα κράματα Fe-Zr παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον από πλευράς μαγνητικών ιδιοτήτων στις χαμηλές θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, η μαγνητική επιδεκτικότητα εναλλασσομένου πεδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, $\chi_{ac}(T)$ του αμόρφου κράματος Fe90Zr10, εμφανίζει δύο μεταβάσεις[1,2] (επανεισερχόμενη ή reentrant συμπεριφορά) σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 300 K. Με την ελάττωση της θερμοκρασίας , η πρώτη μετάβαση συμβαίνει στη θερμοκρασία T_c και φέρει τα χαρακτηριστικά μιας μετάβασης από παραμαγνητική σε σιδηρομαγνητική κατάσταση. Όταν η θερμοκρασία Laττωθεί περισότερο, τότε συμβαίνει μία δεύτερη μετάβαση στη θερμοκρασία T_{fg}, όπου T_{fg} < T_c, που φέρει τα χαρακτηριστικά μιας spin-glass μαγνητικής μετάβασης και ο υπεύθυνος γι' αυτή μηχανισμός απετέλεσε το κύριο ερώτημα εκτεταμένης έρευνας κατά την τελευταία δεκαετία.[2-7]

Πρόσφατα[7] διαπιστώθηκε ότι η μαγνητική κατάσταση του παραπάνω κράματος σε θερμοκρασίες μικρότερες της T_{fg} είναι ο μη συγγραμμικός σιδηρομαγνητισμός (ασπερομαγνητικός). Η μετάβαση στη θερμοκρασία T_{fg} δεν είναι μετάβαση δευτέρας τάξεως, αλλά οφείλεται σύμφωνα με προηγούμενα αποτελέσματά μας στην γρήγορη αύξηση της τυχαίας τοπικής ανισοτροπίας και συνεπώς στην αύξηση του συνεκτικού πεδίου H_c , με την ελάττωση της θερμοκρασίας[7]. Άλλες αναφορές[6] έχουν αποδώσει το παραπάνω φαινόμενο στο πάγωμα των καθέτων συνιστωσών των μαγνητικών ροπών μιας ιδανικής (συγγραμμικής) σιδηρομαγνητικής κατάστασης, αλλά δεν εξηγούν την ύπαρξη φαινομένων μη κορεσμού σε μετρήσεις βρόγχων υστέρησης.

Η βασική όμως εξήγηση της επανεισερχόμενης συμπεριφοράς έγκειται[8] στην στατιστική διακύμανση των συνυπαρχόντων σιδηρομαγνητικών (FM) και αντισιδηρομαγνητικών (AFM) αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής μεταξύ των ατόμων του Fe, λόγω της αμορφοποίησης, σύμφωνα με την φαινομενολογική εξάρτηση της σταθεράς της αλληλεπιδράσεως ανταλλαγής J, με την δια-ατομική απόσταση[9] (καμπύλη Bethe-Slater). Είναι δε πειραματικά αποδεδειγμένο ότι η συνύπαρξη των FM και AFM αλληλεπιδράσεων οδηγεί σε αποπροσανατολισμό των μαγνητικών ροπών και κατάρρευση της σιδηρομαγνητικής τάξεως σε βαθμό, ο οποίος εξαρτάται από το περιεχόμενο ποσοστό των AFM αλληλεπιδράσεων[9].

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα της μελέτης της μαγνητικής συμπεριφοράς του αμόρφου κράματος Feg3.5Zr6.5, όπου η αύξηση τού ποσοστού του Fe (το υψηλότερο που έχει κατασκευαστεί μέχρι σήμερα[10,11]) αναμένεται να ενισχύσει το ποσοστό των AFM αλληλεπιδράσεων. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση της αύξησης της τυχαίας τοπικής ανισοτροπίας στο παραπάνω κράμα με μερική αντικατάσταση του Fe με Nd.

Πειραματικά

Τήγματα αρχικής στοιχειομετρίας $Fe_{94-x}Nd_xZr_{10}$ όπου x = 0, 1, 2 και 3 πού παρασκευάσθηκαν με την τεχνική arc-melt χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή ταινιών με την τεχνική melt-spinning, σε ατμόσφαιρα αερίου αργού με υποπίεση. Οι ταινίες που παρασκευάσθηκαν έχουν μήκος 5 cm-60 cm, πάχος 20-25 μm και πλάτος 1.5 mm. Η εξέταση της δομής τους έγινε με ακτίνες X και ευρέθηκαν να είναι άμορφες. Η στοιχειομετρία με την μέθοδο ICP διαπιστώθηκε ότι είναι η $Fe_{93.5-x}Nd_xZr_{10}$.

Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσομένου πεδίου χ_{ac} έγιναν με την μέθοδο της βαθμονομημένης γέφυρας αμοιβαίας επαγωγής, χρησιμοποιώντας ένα διφασικό αναλυτή σήματος, και συνεπώς ήταν δυνατόν να μετρήσουμε την πραγματική χ' και την φανταστική χ' συνιστώσα της χ_{ac}. Σε μερικές περιπτώσεις εφαρμόσθηκε εξωτερικά ένα επιπρόσθετο συνεχές μαγνητικό πεδίο κατά μήκος της διεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου. εναλλασσόμενου Για τις μετρήσεις της μαγνήτισης χρησιμοποιήθηκαν ένα μαγνητόμετρο SQUID της Quantum Design και ένα μαγνητόμετρο παλλομένου δείγματος (VSM) που είναι εφοδιασμένο με υπεραγώγιμο σωληνοειδή μαγνήτη. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις μετρήσεις λάβαμε υπ'



Σχήμα 1: (α) χ' και (β) χ" του κράματος Feg3.5 $Zr_{6.5}$ σε συνάρτηση με εξωτερικό επιπρόσθετο συνεχές πεδίο.

όψη τον παράγοντα απομαγνήτισης των δειγμάτων.

Αποτελέσματα

i) Fe93.5Zr6.5

Στο σχήμα l (α) και (β) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων της πραγματικής χ' και της φανταστικής χ" συνιστώσας της

 χ_{ac} , του αμόρφου κράματος Feg3.5Zr6.5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και με ένα επιπρόσθετο εξωτερικό συνεχές μαγνητικό πεδίο H_{dc}. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1 (α). цε την ελάττωση τnc θερμοκρασίας, η χ' διέρχεται από ένα μέγιστο στη θερμοκρασία T_{sg} = 112 Κ και επανέρχεται έπειτα σε χαμηλές τιμές, γεγονός που φανερώνει την μεγάλη δυσκολία των μαγνητικών ροπών να ακολουθήσουν τις μεταβολές του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου Η_{ac}. Επίσης παρατηρείται ότι η εφαρμογή του εξωτερικού πεδίου H_{dc} προξενεί ελάττωση της τιμής της χ', πράγμα το οποίο αναμενόταν εφ' όσον έτσι

περιορίζεται η κίνηση των μαγνητικών ροπών. Επίσης βλέπουμε ότι υπάρχει μία μετατόπιση τού μεγίστου της χ' σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάλογα με τη τιμή του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίο H_{dc}, αλλά δεν παρατηρείται όμως "σπάσιμο" της κορυφής αναλυτικά σε δύο ευδιάκριτες κορυφές, όπως έχει παρατηρηθεί σε άμορφο κράμα Feg2.4Zr7.6[12]. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι το εξεταζόμενο κράμα ευρίσκεται πολύ κοντά στο πολυκρίσιμο σημείο του μαγνητικού φασικού διαγράμματος των αμόρφων κραμάτων Fe-Zr. Παρόμοια δε με την συμπεριφορά της πραγματικής ουνιστώσας χ' είναι και η συμπεριφορά της φανταστικής χ", (σχήμα 1(β)) η οποία



Σχήμα 2: (α) Μαγνήτηση σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και (β) βρόγχος υστέρησης στους 5 Κ του δείγματος Feg3.5Zr6.5

όπως είναι γνωστό αντιπροσωπεύει τις απώλειες υστέρησης και συγχρόνως επιβεβαιώνει κατά κάποιο τρόπο τις παρατηρούμενες μεταβάσεις στην χ' [13].

Στό σχήμα 2(α) παρουσιάζουμε τα θερμομαγνητικά αποτελέσματα από μαγνητόμετρο παλλομένου δείγματος (VSM). Οι μετρήσεις της μαγνήτησης πού ελήφθηκαν με ψύξη του δείγματος σε μηδενικό πεδίο (MZFC) παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την ας-μαγνητική επιδεκτικότητα με την μόνη διαφορά ότι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μέγιστο είναι μετατοπισμένη σε χαμηλότερες τιμές. Το σημείο όμως που πρέπει να τονιστεί εδώ είναι ότι οι μετρήσεις πού ελήφθησαν κατά την ψύξη με παρουσία μαγνητικού πεδίου (MFC), δείχνουν ότι μετά το μέγιστο, με την ελάττωση της θερμοκρασίας, ελαττώνεται σε κάποιο ποσοστό και η μαγνήτηση. Αυτή η συμπεριφορά είναι ένα από τα γνωστά χαρακτηριστικά των μαγνητικών γυαλιών.

Μετρήσεις του βρόγχου υστέρησης στους 5 Κ, με την χρήση ενός SQUID μαγνητομέτρου (σχήμα 2 (β)) έδωσαν μαγνητική ροπή 0.7 μΒ ανά άτομο Fe. Στο ίδιο σχήμα είναι προφανές ότι το εξεταζόμενο κράμα δεν έχει κορεσθεί ακόμη και σε παρουσία πεδίου 10 kOe (πολύ μεγάλη επιδεκτικότητα υψηλού πεδίου). Αυτό μας οδηγεί στό συμπέρασμα ότι στο εξεταζόμενο σύστημα, δεν υπάρχει συγγραμμικότητα των μαγνητικών ροπών, αλλά υπερισχύει μάλλον η κατάσταση μαγνητικής αταξίας (magnetic frustration).

ii) Μερική αντικατάσταση Fe με Nd.

Στο σχήμα 3 φαίνονται τα αποτελέσματα της χ'_{ac} των αμόρφων Fe93.5- $_x$ Nd_xZr₁₀ κραμάτων, με x = 1,2 και 3. Βλέπουμε ότι περιεκτικότητα 1 ατ % Nd είναι αρκετή για να μετατρέψει την κατάσταση μαγνητικού γυαλιού (μιας μετάβασης στη θερμοκρασία Tsg) σε κατάσταση επανεισερχόμενης συμπεριφοράς (δύο μεταβάσεων, reentrant). Αυτό όμως ήταν αναμενόμενο εφ' όσον με την αντικατάσταση του Fe με Nd αυξάνεται το ποσοστό των σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων επειδή τα άτομα Fe και Nd αλ-



Σχήμα 4: Θερμομαγνητικές καμπύλες του Feg3.5-xNdxZr6.5, όπου x=1,2 και 3.

ληλεπιδρούν σιδηρομαγνητικά (παράλληλη σύζευξη). Είναι επομένως προφανές ότι περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του Nd. θα αυξήσει το πλάτος του "σιδηρομαγνητικού" plateau, όπως άλλωστε φαίνεται στο σχήμα 3. Οι θερμομαγνητικές μετρήσεις των παραπάνω αμόρφων κραμάτων παρουσιάζονται στο σχήμα 4. Εδώ πρέπει να προσέξουμε ότι ενώ οι καμπύλες μαγνήτισης ΜΖΕC δείχνουν την ύπαρξη δύο μεταβάσεων (όπως αυτές the χ'_{ac} tou schuatos 3), το αντίθετο γίνεται με τις Μ_{FC} όπου δεν παρατηρείται μεταβατική συμπεριφορά στην T_{ef}. Αυτή είναι και μία βασική διαφορά της -3μοδυ3ψ τάβασης" επανειπc σερχόμενης συμπεριφοράς από την μετάβαση μαγνητικού γυαλιού, που παρατηρήθηκε κράμα στο Fe93.5Zr6.5 (σχήμα 2). Στο σχήμα 5 φαίνεται, η τυπική για όλες τις αντικαταστάσεις Nd. συμπεριφορά των βρόγχων υστέρησης σε χαμηλό εφορμοζόμενο πεδίο (H_{max}=160 Oe), σε διάφορες θερμοκρασίες. Με την ελάττωση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση του συνεκτικού πεδίου Η_c, οποία αρχίζει σ£ n θεμοκρασίες κοντά στην T_{sb} evώ πάνω από αυτή τη θερμοκρασία το Η_c είναι πρακτικά μηδενικό. Αυτή συμπεριφορά η είναι συνεπής με προηγούμενες δημοσιεύσεις[5]

Συμπεράσματα

Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των αμόρφων

189



των σε χαμηλές **ерцо**κρασίες απέδειξε ότι η μαγνητική συμπεριφορά πλούσιων TON æ Fe αμόρφων κραμάτων Fe-Ζι, καθορίζεται από τις στατιστικές διακυμάνσεις των συνυπαρχόντων FM AFM και μακράς εμβελείας αλληλεπιδράσεανταλλαγής, ωv σ£ συμφωνία με το φασικό διάγραμμα των Gabav-Toulouse[8] όπου n δημιουργούμενη μαγνητική αταξία είναι ανάλογη με το ποσοστό των περιεχομένων AFM αλληλεπιδράσεων. Λόγω της αμορφοποίησης, άτομα Fe που είναι πλησιέστεροι γείτονες έχουν αντισισύζευξη δηρομαγνητική μεταξύ τους, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τα απομεμακρισμένα άτομα Fe.

Fe93-xNdxZr6 5

κραμά-

Σχήμα 5: Βρόγχος υστέρησης του Feg2.5NdZr6.5, σε διαφορες θερμοκρασίες

Το σύστημα Feg3.5Zr6.5 έχει ευρεθεί να είναι μαγνητικό γυαλί κάτω από τη θερμοκρασία T_{sg} =112 K, που σημαίνει ότι αυτό το κράμα αντιπροσωπεύει το όριο διηθήσεως των μακράς εμβελείας σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στό μαγνητικό διάγραμμα φάσεων των αμόρφων κραμάτων Fe-Zr.

Αναφορές

- 1. Hiroyoshi H. and Fukamichi K.; Phys. Lett. A, 85(1981)242
- 2. Hiroyoshi H. and Fukamichi K.; J. Appl. Phys. 53(1982)2226
- 3. Z. Wronski, A.J. Janicki, H. Matyja; J. Mater. Sci. Lett. 2(1983)50
- 4. J.J. Rhyne, G. E. Fish; J. Appl. Phys. 57(1985)3407
- G.K. Nicolaides, G. Wei, G.C. Hadjipanayis, K.V. Rao; Mater. Sci. Engin. 99(1988)69
- D.H. Ryan, J.O. Strom-Olsen, R. Provencer and M. Townsend, J. Appl. Phys. 64(1988)5787
- G.K. Nicolaides, G.C. Hadjipanayis, K.V. Rao; Submitted to Phys. Rev. B, June1992
- 8. M. Gabay, G. Toulouse; Phys. Rev. Lett. 47(1981)201
- 9. K. Moorjani and J.M.D. Coey in "Magnetic Glasses" ,Elsevier, Amsterdam 1984
- 10. G.K. Nicolaides and K.V. Rao; J. Appl. Phys. 69-8(1991)5081
- 11. G.K. Nicolaides and K.V. Rao; Submitted to J. Magn. Magn. Mater., August 1992
- N. Saito, H. Hiroyoshi, K. Fukamichi and Y. Nakagawa, J. Phys. F: Met. Phys 16(1986)911
- 13. R.B. Goldfarb, K.V. Rao and H.S. Chen; Solid State Commun, 54(1985)799

ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ DLTS ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΜΗ ΈΚΘΕΤΙΚΩΝ ΔΙΑΒΑΣΕΩΝ (TRANSIENTS) ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΕΣ ΑΠΟ ΒΑΘΙΕΣ ΠΑΓΙΔΕΣ ΣΤΟ Cu₂O

Λ. Παπαδημητρίου

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, 54006 Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Μελετούνται τα φάσματα DLTS μη εκθετικών διαβάσεων σε διόδους Cu/Cu₂O. Τα φάσματα προέρχονται από βαθιές παγίδες, οι οποίες είναι ενεργειακά κατανεμημένες και η πηγή τους είναι δομικές ατέλειες και "νησίδες" CuO στο υλικό. Η ανάλυση, που βασίζεται σε ελαφρώς παραμορφωμένη κατανομή Gauss, δίνει τις πραγματικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και του παράγοντα Α της ενεργούς διατομής των παγίδων. Και οι δύο παράγοντες είναι μικρότεροι αυτών που υπολογίζονται με την παραδοσιακή DLTS θεωρία. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτήν της κορυφής του φάσματος παρατηρείται μια μικρή απόκλιση από την κατανομή Gauss, η οποία αποδίδεται σε μικρή ασυμμετρία της κατανομής των παγίδων ως προς το μέγιστο της συγκέντρωσης τους. Το μέγιστο αυτό βρίσκεται πάνω από τη στάθμη Fermi. Η ανάλυση αυτή γίνεται για υλικό στο οποίο έγινε ανόπτηση στους 500°C σε φυσικό περιβάλλον.

ABSTRACT: The DLTS nonexponential transients of the Schottky barrier Cu/Cu₂O are investigated. The DLTS spectra are due to acceptor states distributed in energy and their origin is attributed to structural anomalies and "islands" of CuO in the material. The analysis, based on a week disordered Gaussian distribution of the acceptor states, gives real values of the activation energy, E_p, and the capture cross section, which are smaller than the ones determined from standard DLTS analysis. A small deviation from the Gaussian distribution was observed for temperatures higher than the one corresponding to the peak of the DLTS signal. This is attributed to a small assymetry of the trap-band distribution with respect to the maximum of the trap-band. The maximum concentration of the trap-band distribution is located above the Fermi level. The above observations are true only for samples which were annealed at 500° C in air.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το υποξείδιο του χαλκού είναι ένας p-τύπου ημιαγωγός και θεωρείται από τα υποσχόμενα υλικά για κατασκευή φθηνών φωτοβολταικών στοιχείων για επίγεια χρήση[1,2]. Χρησιμοποιείται επίσης σαν βασικό υλικό κατά την παρασκευή υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών[3,4]. Οι ιδιότητες του, κυρίως αυτές που προέρχονται από βαθιές παγίδες και οφείλονται σε μονά και διπλά ιονισμένα κενά οξυγόνου, είναι πολύ χρήσιμες να κατανοήσει κανείς και να βελτιώσει τίς ιδιότητες των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών[4].

Είναι γνωστή η ὑπαρξή στο υλικό ενός δέκτη, η στάθμη του οποίου βρίσκεται πολύ κοντά και πάνω από τη στάθμη Fermi[5]. Οι Noguet κ.α.[6] έχουν κάνει την υπόθεση ότι αυτός ο δέκτης είναι ενεργειακά κατανεμημένος. Αυτή η υπόθεση διαπιστώθηκε τελευταία με μετρήσεις Ι-V χαρακτηριστικών[7]. Η ενεργειακά κατανεμημένη παγίδα δεκτών οφείλεται σε δομικές ανωμαλίες και στην ὑπαρξη "νησίδων" CuO στους κρυστάλλους. Ανόπτηση του υλικού στους 500°C έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασής του καθώς και της συνολικής συγκέντρωσης των παγίδων, διότι μερικές δομικές ανωμαλίες εξαλείφονται[7,8].

Η τεχνική DLTS είναι μια δυναμική τεχνική μετρήσεων και μελέτης βαθιών παγίδων[9]. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει σημαντική έρευνα σε υλικά που βρίσκονται σε αταξία και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή της DLTS. Τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν κυρίως της ομάδας GaAs_{1,x}M_x, όπου M=P ή Sb, και πολυκρυσταλλικό πυρίτιο[10-12]. Τα φάσματα DLTS αυτών των υλικών ήταν αρκετά διευρυμένα. Η διεύρυνση των φασμάτων ήταν πιο μεγάλη και ευκρινής στο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο.

Στην παρούσα εργασία αναλύονται τέτοια διευρυμένα DLTS φάσματα που πάρθηκαν από διόδους Schottky Cu/Cu₂O και οφείλονται στις παγίδες δεκτών που αναφέρονται πιο πάνω και οι οποίες είναι ενεργειακά κατανεμημένες.

2. **ΠΕΙΡΑΜΑ**ΤΙΚΑ

Μονοκρύσταλλοι Cu₂O παρασκευασθηκαν με τη μέθοδο grain growth[13]. Δείγματα πάχους περίπου 400μm υπέστησαν ανόπτηση στους 500°C σε φυσικό περιβάλλον. Μετά την ανόπτηση τα δείγματα λειάνθηκαν και καθαρίσθηκαν χημικά με διάλυμα HNO₃ (8M HNO3) για περίπου 20sec και στη συνέχεια καθορίσθηκαν με απεσταγμένο νερό. Ωμικές επαφές σχηματίσθηκαν στη μία πλευρά των δειγμάτων με απλή θερμική εξάχνωση χρυσού. Στην άλλη πλευρά των δειγμάτων σχηματίσθηκαν επαφές Schottky με θερμική εξάχνωση χαλκού.

C·V μετρήσεις εκτελέσθηκαν σ' αυτά τα δείγματα με γέφυρα χωρητικοτήτων Boonton 72BC στο 1 MHz. Οι DLTS μετρήσεις στις διόδους Schottky πάρθηκαν με σύστημα DLS-81, το οποίο βασίζεται σε ολοκληρωτή lock-in και η γέφυρα του χωρητικοτήτων έχει μεγάλη ευκρίνεια και γρήγορο χρόνο απόκρισης (1 msec). Ενα τέτοιο σύστημα παρουσιάζει πολύ καλή αναλογία σήματος/θόρυβο, συγκρινόμενο με ολοκληρωτή τύπου box-car. Για παράδειγμα, με αναλογία σήματος/θόρυβο 1/1 η ευκρίνεια του συστήματος είναι 10⁻⁶pF.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ

Το σχήμα 1 παρουσιάζει τη C-V χαρακτηριστική μιας διόδου Schottky Cu/Cu₂O, της οποίας το βασικό υλικό, Cu₂O, έχει υποστεί ανόπτηση για 5h στους 500°C σε φυσικό περιβάλλον. Οι μετρήσεις πάρθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Για μικρές ανάστροφες πολώσεις παρατηρείται μια απόκλιση από την ευθεία γραμμή της απεικόνισης 1/C²-V. Αυτό οφείλεται προφανώς στο μερικό ιονισμό των δεκτών στην ακμή της περιοχής φορτίων χώρου. Το φράγμα δυναμικού της διόδου είναι 0.75eV και η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων υπολογίσθηκε ότι είναι 8.5x10¹³cm⁻³. Η ενεργός πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων στη ζώνη σθένους, N_ν, και σε θερμοκρασία δωματίου είναι 1.7x10¹⁹cm⁻³ διότι η ενεργός μάζα των οπών είναι 0.8m_o (m_o είναι η μάζα του ελεύθερου ηλεκτρονίου). Επομένως, η στάθμη Fermi σε θερμοκρασία δωματίου υπολογίσθηκε ότι είναι 0.315eV από τη ζώνη σθένους. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η στάθμη Fermi βρίσκεται κάτω από το μέγιστο της κατανομής συγκέντρωσης της ζώνης των παγίδων (trap-band)[7]. Αυτό πρόκειται να αποδειχθεί αργότερα και από την ανάλυση των DLTS φασμάτων.





Σχήμα 1. 1/C²-V μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου μιας διόδου Schottky Cu/Cu₂O. Στο βασικό υλικό Cu₂O έγινε ανόπτηση στους 500°C.

Σχήμα 2. Φάσματα DLTS του δείγματος που αναφέρεται στο σχήμα 1. Η ανάστροφη πόλωση ήταν U₂=-2V, ο παλμός πλήρωσης U₂=0.2V και το εύρος των παλμών 50μsec. Το ένθετο παρουσιάζει το διάγραμμα Arrhenius για τον παραδοσιακό τρόπο ανάλυσης DLTS φασμάτων.

Στο σχήμα 2 παρουσιάζονται DLTS φάσματα, σε διάφορες πειραματικές συνθήκες, της ίδιας διόδου. Με την παραδοσιακή ανάλυση των DLTS φασμάτων υπολογίσθηκε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης των βαθιών παγίδων είναι 0.475eV από τη ζώνη σθένους. Το ένθετο του σχήματος 2 παρίστανει το Arrhenius διαγραμμα των φασματων, από το οποίο υπολογίσθηκε η ενέργεια ενεργοποίησης των παγίδων. Συνεπώς, η φυσική ποσότητα Α, που σχετίζεται με την ενεργό διατομή παγίδευσης, είναι 1.06χ10⁶s⁻¹K⁻² και η ενεργός διατομή παγίδευσης, είναι 1.06χ10⁶s⁻¹K⁻² και η ενεργός διατομή παγίδευσης είναι σχετίζεται μα την ενεργός διατομή ταγίδευσης είναι το της ενεργούς διατομής παγίδευσης είναι το της είναι της είναι το της είναι της είναι το της είναι το της είναι το της είναι της δυνατός βέβαια επειδή η θερμική ταχύτητα του υλικού είναι 1.31χ10⁷cm/sec. Η συγκέντρωση των παγίδων υπολογίσθηκε σε 1.1χ10¹⁷cm⁻³ και η οποία βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με την τιμή που προέκυψε από SCLC μετρήσεις (~1χ10¹¹cm⁻³)[7]. Οι Das κ.α.[14], υποθέτοντας ότι η διευρυμένη κατανομή των παγίδων είναι τύπου

Gaussian, εκφράζουν τη διάβαση (transient) χωρητικότητας σαν

$$C(t) = C_{o} / \sigma \sqrt{2\pi} \int_{0}^{E_{a}} dEexp[-(E-E_{o})^{2} / 2\sigma^{2} \cdot t/\tau(E)], \qquad (1)$$

όπου Ε_ο η μέση τιμή της κατανομής Gauss, σ το μισό εύρος του μισού του μέγιστου της κατανομής, Co είναι η χωρητικότητα της διόδου υπό συνθήκες τις συνθήκες ανάστροφης πόλωσης κατά τις DLTS μετρήσεις, t ο χρόνος μέτρησης της διάβασης χωρητικότητας και 1/r(E) η σταθερή χρόνου σαν συνάρτηση της ενέργειας Ε. Εάν ορίσουμε σαν b=σ/kT και s=σ/E, οι διευρυμένες παγίδες μπορούν να διαχωριστούν σε δύο περοπτώσεις: Για b > 1 και s>0.1 έχουμε τη λεγόμενη περίπτωση της ισχυρής αταξίας, ενώ για b<1 και s<0.1 αυτήν της ασθενούς αταξίας. Κάθε περίπτωση χρειάζεται διαφορετική ανάλυση[14].

Στα συστήματα ασθενούς αταξίας, ορίζοντας

$$1/T_{o} = AT^{2} exp(-E_{o}/kT)$$
 Kai (2)
 $X = b^{2}t/T_{o}$, (3)

όπου k η σταθερή του Boltzmann, Τ η θερμοκρασία και Α μία φυσική ποσότητα που σχετίζεται με την ενεργό διατιμή παγίδευσης, οι Das κ.α.[14] υπολόγισαν την παρακάτω έκφραση για τη διάβαση χωρητικότητας

$$C(t) = C_{0}(1+X)^{-1} \exp[-X/b^{2} + (X^{2}/2b^{2})/(1+X)]$$
(4)

Η σταθερή χρόνου που αντιστοιχεί στην κορυφή του φάσματος DLTS υπολογίσθηκε και δίνεται από τη σχέση[14]

$$1/\tau_m = 1/\tau_m [1 + (\sigma/kT_m)^2]^{-1},$$
(5)

όπου 1/τ_π _{πο} είναι η σταθερή χρόνου που αντιστοιχεί στην κορυφή του φάσματος DLTS και υπολογίσθῆκε με τον παραδοσιακό τρόπο ανάλυσης των DLTS φασμάτων και Τ_m είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην κορυφή του φάσματος. Είναι γνωστό ότι ένα DLTS φάσμα υπολογίζεται από τη σχέση

$$S(T) = [C(t_1) - C(t_2)]/C_o$$
(6)

του οποίου η κορυφή είναι S(T_m). Επομένως,

$$dC(t_1)/dT = dC(t_2)/dT \quad \gamma_{Ia} T = T_m$$
(7)

Με μερική παραγώγιση της εξίσωσης (4) πέρνουμε

$$1/C_{o}dC(t)/dT = exp[-X/b^{2} + (X^{2}/2b^{2})/(1 + X)]$$

$$x[-(1+X)^{-2}E_{o}X/kT^{2}\cdot k^{2}TX/\sigma^{2}[2+E_{o}/kT\cdot X^{2}(1+X)^{-1}[1+E_{o}/kT(1-X(1+X)^{-1}/2)]]$$
(8)

Από τις σχέσεις (5), (7) και (8) είναι δυνατό να υπολογισθούν τα Ε_ο, σ και Α. Το επόμενο βήμα είναι να γίνει η προσομοίωση του DLTS φάσματος, χρησιμοποιόντας τις σχέσεις (3), (4) και (6). Θα πρέπει να τονισθεί ότι η παρουσιασθείσα θεωρητική ανάλυση ισχύει μόνο σε

συστήματα με ασθενή αταξία, που σημαίνει ότι ισχύουν οι συνθήκες b<1 και s<0.1.

Οπως διαπιστώνουν οι Das κ.α.[14] η παραδοσιακή DLTS ανάλυση υπερεκτιμά την ενέργεια ενεργοποίησης Ε_ο και την ποσότητα Α. Μια πρώτη προσέγγιση του σ μπορεί να γίνει από τη σχέση[14]

$$\Delta T/T_m = 0.1 + \sigma/E_o$$

και βέβαια, πρώτη προσέγγιση των παραμέτρων b και s είναι δυνατή. Στην περίπτωση μας η παράμετρος s είναι εμφανώς μικρότερη του 0.1 αλλά η b είναι πολύ κοντά στη μονάδα. Επομένως, η περίπτωση της ασθενούς αταξίας είναι το κατάλληλο θεωρητικό πρότυπο για τις μετρήσεις μας.

Από τις σχέσεις (3), (5), (7) και (8) υπολογίζουμε τα Ε, σ και Α, ύστερα από διαδοχικές δοκιμές τιμών. Υπολογίσθηκε, λοιπόν, ότι Ε =0.41eV, A=2.15x10⁶s⁻¹K⁻² και η ενεργός διατομή παγίδευσης 1.93χ10⁻¹⁵cm². Το μισο εύρος του μισού του μέγιστου της κατανομής Gauss, σ, διαφέρει ελαφρώς από φάσμα σε φάσμα αλλά η παράμετρος b είναι πάντοτε μικρότερη της μονάδας. Χρησιμοποιόντας τις σχέσεις (3), (4), (6) και τις υπολογισθείσες τιμές των Ε_σ, Α και σ, μπορεί να γίνει η προσομοίωση με τα πειραματικά DLTS φάσματα (Σχήμα 3).



Σχήμα 3. Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το πρότυπο ασθενούς αταξίας για το δείγμα που αναφέρεται στο σχήμα 1. Η συχνότητα επανάληψης των παλμών είναι 5msec, το εύρος των παλμών 50μsec, η ανάστροφη πόλωση U_c=-2V και ο παλμός πλήρωσης U_c=0.2V.



(9)

Σχήμα 4. Arrhenius διάγραμμα που υπολογίσθηκε με προσομοίωση στο μη εκθετικό προτυπο. Παρατηρείται γραμμικότητα για τουλάχιστον τέσσερις τάξεις μεγέθους.

Το σχήμα 4 αποδίδει το αντίστοιχο Arrhenius διάγραμμα. Είναι φανερό ότι αυτό είναι γραμμικό για περίπου τέσσερις τάξεις μεγέθους. Η υπολογισθείσα τιμή του Ε_σ βρίσκεται πάνω και κοντά στη στάθμη Fermi, κάτι που συμφωνεί πολύ καλά με προηγούμενα αποτελέσματα[5, 7]. Από το σχήμα 3 φαίνεται ότι για θερμοκρασίες μεγαλύτερες του Τ_m υπάρχει μία απόκλιση μεταξύ του πειραματικού φάσματος και της προσομοίωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί η κατανομή της ζώνης των παγίδων δεν είναι ακριβώς Gaussian. Στην πραγματικότητα, η κατανομή της ζώνης παγίδων είναι ελαφρώς ασύμμετρη ως προς σημείο αναφοράς το μέγιστο της κατανομής Ε_σ, κάτι που διαπιστώθηκε και με SCLC μετρήσεις[7]. Το σφάλμα που εισέρχεται στην τιμή του Ε_σ, λογω της ασυμμετρίας, είναι πολύ μικρό.

Ο Stevenard κ.α.[15] ισχυρίζονται ότι όταν ο λόγος Ν₇/Ν_Α είναι κοντά ή μεγαλύτερος της μονάδος, τότε το φάσμα DLTS μπορεί να είναι μη εκθετικό. Σύμφωνα με τις μετρήσεις μας Ν₇/Ν_Α ≃ 1.3χ10⁻³. Επομένως, αυτή η περίπτωση πρέπει να αποκλισθεί για το Cu₂O, τουλάχιστον για το υλικό στο οποίο έγινε ανόπτηση στους 500^oC σε φυσικό περιβάλλον.

Σε μια πρόσφατη εργασία οι Teate κ.α. [16] εξετάζουν την επίδραση του φαινομένου της επανώμενης αταξίας από τις ουρές των παγίδων κοντά στις ζώνες πάνω στις βαθιές παγίδες Μεταξύ αυτής της ανάλυσης και του προτύπου που οι Das κ.α.[14] ενός ημιαγωγού. εξετάζουν, και το οποίο χρησιμοποιείται στην περίπτωση μας, υπάρχει σοβαρή αντίθεση. Οι Teate κ.α. υποστηρίζουν ότι η παραδοσιακή DLTS ανάλυση υποεκτιμά την ενέργεια ενεργοποίησης και την ενεργό διατομή παγίδευσης. Αντίθετα, οι Das κ.α. με το πρότυπό τους συμπεραίνουν ότι η παραδοσιακή DLTS ανάλυση υπερεκτιμά αυτές τις δύο φυσικές ποσότητες. Σύμφωνα με προηγούμενα αποτελέσματα στο Cu₂O, που βασίζονται σε Hall και SCLC μετρήσεις[5-7], το μέγιστο της συγκέντρωσης της ζώνης παγίδων στο Cu_O βρίσκεται πάνω από και κοντά στη στάθμη Fermi. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που αναφέρονται στις εργασίες [5-7]. Αν υπήρχε επίδραση από τις ουρές των παγίδων κοντά στις ζώνες στο Cu₂O, το E₂ θα ήταν μεγαλύτερο του 0.475eV (η τιμή που υπολογίσθηκε με την παραδοσιακή ανάλυση των DLTS φασμάτων). Τέτοια όμως τιμή του Ε_ο δεν θα ήταν κοντά στη στάθμη Fermi του υλικού (0.315eV από τη ζώνη σθένους). Επομένως, το φαινόμενο των ουρών των παγίδων κοντά στις ζώνες πρέπει να αποκλεισθεί για την περίπτωση του Cu2O. Η περίπτωση της ασθενούς αταξίας, που χρησιμοποιεί κατανομή Gauss για τις παγίδες, και όπως δίνεται από τους Das κ.α. [14], πιστεύουμε ότι είναι το κατάλληλο θεωρητικό πρότυπο για υλικό του Cu₂O που έχει μπρατεί ανόπτηση στους 500°C σε φυσικό περιβάλλον.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ενα μη εκθετικό πρότυπο για συστήματα ασθενούς αταξίας χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των παραμέτρων της ζώνης παγίδων στο Cu₂O. Για υλικό που υπέστει ανόπτηση στους 500°C ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί αυτό το πρότυπο, αν και παρατηρείται μια μικρή απόκλιση μεταξύ των πειραματικών DLTS φασμάτων και της προσομοίωσης στο πρότυπο. Αυτό αποδίδεται σε μια μικρή ασυμμετρία της κατανομής της ζώνης παγίδων ως προς σημείο αναφοράς το μέγιστο της συγκέντρωσης των παγίδων Ε_o. Η ενέργεια ενεργοποίησης των παγίδων, που υπολογίσθηκε με την παραδοσιακή ανάλυση DLTS, είναι 0,475εV, ενώ η προσομοίωση στο μη εκθετικό πρότυπο δίνει 0.41εV. Η ενεργός διατομή παγίδευσης είναι αντίστοιχα 9.52x10⁻¹⁴ και 1.93x10⁻¹⁵cm². Επομένως, η παραδοσιακή ανάλυση των DLTS φασμάτων υπερεκτιμά αυτές τις φυσικές παραμέτρους της ζώνης των παγίδων, σε σχέση με το μη εκθετικό πρότυπο για ασθενή αταξία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. L.C. Olsen and R.C, Bohara, 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Records, p. 381 (1975).
- L. Papadimitriou, N.A. Economou and D. Trivich, Solar Cells 3, 73 (1981).
- 3. L. Papadimitriou, O. Valassiades, K. Manolikas, J. Stoemenos, J. Spyridelis and N.A. Economou, Mat. Sci. Lett. 7, 489 (1989).
- 4. L. Papadimitriou, O. Valassiades, L. Dozsa, G. Serfoso, E. Zsoldos and L.F. Kiss, Mat. Sci. Lett. 9, 1213 (1990).
- 5. J.A. Assimos and D. Trivich, Physica Status Solidi (a) 26, 477 (1974).
- 6. C. Noguet, M. Tapiero and J.P. Zielinger, Physica Status Solidi (a) 24, 565 (1974).
- 7. L. Papadimitriou, C.A. Dimitriadis and L. Dozsa, Solid-State Electron. 31, 1477 (1988).
- 8. R.D. Schmidt-Whitley and M. Martinez-Clemente, J. Crystal Growth 23, 113 (1974).
- 9. D.V. Lang, J. Appl. Phys. 45, 3014 (1974).
- 10. P. Omling, L. Samuelson and H.G. Grimmeiss, J. Appl. Phys. 54, 5117 (1983).
- 11. P.A. Murawala, V.A. Singh, S. Subramanian, S.S. Chandvankar and B.M. Arora, Phys. Rev. B29, 4807 (1984).
- 12. D.V. Lang, J.D. Cohen and J.P. Hardison, Phys. Rev. B25, 5285 (1982).
- 13. R.S. Toth, R. Kilkson and D. Trivich, J. Appl. Phys. 31, 1117 (1960).
- 14. A. Das, V.A. Singh and D.V. Lang, Semicond. Sci. Technol. 3, 1177 (1988).
- 15. D. Stievenard, M. Lannoo and J.D. Bourgoin, Solid-State Electron. 28, 485 (1985).
- 16. A.A. Teate and N.C. Halder, J. Appl. Phys. 70, 1455 (1991).

ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ FETs GaAs ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.

N.KOPNHΛΙΟΣ⁺, Μ.ΛΑΓΚΑΔΑΣ⁺, Ζ.ΧΑΤΖΟΠΟΥΛΟΣ⁺, Γ.ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΙΔΗΣ⁺, Χ.ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ⁺ και Α.ΧΡΗΣΤΟΥ^{*}

- Η ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΣ
 ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΛΕΙΖΕΡ
 ΤΘ 1527, 71110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗ
- * UNIVERSITY OF MARYLAND CALCE CENTER FOR ELECTRONICS COLLEGE PARK,MD 20742 USA

ΠΕΡΙΛΗΨΗ. Σε αυτή την εργασία θα παρουσιάσουμε αποτελέσματα αξιοπιστίας διατάξεων MESFETs GaAs που έχουν αναπτυχθεί πάνω σε υποστρώματα χαμηλών θερμοκρασιών. Τα τεστ αξιοπιστίας έγιναν στις θερμοκρασίες των 200 και 230°C και ο υπεύθυνος μηχανισμός για την φθορά των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των MESFETs φαίνεται να είναι η καταστροφή της αρχικής ποιότητας της ετεροεπαφής καναλιού και υποστρώματος,όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών και μικροκυματικών μετρήσεων.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εχει αναπτυχθεί τελευταία για τα υποστρώματα γαμηλών θερμοκρασιών λόγω της δυνατότητος που έγουν να περιορίζουν τα παρασιτικά φαινομενα που εμφανίζουν οι διατάξεις MESFETs δηλαδή την φωτοευαισθησία το sidegating και το backgating.[1],[2]. H σημαντική ελάττωση των παρασιτικών φαινομένων οφείλεται στην μείωση του διπολικού φορτίου στην ετεροεπαφή υποστρώματος καναλιού. Είναι συνέπεια της αύξησης της τάσης πλήρωσης των παγίδων λόγω της μεγάλης πυκνότητας που παρουσιάζουν στα υποστρώματα γαμηλών θερμοκρασιών [3]. Τα παρασιτικά φαινόμενα δεν επηρεάζουν την τελική αξιοπιστία των MESFETs. Στην περίπτωση ύμως των υποστρωμάτων γαμηλών θερμοκρασιών κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου εισάγεται μεγάλη πυκνότητα ατελειών, τάσεις στις ετεροεπαφές και πιθανόν στοιχειομετρική απόκλιση. Τα παραπάνω μπορούν να δημιουργήσουν νέα δυναμικά προβλήματα αξιοπιστίας.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα υποστρώματα χαμηλών θερμοκρασιών αναπτύχθηκαν με επιταξία μοριακών δεσμών (MBE) στους 200 και 300°C. Πριν από την εναπόθεση του καναλιού υπέστησαν θερμικη επεξεργασία στους 600°C για πέντε λεπτά παρουσία υπερπίεσης αρσενικού για ολική κρυστάλωση. Η δομή MESFET ήταν η ακόλουθη : 70nm n⁺GaAs με προσμίζεις $2x10^{18}/180$ nm nGaAs με προσμίζεις $4x10^{17}/1$ μm υπόστρωμα (buffer)/(100) S.I GaAs.Παράλληλα με την ανάπτυξη των παραπάνω δομών MESFETs έγιναν και κλασσικές δηλαδή με υπόστρωμα υψηλών θερμοκρασιών. Η κατασκευή των διατάξεων έγινε παράλληλα έτσι ώστε κάθε διαφορά στις επιδόσεις η στην αξιοπιστία να οφείλεται αποκλειστικά στις διαφορές ανάπτυξης της κάθε δομής.

Οι επιμεταλλώσεις έγιναν με εξάχνωση των στρωμάτων AuGe/Ni/Au για τις ωμικές επαφές και Ti/Au για την πύλη και η θερμική διεργασία με RTA (Rapid Thermal Annealing). Τα τεστ αξιοπιστίας και για τις δύο οικογένειες των διατάξεων έγιναν στις θερμοκρασίες των 200 και 230°C. Σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν έλεγχος των ηλεκτρικών και μικροκυματικών χαρακτηριστικών και επιδόσεων των διατάξεων.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού που έγινε και στις δύο οικογένειες των MESFETs πριν από τον έλεγχο αξιοπιστίας φαίνονται στον πίνακα Ι. Χρησιμοποιήσαμε την μέθοδο του Fukui [4] για τον υπολογισμό των παρασιτικών αντιστάσεων των ωμικών επαφών, και της αντίστασης του καναλιού. Μετρήθηκαν επίσης οι ηλεκτρικές χαρακτηριστικές των διόδων της πύλης δηλαδή ο φραγμός δυναμικού και ο συντελεστής ιδανικότητας n.

υπόστρωμα	χαμηλής Θερμοκρασίας	κλασσικό
I _{dss} (mA)	54	56
gm (mS/mm)	150	154
$(R_D + R_S) \Omega$	5	4.5
$R_0 \Omega$	4.8	4.8
n	1.2	1.2
Φ _B V	0.7	0.7

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά δομών MESFETs ανεπτυγμένες σε υποστρώματα χαμηλών και υψηλών θερμοκρασιών αντιστοιχα.

Οπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα οι χαρακτηριστικές ηλεκτρικές παράμετροι των δύο κατηγοριών MESFETs είναι ίδιες.Το πλεονέκτημα της χρήσης υποστρωμάτων χαμηλών θερμοκρασιών είναι η μείωση σε μεγάλο βαθμό των παρασιτικών φαινομένων και πιό ειδικά του sidegating το οποίο μηδενίζεται.Για τις μετρήσεις sidegating και φωτοευαισθησίας η πόλωση του υποστρώματος γίνεται δια μέσου μιάς ωμικής επαφής η οποία απέχει 300μm από το MESFET και φωτίζεται με την λάμπα ευρέου φάσματος του μικροσκοπίου.Ενα τυπικό διάγραμμα ελέγχου sidegating και φωτοευαισθησίας φαίνεται στην εικόνα 1.



Μεταβολή Εικόνα1: ρεύματος κόρου του στο πηγής απαγωγού σκοτάδι και κάτω από δύο φωτισμό γία τις σαν ομάδες MESFETs συνάρτηση της τάσης sidegating. **[LTB** υπόστρωμα

[LTB : υποστρωμα χαμηλής θερμοκρασίας CON : κλασσικό]

Πριν από τον έλεγχο αξιοπιστίας έγινε χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία βαθέων παγίδων DLTS. Για την κλασσική δομή η πυκνότητα παγίδων είναι κάτω από τα όρια ανίχνευσης της πειραματικής διάταξης (περίπου 10¹⁴/cm³).Αντίθετα για τις δομές με υποστρώματα χαμηλών θερμοκρασιών εντοπίσθηκαν παγίδες ηλεκτρονίων με ενέργειες ενεργοποίησης στα 0.78εν στο υπόστρωμα, 0.58εν και 0.28εν στην ετεροεπαφή υποστρώματος καναλιού.Κατά την διάρκεια των τεστ γήρανσης οι μετρήσεις δείχνουν μιά ταχεία πτώση του g_m μετά από 400 ώρες στούς 230°C. Η διαγωγιμότητα μειώνεται από 150mS/mm σε 100mS/mm όπως φαίνεται στην εικόνα 2.





Εικόνα 3: Σχετική μεταβολή του ρεύματος κόρου Idss σαν συνάρτηση του χρόνου για τις δύο οικογένειες διατάξεων.

Οι μετρήσεις DLTS δείχνουν μία συστηματική αύξηση της πυκνότητας τών παγίδων πιθανώς στη ετεροεπαφή υποστρώματος καναλιού. Από τον ηλεκτρικό DC χαρακτηρισμό φαίνεται ότι χαρακτηριστικές των διόδων, δηλαδή φραγμός δυναμικού και συντελεστής ιδανικότητας η δέν αλλάζουν και ότι η φθορά των αντιστάσεων των ωμικών επαφών ειναι ίδια τάξη μεγέθους. Στην εικόνα 3 φαίνονται οι μεταβολές του ρεύματος πηγής απαγωγού σαν συνάρτηση του χρόνου γήρανσης. Παρατηρούμε ότι για τα υποστρώματα χαμηλών θερμοκρασιών από την έναρξη του ελέγχου αξιοπιστίας σε υψηλές θερμοκρασίες το ρεύμα συστηματικά ενώ γιά τα κλασσικά κόρου πηγής απαγωγού ελαττώνεται παραμένει σχεδόν σταθερό σαν συνάρτηση του χρόνου. Μετά από 2170 ώρες στούς 200°C για τα MESFETs σε υποστρώματα χαμηλών θερμοκρασιών παρατηρούμε μία σημαντική πτώση της τάσης στραγγαλισμού Vp από -2.5V σε -0.7 V. Η πτώση της τάσης στραγγαλισμού οφείλεται στην μείωση του εύρους του καναλιού με την προυπόθεση ότι οι χαρακτηριστικές των διόδων παραμένουν σταθερές, πράγμα που παρατηρήθηκε πριν και μετά από τα τεστ γήρανσης. То βύθισμα της πύλης μέσα στο ενεργό στρώμα του καναλιού μπορεί να ευθύνεται για παρατηρηθεί σε υψηλότερες την πτώση του ρεύματος κόρου έγει όμως θερμοκρασιες [5]. Η πτώση της τάσης στραγγαλισμού μπορεί να εξηγηθεί από την αλλαγή της πυκνότητας παγίδων στην ετεροεπαφή υποστρώματος καναλιού και κατά συνέπεια την αύξηση του εύρους της περιοχής λόγω διάχυσης απογύμνωσης από την πλευρά του καναλιού.

Χρησιμοποιώντας την μείωση του ρεύματος κόρου κατά 20% σαν κριτήριο φθοράς και υποθέτοντας ότι όλοι οι μηχανισμοί γήρανσης υπακούουν στον νόμο του Arrhenius υπολογίσαμε τις ενέργειες ενεργοποίησης αυτών των

μηχανισμών	και	την	μέση	διάρκεια	ζωής	(MTTF)	στους	110°C	των
διατάξεων.Το	α απο	πελέσ	ματα	περιέχονται	στον π	ίνακα 2.			

υπόστρωμα	E _α (eV)	MTTF(110 ⁰ C) ώρες
 χαμηλής θερμοκρ.	1.2	2x106
κλασσικό	1.5	9x106

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Αποτελέσματα αξιοπιστίας διατάξεων MESFETs σε κλασσικά και χαμηλών θερμοκρασιών υποστρώματα.

Για τον μικροκυματικό χαρακτηρισμό μετρήθηκαν οι παράμετροι S των διατάξεων στην περιοχή συχνοτήτων 0.1-20GHz . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η FT μειώνεται Fmax ελατώνεται συγχρόνως και για τις δύο ομάδες ενώ η γρηγορώτερα για τα MESFETs με υπόστρωμα χαμηλής θερμοκρασίας σε σύγκριση με τα κλασσικά. Παρατηρήθηκε επίσης μία σημαντική αύξηση της παρασιτικής αντίστασης εξόδου με συνέπεια την φθορά των μικροκυματικών επιδόσεων όλων των διατάξεων που υποβλήθηκαν σε τεστ γήρανσης. Μετά από τα τεστ έγινε παρατήρηση στο μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και μικροανάλυση των επιμεταλλώσεων. Τα αποτελέσματα δείγνουν την παρουσία σωματιδίων χρυσού πάνω στην πύλη. Η παρατήρηση της ετεροεπαφής μετάλλου ημιαγωγού έδειξε πολύ σταθερές και λείες επιφάνειες χωρίς την παρουσία κέντρων κρυστάλλωσης όπως είχε παρατηρηθεί σε προηγούμενη εργασία [5] και επιβεβαιώνει την ποιότητα των ωμικών επαφών που δίνει η γρήγορη ανόπτηση. Η σημαντικότερη παρατήρηση που έγινε σε αυτή την εργασία είναι ότι κατά την ανάπτυξη του υποστρώματος χαμηλής θερμοκρασίας εισάγονται ατέλειες στον κρύσταλλο.Τά τεστ γήρανσης λόγω της υψηλής θερμοκρασίας επιταχύνουν την διάχυση με αποτέλεσμα τη μείωση της διαγωγιμότητας, του ρεύματος κόρου πηγής απαγωγού και της τάσης στραγγαλισμού του καναλιού, δημιουργώντας νέα συμπληρωματικά δυναμικά προβλήματα αξιοπιστίας.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: Η ανάπτυξη διατάξεων MESFETs GaAs πάνω σε υποστρώματα χαμηλών θερμοκρασιών αυξάνει τις επιδόσεις τους, αφού περιορίζει σημαντικά όλα τα παρασιτικά φαινόμενα, φωτοευαισθησίας sidegating και backgating. Εχει όμως μία αρνητική επιδραση στη αξιοπιστία των διατάξεων. Κατά την διάρκεια των τεστ γήρανσης τα υποστρώματα χαμηλών θερμοκρασιών παρουσιάζουν κακή θερμική σταθερότητα συγκρινόμενα με τα κλασσικά.Η διάχυση των ατελειών που αρχικά εντοπίζονται στην ετεροεπαφή υποστρώματος καναλιού φθείρει την αρχική κρωσταλλική ποιότητα του τελευταίου και μειώνει σημαντικά τις αρχικές επιδόσεις των διατάξεων. Το αποτέλεσμα είναι μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης των μηχανισμών γήρανσης και μικρότερη διάρκεια ζωής. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] F.W.Smith, A.R. Calawa, Chang-Lee Chen, M.J.Manfra and L.J.Mahoney IEEE, ED Lett. Vol. 9, Nº 2, p77 (1988)
- [2] C. Kocot and C.A. Stolte

IEEE, ED, Vol29, No 7, p1059 (1982) [3] R.A.Puechner, D.A. Jonson, K.T. Shi Ralagi, D.S. Gerber, R. Droopad J. of Crystal Growth 111 43-49 (1991)

- [4] H.Fukui Bell Syst. Tech. Journal, Vol 58, No 3, 881-797.
- [5] N. Kornilios, K. Tsagaraki, J. Stoimenos and A. Christou Qual. and Rel. Eng. Int. Vol. 7, 323-329 (1991)

ΔΟΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΤΕΡΟΕΠΑΦΩΝ Gaalas/Gaas ΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΠΙΤΑΞΙΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ $\Delta E \Sigma M \Omega N$ (CBE)

Γ. Κυριακίδης**, Α. Τσαγκαράκη* και Ν. Φραγκής** ⁺ Ιδρυμα Τεχνολογίας και Ερευνας, Ι.Η.Δ.Λ. * Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης ** Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσ. Στερ. Κατ., Α.Π. Θεσ/νίκης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε η δομή και οι ηλεκτρικές ιδιότητες ετεροεπαφών AlGaAs/GaAs με προσμίξεις θείου (S) αναπτυγμένων σε διάφορες θερμοχρασίες (535°-620°C) με την μέθοδο της Επιταξίας Χημικών Δεσμών (Chemical Beam Epitaxy - CBE). Κατασχευάστηχαν δίοδοι Schotky και οι δομές χαρακτηρίστηκαν με I-V, C-V, DLTS και XTEM. Παρατηρήθηκε ότι ο συντελεστής ιδανικότητας (Ideality factor) βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοχρασίας εναπόθεσης ενώ η τιμή του φράγματος δυναμικού (Φh) παραμένει ανεπηρέαστη περί τα 0.8 eV. Η ευχινησία των φορέων για δομές 2DEG ξεπερνάει το 10⁵ cm²/Vs στους 4°K και 6x10⁴ cm²/Vs στους 77°K με την χρήση TiPGa αντί TEGa στην πηγή του Γαλλίου. Τέλος, παρατηρήθηκαν μόνο αβαθείς παγίδες ενώ τα στρώματα και οι ενδοεπιφάνειες παρουσιάζουν δομική ομοιομορφία.

Πρόσφατες μελέτες που χρησιμοποιούν την μέθοδο της Επιταξίας Χημικών Δεσμών (CBE) για την παραγωγή στρωμάτων υλιχών ΙΙΙ-V έχουν δείξει ότι τόσο η ποιότητα του παραγόμενου υλικού όσο και οι ηλεκτρικές και δομικές ιδιότητες, προσεγγίζουν τις αντίστοιχες των μεθόδων MBE και ΜΟCVD, χωρίς το βάρος των αρνητικών χαρακτηριστικών των μεθόδων αυτών [1]. Η CBE [2] αναπτύχθηκε από την ανάγκη χρησιμοποίησης μεγαλύτερης ασφάλειας μεταλοργανικών ενώσεων χωρίς να θυσιάζεται η ομοιομορφία και η δυνατότητα απότομης εναλλαγής των υποστρωμάτων. Η μέθοδος CBE αναπτύχθηκε πρόσφατα με επιτυχία στα εγαστήφια DRA (Defence Research Agancy) Malvern, Αγγλίας και υποστηφίχθηκε μεφικώς μέσω του προγράμματος "MORSE" ESPRIT 5031. Μελετήθηκαν οι ιδιότητες ετεφοεπαφών (Σχήμα 1) GaA**g**As/GaAs σε

διάφορες θερμοχρασίες εναπόθεσης και με την χρήση τόσο του συμβατικού υλικού

600Å GaAs S-doped	250Å GBAS undoped
lµm GaAlAs (Al=30%) S-doped	400Å GaAlAs (Al=30%) 2x10 ¹⁸ cm ⁻³
lµm GaAs (Al=30%) Undoped	100A GEALAS (Al=30%) undoped
S.I. substrate	lµm GaAs undoped
	S.I. GaAs substrate
CBE 138	CBE 151
CBE 142	CBE 157
CBE 143	
CBE 149	

Structures of CBE-(DRA) Layers

Σχήμα 1

πηγής (precursor) triethyl gallium (TEGa) όσο και της νέας σύνθεσης tri-isopropyl gallium (TiPGa) παρασκευαζόμενη από την Epichem Αγγλίας. Παρατηρήθηκε ότι η χρησιμοποίηση TiPGa δρα καταλυτικά μειώνοντας την συγκέντρωση του άνθρακα (C) στα δείγματα περίπου κατά μία τάξη μεγέθους (Σχήμα 2) σε σύγκριση με την



χρήση του TEGa [3,4]. Πιθανότατα η ερμηνεία του φαινομένου συνδιάζεται με το γεγονός ότι ο δεσμός Ga-C στο TiPGa είναι κατά πολύ ασθενέστερος του αντίστοιχου στο TEGa. Αποτελέσματα φωτοφωταύγειας (Photoluminescence) επιβεβαίωσαν τον ρόλο του άνθρακα ως την κυρίαρχη ανεπιθύμητη πρόσμιξη που δρα ως αποδέκτης. Δείγματα με προσμίξεις τύπου n (10% H₂S σε Αργό) αναπτύχθηκαν και έγινε άμεση συσχέτιση με αντίστοιχα της μεθόδου MBE με προσμίξεις πυριτίου (Si). Οπως αναμενόταν, παρατηρήθηκε μια συστηματική αύξηση της αγωγιμότητας με αντίστοιχη ελλάτωση του αριθμού των προσμίξεων τύπου n. Σύγκριση με αντίστοιχες τιμές δειγμάτων MBE (Σχήμα 3) έδειξε άριστη



συμφωνία στις τιμές αγωγιμότητας (συγκέντρωση $7x10^{14}$ - αγωγιμότητα $6x10^4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$) γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη εφάμιλης ποιότητας υποστρώματα. Η ανάπτυξη GaAlAs/GaAs δομών με διδιάστατο αέριο ηλεκτρονίων (2DEG) είναι γνωστό ότι αποτελεί μια αυστηρή δοχιμασία για την ποιότητα των υποστρωμάτων GaAlAs και GaAs και της ετεροεπαφής τους [5]. Shubnikov de Haas μετρήσεις επιβεβαίωσαν την ύπαρξη ενός καλά σχηματισμένου διδιάστατο αερίου ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά διόδων Schottky (3000Å Au/Ge και 2000Å Au Schottky) με διαμέτρους 0.05, 0.5 και 1mm παρατηρήθηκε ότι βελτιώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης από 535°C σε 620°C. Ειδικότερα, όπως συνοψίζονται στον πίνακα Ι, ο συντελεστής ιδανικότητας (Ideality factor) (n) προσεγγίζει την τιμή των αντίστοιχων δειγμάτων

Run No CBE		138	142	143	149	151	157	(GWS) 323 MBE
Structure		Flat AlGaAs	Flat AlGaAs	Flat AlGaAs	Flat AlGaAs	2DEG	2DEG	Flat AlGaAs
Growin Temp	°C	535	585	620	620	540	540	600
SIMS	s	4E18	6E18	7.5E18	6E18	N/A	N/A	
Derived	c	6E17	3.5E17	2.5E17	2.5E17	N/A	N/A	-
Impur. Conc	0	«7E17	<6E17	•7E17	<5E17	N/A	N/A	-
DXRD Compo	sicion	27%	26%		26%	N/A	N/A	30%(R.OSC)
Precursors	Al	DEAIH-NMe3	DEAIH-NMe3	DEAIH-NMe3	DEAIH-Me3	DEAIH-NMe3	DEAIH-NMe3	Elemental Al
_	Ga	TEGa	TEGa	TEGa	TEGa	TEGa	TiPGa	Elementai Ga
Mobility	4K					~60,000	~100.000	
cm²/√s	77K				1,078 (9×1016)	~33,000	~60,000	1,020 (2x10 ¹⁷)
DLTS	E _A :(meV)	?	E:218	H:382	H:166	E:218	E:190	H:418
	on cm ²	?	4.3E-14	3.5E-11	1.7E-17	1.8E-14	5.2E-17	2.8E-14
1-V	n	2.23	1.9	1.5	1.54			1.42
	Φb(eV)	0.62	0.7	0.8	0.8			0.95
	ls(A)	1.7E-9	1.4E-9	4.6E-11	4.5E-11			6.6E-4

GaAs/AlGaAs DRA LAYERS

Πίνακας 1

.0MBE σε υψηλές θερμοχρασίες. Εντούτοις παρά την βελτίωση της τιμής του φράγματος δυναμικού (Φ) η τιμή 0.8 eV υπολοίπεται της αντίστοιχης των MBE (0.95 eV) γεγονός χαρακτηριστικό της τεχνικής CBE [6]. Ανάλυση με DLTS έδειξε την ύπαρξη μιας μόνο παγίδας ανά δείγμα η οποία όμως παρουσίαζε ανακολουθία τόσο ως προς το είδος (ηλεκτρονίων ή οπών) όσο και ως προς την ταυτοποίησή της με αποτέλεσμα να μην μπορούν να εξαχθούν συγκεκριμένα συμπεράσματα. Τέλος, οι δομές μελετήθηκαν τόσο με SEM όσο και XTEM και παρατηρήθηκε ότι αφ'ενός οι επιφάνειες ήταν σχεδόν απαλλαγμένες από επιφανειακές ανωμαλίες, αφ'ετέρου οι ετεροεπαφές ήταν απότομες, ομοιογενείς με έλλειψη φαινομένων διάχυσης και διαστρωματικών ατελειών.

Σύμπερασματικά κατάλήγουμε στο ότι με την μέθοδο CBE και κατάλληλα υλικά πηγών (TiPGa) δύναται να αναπτυχθούν υποστρώματα και ετεροεπαφές GaAlAs/GaAs ποιότητας εφάμιλης και με ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ανταγωνίσιμα των αντίστοιχων υλικών με MBE.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ESPRIT 5031 και τα δείγματα CBE παραχωρήθηκαν από το εργατήριο του Prof. C. Whitehouse, DRA Αγγλίας, τους οποίους αισθανόμαστε υποχρεωμένοι να ευχαριστήσουμε.

αναφορές

- [1] P.A. Lane, T. Martin, C.R. Whitehouse and M.R. Houlton, ICCBE-3, Oxford Sept. 1991.
- [2]
- B.J. Lee, Y.M. Houng and J.N. Miller, J. Crystal Growth 105 (1990) 168. N. Okamoto, H. Ando, A. Sandhu and T. Fujii, Japan J. Appl. Phys. 30 131 (1991) 3792.
- [4] P.A. Lane, T. Martin, C.R. Whitehouse, R.W. Freer, M.R. Houlton, P.D.J. Calcott, D. Lee, A.M. Pitt, A.C. Jones and S. Rushworth; submitted to EMRS June 2-5 1992, Strasbourg, France.
- C.T. Foxan and J.J. Harris, Philips J. Res. 41 (1986) 313. [5]
- [6] EC ESPRIT Project 5031 "MORSE" 1992 private communication.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΑΝΑΠΤΥΞΕΩΣ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ "ΤΑΚΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ" ΔΟΜΗΣ ΣΤΗΝ ΕΤΕΡΟΕΠΑΦΗ Ια_{0 49}Ga_{0 51}P/GaAs.

Σ. Βές, Σ. Λογοθετίδης, Ν. Φράγκης, Α. Γκινούδη και Γ. Κυριακίδης*

Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 540 06 Θεσσαλονίκη.

**Ινοτιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ταχ. Θυρ. 1527, 711 10 Ηράκλειο. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Φυσικής, 711 10 Ηράκλειο.

Στη παρούσα εργασία μελετάται ο ρόλος της θερμοκρασίας αναπτύξεως (T_g) στην εμφάνιση "τακτοποιημένης" δομής στην ετεροεπαφή $In_{0.49}Ga_{0.51}P/GaAs$ αναπτυγμένη με τη τεχνική MOMBE. Για τη μελέτη χρησιμοποήθηκαν, πάνω στα ίδια δείγματα και σε θερμοκρασία δωματίου, οι τεχνικές Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (ΦΕ), Φωταύγεια (Φ), Φασματοσκοπία Raman (ΦR) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (HM). Όλα τα μελετηθέντα δείγματα εμφανίζουν κάποιου βαθμού μικρής εμβέλειας τάξη(short range order). Τον μεγαλύτερο βαθμό "τακτοποίησης" τον εμφανίζει το υλικό που αναπτύχθηκε στούς T_g = 510 ^OC. Η τακτοποίηση αυτή οφείλεται στην τοπικής κλίκακος διακύμανση των ατόμων του Ga και In με τη θερμοκρασία αναπτύξεως. Οι ενεργειακές θέσεις τόσο του θεμελειώδους ενεργειακού χάσματος $E_0(\Gamma_{15}^{v} \to \Gamma_1^{c})$ καθώς επίσης και του ενεργειακά υψηλοτέρου $E_1(\Lambda_3^{v} \to \Lambda_1^{c})$ δεν φαίνεται να εξαρτώνται τόσο ισχυρά απο τον βαθμό της τακτοπίησης όσο τα εύρη και οι εντάσεις των αντιστοίχων φασμάτων- Raman και - Φ.

Η μεγάλη ανάγκη τόσο για Lasers ημιαγωγών στην ορατή περιοχή όσο και για όσο το δυνατόν ταχύτερες ηλεκτρονικές διατάξεις έστρεψαν τη προσοχή μας σε διάφορα ελπιδοφόρα υλικά στα οποία συγκαταλέγεται και ο In_xGa_{1-x}P του οποίου τόσο η τιμή του ενεργειακού του χάσματος όσο και οι ηλεκτρικές του ιδιότητες εξαρτώνται απο την θερμοκρασία αναπτύξεως. Αυτή η συμπεριφορά έχει συσχετισθεί με τον βαβμό τακτοποίησης του υλικού. Διάφορες μελέτες αναφέρουν τακτοποίηση κατα μήκος της [110]¹ ή κατά μήκος της [111] διευθύνσεως (τακτοποίηση CuPt).^{2,3,4} Θεωρητικοί υπολογισμοί εδειξαν ότι αν και αυτή η δομή δεν είναι θερμοδυναμικά ευσταθέστερη έναντι αυτής του τυχέου κράματος^{5,6} εν τούτοις αναδιάταξη της επιφάνειας ειναι συνατόν να οδηγήσει στη δημιουργία τακτοποιημένων δομών^{7,8,9} οι οποίες με τη σειρά τους ειναι σε θέσει να ερμηνεύσουν την επίδραση των συνθηκών αναπτύξεως στίς ιδιότητες των εν λόγω υλικών. Ο βαθμός της τακτοποίησης της δομής μεταβάλει τόσο την ηλεκτρονική δομή όσο και τα φάσματα δονήσεως του υλικού. Τελευταία η MOMBE εμφανίζεται ως μιά ελπιδοφόρος επιταξιακή μέθοδος για την ανάπτυξη υψηλής ποιότητας υλικών που περιέχουν φωσφόρο.

 Σ' αυτή την εργασία παρουσιάζομε αποτελέσματα που αποκτήθηκαν με τη βοήθεια των οπτικών τεχνικών της ΦΕ, Φ και ΦR καθώς επίσης και απο HM (XTEM) απο δείγματα In_{0.49}Ga_{0.51}P, με έμφαση την μελέτη της εξάρτησης των ηλεκτρονικών και δονητικών ιδιοτήτων των, και κατά συνέπεια του βαθμού τακτοποίησης της δομής, απο την θερμοκρασία αναπτύξεως.

Τα επιταξιακά υμένια In_{0.49}Ga_{0.51}P αναπτύχθηκαν με τη τεχνική MOMBE πάνω σε υποστρώματα GaAs 2" (001) για θερμοκρασίες υποστρώματος απο 480 to 560 ⁰C. Αυτά αποτελούνται απο ένα ημιμονωτικό υπόστρωμα GaAs το οποίο ακολουθείται απο ένα στρώμα απομονώσεως (buffer) GaAs χωρίς προσμίζεις (τυπικό πάχος l μm) και τέλος απο το ενεργό υμένιο In_{0.49}Ga_{0.51}P. Το πάχος του ενεργού υμενίου κυμαίνεται από 0.7 έως 1.0 μm. Η σύσταση του ενεργού υμενίου προσδιορίστηκε με την καθιερωμένη τεχνική της περιθλάσεως ακτίων x. Βρέθηκε δε οτι τα υμένια είχαν περίπου την ίδια πλεγματική σταθερά με το υπόστρωμμα του GaAs, π.χ. Αα/α < 10⁻³ (α ειναι η σταθερά πλέγματος του GaAs). Επίσης παρουσιάζεται και ένα δείγμα που αναπτύχθηκε με την

τεχνική MOVPE στούς 710 ⁰C. Το πάχος του ενεργού υμενίου και του buffer γι' αυτό το δείγμα ήτανε αντίστοιχα 1.5 and 0.23 μm. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου.

Στό Σχ. Ι παρουσιάζεται το φάσμα της διελεκτρικής συνάρτησης ε(ω) = ε₁(ω) + i ε₂(ω) για δύο MOMBE και ένα MOVPE δείγμα που ανεπτύχθηκαν αντίστοιχα στούς 480, 560 and 710 ⁰C. Η διηλεκτρική συνάρτηση, ως γνωστόν, συνδέεται στην περίπτωση των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων με



Σχ. Ι Φάσματα της διηλεκτρικής συνάρτησης ε(ω) για δύο MOMBE και ένα MOVPE In_{0.49}Ga_{0.51}P δείγματα ανεπτυχθέντα αντίστοιχα στους 480, 560 and 710 °C. Οι διάφορες δομές που σημειώνονται με βέλος συζητούνται στο κείμενο.

διαταινιακές μεταπτώσεις. Στη γειτονιά των επανομαζομένων κρισίμων σημείων εμφανίζει χαρακτηριστικές δομές μαρτυρώντας έτσι την παρουσία ή όχι στο υλικό κρυσταλλικής δομής. Στην περίπτωση των όχι παντελώς κρυσταλλικών ή συνθέτων υλικών το ύψος των εν λόγω κορυφών εξαρτάται κυρίως απο το ποσοστό της κρυσταλλικής συνιστώσας. Έτσι απο το Σχ. Ι συνάγεται οτι το υλικό που αναπτύχθηκε στούς 480 ⁰C εμπεριέχει μεγλύτερο κρυσταλλικό ποσοστό απ' ότι τα άλλα δύο ενώ το μέγιστο ποσοστό το εμφανίζει το υλικό που ανεπτύχθηκε στούς 510 ⁰C. Οι δομές E₁, E₁+ Δ_1 και E₂ στο Σχ. Ι περίπου στα 3.22, 3.44 and 4.8 eV οφείλονται στίς ενεργειακά υψηλότερες διαταινιακές μεταπτώσεις ($\Lambda_{4,5}^* \rightarrow \Lambda_6^c$, $\Lambda_6^* \rightarrow \Lambda_6^c$ και σε μια μίξη των $\Gamma_8^* \rightarrow \Gamma_7^c$, E₂($X_{6,7}^* \rightarrow X_6^c$), E₂(Σ).

To $\Sigma \chi$. 2 παριστάνει τυπικά φάσματα φωταύγειας στην ενεργειακή περιοχή ερκετά κάτω και πάνω από το ενεργειακό χάσμα E_0 για MOMBE και MOVPE δείγματα InGaP αναπτυχθέντα σε διάφορες θερμοκρασίες. Με εξαίρεση το δείγμα που ανεπτύχθηκε στούς 560 °C, τα φάσματα φωταύγειας των MOMBE δειγμάτων αποτελούνται απο μία μόνο κορυφή, την E_L , και με εντάσεις αυζανόμενες αυξανομένης της T_g παραμένουσες όμως πάντα περίπου δύο τάξεις ασθενέστερες απ΄αυτή του MOVPE δείγματος. Το πλήρες εύρος ημίσεως πλάτους (FWHM), Γ_E , κυμαίνεται μεταξύ περίπου από 50 έως 85 meV με τη μέγιστη τιμή για το δείγμα με $T_g = 560$ °C. Κατά κανόνα η ενεργειακά υψηλότερη κορυφή, E_L , οφείλεται σε επανασύνδεση δέσμιου εξιτονίου και αντιστοιχεί, με προσσέγγιση την ενέργεια σύνδεσης του εξιτονίου, στην ενέργεια E_0 του ενεργειακού χάσματος, ενώ η ενεργειακά χαμηλότερη κορυφή, 1.750 meV στην περιπτωσή μας, οφείλεται σε επανασύνδεση ελεύθερου - δεσμευμένου εξιτονίου η/και ζεύγους δότου-αποδέκτου. Απ' όσο είμαστε σε θέση να γνωρίζσυμε δεν έχει αναφερθεί μέχρι τώρα κορυφή αυτής της ενέργειας σε MOMBE δείγματα. Μόνο για ένα δείγμα MOVPE InGaP που αναπτύχθηκε στους 600 ⁰C παρατηρήθηκε μια μετάπτωση γύρω στα 1.7 eV η οποία αποδόθηκε σε μεταπτώσεις που σχετίζονται με προσμίζεις⁸.



Σχ. 2 Φάσματα φωταύγειας από τρία In_{0.49}Ga_{0.51}P MOMBE και ένα MOVPE δείγμα In_{0.49}Ga_{0.51}P που ανεπτύχθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες.

Τυπικά φάσματα Raman δειγμάτων MOMBE In_{0.49}Ga_{0.51}P για διάφορες θερμοκρασίες αναπτύξεως παρασιάζονται στο Σχ. 3. Στη σκέδαση Raman το σκεδαζόμενο σήμα οφείλεται κυρίως στη μικρής εμβέλειας διάταξη των ατόμων και όχι στη ύπαρξη και μακράς εμβέλειας τακτοποιημένης δομής. Σε δείγματα MOVPE προσαρμοσμένης πλεγματικής σταθεράς InGaP παρατηρήθηκε¹⁰ μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ των κανονικοποιημένων τιμών του βάθους της κοιλάδος, b/a, με το E_L.



Σχ. 3 Φάσματα Raman τριων δειγμάτων MOBME $In_{0.49}Ga_{0.51}P$ ανεπτυχθέντα σε διάφορες T_{g} . Οι συνεχείς γραμμές είναι προσαρμογές χρησιμοποιούντες γραμμές Gauss and Lorentz για τις κορυφές 335, 380 and 361, 371 cm⁻¹, αντίστοιχα.

 $\Sigma \epsilon$ μας δεν διαδιστώθηκε τέτοια συσχέτιση ούτε επίσης μεταξύ E_1 and b/a εξυπακούοντας ή οτι τα E_L , E_1 και b/a δεν οφείλονται στην ίδια αιτία ή ότι η εξάρτηση του E_L απο την T_g εμπεριέχει πολλές ανταγωνιστικές διαδικασίες όπως ήδη συνιστάται τελευταίως και για τα MOVPE υλικά¹¹. Αντίθετα από εμάς βρέθηκε μιά γραμμιική συσχέτιση μεταξύ του λόγου b/a και του εύρους, Γ_{E_1} , της ηλεκτρονικής μετατάπτωσης E_1 . Επιπλέον βρέθηκε οτι το αντίστροφο του λόγου b/a με την T_g ακολουθεί την ίδια τάση όπως το εύρος της E_L , (Γ_{E_L}) , με την T_g . Η συσχέτιση του b/a με το Γ_{E_1} και το αντίστροφο του Γ_E ερμηνεύεται ως σαφή ένδειξη διαφορετικών διατάξεων των γειτονικών ατόμων με τη T_g οδηγώντας έται με τη σειρά τους σε δομές με διαφορετικό βαθμό τακτοποίησης. Συνεπώς το ποσοστό τακτοποιημένης δομής θα πρέπει να είναι υψηλότερο για το δείγμα που αναπτύχθηκε στους 510 °C.

Οι διακυμάνσεις είναι κατά μήκος διευθύνσεων περίπου καθέτων προς την διεπιφάνεια και προκαλούν μια επιμήκυνση των κηλίδωντης αντίστοιχης εικόνας περιθλάσεως, Σχ. 4b, κατα μήκος της διεύθύνσεως [220]. Αυτό το φαινόμενο είναι πιό εμφανές για το δείγμα που ανεπτύχθηκε για $T_g = 510$ °C.

Τα δείγματα MOVPE εμφανίζουν παρόμοια χαρακτηριστικά με λιγότερο όμως εμφανή την διαμόρφωση απ΄ότι τα MOMBE.



Σχ.4 (a) Η ετεροεπαφή ΜΟΜΒΕ για $T_g = 150$ ⁰C. Παρατηρήσατε τη διαμόρφωση στο ενεργό υμένιο.

(b) Η αντίστοιχη εικόνα περιθλάσεως (110)* ελεκτρονίων. Παρατηρήσατε την επιμήκυνση της κυλίδος [220].

Συμπερασματικά οι οπτικές μέθοδοι και οι παρατηρήσεις XTEM αποδεικνύουν οτι δείγματα MOMBE InGaP/GaAs προσαρμοσμένης πλεγματικής σταθεράς εμφανίζουν διάφορους βαθμούς τακτοποίησης εξαιτίας τοπικών δικυμάνσεων των ατόμων Ga και In σα συνάρτηση της θερμοκρασίας αναπτύξεως. Η τακτοποίηση παίρνει τη μέγιστη τιμή της για $T_g = 510$ ^OC. Βρέθηκε επίσης ότι το πλέον ευαίσθητο και συνεπώς το πλέον κατάλληλο "μέτρο" για την αταξία ειναι τα "εύρη" και όχι οι ενεργειακές θέσεις είτε των κορυφών Raman είτε των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων. Συγκριτικά με τα ΜΟΜΒΕ τα MOVPE δείγματα εμφανίζονται λιγότερο τακτοποιημένα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υποστηρίχθηκε εν μέρει απο την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας Νο. 89 Ε.Δ 491 και STRIDE 187.

REFERENCES

- 1 A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, I. Hino and T. Yuasa Appl. Phys. Lett. 50, 673, (1987)
- 2 P. Bellon, J. P. Chevalier, G. P. Martin, E. Dupont-Nivet, C. Thiebaut, and J. P. Andre, Appl. Phys. Lett. 52,567 (1988).
- 3 A. Gomyo, T. Suzuki, and S. Iijima, Phys. Rev. Lett. 25, 2645 (1990)
- 4 B.T McDermott, K. G. Reid, N. A. El-Marsy, S. Bedair, W. M. Duncan, X. Yin, and F. H. Pollak, Appl. Phys. Lett. 56,1172 (1990).
- 5 E. Bernard, R. G. Dandrea, L. G. Ferreira, S. Froyen, S. H. Wei, and A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 56,731 (1990); E. Bernard, L. G. Ferreira, S. H. Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. B 38, 6338, (1988)
- 6 D. T. Teng, J. Shen, K. newman, and Bing-Lin Gut, J. Phys. Chem. Solids 52, 1109 (1991)
- 7 T. Suzuki, A. Gomyo, and S. Iijima, J. Crys. Growth 93, 396 (1988)
- 8 M. Kondow, H Kakibayashi, and S. Minagawa, Y. Inoue, T. Nishino, and Y. Hamakawa Appl. Phys. Lett. 53, 2053 (1988)
- 9 S. Froyen and A. Zunger Phys. Rev. Lett. 66, 2132, (1991)
- A. Gomyo, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino and T. Suzuki, J. Cryst. Growth 77, 367 (1986);
 M. Kondow and S. Minagawa, J. Appl. Phys. 64, 793 (1988)
- 11 S. R. Kurtz, J. M. Olson, and A. Kibbler J. Appl. Lett. 57, 1922 (1990)

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΣΤΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ Ι-V ΔΙΟΔΩΝ SCHOTTKY ΣΕ Ga0.51 ln0.49P

Α. Γκινούδη ^{αβ)}, Ε. Παλούρα ^{γ)}, και Ν. Φράγκης ^{γ)} ^{α)} Ι.Τ.Ε, Ινστ. Ηλεκτρονικής Δομής και Laser, 711 10 Ηράκλειο, Κρήτη. ^{γ)} Α.Π.Θ., Τμήμα Φυσικής 313, 540 06 Θεσσαλονίκη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Meletwirtai ol carattiriets táshs-resúmatos (I-V) diddwirts schottky se Ga0.51In0.49P, pou avaptúchtky fe MOMBE kai MOVPE. Fia to ulikó pou avaptúchtky se Ga0.51In0.49P, pou avaptúchtky fe MOMBE kai MOVPE. Fia to ulikó pou avaptúchtky se MOMBE, se bermskal upostrematos 480
-TG<560°C, o so supilós duvamikoú se elevantistictura avétástitos ató the bermskál aváptulás kai kalkitatu se distribute se so supilós duvamikoú pe elvai avetástitos ató the bermskál aváptulás kai kalkitatu se sa supilós duvamikoú se sa supilós duvamikoú pe elvai avetástitos ató the se sa supilítation ató the bermskál aváptulás kai naíros se se supilítation se supilítation se supilítation se se supilítation se supilitation se supilitat

To Ga_{0.51}In_{0.49}P, se sumpwile pléquatos me to GaAs, paqousiázel teleutaia megálo evolagégov san upokatástato tou Al_xGa_{1-x}As tóso gia thu kataskeuń optonlektgonikún diatážewn, óso kai diatážewn gia uwhlés sucnothet, ^[1,2] Ta pleonektήmata tou Ga_{0.51}In_{0.49}P énanti tou Al_xGa_{1-x}As eínai h mingh epiganelaktí taxúthta anasúndesns gogéwn (2cm/sec)^[3], h apousía twn gnustún DX kéntgun pou eínai upeúbuna gia to páguma twn gogéwn se camplés begmongasíes kabús kai h apousía tou Al.^[4]

Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι χαραχτηριστικές ρεύματος-τάσης (I-V) διόδων Schottky σε Ga_{0.51}In_{0.49}P, συναρτήσει της θερμοχρασίας ανάπτυξης (T_G). Τά υμένια ανεπτύχθησαν με τις μεθόδους μοριαχής επιταξίας με οργανομεταλλικές (MOMBE: metalorganic molecular beam epitaxy) και επιταξίας φάσης ατμών με οργανομεταλλικές ενώσεις (MOVPE: metalorganic vapor phase epitaxy). Η MOMBE είναι πρόσφατη τεχνική και οι συνθήκες επιταξίας αποτελούν ακόμα αντικείμενο έρευνας, σε αντίθεση με το MOVPE όπου οι συνθήκες ανάπτυξης έχουν σταθεροποιηθεί. Ετσι τα υμένια MOVPE άνεπτύχθησαν στους 700°C, ενώ η T_G των MOMBE μεταβλήθηκε στην περιοχή 480-560°C. (Σε υψηλότερες θερμοχρασίες MOMBE ανάπτυξης παρατηρείται διαφυγή (desorption) του P). Λεπτομέρειες για την επιταξία και τις ιδιότητες των δειγμάτων έχουν ήδη δημοσιευθεί.^[5,6] Οι δίοδοι κατασκευάσθηκαν σε ενδογενή δείγματα με συγκέντρωση ελεύθερων φορέων 10¹⁵-10¹⁶cm⁻³, τύπου n. Οι επιμεταλλώσεις έγιναν με εναπώθεση Αu σε επαφές διαμέτρων 200μm.

Στο Σχήμα 1 φαίνονται οι χαραχτηριστικές I-V υπό ορθή πόλωση διόδων Schottky σε GaInP που παρασκευάσθηκε με την μέθοδο MOVPE. Οι χαραχτηριστικές έχουν καταγραφεί σην περιοχή θερμοκρασιών 100 έως 400K. Η μεταφορά είναι καθαρά θερμιονική για 150<T<400K καιτο ύψος φραγμού φ_B ισούται με 0.96eV ενώ ο παράγοντας ιδανικότητας n (ideality factor) είναι 1.1. Μιχθές αποκλίσεις από την θερμιονική μεταφορά παρατηρούνται για T<150K. Ετσι για T=100K το $φ_B$ μετρήθηκε 0.86eV ενώ το n έφθασε 1.4. Οι χαρακτηριστικές για ορθή πόλωση είναι γραμμικές για περίπου 5 τάξεις μεγέθους, ενώ το ανάστροφο ρεύμα έχει τιμές της τάξεως των 10⁻¹⁰A στο -1V. Αυτές οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης θεωρούνται πολύ καλής ποιότητας και το ύψος του φραγμού δυναμικού πολύ ικανοποιητικό.



Σχήμα 1: Χαρακτηριστικές I-V ορθής πόλωσης ετεροεπαφής $Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs$ που αναπτύχθημε με την μέθοδο MOVPE.

Στο Σχήμα 2 φαίνονται οι χαραχτηριστικές για ορθή πόλωση διόδων Schottky σε δείγματα που έχουν αναπτυχθεί με MOMBE σε θερμοχρασίες υποστρώματος 480, 510 και 540°C. Για δείγματα που έχουν αναπτυχθεί στους 480°C οι χαραχτηριστικές δεν είναι γραμμικές, οπότε δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο θερμιονικής εκπομπής για τον υπολογισμό του φ_B και του n. Αυξάνοντας την θερμοχρασία ανάπτυξης οι χαραχτηριστικές βελτιώνονται. Ο συντελεστής ιδανικότητας παίρνει τιμές από 3.7 για T_G=510°C έως 1.7 για T_G=560°C. Ομως η βέλτιστη τιμή του n είναι 1.4 για T_G=540°C. Αντιθετα το ύψος του φραγμού παραμένει σταθερό και ίσο με 0.75εV. Επίσης σταθερό παραμένει το ανάστροφο ρεύμα που είναι της τάξης των 10⁻⁷A. Οπως φαίνεται στο Σχήμα 2 οι χαραχτηριστικές παρουσιάζουν κάποιο "κόρο" στο ρεύμα για μικρές τιμές της ορθής πόλωσης. Υπολογισμοί έδειξαν ότι αυτός ο "κόρος" δεν οφείλεται σε ρεύμα γέννεσης-επανασύνδεσης. Πιθανότερο θεωρείται ότι είναι ρεύμα "tunneling" μέσω βαθέων παγίδων στο ενεργειακό χάσμα.

Η διαφορά στην ποιότητα των διόδων Schottky σε υμένια MOMBE και MOVPE όσο αφορά την γραμμικότητα, το ύψος φραγμού, τον συντελεστή ιδανικότητας και το ανάστροφο ρεύμα θα μπορούσε να συσχετισθεί με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάπτυξης των υμενίων MOMBE σε σύγκριση με αυτή των MOVPE. Την άποψη αυτή υποστηρίζουν και αποτελέσματα που δείχνουν βελτίωση των χαραχτηριστικών I-V των δειγμάτων MOMBE, μετά από θερμική κατεργασία που προηγήθηκε των τεχνολογικών βημάτων για την κατασκευή των διόδων.. Υμένια MOMBE με $T_G=510^{\circ}$ C υποβλήθηκαν σε θερμική ανόπτηση (RTA: rapid thermal annealing) σε θερμοκρασίες $T_{an}>500^{\circ}$ C. Το Σχήμα 3 δείχνει χαραχτηριστικές I-V ορθής πόλωσης διόδων χωρίς θερμική διεργασία και μετά από ανόπτηση στούς 550 και 600°C. Το ύψος του φραγμού που υπολογίζεται από αυτές τις χαραχτηριστικές παραμένει σταθερό και ίσο με 0.75eV ενώ αντίθετα το n βελτιώνεται όσο το T_{an} αυξάνει και παίρνει τιμές από 3.7, για διόδους σε δείγματα που δεν υπέστησαν θερμική κατεργασία, σε 2.4 μετά από ανόπτηση στους 600°C. Για $T_{an}>600^{\circ}$ C δεν παρατηρείται περαιτέρω βελτίωση των χαραχτηριστικών, ενώ για $T_{an}>650^{\circ}$ C έχουμε διάτρηση (breakdown) των διόδων.



Σχήμα 2: Χαθακτηθιστικές I-V οξθής πόλωσης ετεροεπαφής $Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs$ που αναπτύχθηκε με την μέθοδο MOMBE. (a) T_G =480°C, (b) T_G =510°C, (c) T_G =540°C.



Σχήμα 3: Χαραχτηριστικές Ι-V ορθής πόλωσης ετεροεπαφής $Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs$ που αναπτύχθηκε με την μέθοδο MOMBE στούς 510°C. (a) χωρίς θερμική κατεργασία, (b) μετά από ανόπτηση στους 550°C, (c) μετά από ανόπτηση στους 600°C.

Παρατηφήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δείχνουν ότι στα δείγματα MOMBE γίνεται διαχωρισμός του υλικού σε φάσεις (GaP, InP - spinodal decomposition), σε περιοχές που διατάσσονται περίπου κάθετα προς την ενδοεπιφάνεια. Ο διαχωρισμός αυτός πιστοποιείται και από το γεγονός της επιμήκυνσης της 220 ανάκλασης στις αντίστοιχες εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων. Στο υλικό που αναπτύχθηκε με την μέθοδο MOVPE, παρατηρούνται επίσης τοπικές διακυμάνσεις της σύστασης του Ga_xIn_{1-x}P, οι οποίες όμως είναι πολύ περιορισμένης έκτασης σε σχέση με τις αντίστοιχες των MOMBE υλικών. Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι το φ_B είναι ≈0.4eV στο InP, το φαινόμενο του διαχωρισμού φάσεων μπορεί να εξηγήσει ποιοτικά τον χαμηλό φραγμό δυναμικού στα MOMBE υμένια.

Εν περιλήψει, στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε για πρώτη φορά την επίδραση των συνθηχών ανάπτυξης στις χαραχτηριστικές τάσης-ρεύματος διόδων Schottky σε Ga_{0.51}In_{0.49}P. Οι χαραχτηριστικές διόδων σε υλικά που παρασχευάσθηκαν με την μέθοδο MOVPE παρουσιάζουν μεγάλη γραμμιχότητα, αχολουθούν τον νόμο της θερμιονιχής εχπομπής και έχουν ύψος φραγμού 0.96eV. Αντίθετα, μεγάλη απόχλιση από την θερμιονιχή εχπομπή παρατηρείται σε διόδους Schottky σε υλικά MOMBE. Η απόχλιση αυτή γίνεται μικρότερη όσο αυξάνει η θερμοχασία του υποστρώματος ή μετά από θερμική ανόπτηση του υλιχού. Η βέλτιστη τιμή του n είναι 1.4 για T_G=540°C. Η τιμή του φ_B είναι ανεξάρτητη από το T_G και ισούται με 0.75eV. Η διαφορά των ≈0.2eV στο ύψος του φραγμού μπορεί να εξηγηθεί ποιοτιχά από τα φαινόμενα διαχωρισμού φάσεων που παρατηρήθηκαν στα υλιχά MOMBE.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ: Η μελέτη αυτή υποστηρίχθηκε μερικώς από την ΕΟΚ μέσω του προγράμματος ESPRIT 5031. Οι συγγραφείς ευχαριστούν τους Dr. Ph. Maurel, J. P. Hirtz και J. Ch. Garcia της Thomson-CSF για την ανάπτυξη των MOMBE υλικών και τους Dr. F. Scholz και M. Moser του Πανεπιστημίου της Στουτγάρδης για την ανάπτυξη των MOVPE υλικών.

^[1] M. Ishikawa, Y. Ohba, H. Yamamoto, and T. Nakanisi, Appl. Phys. Lett. 48, 207 (1986)

^[2] T. Koboyashi, K. Taira, F. Nakamura, and H. Kawai, J. Appl. Phys. 56, 4898 (1989)

 ^[3] J. M. Olson, R. K. Ahrenkiel, D. J. Dunlavy, B. Keyes, and A. E. Kibber, Appl. Phys. Lett. 55, 1208 (1989)

^[4]A. Kastalsky, and R. A. Kiel, IEEE Trans. Electr. Dev. ED-33, 414 (1986)

^[5] E. Paloura, A. Ginoudi, G. Kiriakidis, and A. Christou, Appl. Phys. Lett. 59, 3127, (1991)

 ^[6] E. Paloura, A. Ginoudi, N. Frangis, G. Kiriakidis, F. Scholz, and M. Moser, Appl. Phys. Lett.
 60, 2749 (1992)

H TEXNIKH SILICON WAFER BONDING KAI H E Φ APMOPH TH Σ Σ TH MEAETH TON Σ HMEIAKON ATEAEION.

Τσάμης Χ., Ράπτης Ι.,Τσουκαλάς Δ., Στοϊμένος Ι. (1)

Ινστ. Μικροηλεκτρονικής, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος" (...) Τμήμα Φυσικής ,Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Περίληψη

Στη παρούσα εργασία αναπτύσεται μια μεθοδολογία για την κατασκευή δομών πυριτίου πάνω σε μονωτικό χρησιμοποιώντας την τεχνική Silicon Wafer Bonding. Στη συνέχεια μελετάμε την κινητική των σημειακών ατελειών σε λεπτά υμένια πάνω σε μονωτικό.

1. Εισαγωγή.

Οι ενδογενείς σημειακές ατέλειες στο κρυσταλλικό πυρίτιο, τα ενδοπλεγματικά άτομα (interstitials) και τα πλεγματικά κενά (vacancies), παίζουν καθοριστικό ρόλο σε πολλές διαδικασίες κατά την κατασκευή Ολοκληρωμένων Κυκλωμάτων, όπως στη διάχυση, στη ανακρυστάλλωση μετά από ιοντική εμφύτευση, στις τεχνικές Gettering, στο σχηματισμό άλλων ατελειών. Η γνώση των παραμέτρων που καθορίζουν την κινητική των σημειακών ατελειών καθώς και τη αλληλεπιδρασή τους με το κρυσταλλικό πλέγμα, όπως η διαχυτότητα, η συγκέντρωση ισορροπίας, η ταχύτητα επανασύνδεσης στή επιφάνεια αποτελούν προυπόθεση για τη σωστή προσομοίωση των τεχνολογικών διαδικασιών.

Επιπλέον το ενδιαφέρον για δομές πυριτίου πάνω σε μονωτικό (Silicon-on-Insulator) ολοένα και αυξάνει. Αυτό οφείλεται τόσο στη χρήση των δομών αυτών για τη κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, όσο και άλλων διατάξεων όπως μηχανικοί αισθητήρες.

Στη παρούσα εργασία αναπτύσεται μιά μεθοδολογία για την κατασκευή πειραματικών δομών SOI, χρησιμοποιώντας την τεχνική Silicon Wafer Bonding. Στη συνέχεια τα κατασκευαζόμενα δείγματα χρησιμοποιούνται για να μελετήσουμε τις ιδιότητες των σημειακών ατελειών σε λεπτά υμένια πυριτίου πάνω σε μονωτικό.

2. Η τεχνική Silicon Wafer Bonding.

Η τεχνική Silicon Wafer Bonding [1,2] είναι μια γνωστή τεχνική για την κατασκευή δομών Πυριτίου πάνω σε μονωτικό. Συγκριτικά με άλλες, όπως η ZMR (Zone Melting Recrystallization) και η SIMOX (Separation by IMplanted OXygen),παρουσιάζει πλεονεκτήματα κυρίως σε ότι αφορά την ποιότητα της ενδοεπιφάνειας μεταξύ Si-SiO₂ και την ποιότητα του κρυσταλλικού υμενίου πάνω στό οξείδιο. Η τεχνική περιλαμβάνει δύο στάδια:

a) Τη συγκόλληση δύο δισκίων Πυριτίου.

β) Τη λέπτυνση του ενός δισκίου με μηχανική ή χημική μέθοδο μέχρι το επιθυμητό πάχος.

Στό σχήμα 1 παρουσιάζονται όλα τα στάδια που ακολουθόνται μέχρι την κατασκευή της δομής πυριτίου πάνω σε μονωτικό.

α) Η συγκόλληση των δισκίων πυριτίου.

Φέρνουμε σε επαφή τα δύο δισκία με τις γυαλισμένες επιφάνειές τους. Το ένα από αυτά έχει προηγουμένως οξειδωθεί



Σχήμα 1. Αναπαράσταση της τεχνικής Silicon Wafer Bonding.

μέχρι το επιθυμητό πάχος οξειδίου. Σε αυτή την κατάσταση το ένα δισκίο "πλέει" πάνω στο άλλο, λόγω του αέρα που έχει παγιδευτεί μεταξύ τους. Με εφαρμογή πίεσης σχηματίζεται ηλεκτροστατικός δεσμός και τα δισκία κολλάνε. Ο δεσμός που σχηματίζεται οφείλεται σε δυνάμεις Van-der-Waals μεταξύ των υδροξυλίων (-OH) ή και ατόμων H_2O που υπάρχουν στη επιφάνεια των δισκίων. Στη συνέχεια τα δισκία θερμένονται σε περιβάλλον αζώτου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενος χημικού δεσμού (-Si-O-Si-), ο οποίος είναι ισχυρότερος.

Κατά τη συγκόλληση πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στη καθαρότητα της επιφάνειας και συγκέντρωση των (-OH). Η ύπαρξη σωματιδίων στη επιφάνεια ,ακόμα και διαστάσεων της τάξης μερικών μικρών, ή η χαμηλή συγκέντρωση (-OH) μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία κενών (voids) στη ενδοεπιφάνεια μεταξύ των δισκίων.

Μετά απο μια σειρά πειραμάτων καταλήξαμε στη παρακάτω μεθοδολογία για την επιτυχή κόλληση των δισκιων:

α) Καθαρισμός της επιφάνειας με χημικές μεθόδους.

β) Καθαρισμός με απιονισμένο νερό.

γ) θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 900°C για χρόνο 60 λεπτά.

β) Η λέπτυνση

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές, χημικές, μηχανικές ή και συνδυασμός των δύο για τη λέπτυνση του ενός δισκίου.Για τη συγκεκριμένη μελέτη, το δισκίο λεπτύνθηκε με συνδυασμό χημικής χάραξης και μηχανικής λείανσης, έτσι ώστε το λεπτό υμένιο πάνω στο οξείδιο να εμφανίζει μια συνεχή κλίση. Με αυτό το τρόπο σε κάθε δείγμα υπήρχε όλο το φάσμα των παχών.

Για τη μέτρηση του πάχους αφαιρούσαμε μια λωρίδα απο Si με

χημικό διάλυμα και στη συνέχεια το πάχος μετρήθηκε με μηχανικές μετρήσεις.

3. Μελέτη των σημειακών ατελειών.

Ειναι γνωστό ότι κατά την οξείδωση του πυριτίου, άτομα Si εγχέονται στό κρυσταλλικό πλέγμα. Τα άτομα αυτά καταλαμβάνουν ενδοπλεγματικές θέσεις στη κρυσταλλική δομή. Η παρουσία τους προκαλεί κορεσμό του κρυστάλλου και οδηγεί στην ανάπτυξη των Σωαλμάτων (Stacking Σ.Σ Στρωμμάτωσης Faults). Tα είναι διδιάστατες ατέλειες στη δομή του Πυριτίου. Πρόκειται για <111> επίπεδα πού διαταράσουν τη κρυσταλλική δομή. Το όριό τους μέσα στο κρύσταλλο είναι μία μερική εξάρθρωση τύπου Frank με άνυσμα Burgers 1/3<111>. Μελετώντας το ρυθμό ανάπτυξης των ατελειών μπορούμε να υπολογίσουμε παραμέτρους, όπως n ταχύτητα επανασύνδεσης στη επιφάνεια ή στο όγκο του πυριτίου.

Οπως είχαμε δείξει με προηγούμενη εργασία [3], το μήπος των Σ.Σ σε δομές SIMOX είναι 20-30% μεγαλύτερο από αυτές που δημιουργούνται στο πυρίτιο (bulk) πάτω από τις ίδιες συνθήπες οξείδωσης. Στη συνέχεια θα δείξουμε ότι το μήπος των Σ.Σ. εμφανίζει μια συνεχή μεταβολή με το πάχος του υμενίου που οξειδώνουμε.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάστηκαν με τη μεθοδολογία που περιγράψαμε παραπάνω. Ολα τα δείγματα οξειδώθηκαν στους 1100°C για 3h σε ξηρό Ο₂. Μετά την αφαίρεση του οξειδίου, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε χημική κατεργασία για την αποκάλυψη *των* Σ.Σ [4]. Καθώς το πάχος του υμενίου σε κάθε θέση μπορούσε να υπολογιστεί, μετρήσαμε το μήκος των Σ.Σ σε συνάρτηση με το πάχος. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2. Εξάρτηση του μήκους των Σ.Σ από το πάχος του υμενίου του πυριτίου

Είναι γνωστό ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των Σ.Σ είναι συνάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης των ενδοπλεγματικών ατόμων ΔC₁(t)

απο τη ισορροπία. Η συγκεντρωση των ενδοπλεγματικών ατόμων εξαρτάται απο παράγοντες όπως ο ρυθμός έγχυσης κατά την οξείδωση $g_1(t)$, η ταχύτητα επανασύνδεσης στη επιφάνεια (σ και σ' για τη εμπρός και τη πίσω επιφάνεια), την ταχύτητα επανάσύνδεσης στο όγκο κ_1 ,το πάχος του υμενίου. Η κινητική τους καθορίζεται από τη εξίσωση που ακολουθει:

(1)
$$\frac{\partial \Delta C_i(t)}{\partial t} = \frac{G_i(t)}{h} - \frac{\sigma + \sigma'}{h} \Delta C_i(t) - K_i \Delta C_i(t)$$

Αν δεωρήσουμε ότι ο ρυθμός έγχυσης κατα την οξείδωση είνσι ανεξάρτητος του χρόνου, μπορούμε να υπολογίσουμε ότι το ΔC_1 για τη μόνιμη κατάσταση δίνεται από:

(2)
$$\Delta C_i = \frac{G_i^{o}}{\sigma + \sigma' + K_i h}$$

Από τα πειράματά μας φαίνεται ότι το ΔC_1 , όπως υπολογίζεται από το μήκος των Σ.Σ είναι το ίδιο γιά πάχη υμενίων μεγαλύτερα από 1 μm. Από τη σχέση (2) βλέπουμε ότι αυτό δα μπορούσε να σημαίνει ότι ή ταχύτητα επανασύνδεσης στη επιφάνεια παίζει πιο σημαντικό ρόλο από τη ταχύτητα επανασύνδεσης στο όγκο. Αν όμως ο συλλογισμός αυτός ισχύει για πάχη μεγαλύτερα από 1 μm, δα έπρεπε για μικοτερα πάχη να μην παρατηρείται μεταβολή του μήκους των Σ.Σ. Ομως όπως φαίνεται στο σχήμα 2 το μήκος των Σ.Σ μεταβάλλεται με το πάχος. Αυτή την αντίφαση δα μπορούσε να σημαίνει ότι τό ΔC_1 για μεγάλα πάχη δεν είναι τόσο σημαντικό ώστε να μεταβάλλει το μήκος των Σ.Σ. Αντίστοιχες παρατηρήσεις έγιναν απο τον Ahn et al [5] μετά απο πειράματα σε υμένια πάχους μέχρι 20 μm.

Οι συγγραφείς ευχαριστούν το Δρ. Γ. Βεκίνη του Ινστ. Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος" για τη παραχώρηση του εξοπλισμου για τη μηχανική λέπτυνση των δειγμάτων και για τις χρήσιμες παρατηρήσεις του.

Αναφορές

- 1. W.P. Maszara, J. Electroch. Soc. 138, 341 (1991)
- 2. J. Haisma, G. A. C. M. Spierings, U. K. P. Bierman and J. A Pals, Japan. J. Appl. Phys. 28, 1426 (1989)
- 3. D. Tsoukalas, C. Tsamis, N. Guillemot, J. Stoemenos and J. Margail, Mater. Sc. Engin. B 12,209(1992)
- 4. C.Tsamis, D. Tsoukalas, N. Guillemot, J. Stoemenos and J. Margail, J. Electroch. Soc. 138,2752 (1991)
- 5. S. T Ahn, P. B. Griffin, J. D. Scott. J. D. Plummer, and W. A. Tiller, J. Apll. Phys. 62,4745 (1987)

ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΨΕΥΔΟΜΟΡΦΙΚΩΝ ΑΟΜΩΝ InGaAs/AlGaAs.

Ν. ΚΟΡΝΗΛΙΟΣ^{*}, Κ. ΖΕΚΕΝΤΕΣ^{*}, Γ. ΧΑΛΚΙΑΣ^{*}, Α. ΔΗΜΟΥΛΑΣ^{*}, Μ. ΑΝΔΡΟΥΛΙΔΑΚΗ^{*}, Γ.ΠΕΡΑΝΤΙΝΟΣ^{*}, και Α.ΧΡΗΣΤΟΥ⁺.

ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΣ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΛΕΙΖΕΡ Τ.Θ. 1527, 71 110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗ

+ UNIVERSITY OF MARYLAND CALCE CENTER FOR ELECTRONICS COLLEGE PARK MD 20742 USA

ΠΕΡΙΛΗΨΗ : Στην εργασία αυτή παρουσιάζουμε αποτελέσματα ηλεκτρικού και οπτικού χαρακτηρισμού ψευδομορφικών δομών του τύπου InGaAs/AlGaAs προοριζόμενες για την κατασκευή τρανζίστορ υψηλής ευκινησίας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ: Την τελευταία πενταετία έχει αναπτυχθεί αυξημένο ενδιαφέρον για τις λεγόμενες ψευδομορφικές δομές πάνω σε υπόστρωμα GaAs. Αυτές οι δομές αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα $In_xGa_{1-x}As$ (0.1<x<0.3) μεταξύ στρωμάτων GaAs και AlGaAs. Η πλεγματική σταθερά του InGaAs είναι διαφορετική από αυτή του AlGaAs και του GaAs. Για πολύ λεπτά στρώματα InGaAs έχουμε προσαρμογή πλεγμάτων με αποτέλεσμα την δημιουργία καλού κρυσταλλικού υλικού χωρίς εξαρθρώσεις, υπό την επίδραση όμως τάσεων. Για τον λόγο αυτό τέτοιες δομές λέγονται ψευδομορφικές.

Τα ηλεκτρόνια των δοτών που ευρίσκονται μέσα στο ημιαγώγιμο υλικό με το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα (AlGaAs) παγιδεύονται μέσα στο κβαντικό πηγάδι του InGaAs σχηματίζοντας ένα διδιάστατο ηλεκτρονικό αέριο (2DEG) το οποίο μπορεί να κινηθεί παραλληλα στην ετεροεπαφή. Η απομόνωση του 2DEG από τους ιονισμένους δότες γίνεται με ένα πολύ λεπτό στοώμα AlGaAs, και έτσι μειώνεται η σκέδαση καί επιτυγχάνουμε υψηλές ευκινησίες και ταχύτητες των ηλεκτρονίων μέσα στο κανάλι. Η κύρια εφαρμογή αυτών των δομών αφορά τα τρανζίστορ υψηλής ευκινησίας "High Electron Mobility Transistors " HEMTs. Σε αυτές τις ημιαγωγικές διατάξεις είναι σημαντικό να έχουμε υψηλή ευκινησία και συγκέντρωση φορέων μέσα στο κανάλι καθώς επίσης καλή οριοθέτηση της κίνησης των φορέων (confinement). Σε σύγκριση με τα συμβατικά HEMTs AlGaAs/GaAs τα ψευδομορφικά παρουσιάζουν αυξημένη συγκέντρωση φορέων μέσα στο κανάλι (InGaAs) και καλύτερη οριοθέτηση στην κίνηση τους (confinement) εξ αιτίας της μεγαλύτερης ασυνέχειας ΑΕς μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας των ημιαγωγών AlGaAs και InGaAs παρά μεταξύ AlGaAs και GaAs. Οσον αφορά την ευκινησία των φορέων μέσα στο κανάλι InGaAs το πλεονέκτημα των ψευδομορφικών έναντι των συμβατικών δεν είναι σημαντικό διότι: 100 το στρώμα του InGaAs βρίσκεται κάτω από " stress " και οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ηλεκτρονίων τείνουν σε παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των ελευθέρων προσμίζεων του GaAs, 20^ν το κανάλι στα ψευδομορφικά είναι στενό (10-20 nm) και οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων με τις ετεροεπιφάνειες είναι αυξημένες, και 300 οι ετεροεπιφάνειες στις ψευδομορφικές δομές εν γένει είναι πιό ανώμαλες από ότι στις συμβατικές όπου οι σταθερές πλέγματος των στρωμάτων AlGaAs και GaAs είναι πρακτικά οι ίδιες.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η ανάπτυξη των ψευδομορφικών δομών έγινε με επιταξία μοριακών δεσμών (MBE) πάνω σε ημιαγώγιμο GaAs. Το υπόστρωμα GaAs πάχους 0.8μm αναπτύχθηκε στους 600°C Εγιναν τρείς δομές (A,B,C) διαφέροντας μόνο κατά το πάχος του AlGaAs (2,4,6 nm αντίστοιχα) που χωρίζει την δισδιάστατη περιοχή προσμίξεων από το κανάλι.Μια χαρακτηριστική ψευδομορφική δομή φαίνεται στην εικόνα 1.

Στρώμα	Πυκνότητα. Προσμίξεων	Πάχος σε nm
n+GaAs	Si 2.5x10 ¹⁸ cm ⁻³	50

GaAs	- 1	10
Alo 33GaAs	-	50
δ doping	2.5x10 ¹² cm ⁻²	
AlGaAs (spacer)	-	2, 4, 6
In _{0.15} GaAs (κανάλι)	-	13
GaAs	-	800
Υπόστρ.GaAs S.I	-	

Εικόνα 1: α) τυπική ψευδομορφική δομή InGaAs/AlGaAs

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ HALL

Οι μετρήσεις HALL έγιναν στις θερμοκρασίες των 300 και 77 K, με γεωμετρία Van De Paw και ωμικές επαφές AuGe. Τα αποτελέσματα περιέχονται στον πίνακα 1. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το πάχος του διαχωριστικού στρώματος (AlGaAs) αυξάνεται η ευκινησία των ηλεκτρονίων μεσα στο κανάλι. Ενα τυπικό διάγραμμα της μεταβολής της ευκινησίας συναρτήσει του πάχους του διαχωριστικού στρώματος του AlGaAs (spacer) φαίνεται στην εικόνα 2, η μεταβολή φαίνεται γραμμική και συμφωνεί με άλλα πειραματικά αποτελέσματα [1].

MBE No	Α	В	С
AlGaAs (spacer)nm	2	4	6
μ 300K cm ² /V-s	5260	6740	6400
μ 77K cm ² /V-s	12580	23930	31070
Nç 300K cm ⁻²	-1.6x10 ¹²	-1.5x10 ¹²	-1.7x10 ¹²
Nς 77K cm ⁻²	-1.7x10 ¹²	-1.8x10 ¹²	-1.7x10 ¹²

Πίνακας 1: Αποτελέσματα μετρήσεων HALL των ψευδομορφικών δομών.



Εικόνα 2: Ευκινησία στους 77Κ σαν συνάρτηση του διαχωριστικού στρώματος AlGaAs για τις τρεις ψευδομορφικές δομές Α,Β,C αντίστοιχα.

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ C-V

Οι μετρήσεις χωρητικότητας-τάσης έγιναν με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής χάραξης. Κατάλληλος ηλεκτρολύτης είναι το TIRON, το οποίο σχηματίζει δίοδο Schottky με καλές χαρακτηριστικές I-V και C-V και χαράζει με ομοιογένεια τα στρώματα AlGaAs/GaAs. Ωμικές επαφές έγιναν κοντά στην περιοχή χάραξης με διάχυση In στους 400°C για δύο λεπτά. Οι μετρήσεις χωρητικότητας τάσης έγιναν με ελαφρά ανάστροφη πόλωση της διόδου κάτω από ισχυρό φωτισμό για την δημιουργία του αναγκαίου για την ηλεκτρόλυση φωτορεύματος οπών. Μετά την χάραξη η ομοιογένεια της οπής και η επιπεδότητα του πυθμένα της για τυχόν διορθώσεις των αποτελεσμάτων επιβεβαιώθηκαν με μετρήσεις στο Talystep. Ενα τυπικό διάγραμμα της κατανομής των φορέων σε μία από τις ψευδομορφικές δομές που χαρακτηρίσαμε φαίνεται στην εικόνα 3.



κόνα 3 : Κατανομή φορέων στην ψευδομορφική δομή Α που πήραμε με την εκτροχημική μέθοδο χωρητικότητας-τάσης.

Η αντιστοιχία του διαγράμματος με αυτό της ζώνης αγωγιμότητας ειναι πλήρης. Δηλαδή στα ενεργειακά μέγιστα της ζώνης αγωγιμότητας υπάρχει απογύμνωση ελευθέρων φορέων και στα ενεργειακά ελάχιστα συγκέντρωση ελευθέρων φορέων. Επίσης οι ετεροεπαφές και τα πάχη των διαφορετικών ημιαγώγιμων στρωμάτων αναπαράγονται με μεγάλη ακρίβεια και αντιστοιχούν σε αυτά της ανάπτυξης. Στον πίνακα 2 φαίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων C-V και για τις τρείς ψευδομορφικές δομές.

MBE No	А	В	С
InGaAs κανάλι (nm)	13	13	13
AlGaAs (spacer) (nm)	2	4	6
FWHM (nm)	12	10	9
Συγκέντρωση N_{cv}/cm^3	-1.16x10 ¹⁸	-1.05x10 ¹⁸	-8.70x1017

Πίνακας 2 : Αποτελέσματα μετρήσεων C-V.

Οπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα το εύρος της κατανομής (FWHM) των ηλεκτρονίων μέσα στο κανάλι όπως επίσης και η μέγιστη συγκέντρωση ελέγχονται πλήρως από το πάχος του διαχωριστικού στρώματος χωρίς προσμίζεις AlGaAs το οποίο παρεμβάλεται ανάμεσα στο κανάλι και την δισδιάστατη περιοχή προσμίξεων. Οσο αυξάνει το πάχος αυτού του στρώματος ελατώνεται το εύρος της κατανομής που σημαίνει καλύτερη οριοθέτηση της κίνησης των φορέων στο κανάλι, ελατώνεται όμως επίσης και η μέγιστη συγκεντρωση τους.Τα αποτελέσματα, που είναι τα αναμενόμενα για τις συγκεκριμένες δομές επιβεβαιώθηκαν και με προσωμοίωση στον υπολογιστή χρησιμοποιώντας ένα αυτοσυνεπές μοντέλο επίλυσης των εξισώσεων Schrodinger και Poisson [2]. Εγινε προσομοίωση της ζώνης αγωγιμότητας και της μέγιστης συγκεντρωσης φορέων στο κανάλι για διαφορετικά πάχη του στρώματος AlGaAs. Όπως είναι γνωστό οι μετρήσεις γωρητικότητας-τάσης δίνουν την συγκέντρωση φορέων στα όρια της περιοχής απογύμνωσης. Με την χημική χάραξη η περιοχή απογύμνωσης και κατά συνέπεια οι μετρήσεις μετατοπίζονται σε βάθος μέσα στο υλικό. Σε κάποιο στάδιο των μετρήσεων η περιογή απογύμνωσης αγγίζει το κανάλι το οποίο αργίζει να αδειάζει από τα ηλεκτρόνια. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση φορέων που δίνουν οι μετρήσεις χωρητικότητας τάσης είναι μικρότερη της πραγματικής. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης δίνουν μέγιστη συγκέντρωση στο κανάλι 2.66×10^{12} /cm², δηλαδή ίδιο επίπεδο φορέων με αυτό της ανάπτυξης 2.5×10^{12} /cm². Το ολοκλήρωμα της κορυφής της κατανομης ως προς το βάθος που πήραμε με μετρήσεις C-V, η οποία αντιστοιχεί στην περιοχή του καναλιού δίνει μια συγκέντρωση της τάξης του 2.0x10¹²/cm² (δομή Α). Η μειωμένη πειραματική τιμή της συγκέντρωσης οφείλεται στους λόγους που αναφέραμε προηγουμένως και επίσης: 10 στα λίγα πειραματικά σημεία λόγω του πολύ μικρού πάχους του καναλιού και 20 στην μικρή ανομοιογένεια της γημικής γάραξης λόγω της οποίας οι ετεροεπαφές δεν είναι πλέον επίπεδες με αποτέλεσμα το κανάλι να μην απογυμνώνεται με ομοιογενή τρόπο. Αυτό οδηγεί σε μια φαινομενική πυκνότητα του
Πάχος AlGaAs nm	Ns(κανάλι)x10 ¹² .cm ⁻²	El eV	E2 eV
55	2.66	-0.061	0.014
48	2.64	-0.061	0.015
25	2.30	-0.053	0.023
8	0.90	-0.009	0.067
5	0.25	0.035	0.111

Πίνακας 3: Αποτελέσματα προσομοίωσης.



Εικόνα4: Αποτέλεσμα προσομοίωσης στον υπολογιστή του διαγράμματος της ζώνης αγωγιμότητας και της μέγιστης συγκέντρωσης στο κανάλι για διαφορετικά πάχη του στρώματος AlGaAs.

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΩΤΟΦΩΤΑ ΥΓΕΙΑΣ

Γιά τις μετρήσεις φωτοφωταύγειας χρησιμοποιήθηκε ένα λέηζερ He-Ne ota 632,8 nmμε ισχύ 0.5W/cm2, και η φωταύγεια μετρήθηκε με ένα φωτοανιχνευτή Si. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρούμε δύο κορυφές με μεγαλύτερη ένταση σε αυτή που αντιστοιχεί στην υψηλότερη ενέργεια. Ένα τυπικό φάσμα φωτοφωταύγειας στούς 12Κ φαίνεται στην εικόνα 5.Οι δύο αυτές κορυφές αντιστοιγούν στις μεταβάσεις από $n_c=1$ όπου κ=0 και η δεύτερη από το επίπεδο $n_c=2$ όπου κ=κ
- γιατί η Ερβρίσκεται πολύ κοντά στην Ε2 και η συγκεντρωση φορέων Ν είναι μεγαλύτερη από 1x10¹²/cm² [3,4]. Ενας σημαντικός πειραματικός παράγοντας των μετρήσεων φωτοφωταύγειας είναι η σχέση που συνδέει την διδιάστατη πυκνότητα ηλεκτρονίων στο κανάλι με το εύρος της κατανομής όπως επίσης και ο λόγος των εντάσεων των δύο κορυφών που δηλώνει τον λόγο πληθυσμού ηλεκτρονίων των δύο σταθμών στο κανάλι πρίν και μετά την χημική χάραξη του επιταξιακού στρώματος του n+GaAs.Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 5 και δηλώνουν: Το καλύτερη οριοθέτηση των ηλεκτρονίων όσο αυξάνεται το πάχος του διαχωριστικού στρώματος AlGaAs ,20 ελάτωση του πληθυσμού των ηλεκτρονίων στην στάθμη Ε2 με την χημική χάραξη, αποτέλεσμα ταυτιζόμενο με τις μετρήσεις χωρητικότητας τάσης και προσομοίωσης.



Εικόνα	5 : Χαρακτι	ριστικό φάσμα	φωτοφωταύ	γειας στους	12 K.
--------	-------------	---------------	-----------	-------------	-------

ОМН	FWHM(meV) A	FWHM(meV) B	I(B)/I(A)
Α	37.10	10.40	3.38
В	30.00	7.90	3.70
С	22.50	6.70	3.39
ETCH-A	43.40	10.80	2.32
ETCH-B	39.20	12.90	3.12
ETCH-C	34.15	8.78	2.28

Πίνακας 5: Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοφωταύγειας για τις τρείς ψευδομορφικές A,B,C που μελετήσαμε.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: Με την Επιταξία Μοριακών Δεσμών (MBE) είναι δυνατή η ανάπτυξη λεπτών στρωμάτων ημιαγωγών ΙΙΙ-V και περίπλοκων δομών όπως οι ψευδομορφικές του τύπου AlGaAs/InGaAs που μελετήσαμε. Με μετρήσεις, Hall, χωρητικότητας τάσης με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής χάραξης, και φωτοφωταύγειας χαρακτηρίσαμε τρείς ψευδομορφικές δομές AlGaAs/InGaAs και είδαμε ότι πλεονεκτούν έναντι των συμβατικών AlGaAs/GaAs για την κατασκευή τρανζίστορ υψηλής ευκινησίας. Πράγματι μετρήσαμε, υψηλότερη ευκινησία, υψηλότερη συγκέντρωση ηλεκτρονίων στο κανάλι όπως επίσης και καλύτερη οριοθέτηση στη κίνηση τους. Με μεγαλύτερη συγκέντρωση φορέων επιτυγχάνουμε μεγαλύτερα ρεύματα πηγής απαγωγού και με μεγαλύτερη ευκινησία υψηλότερη συχνότητα αποκοπής για τα ψευδομορφικά σε σύγκριση με τα συμβατικά. Είναι πολύ ενδιαφέρον για την κατασκευή διατάξεων ισχύος και υψηλών ταχυτήτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΛΦΙΑ

[1] J.J.Harris, C.T.Foxon, K.W.J.Barnham, D.E.Laclison, J.Hewett and C.White

J.Appl.Phys. 61(3),1219,1987

- [2] G.Halkias, A.Vegiri, G.Pananakakis, A.Christou Sol.Stat.Elect.35, 459, 1992
- [3] K.H.Goetz J.Appl.Phys. 54,4543,1983
- [4] C.Colvard, N.Nouri, H.Leeand, D.Ackley Phys. Rev B39, 1989, 8033

ΘΥΡΙΣΤΟΡ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ Al/a-SiC/c-Si(p)/c-Si(n⁺)/Al

Ε. Ι. Δημητριάδης, Ν. Γεωργουλάς και Α. Θαναηλάκης

Εργαστήριο Τεχνολογίας Ηλεκτροτεχνικών και Ηλεκτρονικών Υλικών, Τομέας Ηλεκτρονικής και Τεχνολογίας Συστημάτων Πληροφορικής, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, 67100 Ξάνθη, Τηλ. (0541) 26476

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στήν παρούσα εργασία κατασκευάστηκε με επιτυχία και μελετήθηκε, για πρώτη φορά, ένας καινούργιος ηλεκτρονικός διακόπτης του τύπου Al/a-SiC/c-Si(p)/c-Si(n⁺)/Al. Η διάταξη παρουσιάζει μια προς τα πρόσω τάση διάτρησης (forward breakover voltage) $V_{\rm BF}$ =140V και ακόμη μια αντιστρεπτή μείωση της $V_{\rm BF}$ καθώς αυξάνει η ένταση του φωτισμού. Η συμπεριφορά αυτού του διακόπτη είναι παρόμοια με αυτή ενός θυρίστορ, γεγονός που κάνει τη διάταξη αυτή πολύ ενδιαφέρουσα στην περιοχή των Ηλεκτρονικών Ισχύος και για Οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΉ

Το a-SiC΄είναι γνωστό ότι έχει χρησιμοποιηθεί,λόγω της φωτοευαισθησίας του, σε διάφορες ημιαγωγικές διατάξεις όπως φωτοτρανζίστορ, φωτοδιόδους κ.λ.π. [1,2,3]. Επίσης έχει αναφερθεί [4] ότι το a-SiC συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός τύπου-η,εξαιτίας των εντοπισμένων κβαντικών καταστάσεων στο ενεργειακό του χάσμα.Οι ετεροεπαφές έχουν χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή των θυρίστορ λόγω της δυνατότητας ελέγχου των ενεργειακών χασμάτων στα στρώματα μιας p-n-p-n δομής και επίσης λόγω της υψηλής εσωτερικής κβαντικής απόδοσης της ακτινοβολούσας ανασύζευξης [5]. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται, για πρώτη φορά,η κατασκευή και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ενός νέου διακόπτη τύπου θυρίστορ,ο οποίος είναι οπτικά ελεγχόμενος και βασίζεται σε ετεροεπαφές λεπτών υμενίων από a-SiC.

2. ΚΑΤΑΣΚΕΥΉ ΤΟΥ ΘΥΡΙΣΤΟΡ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ημιαγωγικά πλακίδια P/N^+ κρυσταλλικού πυριτίου, με συγκεντρώσεις προσμίξεων $9X10^{13}$ cm⁻³ και 10^{19} cm⁻³για το επιταξιακό στρώμα τύπου-p και το υπόστρωμα τύπου-n⁺αντίστοιχα. Το πάχος της περιοχής τύπου-p ήταν 15,5μm, ενώ της

περιοχής τύπου-η ήταν περίπου 285μm. Μετά τον χημικό καθαρισμό τους τα δείγματα βυθίζονταν σε διάλυμα HF, για να απομακρυνθεί το στρώμα του SiO₂ από την επιφάνειά τους.Στη συνέχεια,γίνονταν η απόθεση του υμενίου του a-SiC πάνω στα στρώματα τύπου-ρ,χρησιμοποιώντας την τεχνική r.f.sputtering.Ο στόχος που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των λεπτών υμενίων ήταν ανθρακοπυρίτιο σταθερής σύστασης (66%κ.β.πυρίτιο και34%κ.β.άνθρακας) και καθαρότητας 99,8% .Η πίεση στο Οάλαμο κενού πριν από την απόθεση ήταν 10⁻⁷ mbar.Η ισχύς r.f.ήταν 250W, η ροή του αργού 20sccm και η θερμοκρασία υποστρώματος 30°C. Αλουμίνιο σε σχήμα κύκλων με διάμετρο 1mm και πάχος περίπου 5000Å αναπτύσσονταν με εξάτμιση υπό κενό πάνω στο στοώμα του a-SiC.Επιμετάλλωση με αλουμίνιο πάχους 5000Å γινόταν και στην πίσω πλευρά του στρώματος τύπου-n⁺.Το πάχος του a-SiC ήταν 1μm(δείγματα 1) αποτέθηκαν όμως και υμένια a-SiC με πάχη 140Å(δείγματα 2) και 330λ(δείγματα 3) ,για λόγους σύγκρισης.Η σχηματική παράσταση της δομής



Σχήμα 1: Σχηματική παράσταση της δομής της διάταξης $A1/a-SiC/c-Si(p)/c-Si(n^+)/A1$

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

της παραπάνω διάταξης φαίνεται στο σχήμα 1.

Τα δείγματα 1 παρουσίασαν συμπεριφορά όμοια με αυτή του θυρίστορ. Σε σειρά με την διάταξη συνδέθηκε αντίσταση προστασίας 8kΩ. Η τυπική χαρακτηριστική Ι-V σκότους αυτών των δειγμάτων φαίνεται στο σχήμα 2.Είναι γνωστό από τη θεωρία του θυρίστορ ότι αυτές οι διατάξεις πρέπει να προστατεύονται με μια αντίσταση σε σειρά κατά τη διάρκεια της μετάβασης στην κατάσταση αγωγής (switching).Στην αντίθετη περίπτωση, η διάταξη θα καταστραφεί αν λειτουργήσει σε υψηλή τάση τροφοδοσίας[6]. Αντιστάσεις με τιμές μικρότερες 8kΩ των δεν



Σχήμα 2: Τυπική χαρακτηριστική I-V σκότους της διάταξης $Al/a-SiC(1\mu m)/c-Si(p)/c-Si(n^+)/Al$ (δείγματα 1)

προστάτευσαν αποτελεσματικά τη διάταξη. Οπως φαίνεται από το σχήμα 2 η διάταξη παρουσιάζει μια προς τα πρόσω τάση διάτρησης (forward breakover voltage) $V_{\rm BF}$ =140V και μια προς τα πρόσω πτώση τάσης (forward voltage drop) $V_{\rm F}{\cong}80V.\,{\rm H}$ avá
otpown tách διάτρησης (reverse breakdown voltage) είναι V_{RR}=200 V. Στην παραπάνω διάταξη η δομή του θυρίστορ p[†]npn[†] είναι, αντίστοιχα: Al/a-SiC/c-Si(p)/c-Si(n[†])/Al,όπου το στρώμα του a-SiC συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός τύπου-n.Η επαφή Al/a-SiC παρουσιάζει ένα μικρό ενεργειακό φράγμα, ενώ η επαφή c-Si (n^+) /Al είναι ωμική. Η διάταξη είναι προς τα πρόσω πολωμένη όταν ένα θετικό δυναμικό εφαρμόζεται στην άνοδο και ένα αρνητικό στην κάθοδο(σχήμα 1).Στην περίπτωση αυτή οι επαφές Al/a-SlC(J₁) και c-Si(p)/c-Si(n⁺) (J₂) είναι προς τα πρόσω πολωμένες,ενώ η επαφή a-SiC/c-Si(p) (J₂) είναι ανάστροφα πολωμένη. Αυτό οδηγεί σε μια κατάσταση μη αγωγής(OFF), όπου η ένταση του ρεύματος που διαρρέει τη διάταξη είναι μικρότερη από 30μΑ.Οταν η τιμή της εφαρμοζόμενης προς τα πρόσω τάσης γίνει V_{RF}=140V το θυρίστορ μεταβαίνει στην κατάσταση αγωγής (ΟΝ).Η τιμή αυτή της V_{BF} αποδίδεται στη διάτρηση λόγω φαινομένου χιονοστιβάδας της ανάστροφα πολωμένης επαφής J₂. Προηγούμενες μελέτες σε ετεροεπαφές του τύπου a-SiC/c-Si(p) έδειξαν τιμές για την τάση διάτρησης ίσες με 140V [4]. Μόλις το ρεύμα της κατάστασης αγωγής μειωθεί κάτω από μια κρίσιμη τιμή Ι_b(holding

current) $\cong 1 \text{mA}$, η διάταξη επανέρχεται στην κατάσταση μη αγωγής (OFF). Το μοντέλο για φαινόμενα switching σε άμορφα chalcogenide glasses [7] χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για να εξηγηθεί η μεγάλη τιμή της V_F. Σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο, η μετάβαση στην κατάσταση αγωγής (switching) στα δείγματα γίνεται όταν η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου φθάσει σε μια κρίσιμη τιμή. Η επαγόμενη από το πεδίο γένεση φορέων προκαλεί εξουδετέρωση των παγίδων μέσα στον κύριο όγκο του άμορφου υλικού. Οταν εξουδετερωθούν όλες οι παγίδες, οι φορείς του ρεύματος κινούνται στο δείγμα με αυξημένη ευκινησία και ο απαιτούμενος ρυθμός γένεσης φορέων για να διατηρούνται εξουδετερωμένες οι παγίδες μειώνεται.

Στην περίπτωσή μας το φαινόμενο switching συμβαίνει όταν η τάση φτάνει την τιμή των 140V και η γένεση φορέων λόγω του πεδίου στην περιοχή φορτίων χώρου της επαφής J_2 προκαλεί την εξουδετέρωση των παγίδων στον κύριο όγκο του στρώματος α-SiC.Φαίνεται ότι η προς τα πρόσω πτώση τάσης V_F =80V παρέχει το ηλεκτρικό πεδίο το οποίον απαιτείται για να παραμένουν οι παγίδες εξουδετερωμένες (κατάσταση αγωγής).Παρόμοια εξήγηση δίνεται και από άλλους ερευνητές [8] για μια V_F =100V στην κατάσταση αγωγής ενός οπτοθυρίστορ από GaAs.Στην παραπάνω εργασία αναφέρεται ότι η V_F καθορίζεται από τις βαθειές καταστάσεις της ημιμονωτικής βάσης GaAs,η οποία περιέχει προσμίξεις Cr και χρησιμοποιήθηκε στο παραπάνω οπτοθυρίστορ.

Στο σχήμα 3 φαίνεται η τυπική συμπεριφορά των δειγμάτων 1 σε συνθήκες φωτισμού. Με την αύξηση της έντασης του φωτός παρατηρούμε μια αντιστρεπτή μείωση στην V_{BF}. Η αύξηση στην ένταση του φωτός αυξάνει τον ρυθμό γένεσης φορέων οδηγώντας, έτσι, σε γρηγορότερη εξουδετέρωση των παγίδων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του φαινομένου switching σε χαμηλότερες τιμές της προς τα πρόσω τάσης πόλωσης.

Τα δείγματα 2 και 3(στρώμα α-SiC πάχους 140X και 33θX, αντίστοιχα) δεν προστατεύθηκαν αποτελεσματικά από την εν σειρά αντίσταση των 8kΩ, παρουσιάζοντας μία μη αντιστρεπτή μείωση της $V_{\rm BF}$ στα 3V και της $V_{\rm F}$ στα 1,9V.Οι ίδιες μη αντιστρεπτές μεταβολές παρατηρήθηκαν και στα δείγματα 1 (στρώμα α-SiC πάχους 1μm), όταν δεν χρησιμοποιήθηκε προστατευτική αντίσταση. Αυτές οι μεταβολές αποδίδονται σε θερμικά φαινόμενα, τα οποία οφείλονται στην παροδική "αιχμή"(spike) ρεύματος κατά τη διάρκεια του φαινομένου switching. Αυτή η " αιχμή" ρεύματος είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από το ρεύμα της κατάστασης αγωγής και προκαλεί έντονη τοπική θέρμανση η οποία αλλάζει την εσωτερική



Σχήμα 3: Τυπική Ι-V χαρακτηριστική των δειγμάτων 1 σε συνθήκες φωτισμού (ένταση φωτός =2,5 mW/cm²)

μορφολογία του a-SiC.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σ'αυτή την εργασία παρουσιάζεται,για πρώτη φορά, ένας οπτικά ελεγχόμενος ηλεκτρονικός διακόπτης του τύπου θυρίστορ από υμένια a-SiC. Η διάταξη αυτή μπορεί να φανεί χρήσιμη σε εφαρμογές ηλεκτρονικών ισχύος. Η φωτοευαισθησία του a-SiC καθιστά το θυρίστορ αυτό οπτικά ελεγχόμενο και επομένως κατάλληλο και για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Η εξάρτηση της προς τα πρόσω πτώσης τάσης V_F από την πυκνότητα των κβαντικών καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα του a-SiC απαιτεί περαιτέρω έρευνα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. CHANG K.C., IEEE Electron Dev.Lett., 1987, EDL-8, pp. 64-65
2. TSAI H.K., IEEE Electron Dev.Lett., 1987, EDL-8, pp. 365-367
3. HONG J.W., IEEE Trans. Electron Devices, 1990, 37, pp. 1804-1808
4. MAGAFAS L., GEORGOULAS N. and THANAILAKIS A., Semiconductor Science and Technology, in press
5. ALFEROV ZH. I.: "Semiconductor Heterostructures : Physical Processes and Applications", (MIR Publishers, 1989), p. 194
6. SZE S.M.: "Physics of Semiconductor Devices" (John Wiley and Sons, 1981), 2nd Ed., p. 202
7. ADLER D., J. Appl. Phys., 1980, 51, pp. 3289-3309
8. HUR J. H., IEEE Trans. Electron Devices, 1990, 37, pp. 2520-2524

229

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ MESFET GaAs

Ν.Αρπατζάνης, Μ.Παπασταματίου, Γ.Παπαιωάννου, Κ.Παπαστεργίου^{*}, Α.Χρήστου[#]

Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Παν.Αθηνών,

 Ινστιτούτο Πυρηνικής Τεχνολογίας και Ακτινοπροστασίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Ινστιτουτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέηζερ, ITE

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χαρακτηριστική δομή μιας διάταξης MESFET, αποτελείται από ένα αγώγιμο στρώμα, το κανάλι, η-τύπου, που έχει δομηθεί με μέθοδο επιταξίας (MBE), ή έχει σχηματισθεί με εμφύτευση ιόντων, σε ένα υπόστρωμα υψηλής αντίστασης, ή σε ένα στρώμα buffer, xwpic προσμίξεις.Η ακτινοβόληση με νετρόνια, εισάγει ατέλειες, σε όλα τα διάταξης.Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν στρώματα της οι κατάρρευσης των διατάξεων MESFET.Ta μηχανισμοί δείγματα ακτινοβολήθηκαν με ταχέα νετρόνια, σε δόσεις από 10¹⁴ ως $10^{16} n/cm^2$.

Ι.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ακτινοβόληση ενός ημιαγωγού με νετρόνια, προκαλεί σύνθετες ατέλειες.Οι ατέλειες αυτές, οφείλονται είτε σε αντιδράσεις των πρωτογενών σημειακών ατελειών [1], είτε στο γεγονός ότι τα άτομα Ga και As, μετατοπίζονται σε μεγάλες αποστάσεις, απ'την αρχική τους θέση.Επειδή τώρα δεν μπορούν να επανέλθουν στην αρχική τους θέση, δημιουργούν σύνθετες ατέλειες, με προσμίξεις ή με άλλες ατέλειες (ενδογενείς ή εξωγενείς) [2].

Οι ατέλειες, παγιδεύουν τους ελεύθερους φορείς, μειώνοντας έτσι την καθαρή συγκέντρωσή τους, μετατρέποντας τον ημιαγωγό σε πιο ενδογενή.Αντίστοιχη είναι η επίδραση σε διατάξεις ημιαγωγών.

Στην παρούσα εργασία, μελετήσαμε την επίδραση ταχέων νετρονίων, στις Ι-V χαρακτηριστικές και στη συγκέντρωση των φορεων.Η εισαγωγή των ατελειών, μελετήθηκε με την μέθοδο I_{DS}-DLTS.



Σχ.2 Profile της συγκέντρωσης των δοτών $N_D^{},$ συναρτήσει της δόσης. a) MBE, 6) Ion Implanted, MESFET

Στο Σχ.3, παρουσιάζεται η επίδραση της δόσης της ακτινοβολίας νετρονίων, στην διαγωγιμότητα ενός MESFET, όταν λειτουργεί στην περιοχή κόρου.Γίνεται φανερή η ολίσθηση της τάσης κατωφλίου, προς θετικώτερες τιμές της πόλωσης της πύλης της διάταξης.



Σχ.3 Επίδραση της δόσης των νετρονίων στις χαρακτηριστικές διαγωγιμότητας, G_m, ενός MBE MESFET, στην περιοχή κόρου.

Η εισαγωγή ατελειών, μελετήθηκε με τη μέθοδο $I_{DS}^{-DLTS.\Sigma TO}$ Σχ.4, παρουσιάζονται φάσματα DLTS, για MBE MESFET.Παρατηρούμε ότι για δόση μεγαλύτερη από 10¹⁵ n/cm², το φάσμα παρουσιάζει μια κορυφή γύρω στους 240⁰C, που αποδίδεται στην U-band και αποτελείται από πολλές παγίδες ηλεκτρονίων, καθώς και μια κορυφή σε υψηλώτερες θερμοκρασίες, που είναι η EL2 [3,4].

ΙΙ.ΠΕΙΡΑΜΑ και ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Χρησιμοποιήθηκαν διατάξεις που είχαν δομηθεί με μέθοδο MBE, καθώς και με εμφύτευση ιόντων.Στις διατάξεις MBE,χρησιμοποιήθηκε ένα στρώμα buffer Al_{0.3}Ga_{0.7}As, που δημιουργεί ετεροεπαφή με το κανάλι και δίνει τη δυνατότητα σαφέστερου καθορισμού του πάχους του καναλιού.Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν σε δόσεις, από 10¹⁴, ως 10¹⁶n/cm² και χαρακτηρίστηκαν πριν και μετά από κάθε ακτινοβόληση.

Τα πειραματικά αποτελέσματα, έδειξαν ότι η αντίσταση του καναλιού, αυξάνεται συνεχώς με τη δόση της ακτινοβόλησης, όταν η διάταξη λειτουργεί στη γραμμική περιοχή (V_{DS}<1V), ενώ το ρεύμα κόρου μειώνεται (Σχ.1).Η μείωση του ρεύματος κόρου, αποδίδεται σε μείωση του αριθμού των φορέων, που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του καναλιού, όπως φαίνεται από τη σχέση

$$I_{DS} = qv_S Z_h \int_{\rho(y)dy}^{a}$$

όπου Ζ το πλάτος του καναλιού και a το πάχος του.Αυτή μείωση των φορέων, αποδίδεται στην ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης των φορέων στο κανάλι και στη μεταβολή του πλάτους της περιοχής φορτίου χώρου, της επαφής καναλιού-υποστρώματος.Στις διατάξεις που είχαν δομηθεί με εμφύτευση ιόντων, η εισαγωγή των ατελειών ήταν ανομοιόμορφη, λογω ανομοιόμορφης κατανομής των δοτών.Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα, την έντονη μείωση της συγκέντρωσης των φορέων κυρίωσ στην περιοχή της διεπιφάνειας.Η "δόση κατωφλίου", για σημαντική μεταβολή της συγκέντρωσης, ήταν 10¹⁵ n/cm².





Σχ.4 Φάσματα DLTS ενός MESFET.Η συνεχής γραμμή είναι μετά από δόση 3×10¹⁵n/cm² και η διακεκομμένη μετά από 6×10¹⁵n/cm².

ΙΙΙ.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ακτινοδόληση με νετρόνια, δεν προκαλεί σημαντικές μεταδολές, για δόσεις μικρώτερες από 10¹⁵n/cm².Η υποδάθμιση των διατάξεων εξετάσθηκε όσον αφορά στις σειριακές αντιστάσεις καναλιού και στην τάση κατωφλίου.Διαπιστώσαμε ότι, ανεξάρτητα από τον τρόπο κατασκευής των διατάξεων, η υποδάθμιση γίνεται με τον ίδιο ρυθμό, όταν η διάταξη λειτουργεί σε περιδάλλον νετρονίων.Η εργασία υποστηρίχθηκε από την ΓΓΕΤ, στα πλαίσια του έργου 87ΕΔ71.

ΙΥ.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- C.Kocot and C.Stolte, IEEE Trans. Electron Devices <u>ED-29</u>, 1069, (1982).
- W.T.Anderson, M.Simmons and W.F.Tseng, IEEE Trans. Nuclear Science <u>NS-33</u>, 1442, (1986).
- 3 G.M.Martin, E.Esteve, P.Langlade and S.Makram-Ebeid, J. Appl. Phys. <u>56</u>, 2655, (1984).
- 4 R.Magno, M.Spencer, J.G.Geissner and E.R.Weber, 13th ICDS Coronado 1984, Ed. L.C.Kimmerling and J.M.Parsey Jr, p.981, (1984).

Μιχφοχυματιχές Μετφήσεις Ετεφοεπιταξιαχών Δομών GaAs/Si

Χ. Παπαβασιλείου, Α. Γεωργακίλας, Κ.Μιχελάκης, Γ. Περαντινός, Γ.Χαλκιάς και Α.Χρήστου *

ΙΤΕ-ΙΗΛΛ Ομάδα Μικροηλεκτρονικής, Ηράκλειο Κρήτης * Επίσης CALCE, U. Maryland, MD USA

Στην εργασία αυτή δείχνουμε οτι ένα επιταξιαχό στρώμα πυριτίου πρίν την επιταξιαχή απόθεση GaAs πάνω σε υπόστρωμα Si βοηθά στην χατασχευή ετεροεπιταξιαχών MESFET με μιχροχυματική συμπεριφορά εφάμιλλη αυτής που επιτυγχάνουν ομοεπιταξιαχά MESFET βε Διατάξεις που χατασχευάσθηκαν με τον τρόπο αυτό, με μήχος πύλης 1.3 μm επιτυγχάνουν συχνότητα αποκοπής απολαβής ρεύματος ($f_{\rm T}$) μέχρι 18 GHz και συχνότητα αποκοπής μεγίστης απολαβής ισχύος $f_{\rm max}$ άνω των 30GHz. Οι επιδόπεις αυτές είναι ανάλογες συμβατικών MESFET παράμοιας γεωμετρίας, και συνεπώς δείχνουν ότι η συνολοχλήρωση χυκλωμάτων GaAs και Σι σε υποσταρώματα Πυριτίου είναι εφιχή.

Εισαγωγή

Η ετεφοεπιταξία GaAs και άλλων συνθετικών ημιαγωγών της οικογενείας III-V επάνω σε υποστφώματα πυφιτίου πφοσβλέπει στην εκμετάλλευση των κυφίων πλεονεκτημάτων των δύο υλικών: της μεγάλης ευκινησίας φοφέων που χαφακτηφίζει τους συνθετικούς ημιαγωγούς, και της μεγάλης θεφμικής αγωγιμότητας και καλής μηχανικής αντοχής που χαφακτηφίζει το Πυφίτιο. Υπάφχουν επίσης και σοβαφοί οικονομικοί λόγοι που κάνουν την ετεφοεπιταξία ΙΙΙ-V/Si ελκυστική: Το χαμηλό κόστος και η υψηλή τεχνογνωσία στην ηλεκτφονική επεξεφγασία του πυφιτίου υπόσχονται σύνθετες εφαφμογές υπεφυψηλών συχνοτήτων σε σχετικά χαμηλό κόστος.

Τα τελευταία χρόνια η τεχνική της ετερόεπιταξίας GaAs σε Si έχει αποδώσει υλικό πολύ υψηλής ποιότητας το οποίο επιτρέπει κατασκευή διατάξεων με επιδόσεις περίπου 10% χαμηλότερες αυτών που είναι κατασκευασμένες πάνω σε ομοεπιταξιακό υλικό[1]

Οι δομιχές ιδιότητες του καλύτερου επιταξιαχού GaAs/Si χαρακτηρίζονται από πικνότητα διαταραχών πλέγματος 10⁸ cm cm⁻², διαξονική τάση εφελκυσμού 10⁹ dyn/cm² και απουσία αντιφασικών συνόρων (Antiphase Domain Boundaries) σε σε παχέα στρώματα GaAs αναπτυγμένα πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (001) με ελαφρά απόκλιση προς την <110> διεύθυνση[1,2].

Παρασκευή επιταξιακών δομών GaAs επάνω σε Si.

Παλαιότεφες προσπάθειες ανάπτυξης GaAs σε Si περιελάμβαναν την χημική οξείδωση της επιφανείας του υποστρώματος, δημιουργώντας ένα πτητικό οξείδιο. Κατόπιν το υπόστρωμα καθαριζόταν με θέρμανση στους 1000 °C μέσα στον θάλαμο υψηλού κενού του MBE (10⁻¹⁰ τοπ), και ακολουθούσε η ανάπτυξη των στρωμάτων GaAs όπως δείχνουμε στο σχήμα (α.[3]

Αλλές τέχνικές, όπως η τοπική θέφμανση με υπεριώδεις με χρήση ενός Excimer Laser έκαναν εφικτή την αποκόλληση του οξειδίου σε χαμηλότερη θερμοκρασία, κάτω των 800 °C, όπως άλλωστε απαιτείται για την συνολοκλήφωση κυκλωμάτων GaAs και πυριτίου. Παραμένουν όμως άλλα προβλήματα, όπως η διάδοση εξαφθρώσεων από το υπόστρωμα στα επιταξιακά στρώματα GaAs. Τεχνικές που περιλαμβάνουν την παρεμβολή τεταμένων υπερπλεγμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί γιά την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού και έχουν αναφερθεί αλλού [4].

Κάλυμμα:	n+	GaAs
Κανάλι:	n	GaAs
Απομόνωση:	ກົ	GaAs
Υπόστ ο ωμα:	p	Si

Κάλυμμα: η	+ (JaAs	45r	ım	2×10^{1}	⁸ cm ⁻	3
Κανάλι: n	G	a∧s	0.12	μm	3.5x10	0^{17} cr	n ⁻³
Απομόνωση:	i	GaA	s 1.5	μm			
Απομόνωση:	i	Si	1	μm			
Υπόστρωμα:	p	Si			2	KΩo	m
(001) 3°> <	110	>					

Ειχόνα 1: α. Συμβατική δομή GaAs/Si. Οδηγεί σε ανεπιθύμητη νόθευση του στριώματος απομόνωσης, με συνέπεια την κακή μικροχυματική συμπερμφορά τρανζίστος MESFET.

β. Βελτιωμένη δομή με παρεμβολή επιταξιάχου στρώματος πυριτίου πρίν την ανάπτυξη του στρώματος απομόνωσης.

Αλλο πφόβλημα αφοφά την διάχυση Si από το υπόστφωμα, στο στφώμα απομόνωσης και έχει σαν αποτέλεσμα την ασθενη νόθευση του (π⁻ στο σχήμα 1ά). Η νόθευση αυτή δημιουργεί ένα δεύτερο (παρασιτικό) δίαυλο αγωγιμότητας από την πηγή στον απαγωγό, με χαμηλή ευκινησία φορέων, και σχετικά ανεπηρφέαστο από την δράση της πύλης. Η ανεπιθύμητη αυτή δράση οδηγεί σε ανωμαλίες της μικροκυματικής συμπεριφοράς και στην σημαντική μείωση των επιδόσεων τους, όπως φαίνεται στην εικ. 5, και λιγότερο στην εικ. 4.

Τά ποοβλήματα που δημιουογεί τόσο η διαφορά σταθερών πλέγματος, τόσο και η αυτοδιάχυση Si μέσα στο στρώμα απομόνωσης λύνονται με την δομή που δείχνουμε σχηματικά στην εικ. 1β. Κατασκευάσαμε παρόμοιες δομές με επιταξία Μοριακής δέσμης, πάνω σε υψηλής ειδικής αντίστασης (p , 2KΩ cm) δισκία πυριτίου (001) κομμένα 3° προς την διευθυνση <110>. Το σύστημα MBE που χρησιμοποιήθηκε έχει δύο χωριστούς θαλάμους υψηλού κενού στους οποίους γίνεται η επιταξία Si και GaAs αντίστοιχα. Οι δύο θάλαμοι χρησιμοποιούν τον ίδιο προθάλαμο, ώστε το δείγμα δεν εκτίθεται σε ατμοσφαιρική πίεση ανάμεσα στην ανάπτυξη Si και GaAs και συνεπώς δεν οξειδώνεται, ούτε μολύνεται από σκόνη, κλπ. Οι ωμικές επαφές σχηματίστηκαν με εξάχνωση AuGe / Ni / Au και ταχεία ανόπτηση, ενώ επαφές Schottky με εξάχνωση Ti, Pt και Au. Οι διαστάσεις των μικροκυματικών τρανζίστορ ήταν 180 x 1.3 μm (εικ. 2β)



Ειχόνα 2 ος Σχηματικό διάγραμμα της μετρησης της μικροκυματικής συμπεριφοράς ενος ΜΕSEE Η μετρηση γινεται υπί του υποστρώματος, χωρίς κοπή. β. Μικροφαιτογραφία ενός μικροκυματικού - MESEET κατασκευασμένου σε υποστρισμό Πυριτιου.

Μετρήσεις

Οι μετομσεις συνεχους φεύματος που έγιναν στις διατάξεις αυτες (ειχ. 3) δείχνουν κατ αφχην ότι έχουν σχετικά χαμηλή αγωγμότητα απαγωγου g_d (27 mS/mm έναντι 16 mS/mm του ομοεπιταξιαχού δείγματος αναφοράς) και υψηλη διαγωγιμότητα g_m (215 mS/mm έναντι 220 mS/mm του ομοεπιταξιαχού δείγματος αναφοράς). Επισης οι διατάξεις παφουσιάζουν ομαλή αποκοπή, χαφακτηφιστικά που υπόσχονται εξαιφιτική συμπεφηφοφά σε RF.



Eixóna 3 DC sumpromarnos enós tupicoù GaAs/Si MESFET. a: 1_{DS} ws pros V $_{GS}$ cai V $_{DS},\,\beta$: Reúma códou cai diagwymióthta ws pros V $_{GS}.$

Οι παφάμετφοι σχέδασης (S) μετφήθηχαν επί του δισχίου με ομοεπίπεδους χυματοδηγούς δειγματολήπτες με χαφαχτηφιστιχή εμπέδηση 50 Ω σε συχνότητες από 100 MHz μέχφι 20 GHz. Το επίπεδο ισχύος RF που χρησιμοποιήθηχε ήταν - 30 dBm, το οποίο αντιστοιχεί σε 7 mV RMS. Η ισχύς αυτή δίνει ιχανοποιητιχό λόγο σήματος πφος θόφυβο, και χφατάει τα μη γφαμμιχά φαινόμενα σε αμελητέα επίπεδα. Η γεωμετφία των διατάξεων είναι σχεδιασμένη να έχει εμπέδηση 50 Ω (ειχ. 2β), και συνεπώς αναμένουμε μιχφή παφασιτιχή αλλοίωση των μετφήσεων από αναχλάσεις στο επίπεδο επαφής των δειγματοληπτών με τις επιμεταλλώσεις. Η μιχφή (πεφίπου 1 pscc) γεωμετφιχή χαθυστέφηση του σήματος λαμβάνεται υπ' όψη, αν και είναι αμελητέα σε σύγχφιση με την ηλεχτφιχή συμπεφιφοφά της διάταξης.

H απολαβή φεύματος h₂₁ και η μέγιστη απολαβή ισχύος G_{max} (απολαβή ισχύος με συζυγή φορτία στην είσοδο και έξοδο του MESFET) υπολογίζονται αφιθμητικά από τις παφαμέτφους S. Οι μετφήσεις των h₂₁ και G_{max} γιά ένα τφανζίστοφ GaAs / epi Si / Si καθώς και γιά ένα συμβατικό GaAs / Si δίνονται στις εικ. 4 και 5. Και στις δύο πεφιπτώσεις f_T = 15 GHz και f_{max} = 30 GHz.

Télos, me thy mébodo SPECA pou paqousiazoume allou, exagonme to isodúvamo núrlou tou trancistoro, dhladh tis computadithes rai parasitirés antistas, nou caranthrízoun thy sumperiorda tou. Sugreitirá anaréfosme giá to sústhma GaAs / cpi Si / Si (GaAs / GaAs) tis computadithes (pF/mm): $C_{gs} = 2.28$ (2.46), $C_{gd} =$ 0.28 (0.22), $C_{ds} = 0.28$ (0.33). H súgreish two computes then deliver del numeros parasitirán epideash tou strematos apondónosts elvai polo delva h upaqén the envalues and according tou the metada anaréfositir activation del numeros the envalues and according tou strematica and computer the second the envalues and the metada and the metada and the second secon

Συμπεράσματα

Η χρήση επιταξιαχού Si πάνω σε υποστρώμα Si απλουστεύει την χατασχευη ετεφοεπιταξιαχών δομών GaAs MESFET χαταφγώντας τον χαθαφισμό του υποστρώματος από το οξείδιο του σε υψηλή θερμοχφασία. Με τον τρόπο αυτό η τεχνολογία gaAs/Si γίνεται πιό συμβατή με την τεχνολογία ολοχλήφωσης σε Si, χαθιστώντας εφιχτή την συνολοχληφωση χυχλωμάτων GaAs και Si ίδιο υπόστρωμα. Η εγγενής χαθαφότητα της μεθόδου ελαχιστοποιεί την ανεπιθύμητη νόθευση του μονωτικού στρώματος GaAs που μειώνει τις λειτουργικές επιδόσεις των ειεφοεπιταξιακών MESFET, ιδιαίτερα σε υψηλές συχνότητες όπως επιβεβαιωνεται από ηλεκτομκές μετρήσεις μέχοι 20 GHz.



Εικόνα 4: Απολαβή ζεύματος H_{21} και μεγίστη απολαβή ισχύος G_{max} ενός τυπικού MESFET με ενδιάμεσο στοώμα απομόνωσης πυριτίου. Διακρίνονται οι συχνότητες αποκοπής f_T = 15 GHz και f_{max} = 28 GHz.



Εικόνα 5: Απολαβή ξεύματος H₂₁ και μείστη απολαβή ισχύος G_{max} ενός τυπικού MESFET χωρίς ενδιάμεσο στρώμα απομόνωσης πυριτίου. Αιακρίνονται οι συχνότητες αποκοπής f_T = 4 GHz και f_{max} = 10 GHz. Η κακή συμπεριφορά του MESFET αυτού οφείλεται στην παρασιτική αγωγιμότητα του νοθευμένου από Si στρώματος απομόνωσης.

Βιβλιογραφία

 [1] Panayotatos P, Georgakilas A, Mourain J-L, Christou A, SPIE Vol 1361, Physical Concepts of Materials for Novel Optoelectronic Applications I, ed. M. Raseghi, pp.1100-1109, (1990)
 [2] Dimoulas A, Tzanetakis P, Georgakilas A, Glembocki O J, Christou A, J.App.Phys. 67, 4389, (1990)

[3] Halkias G, Georgakilas A, Mourain J-L, Christou A, Sol. St. Electronics, 34, 1157, (1991).
[4] Christou A, Papanicolaou N, Georgakilas A, Turner J, Panayotatos P, Inst. Phys. Conf. 106, 207, (1989)

Παραμετρικός Χαρακτηρισμός GaAs MESFET για μικροκυματικά ολοκληρωμένα κυκλώματα.

Παπαβασιλείου Χ., Περαντινός Γ., Μιχελάκης Κ., Χαλκιάς Γ., Χρήστου Α^{*}.

ΙΤΕ-ΙΗΔΛ

Ηράκλειο Κρήτης

*Επίσης CALCE, U. of Maryland, MD USA

Στα πλαίσια της έρευνας για την ανάπτυξη μονολιθικών μικροκυματικών ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (MMICs) δημιουργήσαμε μοντέλα και βάσεις δεδομένων για ημιαγωγικές διατάξεις τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τον σχεδιαστή κατά την φάση προσομοίωσης του κυκλώματός του. Εδώ παρουσιάζουμε τη διαδικασία και τα αποτελέσματα του παραμετρικού χαρακτηρισμού ενός τυπικού τρανζίστορ GaAs MESFET που έχει φτιαχτεί με μέθοδο Μοριακής Επιταξίας και έχει επεξεργαστεί στο ITE.

Εισαγωγή

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να φτάσουμε σε κάποιες εξισώσεις για τα στοιχεία του ισοδύναμου κυκλώματος χαμηλής στάθμης σήματος τρανζίστορ MESFET, οι οποίες θα μπορούν να αναπαράγουν τη συμπεριφορά του τρανζίστορ κατά την προσομοίωση ενός μικροκυματικού ολοκληρωμένου κυκλώματος.

Το ζητούμενο είναι η μελέτη του ισοδύναμου κυκλώματος [1] (Σχήμα 1) σε συχνότητες έως 20 GHz και για διάφορες πολώσεις εντός της γραμμικής περιοχής λειτουργίας του τρανζίστορ. Οι μετρήσεις χαμηλής στάθμης σήματος (small signal) γίνονται πάνω στο άκοπο δείγμα (on wafer measurements), το οποίο είναι ένα GaAs MESFET με μήκος πύλης 1.2μm και πλάτος 180μm.



Μετρήσεις

Στο Σχήμα 2 φαίνονται οι χαρακτηριστικές ΙV του τρανζίστορ. Για τις μικροκυματικές μετρήσεις επιλέξαμε πόλωση $V_{ds} = 2.5V$, και για διάφορες τιμές της V_{gs} από 0V ώς -2.8V μετρήσαμε τις παραμέτρους S του τρανζίστορ σε συχνότητες από 50MHz έως 20GHz χρησιμοποιώντας τον HP-8510B Network Analyzer ελεγχόμενο από υπολογιστή.



Υπολογισμός Ισοδύναμου Κυκλώματος

Για τον υπολογισμό των στοιχείων του ισοδύναμου κυκλώματος περάσαμε κάθε σετ των S παραμέτρων (ένα για κάθε V_{gs}) από τον κώδικα SPECA [2]. Τα στοιχεία για τα οποία μας δίνει πληροφορία ο κώδικας είναι:

• g_m , C_{gs} , C_{gd} , C_{ds} , R_i , R_{ds} , τ , pou apoteloún to endoyenés (intrinsic) kúklama, kai ta opoía me exaípeon to t exartánta apó thn pólwon.

• τα παρασιτικά R_g , R_d , R_s , L_g , L_d , L_s , τα οποία είναι ανεξάρτητα της πόλωσης.

Στον Πίνακα 1 παρατίθενται ενδεικτικά μερικές τιμές για τα στοιχεία του ενδογενούς ισοδύναμου κυκλώματος, ενώ στον Πίνακα 2 παρατίθενται οι τιμές των παρασιτικών. Στα σχήματα 3 ως 9 δείχνεται η μεταβολή των στοιχείων του ενδογενούς MESFET συναρτήσει της Vgs.

V _{gs} (V)	0.0	-1.0	-2.0	-2.6
(V _{ds} =2.5V)				
g _m (mS)	39.28	33.14	24.76	9.00
C _{gs} (pF)	0.469	0.368	0.271	0.180
R _{ds} (Ω)	406.1	433.4	510.3	884.1
R _i (Ω)	3.409	3.567	4.065	3.779
C _{gđ} (pF)	0.031	0.035	0.041	0.046
C _{ds} (pF)	0.056	0.056	0.050	0.051

Πίνακας 1: Εξαρτημένα από την πόλωση στοιχεία του ισοδύναμου κυκλώματος.

$R_{\sigma}(\Omega)$	R _d (Ω)	R _s (Ω)	L _o (pH)	L _d (pH)	L _s (pH)	τ (ps)
5.33	_0.7	1.24	79.7	50.	6.	3.2

Πίνακας 2: Ανεξάρτητα από την πόλωση στοιχεία του ισοδύναμου κυκλώματος

Συμπεράσματα

Οι παραμετρικές εξισώσεις που εξήχθησαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν από οποιοδήποτε πακέτο σχεδιασμού ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και επιτρέπουν την εξομοίωση κυκλώματος μέχρι τα 20 GHz.



 $\overline{g_{m}} = -0.557779 V_{gs}^{4} + 0.412707 V_{gs}^{3} + 4.20592 V_{gs}^{2} + 9.58175 V_{gs} + 38.3966$









Βιβλιογραφία

- [1] S.M. Sze, SEMICONDUCTOR DEVICES Physics and Technology, John Wiley and sons.
- [2] Το πρόγραμμα SPECA (S-Parameter to Equivalent Circuit Analysis) έχει αναπτυχθεί από τους Γ. Περαντινό, Γ. Χαλκιά, Χ. Παπαβασιλείου και Α. Χρήστου.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ Cux S/CdS

Δ. ΠΑΤΡΙΚΙΟΣ και Π. ΓΙΑΝΝΟΥΛΗΣ Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της έρευνας αυτής είναι η παρασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων Cu_xS/CdS με μία νέα διαδικασία, παραλλαγή της γνωστής ξηρής μεθόδου. Σε γυαλί μικροσκοπίου εναποτίθενται διαδοχικά λεπτά φιλμ CuCl και CdS με θερμική εξάχνωση. Ακολουθεί θέρμανση που έχει σκοπό το σχηματισμό Cu_xS, από την αντίδραση του CuCl με CdS.

Δίνονται αποτελέσματα μετρήσεων της αγωγιμότητας των φιλμ του CdS, οι χαρακτηριστικές Ι-V παρασκευασθέντων φωτοβολταϊκών στοιχείων στο σκοτάδι και στο φως και η φασματική τους απόκριση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα δεδομένα αυτής της εργασίας αφορούν πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία λεπτών φίλμ CuxS/CdS.

- Τα πλεονεκτήματα των στοιχείων αυτών είναι:
- Απαιτούν υλικά που υπάρχουν σε επαρκείς ποσότητες.
- Απαιτείται μικρή ποσότητα υλικών ανά μονάδα επιφανείας.
- Η κατασκευή τους είναι σχετικά εύκολη.

Αμεση συνέπεια των ανωτέρω είναι το χαμηλό κόστος [1,2].

Τα φίλμ CdS και Cux S παρασκευάζονται με ποικιλία τεχνικών όπως η θερμική εξάχνωση, η χημική και η ηλεκτροχημική εναπόθεση, spray pyrolysis, screen printing και sputtering [3,4,5,6]. Από τις πιο γνωστές μεθόδους παρασκευής των φωτοβολταϊκών CuxS/CdS είναι η υγρή και η ξηρή διαδικασία. Με την υγρή μέθοδο παρασκευής [7], CdS εναποτίθεται με θερμική εξάχνωση σε υπόστρωμα και στη συνέχεια εμβαπτίζεται σε διάλυμα υποχλωριούχου χαλκού οπότε σχηματίζεται ο CuxS. Η παρασκευή του φωτοβολταϊκού ολοκληρώνεται με σύντομη θερμική κατεργασία, εναπόθεση ηλεκτροδίων και ενθυλάκωση. Μολονότι με την υγρή διαδικασία έχει επιτευχθεί η υψηλότερη απόδοση, η μέθοδος έχει δύο αδύνατα σημεία: την αναγκαιότητα παρασκευής φιλμ

CdS μεγάλου πάχους (≈ 25 μm) για αποφυγή βραχυκυκλωμάτων και τη μειωμένη διάρκεια ζωής των φωτοβολταϊκών που οφείλεται σε προβλήματα ποιότητας του φιλμ Cu_xS [3].

Με τη ξηρή μέθοδο [8] παρασκευάζονται φωτοβολταϊκά με μικρότερη απόδοση αλλά χωρίς τα παραπάνω προβλήματα. Και στις δύο όμως μεθόδους, επειδή ο Cux S που βρίσκεται στην ελεύθερη φωτοβολταϊκών είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στον επιφάνεια των αέρα και την υγρασία, πρέπει να ενθυλακώνονται ερμητικά σε κατάλληλη συσκευασία. Για να αποφευχθεί αυτό έχουν προταθεί παρασκευής φωτοβολταϊκών στοιχείων διατάξεις και τεχνικές υποθειούχου χαλκού μεταξύ του CuxS/CdS με το στρώμα του υποστρώματος και του θειούχου καδμίου [9,10].

Στην εργασία αυτή δοκιμάσαμε μια παραλλαγή της ξηρής μεθόδου, με τη σειρά εναπόθεσης CdS και CuxS αντεστραμμένη.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα φωτοβολταϊκά παρασκευάζονται σε υπόστρωμα γυαλιού ή σε φύλλο χαλκού. Σε κάθε περίπτωση το υπόστρωμα καθαρίζεται προσεκτικά. Το γυαλί με χρωμοθειϊκό οξύ και ο χαλκός με υδροχλωρικό οξύ. Ακολούθως ξεπλένσνται με απεσταγμένο νερό και στεγνώνουν σε ροή καθαρού αζώτου.

Στα γυάλινα υποστρώματα εν**σπ**οθέτουμε δύκτυο ηλεκτροδίων από χρυσό, ενώ το υπόστρωμα χαλκού χρησιμεύει και ως πλεκ-Αρχικά εναποτίθεται **σίλ**μ CuC1 με τρόδιο για τον Cux S. θερμική εξάχνωση σκόνης CuCl σε κενό 5x10⁻⁶ mbar. Το πάχος του στρώματος του CuCl είναι 0.1-0.2 μm. Ας σημειωθεί ότι επειδή με την πάροδο του χρόνου ο CuCl οξειδώνεται και σχηιόντα δισθενούς χαλκού, το προς εξάχνωση υλικό ματίζονται καθαρίζεται με τη βοήθεια ΗCl, κατόπιν πλένεται цε απεσταγκαι απόλυτη αιθυλική αλκοόλη και ξηραίνεται σε μένο νερό κενό. Ακολουθεί εξάχνωση του CdS, σε κενό περίπου 2x10⁻⁶ mbar, σκαφίδιο πλατίνας. Ο ρυθμός εναπόθεσης είναι 10-15 από nm.sec-1 και το πάχος του σχηματιζομένου φίλμ, 1-4 um. H ειδική αντίσταση των δειγμάτων αυτών κυμαίνεται από 0.1 Ω.cm μέχρι 200 Ω.cm. Μετά το δείγμα θερμαίνεται κενό, στους σε 10-30 min, για να αντιδράσουν ο CuCl με μέρος 150-200°C επί του CdS. Διαπιστώθηκε ότι τα καλύτερα φιλμ λαμβάνονται για θέρμανση στους 200°C επί 20-30 min. Αποτέλεσμα αυτής της ξηρής διάταξη Cux S. н φίλμ ο σχηματισμός αντίδρασης είναι ηλεκτρόδια από ασημόπαστα που εναποτίθενται συμπληρώνεται με πάνω στο φίλμ του CdS.

Για τον φωτισμό των φωτοβολταϊκών στοιχείων χρησιμοποιούμε σύστημα λάμπας αλογόνου (12V, 100W) με φίλτρο νερού, το οποίο προσομοιώνει ικανοποιητικά το φάσμα του ηλιακού φωτός. Η ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα είναι 100mW/cm². Τυπικές χαρακτηριστικές καμπύλες Ι-V φαίνονται στό Σχήμα 1 για φωτισμό frontwall (τρίγωνα) και backwall (τετράγωνα). Σημειώνουμε ότι δεύτερη νια στη περίπτωση το εισέρχεται φώς από τη πλευρά του CdS. Στο (διο Σχήμα φαίνεται η αντίστοιχη καμπύλη σκότους για το δείγμα αυτό (τελείες).

Η μεταβολή του φωτορεύματος συναρτήσει του μήκους κύματος, χαρακτηριστικού δείγματος φαίνεται στο Σχήμα 2. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η νορμαλισμένη κατανομή του ως προς το φάσμα της πηγής. Στο Σχήμα 3 φαίνεται η φασματική κατανομή της τάσεως ανοικτού κυκλώματος για φωτισμό frontwall και backwall





καθώς και η φασματική κατανομή της χρησιμοποιουμένης πηγής. Παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα αυτά είναι ικανοποιητικά συγκρινόμενα με αντίστοιχα άλλων μεθόδων [11].

Γενικά, τα αποτελέσματά μας δείχνουν οτι η χρησιμοποιηθείσα παραλλαγή της ξηρής μεθόδου, με τον Cu_xS ανάμεσα στο υπόστρωμα και το CdS, δίνει ικανοποιητικά φωτοβολταϊκά τόσο από απόψεως σταθερότητος στο χρόνο όσο και άλλων φυσικών παραμέτρων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. J.R. Bolton, Solar Energy, <u>31</u> 483 (1983).
- J.A. Merrigan, "Sunlight to Electricity: Prospects for Solar Energy Conversion by Photovoltaics", The Massachusetts Institute of Technology Press, 1975, p.134.
- 3. E. Aperathitis, F.J. Bryant, C.G. Scott, Solar Energy Materials, <u>20</u>,15 (1990).
- 4. J. Vedel, Thin Solid Films <u>111</u>, 121 (1984).
- 5. J.F. Jordan, Proc 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Scottsdole (1975), p. 508.
- 6. N.Croitoru, S.Jakobson, Thin Solid Films, <u>56</u>, L5 (1979).
- 7. R.B. Hall, J.D. Meakin, Thin Solid Films <u>63</u>, 203 (1979).
- 8. T.S. teVelde, Energy Conversion <u>14</u>, 111 (1974).
- 9. S.R. Das, P. Nath, A. Benerjee, K.L. Chopra, Solid State Communication <u>21</u>, 49 (1977).
- 10. M.N. Islam, M.A. Haque, Thin Solid films, <u>94</u>, 15 (1982).
- 11. A.C.Rastogi, S.Salkalachen, J.Appl.Phys. <u>58</u>,4442 (1985).

245

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΑΡΝΗΤΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ

ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ ΜΕ ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΤΕΙΘΕΜΕΝΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Ι. ΡΑΠΤΗΣ-Ν. ΓΛΕΖΟΣ INSTITOYTO MIKPOHAEKTPONIKHS EKEGE "AHMOKPITOS" 15310 ΑΓ.ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ, ΑΤΤΙΚΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αναπτύξαμε ένα πρόγραμμα δύο διαστάσεων (ERSI) προσομοίωσης των διαδικασιών της ηλεκτρονικής λιθογραφίας. Το πρόγραμμα ERSI δύο τμήματα: το πρώτο προσομοιώνει την έκθεση αποτελείται από θετικών και αρνητικών ρητινών, ενώ το δεύτερο προσομοιώνει την εμφάνιση μόνο αρνητικών ρητινών. Η σκέδαση των ηλεκτρονίων καθώς και η ενεργειακή εναπόθεση, υπολογίζονται με τη χρήση ενός αναλυτικού μοντέλου λαμβάνοντας υπόψη την οπισθοσκέδαση από το υπόστρωμα το οποίο μπορεί να αποτελείται από στρώματα διαφόρων υλικών. Για την εμφάνιση χρησιμοποιείται η ενέργεια κατωφλίου, η οποία παρουσιάζει αύξηση ανάλογη της δόσης και μεταβολή με την ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης. Παρουσιάζονται τα αρνητικών αποτελέσματα της προσομοίωσης δυο οπτινών και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα του προγράμματος SAMPLE.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η προσομοίωση της εμφάνισης μιας ρητίνης (resist development) που έχει εκτεθεί σε ηλεκτρονική ακτινοβολία, συνήθως γίνεται με τη χρήση του ρυθμού διαλυτότητας (dissolution rate, R). Για τις θετικές ρητίνες, (ρητίνες που κατά την εμφάνιση διαλύονται οι περιοχές τους που έχουν εκτεθεί στην ηλεκτρονική ακτινοβολία) ο ρυθμός διαλυτότητας είναι¹:

$$R=R_{o}(C_{m}+E/E_{o})^{a}$$
(1)

όπου Ε είναι η ενέργεια που έχει απορροφηθεί σε κάθε σημείο της ρητίνης, Ε_ο είναι μια ενέργεια αναφοράς, R_oC_m^a είναι ο ρυθμός διάλυσης των περιοχών της ρητίνης που δεν έχουν εκτεθεί στην ηλεκτρονική δέσμη, C_m μια σταθερά που εξαρτάται από τη ρητίνη και α η κλίση του ρυθμού διαλυτότητας για υψηλές δόσεις. Για τις αρνητικές ρητίνες (αντίστροφη συμπεριφορά από αυτή των θετικών ρητινών), ο ρυθμός διαλυτότητας αντίστοιχα είναι²:

$R=R_{o}/(C_{m}+E/E_{o})^{a}$ (2)

Προσομοιώνοντας την κατατομή της ρητίνης (resist profile) μετά την εμφάνιση με χρήση του ρυθμού διαλυτότητας, υπεισέρχεται σαν παράμετρος ο χρόνος εμφάνισης³. Αυτή η εξάρτηση της κατατομής από το χρόνο εμφάνισης (development time), παρατηρείται πειραματικά μόνο στις δετικές ρητίνες, ενώ αντίδετα στις αρνητικές, οι περιοχές που έχουν εκτεδεί στην ηλεκτρονική ακτινοβολία είναι πλήρως αδιάλυτες ανεξάρτητα του χρόνου που δα παραμείνει η ρητίνη μέσα στο διαλύτη ^{4,5}. Συνεπώς για τη προσομοίωση της εμφάνισης αρνητικής ρητίνης δα πρέπει να χρησιμοποιούμε κριτήρια ανεξάρτητα του χρόνου εμφάνισης. Ενα τέτοιο κριτήριο είναι η απορροφημένη ενέργεια σε κάδε σημείο της ρητίνης^{5,7,8}. Μπορούμε να υποδέσουμε οτι όταν η ενέργεια σε κάποιο σημείο (κυψελίδα) υπερβαίνει κάποια κρίσιμη τιμή (απαιτούμενη ενέργεια για το πολυμερισμό της ρητίνης, Τ.Ε.)

τιμή (απαιτούμενη ενέργεια για το πολυμερισμό της ρητίνης, T.E.) τοτε αυτό το σημείο παραμένει αδιάλυτο κατά την εμφάνιση.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ERSI

Το πρόγραμμα ERSI έχει τη δυνατότητα προσομοίωσης της έκθεσης θετικών ή αρνητικών ρητινών από ηλεκτρονική δέσμη, αλλά το μοντέλο εμφάνισης που χρησιμοποιεί μπορεί να εφαρμοσθεί μόνο για αρνητικές ρητίνες. Η διαδικασία της προσομοίωσης αποτελείται από τρια βήματα:

της

α υπολογισμός της εναποτειθέμενης ενέργειας σε κάθε σημείο ρητίνης από σημειακή δέσμη (point source beam) β)συνέλιξη της απορροφημένης ενέργειας από τη σημειακή δέσμη γκαουσιανή δέσμη συγκεκριμένης τυπικής απόκλισης. Σε αυτό το α υπολογίζεται η τελική εναποτειθέμενη ενέργεια (total ΠE βήμα υπολογίζεται η τελική deposited energy)

γ)εμφάνιση της οπτίνης. Σε αυτό το βήμα θεωρούμε ότι αν η απορροφημένη ενέργεια σε ένα σημείο υπερβαίνει την Τ.Ε. αυτό το σημείο παραμένει αδιάλυτο.

Στο πρώτο βήμα χρησιμοποιούμε ένα αναλυτικό μοντέλο^{9,10} (Α.Μ.) (το οποίο λαμβάνει υπόψη τα προσπίπτοντα καθώς και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια) γιατί:

οπισθοπέδαζόμενα ηλεπτρόνια) γιατί: α)απαιτεί σημαντικά λιγότερο υπολογιστικό χρόνο (τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους) από αντίστοιχες μεθόδους Monte Carlo³. β) μπορούμε εύκολα να θεωρήσουμε υποστρώματα αποτελούμενα από στρώματα διαφόρων υλικών, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό στη κατασπευή Ο.Κ. με άμεση ηλεπτρονική λιθογραφία καθώς και στη κατασπευή μασκών ακτίνων-Χ. γ)Στη δεύτερη και τρίτη στήλη του πίνακα Ι έχουμε καταχωρήσει τις τελικές εναποτειθέμενες ενέργειες συναρτήσει του βάθους (πρώτη στήλη) όπως υπολογίστηκαν από μεθοδο Monte Carlo³ (20000 τροχιές για να ελαχιστοποιήσουμε πιθανά στατιστικά σφάλματα) και το αναλυτικό μοντέλο αντίστοιχα. Σαν ρητίνη θεωρήσαμε την ΕΡR¹¹ με πάχος 0.4μm σε υπόστρωμα Si και ηλεκτρονική δέσμη ενέργειας 50KeV και δόσης 0.4μC/cm². Παρατηρούμε ότι η εναποτειθέμενη ενέργεια στη περίπτωση του αναλυτικού μοντέλου παρουσιάζει ομαλή συμπεριφορά σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της Μ.C. όπου παρατηρούμε σημαντικές διακυμάνσεις Γι' αυτό το λόγο θεωρούμε ότι το Α.Μ. είναι ακριβέστερο απο τη ΜC

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

OAIKH ANOPPOOHMENH ENEPFEIA(M.C.)

. . . .

BAOOZ (µm)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΒΑΘΟΥΣ ΣΕ ΡΗΤΙΝΗ ΕΡR ΠΑΧΟΥΣ Ο.4μm ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ 50KeV ΚΑΙ ΔΟΣΗ Ο.4μC/cm²

ΟΔΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΜΕΝΗ ENEPΓΕΙΑ(A.M.)

ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΤΩΦΔΙΟΥ (Τ.Ε.) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΔΟΣΗΣ 50KeV 20KeV

ΔΟΣΗ (µC/cm²)	T.E.	ΔΟΣΗ (µC/cm²)	T.E.
0.4 0.5 0.7 0.89 1.0	3.513 4.389 5.265 6.140 7.016 7.889 8.763	0.10 0.21 0.25 0.40 0.85 0.97	3.16 5.50 6.00 7.60 16.03 18.50

0.002 002.004 000.008 000.008 000.112 000.112 000.112 000.000 000.122 000.000 000.222 000.000000	3.6559 665562 665626688 8.666888 8.666888 8.668889 8.668989 8.668989 8.668989 8.66888 8.6777 7.7778 8.66777 7.7778 8.7777777777	3.5508 5.5508 5.55512 5.55512 5.55512 5.55512 5.55512 5.55512 5.55512 5.55512 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.555000 5.55500000000
0.36	3.702	3.501
0.38	3.707	3.498

Στη παρούσα φάση διαμερίζουμε τη ρητίνη σε χυψελίδες διαστάσεων 0.005μm(z-άξονας)ΧΟ.01μm(x-άξονας). Η ακρίβεια του Α.Μ. βελτιώνεται αν χρησιμοποιήσουμε λεπτομερέστερη διαμέριση, αλλά αυξάνεται ο απαιτούμενος υπολογιστικός χρόνος ο οποίος όμως παραμένει πάντα μικρότερος από αυτόν της Monte Carlo. Το κρίσιμο σημείο της προσομοίωσης είναι ο υπολογισμός της T.E., ο οποίος γίνεται από τα πειραματικά διαγράμματα κανονικοποιημένου εναπομένοντος πάχους συναρτήσει της δόσης.

Συγκεκριμένα αναζητούμε την ενέργεια ώστε το εναπομένον πάχος όπως υπολογίζεται από τη προσομοίωση, να είναι ίσο με το αντίστοιχο πειραματικό¹². Για τη ρητίνη ΕΡR γνωρίζουμε τα πειραματικά διαγράμματα κανονοικοποιημένου εναπομένοντος πάχους για ενέργειες 50KeV(σχήμα 1α) και 20KeV(σχήμα 1β)¹¹.



ΣΧΗΜΆ 1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΆ ΤΟΥ ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΕΝΑΠΟΜΕΝΟΝΤΟΣ ΠΑΧΟΥΣ ΤΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ ΕΡΚ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΔΟΣΗΣ ΓΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΡΟΣΠΙΠΤΟΥΣΑΣ ΔΕΣΜΗΣ α) 50 KeV (αναφορά 9) β) 20 KeV (αναφορά 11)

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο πίνακα ΙΙ είναι καταχωρημένες οι τιμές της Τ.Ε για τη ρητίνη EPR για ενέργειες 50keV (δεύτερη στήλη), και 20KeV (τέταρτη στήλη). Παρατηρούμε οτι η Τ.Ε. δεν παραμένει σταθερή αλλά αντίθετα παρουσιάζει γραμμική αύξηση γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία^{6,7,8}. Στο σχήμα 2α απεικονίζονται τα στοιχεία του πίνακα ΙΙ για ενέργεια 50KeV καθώς και η γραμμή προσαρμογής (best fit line). Η γραμμή προσαρμογής είναι ευθεία με συναρτησιακό τύπο:

(3)

Από αυτή τη σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε τη τιμή της Τ.Ε. για την εκάστοτε δόση και να τη χρησιμοποιήσουμε στο τρίτο βήμα του προγράμματος ERSI. Στο σχήμα 2β απεικονίζονται τα στοιχεία του πίνακα ΙΙ για ενέργεια 20KeV καθώς και η γραμμή προσαρμογής που είναι πάλι ευθεία με τύπο:



EXHMA 2 DIAFPAMMA THE ENEPFEIRE KATGODICY (T.E.) EYNAPTHEEI THE DOEHE FIR TH PHTINH EPR a) 50KeV β) 20KeV.

υπολογίστηκε από το πρόγραμμα προσομοίωσης SAMPLE³ (διακεκομένη) και από το ERSI (συνεχής) θεωρώντας ηλεκτρονική δέσμη ενέργειας 50KeV, δόσης 0.8μC/cm² και τυπικής απόκλισης 80λ Παρατικόργειας όπως ενέργειας 50 Κεν, δόσης 0.8μC/cm² και τυπικής απόκλισης 80 Α. Παρατηρούμε ότι η κατατομή από το ERSI παρουσιάζει πιο απότομα άκρα απ' οτι το SAMPLE, γεγονός που συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα. Επιπλέον είναι εμφανής και η διαφορά στο, εναπομένον πάχος της ρητίνης, γεγονός που ενισχύει την αποψή μας ότι το ERSI πιο κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα. $e^{-0.0}$ είναι



Με το πρόγραμμα ERSI προσομοιώσαμε και μια άλλη αρνητικ ρητίνη, την PGN¹³. Στο σχήμα 4 απεικονίζεται η T.E. συναρτήσε της δόσης και η γραμμή παρεμβολής που είναι πάλι ευθεία με τύπο: αρνητική ρητίνη, συναρτήσει

 $T.E=10.24 \land OEH+46.80$

(5)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αναπτύξαμε προσομοίωσης ένα πρόγραμμα ηλεκτρονικής λιθογραφίας δύο διαστάσεων που βασίζεται σε αναλυτικό μου για την έκθεση της ρητίνης από την ηλεκτρονική δέσμη και ενέργεια κατωφλίου Τ.Ε. για την εμφάνιση. Το συμπέρασμα είναι η Τ.Ε. αυξάνει γραμμικά με τη δόση. Επιβεβαιώσαμε αυτό βασίζεται σε αναλυτικό μοντέλο στην ότι αυτό το αποτέλεσμα για δυο διαφορετικές ρητίνες (EPR, PGN) και για διάφορες ενέργειες. Το ERSI μπορεί εύκολα να επεκταθεί στις τρείς για διαστάσεις, γεγονός που αποτελεί μεσοπρόθεσμο στόχο μας.

EYXAPIETIEE

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε το Μ.Χατζάκη (ΕΚΕΦΕ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ") και R.Jonckheere (IMEC, Belgium) για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους. τον

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

ANAΦOPEΣ 1.M.Rosenfield-A.Neureuther IEEE Trans. Electron Devices ED-28 1289(1981) 2.N.Tam Master Thesis University of Berkeley "Characterization of exposed negative resist" 20-5-88 3.SAMPLE University of Berkeley Version 1.7a 1-3-1989 4.W.Moreau "Semiconductor lithography": Plenum Press 1989 Ch.10 5.G.Owen Rep.Prog.Phys. Vol48 795(1985) 6.R.Hawryluk-H.Smith-et.al J.Appl.Phys. Vol46 2528(1975) 7.R.Shimizu-T.Ikuta-T.Everhart-W.DeVore Ibid Vol46 1581(1975) 8.J.Greeneich-T.VanDuser IEEE Trans.Electron Devices DE-21 286(1974) 9.N.Glezos-I.Raptis-D.Tsoukalas-M.Hatzakis J.Vac.Sci.Technol.(accepted) e-beam 9.N.Glezos-I.Raptis-D.Tsoukalas-M.Hatzakis J.Vac.Sci.Technol.(accepted) 10.I.Raptis-N.Glezos Microelectronic Engineering (accepted) 11.M.Hatzakis-K.Stewart-et.al J.Electrochem.Soc. Vol138 1076(1991) 12.I.Raptis (submitted to J. Appl. Phys.) 13.F.Lin-B.Cong-Y.Le-C.Ku J. Vac. Sci. Tschnol. Vol B7 1540(1989)

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΤΟΜΗΣ ΑΡΝΗΤΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Ν.Γλεζος, Ι.Ραπτης, Δ.Τσουκαλας και Μ.Χατζακης

ινστιτουτο Μικροηλεκτρονικης εκεφε "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ" 15310, Αγια Παρασκευη, Αττικη

Περιληψη

Σε αυτην την εργασια αναπτυσσεται μια νεα αναλυτική τεχνική για τον υπολογισμό της ενεργειακής εναποθεσής στη λιθογραφία ηλεμτρονικής δεσμής. Η μεθόδος στηριζεται στην προσεγγισή διαχύσης της εξισώσης του Boltzmann. Εφαρμογή γινεται για τη βελτιώση της ευκρινείας στην κατάσκευη μασκών μεταλλικών υμενιών.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Καθώς οι διαστασεις των μικροκυκλώματων συνεχώς μικραινουν αυξανεται η αναγκη για λιθογραφικες μεθοδους οσο δυνατον μεγαλυτερης ευκρινειας. Η λιθογραφια ηλεκτρονικης δεσμης αποκτα ολο και μεγαλυτερη σημασια για την αμεση εγγραφη πανώ στο δειγμα και για την κατασκεύη μασκών.

Η προβλεψη της κατατομης ενεργειακης εναποθεσης για τη δεσμη των ηλεκτρονιων μεχρι σημερα γινεται κυριως με τη μεθοδο Monte-Carlo (M-C)¹, εχουν ομως χρησιμοποιηθει και αναλυτικες μεθοδοι^{2,2}.

Στην παρουσα εργασια χρησιμοποιειται μια αναλυτικη μεθοδος η οποια στηριζεται στην προσεγγιση διαχυσης⁴ τησ εξισωσης του Boltzmann για αυτην την περιπτωση. Σε σχεση με τις υπαρχουσες μεθοδους παρουσιαζει το πλεονεκτημα οτι μπορει ευκολα να αντιμετωπισει δειγματα με συνθετη δομη ενω σε συγκριση με τους M-C υπολογισμους απαιτει λιγοτερο χρονο υπολογισμου.

2. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

Το πρωτο μεγεθος που χρειαζεται να υπολογιστει ειναι η συναρτηση ενεργειακης εναποθεσης (EDF) για μια σημειακη δεσμη που πεφτει καθετα πανω ση ενα συνθετο δειγμα.

Για την EDF χρειαζεται να ειναι γνωστη η συναρτηση κατανομης των ηλεκτρονιων της δεσμης $\rho(z,r,E)$ μεσα στο υλικο. Η ποσοτητα αυτη ειναι η πυκνοτητα πιθανοτητας για ενα ηλεκτρονιο που βρισκεται σε ενα δακτυλιδι ακτινας r και ογκου 2πrdrdz του οποιου το επιπεδο εινα καθετο στο επιπεδο της δεσμης και η διευθυνση z ειναι παραλληλη στη δεσμη. Η ποσοτητα αυτη χωριζεται σε δυο παραγοντες:

(1)
$$\rho(z, r, E) = [\rho_f(r | z, E) + \rho_h(r | z, E)] \rho(z, E)$$

οπου ρ(z,E) ειναι η πυχνοτητα πιθανοτητας να βρεθει ενα NAEXTOONIO DE BADOS Z LE EVEPYELA E HAL OL OPOL $p_{\epsilon}(r|z, E)$ και $\rho_{D}(r|z,E)$ οι υπο συνθηκη πυκνοτητες πιθανοτητας να εχει απομακρυνθει το ηλεκτρονιο αποσταση r. Οι beinteg f nai b αναφερονται οπισθοσκεδαζομενα στην δεσμη αρχικη και στα ηλεκτρονια αντιστοιχα. Οι μεθοδος υπολογισμου γι' αυτους τους opous exel replypagel allou⁵. O opos p(z, E) unologi ζ etal and thu εξισωση του Boltzmann με τη χρηση καταλληλων προσεγγιστικων συνοριακών συνθηκών. Η τελικη μορφη του ειναι:

(2)
$$\rho(z, E) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} e^{-\frac{z^2}{4\sigma^2} \left\{1 - \frac{\sqrt{\pi}\sigma}{\Delta\lambda} e^{\left(\frac{z}{2\sigma} + \frac{\sigma}{\Delta\lambda}\right)^2} erfc\left(\frac{z}{2\sigma} + \frac{\sigma}{\Delta\lambda}\right)\right\}}$$

οπου Δ=.71, λ ειναι η μεση ελευθερη διαδρομη μεταφορας και

(3)
$$\sigma^2 = \int \frac{\lambda(E)}{3} \left(\frac{dE}{ds}\right)^{-1} dE$$

και dE/ds ειναι η απωλεια ενεργειας του Bethe⁶.

Στην περιπτωση ενος συνθετου δειγματος ο υπολογισμος της πιθανοτητας ρ(z,E) γινεται αριθμητικα χρησιμοποιωντας την εκφραση (2) σαν αρχικη προσεγγιση.

Στο σχημα 1 παρουσίαζεται ενας τετοιος υπολογισμος για την περιπτωση υμενιου ρητινης EPR πανω σε μια μασκα χρωμιου-γυαλιου και στο σχημα 2 η υπολογιζομενη ενεργειακη κατατομη για την ιδια περιπτωση.



Τα δευτερογενη ταχεα ηλεκτρονια εχουν επισης ληφθη υπ'οψιν. Τα ηλεκτρονια που παραγονται δευτερογενως εχουν μικροτερες ενεργειες απο τα αρχικα και επομενως απο τον υπολογισμο του Bethe προκυπτει οτι εναποθετουν περισσοτερη ενεργεια απο αυτα. Επομενως συντελουν στην ελαττωση της ευκρινειας της λιθογραφιας. Αυτο φαινεται στο σχημα 3 για την περιπτωση υμενιου ρητινης PMMA πανω σε μασκα χρωμιου.



EXHMA 3

2. BEATIOCH EYKPINEIAE

Με τη μεθοδο που αναπτυχθηκε στην προηγουμενη παραγραφο θα προσπαθησουμε να προβλεψουμε τη δυνατοτητα βελτιωσης της ευκρινειας στην κατασκευη μασκων μεταλλικων υμενιων.

Οταν για την μασκα χρησιμοποιειται ενα βαρυ μεταλλο κατα το σταδιο της λιδογραφιας ηλεκτρονικης δεσμης τα ηλεκτρονια οπισθοσκεδαζονται ισχυροτερα στο μεταλλικο υμενιο με αποτελεσμα να εναποτιθεται επι πλεον ενεργεια στη ρητινη και να ελαττωνεται η ευκρινεια. Οταν ομως παρεμβληθει ενα λεπτο μονωτικο υμενιο αναμεσα στη ρητινη και στο μεταλλο μπορει να απορροφησει τα ηλεκτρονια που οπισθοσκεδαζονται και ετσι να βελτιωσει την ενεργειακη κατατομη της δεσμης. Αυτο φαινεται στο σχημα 4 για μια μασκα χρωμιου και μονωτικο φιλμ οξειδιου.

Στο σχημα 5 παρουσιαζεται το αποτελεσμα εμφανισης της ρητινης για την περιπτωση αυτη. Οταν δεν χρησιμοποιηθει το οξειδιο η ρητινη παραμενει και σε ανεπιθυμητες περιοχες.





XHMA 4

EXHMA 5

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. M.Parikh and D.F.Kyser, J.Appl.Phys. 50 (1979) 1104
- 2. R.Hawryluk, A.Hawryluk and H.Smith, J.Appl.Phys. 45 (1974) 2551
- 3. J.S.Greeneich and T.Van Duser, IEEE T.Electr.Dev. ED20 (1973) 598
- 4. H.A.Bethe and J.Jackob, Phys.Rev. A16 (1977) 1952
- N.Glezos, I.Raptis, D.Tsoukalas and M.Hatzakis, Proc. Electron Ion and Photon Beams, Orlando Florida 1992 (δα δημοσιευτει στο J.Vac.Sci. B)
- 6. T.S.Rao-Sahib and G.C.Duncan, Am.J.Phys. 45 (1974) 5060

ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ Si/Ge ΜΕ ΑΜΕΣΟ ΧΑΣΜΑ

Κ. Τσέρμπακ, Χ. Πολάτογλου και Γ. Θεοδώρου

Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Η σημερινή τεχνολογία της μικροηλεκτρονικής βασίζεται κατά κύριο λόγο στην τεχνολογία του πυριτίου. Όμως η τεχνολογία αυτή δεν μπορεί να εφαρμοσθεί στα οπτοηλεκτρονικά, εξαιτίας του έμμεσου ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών της ομάδας IV. Μια πιθανή λύση του προβλήματος αυτού είναι η χρήση υπερδομών Si/Ge. Στα πλαίσια της πρότασης αυτής μελετήσαμε τις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες παραμορφομένων υπερδομών Si/Ge που αναπτύχθηκαν πανώ στο κράμα Si_{1-x}Ge_x και με διεύθυνση ανάπτυξης την [100]. Οι υπολογίσμοι έγιναν με τη μέθοδο του ισχυρού δεσμού με αλληλεπιδράσεις μέχρι τρίτη γειτονία. Ιδιαίτερα μελετήθηκε η περίπτωση της υπερδομής (Si)₃/(Ge)₄, η οποία έχει συμμετρία D_{4h}¹⁹. Βρέθηκε ότι για συγκέντρω-ση Ge στο υπόστρωμα μεγαλύτερη του 0.32, το υλικό γίνεται ημιαγωγός με άμεσο ενεργειακό χάσμα. Επίσης υπολογίστηκε η πιθανότητα οπτικών μεταβάσεων στο υλικό αυτό και βρέθηκε ότι έχει σημαντική τιμή. Επομένως τα υλικά αυτά έγουν κατάλληλες ιδιότητες για χρήση σε οπτο-ηλεκτρονικές διατάξεις.

VΙΙΙ Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΘΑΜΜΕΝΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ SIMOX ΜΕ ΜΕΘΟΔΟ ΒΑΣΙΣΜΕΝΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ RATE WINDOW

B ΙΩΑΝΝΟΥ-ΣΟΥΓΛΕΡΙΔΗΣ⁽¹⁾, Γ Ι ΠΑΠΑΙΩΑΝΝΟΥ⁽²⁾ Π ΔΗΜΗΤΡΑΚΗΣ⁽²⁾, S CHRISTOLOVEANNOU⁽³⁾

 ⁽¹⁾ Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής, Ε.ΚΕ.Φ.Ε. "Δημόκριτος"
 ⁽²⁾ Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Ε.Κ.Π.Α.
 Laboratoire de Physique des Composants a Semiconducteurs Institut National Polytechnique, ENSERG, GRENOBLE

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια νέα μέθοδος χαρακτηρισμού του θαμμένου οξειδίου (θΟΞ) των δομών SOI-SIMOX. Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι οι ατέλειες του θαμμένου οξειδίου μπορούν εύκολα να τολωθούν με την εφαρμογή μικρών σχετικά τάσεων στο υπόστρωμα Si. Κατά των διαδικασία της αποκατάστασηςτου, επάγονται μεταβατικά ρεύματαστο φιλμ Si της δομής. Τα ρεύματα αυτά μπορούν να καταγραφούν με την τεχνική rate window. Τα πειράματα έδειξαν ότι η διαδικασία αυτή είναι θερμικά διεγειρόμενη με περισσότερες από μία σταθερές χρόνου και ότι οι ατέλειες του θΟΞ SIMOX οφείλονται κυρίως σε μεταλλικές προσμίξεις που περιέχει.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα SIMOX κατασκευασμένα στις εξής συνθήκες: σε <100> p-τύπου Si υποστρώματα, με δόσεις 1.5-1.8x10⁴⁸0⁺cm⁻² ενέργειας 200keV στους 600°C και ανόπτηση στους 1300-1345°C για 6 ώρες σε περιβάλλον Ar. Μέρος των δειγμάτων είχαν υποστεί πολλαπλές εμφυτεύσεις για την σύνθεση του οξειδίου. Η μορφή των δειγμάτων ήταν τέτοια ώστε να είναι κατάλληλα για μετρήσεις van der Pauw-Hall effect. Η δομή τους φαίνεται στο ένθετο του σχ.1.

Για την μελέτη των φαινομένων αποκατάστασης του θΟΞ χρησιμοποιήθηκε η εξής διαδικασία: μόνιμη πόλωση υποστρώματος $V_{\rm p}$ =0V. τάση παλμού $V_{\rm p}$ =±2V (μέγιστη), τάση μεταξύ των ωμικών επαφών $V_{\rm p}$ =0.2V και καταγραφή των μεταβατικών ρευμάτων με μέθοδο όμοια με αυτή του I-DLTS [1]. Για την μελέτη των φαινομένων πόλωσης ακολουθήθηκε η ίδια

διαδικασία με την διαφορά ότι V_{p} =±2V (μέγιστη) και V_{p} =0V.

Στα φάσματα αποκατάστασης που ελήφθησαν ήταν ξεκάθαρη η ύπαρξη τριών κορυφών για όλα τα δείγματα (σχ.2). Οι κορυφές των φασμάτων αποκατάστασης παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά. α) Αντιστρέφονται όταν αλλάξουμε την πολικότητα του παλμού. ενώ οι θερμοκρασίες εμφάνισης των κορυφών παραμένουν οι (διες (σχ.2). β) Οι κορυφές ολισθαίνουν με τα rate windows όπως αυτό συμβαίνει στα φάσματα DLTS (σχ.3). γ) Τέλος, το ύψος των κορυφών αυξάνει αυξανομένης της τάσης του παλμού.

3. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Οταν το ΘΟΞ των δομών που μελετήσαμε βρίσκεται μέσα σε ένα εγκάρσιο πλεκτρικό πεδίο, επέρχεται μια ανακατανομή φορτίων στο εσωτερικό του λόγω πόλωσης των ατελειών και μετακίνησης των ελευθέρων ιόντων. Το φαινόμενο αυτό εισάγει μια αντίστοιχη μετακίνηση ελευθέρων φορέων στο υμένιο, μεταβάλλοντας την αγωγιμότητά του. Μετά την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου η παραμένουσα πόλωση ακολουθεί μια διαδικασία της μοφής [2]

$$P(t) = \sum P_{i} \exp(-t/\tau_{i})$$
(1)

όπου τ_ι η σταθερά χρόνου του κάθε μηχανισμού πόλωσης. Οταν εφαρμοσθεί ένα πεδίο πόλωσης, η διαδικασία της πόλωσης ακολουθεί την σχέση

$$P(t) = \sum P_{x_i} [1 - \exp(-t/\tau_i)]$$
 (2)

Λόγω αρχής ουδετερότητας φορτίου, την ίδια σχέση θα πρέπει να ακολουθεί και η ανακατανομή των ευκίνητων φορέων στό υμένιο. Συνεπώς η μεταβολή του ρεύματος στο υμένιο θα είναι

$$\Delta I(t) = \pm K \mu V_P(t)$$
(3)

όπου Κ είναι μια γεωμετρική σταθερά και μ η ευκινησία των φορέων στο υμένιο.

Η ύπαρξη κορυφών στα φάσματα μας οδηγεί στο συμπέρασμα της ύπαρξης αντιστοίχου αριθμού μηχανισμών, κάθε ένας από τους οποίους έχει θερμικά εξαρτόμενη σταθερά χρόνου [2]

$$\tau(T) = \tau_{1} T^{-1} \exp(E_{1}/kT)$$
 (4)

Δηλαδή πρόκειται για τρεις θερμικά διεγειρόμενους μηχανισμούς. Από την σχέση (4) είναι σαφές ότι από ένα διάγραμμα Arrhenious e/T vs 1000/T, όπου e = 1/τ, μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης E_A του κάθε μηχανισμού (σχ.4).

Το γεγονός ότι οι κορυφές με την αλλαγή πολικότητας του παλμού












δεν μετατοπίζονται ως προς την θερμοκρασία αλλά μόνο αντιστρέφονται, δηλώνει ότι αυτές δεν προέρχονται από παγίδες όγκου του υμενίου. της διεπιφάνειας ή του υποστρώματος. Οι μηχανισμοί στους οποίους είναι δυνατό να οφείλεται η ανακατανομή φορτίου στο 005 είναι [1]: α) 0 προσανατολισμός μονίμων διπόλων β) διεπιφανειακή n πόλωση Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) γ) η κίνηση των ιόντων του οξειδίου και δ) η έγχυση και μεταφορά φορέων μέσα στο οξείδιο φορέων από παγίδες [3]. Από το Σχήμα 5 όμως, φαίνεται ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στο ύψος των κορυφών και ບ໌ພ໐ເ παλμών. στο των Αυτό το χαρακτηριστικό μπορούν να το έχουν μόνο oι δύο πρώτοι μηχανισμοί, αποκλείοντας ταυτόχρονα τους άλλους δύο [2]. Επιπλέον. επειδή, ٥ı ίδιες κορυφές παρατηρήθηκαν και σε δείγματα πολλαπλών εμφυτεύσεων, στα οποία δεν υπάρχουν νησίδες Si μέσα στο 00E. συμπεραίνουμε ότι αποκλείεται η ύπαρξη του δεύτερου μηχανισμού, MWS. Καταλήγουμε. λοιπόν στο συμπέρασμα, ότι ο μηχανισμός που ευθύνεται για τα φαινόμενα που παρατηρήσαμε, είναι ο αποπροσανατολισμός μονίμων διπόλων μέσα στο 00E τα οποία προέρχονται από τις μεταλλικές προσμίξεις που εισάγονται κατά την διάρκεια της εμφύτευσης για την σύνθεση του θΟΕ SIMOX [4].

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή παρουσιάσαμε μια μέθοδο με την οποία μπορούμε να χαρακτηρίσουμε το θΟΞ των δομών SIMOX. Η μέθοδος είναι φασματοσκοπική και φέρει όλα τα πλεονεκτήματα της μεθόδου I-DLTS. χωρίς να απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία και προεργασία των δειγμάτων, παρά μόνο την δημιουργία ωμικών επαφών.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

 J A BORSUK, R M SWANSON, IEEE Trans.Elec.Dev,Vol.ED-27,12,p2217,1980
 J VANDERSCHUEREN, J GASIOT, in "Thermally Stimulated Relaxation in Solids" edited by P BRAUNLICH, Springer - Verlag 1979.
 J F VERWEY et al, Rep.Prog.Phys. 53, 1297, 1990
 P H CHANG, B Y MAO, Appl.Phys.Lett 50, 152, 1987

ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ

.

261

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ

Π.Πίσσης¹, Α.Κυρίτσης², Α.Καναπίτσας¹, Λ.Απέκης¹, και Κ.Χριστοδουλίδης¹.

¹ Τομέας Φυσικής, Γενικό Τμήμα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο ² Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Αθηνών

Διάφορες τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας που καλύπτουν συνολικά μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων (10⁻⁴-10⁷ Hz) και θερμοκρασιών (77-400 K) χρησιμοποιούνται εδώ για τη μελέτη των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας σε σύνθετα υλικά αποτελούμενα από πολυμερή ή κεραμική μήτρα και μεταλλικά εγκλείσματα μεσοσκοπικών (τυπικά 50 nm) ή μεγαλυτέρων (τυπικά 1 μm) διαστάσεων. Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας εναλλασσομένου και διηλεκτρικής αποκατάστασης που παρατηρούνται αναλύονται με βάση θεωρητικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για παρόμοια συστήματα (ιδιαίτερα ενδοεπιφανειακή πόλωση τύπου Maxwell-Wagner-Sillars, phono-assisted hopping φορτίων μεταξύ των μεταλλικών σωματιδίων, αγωγιμότητα τύπου percolation).

Εισαγωγή

Σύνθετα υλικά με πολυμερή (ή κεραμική) μήτρα και μεταλλικά εγκλείσματα χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως μονωτικά υλικά με ειδικές ιδιότητες (διηλεκτρικές, μηχανικές, θερμικές) και, πιο πρόσφατα, ως ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά (π.χ. σε αντικατάσταση μετάλλων και για ηλεκτρομαγνητική θωράκιση [1]). Από θεωρητική άποψη η ηλεκτρική αγωγιμότητα εναλλασσομένου ως συνάρτηση της συχνότητας σ(f) και η διηλεκτρική σταθερά ε(f) εξαρτώνται από την κατ'όγκον περιεκτικότητα σε εγκλείσματα, το μέγεθος και το σχήμα τους καθώς και τη δομή του σύνθετου υλικού. Η θεωρητική πρόβλεψη των σ(f) και ε(f) γίνεται κυρίως στα πλαίσια δύο θεωρίων, της θεωρίας ενεργού μέσου (effective medium theory, EMT) και της θεωρίας percolation (PT) [2].Οι σημαντικές αποκλίσεις που συχνά διαπιστώνονται μεταξύ θεωρητικά συστήματα) αποδίδονται στην συνεισφορά άλλων μηχανισμών αγωγιμότητας (π.χ. φαινόμενο σήραγγας μεταξύ της εσωτερικής τοπολογίας του υλικού [4].(Οι θεωρίες ΕΜΤ και PC θεωρούν τυχαία κατανομή των μεταλικών εγλεισμάτων).

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούμε ας διηλεκτρικές τεχνικές και τεχνικές θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC) για τη μέτρηση των σ και ε σε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων (10⁻¹⁰ Hz) και θερμοκρασιών (77-400 K) σε σύνθετα μεσοσκοπικά *SiO₂(Ni)* και ER(Ag) και μακροσκοπικά συστήματα ER(Ni) (ER=εποξειδική ρητίνη).

Πειράματα

Για τις διηλεκτρικές μετρήσεις ας χρησιμοποιήθηκαν οι διατάξεις: Αναλυτής Σύνθετης Αντίστασης ΗΡ 4192Α, διάταξη μετρήσεων χωρητικότητας GR 1621 και Q-meter ΗΡ 4342Α.Για τις μετρήσεις TSDC χρησιμοποιήθηκε διάταξη που περιγράφεται στην [5]. Οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν στην παρασκευή των δοκιμίων έχουν περιγραφεί στις [4,6].



Σχ.1. Διηλεκτρική σταθερά ε[,] στο σύστημα ρητίνη(Ag) (f=0.02, d=750 nm) και ρητίνη, συναρτήσει της συχνότητας *f*.



Σχ.2. Διηλεκτρική σταθερά ε[,] και ε[,] (σ₀/ωε₀) στο σύστημα ρητίνη(Ag) συναρτήσει της συχνότητας *f*.





Σχ.4.Θερμόγραμμα TSDC (—) και αποκρίσεις επιλεκτικής πόλωσης (——) σε $SiO_2(Ag)$ με f=0.15 και d=60 nm.

Αποτελέσματα και διερεύνηση

Στα σχήματα 1 και 2 δείχνουμε σε λογαριθμική παράσταση αποτελέσματα για το σύστημα ρητίνη(Ag) με περιεκτικότητα κατ' όγκον f=0.02 σε απομονωμένα μεσοσκοπικά σωματίδια μέσης διαμέτρου d=750 nm [7]. Οι ευθείες για ε' και ε'' μετά την αφαίρεση της συνεισφοράς της αγωγιμότητας dc, σ₀/2πε₀f, είναι σε συμφωνία με το νόμο της παγκόσμιας διηλεκτρικής απόκρισης [8]

$$\varepsilon'' \cdot (\sigma_n/2\pi\varepsilon_n f) = \varepsilon' \cot(n\pi/2) \sim f^{n-1}$$
(1)

με n=0.985 για την καθαρή ρητίνη και 0.99 για το σύνθετο υλικό. Η συμπεριφορά αυτή είναι συμβιβαστή με δύο διαφορετικές θεωρίες: πόλωση σε ενδοεπιφάνειες fractal ή μικρές συνεργασιακές διεγέρσεις π.χ. phonon-assisted hopping φορτίων μεταξύ των μεταλλικών σωματιδίων [7].

Στα σχήματα 3 και 4 δείχνουμε αποτελέσματα $SiO_2(Ni)$ με περιεκτικότητα κατΠ όγκον 0.20 και 0.15 αντίστοιχα και d=60 nm. Τα αποτελέσματα της εξάρτησης της αγωγιμότητας εναλλασσομένου σ_{ac} απο τη συχνότητα (Σχ.3) δείχνουν την ομοιότητα με μεταλλα (σ_{ac} ανεξάρτητο της συχνότητας σε χαμηλές συχνότητες), αν και οι τιμές της σ είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερες. Το θερμόγραμμα TSDC (Σχ.4) είναι σύνθετο. Ανάλυση με τεχνικές επιλεκτικής πόλωσης [5] υποδεικνύει κατανομή των ενεργειών ενεργοποίησης στη περιοχή 0.6-1.0 eV. Ο μηχανισμός αγωγιμότητας είναι ίσως διΠαλμάτων (hopping conduction). Τα σχήματα 5-8 δείχνουν αποτελέσματα στα συστήματα ER και ER(Ni) με

τα σχηματά 5-8 σειχνούν αποτελεσματά στα συστηματά ΕΗ και ΕΗ(ΝΙ) με "μακροσκοπικά" (d≈1 μm) μεταλλικά εγκλείσματα και f=0.02. Η αγωγιμότητα σ_{ac} στα Σχ.5 και 6 αυξάνει με τη θερμοκρασία. Σε χαμηλές συχνότητες η σ_{ac} αυξάνει ελαφρά με τη συχνότητα. Σε υψηλότερες συχνότητες

 $\sigma_{\rm ac} \sim f^{\rm s}$ (2)

με s=1.05±0.05 στην ER και 0.90±0.05 στο σύστημα ER(Ni). Η περιοχή συχνοτήτων ασθενούς εξάρτησης σ_{ac}(f) επεκτείνεται σε υψηλότερες συχνότητες με αυξανόμενη

θερμοκρασία. Ο πλούτος των πληροφοριών για την "αποκατάσταση αγωγιμότητας" (conductivity relaxation) αυξάνει σημαντικά αν παραστήσουμε M = M(t) αντί $\varepsilon = \varepsilon(t)$ όπου M το μιγαδικό ηλεκτρικό μέτρο (electrical modulus, $M = 1/\varepsilon$). Στα Σχ.7 και Σχ.8 δείχνουμε τα M' και M'' συναρτήσει της συχνότητας για το σύστημα ER(Ni) σε διάφορες θερμοκρασίες. Παρατηρούμε ενα μηχανισμό αποκατάστασης αγωγιμότητας που γίνεται ταχύτερος με αύξηση της θερμοκρασίας και είναι ελαφρά πλατύτερος από Debye. Η απόκλιση από Debye είναι μεγαλύτερη για την μήτρα ER.

References

- [1] Lin Li and D.D.L.Chung, Composites 22, 211 (1991)
- [2] F.Kremer, T.A.Ezguerra, M.Mohammadi, W.Bauhofer, T.A.Vilgis and G.Wegner, Solid State Commun. 66, 153 (1988)
- [3] J.Yacubowicz and M.Narkis, Polym. Eng.Sci. 28, 1581 (1988)
- [4] R.Pelster, P.Marquardt, G.Nimtz, A.Enders, H.Eifert, K.Friederich and F.Petzoldt, Phys.Rev.B 45, 8929 (1992)
- [5] P.Pissis, A.Anagnostopoulou-Konsta, L.Apekis, D.Daoukaki-Diamanti, and C.Christodoulides, J.Non-Cryst. Solids 131-4, 1174 (1991)
- [6] G.M.Tsangaris, G.C.Psarras and A.J.Kontopoulos, J.Non-Cryst.Solids **131-3**, 1164 (1991)
- [7] P.Pelster, G.Galeczki, G.Nimtz and P.Pissis, J.Non-Cryst.Solids 131-3 238









Σχ.7. Πραγματικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου Μ' συναρτήσει της συχνότητας f σε ER(Ni).



Σχ.8. Φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου Μ^{*} συναρτήσει της συχνότητας f σε ER(Ni).

ΔΙΟΡΓΑΝΟΚΑΣΣΙΤΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Sn(IV) ΜΕ ΠΑΡΑΓΩΓΑ THΣ ΠΥΡΙΜΙΔΙΝΗΣ ΚΑΙ ΔΙΚΕΤΟΠΙΠΕΡΑΖΙΝΕΣ

<u>Π. Ταυρίδου</u>, Ι. Μ. Τσαγκάρης και Δ. Κόβαλα Δεμερτζή. Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας Α. Μουκαρίκα, Β. Παπαευθυμίου Τμήμα Φυσικής Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Οι πυριμιδίνες ταξινομούνται μεταξύ των βιολογικά δραστικών ετεροκυκλικών ενώσεων και για το λόγο αυτό, καθώς επίσης και για τη φαρμακευτική τους δράση, η χημεία τους εμφανίζει μεγάλο ενδιαφέρον.

Παράγωγα πυριμιδινών με θείο στη δομή τους είναι γνωστό ότι δρουν ως δυναμιχοί αναστολείς (1) και ως αντιμεταβολίτες (2). Πυριμιδινοθειόνες ευρέθη ότι αναστέλλουν τη σύνθεση του t-RNA κάτω από ορισμένες συνθήκες, δρώντας ως αντιχαρχινιχές και αντιθυρεοειδείς ενώσεις. Μια παρόμοια συμπεριφορά αναστολέα έχει ευρεθεί για την πυριμιδινο-2-θειόνη, η οποία εμφανίζει επιπροσθέτως "in vitro" βαχτηριοστατιχή δράση (3, 4).Συνεπώς χάθε πληροφορία σχετιχά με τις ιδιότητες των ενώσεων αυτών είναι χρήσιμη, γιατί βοηθά στην κατανόηση του ρόλου των μεταλλιχών ιόντων σε βιολογιχά συστήματα.

Οι τρεις σημαντικές βιολογικές ιδιότητες (αντικαρκινική, αντιμεταστατική και καρδιοπροστατευτική) των δικετοπιπεραζινών είναι, πιθανά, ανεξάρτητες μεταξύ τους, αλλά μπορεί να σχετίζονται με την ένωσή τους με βιομέταλλα. Παρόλο που η αντικαρκινική και η αντιμεταστατική δράση έχουν ιδιαίτερη σημασία, αυτές οι ενώσεις κατέχουν επίσης τη μοναδική ικανότητα να προστατεύουν ζωτικά όργανα, όπως η καρδιά, από τις τοξικές επιδράσεις άλλων αντικαρκινικών φαρμάκων, όπως οι ανθρακυκλίνες (4).

Οι βιολογικές ιδιότητες των οργανοχασσιτερικών ενώσεων έχουν ερευνηθεί. Το αυξανόμενο ενδιαφέρον στην αντιχαρχινική δραστικότητα των ενώσεων του κασσιτέρου οδήγησε στη διοργάνωση τεσσάρων διεθνών συμποσίων σ' αυτό το αντιχείμενο. Δυο άρθρα ανασχόπησης αναφέρονται εχτεταμένα (6,7) σ' αυτό το πεδίο.

Συνεχίζοντας τις έφευνές μας στη μελέτη της χημείας των πυφιμιδινικών παφαγώγων με μεταλλικά στοιχεία που θεωφούνται αντικαφκινικά όπως τα μέταλλα της ομάδας του λευκοχφύσου (8-10), στην παφούσα εφγασία αναφέφουμε τα πφώτα αποτελέσματα στη σύνθεση και στη μελέτη των διοφγανοκασσιτεφικών ενώσεων του Sn(IV) με την πυφιμιδινο-2-θειόνη (SHPM) και τις δικετοπιπεφαζίνες : ανυδφίτη της σαφκοσίνης (SA) και ανυδφίτη της γλυκίνης (GAH₂).

Πειραματικό μέρος

Όλα τα χημικά αντιδραστήρια, διαλυτικά και διοργανοκασσιτερικά του Sn(IV) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας προϊόντα των Aldrich Chemical Co. και Fluka Co.

Τα σύμπλοκα παρασκευάσθηκαν με ανάμειξη διαλύματος του οξέος κατά Lewis R₂SnCl₂ με διάλυμα βάσεως κατά Lewis, πυριμιδινο-2-θειόνη (SHPM), ανυδρίτης της σαρκοσίνης (SA) και ανυδρίτης της γλυκίνης (GAH₂) στον κατάλληλο διαλύτη σε γραμμομοριακή αναλογία R₂SnCl₂/ Ligand 1/1, 1/2 και 1/3. Η έκπλυση των συμπλόκων έγινε με ψυχρό διάλυμα διαλύτη ή έγινε ανακρυστάλλωση.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Ta dioryanokassiteriká $R_2 Sn X_2$ antidroún me tous upokatastátes SHPM, SA kai GAH2 súmpwna me tis antidráseis (1), (2) kai (3) kai dínoun ta proiónta $R_2 Sn(SPM)_2$ kai $R_2 Sn Cl_2(SA)$ kai $R_2 Sn(GA)$.

 $R_2SnCl_2 + 2SHPM ----> R_2Sn(SPM)_2 + 2HCl \quad (1)$

 $R_2SnCl_2 + SA \longrightarrow R_2SnCl_2(SA)$ (2)

 $R_2SnCl_2 + GAH_2 - R_2Sn(GA) + 2HCl$ (3)

όπου R, CH₃ (Me) $\dot{\eta}$ CH₃CH₂CH₂CH₂ (Bu) $\dot{\eta}$ C₆H₅ (Ph)

Οι σύμπλοχες ενώσεις είναι αδιάλυτες σε πολιχούς διαλύτες αλλά διαλύονται σε μη πολιχούς διαλύτες, χαθώς και στο διμεθυλοφορμαμίδιο και το διμεθυλοσουλφοξείδιο. Οι πολύ χαμηλές τιμές της γραμμομοριαχής τους αγωγιμότητας A_m =1- 5Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, δείχνουν την μη ιονιχή φύση των ενώσεων.

Στον πίνακα Ι αναφέρονται οι ενώσεις που συντέθηκαν, οι μέθοδοι παρασκευής και οι πειραματικές μετρήσεις φασμάτων Mössbauer.

	oreg la construction de la const					
	Σύμπλοκα	Διαλύτης	Τρόπος	Χρόνος	I. S.*	Q. S.
A/ A		κατά τη	Καθαρι-	αντίδρα-	(mm/ see)	(mm/ sec)
		σύνθεση	σμού	σης		
1	Me2Sn(SPM)2	EtOH/ H2O	Εχπλυση με	24 h	1.311	2.457
			EtOH/ H ₂ O			
2	Bu ₂ Sn(SPM) ₂	EtOH/ H2O	Ανακουστάλ	24 h	1.509	2.807
			$\lambda\omega\sigma\eta\ \mu\epsilon\ Et_2O$			
3	Ph ₂ Sn(SPM) ₂	EtOH/ H2O	Εκπλυση με	24 h	1.267	2.528
			EtOH/ H ₂ O			
4	Me2SnCh2(SA)	C ₆ H ₆	Εκπλυση με	24 h	1.450	4.080
			C6H6			
5	$Ph_2SnCl_2(SA)$	EtOH	Εκπλυση με	24 h	1.2 9 0	3.650
			EtOH			
6	Bu ₂ Sn(GA)	EtOH/ H ₂ O	Εχπλυση με	24 h	1.150	3.110
			EtOH/H2O		1.020	2.080
7	Ph ₂ Sn(GA)	EtOH/H2O	Εκπλυση με	24h	0.833	1.840
			EtOH/H2O			

Πίνακας Ι. Σύνθεση και μετρήσεις Mössbauer, σε θερμοκρασία 20 K των διοργανοκασσιτερικών ενώσεων

*Isomerels metatopisels (I.S.) we pros BaSnO3 se R..T

Στον πίνακα (2) φαίνονται οι χαρακτηριστικές ταινίες υπερύθρων φασμάτων των ενώσεων και των υποκαταστατών. Οι ταινίες vC=N, vC=C των υποκαταστατών στα 1600cm¹ και 1560 cm⁻¹ μετατοπίζονται σε υψηλότερη συχνότητα σ' όλες τις σύμπλοχες ενώσεις δείχνοντας ένταξη μέσω του ενδοχυχλιχού αζώτου (11). Οι σημαντικές μεταβολές που παρατηρούνται στα φάσματα των συμπλόκων $R_2Sn(SPM)_2$ είναι η απουσία της συχνότητας v(NH) του υποκαταστάτη και η εμφάνιση μιας ισχυρής ταινίας στα 640-690 cm $^{-1}$, που αποδίδεται στην ταλάντωση τάσεως του δεσμού v(C-S) (11).Το ζεύγος των ταινιών $v(SnC_2)$, που παρατηρείται για τα σύμπλοκα $R_2Sn(IV)$ αποδίδεται σε ασύμμετρη και συμμετρική ταλάντωση τάσεως $v(SnC_2)$ και προτείνουν την παρουσία ενός κεκαμμένου CSnC σκελετού (12), και ότι οι δυο R ομάδες έχουν cis ή παραμορφωμένη trans διαμόρφωση (12). Οι ταινίες στα 450 cm $^{-1}$ για όλες τις σύμπλοχες ενώσεις χαι στα 390-380 cm⁻¹ atodídovtal otic talantúseic tásewc v(Sn-N) (13) xai se v(Sn-S) (14) αντίστοιχα. Για τις διοργανοκασσιτερικές ενώσεις R2Sn(SPM)2, βάσει των πειραματικών δεδομένων, προτείνεται οκταεδρική διαμόρφωση (cis R, cis S, trans Ν). Η έρευνα για τη βιολογική δράση των συντεθέντων ενώσεων βρίσκεται σε εξέλιξη.

GAH₂ SA Χαραχτηρι SHPM Me₂Sn(SPM)₂ Bu₂Sn(SPM)₂ Ph₂Sn(SPM)₂ Bu₂Sn(GA) Ph₂SnCl₂(SA) σμός ταινιών v (C=O) 1700 s 1660 vs. br 1510vs,br, 1645vs, 1380s 1630vs 1602 vs 1620 w 1605 sh Ring Str. I 1610 sh 1568 vs 1565 vs 1562 vs Ring Str. II 1560 ms Ring Str. III 1485 ms 1500 sh 1520 s 1520 s 640 s 640 s 690 s v (C- S) $v(SnC_2)$ 552 vs 590m 287 m 565 m 280 m 485 m **v** (Sn- O) 460 s 455 m 452m 451 m 415 w **v** (Sn-N) 400sh, 390sh. 380m, **v** (Sn- S) 390ms 382 ms 376 sh

Πίναχας ΙΙ. Χαραχτηριστικές ταινίες υπερύθρων φασμάτων των υποχαταστατών και των διοργανοχασσιτερικών ενώσεων

v (Sn-Cl)

270 vs

Επεξήγηση των ενδείξεων: w=weak, m=medium, s=strong, vs=very strong, sh=shoulder

<u>Βιβλιογραφία</u>

- 1. P. K. Robins, J. Med. Chem., 7, 186 (1964)
- 2. R. Hamers and C. Hamers Casterman, J. Med. Biol., 3, 166, (1972)
- 3. C. B. Lozzio, Exp. Cell. Res., 69, 377 (1971); J. Cell Physiol., 78, 25 (1971)
- 4. A. Holly, I. Votruba and K. Jost, Col. Czech. Chem. Commun., 39, 634 (1974)
- 5. Nair, Ranhunathan V., Witiak, Donald T., J. Chem. Educ. 1988, 65(6), 534-8
- 6. A. J. Crowe, Drugs of the Future, 12, 255 (1987)
- 7. A. J. Crowe in M. Gielen (Ed) Metal Based Antitumor Drugs, Freund, London and Tel Aviv, 1988
- D. Kovala-Demertzi, J. M. Tsangaris, H. O. Desseyn and B. J. Van der Veken, Bull. Soc. Chim. Belg., Vol. 96, 1,7 (1987); Vol. 96,4, 335 (1987)
- 9. D. Kovala-Demertzi, Trans. Met. Chem., Vol. 15, 1, 23 (1990)
- 10. D. Kovala-Demertzi, Bull. Chem. Soc. Jap. (in press)
- 11. D. Kovala-Demertzi, P. Kirkou and J. Zakharova, Polyedron. (in press)
- G. K. Sandhu, R. Gupta, S. S. Sandhu, R. V. Parish and K. Brown, J. Organomet. Chem., 279, 373 (1985).
- W. Hazhu, H. Jingshuo, H. Liyiao, S. Dashuang and H. Shengzhi, Inorg.Chim. Acta, 152, 67 (1988).
- G. Domazetis, R. J. Magas and B. D. James, J. Organomet. Chem. 112, 239 (1978)

Summary

The preparation of a number of diorganotin (IV) compounds, containing Sn-N and Sn-S bonds, is described. The compounds have been characterized on the basis of elemental analysis, infrared and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy

ΔΟΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ SOL-GEL ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ SiO2-P2O5

Μ.ΚΑΡΑΚΑΣΙΔΗΣ,Χ.ΤΡΑΠΑΛΗΣ,Γ.ΦΥΡΙΓΟΣ,Γ.ΚΟΡΔΑΣ Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών¹, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος 153 10 Αγ. Παρασκευή,Αττικής-Αθήνα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθούν οι διαδικασίες της υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης φωσφοροπυριτικών διαλυμάτων(sols). Τα φάσματα έδειξαν ότι η υδρόλυση του Si(OC2H5)4 ειναι ταχύτερη -και στις δύο συστασεις που επιλέχθησαν -από αυτή του P(OC2H5)3 . Η υδρόλυση των δύο αλκοοξειδίων εξαρτάται από την ποσότητα του H2O στο αρχικό διάλυμα. Το τελικό στερεό προιόν (gel) ξηραμένο στους 100°C αποτελείται δομικά από ένα πυριτικό πλέγμα με σημαντικό αριθμό δεσμών Si-OH και μονομερών ή ολιγομερών του φωσφόρου.

1. Εισαγωγή

Η τεχνική sol-gel χρησιμοποιείται ευρύτατα τα τελευταία χρόνια καθώς δίνει μια νέα διάσταση στο τομέα της παρασκευής των γυαλιών και κεραμικών. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τη υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση ενός διαλυματος από ανόργανα /οργανικά αλκοοξείδια ή άλλες ανόργανες ενώσεις σε ένα οργανικό ή υδατικό διαλύτη. [1] Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης είναι πολύ ευαίσθητες ως προς τις πειραματικές συνθήκες όπως η ποσότητα του προστιθέμενου ύδατος στα αρχικά υλικά, παρουσία όξινου η βασικού καταλύτη η θερμοκρασία κ.λ.π.

Σε αυτό το άρθρο φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η διαδικασία υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης των sols στο σύστημα SiO2-P2O5 όταν μεταβάλλεται ο λόγος H2O/αλκοοξείδιο.

2. Πειραματικό Μέρος

Τα αλκοοξείδια Si(OC2H5)4 (γνωστό στη βιβλιογραφία ως TEOS)και P(OC2H5)3 χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικά υλικά. Σε διάλυμα που προέκυψε από την ανάμειξη των ανωτέρω με αλκοόλη ,προσετέθη το απεσταγμενο ύδωρ και ο καταλύτης (HNO3). Δύο δείγματα παρασκευάστηκαν με αυτή την

STRIDE HELLAS 1991-1993, Science and Technology for Regional Innovation and Development, The Greek Programme ADVANCEMENT OF GLASS AND CERAMIC PROCESSES BY SOL-GEL TECHNOLOGIES διαδικασία και οι συστάσεις τους δείχνοται στον Πίνακα 1. Φάσματα Raman καταγράφησαν σε διάφορα χρονικά διαστήματα από την έναρξη της διαδικασίας σε ένα φασματοφωτόμετρο Jobin -Yvon Ramanor HG2S και χρησιμοποιώντας ως ακτινοβολία διέγερσης την γραμμή 488nm του Argon Laser Spectra Physics 165.

ΠΙΝΑΚΑΣ1	Συστάσεις	δειγμάτων
----------	-----------	-----------

Δείγμα	Si(OC2H5)4 (ml)	P(OC2H5)3 (ml)	C2H5OH (ml)	H2O (ml)	pH
20P2O5 80SiO2	19.64	6.98	18.66	1.44	~4
20P2O5 80SiO2	19.64	6.98	18.66	5.76	4

3.Αποτελέσματα -Συζήτηση

<u>3.1Φάσματα Raman για H20/TEOS=1</u>

Φάσματα Raman καταγράφησαν σε διάφορους χρόνους κατα τη διάρκεια της υδρόλυσης και πολυσυμηύκνωσης του φωσφοροπυριτικού διαλύματος (sol) αναλογίας1:4:1(mols) Sol:EtOH:3x10-3 M H20/HNO3,το οποίο έχει αρχική τιμή pH ~4 όπως φαίνεται στον Πίνακα1. Στην Εικόνα 1 δείχνεται το φάσμα Raman του φωσφοροπυριτικού διαλύματος σε αιθανόλη πριν προστεθεί το H2O και ο καταλύτης, όπως και τα φάσματα Raman κάθε συστατικού ξεχωριστά. Στο φάσμα του sol (Εικ.1) υπάρχουν ταινίες Raman χαρακτηριστικές του διαλύτη



Εικόνα 1. Φάσματα Raman αρχικών συστατικών του διαλύματος

(882cm-1 435cm-1 :αφορούν δονήσεις του σκελετού C-C-O) καθώς και των δύο αλκοοξειδίων, TEOS (654cm-1) και P(OC2H5)3 (738cm-1). Η ταινία στους 654cm-1 έχει αποδοθεί[2] στη δόνηση αναπνοής της μονάδας SiO2 στο TEOS (δηλ. στην συμμετρική κίνηση των γεφυρωμένων οξυγόνων που συνδέονται με ένα άτομο Si και ένα C). Παρομοίως η ταινία στους 738cm-1 είναι χαρακτηριστική της ιδίου τύπου δόνησης της μονάδας PO3 στο P(OC2H5)3 Στις εντάσεις των υπολοίπων ταινιών του φάσματος υπάρχει συνεισφορά τουλάχιστον από τα δύο αρχικά συστατικά. Ετσι η ταινία στους 1090cm-1 (δόνηση έκτασης O-C) παρατηρείται στα φάσματα Raman της αιθανόλης αλλά και των δύο αλκοοξειδίων. Παρομοίως και για τις ταινίες που παρατηρούνται στις φασματικές περιοχές 1250-1500cm-1που οφείλονται στις διαφόρου τύπου δονήσεις CH2CH3. Στην Εικ. 2α δείχνεται το φάσμα του φωσφοροπυριτικού διαλύματος 1h μετά την προσθήκη H2O και καταλύτη. Σε σύγκριση με το φάσμα του sol η



Εικόνα 2. Φάσματα Raman σε διάφορους χρόνους από την έναρξη της διαδικασίας: a(1 ώρα),b(4ώρες), c(12 ημέρες), ανάλυση μέρους του φάσματος sol σε συνιστώσες 3 min μετά την προσθήκη H20 (H2O/TEOΣ=1)και καταλύτη(Ενθετο a)

ταινία στους 654cm-¹ μειώνεται σε ένταση σε σχέσει με τις υπόλοιπες κορυφές του φάσματος. Στο ένθετο της Εικ. 2 φαίνεται καλύτερα η μεταβολή αυτή που αφορά επίσης την συχνότητα αλλά και το εύρος της. Η ανάλυση της ταινίας στους 654cm-¹, σε συνιστώσες Gauss αποκαλύπτει την ύπαρξη μιας ακόμα κορυφής στους 670cm-¹. Η νέα αυτή ταινία μπορεί να αποδοθεί σε δόνηση ιδίου τύπου με αυτή της ταινίας στους 654cm-¹ της μονάδας Si(OC2H5)3OH. Η συχνότητα της δόνησης είναι μετατοπισμένη λόγω της μεταβολής της ανηγμένης μάζας της ανωτέρω μονάδας. Αντίθετα η σχετική ένταση της ταινίας στους 738cm-¹ φαίνεται να μην επηρεάζεται στο αρχικό αυτό στάδιο υδρόλυσης. Καθώς η διαδικασία συνεχίζεται και σε 4h από την έναρξη, μια νέα ταινία εμφανίζεται στο φάσμα(Εικ. 2b) στους 600cm-1 Σύμφωνα με την μελέτη του Mulder και αλλων [3] η ταινία αυτή μπορεί να αποδοθεί σε μια δόνηση έκτασης του SiO2 στο διμερές Si2(OC2H5)6. Παρατηρείται επίσης η αύξηση της έντασης στην περιοχή των 830cm-¹ που μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις του Si-O-Si πλέγματος. Φαίνεται λοιπόν ότι ενώ η εξέλιξη του πυριτικού πλέγματος έχει αρχίσει, ο φώσφορος παραμένει όπως και στο αρχικό διάλυμα υπο την μορφή του αλκοοξειδίου και χωρίς συμμετοχή στις διαδικασίες υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης.

<u>3.2Φάσματα Raman για H2O/TEOS=4</u>

Στην Εικόνα 3 δείχνονται τα φάσματα Raman του φωσφοροπυριτικού sol για αναλογία σε mols H20:TEOS=4:1. Η κορυφή στους 654cm-¹ (Si-O-C δόνηση) εξαφανίζεται λίγα λεπτά της ώρας μετά την ανάδευση(Εικ.3a),και μόνο οι ταινίες που οφείλονται στον διαλύτη (C2H5OH) και στο P(OC2H5)3 μπορεί να



Εικόνα 3. Φάσματα Raman σε διάφορους χρόνους από την έναρξη της διαδικασίας για H2O/TEOS=4. Φάσματα σε χρόνο: (a) 5min,(b)1 ημέρα,(c)3 ημέρες,(d)5 ημέρες,(e) gel.

παρατηρηθούν. Στό ένθετο της Εικ. 3 μέρος από το φάσμα έχει μεγενθυθεί δέκα φορές σε μια προσπάθεια να ανιχνευθούν κάποιες ασθενείς αλλά σημαντικές μεταβολές σε αυτό. Ετσι νέες ταινίες στους 545cm-1 και 600cm-1 εμφανίζονται οι οποίες μπορεί να αποδοθούν σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης της μονάδας SiO2 στο διμερές και τετραμερές του TEOS αντίστοιχα. [3] Το αποτέλεσμα αυτό είναι χαρακτηριστικό της ταχείας υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης του ΤΕΟS. Φάσματα Raman του φωσφοροπυριτικού διαλύματος μετρήθηκαν επίσης μετά μερικές ημέρες (Εικ. 3b,c). Ετσι φαίνεται ότι καθώς η διαδικασία προχωρεί η ταινία στους 715cm-¹ μειώνεται σε ένταση (b,c) και σταδιακά εξαφανίζεται (d). Αυτή η ταινία είχε προηγουμένως αποδοθεί σε μια δόνηση αναπνοής της μονάδας P(OC2H5)3. Η μείωση της έντασης αυτής της ταινίας μπορεί να εξηγηθεί με την υδρόλυση της μονάδας P(OC2H5)3 δηλ της αντικατάστασης ενός τουλάγιστον υποκαταστάτη OC2H5 με ένα ΟΗ. Είναι αξιοσημείωτο ότι το φάσμα (d) καταγράφηκε λίγα λεπτά της ώρας πρίν το διάλυμα στερεοποιηθεί. Το φάσμα Raman του φωσφοροπυριτικού gel χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μιας ισχυρής ταινίας στούς 943cm-¹, ευρείων ταινιών στους -450cm-¹,800cm-¹ και κάποιες ασθενείς ταινίες στην περιοχή συγνοτήτων 1000-1300cm-1. Η ταινία στους 943cm-1 μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση έκτασης του δεσμού Si-OH [4]. Αυτή η ταινία σε gels SiO2 που δεν έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία εμφανίζεται στους 980cm-1 και η εμφάνιση της εδώ σε χαμηλότερη συχνότητα συνδέεται με την παρουσία στο gel των διαφόρων φωσφορικών μονάδων. Ο Szu και άλλοι[5]χρησιμοποιώντας ²⁹Si και ³¹P, MAS- NMR,μελέτησαν την ύπαρξη φωσφορικών μονάδων σε gels ξηραμένα στους 60°C και υποστήριξαν ότι η πλειοψηφία των μονάδων αυτών είναι της μορφής O=P-(OR)3 και O=P-(OR)2(OH). Πάντως το φάσμα Raman του gel εμφανίζει μια ταινία στους 1150cm-¹στην ίδια περιοχή συχνοτήτων που εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις έκτασης Ο-Ρ-Ο σε πυριτικά και βορικά γυαλιά με υψηλό περιεχόμενο σε φώσφορο. [6] Δονήσεις όμως αυτού του είδους μπορούν να υπάρξουν στο φάσμα του gel μόνο εάν υποθέσουμε ότι τα τετράεδρα του φωσφόρου συνδέονται μεταξύ τους. Επιπρόσθετα το φάσμα του gel περιλαμβάνει και ταινίες στους 980cm-¹,1020cm-¹,1082cm-¹ και 1300cm-¹. Η τελευταία μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις του διπλού δεσμού Ρ=Ο σε ένα τετράεδρο φωσφόρου [7]. Αυτό το αγεφύρωτο οξυγόνο εκτιμάται οτι μπορεί να συνδιαστεί με ένα άτομο Si στη μορφή ΞSi-O-H ······O=PΞ . Οι δεσμοι αυτοί των γεφυρών υδρογόνου είναι πιθανώς η αιτία της παρατηρούμενης μεταβολής στη συχνότητα δόνησης (~35cm-1) της μονάδας Si-OH που αναφέρθηκε προηγουμένως. Οι υπόλοιπεςταινίες στους 980cm-1, 1020cm-1 και 1082cm-1 μπορεί να αποδοθούν σε ΡΟ δονήσεις έκτασης των μονομερών φωσφορικών μονάδων (980cm-1) και δονήσεις έκτασης Ο-P-O (1020-1082cm-1) των ολιγομερών φωσφορικών μονάδων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε με φασματοσκοπία Raman η μετατροπή από sol σε gel στο σύστημα SiO₂-P₂O₅. Ποσότητες H₂O μικρότερες από την θεωρητικά απαιτούμενη για πλήρη υδρόλυση ευνοσύν τον σχηματισμό κυρίως ολιγομερών χωρίς OH του TEOS. Αντιθέτως το P(OC₂H₅)₃ δεν φαίνεται να υδρολύεται ακόμα και μετα από δύο εβδομάδες. Για ποσότητα H₂O ίση με την θεωρητικά απαιτούμενη η υδρόλυση του TEOS είναι κατά πολύ ταχύτερη του P(OC₂H₅)₃. Το gel που παρασκευάστηκε από αυτό το διάλυμα και ξηράνθηκε στους 100°C φαίνεται να περιέχει σημαντικό αριθμό δεσμών Si-OH. Ο φώσφορος στο gel φαίνεται να είναι υπό την μορφή μονομερών και ολιγομερών. Η παρουσία σημαντικού αριθμού δεσμών γέφυρας υδρογόνου εκτιμάται ότι βοηθά στον σχηματισμό του gel.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΟ

Ευχαριστώ την ερευνητική ομάδα φασματοσκοπίας του ΕΙΕ, τους Δρ. Ε. Καμίτσο και Γ. Χρυσικό για τις επωφελείς συζητήσεις και τον κ. Γ. Καπουτσή για τη βοήθεια που προσέφερε στην λήψη των φασμάτων Raman

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- C.J.Brinker, G.W.Scherer "Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" (Academic Press, San Diego 1990)
- W.Ypenburg and H.Gerding, <u>Recl. Trav. Chem. Pays-Bas</u> 91 (1972) 1245
- C.A.M.Mulder and A.A.J.M. Damen, <u>J.Non-Cryst.Solids</u> 93(1987)169-178
- 4. R.H.Stolen and G.E.Walrafen, J.Chem.Phys. 64 (1976)2623
- 5. S.P.Szu,L.C.Klein and M.Greenblatt , J.Non-Cryst.Solids 143 (1992) 21-30
- 6. R.K.Brow, R.J.Kirkpatrick and G.L.Turner ,<u>J.Non-Cryst.Solids</u> 116 (1990) 39
- J.E.Dickinson Jr.B.H.W.S.de Jong and G.M.Shramm, J.Non-Cryst.Solids 102 (1988) 196
- M.Scarliotti, M. Villa and G. Chiodelli ,<u>J.Non-Cryst.Solids</u> 93 (1987) 350

Νεοι Μηχανικοί Αισθητήρες απο Αμορφες Μαγνητικές Ταινίες και Σύρματα

Ε. Χριστοφόρου και Δ. Νιάρχος* ΤΕΜΑ R&D SA, Δεκελείας 7, Ν. Χαλκηδών, Αθήνα *Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", Αθήνα 153 10

Νέοι μηχανικοί αισθητήρες περιγράφονται σ'αυτή την ανακοίνωση, με δυνατότητα μέτρησης κατανεμημένης μετατόπισης, εφελκυσμού, δύναμης και μαγνητικού πεδίου, οι οποίοι βασίζονται στην τεχνική των μαγνητοσυστολικών γραμμών καθυστέρησης, κατασκευασμένων απο άμορφες μαγνητικές ταινίες και σύρματα. Αναπτύσσεται η αρχή λειτουργίας, τα κύρια χαρακτηριστικά και οι εφαρμογές τους, που τους αναγορεύουν σε διατάξεις υψηλού τεχνολογικού επιπέδου στο πεδίο ευφυών κατανεμημένων αισθητήρων (smart sensor arrays) υψηλής διακριτικότητας. Οι κύριες εφαρμογές τους αφορούν τριοδιάστατους ψηφιοποιητές, αισθητήρες αφής και θέσεως, βιο-αισθητήρες, με χρήση στούς τομείς του Βιομηχανικού και Ηλεκτρονικού Αυτοματισμού, της Βιοιατρικής και της Αεροναυτικης.

Ι. Εισαγωγή.

Η αυτοματοποίηση ολοένα και περισσότερων δραστηριοτήτων του ανθρώπου στην παραγωγική διαδικασία, την ιατρική, τον αθλητισμό, την καθημερινή του ζωή, είναι ένα γενικά παραδεκτό γεγονός που μαλιστα έχει ραγδαία αυξητικούς ρυθμούς ανάπτιξης. Είναι επίσης γεγονός ότι η καρδιά αυτής της διαδικασίας αυτοματοποίησης είναι η συνεχής ανάπτιξη και βελτίωση των χαρακτηριστικών των αισθητηρίων οργάνων που είναι και το απαιτούμενο "μάτι" μιάς οποιασδήποτε αυτοματοποιημένης συσκευής, μιάς και μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα, το εξωτερικό μέγεθος που είναι σχεδιασμένο να μετρά. Η βελτίωση ενός αισθητηρίου οργάνου είναι κύρια η αύξηση της διακριτικής ικανότητας, της ακρίβειας, της επαναληψιμότητας και της αντοχής του και βέβαια η μελέτη της φυσικής ενός τέτοιου όργανου είναι το πιο βασικό ζήτημα στην βελτίωση των χαρακτηριστικών του. Μεχρι το τέλος της περασμένης δεκαετίας η αιχμή του δόρατος της ανάπτυξης προηγμένων αισθητήρων ήταν ο τομέας των στρατιωτικών εφαρμογών για ανάπτιξη οπλικών συστημάτων, ελέγχου μεταφορών, τηλεπικοινωνιών και πολύ λιγότερο ο τομέας της βιομηχανικής και ιατρικής αυτοματοποίησης. Ετσι, το κόστος της έρευνας για τους υπο ανάπτυξη αισθητήρες δεν αποτελούσε στα κέντρα λήψης αποφάσεων το πρώτο κριτήριο για την διεξαγωγή της. Σήμερα, μετά και την σημαντική μείωση των επενδύσεων για στρατιωτικούς εξοπλισμούς, αλλά κύρια λόγω της οικονομικής ύφεσης σε παγκόσμιο επίπεδο, οι ανάγκες της παγκόσμιας αυτής αγοράς ολοένα και περισσότερο στρέφονται στην εξέλιξη της διαδικασίας αυτοματοποίησης της βιομηχανικής παραγωγής, των ιατρικών μετρήσεων και της αυτοματοποίησης πολλών λειτουργιών της καθημερινής ζωής (αυτοκινητοβιομηχανία). Αυτή ακριβώς η στροφή καθορίζει και την αύξηση της σημασίας που έχει το κόστος της έρευνας και του τελικού προιόντος για ένα αισθητήριο όργανο. Νέες, καλύτερες και οικονομικότερες λύσεις αρχίζουν ήδη να απαιτούνται απο τούς μεγάλους τελικούς χρήστες των αισθητήρων. Σ'αυτήν ακριβώς την κατεύθυνση κινείται και η ελληνική ερευνητική-τεχνική ομάδα που αναπτύσσει μηχανικούς αισθητήρες βασισμένους σε άμορφα, μαγνητικώς μαλακά κράματα.

Στήν εργασία αυτή παρουσιάζονται οι αρχές λειτουργίας και τα κύρια χαρακτηριστικά νέων μηχανικών αισθητήρων^[1,2] που μετρούν μετατόπιση, εφελκυσμό και δύναμη και βασίζονται στην τεχνική των μαγνητοσυστολικών γραμμών καθυστέρησης (ΜΓΚ) που είναι κατασκευασμένες απο FeSiB άμορφα μαλακά μαγνητικά υλικά. Η βασική διάταξη λειτουργίας μιας τέτοιας γραμμής καθυστέρησης δείχνεται στο Σχήμα 1, όπου (α) δίνεται η βασική διάταξη μιας ΜΓΚ και (β) η δυνατότητα πολύπλεξης μέσω της σειρισποίησης ακουστικών παλμών. Στο Σχήμα αυτό φαίνεται το σημείο δημιουργίας ακουστικού παλμού, που είναι η τομή της ΜΓΚ και του αγωγού παλμικού ρεύματος καθώς επίσης και το σημείο λήψης του (πηνίο). Η ΜΓΚ σύμφωνα με τον τρόπο που η ομάδα μας τον χρησιμοποιεί, είναι διέγερση με παλμικό ρεύμα, και χρήση αγωγών παλμικού ρεύματος κάθετων στίς ΜΓΚ. Η χρήση άμορφων FeSiB μαγνητικών υλικών σαν ΜΓΚ επιτρέπει στην περίπτωση αυτή εκθετική απόκριση με ταυτόχρονη έλλειψη υστέρησης. Σημειώνεται ότι η μετρούμενη έξοδος όλων των αισθητήρων αυτής της εργασίας είναι η μέγιστη τιμή της παλμικής τάσεως εξόδου.



Σχήμα 1. Η διάταξη μαγνητοσυστολικής γραμμής καθυστέρησης (ΜΓΚ) όπως έχει χρησιμοποιηθεί απο την ομάδα μας για την ανάπτυξη μηχανικών αισθητήρων. 1. Αγωγός παλμικού ρεύματος. 2. ΜΓΚ. 3. Πηνίο λήψης.



Σχήμα 3. Διάταξη αισθητήρων εφελκυσμού. 1. ΜΓΚ. 2. Αγωγός παλμικού ρεύματος. 3. Πηνίο λήψης. 4. Πυρήνας.

μαλακό μαγνητικό υλικό). Ετσι, στην απουσία του πυρήνα του αισθητήρα όταν παλμικό ρεύμα περάσει μέσα απο τούς αγωγούς ρεύματος, τότε ο επιβαλλόμενος εφελκυσμός στον πυρήνα, προκαλεί στον μεν αισθητήρα του Σχήματος 3(α) αύξηση του παλμικού μαγνητικού πεδίου μέσα στην ΜΓΚ λόγω μείωσης της μαγνητομηχανικής ζειξης, άρα και αύξηση της λαμβανόμενης τάσης εξόδου, στον δε αισθητήρα του Σχήματος 3(β) αντίστοιχη μείωση, διότι η μείωση της λαμβανόμενης τάσης εξόδου, στον δε αισθητήρα του Σχήματος 3(β) αντίστοιχη μείωση, διότι η μείωση της μαγνητομηχανικής ζεύξης στην περίπτωση αυτή τείνει να οδηγήσει σε εξισορόπιση των δύο επαγώμενων παλμικών μαγνητικών πεδίων απο τους δύο αγωγούς (μηδενισμό του αλγεβρικού τους αθροίσματος). Είναι προφανές ότι τέτοιοι αισθητήρες εφελκυσμού μετατρέπονται με διατάξεις γέφυρας (beam structures) σε αισθητήρες δύναμης, όπως φαίνεται στό σχήμα 4.



Στήμα 4. Αισθητήρας δυνάμεως, βασισμένος στούς αισθητήρες του σχήματος 3. 1. ΜΓΚ. 2, 3. Πυρήνες. 4. Στήριξη αισθητήρα. 5. Στήριξη της ΜΓΚ. 6. Στήριξη της διάταξης γέφυρας.

ΙV. Αισθητήρες δύναμης.

Οι αισθητήρες αυτοί βασίζονται στην αλλαγή της συμπεριφοράς του μεταδιδόμενου ακουστικού παλμού όταν εξωτερική δύναμη επιβληθεί επάνω στην ΜΓΚ. Το Σχήμα 5, δείχνει δύο βασικές διατάξεις αισθητήρων που βασίζονται σ'αυτήν την ιδέα. Ο αισθητήρας του σχήματος 5(α) βασίζεται στην δημιουργία ακουστικής ανάκλασης, όταν μιά εξωτερική δύναμη επιβληθεί στην ΜΓΚ. Η θέση και το μέγεθος της επιβαλόμενης δύναμης προσδιορίζονται από την χρονική καθυστέρηση λήψης της ανάκλασης και το μέγεθος της αντίστοιχα. Ετσι, αυτός ο αισθητήρας μπορεί να γίνει ένας ψηφιοποιητής σήματος με δυνατότητα μέτρησης δύναμης επίσης (συγκριτής υπογραφών). Ο αισθητήρας του Σχήματος 5(β) βασίζεται στην μείωση του μεταδιδόμενου ακουστικού σήματος, λόγω της επιβαλλόμενης εξωτερικής δύναμης. Το ενδιαφέρον αυτού του αισθητήρα έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν η βασική ιδέα thin film διατάξεων που να μετρούν δύναμη. Οι αισθητήρες χωρίζονται ποιοτικά σε δύο βασικές οικογένειες. Η πρώτη, έχει σαν βασική αρχή λειτουργίας την αλλαγή του εφαρμοζόμενου παλμικού μαγνητικού πεδίου στο σημείο δημιουργίας ακουστικού παλμού που επιτυγχάνεται με την μετατόπιση^[3] ή τον εφελκυσμό^[4,5] μιάς μαλακής FeSiB μαγνητικής ταινίας. Οι αυσθητήρες της δεύτερης οικογένειας πού μετρούν δύναμη βασίζονται στην δημιουργία ακουστικών ανακλάσεων^[8] ή παραμορφώσεων^[9] του μεταδιδόμενου ακουστικού παλμού σε μία ΜΓΚ λόγω της εφαρμογής δύναμης σε οποιοδήποτε σημείο κατα μήκος της. Οι αισθητήρες αυτοί μετρούν μετατόπιση, εφελκυσμό και δύναμη και παρουσιάζονται με βάση αυτή τους την ιδιότητα.

II. Αισθητήρες μετατόπισης

Στο Σχήμα 2, παρουσιάζονται οι δύο βασικές διατάξεις αισθητήρων μέτρησης κατανεμημένης μετατόπισης. Ο ένας αισθητήρας (Σχήμα 2(α)) βασίζεται στην αλλαγή του μαγνητικού πεδίου και της μαγνητομηχανικής ζεύξης της ΜΓΚ στο σημείο της δημιουργίας του ακουστικού παλμού (διέγερσης) λόγω της μετακίνησης ενός μαγνητικά μαλακού υλικοί (VAC 7505) που είναι και ο πυρήνας του αισθητήρα. Στην απουσία του πυρήνα η διάταξη της ΜΓΚ δίνει μηδενική τάση εξόδου. Οσο πιο κοντά βρίσκεται ο πυρήνας στην ΜΓΚ τόσο πιό μεγάλη είναι η τάση εξόδου του αισθητήρα. Οτο αισθητήρας αυτός είναι ευαίσθητος για μετατοπίσεις της ταξης του 1 mm. Το γεγονός αυτο σε συνδυασμό με την δυνατότητα πολύπλεξης αναγορεύει αυτή την διάταξη σα αισθητήρα αφής (tactile arrays) με αναγνωστική ευκρίνεια 0.1 mm, αναγνωστική επιφάνεια ενός τετραγωνικού μέτρου και δυνατότητα ανάγνωσης και στην τρίτη διάσταση. Ο δεύτερος αισθητήρας (Σχήμα 2 (β)), βασίζεται στην αλλαγή του μεγέθους του ακουστικού παλμού λόγω της αλλαγής του DC μαγνητικού πεδίου πόλωστικού παλμού λόγω της αλλαγής του DC μαγνητικού πεδίου που αισθητήρα, η μετατόπιση ενός μόνυσας μέται στην αλλαγή του μετατόπιση του ακουστικού παλμού λόγω της αλλαγής του DC μαγνητικού πεδίου πόλωστικού παλμού λόγω της αλλαγής του DC μαρνητικού πεδίου πολωστικόυ παλμού λόγω της αλλαγής του DC μαρνητικού πεδίου πολωστικού πεδίου. Παρατηρώντας την καμπύλη απόκρισης αυτού του αισθητήρα, βλέπει κανείς ότι η μετρήσιμη απόκριση είναι μέχρι 10 cm. Αυτο σε συνδυασμό με την ικανότητα πολιπλεξης αναγορεύει αι δαφοροποίηση του ακουστικού πεδίου. Παρατηρώντας την καμπύλη απόκρισης αυτού του αισθητήρα, βλέπει κανείς ότι η μετρήσιμη απόκρισης είναι της μέχρι 10 cm. Αυτο σε αυνδυασμό με την μέχρι 10 cm. Αυτο σε αυνδυασμό με την ακαγότητα πολιπλεξης αναγορεύει τον αισθητήρα.



(α) Αίσθηση μετατόπισης με μαλακό μαγνητικό υλικό.

(β) Αίσθηση μετατόπισης με μόνιμο μαγνήτη.

Σχήμα 2. Διατάξεις αισθητήρων μέτρησης μετατόπισης.

1. ΜΓΚ. 2. Αγωγός παλμικού ρεύματος. 3. Πηνίο λήψης. 4. Πυρήνας.

III. Αισθητήρες εφελκυσμού.

Οι βασικές διατάξεις αυτής της κατηγορίας των αισθητήρων δίνονται στο Σχήμα 3. Σημειώνεται ότι ένας αισθητήρας εφελκυσμού πρέπει να έχει πρακτικά μηδενική μετατόπιση (low compliance sensor) για να είναι αξιόπιστη η λαμβανόμενη μέτρηση.

Και οι δύο αυτές διατάξεις βασίζονται στην αλλαγή του βρόχου υστέρησης ενός μαλακού μαγνητικού υλικού (FeSiB VAC 7505) όταν αυτό υπόκειται σε εφελκυσμό (στην περίπτωση αυτή ο πυρήνας του αισθητήρα είναι το



Σχήμα 5. (α) Αισθητήρας βασισμένος σε ανακλάσεις στην ΜΓΚ. (β) Αισθητήρας βασισμένος στην μείωση του μεταδιδόμενου ακουστικού σήματος. 1. ΜΓΚ. 2. Αγωγός παλμικού ρεύματος. 3. Πηνίο λήψης.

V. Συμπέρασμα.

1992.

Το βασικό συμπέρασμα απ'αυτή την εργασία είναι πως η ΜΓΚ τεχνική, αναγορεύει τους αισθητήρες που παρουσιάσθηκαν σε συσκευές πού καλύπτουν το κενό μεταξύ κατανεμημένων αισθητήρων απο οπτικές ίνες και διαφράγματα Si, πού έχουν διακριτότητα και αναγνωστική εμβέλεια 1m/1Km και 1μm/1mm αντίστοιχα^[6]. Ακόμη, δύο άλλες ιδιότητες συμπληρώνουν τα θετικά χαρακτηριστικά τους: Η ικανότητα αυτόματης διόρθωσης σήματος πού επιτυγχάνεται με μία τεχνική κανονικοποίησης^[7] και το άλλο είναι η απουσία υστέρησης στην απόκριση σήματος.

Ολοι οι προαναφερθέντες αισθητήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ψηφιοποιητές δύο διαστάσεων (digitisers) με την ταυτόχρονη ικανότητα μέτρησης μετατόπισης ή δύναμης στην τρίτη ή και σαν μετρητές θέσης (position sensors). Οι τεχνολογικές εφαρμογές αυτών των ασθητήρων είναι πολυάριθμες και αφορούν το πεδίο της Βιομηχανικής και Ηλεκτρονικής Αυτοματοποίησης, της Βιοιατρικής και της Αεροναυτικής.

[1] E. Hristoforou:"Array Sensors Based on Amorphous Alloys", U.S. Patent, April 1992.

[2] E. Hristoforou:"Array Sensors Based on Amorphous Alloys", PhD Thesis, University of London, 1991.

[3] E. Hristoforou and D. Niarchos:"Amorphous Wires in Displacement Sensing Techniques", J. Magn. and Magn. Mat., Sept. 1992.

[4] E. Hristoforou and R. E. Reilly: "New Mechanical Stress Transducers Based on Amorphous Alloys", IEEE Trans. Magn., MAG-26, p 1563, 1990.

[5] E. Hristoforou and R. E. Reilly: "Characteristics of a Bending Beam Force Sensor", IEEE Trans. Magn., MAG-27, p. 7925, 1992.

[6] E. Hristoforou, D. Niarchos, A. Hernando and M. Vazquez, Final Report, Brite-EuRam MA1E-0001-GR Project.

[7] E. Hristoforou and R. E. Reilly:"Nonuniformity in Amorphous Ribbon Delay Lines After Stress and Current Annealing", J. Appl. Physics, Vol 69, p. 5008, 1991.

[8] E. Hristoforou and R. E. Reilly: "A Digitiser Based on Reflections in Delay Lines", J. Appl. Phys., Vol. 70, p. 4557, 1991.
 [9] E. Hristoforou and R. E. Reilly: "Force Sensors Based on Distortion in Delay Lines", IEEE Trans. Magn., MAG-28, July

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ(ΙΙ) ΜΕ ΤΟ ΒΕΝΖΟΤΡΙΑΖΟΛΙΟ ΚΑΙ ΤΟ 1-ΜΕΘΥΛΒΕΝΖΟΤΡΙΑΖΟΛΙΟ

Ε.Διαμαντοπούλου¹₂, Σ.Π.Περλεπές¹, Α.Τερζής², Δ.Μεντζαφός και θ.Φ.Ζαφειρόπουλος³

¹Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα
 ²Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ",
 ³Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Πατρών, Ρίο, Πάτρα

Στην παρούσα εργασία αναφέρεται η συστηματική μελέτη των αντιδράσεων αλάτων του Ni(II) με το βενζοτριαζόλιο (btaH) και το 1-μεθυλβενζοτριαζόλιο (Mebta). Τα προϊόντα των αντιδράσεων μελετήθηκαν με ποικιλία φυσικών μεθόδων (μαγνητική επιδεκτικότητα, θερμικές τεχνικές,φασματοσκοπίες FT-IR, υπεριώδους-ορατού) στη στερεά κατάσταση. Οι δομές των ενώσεων cis-[Ni(NO₃)2(Mebta)2] και <u>trans-[Ni(NCS)2(Mebta)2(CH3OH)2]</u>η επιλύθηκαν με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι ενώσεις έχουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Το άτομο αζώτου της θέσης 3 του αζολικού δακτυλίου συνδέεται με το μέταλλο.

Τέλος, επτιμάται η χρησιμότητα των ενωσεών που παρασχευάστηχαν ως συμπλόχων-μοντέλων για την χατανόηση των διεργασιών στην επιφάνεια του μετάλλου που οδηγούν στην παρεμπόδιση της διάβρωσής του από τα βενζοτριαζόλια.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992 ΤΡΙΓΩΝΙΚΑ ΔΙΠΥΡΑΜΙΔΙΚΑ ΣΥΜΠΑΟΚΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ(ΙΙΙ) ΜΕ ΒΕΝΖΟΤΡΙΑΖΟΛΙΚΟΥΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ι. Πλακατούρας¹, Σ. Περλεπές¹, Θ. Μπάκας², Β. Παπαευθυμίου², Δ. Μεντζαφός³ και Α. Τερζής³ 1 Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα ²Τμήμα Φυσικής, Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 3Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", 153 10 Αγία Παρασκευή Αττικής Οι νέες σύμπλοχες ενώσεις του σιδήρου(III) trans-[FeCl3(Mebta)2], trans-[FeCl3(ClbtaH)2] 2ClbtaH, cis-[FeCl₃(btaH)₂], cis-[FeCl₃(5MebtaH)₂] xat cis- $[FeCl_3(6MebtaH)_2],$ όπου Mebta= 1μέθυλβενζοτριαζόλιο, ClbtaH= 5-χλωροβενζοτριαζόλιο, btaH=βενζοτοιαζόλιο, 5MebtaH=5-μέθυλβενζοτοιαζόλιο xai 6MebtaH=6-μέθυλβενζοτριαζόλιο, παρασχευάστηκαν και μελετήθηκαν με ποικιλία φυσικών μεθόδων (Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ, φασματοσκοπίες 57Fe-Mössbauer, ESR, FT-IR, υπεριώδους-ορατού, μαγνητικές μετρήσεις) σε πολυχρυσταλλική μορφή. Οι ενώσεις έχουν την σπάνια γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας που σταθεροποιείται μόνο στη στερεά κατάσταση με αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς (stacking) μεταξύ των π νεφών των βενζοτριαζολιχών υποχαταστατών γειτονιχών μορίων. Οι ιδιότητες των συμπλόχων μελετώνται σε σχέση με την παρεμπόδιση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης του σιδήρου με τη χρησιμοποίηση βενζοτριαζολίων ως παρεμποδιστών διάβρωσης.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο
Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως
Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΥΠΟΣΤΗΑΩΜΕΝΟΣ ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ ΜΕ ΟΞΕΙΔΙΑ Fe-Al

Α. Μουχαρίχα¹, Θ. Μπάχας¹, Β. Παπαευθυμίου¹,
 Α. Αάνταβος², Ν.Η.Ι. Γάγγας³

¹ Τμήμα Φυσιχής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

2 Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

³ Ομότιμος χαθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υποστηλωμένα φυλλόμορφα ορυκτά της αργίλου (PILC´S) αποτελούν μία οιχογένεια μιχροπορωδών υλικών με σταθερότητα σε θέρμανση έως τους 700°C περίπου, επιφάνειες μεταξύ 200 και 500 m²/g, αξιόλογες καταλυτικές ιδιότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά για μοριαχή απορρόφηση, χημική σύνθεση και κατάλυση σε συνθήκες υψηλής επιλεκτικότητας κλπ^(1,2). Οι σημαντικές αυτές ιδιότητες των PILC ανοίγουν ερευνητικές περιοχές με τεράστιο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης μοντμοριλλονίτη στον οποίο έχουν εντεθεί συσσωματώματα Fe/Al σε αναλογία 1/1 χαι των μετασχηματισμών που λαβαίνουν χώρα μετά από θεμική κατεργασία σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες.

Ισοι όγκοι διαλυμάτων 0.2M AICl₃ και 0.2M FeCl₃ τιτλοδοτήθηκαν με διάλυμα 0.2 M NaOH μέχοι pH =4.4. Υδατικό διάλυμα 2% μοντμοριλλονίτη αντέδρασε δύο φορές με το διάλυμα των μετάλλων και η τελική φόρτηση μετάλλων προς πηλό ήταν 5.8 mMol M³⁺/g-πηλού. Μετά από έκπλυση με οξινισμένο νερό (pH=4) για την απομάχουνση οξυ-υδροξειδίων των μετάλλων που τυχόν επικάθησαν στην επιφάνεια του πηλού, το υλικό εκπλήθηκε πολλές φορές με απεσταγμένο νερό και αφέθηκε να στεγνώσει στους 80°C. Η απόσταση μεταξύ ομολόγων χουσταλλικών φύλλων (d₀₀₁), όπως υπολογίστηκε από διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε σκόνη του υλικού βρέθηκε 1.56 nm , δηλ. το πάχος του στρώματος του υλικού που έχει εντεθεί είναι περίπου 0.6 nm. Μετά από θέρμανση του υλικού στους 500°C για 4 ώρες στον αέρα, το d₀₀₁ έγινε1.37 nm. Μετρήσεις της επιφάνειας του υλικού έδωσαν την τιμή 130 m²/g και η κατανομή της διαμέτρου των πόρων ακολουθεί μία οξεία κορυφή με κέντρο στα 3.5 nm.

Παρασκευάστηκαν δέκα διαφορετικά δείγματα μετά από διαδοχικές θερμάνσεις του υλικού σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες όπως φαίνεται στο διάγραμμα.



Διάγραμμα παρασκευής δειγμάτων

Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X και φασματοσκοπία Moessbauer. Επιπλέον η καταλυτική τους δράση μετρήθηκε με την απόδοση στην αντίδραση μείγματος CO + NO + CH4 + He και η επιφάνεια με την μέθοδο BET.



Σχήμα 1. Φάσματα Mössbauer σε θερμοχρασία 20K.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Από τα διαγράμματα ακτίνων-Χ των δειγμάτων φαίνεται ότι η υποστηλωμένη φυλλόμορφη δομή του υλικού παραμένει σε όλους τους κύκλους οξείδωσης ή αναγωγής αφού δεν εμφανίζεται η ανάκλαση των 0.96 nm που είναι χαρακτηριστική μετά από κατάρρευση των υποστηλωμάτων. Οι μετρήσεις καταλυτικής δράσης δείχνουν οτι τα δείγματα που προκύπτουν μετά απο οξειδωτική θέρμανση είναι πιό δραστικά απο τα λοιπά.

Φάσματα Mössbauer όλων των δειγμάτων ελήφθησαν στην περιοχή θερμοχρασιών 4.2 έως 300K. Χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο σταθερής επιτάχυνσης το οποίο βαθμολογήθηκε με μεταλλικό σίδηρο (NBS # 1541) σε θερμοχρασία δωματίου.



Τα φάσματα της θερμοχρασίας δωματίου και των 20Κ (σχήμα 1) μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες. Η πρώτη αποτελείται από φάσματα που έχουν στο κέντρο μια συμμετρική δυάδα γραμμών και οι υπέρλεπτες παράμετροι είναι σχεδόν ίδιες σε RT και στους 20Κ εμφανίζουν μερική μαγνητική τάξη. Τα φάσματα της ομάδας αυτής προέρχονται από τα δείγματα που έχουν θερμανθεί σε οξειδωτικές συνθήχες. Η δεύτερη ομάδα αποτελείται από φάσματα που έχουν στο κέντρο δύο δυάδες που αντιστοιχούν σε Fe²⁺ (μεγάλης έντασης) και Fe³⁺(μικρής έντασης) ενώ εμφανίζεται επίσης μια ασθενής μαγνητική συνιστώσα, που οφείλεται στην παρουσία μεταλλικού σιδήρου. Όλα τα φάσματα αυτής της ομάδος προέρχονται από δείγματα τα οποία έχουν θερμανθεί σε αναγωγικές συνθήκες.

Σχήμα 2. Φάσματα Mössbauer σε θερμοχρασία Υγρού Ηλίου.

Στο σχήμα 2 εμφανίζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα στους 4.2K. Το φάσμα του πρόδρομου PILC στη θερμοχρασία αυτή εμφανίζει μαγνητική τάξη σε ποσοστό ~ 95%. Το δεύτερο φάσμα είναι το SO1 το οποίο είναι πιό μαγνητικό από ότι στους 20K και με ένα ποσοστό ~8% το οποίο είναι παραμαγνητικό. Όλα τα φάσματα στους 4.2K των δειγμάτων που προέρχονται από οξειδωτική θέρμανση εμφανίζουν την ίδια εικόνα. Το επόμενο φάσμα είναι αντιπροσωπευτικό των δειγμάτων αναγωγικής θέρμανσης. Είναι προφανής η συνύπαρξη δύο τουλάχιστον μαγνητικών συνιστωσών τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου. Η πολυπλοκότητα των φασμάτων δεν επέτρεψε τη συνεπή ανάλυση των συνιστωσών για όλα τα φάσματα της ομάδας αυτής.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά της διάρχεια της ένθεσης οι συνθήχες ευνόησαν το σχηματισμό λεπιδοχροσίτη (γ-FeOOH) με αντιχατάσταση ατόμων Fe από Al, μεταξύ των κουσταλλικών φύλλων του μοντμοριλλονίτη. Η υπόθεση αυτή αποδεικνύεται από το φάσμα Mössbauer του δείγματος S1 στους 4.2 Κ όπου η τιμή του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου της κύριας φάσης είναι Η= 46.2 Τ και βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τα δεδομένα για το γ-FeOOH της βιβλιογραφίας. Θέρμανση γου γ- $Fe_{1-x}Al_xOOH$ stous 350°C stov afoa odnyfi sty dynuousyla y-($Fe_{1-x}Al_x$)₂O₃ H inimitateon θ equardadia θ équardas (500°C) tas equadias autás elvai de oumpuría με τη βιβλιογραφία όπου η θερμοχρασία μετασχηματισμού σε γ -(Fe_{1-x}Al_x)₂O₃ αυξάνει με την αύξηση σε περιεχτιχότητα ΑΙ. Η παρουσία του ΑΙ χαμηλώνει την χυβιχή συμμετρία των ατόμων του Fe στη δομή του μαγγεμίτη και δικαιολογείται έτσι η αύξηση της τιμής της τετραπολικής αλληλεπίδρασης με τις διαδοχικές θερμάνσεις σε οξειδωτικές συνθήκες. Η θέρμανση του υλικού σε αναγωγικές συνθήχες, προχαλεί αναγωγή του Fe^{3+} σε Fe^{2+} αλλά όχι σε όλη την έχταση των χόχχων του υλιχού. Η παρατηρούμενη αύξηση της τιμής της τετραπολιχής αλληλεπίδρασης μετά από διαδοχικές θερμάνσεις οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν είναι υπεύθυνη κατά κύριο λόγο η αντικατάσταση ατόμων Fe απο Al αλλά το γεγονός ότι προχαλείται χαταχερματισμός των χόχχων χαι δημιουργία όλο χαι μιχροτέρων σωματίων. Το συμπέρασμα αυτό υποστηρίζεται χαι από το γεγονός της σύγχρονης αύξησης του υπερπαραμαγνητικού λόγου.

Περιοριζόμενοι στα φάσματα των 20K (σχήμα 1), παρατηρούμε ότι μόνον τα δείγματα που θερμάνθηκαν σε οξειδωτικές συνθήκες δείχνουν σε κάποιο βαθμό μαγνητική τάξη ενώ το SO1 είναι σχεδόν πλήρως μαγνητισμένο. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί με την υπόθεση ότι η πρώτη οξειδωτική θέρμανση δημιουργεί σωμάτια που έχουν ικανό μέγεθος για να μαγνητιστούν στη θερμοκρασία αυτή. Καθώς το δείγμα ανάγεται, το μέγεθος των σωματίων μικραίνει τόσο, που δεν μαγνητίζεται στους 20K.

Το γεγονός ότι σε μετέπειτα θερμιχούς χύχλους οξειδοαναγωγής παρατηρούνται μιχρότερα ποσοστά μαγνητιχού φάσματος, εξηγείται αν θεωρήσει κανείς ένα σφαιριχό μοντέλο για τη μορφή του υποστηλώματος. Μετά την πρώτη αναγωγιχή θέρμανση η επιφάνεια της σφαίρας γεμίζει ρωγμές αφήνοντας το χέντρο ανεπιρρέαστο. Ο πυρήνας της σφαίρας δίνει το μαγνητιχό φάσμα μιχρής έντασης που παρατηρείται ενώ το εξωτεριχό συνεισφέρει στην παραμαγνητιχή συνιστώσα του φάσματος. Η τιμή του υπέρλεπτου πεδίου είναι 48.0T που δηλώνει ότι τα υποστηλώματα αποτελούνται χύρια από αιματίτη (α-Fe₂O₃) όπου άτομα Fe έχουν αντιχατασταθεί από Al.

Από το γεγονός ότι το d₀₀₁ δεν αλλάζει μετά από θέρμανση σε οξειδοαναγωγικές συνθήκες, αν και αλλάζει η οξειδωτική κατάσταση του Fe και ότι η επιφάνει BET είναι περίπου η ίδια για όλα τα δείγματα, δηλώνει ότι τα υποστηλώματα είναι αρκετά σταθερά ώστε να αντέχουν τους θερμικούς κύκλους οξειδοαναγωγής.

Αναφορές

- Brindley G.W., Sempels R.E. Clay Min. 1977,<u>12</u>,229
 Pinnavaia T.J. Science 1983,<u>220</u>,365
 Fripiat J.J. Clays Clay Min. 1986,<u>34</u>,501
- 2. Pillared Layered Structures ed. I. V. Mitchel, C.E.C., Elsevier Applied Science, 1990.

Χαρακτηρισμός Περοβσκιτών LaMO3 (M=Ni, Co, Mn) Παρασκευασμένων Μέσω Διπυρηνικών Συμπλόκων σε Χαμηλές Θερμοκρασίες

 $\Sigma.\Pi.\Sigma$ καρίμπας, Φ.Ι.Πομώνης και Α.Θ.Σδούκος

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, Ιωάννινα 45110.

Περίληψη

Παρασκευάστηκαν οι περοβσκίτες LaNiO₃, LaCoO₃ και LaMnO₃ με την μέθοδο των διπυρηνικών συμπλόκων σε χαμηλές θερμοκρασίες (500-600°C). Οι περοβσκιτικές φάσεις αρχικά ταυτοποιήθηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ σε θερμοκρασία θέρμανσης 500°C ενώ ήταν οι μόνες φάσεις στους 600°C. Συνδυασμός της προηγούμενης τεχνικής και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS) έδειξε ότι στην περίπτωση του περοβσκίτη LaMnO₃ έχουμε σχηματισμό της μη στοιχιομετρικής οξειδωμένης μορφής αυτού LaMnO_{3,15}. Οι ειδικές επιφάνειες των περοβσκιτών όπως βρέθηκαν με την μέθοδο BET ήταν μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν με τις κλασσικές μεθόδους (νιτρική). Η καταλυτική δραστικότητα των περοβσκιτών για την αντίδραση καύσης μεθανίου ήταν μεγαλύτερη συγκρινόμενη με αυτή των περοβσκιτών παρασκευασμένων με την νιτρική μέθοδο. Η προσρόφηση των διπυρηνικών συμπλόκων σε φυλλόμορφα αργιλλοπυριτικά υλικά και συγκεκριμένα μοντμοριλλονίτη και επακόλουθη θερμική τους διάσπαση του οργανικού μέρους στους 500°C έκανε δυνατή την σύνθεση σύνθετων υλικών με μεγάλες ειδικές επιφάνειες και σχηματισμό μικρών περοβσκιτικών σωματιδίων σε μεγάλη διασπορά.

Εισαγωγή

Οι περοβσκίτες αποτελούν μία μεγάλη ομάδα οξειδίων ισοδομικών με το φυσικά απαντούμενο ορυκτό Περοβσκίτη CaTiO₃. Είναι υλικά με πολλές τεχνολογικές εφαρμογές [1,2,3] ενώ έχουν προταθεί να αντικαταστήσουν τα ευγενή μέταλλα στους τριοδικούς καταλύτες απορύπανσης καυσαερίων αυτοκινήτων [4].

Οι κλασσικές μέθοδοι σύνθεσης περοβσκιτών που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα [5] απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες (>1000°C) για παρατεταμένους χρόνους που έχουν σαν αποτέλεσμα υλικά με μικρές ειδικές επιφάνειες. Οι προσπάθειες ελλάτωσης των απαιτούμενων υψηλών θερμοκρασιών έχουν σαν αντικειμενικό στόχο την μείωση των μέσων αποστάσεων μεταξύ των κατιόντων ώστε να ελλατωθούν οι παρεμποδίσεις λόγω διάχυσης που ελέγχουν τον σχηματισμό των τελικών υλικών. Πρόσφατα [6,7] πετύχαμε να συνθέσουμε περοβσκίτες LaNiO₃, LaCoO₃ και LaMnO₃ χρησιμοποιώντας διπυρηνικά σύμπλοκα με υποκαταστάτη N,N'-bis(3-carboxysalicylidene)-ethylendiamine (H4fsaen) [8] (σχήμα 1). Το ενδιαφέρον χαρακτηριστικό αυτού του υποκαταστάτη είναι η ικανότητα σύμπλεξης δύο όμοιων ή ανόμοιων μεταλλικών ιόντων σε γειτονικές θέσεις με μέση απόσταση 3-4 Å, γεφυρωμένων μέσω ατόμων οξυγόνων.



Ετσι σύνθεση αυτών των συμπλόκων και καύση προς απομάκρυνση του οργανικού μέρους οδήγησε στον σχηματισμό περοβσκιτικής φάσης ABO₃ (A=La, B=Ni, Co, Mn).

Η παρούσα εργασία περιγράφει τον φυσικό και καταλυτικό χαρακτηρισμό των περοβσκιτών LaNiO3, LaCoO3 και LaMnO3 που συντέθηκαν με την μέθοδο των διπυρηνικών συμπλόκων καθώς και προκατακτικά αποτελέσματα από την

Σχήμα 1. Σχηματική περιγραφή του συμπλόκου NiLa(fsaen)(NO3), H₂O.

επιτυχή προσπάθεια υποστήριξης περοβσκιτικών μικροσωματιδίων σε φυλλόμορφο αργιλλοπυριτικό υλικό (μοντμοριλλονίτη).

Πειραματικό μέρος

Η σύνθεση των περοβσκιτών LaMO₃ (M=Ni,Co,Mn) με την μέθοδο των διπυρηνικών συμπλόκων περιγράφεται αλλού [7]. Η περίθλαση ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκε σε πειραματική διάταξη Philips με ακτινοβολία Co-Ka (λ=1.7902 Å) εφοδιασμένη με πηγή PW2253, γωνιόμετρο PW1050 και αναλογικό ανιχνευτή PW1050. Οι ειδικές επιφάνειες υπολογίστηκαν έπειτα από προσρόφηση N₂ ή/και Kr σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) εφαρμόζοντας την εξίσωση BET ενός σημείου σε πειραματική διάταξη Carlo Erba Sorpty 1750. Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη SSX-100 Model 206(Surface Science Instruments,Mountain View,CA) χρησιμοποιώντας μονοχρωματική πηγή ακτίνων-Χ Al Ka. Οι δεσμικές ενέργειες αναφέρονται θεωρώντας ως κορυφή αναφοράς την κορυφή άνθρακα C-H,C-C στα 284,8 eV. Τα καταλυτικά πειράματα έγιναν σε διάταξη αυλωτού αντιδραστήρα εμβολικής ροής και σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων προϊόντων με αέριο χρωματογράφο.

Αποτελέσματα-Συζήτηση

Τα διαγράματα περίθλασης ακτίνων-Χ (σχήμα 2) του υπολείματος καύσης των συμπλόκων μετά από θέρμανση στους 600°C δείχνουν έντονες γραμμές της περοβσκιτικής φάσης. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες θέρμανσης (400°C) εμφανίζονται μη ταυτοποιήσιμες φάσεις ενώ ήδη από 500°C εμφανίζεται η περοβσκιτική δομή.



Σχήμα 2. Διαγράματα ακτίνων-Χ των υλικών που πρέκυψαν από θέρμανση των συμπλόκων MLa(fsaen)NO₃ (M=Ni, Co, Mn) στους 600^oC. Με (1) σημειώνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν σε περοβσκιτική φάση.

Ο υπολογισμός των σταθερών πλέγματος της εξαγωνικής κυψελίδας που υπολογίστηκαν με εφαρμογή αντίστοιχου λογισμικού σε μικροϋπολογιστή έδωσαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στον πίνακα 1.

Υλικό	Παράμετροι Πλέγματος		
	Διπυρηνικά Σύμπλοκα	Από κάρτες ΑSTM	
	a/c (Å)	a/c (Å) /πηγή	
LaNiO3	5.444 / 6.561	5.451 /6.564 /ASTM 34-1028	
LaCoO3	5.431 / 13.111	5.441/13.088 /ASTM 25-1060	
LaMnO ₃	5.499 / 13.273	5.523 /13.324 /ASTM 32-484	

Πίνακας 1. Παράμετροι πλέγματος της εξαγωνικής κυψελίδας των περοβσκιτών που βρέθηκαν πειραματικά και όπως δίνονται από την αντίστοιχη βιβλιογραφία.

Οι περοβσκίτες LaNiO₃ και LaCoO₃ που συντέθηκαν με την μέθοδο των διπυρηνικών συμπλόκων είχαν ρομβοεδρική παραμόρφωση, οι δε παράμετροι. πλέγματος συμφωνούν ικανοποιητικά με αυτές που δίνονται από την βιβλιογραφία. Τέλος, οι υπολογισμοί με τα δεδομένα των ακτίνων-Χ δείχνουν ότι ο περοβσκίτης που περιέχει Μη σχηματίζει δομή της μορφής LaMnO_{3.15} ρομβοεδρικά παραμορφωμένη. Στη βιβλιογραφία έχει μελετηθεί εκτενώς η οξειδωτική μη στοιχειομετρία του περοβσκίτη LaMnO_{3+λ} (λ=0 - 0.15) [9,10,11]. Οι συνθήκες σύνθεσης της οξειδωμένης φάσης είναι οξειδωτική ατμόσφαιρα σε υψηλή πίεση οξυγόνου και για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Η παρουσία αυτής της φάσης στο υλικό που προκύπτει με την μέθοδο των διπυρηνικών συμπλόκων ίσως οφείλεται στις χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης. Σύμφωνα με τους παραπάνω ερευνητές η στοιχειομετρική φάση LaMnO_{3.0} έχει ορθορομβική παραμόρφωση ενώ η οξειδωμένη μη στοιχειομετρική δομή LaMnO_{3.15} έχει περοβσκιτική δομή ρομβοεδρικά παραμορφωμένη. Η μετάπτωση αυτή από ορθορομβική σε ρομβοεδρική συμβαίνει λόγω μερικής οξείδωσης του Mn⁺³ σε Mn⁺⁴ σε ποσοστό 20% [9], ενώ η οξείδωση αυτή μπορεί να φτάσει μέχρι 30% για λ =0.15. Αυτό το φαινόμενο θεωρείται από τον Voorhoeve [10,12] ο καθοριστικός παράγοντας που καθιστά την οξειδωμένη φάση LaMnO_{3.15} πολύ πιο δραστική καταλυτικά από την αντίστοιχη στοιχειομετρική LaMnO_{3.0}.

Οι ειδικές επιφάνειες όπως βρέθηκαν απο προσρόφηση αζώτου ή/και κρυπτού και εφαρμογή της εξίσωσης ΒΕΤ δίνονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2. Ειδικές επιφάνειες (m²/g) BET των περοβοκιτών LaNiO₃, LaCoO₃ και LaMnO₃ μετά από θέρμανση στοις 600° C.

	LaNiO3	LaCoO3	LaMnO ₃
Αζωτο	9.1	8.4	11.0
Κρυπτό	6.3	9.4	30.4

Οι τιμές των ειδικών επιφανειών όπως φαίνονται στον πίνακα 2 είναι πολύ μεγαλύτερες από τις επιφάνειες των υλικών που λαμβάνονται με τις κλασσικές μεθόδους σύνθεσης (κεραμική ή νιτρική). Η περίπτωση της πολύ μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας του περοβσκίτη LaMnO3 που βρέθηκε με προσρόφηση κρυπτού ίσως είναι αποτέλεσμα της μερικώς φυλλόμορφης δομής αυτού η οποία έγινε εμφανής σε φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), αλλά γενικά απαιτεί διερεύνηση. Οι ίδιες φωτογραφίες (SEM) έδειξαν για τα υλικά LaNiO3 και LaCoO3 μικρά αρκετά ομογενή σφαιρικά σωματίδια με μέσες διαμέτρους 150 nm και 100 nm αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές του μεγέθους των σωματιδίων έρχονται σε συμφωνία με τις τιμές των αντίστοιχων ειδικών επιφανειών.

Στον πίνακα 3 φαίνονται οι θέσεις των κορυφών Ni2p1, Co2p3 και Mn2p3 από την ανάλυση XPS καθώς και η αντίστοιχη οξειδωτική βαθμίδα που αντιπροσωπεύουν από την αντίστοιχη βιβλιογραφία.

Πίνακας 3. Θέση κορυφών XPS Ni2p1, Co2p3, Mn2p3 και αντίστοιχη οξειδωτική βαθμίδα μετάλλου μετάπτωσης των περοβοκιτών LaNiO₃, LaCoO₃, LaMnO₃ μετά από θέρμανση στους 600^oC.

	Δεσμική ενέργεια (eV)	αντιστοιχία/βιβλιογραφία
LaNiO ₃	Ni2p1- 871.9	Ni(11)Ni(111) / [13,14]
LaCoO3	Co2p3- 779.6	Co(III) / [15,16]
LaMnO ₃	Mn2p3- (1)642.0 (2)642.5	Mn(III)-Mn(IV) / [13,17]

Οι κορυφή του Ni2pl στον περοβσκίτη LaNiO₃ 871.9 eV δηλώνει οξειδωτική κατάσταση του Νικελίου 2+ ή 3+ με πιό πιθανή την δεύτερη. Η κορυφή Co2p3 στον περοβσκίτη

LaCoO3 στα 779.6 eV είναι τυπική του κοβαλτίου σε κατάσταση 3+ . Η κορυφή του Mn2p3 στον περοβσκίτη LaMnO3 ήταν σύνθετη με κύρια κορυφή στα 642.0 eV, τυπική του Mn(III), με μικρή συνεισφορά στα 642.3 eV από δεύτερη μικρότερη κορυφή χαρακτηριστική της οξειδωτικής κατάστασης του μαγγανίου σε 4+. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των ακτίνων-Χ όπου ταυτοποιήθηκε η μη στοιχειομετρική οξειδωμένη φάση LaMnO3.15.

Η καταλυτική δραστικότητα των περοβσκιτών LaNiO₃, LaCoO₃ και LaMnO₃ για την καταλυτική καύση του μεθανίου (CH₄) ήταν πολύ μεγαλύτερη για τα υλικά που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο των διπυρηνικών συμπλόκων σε σύγκριση με τους περοβσκίτες που συντέθηκαν με την νιτρική μέθοδο. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται συνοπτικά στο σχήμα 3 υπό μορφή ιστογράματος.



Σχήμα 3.Σύγκριση της καταλυτικής δραστικότητας περοβσκιτών LaNiO₃ LaCoO₃, LaMnO₃ παρασκευασμένων με τη μέθοδο των διπυρηνικών συμπλόκων καθώς και με την νιτρική μέθοδο. Στα ιστογράματα φαίνονται και οι τιμές των ειδικών επιφανειών (m²/g) των υλικών.

Η αύξηση της καταλυτικής δραστικότητας των περοβσκιτών που συντέθηκαν με την μέθοδο των διπυρηνικών συμπλόκων είναι αποτέλεσμα τόσο της αύξησης της ειδικής επιφάνειας των υπό εξέταση υλικών όσο και για την περίπτωση του περοβσκίτη LaMnO₃ της εμφάνισης της πιο δραστικής μη στοιχειομετρικής φάσης LaMnO_{3,15}.

Η μέθοδος των διπυρηνικών συμπλόκων ανοίγει νέους δρόμους στην σύνθεση σύνθετων καταλυτικών υλικών με την δυνατότητα υποστήριξης μονάδων LaMOx (M=Ni,Co,Mn) σε αδρανή υποστρώματα.

Προς αυτή την κατεύθυνση επιτύχαμε πρόσφατα την υποστήριξη περοβσκιτικών σωματιδίων σε φυλλόμορφο αργιλλοπυριτικό υλικό (μοντμοριλλονίτη) [18,19,20]. Η πορεία σύνθεσης περιλαμβάνει την προσρόφηση του συμπλόκου στο υπόστρωμα και κατόπιν καύση του μικτού υλικού προς απομάκρυνση του οργανικού μέρους του συμπλόκου. Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατή η παραλαβή σύνθετων υλικών της κατηγορίας των ενώσεων παρεμβολής που ονομάζονται στην βιβλιογραφία [21] υποστυλωμένοι φυλλόμορφοι άργιλοι, με ειδικές επιφάνειες αρκετά υψηλές οι οποίες φαίνονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Ειδικές επιφάνειες (m²/g) υποστυλωμένου μοντμοριλλονίτη με στηλίσκους LaMOx (M=Ni,Co, Mn) και φόρτωση 2 mmoles/g έπειτα από θέρμανση στους 500°C.

	LaNiOx-montmorillonite	LaCoOx-montmorillonite	LaMnOx-montmorillonite	
Επιφάνεια (m ² /g)	220	227	•	325

Τα υποστηριγμένα σωμάτια LaMOx (M=Ni,Co,Mn) καθώς και ενδείξεις για περοβσκιτική δομή αυτών πιστοποιήθηκαν με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X [18]. Οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έδειξαν υλικά με φυλλόμορφη διάταξη και μεγάλο πορώδες χωρίς να είναι δυνατή η διάκριση μεγάλων σωματιδίων οξειδικής υφής για βαθμούς φόρτωσης μέχρι 25-30% [19,20].

Η καταλυτική δραστικότητα αυτών των σύνθετων υλικών στην αντίδραση καύσης μεθανίου αλλά και αναγωγής ΝΟ από CO ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με τους αντίστοιχους μη υποστηριγμένους περοβοκίτες [22].

Η μέθοδος αυτή της υποστήριξης οξειδίων της μορφής LaMOx δίνει την δυνατότητα δημιουργίας σύνθετων υλικών όπου η περοβσκιτική φάση βρίσκεται υπό την μορφή μικρών σωματιδίων σε μεγάλη διασπορά.

Βιβλιογραφία

- 1. Bednorz J.G. and K.A.Muller, J.Phys.B., Condens.Matt., 1986, 64, 189
- 2. Voorhoeve R.J.H., D.W.Johnson, J.P.Remeika and P.K.Gallagher, Science, 1977,195,4281
- 3. Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R. and M.Noda, Solid State Ionics, 1987, 241,22
- 4. Libby W.F., Science, 1971, 171, 499
- 5. Courty P. and Marcilly C., "Preparation of Catalysts", ed.B.Delmon, P.A.Jacobs and G.Poncelet, Elsevier, Amsterdam, 1976
- S.P.Skaribas, P.J.Pomonis, T.C. Vaimakis, A.T. Sdoukos, T.Bakas, A.Moukarika, Proceedings of XIV Mendeleev Congress, 11-16 Sept 1989. Tashkent, USSR, p554
- Mendeleev Congress, 11-16 Sept 1989, Tashkent, USSR, p554 7. S.P.Skaribas, P.J.Pomonis, A.T.Sdoukos, J.Mater. Chem., 1991, 1, 781
- 8. Tanaka M., T.T. Amura T., Okawa H. and Kida S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1974, 47(7), 1669
- 9. Wold A., Arnott R.J., J.Phys.Chem.Solids, 1959,9,176
- Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Trimble L.E., Cooper A.S., Disalvo F.J. and Gallagher P.K., J.Solid State Chem., 1975, 14, 395
- 11. Tofield B.C. and Scott W.R., J.Solid State Chem., 1974,10,183
- 12. Voorhoeve R.J.H., J.P.Remeika and L.E.Trimble, Ann.N.Y.Acad.Sci., 1976,272,3
- 13. Allen G.C., S.J.Harris and J.A.Jutson, Appl.Surf.Science, 1989,37,111
- 14. Matienzo L.J., L.I.Yin, S.O.Grim and W.E.Swartz, Jr., Inorganic Chemistry, 1973, 12, 2762
- 15. McIntyre N.S., D.D.Johnston, L.L.Coatsworth and R.D.Davidson and J.R.Brown, Surfac.Interf.Anal., 1990,15,272
- 16. Lombardo E.A., Tanaka K. and Toyoshima I., 1983,80,340
- 17. Rojas M.L., J.L.G.Fierro, L.G.Tejuca and A.T.Bell, J.Catal., 1990,124,41
- 18. S.P.Skaribas, P.J.Pomonis, P.Grange and B.Delmon, J.Chem.Soc.Faraday Transactions, 1992,19
- 19. S.P.Skaribas, P.J.Pomonis, P.Grange and B.Delmon, NATO ASI "Multifuctional Mesoporous Inorganic Solids", Sintra Portugal, 1992, Edt. C.A.C.Sequeira, Klwer Academic
- S.P.Skaribas, P.J.Pomonis, P.Grange and B.Delmon, NATO ASI, "Chemical Physics of Intercalation II", Bonas France, 1992, Edt. J.Fischer, Plenum Press.
- 21. I.V.Mitchell,Pillared Layered Structures Current Trends and Applications,Elsevier,1990
- 22. Ladavos A., Pomonis P.J. and Skaribas S.P., "Intercalation Compounds", 6-ISIC, Tech.Publications, 1992, pp.799

οπτικές ιδιότητες

-

Experimental Setup for Inelastic X-Ray Scattering Spectroscopy at DESY/HASYLAB

A. Berthold, S. Mourikis, J.R. Schmitz, W. Schülke and H. Schulte-Schrepping Institut für Physik, Universität Dortmund, D-4600 Dortmund 50, Germany

An experimental setup for inelastic X-ray scattering with Synchrotron radiation from the HARWI-wiggler at DESY, HASYLAB is presented. The fixed-exit double crystal monochromator consists of a plane crystal and a sagittally focusing crystal. Two analysing systems are installed. A spherically bent crystal analyser for measurements of the electronic structure factor $S(q, \omega)$ with 1.6 eV resolution using 13.7 keV X-rays and a Cauchois-type cylindrically bent crystal together with a 1-D position sensitive 200-strip Ge-detector for Compton profile measurements with 0.13 a.u. momentum space resolution using 32 keV X-rays. The performance of the instrument has been proved by several measurements. Two typical applications are presented.

1. Introduction

New inelastic X-ray scattering experiments became possible since the advent of strong sources of synchrotron X-rays [1]. For example Compton profiles with a momentum space resolution of the order of 0.1 a.u. and the electronic structure factor with an energy resolution of 1 eV can be measured. In order to make such experiments we set-up an instrument at the HARWI-wiggler of the DORIS storage ring at DESY, where two types of analysing spectrometers are served by the same focusing monochromator. We describe the experimental setup of the spectrometer together with two examples of its application.

2. Experimental setup

The principle of the instrument is shown in Fig. 1. A detailed description is given elsewhere [2]. The synchrotron radiation from HARWI is monochromatised by means of a fixed exit double-crystal monochromator. The first crystal (PMC) is plane and the second crystal (SFMC) is cylindrically bent in order to sagittally focus the monochromatised radiation on the scattering sample (SS). Two different analysing systems are installed. For Compton profile measurements (Fig. 1a) the backward scattered radiation is energy analysed by means of a cylindrically bent Cauchois-type (331) Si-crystal (CTAC) together with a position sensitive detector (PSD) on the Rowland circle. For $S(q, \omega)$ measurements (Fig. 1b) the scattered radiation is energy analysed by a nearly back-reflecting spherically bent Si (12 0 0) crystal (SBAC) and a solid state detector (SD) on the Rowland circle.



Tig.1 Outline of the Spectrometer

a. With the Cauchois-type analyser attached to the monochromator

b. The spherically bent crystal analyser.

PCM=plane monochromator; SFMC=sagittally focusing monochromator crystal; SS=scattering sample; CTAC=Cauchois-type analyser crystal; RC=Rowland circle; PSD=Position sensitive detector; SBAC=spherically bent analyser crystal; SSD=solid state detector.

3. Examples of application

The first example of application refers to Compton profile measurements using the Cauchoistype analyser. Fig. 2a shows the rough data of a (100) Si Compton profile (sample thickness 1mm). In Fig. 2b the data are corrected channelwise for the variation of the individual strip efficiency of the PSD as described in detail in [3]. We found in the whole Compton profile a countrate of 200 counts s^{-1} with the storage ring working at 3.7 GeV and 60 mA.
The total energy resolution of the experiment can be estimated by the width of the quasielastically scattered line, which essentially consists only of one point, marked within Fig. 1 by its number of counts, so that one can deduce an experimental $\Delta E/E = 1.95 \ 10^{-3}$ which corresponds to a momentum space resolution of 0.135 a.u..



Fig. 2(a) Experimental data of a (100) Si Compton profile. Fig. 2(b) shows the same spectrum as in Fig. 2(a) but the data are corrected for the individual strip efficiency of PSD.

The second example of application refers to $S(q, \omega)$ measurements using the spherically bent crystal analyser. Fig.3 presents the rough data (after substraction of the quasielastically scattered line) of a $S(q, \omega)$ -measurement on a 2mm thick sample of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) with q||c-axis, q=1.45 a. u.. The FWHM of the quasielastically scattered line is found to be 1.8 eV. Such $S(q, \omega)$ -measurements have been used to get information about electronic excitation in graphite and alkali metal intercalation compounds of graphite [4,5].



Fig 3. Rough experimental data (after substraction of the quasielastically scattered line) of a $S(q, \omega)$ -measurement on a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) with $q \parallel c$ -axis, q=1.45 a.u. . The lefthand ordinate scale refers to this experiment (wiggler source, sagittally focusing monochromator optic). The righthand scale refers to a previous experimental setup with a bending magnet source and non-focusing monochromator optic.

This work has been founded by the German Federal Ministry of Research and Technology (BMFT) under Contract No. 05 434 AXB.

References

[1] W. Schülke, "Inelastic Scattering by electronic Excitations" in Handbook on Synchrotron Radiation ed G. Brown and D. E. Moncton -

Elsevier Science Publisher B. V., 1991, pp 565-637

[2] A. Berthold, S. Mourikis, J. R. Schmitz, W. Schülke, and H. Schulte- Schrepping Nucl. Instr.& Methods, to be published.

[3]. A. Berthold, J. Degenhardt, S. Mourikis, J. R. Schmitz, W. Schülke, H. Schulte-Schrepping, F. Wohlert, A. Hamacher, D. Protic, and G. Riepe

Nucl. Instrum. & Methods, to be published.

[4]. W.Schülke, U. Bonse, H. Nagasawa, A. Kaprolat, and A. Berthold Phys. Rev. B 38, 2112, 1988

[5]. W. Schülke, A. Berthold, A. Kaprolat, and H. J. Güntherodt

Phys. Rev. Lett. 60, 2217, 1988

298

Η ΠΟΛΛΑΠΛΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΑΛΔΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΩΝ ΠΕΡΙΘΛΩΜΕΝΩΝ ΔΕΣΜΩΝ

Κ. Θ. Κώτσης

Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τ.Θ. 1186 45110 Ιωάννινα

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Στην εργασία αυτή περιγράφεται η πολλαπλή περίθλαση των ακτίνων-Χ από μονοκρυστάλλους σαν αλληλεπίδραση δύο ή περισσοτέρων ανεξαρτήτων περιθλωμένων κυμάτων. Το ένα περιθλώμενο κύμα είναι αυτό της πρωταρχικής ανάκλασης και τα άλλα κύματα είναι αυτά των επιπροσθέτων ανακλάσεων. Ειδικότερα παρουσιάζεται η πολλαπλή περίθλαση των ακτίνων-Χ όταν η πρωταρχική ανάκλαση είναι μία απηγορευμένη ανάκλαση, λόγω του γνωστού μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος της. Τα αποτελέσματα της θεώρησης αυτής είναι ικανοποιητικά διότι περιγράφουν την ένταση της δέσμης της πολλαπλής περίθλασης των ακτίνων-Χ προσδιορίζοντας όχι μόνο την ασυμμετρία της σχήματος καμπύλης αλλά υπολογίζοντας και το μέγιστο σαυτή.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Πολλαπλή σκέδαση των ακτίνων-Χ από μονοκουστάλλους, γίνεται όταν μια μονοχοωματική δέσμη ικανοποιεί ταυτόχοονα τον νόμο του Bragg γιά περισσότερα από ένα σετ επιπέδων. Αυτό συμβαίνει όταν περισσότερα από δύο σημεία του αντιστρόφου πλέγματος βρίσκονται επί της σφαίρας του Ewald. Στόν αντίστροφο χώρο η συνθήκη γιά πολλαπλή σκέδαση δίνεται όταν ικανοποιούνται ταυτόχρονα οι δύο σχέσεις:

$$\mathbf{K}_0 = \mathbf{H} + \mathbf{K}_{\mathbf{H}} \tag{1a}$$

χαι

$$\mathbf{H} = \sum_{1}^{n} \mathbf{L}_{\mathbf{m}}$$
(1β)

όπου H και L_m είναι τα διανύσματα του αντιστρόφου χώρου γία την αρχική και τις επιπρόσθετες ανακλάσεις αντίστοιχα.

Κατά την πρόσπτωση της δέσμης των αχτίνων-Χ στο κρύσταλλο υπό συνθήκες πολλαπλής περίθλασης⁽¹⁾, μέρος της αναχλάται από την πρωταρχική ανάχλαση Η και μέρος από από την δευτερεύουσα ανάχλαση L το οποίο περιθλάται ξανά (σχήμα 1) από την H-L ανάχλαση⁽²⁾. Τότε η συνολική περιθλωμένη ένταση θα δίνεται από την σχέση:

$$\mathbf{I}_{0} = \mathbf{I}_{H} + \mathbf{I}_{HL} + \mathbf{I}_{A} \tag{1}$$



Σχήμα 1. Γραφική αναπαράσταση των δύο δεσμών που υπάρχουν στον κρύσταλλο κατά την πολλαπλή περίθλαση των ακτίνων-Χ. Το ένθετο παριστά την πολλαπλή περίθλαση στην σφαίρα του Ewald.

ópou I_H είναι η ένταση που περιθλάται από το H επίπεδο και I_{HL} η ένταση που περιθλάται από τα L και H-L επίπεδα. Ο όρος I_A περιγράφει την αλληλεπίδραση αυτών των δύο δεσμών μέσα στο κρύσταλλο. Γιά την περίπτωση συμβολής των δύο δεσμών ο όρος αυτός^(3,4) δίνεται από την σχέση:

 $I_{A} = 2 \operatorname{Re} \{ E_{\alpha} E_{\alpha}^{*} \}$

(2)

ópou E_0 kai E_a eívai to hlektqikó pedío th
s désmuz twv aktívwv-X pou avaklátai lóyw tou pléymatoz thz prwtackiký aváklashz kai lóyw thz aváklashz apó ta L kai H-L epípeda avtístoika. H paqástash Re{ } shmaínei to praymatikó médos thz { } kai to E* eínai o sužunýz minadikóz aqibmós tou E. Etsi h skésh (1) básei thz (2) paíquei thn moqsť:

 $I_{0} = |E_{H}|^{2} + |E_{HL}|^{2} + 2 \operatorname{Re}\{E_{HL}E_{H}^{*}\}$ (3) ópou E_{H} eínai to hlektqikó pedío pou anaklátai apó thn apogoqeumén anáklash kai E_{HI} to hlektqikó pedío pou pocécnetai apó thn peqíflash apó ta L kai H-L epípeda.

Ο όδος $|E_H|^2$ μποδεί να υπολογισθεί από την δυναμική θεωδία και αν υπολογισθεί ο όδος $|E_{HL}|^2$ τότε μποδεί να βρεθεί η τελικώς πεδιθλωμένη ένταση. Ο όδος αυτός μποδεί να υπολογισθεί από το γεγονός ότι συμβαίνουν δύο διαδοχικές ανακλάσεις στα L και H-L επίπεδα της δέσμης μέσα στο κρύσταλλο. Δηλαδή ισχύει:

I_{HL}=I_LI_{H-L}

 $\delta_{H-L} = \pm M_{H-L} \Delta \varphi$

όπου I_L και I_{H-L} είναι η ανακλώμενη ένταση από τα L και H-L επίπεδα αντίστοιχα, που περιγράφεται από την γνωστή σχέση της καμπύλης ανάκλασης που δίνεται από την δυναμική θεωρία.

Πρίν τον υπολογισμό αυτό θα πρέπει να γίνει σύνδεση της αζιμουθιαχής στροφής φ με την απόχλιση της προσπίπτουσας δέσμης από την γωνία Brazz τόσο από το L όσο και από το H-L επίπεδο. Κάνοντας χρήση αναλυτικής γεωμετρίας τότε προχύπτει ότι:

$$\delta_L = \pm M_L \Delta \varphi$$

 $M_{L} = \frac{\cos(\theta_{H})\sin(\omega_{HL})\sin(\beta)}{\cos(\theta_{L})} \qquad \text{ an } \qquad M_{H-L} = \frac{\cos(\theta_{H})\sin(\omega_{H,H-L})\sin(\beta)}{\cos(\theta_{H-L})}$

OI avwtźęw széseis dylwouv óti ótav o zgústallos źzei pegistzagi katá $\Delta \varphi$ tóte y prosintousa désim two axtívwo-X sto L epípedo źzei apoklívei katá δ_L apó tyv ywia Bragg θ_L . Epísys to H-L epípedo źzei pegistzagi katá δ_{H-L} apó tyv ywia Bragg θ_{H-L} me tyv opoia avakloúse tyv désim two aktívwo-X. To prostupo ± upáczei, dióti ws yvwstóv⁽⁵⁾ káde kogugý pollanlýs pegiblasys upáczei se dúo déseis katá tyv azimoubiaký stępogý tou koustállou kai katá suvépeia θa prefei va lambávetai upówy yvá pos dovo deseis yívetai o upoloyismós two apoklísew. Se proúty ngosséyyisy oi apoklísej s l kai δ_{H-L} mogoúv va θ ewgn θ oúv óti β gískovtai epáves st anoklísej two aktívwo-X yiá tyv káde deutegeúousa aváklasy. Autó anodeikvúetai apó tyv gwia stejwovás katá ywvía $\Delta \varphi$ yúgw anó tyv dieú θ uvoy H tys pewhetgías óti eívai:

 $\cos(\Delta t) = [1 - \cos^2(\omega_{\text{HL}})] \cos(\Delta \phi) + \cos^2(\omega_{\text{HL}})$

όπου η γωνία ω_{HL} είναι η γωνία μεταξύ των κουσταλλικών διευθύνσεων **H** και L. Στην περίπτωση που η γωνία $\Delta \phi$ είναι πολύ μικρή, οπότε cos($\Delta \phi$) ≈ 1 τότε από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι $\Delta t \approx 0$.

Έτσι μετά από αζιμουθιακή στοοφή κατά Δφ από την θέση που εμφανίζεται η κορυφή της πολλαπλής περίθλασης το μεν επίπεδο L έχει περιστραφεί κατά δ_L το δε επίπεδο H-L έχει περιστραφεί κατά δ_{H-L}. Γιά να υπολογισθεί η μορφή της περιθλωμένης έντασης ακτινοβολίας από μιά τέτοια διάταξη επιπέδων θα πρέπει να εφαρμοσθεί ανάλογη διαδικασία με αυτή που εφαρμόζρται γιά τον υπολογισμό της δυναμικής σκέδασης των ακτίνων-X κοντά σε σημείο του αντιστρόφου πλέγματος^(6,7). Επειδή και τα δύο επίπεδα είναι εκτός της γωνίας Bragg μπορεί να θεωρηθεί ότι όταν το H-L περιθλά με την γωνία Bragg τότε το L επίπεδο είναι εκτός της θέσης Bragg συνολικά κατά:

(4)

(5)

$$\delta = \delta_{\text{H-L}} - \delta_{\text{L}} \tag{6}$$

Σαυτή την περίπτωση η περιθλώμενη ένταση υπολογίζεται από την σχέση (4) που παίρνει την μορφή:

 $I_{HL} = R_L(\Delta \theta_L) R_{H-L}(\Delta \theta_{H-L})$ (7)

όπου R_j(Δθ_j) είναι η καμπύλη ανάκλασης⁽⁸⁾ γιά το j επίπεδο. Τα Δθ_j δίνονται από τις εξής σχέσεις:

$$\Delta \theta_{\rm L} = \frac{1}{|\mathbf{b}_{\rm L}|} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{b}_{\rm H} - \mathbf{L}|} \Delta \theta + \delta \right\} \tag{8}$$

$$\Delta \theta_{\mathrm{H-L}} = \frac{1}{|\mathbf{b}_{\mathrm{H-L}}|} (-\Delta \theta) \tag{9}$$



Σχήμα 2. Η περιθλωμένη ένταση γιά την κορυφή 222/531. Η ένταση είναι κανονικοποιημένη ως προς την ένταση της πρωταρχικής ανάκλασης.

όπου b_j είναι ο παφάγοντας ασυμμετφίας γιά το j επίπεδο που οφίζεται σαν b = $\frac{s_{in}.\tau}{s_{out}.\tau}$, $s_{in,,s_{out}}$ είναι τα μοναδιαία διανύσματα χατά την διεύθυνση της προσπίπτουσας χαι της πεφιθλώμενης δέσμης αντίστοιχα χαι τ μοναδιαίο διάνυσμα το χάθετο στην επιφάνεια του χρυστάλλου, που γιά συμμετφιχά χομμένο χρύσταλλο το διάνυσμα αυτό είναι παφάλληλο με την διεύθυνση **H**. Οι παφάγοντες ασυμμετφίας γιά την L χαι H-L ανάχλαση γιά συμμετφιχά χομμένο χρύσταλλο υπολογίσθηχαν ότιδίνονται από τις σχέσεις:

$$b_{\rm L} = \frac{\sin(\theta_{\rm H})}{\sin(\theta_{\rm H}) - 2\sin(\theta_{\rm L})\cos(\omega_{\rm HL})}$$
(10)

$$b_{H-L} = -\frac{\sin(\theta_H) - 2\sin(\theta_L)\cos(\omega_{HL})}{\sin(\theta_H)} = -\frac{1}{b_L}$$
(11)

ópou θ_H h gwnía Bragg gia thu prwtaqcień anáelash.

Βάσει των παραπάνω η τελική περιθλωμένη ένταση συναρτήσει της αζιμουθιακής στροφής φ γιά την πολλαπλή περίθλαση 222/531 από κρύσταλλο Si και γιά μήκος χύματος λ = 1.28 A° όπως προκύπτει από την σχέση (3) παρουσιάζεται στο σχήμα (2).



Σχήμα 3. Το ακτινογράφημα Renninger γιά κρύσταλλο Si, μήκος κύματος λ =1.28 A^{O} και γιά μιά περιοχή της γωνίας φ. Η γωνία φ έχει την τιμή 0 στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση 2-1-1 (κάθετο στην 2.2.2).

Κάνοντας χρήση της σχέσης (3) γιά την κατανομή της έντασης της περιθλωμένης δέσμης συναρτήσει της γωνίας φ και των σχέσεων που δίνονται στο παράρτημα Ι γιά τον υπολογισμό της γωνίας φ τότε είναι δυνατόν να υπολογισθεί το ακτινογράφημα Renninger. Τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα (3) όπου παρουσιάζεται το υπολογισμένο ακτινογράφημα Renninger γιά ανάλογες συνθήκες του πειραματικού ακτινογραφήματος του σχήματος 3 της εργασίας των N.G. Alexandropoulos and K.T. Kotsis⁽⁹⁾.

Αν όλες οι εντάσεις των χορυφών του ακτινογραφήματος του σχήματος 3 κανονικοποιηθούν ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής τότε η σύγχριση του

θεωρητικού υπολογιζομένου ακτινογραφήματος με το αντίστοιχο πειραματικό της προαναφερθείσης εργασίας⁽⁹⁾ δίνει τα αποτελέσματα που φαίνονται στον πίνακα Ι.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

Σχετικές εντάσεις των κορυφών του ακτινογραφήματος Renninger του σχήματος 3.

Renninger Kogvøń	Παρούσα Εργασία	Εργασία αρ. 9
5 3 1 + 1-1-3	100	100
3 3 -1	48.7	28.8
5-5 1	4.8	5.0
7-1 3 + 3-5-1	27.8	29.3

Από το παφαπάνω πίνακα φαίνεται ότι υπάφχει καλή σχέση μεταξύ των σχετικών εντάσεων των κοφυφών Renninger, μεταξύ του θεωφητικού υπολογιζομένου ακτινογφαφήματος και του πειφαματικού, γιά όλες τις κοφυφές εκτός της 3 3 -1. Προσεκτικότεφη μελέτη της κοφυφής αυτής δίνει ότι οι δευτεφεύουσες ανακλάσεις σαυτή την πεφίπτωση ανήκουν στην κατηγοφία Bragg-Laue⁽¹⁰⁾ και όχι στην κατηγοφία Bragg-Bragg γιά την οποία έγιναν οι υπολογισμοί.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Renninger M., Z Phys., 106, 141, (1937)

2. Chang S.L., Myltiple Diffraction of X-Rays in Crystals, Springer Ser. Solid-State

Sci., Vol. 50, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo), (1984)

3. Authier A., Phys. Stat. Sol. 27, (1968)

4. Tanner B.K., X-Ray Diffraction Topography, Pergamon Press, International Sesties in the Science of the Solid State, Vol. 10, (Oxford, New York, Paris,), (1976)

5. Cole H., Chambers F.W. and Dunn H.M., Acta Cryst., 15, (1962)

6. Kotsis K.T. and Alexandropoulos N.G., J. Appl. Cryst., 19, (1986)

7. Κώτσης Κ.Θ. Διδακτορική Διατριβή, Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 1986

8. Batterman B.W. and Cole H., Rev. Mod. Phys., 36, (1964)

9. Alexandropoulos N.G and Kotsis, Phys. Stat. Sol. A128, (1991)

10. Juretschke H.J., Acta Cryst., A42, 449, (1986)

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ RAMAN ΑΤΕΛΩΝ ΥΠΕΡΠΛΕΓΜΑΤΩΝ Gaas/Alas

 Δ Keypákoc(1) PR Briddon(2) JC Inkson(2)

- (1) Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη, Ζωγράφου, 15784 Αθήνα
- (2) Department of Physics, University of Exeter, Exeter EX4 4QL, UK.

Περίληψη. Δείχνουμε θεωρητικά, ότι λόγω της επιφανειακής τραχύτητας σε υπερπλέγματα GaAs/AlAs(001), οι συχνότητες των περιορισμένων φωνονίων μετατοπίζονται σε σχέση με τον άπειρο κρύσταλλο, η οπτική ανισοτροπία μειώνεται και τα επιφανειακά φωνόνια ηλεκτροστατικού χαρακτήρα εμφανίζονται στο φάσμα Raman. Τα αποτελέσματά μας είναι σε καλή συμφωνία με υπάρχουσες μετρήσεις.

εξελίξεις στις τεχνικές επιπεδικής OL. πρόσωατες ανάπτυξης (MBE, MOCVD, κλπ) έδωσαν τη δυνατότητα δημιουργίας ων (τεχνητών δομών με περιοδική εναλλαγή δύο ή κουστάλλων υπερπλεγμάτων ń περισσοτέρων υλικών πρός την κατεύθυνση ανάπτυξης) με μεγάλη ποικιλία περιόδων διαμόρωωσης και ακρίβεια δομής σε επίπεδο ατομικής κλίμακας. Μεταξύ άλλων, οι ταλαντωτικές ιδιότητες των υπερπλεγμάτων (YII) συγκεντρώνουν σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια[1]. Συγκεκριμένα, στο ΥΠ GaAs/AlAs, όπου οι οπτικές ζώνες φωνονίων των συστατικών κρυστάλλων δεν επικαλύπτονται, τα οπτικά φωνόνια είναι περιορισμένα (confined) στην περιοχή του μητρικού κρυστάλλου. Μπορεί λοιπόν στο καθένα να αποδοθεί ένα κυματάνυσμα περιορισμού (ks=sπ/L, όπου s είναι η τάξη περιορισμού και L είναι το πάχος στρώματος του μητρικού κρυστάλλου στο ΥΠ) και να ταυτισθεί ~ συχνότητά του με τη συχνότητα του φωνονίου όγκου του αντίστοιχου κρυστάλλου στο ίδιο κυματάνυσμα της πρώτης ζώνης Brillouin (BZ) [2]. Н διαδικασία αυτή είναι γνωστή σαν ξεδίπλωμα (unfolding) της ΒΖ του YΠ. θεωρούταν ότι η μέτρηση των περιορισμένων φωνονίων με τεχνικές Raman θα έδινε με τη βοήθεια της ιδέας του Εεδιπλώματος τη σχέση διασποράς των φωνονίων όγκου, προσφέροντας έτσι μία εναλλακτική τεχνική στην πολύ διαδεδομένη σκέδαση νετρονίων.

Πρόσφατα Πειράματα[3,4] όμως, έδωσαν σημαντικές αποκλίσεις ανάμεσα στις μετρήσεις για τα διαμήκη οπτικά (ΔΟ) φωνόνια του CaAs (και του AlAs) με τις δύο παραπάνω τεχνικές. Η τοπική μεταβολή της ηλεκτροστατικής συμπεριφοράς των κρυστάλλων στην περιοχή The vα. ετεροεπαφής, λόγω μεταφοράς φορτίου, δεν αποδείχθηκε ικανή τις αποκλίσεις αυτές[5,6]. εξηγήσει Αντίθετα, ETIWAVELAKT n τραχύτητα, που είναι αναπόφευκτο επακόλουθο της επιπεδικής ανάπτυξης του YΠ. Θεωρείται κύρια υπεύθυνη για τις αποκλίσεις[3,4,6]. Προηγούμενες θεωρητικές μελέτες[3,6] του ρόλου της επιφανειακής αταξίας στο φάσμα του ΥΠ GaAs/AlAs(001) την περιγράφουν με ενα λεπτό στρώμα τυχαίου κράματος Ga-Al στην περιοχή της επαφής. Στην πρώτη μελέτη[3], το δυναμικό λόγω του κράματος υπολογίσθηκε με την CPA για το άπειρο κράμα αγνοώντας τις οριακές συνθήκες. Στη δεύτερη μελέτη[6], χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της πολλαπλής διαγωνιοποίησης μίας υπερκυψελίδας στο επίπεδο της επιφάνειας με τυχαία κατανομή Ga και Α1, ώστε να προσομοιάζεται το τυχαίο κράμα. Φανερά η μεθοδος αυτή είναι υπολογιστικά πολύ δαπανηρή και επομένως περιορίζεται σ£ πολύ λεπτά ΥΠ.

Παρουσιάζουμε εδώ τα αποτελέσματα ενός τρισδιάστατου υπολογισμού CPA για το GaAs/AlAs(001) ΥΠ με άτακτες ενδοεπιφάνειες[7]. Η δυναμική πλέγματος περιγράφεται από το Πρότυπο Μη-Παραμορφώσιμου Ιόντος (Rigid Ion Model) με 11 παραμέτρους[8,9], οι οποίες επιλέχτηκαν να προσομοιάζουν κατά το βέλτιστο τρόπο το φάσμα του GaAs κρυστάλλου. Αναμένεται ότι η επιλογή αυτή των παραμέτρων θα είναι ακριβής για τα περιορισμένα φωνόνια τύπου-GaAs και λιγότερο ικανοποιητική για τα τύπου-AlAs. Για το λόγο αυτό περιορίζουμε τη μελέτη μας αποκλειστικά στα πρώτα. Περιγράφουμε την επιφανειακή αταξία με ένα τυχαίο κράμα που καταλαμβάνει ένα ατομικό στρώμα (2.86Å) εκατέρωθεν του επιπέδου της επαφής, όπως πολλά πειράματα υποδεικνύουν[3,4]. Οι οριακές συνθήκες λαμβάνονται υπόψη στον προσδιορισμό της ενεργού μάζας του κράματος και η μέθοδος συνολικά είναι υπολογιστικά λιγότερο απαιτητική από την μέθοδο της πολλαπλής διαγωνιοποίησης της υπερκυψελίδας. Τέλος, το φάσμα Raman για τις γεωμετρίες οπισθοσκέδασης, Ζ(ΧΥ)Ζ και Ζ(ΧΧ)Ζ, και εμπροσθοσκέδασης, Ζ(ΧΥ)Ζ και Ζ(ΧΧ)Ζ, υπολογίζεται με βάση το Πρότυπο Πολωσιμότητας Δεσμού (Bond Polarisability Model)[1] και εκφράζεται μαθηματικά με τη βοήθεια της συνάρτησης Green του ενεργού ΥΠ.

Στην Εικ.1 δείχνουμε τη συχνότητα του πρώτου (s=1) περιορισμένου ۸O φωνονίου τύπου-GaAs σαν συνάρτηση του πάχους (n) του YΠ (GaAs)n(AlAs)n για την περίπτωση μέγιστης επιφανειακής αταξίας Gans Alms). Για n=1 n επιφαγειακή αταξία προκαλεί πλήρη μαοιογενόποίηση του ιδανικού ΥΠ, γιατί όλα τα ατομικά επίπεδα είναι τακτα, Μείωση της συχνότητας σε σχέση με το ιδανικό ΥΠ παρατηρείται όλες τις περιπτώσεις εκτός του μονοστρωματικού (n=1) ΥΠ. Στην ισίπτωση αυτή, ο ακραίος περιορισμός (n=1) έχει μετατοπίσει κατά TO J (39cm⁻¹) hodg ta kátu to ΔO guvóvio tou GaAs (290cm⁻¹), λόγω Ο μεγάλου εύρους της ΔΟ ζώνης, και συγκεκριμένα το έχει φέρει αμηλότερα από το ΔΟ φωνόνιο τύπου-Gaas του 50%-50% κράματος 276cm⁻¹). Η επιφανειακή αταξία το επαναφέ, ει στην τιμή που έχει για το κράμα. Η μετατόπιση της συχνότητα: _ειώνεται με το πάχος του δείγματος καθώς η επιφάνεια αποτελεί όλο μαι μικρότερο ποσοστό του υνολικού πάχους. Τα αποτελέσματα για μεγιστη αταξία αποτελούν το ανωτατο όριο στη μετατόπιση των γραμμών και σε όλες τις περιπτώσεις E.K.1) οι μετρούμενες τιμές περιέχονται μεταξύ του ιδανικού ΥΠ και ων αποτελέσματων μας. Αυτό μας δίνει τη δυνατότητα να κάνουμε μια πρώτη εκτίμηση της αταξίας στα εν λόγω δείγματα, ενώ ένας ακριβέστερος χαρακτηρισμός απαιτεί και τις συχνότητες των φωνονίων 🗉 υψηλότερη τάξη περιορισμού, τα οποία φαίνονται στην Εικ.2, TO ξεδίπλωμα της mini-BZ έγινε όπως περιγράφηκε παραπάνω με εύρος "πηγαδιού" φωνονίων L=(n+0.5)a/2 [9]. Οι αποκλίσεις από το ιδανικό ΥΠ αναπαράγουν πολύ ικανοποιητικά την πειραματική εικόνα και μπορούν να ερμηνευθούν ως εξής : το κράμα Gaos os As έχει, με βάση το μας[8], τη ΔΟ ζώνη τύπου-GaAs μεταξύ 258 και 276cm⁻¹. To πρότυπό ανώτερο τμήμα (k₂≤0.5) της ΔΟ ζώνης του GaAs Βρίσκεται πάνω από την ζώνη αυτή του κράματος κι επομένως τα περιορισμένα φωνόνια που προέρχονται από το μέρος αυτό της ζώνης δεν διαδίδονται στην περιοχή του κράματος. Είναι κατά συνέπεια περιορισμένα σε ένα στενότερο "πηγάδι", γεγονός που προκαλεί τη μείωση της συχνότητάς τους. Αντίθετα. περιορισμένα φωνόνια που προέρχονται από τη περιοχή επικάλυψης των ΔΟ ζωνών του GaAs και του κράματος επεκτείνουν το "πηγάδι" τους στην περιοχή του κράματος και αυξάνουν τη συχνότητά τους. Τέλος, φωνόνια προερχόμενα από το άκρο της ζώνης μετατρέπονται σε φωνόνια κράματος, όπως υποδεικνύει και το μεγάλο εύρος των γραμμών Raman για αυτά στην Εικ.3. Η μεγάλη ευαισθησία των φωνονίων αυτών στη ατομική δομή της επιφάνειας, όπως συμπεραίνεται από τις μεγάλες τιμές της απόκλισής τους, τα καθιστά τα πιό καθοριστικά στον χαρακτηρισμό της ενδοεπιφάνειας[4δ].

Εχει διατυπωθεί η άποψη[10] ότι η χαλάρωση του g=0 κανόνα επιλογής, που προκαλείται λόγω αταξίας στο δείγμα, επιτρέπει την εμφανιση επιφανειακών φωνονίων ηλεκτροστατικής προέλευσης στο φάσμα Raman, σαν μια ευρεία ζώνη στην περιοχή των 280cm⁻¹. Το δυναμικό πρότυπο[9] προβλέπει την ύπαρξη επιφανειακών φωνονίων για το ιδανικό ΥΠ στην περιοχή αυτή. Στην Εικ.3γ συγκρίνουμε το φάσμα Raman για ένα (5,5) ΥΠ με τραχείες επιφανειες, όπου η ενεργός μάζα του κράματος υπολογίστηκε για το άπειρο κράμα (παράλειψη οριακών συνθηκών[31) και



Εικ.1.Συχνότητες (ΔΟ)1 φωνονίων τύπου-GaAs. Model 1: 4 άτακτα επίπεδα, 2 γύρω από κάθε επιφάνεια. Model 2: 2 άτακτα επίπεδα στη μία επιφάνεια μόνο. Model 3: 2 άτακτα επίπεδα, ένα στην κάθε επιφάνεια. Σύνθεση κράματος 50%-50%. Κατακόρυφα τμήματα υποδηλώνουν τις πειραματικές μετρήσεις[4].



Εικ.2. Ξεδίπλωμα ζώνης για τα ΥΠ (5,5) και (10,10) με τέσσερα άτακτα επίπεδα, δύο σε κάθε επιφάνεια (model 1) και σύνθεση κράματος 50%-50%.



Εικ.3.Φάσμα Raman για το (5,5) ΥΠ με τέσσερα άτακτα επίπεδα, δύο σε κάθε _επιφάνεια,και σύνθεση κράματος 50%-50%. (a) $Z(XY)\overline{Z}$ kal (b) Ζ(ΧΧ)Ζ γεωμετρίες. Διακεκομμένη γραμμή = ιδανικό Υ/Π, πλήρης γραμμή CPA για Υ/П. (c) Σύγκριση της CPA για το ΥΠ με την CPA για τον άπειρο κρύσταλλο, στην περιοχή συχνοτήτων όπου εμφανίζονται τα επιφανειακά φωνόνια ηλεκτροστατικού χαρακτήρα.

για το διδιάστατο κράμα στη ενδοεπιφάνεια του ΥΠ. Στη δεύτερη περίπτωση, όπου η σύζευξη μεταξύ περιορισμένων και επιφανειακών φωνονίων, λόγω της αταξίας, είναι δυνατή, το φάσμα εμφανίζει τη χαρακτηριστική ευρεία ζώνη γύρω από τα 280cm⁻¹, επαληθεύοντας την παραπάνω πρόβλεψη.

Η μακροσκοπική (g=0) οπτική ανισοτροπία του ΥΠ υπολογίζεται συγκρίνοντας τις θέσεις της κύριας κορυφής Raman στην οπισθοσκέδαση και την εμπροσθοσκέδαση[11]. Τα αποτελέσματά μας φαίνονται στον Πίνακα 1. Η μίξη των στοιχείων στην ενδοεπιφάνεια ομοιογενοποιεί ως ένα βαθμό το ΫΠ και συνεπώς μειώνει την ανισοτροπία σε σχέση με το ιδανικό ΥΠ. Το φαινόμενο είναι εντονότερο σε λεπτότερα δείγματα. Για το (5,5) ΥΠ, ενώ (ΔΟ)1 κορυφή είναι πολύ κοντά στην πειραματική τιμή (287cm⁻¹), η υπολογισμένη μείωση της ανισοτροπίας (7cm⁻¹)είναι μεγαλύτερη της πειραματικής (4cm⁻¹)[11]. Πιστεύουμε ότι αυτό μπορεί να οφείλεται δημιουργία πολαριτονίων, αλλά το σημείο αυτό υπερβαίνει τα όρια της παρούσας μελέτης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Συχνότητες (cm⁻¹) του (Δ O)₁ φωνονίου τύπου-GaAs.

	(3,	3) УП	(5,5) ҮП			
Γεωμετρία	Ιδανικό	Ατελές	Ιδανικό	Ατελές		
Z(XY)Z	286.0	279.5	288.7	287.2		
Z(XY)Z	274.9	273.5	279.0	280.5		
Ανισ/πία	11.1	6.0	9.7	6.7		

Συμπερασματικά, μελετήσαμε το φάσμα Raman του GaAs/AlAs(001) ΥΠ μικροσκοπικά τραχείες ενδοεπιφάνειες και δείξαμε цε ότι η επιφανειακή τραχύτητα μπορεί να ερμηνεύσει μια σειρά πειραματικών παρατηρήσεων (αποκλίσεις Raman απο σκέδαση νετρονίων, εμφάνιση επιφανειακών φωνονίων, μείωση οπτικής ανισοτροπίας). Τέλος, ρεαλιστικά πρότυπα δυναμικής πλέγματος σε συνδιασμό με τη CPA μπορούν να αποτελέσουν ένα εύχρηστο θεωρητικό μέσο χαρακτηρισμού της ατομικής δομής υπερπλεγμάτων.

- [1] B.Jusserand and M.Cardona, in "Light Scattering in Solids" (Springer-Verlag, Berlin, 1989), Vol.5.
- [2]
- B.Jusserand and D.Paquet, Phys.Rev.Lett.56,1752 (1986) B.Jusserand, F.Alexandre, D.Paquet and G.LeRoux, [3] Appl.Phys.Lett.47,301 (1985)
- [4] M.Nakayama, K.Kubota, H.Kato, S.Chika, N.Sano, Solid State Com mun. 53, 493 (1985). A.Ishibasi, M.Habashi, Y.Mori, K.Kaneko, S.Kanado, N.Watanabe, Phys.Rev.B33,2887 (1936). M.Cardona, T.Suemoto, N.E.Christien, T.Isu, K.Ploog, ibid. 36,5906 (1987). G.Fasol, M.Tanaka, H.Sakaki, Y.Horikoshi, ibid. 38,6056 (1983).
- [5] G.Kanellis, Phys. Rev. B35, 746 (1987)
- [6] S.Baroni, P.Giannozzi, E.Molinari, Phys.Rev.B41,3870 (1990). E.Molinari, S.Baroni, P.Giannozzi, S.de Gironcoli, in "Proc. 20th Inter.Conf. on Physics of Semiconductors", Thessaloniki, Greece, 1990, eds. E.Anastassakis & J.Joannopoulos (World Scientific, Singapore, 1990), p.1429.
- [7] D.Kechrakos, P.R.Briddon, J.C.Inkson, Phys.Rev.B44,9114 (1991)
- [8] K.Kunc, M.Balkanski, M.Nusimovici, Phys.St.Sol.3 72,229 (1975)
- [9] S.F.Ren, H.Chen, Y.C.Chang, Phys.Rev.B37, 8899 (1989)
- [10] A.K.Sood, J.Menendez, M.Cardona, K.Ploog, Phys.Rev.Lett. 54, 2115 (1985)
- [11] B.Jusserand, F.Mollot, D.Paquet, Surf.Sci. 228, 151 (1990).

Interference by multiple reflections from a birefringent, optically-active plane-parallel plate

Tingdun Wen, Y.S. Raptis, E. Anastassakis Department of Physics, National Technical University Zografou 157 80, Athens, Greece

We have studied the interference pattern of multiple reflections from a uniaxial birefringent, optically-active plane-parallel plate. Due to birefringence, a beam of light will split into an ordinary and an extraordinary beam. In addition, the plane of polarization of each beam will rotate because of optical activity. After each reflection the number of beams is doubled. During each crossing of the plate the phase difference between the two beams is increased by a fixed amount. The calculated results show that the finesse of this Fabry-Perot-like etalon is substantially larger than that of the usual Fabry-Perot etalon, the exact magnitude depending on the ratio of the refractive indices n and n.

1. Introduction

The multiple beam interference pattern of a plane-parallel plate is essential in understanding the operation of a Fabry-Perot (FP) etalon, as an optical device for spectroscopic studies. The quality of the interference pattern is determined by three factors : (i) the finesse, equal to the ratio of the separation of two adjacent fringes and the width at half maximum of the fringe, (ii) the peak transmission, namely the maximum peak intensity of the fringe normalized to that when the etalon is removed, (iii) the contrast factor, i.e., the ratio of maximum and minimum normalized transmissions. Extensive studies have been made, aiming at the improvement of these three factors. The finesse, in particular, is improved by increasing the number of interfering beams. It is therefore important to increase the number of interfering beams, while keeping fixed the phase difference between any two such consecutive beams. Some researchers have suggested recently that for light propagating through a cubic, optically-active plane-parallel plate²⁻⁴, the results show limited improvement only5. In this work, we have studied a Upon uniaxial. birefringent. optically-active, plane-parallel plate (BOA). entering a BOA plate, a beam of light splits into two beams: the ordinary (o) and the extraordinary (e). In addition, the plane of polarization of each beam rotates by a certain angle per unit length of propagation inside the plate (specific angle), because of optical activity. After each reflection, either beam splits into two new o and e beams. Thus, after n reflections, the initial beam has produced 2ⁿ new beams with a fixed phase difference between any two consecutive beams. Our analysis shows that the finesse of a BOA plate is improved compared to that of an isotropic cubic plate.

2. Multiple reflection of polarized light from a birefringent, opticallyactive plane parallel plate

First, we consider the multiple reflections of polarized light of vacuum wavelength λ from a uniaxial, birefrigent, optically-active plate of thickness d (Fig. 1a). The refractive indices for the e and o beams are n and n respectively, and the angle of incidence is α . The angle between the



Fig. 1. А beam of plane-polarized light beams, (a) splits into two е and 0 The total number of beams doubles after each reflection. (b) After entering amplitude E the plate, Ψ relative beam of polarized angle to the а at an optical axis, splits into an o and an e beam of amplitudes E and E e1

polarization plane and the optical axis of the plate is Ψ (Fig. 1b). The direction of the optical axis Z in Fig. 1(a) is perpendicular to the plane of the paper. Suppose the optical activity produces left-rotation of the plane of polarization for an observer ahead of the beam. Inside the plate the beam splits into the o and e beams of amplitudes E_{o1} and E_{e1} , respectively, imme-

diately after entering the plate. These are:

$$E_{e1} = tE_{o} \cos \Psi$$
(1)
$$E_{o1} = tE_{o} \sin \Psi,$$
(2)

where E_{o} is the incident amplitude of the beam just before entering the plate, and t is the amplitude transmissivity.

In Fig. 2, we designate by Θ_0 and Θ_e the angles by which the polarization plane of the o and e beam rotates in propagating from the one side of the plate to the other. These two angles are not equal, since both the beam path and the specific angle of o and e light are different, in general. It turns out that setting $\Theta_0 \approx \Theta_e$ will affect the amplitudes at the reflection point B_1 by a few percent only. The two beams E_{o1} and E_{e1} will split into four beams after reflection, at B_1 , since their refractive indices are different $(n_0 \neq n_e)$. These four beams at B_1 , immediately after reflection, are

$$E_{e2} = trE_{o}\cos\Psi\cos\Theta, \qquad E_{e2}' = -trE_{o}\sin\Psi\sin\Theta$$
 (3)

$$\mathsf{E}_{o2} = \mathsf{tr} \mathsf{E}_{o} \sin \Psi \cos \Theta, \qquad \qquad \mathsf{E}_{o2}' = \mathsf{tr} \mathsf{E}_{o} \cos \Psi \sin \Theta, \tag{4}$$

where r is the amplitude reflectivity (i.e., $r^2 + t^2 = 1$, assuming no absorption). In Eq. (3) the minus sign is equivalent to a phase difference π relative to E_{e2} caused by optical activity. At B_1 there are, of course, two transmitted beams.

Next we generalize and examine the situation after n reflections starting

with the one at B_1 (n=1). At the site of the nth reflection, there is a group of 2^n beams leaving the plate; half of them are o and half are e beams. The group leaves the plate from the upper (lower) surface when n is even (odd). Consider n=2m-1 where m=1, 2....The number of beams comprising the mth



group (through the lower surface) is 2^{2m-1} . The phase difference between any two such groups (e.g. mth and m'th) is a function of δ and Δ , where $2\delta = 4n_{e}nd/\lambda \cos \alpha_{e}$ is the absolute phase delay of the e-beam between the mth and (m+1)th transmission, and $2\Delta = 4\pi d(n_{o}/\cos \alpha_{o} - n_{e}/\cos \alpha_{e})/\lambda$ is the phase difference between the o- and e-beam developed between the mth and the (m+1)th transmission. Each beam of the mth group is partly polarized parallel to the optical axis, and partly perpendicular to it. We have found, after a lengthy computation, that the total field component perpendicular to the optical axis, of all beams comprising all groups m=1, 2,...L, after leaving the lower surface of the plate, is

$$E^{\perp} = E_{o1} \sum_{m=1}^{L} r^{2(m-1)} e^{i(2m-1)\delta} \sum_{v=0}^{m-1} (-1)^{v} C^{2(m-v)-1} S^{2v} \sum_{k_{v}=2v}^{2m-1} e^{i(k_{v}-v)\Delta} B_{mvk_{v}}^{(1)}$$

+ $E_{e1} \sum_{m=1}^{L} r^{2(m-1)} e^{i(2m-1)\delta} \sum_{v=0}^{m-1} (-1)^{v+1} C^{2(m-v-1)} S^{2v+1} \sum_{k_{v}=2v}^{2(m-1)} e^{i(k_{v}-v+1)\Delta} B_{mvk_{v}}^{(2)}$ (5)

$$B_{mvk_{v}}^{(1)} = \sum_{k_{v}^{1}=1}^{k_{v}-2v+1} \sum_{k_{v}^{2}=1}^{k_{v}^{1}} \sum_{k_{v}^{1}=1}^{k_{v}^{1}-2} \sum_{k_{v}^{1}=1}^{2m-k_{v}} \sum_{k_{v}^{1}+1}^{k_{v}^{1}+1} \sum_{k_{v}^{1}+1}^{k_{v}^{1}+1} \sum_{k_{v}^{1}+1}^{k_{v}^{1}+1} \sum_{k_{v}^{1}+1}^{k_{v}^{2}+1} \sum_{k_{v}^{2}+1}^{k_{v}^{2}+1}$$
(6)

$$B_{mvk_{v}}^{(2)} = \sum_{k_{v}^{1}=1}^{k_{v}^{2}-2v+1} \sum_{k_{v}^{2}=1}^{k_{v}^{2}-1} \sum_{k_{v}^{2}=1}^{k_{v}^{2}-1} \sum_{k_{v}^{2}=1}^{2m-k_{v}^{2}-1} \sum_{k_{v}^{2}=1}^{2m-k_{v}^{2}-1} \sum_{k_{v}^{2}=1}^{k_{v}^{2}-1} \sum_{k_{v}^{2}=1}^{k_{v}^{2}-1} \sum_{k_{v}^{2}=1}^{2w-k_{v}^{2}-1} (7)$$

with C=cos Θ , S=sin Θ . If v=0, $B_{mok_v}^{(2)}$ =1; if v=0, k_v =0, $B_{moo}^{(1)}$ =1; if v=0, $k_v \neq 0$, $B_{mvk_v}^{(1)}$ =0.

3. Results

The interference of the transmitted light manifests itself through the intensity pattern produced. In the present case of L transmissions, through the lower surface, the intensity perpendicular to the optical axis is

$$|E^{\perp}|^{2} = E^{\perp}E^{\perp^{*}} = E_{01}^{2} \left[\sum_{m_{1}=1}^{L} W_{00m}^{(1)} + 2\sum_{p_{1}=1}^{2} \cos p_{1}\Delta \sum_{m_{1}=1}^{L} W_{p_{1}0m_{1}}^{(1)} + 2\sum_{Q_{1}=1}^{L} \sum_{p_{1}=-2(L-Q_{1}-1)}^{2} \cos (2Q_{1}\delta + p_{1}\Delta) - \sum_{m_{1}=Q_{1}+1}^{L} W_{p_{1}Q_{1}m_{1}}^{(1)} \right] + E_{01}^{2} \left[\sum_{m_{2}=1}^{L} W_{00m_{2}}^{(2)} + 2\sum_{p_{2}=1}^{2} \cos p_{2}\Delta \sum_{m_{2}=1}^{L} W_{p_{2}0m_{2}}^{(2)} + 2\sum_{Q_{2}=1}^{2} \cos p_{2}\Delta \sum_{m_{2}=-1}^{L} W_{p_{2}0m_{2}}^{(2)} \right] + 2\sum_{Q_{2}=1}^{L-1} \sum_{p_{2}=-2}^{2} (\cos (2Q_{2}\delta + p_{2}\Delta)) \sum_{m_{2}=Q_{2}+1}^{L} \frac{W_{p_{2}}^{(2)}}{p_{2}Q_{2}m_{2}} \right] - 2E_{01}E_{01}\sum_{Q_{3}=0}^{L-1} \sum_{p_{3}=-(2L-2Q-1)}^{2} \cos (2Q_{3}\delta + p_{3}\Delta) \sum_{m_{3}=Q_{3}+1}^{L} W_{p_{3}}^{(3)} - 2E_{01}E_{01}\sum_{Q_{4}=1}^{L-1} \sum_{p_{4}=-2}^{2L-1} \cos (2Q_{4}\delta + p_{4}\Delta) \sum_{m_{4}=Q_{4}+1}^{L} W_{p_{4}}^{(4)} \right]$$
with

with

$$W_{P_{1}Q_{1}m_{1}}^{(1)} = \sum_{v_{1}=0}^{m_{1}-1} \sum_{k_{v}=2v}^{2m_{1}-1} \sum_{v_{1}=0}^{(m_{1}-Q_{1}-1)} \sum_{k_{v}'}^{2(m_{1}-Q_{1})-1} F_{m_{1}v_{1}k_{v_{1}}}^{(1)} F_{m_{1}-Q_{1})v_{1}'k_{v_{1}}'}^{(1)},$$
(9a)

where the factor $F^{(1)}F^{(1)}$ is nonzero only if

$$P_{1} = (k_{v_{1}} - v_{1}) - (k_{v_{1}} - v_{1}').$$
(9b)

Likewise,

$$\mathbf{W}_{p_{2}Q_{2}m_{2}}^{(2)} = \sum_{v_{2}=0}^{m_{2}-1} \sum_{k_{v_{2}}=2v_{2}}^{(2)} \sum_{v_{2}'=0}^{(m_{2}-Q_{2}-1)} \sum_{k_{v_{2}}'=2v_{2}'}^{(2)} F_{m_{2}v_{2}k_{v_{2}}}^{(2)} F_{(m_{2}-Q_{2})v_{2}k_{v_{2}}}^{(2)},$$
(10a)

where the factor $F^{(2)}F^{(2)}$ is nonzero only if

$$p_2 = (k_{v_2} - v_2) - (k_{v_2} - v_2').$$
(10b)

$$W_{P_{3}Q_{3}m_{3}}^{(3)} = \sum_{v_{3}=0}^{m_{3}-1} \sum_{v_{3}=2v_{3}}^{2m_{3}-1} \sum_{v_{3}'=0}^{(m_{3}-Q_{3})-1} \sum_{k_{v_{3}}'=2v_{3}'}^{2m_{3}-Q_{3}'-1} F_{m_{3}v_{3}k_{v_{3}}}^{(1)} F_{m_{3}'Q_{3}'v_{3}}^{(2)} F_{m_{3}'Q_{3}'v_{3}'v_{3}}^{(2)}$$
(11a)

where the factor $F^{(1)}F^{(2)}$ is nonzero only if

$$P_3 = (k_{v_3} - v_3) - (k_{v_3} - v_3) - 1$$
, and (11b)

$$W_{p_{4}Q_{4}m_{4}}^{(4)} = \sum_{v_{4}=0}^{m_{4}-1} \sum_{k_{v_{4}}=2v_{4}}^{2(m_{4}-1)} \sum_{v_{4}'=0}^{m_{4}-Q_{4}-1} \sum_{k_{v_{4}}'=2v_{4}'}^{2(m_{4}-Q_{4})-1} F_{m_{4}v_{4}k_{v_{4}}}^{(2)} F_{(m_{4}-Q_{4})v_{4}'k_{v_{4}}'}^{(1)},$$
(12a)

where the factor $F^{(2)}F^{(1)}$ is nonzero only if

$$P_4 = (k_{v_4} - v_4 + 1) - (k_{v_4} - v_4').$$
(12b)

The F-factors are defined as follows:

$$F_{mvk_{v}}^{(1)} = r^{2(m-1)}(-1)^{v} C^{2(m-v)-1} S^{2v} B_{mvk_{v}}^{(1)}$$
(13)

$$F_{mvk_{v}}^{(2)} = r^{2(m-1)}(-1)^{v} C^{2(m-v-1)} S^{2v+1} B_{mvk_{v}}^{(2)}.$$
 (14)

When the polarization plane of the incident light is parallel to the optical axis (Ψ =0), then $|E^{\perp}|^2$ becomes equal to the first bracket in Eq. (8), and when the plane is perpendicular to the optical axis (Ψ = π /2), it becomes



Fig. 3. (a) Interference pattern from an isotropic plate. (b) Interference pattern from a BOA.

equal the second bracket of Eq. (8). Minor modifications to Eqs. |(13) and (14) allow one to reach similar expressions for the intensity $|E^{|}|^2$ polarized parallel to the optical axis.

Figure 3(a) shows the frinaes of an optically isotropic (nonbirefringent. not optically-active) plate. The abscissa is the phase difference for a single traversal (e.g., A,B, of Fig. 1a) in degrees. The ordinate is the intensity of the fringes in units of $E_2^2 t^2$. We have used $r^2 = 0.95$. L=10 and plane-polarized light (E₂).

Figure 3(b) is the calculated interferogram from a birefringent, optically-active plate based on Eq. (8). The axes and units are as in Fig. 3(a). Furthermore, L=10, r^2 =0.95, Θ =60°, Ψ =75°, and $(n_e n_o)/n_e$ =0.2. We notice

that some fringes are strengthened, some are weakened, as a result of the combined effect of birefringence and optical activity. Obviously, the missing intensity of the weak fringes has been transferred to the strong ones.

If, in some way, one could filter out the weak fringes and kept the strong ones, the finesse of the plate would become 10 times higher than that of the isotropic plate (a). The strongest of the small fringes is one third of the strong ones, while the strong fringes are nearly the same as those of the isotropic plate. As L is increased, the small fringes become even smaller compared to the strong ones; the strong fringes remain nearly the same as those of the isotropic plate, which also gain intensity. In comparing the patterns (a) and (b), it should be remembered, however, that the latter corresponds to $|E^+|^2$, while the former corresponds to the total throughput of the isotropic plate; in both cases we have taken $r^2 = 0.95$.

4. Conclusion

The fringe pattern in a birefringent, optically-active plate is affected by four factors: (i) the specific angles of rotation, (ii) the refractive index difference $(n_o - n_e)$, (iii) the angle Ψ , and (iv) the phase delay δ for a single traversal. With a careful choice of these four factors, it is possible, in principle, to produce a plate of superior performance compared to the isotropic one.

References

- 1. M. Born and E. Wolf, Principles of Optics (Pergamon, NY, 1959), p. 322.
- 2. M.P. Silverman, J. Opt. Soc. Am. A13, 830 (1986).
- 3. S. Bassiri, C.H. Papas and N. Engheta, J. Opt. Soc. Am. A5, 1450 (1988).
- 4. A. I. Miteva and I.J. Lalov, J. Phys. Condens. Matter 2, 527 (1991).
- 5. I. J. Lalov and A. I. Miteva, J. Mod. Optics 138, 395 (1991).

ΜΕΛΞΥΥ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΛΙΑΝ ΥΨΗΛΩΝ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ ΣΤΟ C2M0O4 ME TH BOHΘΕΙΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN

Δ. Χριστόφιλος*, Σ. Βές και Γ. Κουρούκλης*

* Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνική Σχολή Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 540 06 Θεσσαλονίκη.

Στην εργασία αυτή γίνεται μελέτη των φασμάτων Raman της ενώσεως CaMoQ, σα συνάρτηση της εφαρμοζομένης υδροστατικής πίεσης, έως 20 GPa, σε θερμοκρασία δωματίου. Το CaMoQ, υπό κανονικές συνθήκες εμφανίζει τετραγωνική συμμετρία κρυσταλλούται δε στη δομή scheelite (C_6^{4h}) Από τη μελέτη των φασμάτων Raman του παραπάνω υλικού προέκυψε στι αυτό υφίσταται μία αντιστρεπτή μεταβολή φάσεως στα 8.2 ± 0.2 GPa ενώ υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις τομής τρόπων διαφορετικής συμμετρίας περίπου στά 11.0 GPa. Από τοις 13 αναμενόμενοις ενεργοίς Raman τρόπους παρατηρήθηκαν ευκρινώς οι 11 διαχωρισμένοι σε εσωτερικούς (internal) και εξώτερικούς (external). Οι πρώτοι καλύπτουν την ενεργειακή περιοχή 220 - 950 cm⁻¹ ενώ οι δεύτεροι εκτείνονται έως τα 220 cm⁻¹. Για όλους τους παρατηρήθέντες τρόποις στη δομή scheelite, υπολογίσθηκαν οι παράμετροι mode Grûneisen γ_i και οι οποίες βρέθηκαν θετικές. Για τους τρόπους της υψηλής φάσεως υπολογίσθηκε η παράμετρος $\Gamma_i = 1/ω-∂ω/∂p$. Απο την συχυστική εξάρτηση γ_i συνάγονται συμπερόσματα όσον αφορά την ύπαρξη κάποιας "μεταξύ των δυνάγμεων.

1. Εισαγωγή

Το CaMoO₄ ανήκει στα μολυβδενικά και βολφραμικά άλατα αλκαλικών γαιών τα οποία κρυσταλλούνται στη δομή scheelite C_{4k}^6 (I4_{1/a}) και τα οποία χρησιμοποιούνται κατά κόρον ως υλικά υποδοχής ανοργάνου P και ιδίως ιόντων σπανίων γαιών τόσο για την κατασκευή Laser όσο και την μελέτη της μεταφοράς "ηλεκτρονικής ενέργειας" μεταξύ των ιόντων της σπάνιας γαίας^{1,2}. Τα φάσματα Raman και infrared του CaMoO₄, υπό κανονικές συνθήκες, έχουν μετρηθεί στίς εργασίες.^{2,3} Oι Nicol et al ⁴ μελέτησαν υπό πίεση το φάσμα Raman του CaMoO₄ για πιέσεις μέχρι 4.0 GPa, αναφέρουν δε μια διάσπαση των E_g τρόπων στα 117 και 797 cm⁻¹ για πιέσεις μεγαλύτερες των 2.7 GPa την οποία και απέδωσαν σε μεταβολή φάσεως απο τη δομή scheelite στη δομή του βολφραμίτου. Στη παρούσα εργασία παρουσιάζονται προκαταρκτικά αποτελέσματα της μελέτης του CaMoO₄ με φασματοσκοπία Raman για υδροστατικές πιέσεις που εκτείνονται έως 20 GPa, όπου δεν επιβεβαιώνεται η διάσπαση των εν λόγω κορυφών αλλά παρουσιάζονται για πούτης τάξεως μεταβολή φάσεως γύρω στα 8.2 ± 0.2 GPa σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πειραματικά μας αποτελέσματα συζητούνται και συγκρίνονται με αυτά της βιβλιογραφίας.

2. Υλικό και Πειραματικά

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν μικρά τεμάχια, μήκους περίπου 100 μm και πάχους μερικών δεκάδων μm, μονοκρυστάλλου CaMoO₄ τα οποία ήταν εξαιρετικά διαφανή υπό κανονικές συνθήκες και τα οποία τοποθετήθηκαν μαζί με ψήγματα ρουμπινιού μέσα στην κυψελίδα υψηλών πιέσεων διαμαντιών τύπου Bell and Mao. Ως μέσο διάδοσης της υδραστατικής πίεσης χρησιμοποιήθηκε το καθιερωμένο μίγμα μεθανόλης-αιθανόλης 4:1 το οποίο εξασφαλίζει υδροστατική συμπεριφορά έως 11GPa με αποκλίσεις της τάξεως του 2.5% μέχρι τα 20 GPa. Τα φάσματα Raman καταγράφηκαν στη γεωμετρία της σχεδόν οπισθοσκέδασης με τη βοήθεια ενός διπλού μονοχρωμάτορα SPEX ενώ για την ανίχνευσή του σήματος χρησιμοποιήθηκε φωτοπολλαπλασιαστής GaAs συνδεδεμένος με σύστημα καταμετρήσεως φωτονίων. Η διακριτική ικανότητα του συστήματος ήταν 2.5 cm⁻¹. Για τη διέγερση του φάσματος Raman χρησιμοποιήθηκε η πράσινη γραμμή 514.5 nm του Ar⁺ με ισχύ περίπου 50 mW.

3. Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο Σχ. 1 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman του CaMoO₄ για τέσσερες διαφορετικές πιέσεις. Το φάσμα στα 3.33 GPa έχει καταγραφεί κατα το στάδιο της μειώσεως της πιέσεως



Σχ.1: Φάσματα Raman του CaMoO₄ σε θερμοκρασία δωματίου τόσο στην χαμηλής πίεσης φάση (scheelite), όσο και στην υψηλής πίεσης φάση, η οποία επιβεβαιώνεται και απο την εμφάνιση της κορυφής που σημειώνεται με βέλος. Το φάσμα στην πίεση των 3.3 GPa καταγράφηκε κατά την διαδικσία μείωσης της πίεσης. Οι εντάσεις όλων των φασμάτων εκτός αυτού σε πίεση 1 bar πολλαπλασιάστηκαν επί δύο για μεγαλύτερη ευκρίνεια.

ενώ στα Σχ. 2α και 2β φαίνεται η εξάρτησή των απο την πίεση. Η ταυτοποίηση των συχνοτήτων των ενεργών φωνονίων που παρατηρήθηκαν έγινε με βάση τον αναμενόμενο αριθμό φωνονίων εξαιτίας της συμμετρίας και τις δημοσιευμένες τιμές των στη βιβλιογραφία.

Το CaMoO₄ έχει τη συμμετρία της ομάδος χωρου C_{4b}^6 με δύο χημικές μονάδες ανά στοιχειώδη κυψελίδα. Απο τη θεωρία ομάδων προκύπτει ότι στο κέντρο της ζώνης του Brillouin οι 3N = 36 βαθμοί ελευθερίας των 12 ατόμων κατανέμονται στις συμμετρίες:

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u$$

απο τις οποίες οι 13 άρτιες (g) αποτελούν τις ενεργές κατά Raman συχνότητες.

Από τις 13 αναμενόμενες συχνότητες παρατηρήθηκαν οι 11. Απουσιάζουν η εξαιρετικά ασθενική Βε στα 219 cm^{-1 2,3} η οποία επικαλύπτεται απο την ισχυρή A_σ στα 205 cm⁻¹ (διαχωρίζεται μόνο σε ατμοσφαιρική πίεση και εκτός κυψελίδος) και η χαμηλότερη στα 110 cm⁻¹ η οποία παρουσιάζει ισχυρή αλληλεπίδραση με τη γραμμή πλάσματος στα 117 cm⁻¹ και η οποία οφείλεται στην κίνηση $MO_4(z)$ - $MO_4(z)$ (πειράματα για τον διαχωρισμό και αυτών των κορυφών βρίσκονται σε εξέλιξη). Οι υπόλοιπες συμφωνούν εντός ± 3cm⁻¹ με αυτές της βιβλιογραφίας.

Απο τους παραπάνω τρόπους οι επτά είναι εσωτερικοί τρόποι των τετραέδρων MoO_4 και καλύπτουν την περιοχή συχνοτήτων πάνω από τα 220 cm⁻¹ ενώ οι τρόποι με συχνότητα έως τα 200 cm⁻¹ οφείλονται σε εξωτερικούς.(Για περισσότερες λεπτομέρειες βλέπε αναφορές 2 και 3). Απο το Σχ. 2 προκύπτει ότι αυξανομένης της πιέσεως όλες οι κορυφές(με την επιφύλαξη ότι μπορεί να μην έχει καταγραφεί χαμηλότερη συχνότητα που αντιστοιχεί του φάσματος) μετακινούνται προς μεγαλύτερες ενέργειες χωρίς καμιά αισθητή διαφοροποίηση του φάσματος. Για πιέσεις μεγαλύτερες των 4.0 GPa η κορυφή A_g στα 880 εμφανίζει μια διάσπαση σε δύο επιπλέον κορυφές. Η διάσπαση αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως προπομπός της



Σχ. 2α: Μεταβολή των κορυφών Raman στην περιοχή των εξωτερικών (external) ενεργών τρόπων δόνησης του CaMoO₄, συναρτήσει της υδροστατικής πίεσης. Η εξαιτίας της πίεσης επαγόμενη μεταβολή φάσης στα 8.2 GPa φαίνεται καθαρά τόσο απο την μεταβολή της κλίσης των εν λόγω τρόπων δόνησης καθώς και απο την εμφάνιση νέων.

Σχ.2β: Μεταβολή των κορυφών Raman στην περιοχή των εσωτερικών (internal) ενεργών τρόπων δόνησης του CaMoO4, συναρτήσει της υδροστατικής πίεσης. Η εξαιτίας της πίεσης επαγόμενη μεταβολή φάσης στα 8.2 GPa φαίνεται καθαρά απο την μεταβολή της κλίσης των εν λόγω τρόπων δόνησης.

μεταβολής φάσεως που παρατηρείται σε υψηλότερες πιέσεις. Αυτού του είδους η συμπεριφορά εμφανίζεται σε αρκετά υλικά⁵. Καθώς η πίεση πλησιάζει την $P_c = 8.2 \pm 0.2$ GPa ο κρύσταλλος, όταν παρατηρείται με τη βοήθεια ενός μικροσκοπίου, γίνεται απο παντελώς διαφανής λιγότερο διαφανής και εμφανίζει texture. Για την ίδια πίεση σημαντικές αλλαγές παρατηρούνται στα φάσμα Raman. Όλες οι γραμμές εμφανίζουν σχετική διεύρυνση ενώ παρατηρείται και η εμφάνιση μιας καινούργιας κορυφής στα 261 cm⁻¹ στα 8.2 GPa. Επίσης απο το Σχ. 2 παρατηρούμε ότι στην P_c εμφανίζεται μια σημαντική μείωση της κλίσεως για αρκετές συχνότητες φωνονίων, ενώ ταυτόχρονα ορισμένα διέρχονται χωρίς αισθητή μεταβολή στην κλίση τους ή στην τιμή τους. Μερικά μάλιστα εμφανίζουν αρνητική κλίση υποδηλώνοντας ότι θα πρέπει να αναμένεται και νέα μεταβολή φάσεως. Όμως μέχρι τα 20 GPa δεν παρατηρήθηκε καμμία νέα μεταβολή φάσεως.

Στον Πίνακα Ι παρατίθενται συνολικά οι ενεργειακές θέσεις και οι ρυθμοί μεταβολής των παρατηρηθέντων τρόπων. Επίσης για την δομή scheelite υπολογίσθηκαν και οι παράμετροι Grüneisen, $\gamma_i = (B_0/\omega_0) \cdot (\partial \omega / \partial p)$ των τρόπων. Η τιμή $B_0 = 85$ GPa υπολογίσθηκε με τη βοήθεια των ελαστικών σταθερων⁶. Για την φάση υψηλής πιέσεως υπολογίσθηκε η σχετική μεταβολή της κλίσεως $\Gamma_i = (1/\omega_0)\partial \omega / \partial p$. Από τον Πίνακα Ι προκύπτει οτι οι τιμές του γ_i κυμαίνονται μεταξύ 0.20 και 2.0 με όχι σαφή σχηματισμό δύο κατηγοριών που θα αντιστοιχούσαν στους εσωτερικούς και εξωτερικούς τρόπους δονήσεως. Αντίθετα η συχνοτική τους κατανομή υποδηλώνει κάποια "μεραρχία" στις δυνάμεις και όχι σαφή διαχωρισμό σε ισχυρές των εσωτερικών τρόπων και ασθενικές των εξωτερικών τρόπων.

Όσον αφορά τη φάση υψηλής πιέσεως δέν υπάρχουν κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το συγκεκριμένο υλικό. Γενικά θεωρείται αποδεκτό ότι οι ενώσεις με δομή sheelite μεταπίπτουν με την εφαρμογή υψηλών πιέσεων σε μονοκλινή με υποψήφιες δομές αυτή του

<u>ΠΙΝΑΚΑΣ Ι</u>: Συντελεστές γραμμικής προσέγγισης $ω(p)=\omega_0+a\cdot p$ για την μεταβολή με την πίεση των εξωτερικών και εσωτερικών τρόπων δόνησης. Οι τρόποι έχουν διαταχθεί κατ'αύξουσα τιμή της συχνότητος των. Για τη φάση χαμηλής πίεσης (scheelite) υπολογίσθηκαν οι παράμετροι Grüneisen $\gamma_i = (B_0/\omega_0) \cdot (\partial \omega/\partial p)$, όπου $B_0 = 85$ GPa, ενώ για την φάση υψηλής πίεσης οι ποσότητες $\Gamma_i = (1/\omega_0) \cdot (\partial \omega/\partial p)$.

Χαμηλής πίεσης φάση		Υψηλής πίεσης φάση		Χαμηλής πίεσης φάση			Υψηλής πίεσης φάση						
	ωο	α	γ _i	ωο	α	Γ _i		ωο	α	Υi	ωο	α	Γ _i
A/A	cm-1	cm ⁻¹ /kbar		cm-1	cm-1/kbar	kbar ^{.1}	A/A	cm-1	cm ⁻¹ /kbar		cm-1	cm ⁻¹ /kbar	kbar ⁻¹
Bg	110 ⁸												
1E ₈	145.21	0.20	1.17	148.75	0.26	1.53E-03	10Eg	795.25	0.26	0.28	855.28	-0.48	-5.84E-04
2Eg	193.57	0.39	1.71		Δ.Υ		12		Δ.Υ		786.44	0.45	5.46E-04
3A ₈	206.79	0.37	1.52	227.11	0.10	4.25E-04	13		Δ.Υ		894.98	-0.45	-5.29E-04
Bg	219 ⁸												
4		Δ.Υ		244.30	0.22	9.01E-04	14Bg	848.57	0.18	0.18	873.28	-0.12	-1.39E-04
SE _g	270.60	0.64	2.01	302.60	0.24	7.45E-04	15Ag	880.29	0.20	0.20	870.30	0.36	4.05E-04
6A ₈	323.90	0.23	0.60	322.60	0.24	7.01E-04	16	890.77	0.24	0.23	884.21	0.19	2.16E-04
7B ₈	330.00	0.44	1.13	352.83	0.15	4.11E-04	17	894.00	0.37	0.35		Δ.Υ	
8Bg	392.76	0.36	0.78	399.64	0.31	7.29E-04			•				
9E _g	403.72	0.43	0.91	415.31	0.34	7.67E-04							

a: Αναφ. 3 Δ .Υ. = Δ εν υπάρχει

βολφραμίτου και του HgMoO₄ οι οποίες ανήκουν αντίστοιχα στις ομάδες συμμετρίας χώρου $P_{2/c}(C_{2h}^4)$ ή $C_{2/c}(C_{2h}^6)^7$. Και οι δύο παρουσιάζουν ένα οκταεδρικό αριθμό σύνταξης του Μο αναφορικά με το Ο. Μια αύξηση του αριθμού συντάξεως συνήθως συνοδεύεται με αύξηση του του μήκους του δεσμού, γεγονός που είναι συμβιβαστό με το γεγονός της αυξήσεως του αριθμού συντάξεως. Έτσι είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι κάτι τέτοιο θα προκαλεί μια

μείωση των συχνοτήτων των τρόπων που συνδέονται με την έκταση του δεσμού W-O. Πράγματι, οι συχνότητες 880.3 και 848.6 cm⁻¹ παρατηρείται ότι παρουσιάζουν κάποια μικρή μετατώπιση προς μικρότερες ενέργειες για πιέσεις μεγαλύτερες της P_c . Η θεωρία ομάδων και για τις δύο δίνει οτι ο αριθμός των ενεργών τρόπων είναι:

$$\Gamma = 8A_g + 10B_g$$

δηλ. ουσιαστικά αίρεται ο εκφυλισμός της δομής scheelite. Και οι δύο αυτές δομές είναι στενά συνδεδεμένες με τη δομή του scheelite⁶. Αυτός πιθανά είναι και ο λόγος ότι στην υψηλής πιέσεως φάση εμφανίζεται: *i*) μόνο μιά καινούργια κορυφή, *ii*) μόνο διεύρυνση των προϋπαρχόντων κορυφών και *iii*) καθώς επίσης ότι δεν εμφανίζονται αισθητά άλματα στις συχνότητες παρά μόνο μεταβολές στίς κλίσεις των. Και τα τρία αυτά συμπτώματα συνηγορούν υπέρ του γεγονότος ότι η μεταβολή στόν όγκο κατά την μεταβολή αυτή θα πρέπει να είναι σχετικά μικρή. Ανάλογη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στα υλικά SrWO₄, PbMoO₄, CaWO₄, BaWO₄⁸, LiYF₄⁹. Πάντως μια ξεκάθαρη απάντηση σχετικά με τη φύση της υψηλής πιέσεως δομής θα μπορέσουν να δώσουν μόνο μετρήσεις ακτίων Χ υπό πίεση.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υποστηρίχθηκε εν μέρει απο την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας Νο. 89 Ε.Δ 491 .

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1 A. A. Kaminskii, Laser Crystals, 2nd ed. (Springer Verlag) (1990).
- 2 J. P. Roussel and R. Loudon, Proc. Phys. Soc. London 85, 1029, (1965); N. Ganguly and M Nicol, Phys. Status Sol. B79, 617, (1977)
- ³ S. P. Porto and J. F. Scott, Phys. Rev. 157, 716, (1967)
- 4 M. Nikol and J.F. Durana, J. Chem. Phys. 54, 1436, (1971)
- 5 S. Ves, Y. A. Pusep, K. Syassen and M. Cardona, Solid State Commun. 70, 257 260, (1989).
- 6 Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series Group III vol. 11, (1979) p. 61.
- 7 A.W. Sleight, Acta Crystallogr. Sect. B 28, 2899 (1972)
- 8 A. Jayaraman, B. Batlog, and L.G. VanUitert Phys. Rev. B 28, 4774, (1983)
- 9 Γ. Ραπτης και Κ. Ράπτης Πρακτικά VIII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κτάστασης Ιωάννινα, 23- 25 Σεπτεμβρίου, (1992)

ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ SiC(3C) ΚΑΙ ΤΟ SiC(6H)

Σ. Λογοθετίδης, Ι. Πεταλάς και Χ. Μ. Πολάτογλου Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 54 006

R. L. Johnson Institut fur Experimentalphysik, Universitat Hamburg Luruper Chaussee 149, 2000 Hamburg 50, Germany

M. Cardona Max-Planck-Institut fur Festkorperforschung Heisenbergstrasse 1, 7000 Stuttgart 80, Germany

Περίληψη: Στην εργασία αυτή πραγματοποιούνται μετρήσεις της διηλεκτρικής συνάρτησης του κυβικού (3C) και του εξαγωνικού (6H) bulk SiC στην ενεργειακή περιοχή 1.5-10 eV με την τεχνική της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας, χρησιμοποιώντας ως πηγές φωτός συμβατική λυχνία Xe και ακτινοβολία Σύγχροτρον. Μετρήσεις γίνονται στη θερμοκρασιακή περιοχή 80-800 K και αναλύονται με σκοπό τον προσδιορισμό της θέσης και της θερμοκρασιακής εξάρτησης των ενεργειακών χασμάτων. Επιπλέον υπολογίζεται η ανακλαστικότητα αυτών των υλικών και συγκρίνεται με δημοσιευμένα αποτελέσματα. Τέλος, πραγματοποιείται ο υπολογισμός των ενεργειακών ταινιών του SiC(3C) και τα αποτελέσματα συχετίζονται με αυτά που προκύπτουν από την ανάλυση της διηλεκτρικής συνάρτησης.

Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του SiC καθιστούν το υλικό κατάλληλο για ποικίλες εφαρμογές σε ηλεκτρονικές διατάξεις. Από την άλλη πλευρά, η θερμική, χημική και μηχανική αντοχή που εμφανίζει ευνοούν τη χρησιμοποίησή του σε κατασκευές υψηλής θερμοκρασίας και ισχύος. Καθώς τα όρια λειτουργίας των ηλεκτρονικών διατάξεων από συμβατικούς ημιαγωγούς (Si και GaAs) έχουν γίνει γνωστά, το ενδιαφέρον για διατάξεις βασισμένες στο SiC έχει αυξηθεί. Πρόσφατα επιτεύχθηκε η εναπόθεση λεπτών υμενίων SiC σε υποστρώματα ξένου υλικού (συνήθως πυριτίου) με τις μεθόδους χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) και επιταξίας μοριακής δέσμης (MBE) και ατομικών στρωμάτων (ALE). Στις νεώτερες εξελίξεις περιλαμβάνεται η κατασκευή κυανών LEDs, MOSFETs και μονοκρυσταλλικών wafers από SiC.^(1,2,3)

Το SiC εμφανίζει ισχυρό πολυτυπισμό. Τα πολύτυπά του έχουν μεταβλητό ενεργειακό χάσμα και είναι φυσικές υπερδομές.^[4] Το συνηθέστερο πολύτυπο είναι το κυβικό SiC(3C), που ονομάζεται και β-SiC, ενώ στο εξαγωνικό σύστημα το συνηθέστερο πολύτυπο είναι το SiC(6H). Στην παρούσα εργασία επικεντρωνόμαστε στις οπτικές ιδιότητες των δύο παραπάνω πολυτύπων στην ορατή και κοντινή υπεριώδη περιοχή. Είναι η πρώτη φορά που η διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού μετρείται σε αυτή την ενεργειακή περιοχή. Τα αποτελέσματα για το SiC(3C) συγκρίνονται με θεωρητικούς υπολογισμούς σύμφωνα με τη μέθοδο Linear Muffin-Tin Orbitals method (LMTO) σε συνδυασμό με τη Local Density Approximation (LDA), με σκοπό την εξαγωγή της ηλεκτρονικής δομής του υλικού και την σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα.

ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι ελλειψομετρικές μετρήσεις έγιναν σε μονοκρυστάλλους SiC(3C) και SiC(6H) που

αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο Bridgman. Το μέγεθος των δειγμάτων ήταν 0.8x0.8x0.1 cm³. Οι προς μέτρηση επιφάνειες στιλβώθηκαν με σκόνη Al₂O₃ και το disordered στρώμα που προέκυψε απομακρύνθηκε με chemical etching. Πριν την εισαγωγή τους στο VUV ελλειψόμετρο τα δείγματα υπέστησαν χημικό καθαρισμό με σκοπό την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων από την επιφάνεια. Ειδικότερα, θερμάνθηκαν διαδοχικά σε τριχλωροαιθυλένιο, ακετόνη και μεθανόλη και ξεπλύθηκαν με αποϊονισμένο νερό.

Οι μετρήσεις στην περιοχή 4.5-9.5 εV έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Ακτινοβολίας Σύγχροτρον BESSY στο Βερολίνο, ενώ αυτές στην περιοχή 1.6-5.6 εV στο Ινστιτούτο Max-Planck της Στουτγκάρδης. Ως πηγές φωτός χρησιμοποιήθηκαν ακτινοβολία Σύγχροτρον και συμβατική λυχνία Χε λευκού φωτός, αντίστοιχα. Το μετρούμενο μέγεθος είναι η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση ε(ω) (= ε₁(ω) + iε₂(ω)). Οι μετρήσεις λήφθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 80-800 K και υπό συνθήκες πολύ ύψηλού κενού (P < 10⁸ Torr). Η γωνία πρόσπτωσης και στις δύο διατάξεις ήταν 67.5°, ενώ η συλλογή των δεδομένων και η εξαγωγή των τιμών της διηλεκτρικής συνάρτησης έγινε με την τεχνική του περιστρεφόμενου αναλύτη.



ΙΙΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Στα Σχήματα 1 και 2 παρουσιάζεται η διηλεκτρική συνάρτηση του κυβικού (3C) και του εξαγωνικού (6H) SiC, αντίστοιχα, σε θερμοκρασία δωματίου και στην ενεργειακή περιοχή 2-10 eV (συνεχείς γραμμές). Το άμεσο ενεργειακό χάσμα των δύο υλικών SiC(3C) και SiC(6H) εμφανίζεται υψηλότερα από τα 4 eV. Το κύριο μέγιστο της ε₂(ω) ευρίσκεται γύρω στα 7.2 eV και και μετατοπίζεται ελαφρά με τη θερμόκρασία, λιγότερο από ότι συμβαίνει στα υλικά των ομάδων IV και III-V, εμφανίζει δε παρόμοια με αυτή του Διαμαντιού. Τα βέλη που σημειώνονται στο Σχήμα 1 δεικνύουν την ύπαρξη δομών στη διηλεκτρική συνάρτηση. Στο Σχήμα 2 με κλειστούς και ανοικτούς κύκλους παρατίθεται η δημοσιευμένη διηλεκτρική συνάρτηση του SiC(6H),¹⁵¹ η οποία εξάχθηκε από μετρήσεις ανακλαστικότητας και απορρόφησης, στις οποίες εφαρμόστηκε μετασχηματισμός Kramers-Kronig. Με τη διακεκομμένη γραμμή εικονίζεται η πειραματική δηλεκτρική συνάρτηση, από την οποία έχει αφαιρεθεί η συνεισφορά ενός επιφανειακού στρώματος SiO₂ πάχους 10 Α. Τα πειραματικά φάσματα της ε(ω) δεν εμφανίζουν ουσιαστικές διαφορές σε σύγκριση με αυτά της βιβλιογραφίας.

Οι παρατηρούμενες δομές στην ε(ω) σχετίζονται με διαταινιακές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις (interband transitions), οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην περιοχή των λεγόμενων κρίσιμων σημείων (CP's) στον χώρο των ορμών (k-space). Μέχρι τώρα έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να περιγραφεί βάσει αναλυτικών σχέσεων η διηλεκτρική συνάρτηση και η διασπορά των οπτικών σταθερών ως αποτέλεσμα διαταινιακών μεταπτώσεων με ακρίβεια. Στη μελέτη μας υιοθετούμε το μοντέλο της Συνδυασμένης Πυκνότητας Καταστάσεων (JDOS),^[6] το οποίο θεωρεί το φανταστικό μέρος ε₂(ω) της ε(ω) ως άθροισμα συνεισφορών από τα διάφορα κρίσιμα σημεία του υλικού. Η σχέση που περιγράφει την μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση ε(ω) γύρω από ένα 2D κρίσιμο σημείο εξάγεται ότι είναι:

$$\varepsilon(\omega) = C - Ae^{i\varphi} \ln(\omega - E + i\Gamma)$$

όπου Ε και Γ η ενεργειακή θέση και διαπλάτυνση της μετάπτωσης, Α η ισχύς ταλαντωτή και φ μία παράμετρος φάσης.

Πραγματοποιήσαμε προσομοίωση με βάση την παραπάνω σχέση στα φάσματα της δεύτερης παραγώγου της διηλεκτρικής συνάρτησης, με σκοπό να εξαγάγουμε το πλήθος και τις θέσεις των κρίσιμων σημείων. Η προσομοίωση έγινε στην ενεργειακή περιοχή 6-9 eV για τα δύο πολύτυπα του SiC. Στο SiC(3C) εμφανίζονται τέσσερις δομές, στις θέσεις 6.4, 6.9, 7.1 και 7.6 eV. Οι δομές στα 7.1 και 7.6 eV είναι γειτονικές και παρόμοιας ισχύος και δεν κατέστη δυνατό να προσομοιωθούν ως δύο διακριτά κρίσιμα σημεία. Ετσι, η ανάλυση με το παραπάνω μοντέλο αποκάλυψε τρία 2D κρίσιμα σημεία στις ενεργειακές θέσεις 6.450(24), 6.864(63) και 7.450(86) eV (θερμοκρασία δωματίου) με αντίστοιχες διαπλατύνσεις 211(34), 260(45) και 420(87) meV, αντίστοιχα. Η μετάπτωση στα 7.450 eV προσομοιώνει τις δύο δομές στα 7.1 και 7.6 eV και γι'αυτό έχει ιδιαίτερα μεγάλη διαπλάτυνση. Οι θερμοκρασιακές εξαρτήσεις των ενεργειακών χασμάτων εικονίζονται στο Σχήμα 3. Είναι παρόμοιες και για τα τρία χάσματα και έχουν τιμή περίπου 2.5x10⁻⁴ eV/K,^[7] πολύ μικρότερη από τις αντίστοιχες των Si (= 4.1x10⁻⁴) και Ge (= 4.8x10⁻⁴) και περίπου ίση με αυτή του Διαμαντιού (C) (= 2.3x10⁻⁴).^[8]

Στο SiC(6H) τα φάσματα της ά²ε/dω² αποκαλύπτουν δομές στις θέσεις 6.8 και 8.2 eV. Η δομή στα 6.8 eV είναι ιδιαίτερα ισχυρή και μπορεί να αναλυθεί θεωρώντας δύο γειτονικά κρίσιμα σημεία. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδωσαν τρία 2D κρίσιμα σημεία σε θέσεις 6.677(29), 6.900(32) και 8.180(58) eV (θερμοκρασία δωματίου) με αντίστοιχες διαπλατύνσεις 134(29), 226(43) και 408(58) meV. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση αυτών εικονίζεται στο Σχήμα 4 και όπως στην περίπτωση του SiC(3C) είναι παρόμοια και για τα τρία χάσματα, με τιμή περίπου 3.0x10⁻⁴ eV/K.



Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά δεδομένα για την ανακλαστικότητα R του SiC(3C) και του SiC(6H) στην ενεργειακή περιοχή 1-10 eV. Τα θεωρούμενα καλύτερα δημοσιευμένα φάσματα ανακλαστικότητας για τα SiC(3C) και SiC(6H) δίδονται από τον Wheeler^{19/} (Σχήματα 5 και 6, διακεκομένες γραμμές). Στα ίδια σχήματα παραθέτουμε την ανακλαστικότητα των δειγμάτων μας (συνεχείς γραμμές), όπως αυτή υπολογίζεται από τη διηλεκτρική συνάρτηση, και μία ανακλαστικότητα της βιβλιογραφίας^[5] για το SiC(6H) (σημεία, Σχήμα 6). Είναι φανερό ότι ανάμεσα στα φάσματα υπάρχουν διαφορές. Εν γένει στα αποτελέσματα του Wheeler εμφανίζονται υψηλές τιμές ανακλαστικότητας και οξείες δομές. Επιπλέον, στις χαμηλές ενέργειες (3 eV) δίδει R=0.265, που αντιστοιχεί σε δείκτη διάθλασης n=3.12. Οι μετρήσεις μας διηλεκτρικής συνάρτησης και η λοιπή βιβλιογραφία^[5] δίδουν n=2.73 στα 3 eV (Σχήματα 1 και 2). Επίσης, η έντονη κορυφή στα 7.8 eV (Σχήματα 5 και 6, διακεκομμένες γραμμές) πιθανόν να οφείλεται στη λυχνία υδρογόνου που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός σε όλες τις παλαιότερες εργασίες.

Συγκρίνοντας τις δομές που εμφανίζονται στα φάσματα ανακλαστικότητας του SiC(3C) (Σχήμα 5) παρατηρούμε ικανοποιητική σύμπτωση αλλά και κάποιες διαφορές. Ειδικότερα, η κύρια κορυφή συμπίπτει στα δύο φάσματα στα 7.8 eV. Μία δευτερεύουσα κορυφή εντοπίζεται περίπου στην ίδια ενεργειακή περιοχή (6.9 και 7.1 eV). Μία τρίτη κορυφή παρατηρείται και στα δύο φάσματα αλλά τοποθετείται σε διαφορετική θέση (5.9 και 6.4 eV). Από την άλλη πλευρά, στα φάσματά μας απουσιάζει η δομή στα 4.6 eV και το οξύ βύθισμα στα 9.0 eV που εμφανίζεται στα φάσματα R του Wheeler.

Παρόμοια αποτελέσματά προκύπτουν από τη σύγκριση των φασμάτων ανακλαστικότητας του SiC(6H) (Σχήμα 6). Παρατηρείται σύμπτωση στην ενεργειακή θέση του μεγίστου (περίπου 8 eV) και της δεύτερης σε ισχύ δομής (6.7 eV), και βύθιση της ανακλαστικότητας στην ενεργειακή περιοχή γύρω στα 9.2 eV μέχρι την τιμή R=0.43. Από την άλλη πλευρά, η ανακλαστικότητα του Wheeler στην περιοχή 6.4-7.4 eV έχει τελείως διαφορετική μορφή, ενώ η ασθενική δομή γύρω από τα 4.5 eV φαίνεται με δυσκολία στα φάσματά μας και θα αναλυθεί σε μία μελλοντική δημοσίευση. Συμπερασματικά, οι μετρήσεις μας στα δύο πολύτυπα του SiC κλίνουν προς αυτές της Αναφ. 5 και βρίσκονται σε αρκετές περιπτώσεις σε διαφωνία με αυτές του Wheeler.



ΙΥ. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΤΑΙΝΙΩΝ

Το κυβικό SiC(3C) έχει δομή zinc-blende και αποτελεί μία πολύ ενδιαφέρουσα περίπτωση για υπολογισμό ενεργειακών ταινιών, επειδή βρίσκεται ανάμεσα στα πολύ μελετημένα υλικά Si και C και αναμένεται ότι θα συνδυάζει χαρακτηριστικά και των δύο. Επιπλέον υπάρχουν ισχυρές διαφωνίες ως προς τη θέση και προέλευση των πειραματικά παρατηρούμενων κορυφών στα φάσματα ανακλαστικότητας αλλά και ως προς την αντιστοίχησή τους σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου k. Το SiC εμφανίζει ισχυρή οπτική συμπεριφορά στην περιοχή 2.4-5.0 eV, η οποία πιστεύεται ότι κυριαρχείται από έμμεσες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις.^[5] Η έναρξη των άμεσων μεταπτώσεων στο SiC(3C) τοποθετείται στα 6 eV και αποδίδεται στο Γ^[10,11,12,13] ή το L^[14] σημείο της ζώνης Brillouin.

Στην παρούσα εργασία υπολογίζεται η ηλεκτρονική δομή του SiC(3C) με τη μέθοδο LMTO, σε συνδυασμό με την προσεγγιση LDA. Στα υλικά τύπου zinc-blende η κρυσταλλική δομή είναι σε αρκετό βαθμό κενή, οπότε εισάγουμε έναν αριθμό κενών σφαιρών στο πλέγμα για να γίνει η δομή συμπυκνωμένη. Η αλληλεπίδραση spin-τροχιακών είναι αμελητέα και δεν περιλαμβάνεται στον υπολογισμό. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η εφαρμογή της LDA σε ημιαγωγικά και μονωτικά υλικά προκαλεί μία μετατόπιση προς τα κάτω των ταινιών αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να υπολογίζει μικρότερες τιμές για το θεμελιώδες ενεργειακό χάσμα. Αυτό συνήθως αναφέρεται ως "gap problem". Ετσι συνηθίζεται η διόρθωση (correction) των αποτελεσμάτων της LMTO, ώστε η μέθοδος να δίδει πιο ακριβείς τιμές για το θεμελιώδες ενεργειακό χάσμα.

Στο Σχήμα 7 εικονίζεται το μη διορθωμένο (uncorrected) διάγραμμα ενεργειακών ταινιών του SiC(3C). Από αυτό προκύπτει ότι τα χαμηλότερα ενεργειακά χάσματα βρίσκονται στα 1.6 και 2.6 eV και αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις Γ₁₅-Χ₁ και L₃-X₁, αντίστοιχα, σε συμφωνία με τα περισσότερα δημοσιευμένα αποτελέσματα. Η ακμή άμεσης απορρόφησης οφείλεται στη μετάπτωση Χ₅-Χ₁ και σε ενέργεια 4.6 eV. Η τοποθέτηση του άμεσου χάσματος στο σημείο Χ βρίσκεται σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία, καθώς σε όλα τα άλλα υλικά των ομάδων IV και III-V η βασική άμεση ακμή απορρόφησης εξάγεται από την LMTO ότι λαμβάνει χώρα στο κέντρο της ζώνης Brillouin.



Η γνώση των ενεργειακών ταινιών ενός υλικού επιτρέπει τον θεωρητικό υπολογισμό της ε₂(ω) αυτού. Στο Σχήμα 8 εικονίζεται με τις διακεκομμένες γραμμές το υπολογιζόμενο φάσμα τῆς ε₂(ω) του SiC(3C), όπως εξάγεται από το uncorrected διάγραμμα του Σχήματος 7. Παρατηρούμε ότι το μέγιστο της ε₂ είναι γύρω στα 7.1 eV, σε συμφωνία με τις πειραματικές μας μετρήσεις που το τοποθετούν στα 7.2 eV. Αυτό το αποτέλεσμα είναι απροσδόκητο, επειδή η "υποτίμηση" του βασικού ενεργειακού χάσματος αναμένεται να προκαλεί μία μετατόπιση της ε₂ προς χαμηλότερες ενέργειες. Η μετατόπιση αυτή υπολογίζεται για τα υλικά της ομάδας ΙV ότι είναι πάνω από 0.5 eV, σε σύγκριση με το πείραμα.^[15] Η διόρθωση της LMTO προκαλεί μετατόπιση της κορυφής της ε₂(ω) προς χαμηλότερες ενέργειες (Σχήμα 8, συνεχής γραμμή). Πάντως, απαιτείται μία προσεκτικότερη διερεύνηση της JDOS του υλικού και εξαγωγή των πιθανοτήτων μετάπτωσης από ταινία σε ταινία, για τη σωστή αποτίμηση της ηλεκτρονικής δομής αυτού. Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων βρίσκεται σε εξέλιξη.

V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανάλυση της διηλεκτρικής συνάρτησης των SiC(3C) και SiC(6H) δεικνύει περισσότερες από τρεις δομές σε διαφορετικές ενεργειακές θέσεις για το κάθε υλικό. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενεργειακής θέσης αυτών στη θερμοκρασιακή περιοχή 80-800 Κ είναι παρόμοια με εκείνη του Διαμαντιού. Η υπολογιζόμενη ανακλαστικότητα συγκρίνεται με τη βιβλιογραφία και διαπιστώνονται διαφορές σχετικά με τη θέση και την απόλυτη τιμή των παρατηρούμενων κορυφών. Ο υπολογισμός ενεργειακών ταινιών του SiC(3C) με τη μέθοδο LMTO, εξάγει το έμμεσο ενεργειακό χάσμα κατά μήκος της διεύθυνσης Γ-Χ ενώ το άμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο Χ, σε αντίθεση με δημοσιευμένους υπολογισμούς. Τέλος, το μέγιστο της θεωρητικά υπολογιζόμενης ε₂(ω) με τη μη διορθωμένη LMTO βρίσκεται να συμπίπτει με αυτό της πειραματικής ε₂(ω), σε αντίθεση με τα αποτελέσματα στα υλικά της ομάδας IV.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι μετρήσεις στο εργαστήριο ακτινοβολίας Σύγχροτρον BESSY, Βερολίνου έγιναν στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος EC/LSIP (συμβ. GE-1 0018-D(B)). Τα δείγματα του SiC(3C) και SiC(6H) παραχρήθηκαν ευγενικά από τον Dr. V. I. Gavrilenko.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- ¹ R. F. Davis, J. W. Palmour and J. A. Edmond in *Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap semiconductors*, edited by J. T. Glass, R. Messier and N. Fujimori, MRS Proceedings, Vol. 162 (MRS, Pittsburgh PA, 1990), p. 463.
- ² R. F. Davis, Proceedings of the 7th Trieste Semiconductor Symposium on Wide-Band-Gap Semiconductors, Trieste, Italy, 8-12 June 1992 (to be published).
- ³ H. Matsunami, Proceedings of the *7th Trieste Semiconductor Symposium on Wide-Band-Gap Semiconductors*, Trieste, Italy, 8-12 June 1992 (to be published).
- ⁴ G. B. Dubrovskii and V. I. Sankin, Sov. Phys. Sol. State <u>13</u>, 538 (1971); ibid <u>14</u>, 1024 (1972).
- ⁵ W. J. Choyke and E. D. Palik in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic Press, Orlando FL, 1985), p. 587.
- ⁶ M. Cardona, *Modulation Spectroscopy*, Academic Press, New York (1969).
- ⁷ S. Logothetidis, J. Petalas and H. M. Polatoglou, to be published.
- ⁸ S. Logothetidis, J. Petalas, H. M. Polatoglou and D. Fuchs, *Phys. Rev. <u>B46</u>* (in press).
- ⁹ B. E. Wheeler, Sol. St. Commun. <u>4</u>, 173 (1966).
- ¹⁰ L. A. Hemstreet and C. Y. Fong, Sol. St. Commun. <u>9</u>, 643 (1971); Phys. Rev. <u>B6</u>, 1464 (1972).
- ¹¹ F. Herman, J. F. Van Dyke and R. L. Kortum, *Mater. Res. Bull.* <u>4</u>, 5167 (1969).
- ¹² D. N. Talwar and Z. C. Feng, *Phys. Rev. <u>B44</u>*, 3191 (1991).
- ¹³ V. I. Gavrilenko, Proceedings of the 7th Trieste Semiconductor Symposium on Wide-Band-Gap Semiconductors, Trieste, Italy, 8-12 June 1992 (to be published).
- ¹⁴ V. V. Nemoschkalenko, V. G. Aleshin, M. T. Panchenko and A. I. Senkevitch, *Sov. Phys. Sol. State* <u>15</u>, 2318 (1974).
- ¹⁵ M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. <u>B34</u>*, 5390 (1986).

Συντελεστές Απόδοσης Φθοριζουσών Οθονών υπό Συνθήχες Ακτινοσκόπησης

Γ.Γιακουμάκης¹ - Κ. Νομικός² - Γ.Παναγιωτάκης³ Α. Μπάκας⁴ - Σ.Κουτρουμπάς⁴ - Α. Ζήσος⁴

(1) Τμήμα Φυσικής - Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
 (2) ΓΓΕ
 (3) Τμήμα Ιατρικής Φυσικής - Πανεπιστήμιο Πατρών
 (4) ΤΕΙ Πειραιώς

Εισαγωγή

Οι φθορίζουσες οθόνες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην ιατρική απεικόνιση και οι ιδιότητές τους επηρρεάζουν άμεσα τη δόση, που λαμβάνεται από τον ασθενή και το προσωπικό, καθώς και την ποιότητα της εικόνας, που παράγεται. Στην εργασία αυτή μελετώνται οι ιδιότητες και ειδικώτερα ο συντελεστής απόδοσης οθονών από ένα νέο υλικό το YVO4:Eu.

Μετρήσεις και Αποτελέσματα

Ο φωσφόρος, που μελετήθηκε, (YVO4:Eu) έχει πολυκρυσταλλική δομή και μέσο μέγεθος κόκκων 7μm. Οι αναγκαίες για τα πειράματα οθόνες παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της καθίζησης από υδατικά εναιωρήματα. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες ακτινοσκοπίας, ώστε τα αποτελέσματά τους να είναι άμεσα χρήσιμα στις εφαρμογές.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή απόδοσης ελήφθησαν υπ' όψη ο λόγος της φωτεινής φοής, που συλλέγεται από την φωτοχάθοδο, προς την ολική φωτεινή φοή, που εκπέμπει η οθόνη και ο παφάγοντας προσαφμογής μεταξύ φωτοχαθόδου και φώσφοφου [1]. Ο παφάγοντας αυτός εκφφάζει το βαθμό προσαφμογής των φασματικών κατανομών της εκπομπής του φωσφόφου και της ευαισθησίας του ανιχνευτή και υπολογίστηκε ότι είναι ίσος με α=0.55. Η ακφίβεια όλων των μετφήσεων και υπολογισμών είναι καλύτεφη από 5%.

Ανεξαφτήτως του τφόπου παφατήφησης (κατά διέλευση ή κατά ανάκλαση) ο συντελεστής απόδοσης συναφτήσει της ανοδικής τάσης της λυχνίας μεγιστοποιείται πεφί τα 80kV (Σχήμα 1), τάση που ολισθαίνει πφος υψηλότεφες τιμές καθώς η επιφανειακή πυκνότητα της οθόνης αυξάνει.



Σχήμα 1: Απόδοση οθονών συναρτήσει της ανοδικής τάσης Σημεία: Πειραματικά δεδομένα (Δ w=21mg/cm², 🖬 w=58mg/cm², O w=135mg/cm²) Γραμμές: Θεωρητικά αποτελέσματα



Σχήμα 2: Απόδοση οθονών συναρτήσει της επιφανειαχής πυχνότητας Σημεία: Πειραματικά δεδομένα Γραμμές: Θεωρητικά αποτελέσματα

327

Αντίστοιχα η απόδοση συναρτήσει της επιφανειαχής πυχνότητας (πάχους) της οθόνης (Σχήμα 2) σε διάταξη διέλευσης μεγιστοποιείται περί τα 140mg/cm^2 , ενώ σε διάταξη ανάχλασης οδηγείται σε χόρο.

Ο Πίνακας παρουσιάζει στοιχεία σύγκρισης του υπό μελέτη με άλλους φωσφόρους. Είναι φανερό ότι το YVO4: Ευ έχει τον χαμηλότερο συντελεστή απόδοσης και από τις χαμηλότερες τιμές κορυφής μεταξύ των άλλων υλικών. Το παράδοξο φαινόμενο το YVO4: Ευ να έχει λίγο υψηλότερη μέγιστη τιμή απόδοσης ενώ έχει πολύ χαμηλότερο ενδογενή συντελεστή από το ZnCdS: Ag (2-3μm) αποδίδεται στον πολύ υψηλό συντελεστή απορρόφησης και σκέδασης του φωτός, που έχει ο ZnCdS: Ag και που οφείλεται στο πολύ μικρό μέγεθος του κόκκου του.

<u>Συζήτηση</u>

Σύμφωνα με το θεωρητικό πρότυπο ομογενούς οθόνης, που παλαιότερα έχουμε δημοσιεύσει [2], ο συντελεστής απόδοσης φθορίζοντος διαφράγματος, που διεγείρεται σε φωταύγεια από πολυχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ δίνεται από την εξίσωση:

$$n = \int_{0}^{E_{\bullet}} n(E) f(E) dE / \int_{0}^{E_{\bullet}} dE$$

στην οποία

$$n = \frac{n_{c}\gamma t\mu (1+\rho) exp(-\mu w)}{2(\mu^{2} - \sigma^{2})}$$

$$\frac{(\mu - \sigma)(1 - \beta)exp(-\sigma w) + 2(\sigma + \mu\beta)exp(\mu w)(\mu + \sigma)(1 + \beta)exp(\sigma w)}{(1 + \beta)(\rho + \beta)exp(\sigma w) - (1 - \beta)(\rho - \beta)exp(-\sigma w)}$$

είναι η συνάφτηση πεφιγραφής του συντελεστή απόδοσης για διέγερση με μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ σε διάταξη διέλευσης (ανάλογης μορφής σχέση έχει υπολογισθεί και διατυπωθεί και για διέγερση σε διάταξη ανάκλασης) και

η σχέση Storm [4] για τη φασματική κατανομή μιας πολυχρωματικής δέσμης των ακτίνων-Χ.

Στη σχέση του συνελεστή απόδοσης τα σύμβολα συμβολίζουν τα εξής μεγέθη:

μ=συντελεστής απορρόφησης ακτίνων-X / a=συντελεστής απορρόφησης φωτός s=συντελεστής σχέδασης φωτός / r=αναχλαστιχότητα υποστρώματος οθόνης nc=ενδογενής απόδοσης φωσφόρου / t=διαπερστότητα υποστρώματος γ=συντελεστής μετατροπής του ρυθμού έχθεσης σε ροή ενέργειας της δέσμης Eo=μέγιστη ενέργεια φωτονίων στην πολυχρωματιχή δέσμη αχτίνων-X ρ = (1-r)/(1+r) σ = a(a+2s) β = a/(a+2s)

Προσαρμόζοντας (fitting) την ανωτέρω θεωρητική σχέση στα πειραματικά αποτελέσματα υπολογίσαμε τον ενδογενή συντελεστή απόδοσης και τον συντελεστή σκέδασης του YVO4:Eu (nc=0.07 and σ=35cm²/g αντίστοιχα). Οι απαραίτητες για τους υπολογισμούς της προσαρμογής τιμές του συντελεστή απορρόφησης των ακτίνων X ελήφθησαν από τους πίνακες των Storm και Israel [4]. Οι συνεχόμενες γραμμές στα σχήματα αντιπροσωπεύουν την καλύτερη επιτευχθείσα προσαρμογή. Αν και δεν είναι τέλεια μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική.

Υλιχό	Ενδογενής	Μέγιστη e.u.	Táơn kV	Πάχος mg/cm²	
ZnCdS:Ag	0.11	8.5	75	45	
CsI:Na	0.10	55	85	110	
Y2O2S:Tb	0.18	28	90	75	
Gd2O2S:Tb	0.20	90	140	200	
Y2O2S:Eu	0.11	26	85	140	
YVO4:Eu	0.07	9.5	75	140	

Στοιχεία Απόδοσης Διαφόρων Φωσφόρων

e.u. = efficiency unit = $10^{-6} (W.sec)/(mR.m^2)$

<u>Βιβλιογραφία</u>

- 1. G.E.Giakoumakis: Appl. Phys., <u>A52</u>, 7 (1991)
- 2. G.E.Giakoumakis C.D.Nomicos: J.App¹. Phys., <u>58</u>, 2742 (1985)
- 3. E.Storm: Phys. Rev., A5, 2328 (1972)
- 4. E.Storm H.Israel: Report LA-3753 Los Alamos Scientific Lab. of the Univ. of California (1967)

THE ORIGIN OF PHOTOSTRUCTURAL CHANGES IN CHALCOGENIDE GLASSES

H.FRITZSCHE

The James Franck Institute, The University of Chicago 5640 Ellis Avenue, Chicago, Illinois 60637 USA

ABSTRACT

A model is proposed that describes both reversible and irreversible photostructural changes in vitreous and amorphous chalcogenides as resulting from recombination-induced bond rearrangements that accumulate during exposure time to produce a more disordered structure. The final light-saturated state depends on temperature, pressure, and light intensity and is characterized by diminished medium-range order. Reversible effects such as reversible photodarkening obtain when the initial state is the annealed state. Irreversible structural changes such as photopolymerization and photo-densification begin from initial states that are defined by material preparation conditions. Compositional trends observed in reversible photodarkening are discussed.

INTRODUCTION

Exposure to light or other radiation that excites electron-hole pairs produce structural changes in many chalcogenide glasses and amorphous films. As a consequence of such light-induced changes in atomic configurations a variety of physical and chemical properties are altered such as density, hardness, elastic constants, optical and electronic transport properties and chemical solubility. Trying to understand the origin of these photostructural changes has been a challenging task for the past two decades. Now it appears that the pieces of information gathered in the past form a quite coherent picture of the mechanisms involved.

In presenting this picture I restrict myself to photo-induced changes in atomic configurations that lead to photo-polymerization, the giant photo-densification observed in obliquely deposited films, and the irreversible and reversible photodarkening or bleaching. These phenomena have been the topic of comprehensive reviews (1-8), hence we do not have to describe the diversity of observations here. Instead we proceed to address the following questions:

- What is the microscopic mechanism that leads to the changes in atomic configurations and atomic bonding?
- 2. Why do photostructural changes occur in chalcogenides and why only in the non-crystalline state?
- 3. What characterizes the initial and final structural states?
- 4. How can we associate the different physical properties with the different structural states? Here we limit ourselves to the changes in optical properties and density.
- 5. How can we account for the chemical trend in the photo-induced shift of the optical absorption edge?

We shall not discuss some other related and very interesting photo-induced structure changes such as photo-crystallization (9), photo-amorphization (10) or the photo-dissolution of certain metals in non-crystalline chalcogenides (11).

LIGHT-INDUCED MOVEMENTS OF ATOMS

Here we address the question: how can light change the structure? The photo-induced changes in density, Raman spectra and X-ray or neutron diffraction data show that the alterations are not limited to isolated active sites or defects and their environment but that essentially all atoms and locations are affected. Moreover, there is no lower threshold of light intensity for producing the effects in question, instead the action of light is accumulative; deviations from intensity × time reciprocity might occur as discussed later. The overall structure change appears to be, therefore, the result of a large number of small changes in local bonding. These occur after the light has created an electron-hole pair and during the recombination process.

Photo-excited electron-hole pairs recombine via a number of radiative and non-radiative recombination processes depending on temperature, impurity content, and the concentration and charge state of native defects. As discussed by Street (12), the fast nonradiative recombination rate observed in chalcogenides may be understood when the photo-excited electron-hole pair form a local transient bonding arrangement, which consists of a coordination defect pair D^+ , D^- , which constitutes a self-trapped exciton. This pair may be pictured as an intimate pair of valence alternation The positive site is defects (13, 14) shown in Fig. 1. overcoordinated while the negative one is undercoordinated relative to the normal coordination of the atoms. For an adjacent pnictogen pand chalcogen C the formation of the exciton can be written as

$$P_{3}^{\circ} + C_{2}^{\circ} \to P_{4}^{+} + C_{1}^{-}$$
(1)

The configuration-coordinate diagram suggested by Street shows that the recombination energy can be dissipated non-radiatively by the transient bonding rearrangement as the configuration returns to the original state (path I in Fig. 2). Alternatively, the selftrapped exciton can become metastable via path II. These intimate valence-alternation defects can move apart by further bond-switching reactions as explained by Shimakawa et al. (15) to become random pairs which are stable up to the glass transition temperature T_{g} . Besides through paths I and II the transient self-trapped exciton can relax along one of several paths to other bonding configurations which differ from the original state. Some of these new configurations contain no coordination defects but more homopolar bonds (16). Indeed, an increase in homopolar bond concentration (about 0.5%) has been observed in some compositions after extended light exposure (5, 16).



Figure 1. (a) Normal coordination of pnictogen and chalcogen atoms; (b) intimate valence alternation pair as selftrapped exciton.

332


Figure 2. Configuration-coordinate diagram of non-radiative recombination in chalcogenide glasses. Path I is recombination to the ground state via transient selftrapped exciton. Path II creates a metastable selftrapped exciton with return to ground state via thermal excitation. After ref. (12).

The photo-creation of valence alternation pairs, the bondswitching processes shown in Fig. 1, and the defect diffusion steps pictured by Shimakawa et al. shift the atoms by only a fraction of their bond distances. For our present discussion it is important to realize that the open structure of chalcogenides permits low coordination atoms and coordination defects to swing and flip into adjacent void regions to form new bond configurations (17). One process of this kind can move an atom over an interatomic distance as shown in Fig. 3. These processes are favored at the border of low density regions and voids and give rise to photo-induced diffusion of atoms. The configuration-coordinate diagram of Fig. 2 is only suitable for small atomic displacements and cannot readily display the larger atomic motions envisioned here.

Such recombination-induced bond changes and diffusion steps occuring successively in the same neighborhood as well as in all other parts of the material can accumulatively produce a major structural change. Before we discuss what structure one anticipates for the light-saturated state, we wish to explain why this mechanism is particularly favored in non-crystalline chalcogenides.



Figure 3. (a) Normal bonding configuration, (b) Photo-excited (transient) self-trapped exciton, (c) metastable configuration with motion of atom indicated by arrow.

SPECIAL NATURE OF CHALCOGENIDE GLASSES

Chalcogenide glasses are non-oxide glasses that contain as a major component 2-fold coordinated group VI elements, S, Se, or Te. Only two of their four p-electrons are used for bonding leaving a pair of non-bonding p-electrons (lone pair). As pointed out by Kastner (18), the highest filled electronic band, the valence band, is formed by the overlap of these lone-pair orbitals, and lone-pair interactions play an important role in the structural and optical properties of these materials. In a glass or amorphous film various kinds of disorder produce a tail of localized states extending from the valence band and also from the conduction band into the energy gap between these two bands. These localized states retain the character of their bands of origin: lone-pair state character for the valence band tail states and antibonding character for the conduction band tail states. Carriers photo-excited into the bands thermalize rapidly into tail states where they are localized to a range of a few Angstrom. This localization favors the response of atoms to the trapped charges to form a charged coordination defect pair (12). for this to happen, it is important that the energy of this coordination defect pair be lower than that of the trapped electron-hole pair. Such low energy defects occur by valence alternation utilizing the lone-pair p-orbitals of the chalcogens or the non-bonding s-electrons of the pnictogens (13, 14). The selftrapped exciton is an intimate valence alternation pair.

As pointed out by Ovshinsky et al. (19), the lone-pair electrons play an important role in the transition between bistable configurations through a change in their interactions with each other and surrounding bonds caused by photo-excitation. photostructural changes are favored in chalcogenide glasses and amorphous films because of the rapid localization of photo-excited carriers, the low energy of valence alternation defect pairs, and the steric freedom of low coordination atoms to change their positions and bond configurations.

INITIAL AND FINAL STRUCTURAL STATES

Chalcogenide glasses and amorphous films can exist in different structural states. These depend on the quench rate from the melt or, in the case of films, on the peculiarities of the deposition process. For example, distinct molecular entities are observed in binary and ternary chalcogenide films which were vapor deposited on a cool substrate. These are remainders from the bond saturated molecular units that exist in the depositing vapor, such as As_4 and As_4S_4 molecules and S-chains or rings during evaporation of As_2S_3 (1, 2, 16). Although the degree of molecularity can differ greatly, we call these structures molecular for the purpose of this discussion.

Self-shadowing during a unidirectional deposition onto a cool substrate can lead to a columnar morphology with substantial voids between the columns. Density deficits of up to 20 percent can result when the deposition direction deviates strongly from normal (20). We call these and other topological heterogeneities voided structures.

Vapor deposited or sputtered films as well as quenched glasses of the same composition tend to acquire the structure of the annealed state after annealing near the glass transition temperature. Often some residue of molecular or voided structure persist in annealed films presumably due to local steric hindrances and constraints by the substrate. If one disregards these flaws one accepts that there is a structure characterizing the annealed state. The structure of an annealed glass was first visualized by Zachariasen (21) to form a continuous random network (CRN). Such a network possesses short-range order which requires that all valencies are satisfied and stronger heteropolar bonds are favored over weaker homopolar bonds. No further rules govern the atomic arrangements beyond the first coordination sphere. It now has become clear that the annealed glass state deviates from the CRN in important ways, in particular one finds evidence for medium-range order beyond the first coordination sphere. Since this medium-range order (MRO) is important for understanding photostructural changes we should pause and study it in some detail.

According to Elliott (22, 23), MRO is regarded as the next higher level of structural organization beyond the short-range order of the first coordination sphere. MRO manifests itself as a nonrandom correlation of the relative orientations of neighboring coordination polyhedra. Topological constraints alone that are intrinsic to a chemically ordered CRN introduce already a certain degree of MRO. Another way of quantifying MRO is to measure nonrandom preferred values of dihedral angles or of correlations of dihedral angle pairs. Unfortunately there is no way of directly measuring these orientations and angles in a sample of glass. The three-dimensional structure of a glass cannot be reconstructed from X-ray or neutron diffraction patterns that provide intrinsically one-dimensional information. However, these diffraction patterns contain a signature of MRO, i.e. the first sharp diffraction peak (FSDP) (23, 24).

The FSDP is due to diffraction from lower density regions which define the higher density regions of orientation correlated coordination polyhedra, or simply stated, from the void structure distributed around structural units which constitute the MRO (23). The particular MRO in the higher density regions depends on the short range order: one might find a preferred ring arrangement, spherical or planar clusters depending on the local bond chemistry. The FSDP is a common feature in many non-crystalline substances and does not signify one or the other MRO. It occurs, as expected, in the molecular films mentioned earlier, in which the structural units can be identified for instance by Raman spectroscopy. Important for this discussion is the presence of the FSDP even in well-annealed glasses. pfeiffer et al. (25) built a computer model of As_2S_3 according to Zachariasen's rules of a CRN and tabulated the dihedral angles and angle pairs and their correlations in the CRN. Then they let the model atoms shift their positions and change their bond angles to minimize the total energy of the computer model. The result was a growth of the FSDP and an increased occurrence of certain dihedral angle values and angle pair correlations. One concludes therefore that the lowest energy structure of the annealed state has MRO and is guite unlike the CRN.

What structure then is associated with the light-saturated state? The most pronounced change in the X-ray diffraction caused by light exposure of an annealed chalcogenide glass is a decrease of the FSDP intensity (1-4). This signifies an increase in disorder, a decrease in the definition of the MRO regions, and a local homogenization of the density. The light-saturated state can be established only below the glass transition temperature, it tends toward a structure that is of higher energy than the annealed one.

During illumination each photo-structural event that ends in a higher energy local configuration competes with thermal relaxation to a configuration of lower energy. The light-saturated state is therefore a dynamic equilibrium which depends on the exposure temperature. It should become more disordered, i.e. more similar to the CRN as the exposure temperature is lowered. The dynamic equilibrium will also be affected to some degree by light intensity because the barrier separating higher and lower energy local configurations depends on the local bonding environment which in turn can be altered within the lifetime of the first change by other recombination events (26).

Depending on temperature, pressure (8), and light intensity, the light-saturated state deviates more or less from the annealed state. It has less MRO, a greater fraction of homopolar bonds and a higher concentration of charged VAP defects than the annealed state. The equilibrium structure established by annealing at 'the glass transition temperature is a dynamic equilibrium that is constantly changing at the local level. What remains constant are the macroscopic properties. An equivalent situation holds for the lightsaturated state during light exposure: local bonding changes and light-induced diffusion continue to occur but without a change in the macroscopic properties of the material. In the following we attempt to relate photo-induced property changes with the accompanying photo-structural changes.

PROPERTIES ASSOCIATED WITH DIFFERENT STRUCTURES

Many property changes are obvious and non-controversial. Among these is the large increase in density as the voids of columnar films collapse and the density of obliquely deposited films becomes more homogeneous during light exposure (20). This large scale structure transformation leads to large changes in optical and electrical properties, hardness, and resistance to chemical etchants. Similarly plausible are the opto-electronic and chemical changes which occur during photo-polymerization of molecular chalcogenide films.

These structure changes naturally are irreversible since the particular structure of the initial state originated from a specific material preparation process (1, 2). In contrast, reversibility can be expected and indeed is observed between the annealed and the light-saturated state(s). The differences in physical properties between these states need closer inspection because the structure change is more subtle. A number of different models have been proposed to explain, for instance, the reversible light-induced red shift of the optical absorption edge, a phenomenon also called photodarkening (2, 6, 7, 12, 17, 26).

Figure 4 shows the light-induced decrease of the optical gap as a function of Ti/Tg, the ratio of exposure temperature to glass transition temperature for different chalcogenide compositions (17). The magnitude of ΔE decreases with increasing Ti/Tg and vanishes at the glass transition temperature. The changes fall into families with the sulphur containing glasses showing the largest and those containing Te the smallest shifts. Some models attributed these shifts to the light-induced increase in charged VAP defects and others to the increased concentration of homopolar bonds. Charged defects produce potential fluctuations and internal fields which tend to decrease the optical gap because of field-induced optical transitions, the Franz-Keldysh effect. This effect however is too small to account for the observed shifts.

An increase in the number of homopolar bonds weakens the glass structure and hence yields a decrease of the optical gap. However, a much larger increase in homopolar bonds is realized in nonstoichiometric compositions (8), yet these still exhibit reversible photodarkening. Moreover, the phenomenon is observed also in elemental glasses, sulphur and selenium. Hence a change in the homopolar bond concentration cannot be responsible for photodarkening.



Figure 4. Saturated reversible shift ΔE of absorption edge as a function of exposure temperature Ti normalized by the glass transition temperature Tg. After ref. (17).

The main reason for the reversible photodarkening should be associated with the decrease in medium-range order. As mentioned above, the optical gap in chalcogenides is the energy between the top of the band formed by the interactions between the lone-pair porbitals of the chalcogens and the bottom of the band of antibonding orbitals. A decrease in the optical gap results mainly from an increased interaction between lone pairs and perhaps somewhat from a weakening of the covalent bonds through increased deviations from favorable bond lengths and angles (2, 17-19). The low energy annealed structure presumably is the one that optimizes bond strengths and minimizes the lone-pair repulsive interactions. This yields the MRO and the surrounding lower density regions. A photostructural decrease of the MRO implies that the higher energy lightsaturated state is established at the expense of less favorable bonds and, in particular, stronger lone-pair interactions. The relation of the gap shift with the chalcogen element seen in Fig. 4

agrees with this explanation. According to Elliott (37) the dependence of ΔE on the chalcogen element reflects the availability of void volume into which the chalcogen atoms can move. As one goes from S to Se and Te compounds, this void fraction decreases, the chalcogen packing density increases, and the magnitude of the FSDp decreases in agreement with the trend of ΔE shown in Fig. 4. The increase of the shift ΔE with decreasing exposure temperature reflects the temperature dependence of the light-saturated structure which, as explained above, becomes more disordered as the temperature is lowered. Normalization by the glass transition temperature is appropriate, as the anneal process that influences the dynamic equilibrium of the light-saturated state scales with Tg.

FURTHER CONSEQUENCES OF THE MODEL

Before discussing other experimental results and further consequences of the model, let us briefly summarize its main components.

- A. Both reversible and irreversible photo-structural changes result from the same elemental process: recombination-induced bond rearrangements and atom motions accumulate during the exposure to produce a more disordered structure.
- B. The light-saturated state has less medium-range order. Its disorder is the result of a dynamic equilibrium and is enhanced by higher light intensity, lower pressure, and lower exposure temperature. There is some relaxation when the light is turned off.
- C. The reversible changes in optical properties are mainly due to stronger lone-pair interactions in the light-saturated state relative to the annealed state and less due to an increase in charged VAP defects and homopolar bonds.

The irreversible photo-structural change yields a blue-shift of the optical gaps in some material compositions and a red-shift in others, while the reversible effect is a red-shift. The irreversible gap shift is essentially the sum of the shift due to the irreversible thermal annealing of the deposition dependent initial structural state and the subsequent reversible photodarkening.

One usually finds that roughly 10^{24} cm⁻³ absorbed photons are needed to reach the light-saturated state from the annealed or from one of the irreversible initial states. In some cases one finds no reversible effect or one with a slow rate while the irreversible effect is quite pronounced. This can happen when competing recombination channels dominate the one that leads to photostructural changes. The relative strengths of the various recombination channels are likely to be affected by larger structural changes.

There are a number of experiments that reveal the dynamics of the thermal relaxation and light-excitation processes which compete to establish the light-saturated state, or more precisely, one of these states because they are conditioned by temperature and light intensity. For example, light exposure at temperatures higher than that of the preceding photodarkening results in partial bleaching (27, 28). Our model predicts that under illumination the lightsaturated state is in a dynamic equilibrium with numerous local changes, light-induced diffusion steps and thermal relaxations. These will aid partial annealing and the establishment of a new light-saturated state corresponding to a higher temperature. Photoenhanced annealing (28) shows that the kinetics is enhanced, as one should expect, by the recombination-induced configuration changes.

Other experiments showed that a change in light intensity (29) or photon energy and light intensity (30) yields a reversible change in optical density at a fixed temperature. These experiments are well suited to study, as a function of temperature, the kinetics for establishing the dynamic equilibrium of the light-saturated state that depends on light intensity. The dependence on photon energy is more difficult to analyze because the relative strengths of the different recombination channels change when the photon energy is reduced to sub-bandgap light. Yet, it does not seem surprising that partial bleaching is observed with sub-bandgap light (30).

Reversible photodarkening is usually accompanied by a reversible increase in volume. We believe this is related to the increased repulsive interaction in the more disordered state between the filled lone-pair orbitals. Therefore one might wish to compare the photo-induced red shift ΔE (hu) with the red shift ΔE (p) produced by the external pressure which yields the same but opposite volume change (3). The argument is that an external pressure also increases the lone-pair interactions and thus causes a red shift ΔE (p). Equating the volume expansion of photodarkening with the volume reduction of an external pressure should then yield ΔE (hu)= ΔE (p).

One instead observes $\Delta E(p) \langle \Delta E(hv) \rangle$; or in other words, the volume reduction needed to produce the same red shift by an external pressure is several times larger than the photo-induced volume expansion. This disagreement indicates that the results of structural changes cannot be simulated by merely compressing a given structure; it does not contradict predictions of the present model. Moreover the observed volume changes of films are often reduced by the constraints of a substrate.

CONCLUSIONS AND SUMMARY

A variety of phenomena that result from photostructural changes in chalcogenide glasses can be qualitatively explained by the present model. An important feature of the model is the common basic mechanism that produces both the irreversible and the reversible changes. Reversibility is possible only when the initial and final structures belong to metastable states that can be reached by changing the temperature, light intensity or pressure. Structural features that were formed by special material preparation conditions are liable to be changed irreversibly.

The common basic mechanism referred to above are changes in atomic configurations and positions that result from non-radiative recombinations via transient self-trapped excitons. These processes yield, after prolonged light exposure, a light-saturated state that is more disordered and contains less medium-range order than the annealed state. This light-saturated state results from a dynamic equilibrium during light exposure between light-induced configuration changes and thermal relaxation. It therefore is more disordered at lower exposure temperatures and higher light intensities. The decrease in optical gap and the broadening of the Urbach edge which constitutes reversible photodarkening results from stronger lone-pair interactions in the light-saturated state relative to the annealed state.

There are a number of interesting observations which we have not yet discussed. Among these are the photo-induced optical anisotropies (5, 31-34) and the surprisingly rapid quenching of reversible photodarkening with small additions of some metal impurities (35). The latter effect will be the subject of later paper (36).

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to thank Trinity College and Dr Stephen R. Elliott for providing me with a most pleasant and intellectually stimulating environment at Cambridge. I gratefully acknowledge many fruitful discussions with Stephen Elliott. The work was supported by NSF DMR 9108109.

REFERENCES

- (1) DENEUFVILLE J.P., MOSS S.C. and OVSHINSKY S.R. J. Non-Cryst. Solids 13 (1974) 191.
- (2) DENEUFVILLE J.P. "Optical Properties of Solids, New Developments" ed. B.O. Seraphin (North Holland, 1976) Ch. 9.
- (3) TANAKA Ka. "Structure and Excitations of Amorphous Solids" ed. G. Lucovsky and G.L. Galeener, A.I.P. Conf. Proc. 31 (1976) 148.
- (4) TANAKA Ka. "Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors" ed. F. Yonezawa (Springer, 1981) 104.
- (5) OWEN A.E., FIRTH A.P. and EWEN P.J.S. Phil. Mag. B**52** (1985) 347.
- (6) ELLIOTT S.R. J. Non-Cryst. Solids 81 (1986) 71.
- (7) TANAKA Ke. Rev. Solid State Sci. 2 & 3 (1990) 641.
- (8) PFEIFFER G., PAESLER M.A. and AGARWAL S.C. J. Non-Cryst. Solids 130 (1991) 111.
- (9) GRIFFITHS J.E., ESPINOSA G.P., REMEIKA J.P. and PHILLIPS J.C. Phys. Rev. B25 (1982) 1272.
- (10) ELLIOTT S.R. and KOLOBOV A.V. J. Non-Cryst. Solids 128 (1991) 216.
- (11) ELLIOTT S.R. J. Non-Cryst. **13**0 (1991) 85; KOLOBOV A.V. and ELLIOTT S.R. Advances in Physics **40** (1991) 625.
- (12) STREET R.A. Solid State Commun. 24 (1977) 363.
- (13) KASTNER M., ADLER D. and FRITZSCHE H. Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1504.
- (14) KASTNER M. and FRITZSCHE H. Phil. Mag. B37 (1978) 199.
- (15) SHIMAKAWA K., INAMI S. and ELLIOTT S.R. Phys. Rev. B42 (1990) 11857.
- (16) STROM U. and MARTIN T.P. Solid State Commun. 29 (1979) 527.
- (17) TANAKA Ke. J. Non-Cryst. Solids 59 & 60 (1983) 925.
- (18) KASTNER M. Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 355; Phys. Rev. B7 (1973) 5237.
- (19) OVSHINSKY S.R. and SAPRU K. "Amorphous and Liquid Semiconductors" ed. J. Stuke and W. Brenig (Taylor and Francis, London, 1974).
- (20) RAJAGOPALAN S., HARSHAVARDHAN K.S., MALHOTRA L.K. and CHOPRA K.L. J. Non-Cryst. Solids 50 (1982) 29.
- (21) ZACHARIASEN W.H. J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841.
- (22) ELLIOTT S.R. Nature 354 (1991) 445.
- (23) ELLIOTT S.R. Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 711.
- (24) MOSS S.C. and PRICE D.L. "Physics of Disordered Materials", ed. D. Adler, H. Fritzsche and S.R. Ovshinsky (Plenum Press, New York, 1985), p. 77.
- (25) PFEIFFER G., BRABEC C.J., JEFFERYS S.R. and PAESLER M.A. Phys. Rev. B39 (1989) 12861.
- (26) GRIGOROVICI R. and VANCU A. J. Physique 10 (1981) C4-391.

- (27) AVERIANOV V.L., KOLOBOV A.V., KOLOMIETS B.T. and LYUBIN V.M. phys. stat. solidi (a) 57 (1980) 81.
- (28) TANAKA Ke. and ODAJIMA A. J. Non-Cryst. Solids 46 (1981) 259.
- (29) FRUMAR M., FIRTH A.P. and OWEN A.E. J. Non-Cryst. Solids 59 6 60 (1983) 921.
- (30) TANAKA Ke. Solid State Commun. 34 (1980) 201.
- (31) GRIGOROVICI R., VANCU A. and GHITA L. J. Non-Cryst. Solids 59 (60 (1983) 909.
- (32) KIMURA K., MURAYAMA K. and NINOMIYA T. J. Non-Cryst. Solids 77 & 78 (1985) 1203.
- (33) LEE J.M. and PAESLER M.A. J. Non-Cryst. Solids 97/98 (1987) 1235.
- (34) LYUBIN V.M. and TIKHOMIROV V.K. JETP Lett. 51 (1990) 587; 52 (1990) 78.
- (35) LIU J.Z. and TAYLOR P.C. Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1938.
- (36) HAUTALA J., TAYLOR C.P. and FRITZSCHE H. in preparation.
- (37) ELLIOTT S.R. (1992) private communication.

ΥΠΕΡΙ ΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ ΤΗΣ ΚΟΡΥΦΗΣ 110⁰C ΤΟΥ ΧΑΛΑΖΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ.

Γ. Κίτης, Κ. Χαριτίδης και Στέφ. Χαραλάμπους

Εργαστήριο Πυρηνικής Φυσικής Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Περίληψη: Μελετάται η κορυψή 110⁰C τού συνθετικού χαλαζία ώς πρός τήν υπεργραμμικότητά της συναρτήσει, πρώτον τής θερμοκρασίας ανόπτησης από 200-900⁰C, καί δεύτερον τού ρυθμού θέρμανσης από 2-40⁰C/sec, γιά δόσεις από 10-230Gy. Τά αποτελέσματα δείχνουν ότι υπό τήν επίδραση τής αύξησης τής θερμοκρασίας ανόπτησης, η ευαισθησία τής κορυψής αυξάνει, ενώ ο παράγοντας υπεργραμμικότητας ελαττούται. Ο παράγοντας υπεργραμμικότητος ελαττούται επίσης αυξανομένου τού ρυθμού θέρμανσης. Τά πειραματικά αποτελέσματα συζητούνται καί ερμηνεύονται μέ βάση τις τρέχουσες θεωρίες.

Abstract: The supralinearity of the 110^{0} C glow-peak of synthetic quartz is studied as a function of: i) annealing temperature of the material from 200-900⁰C, and ii) heating rate during the readout from 2-40⁰C/s and for doses from 10 to 250 Gy. The results show that the sensitivity is highly increased as the annealing temperature increases, whereas the linearity index decreases. The linearity index decreases, also, as the heating rate during the readout increases. The experimental results are discused and interpreted in the framework of the existing model of thermoluminescence.

1. Εισαγωγή

Η θερμοφωταύγεια τού συνθετικού χαλαζία παρουσιάζει μία έντονη, ευαίσθητη καί καλώς διαχωρισμένη κορυφή στούς 110⁰C. Λόγω ακριβώς τής διακριτότητας και τής ευαισθησίας της η κορυφή αυτή έχει πολλαπλώς χρησιμοποιηθεί τόσο σέ πρακτικές εφαρμογές, όσο καί γιά τόν πειραματικό έλεγχο θεωρητικών προτύπων θερμοφωταύγειας. Οι Chen et al [1] βρήκαν ότι η κορυφή τού υλικού αυτού παρουσιάζει έντονη υπεργραμμική συμπεριφορά συναρτήσει τής δόσης. Σχετικώς μέ τήν επίδραση τού ρυθμού θέρμανσης οι Κίτης et al [2] βρήκαν ότι η ευαισθησία της ελαττούται αυξανομένου τού ρυθμού θέρμανσης, ενώ η θερμοκρασία μεγίστου κορυφής και τό πλήρες πλάτος στό ήμισυ τού μεγίστου παρουσιάζουν συμπεριφορά, ή οποία ποιοτικώς μέν είναι όμοια τής θεωρητικώς προβλεπομένης, ποσοτικώς δέ απέχει.

Σκοπός τής παρούσης εργασίας είναι νά μελετηθεί η απόκριση στή δόση, η οποία εκφράζεται από τόν δείκτη γραμμικότητος f(D), συναρτήσει τής θερμοκρασίας ανόπτησης καί τού ρυθμού θέρμανσης. Ο δείκτης γραμμικότητος ορίζεται από τήν σχέση f(D)=(TL_i/D_i)/(TL₁/D₁), όπου TL_i η θερμοφωταύγεια γιά δόση D_i καί TL₁ η θερμοφωταύγεια γιά μιά μικρή δόση D₁ τής τάξεως τής δόσεως κατωφλίου εμφάνισης τής κορυφής.

2. Πείραμα-Αποτελέσματα

Τό υπό μελέτη υλικό είναι συνθετικός καθαρός χαλαζίας "Premium Q" τής Sawyer Research Products. Οι μετρήσεις έγιναν σέ κόκκους διαστάσεων 80-140μm. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τά εξής στάδια:

 α) Ευαισθησία συναρτήσει τής θερμοκρασίας ανόπτησης μεταξύ 200 καί 900⁰C γιά δοκιμαστική δόση 15.6Gy.

β) Δείκτης γραμμικότητος f(D) συναρτήσει τής δόσης από 10-250Gy σέ υλικό μή ανοπτημένο και ανοπτημένο σέ θερμοκρασίες από 200-900⁰ C γιά δόσεις 10-52 Gy.

γ) Δείκτης γραμμικότητος f(D) συναρτήσει τής δόσης από 10-250Gy με ρυθμούς θέρμανσης από 2-40⁰C/sec.

Οι μετρήσεις τών πειραματικών σταδίων α) καί β) έγιναν με τόν αναλυτή θερμοφωταύγειας 2000Α-Β τής Harshaw μέ σταθερό ρυθμό θέρμανσης 6⁰C/sec καί επεξεργασία μέ ύψη κορυφής. Οι μετρήσεις τού σταδίου γ) μέ τόν αναλυτή 711 τής Littlemore στούς αναφερθέντας ρυθμούς καί η επεξεργασία μέ τό ολοκλήρωμα τής κορυφής.

Στό σχήμα 1 παρουσιάζεται η μεταβολή τού δείκτη γραμμικότητος f(D) συναρτήσει τής δόσης γιά διάφορες θερμοκρασίες ανόπτησης. Τό μέγεθος τών πειραματικών σφαλμάτων σημειώνεται μόνον επί τών σημείων πού αντιστοιχούν στή περίπτωση τού μή ανοπτημένου υλικού. Είναι εμφανής ή μείωση τής υπεργραμμικής απόκρισης στή δόση όσο τό υλικό ανοπτείται σέ ολοένα καί υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στό σχήμα 2α παρουσιάζεται η ευαισθησία, συναρτήσει τής θερμοκρασίας ανόπτησης τού υλικού. Η αύξηση είναι ασήμαντη μέχρι τούς 500⁰C, ακολούθως γίνεται έντονη ώστε στούς 900⁰C νά φθάσει τόν παράγοντα 1000. Τά διαγράμματα 2β,γ,δ, δείχνουν την μεταβολή τού δείκτη γραμμικότητας, f(D), στίς δόσεις 15.6, 26 καί 52Gy, αντιστοίχως, συναρτήσει τής θερμοκρασίας ανόπτησης τού υλικού. Η δόση αναφοράς είναι 10.6Gy. Από τό σχήμα 2 διαπιστώνουμε ότι οι μεταβολές τής ευαισθησίας καί τού f(D) είναι αντιστρόφως ανάλογες. Η αυξηση τής ευαισθησίας,σχήμα 2α, έχει παρατηρηθεί καί σέ άλλη ποικιλία καθαρού χαλαζία, τού Νορβηγικού [3]. Η αύξηση αποδίδεται: 1) στήν προσρόφηση προσμείξεων από τό περιβάλλον όταν τό υλικό βρίσκεται σέ πολύ υψηλή θερμοκρασία καί κυρίως περί τού 873⁰C όπου τό υλικό παρουσιάζει αλλαγή φάσης. 2) Στή δημιουργία ατελειών από τήν ανόπτηση, οι οποίες σταθεροποιούνται εξαιτίας τής απότομης ψύξης πού ακολουθεί τό πέρας τής ανόπτησης.

Στό σχήμα 3 παρουσιάζεται ο δείκτης γραμμικότητος f(D) συναρτήσει τής δόσης, γιά διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Είναι έμφανής ή μείωση τής υπεργραμμικής απόκρισης στή δόση αυξανομένου τού ρυθμού θέρμανσης.

Στό σχήμα 4 παρουσιάζεται η ανηγμένη απόκριση θερμοφωταύγειας συναρτήσει τού ρυθμού θέρμανσης γιά διάφορες δόσεις. Διαπιστώνεται, μείωση τής απόκρισης συναρτήσει



Σχήμα 1: f(D) συναφτήσει της δόσης για διάφορες θερμοκρασίες ανόπτησης σέ βαθμούς Κελσίου. α) 200, β)300, γ) 400, δ) 500, ε) 700, ζ) 800, η) 900. Τά σημεία μέ σφάλματα αντιστοιχούν στό μή ανοπτημένο.

Σχήμα 2: a) Ευαισθησία συναρτήσει τής θερμοκρασίας ανόπτησης. Τά διαγράμματα β, γ καί δ αντιστοιχούν στόν δείκτη f(D)συναρτήσει θερμοκρασίας ανόπτησης γιά δόσεις 15.6, 26 καί 52 Gy, αντιστοίχως



Σχήμα 3: Δείκτης f(D) συναφτήσει της δόσης γιά διάφορους ρυθμούς θέρμανσης σέ 0 C/sec. α) 2, β) 10, γ) 20, δ) 40.

Σχήμα 4: Ανηγμένη Θερμοφωταύγεια συναρτήσει τού ρυθμού θέρμανσης γιά διάφορες δόσεις σε Gy. α) 7.75, β) 93, γ) 124, β) 170, ε) 233.

τού ουθμού θέρμανσης. Τό φαινόμενο έχει αποδοθεί από τούς Gorbics et al[4] και Kitis et al [2] στό φαινόμενο τής θερμικής απόπνιξης. Τό ιδιαίτερο σημείο στό σχήμα 4 είναι ότι τό ποσοστό τής θερμικής απόπνιξης εξαρτάται επίσης και από τήν δόση.

Η υπεργραμμικότητα οφείλεται σέ πολλές παραμέτρους όπως π.γ ρυθμός θέρμανσης ανταγωνισμός ρηχών και βαθειών παγίδων, κλπ. Οι Mishe και McKeever [5] βρήκαν ότι ο δείκτης f(D) αυξάνει με τον ουθμό θέρμανσης γεγονός που ενίσχυει την άποψη ότι τό φαινόμενο τής υπεργραμμικότητος λαμβάνει γώρα κατά το στάδιο τής θέρμανσης του υλικού πρός ανάδειξη της θερμοφωταύγειας του (στάδιο ανασύνδεσης). Τά αποτελέσματα της παρούσης εργασίας, σχήμα 3, δέν συμφωνούν πρός αυτά τών Mische καί McKeever. Οι ρυθμοί θέρμανσης βεβαίως είναι μεγαλύτεροι στην παρούσα εργασία. Ανεξαρτήτως, πάντως, τής διαφοράς αυτής, οι μεταβολές τού f(D) συναρτήσει τού ρυθμού θέρμανσης δέν μπορούν νά αποτελέσουν ασφαλές κριτήριο θεώρησης τής υπεργραμμικότητος ώς φαινομένου ανασύνδεσης. Η άποψη αυτή προκύπτει και από τά αποτελέσματα του σχήματος 4. Συγκεκριμένα, στην μικρότερη δόση, η οποία αποτελεί και την δόση κανονικοποίησης στη σχέση τού f(D), η μεταβολή της ανηγμένης Θερμοφωταύγειας συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης είναι μικρή (σχήμα 4α). Αυξανομένης τής δόσης ο ρυθμός μεταβολής αυξάνει (σχήμα 4β, γ,δ). Συνεπώς, κατά τόν υπολογισμό τού f(D) συναρτήσει τής δόσης έχουμε ένα ταγέως μεταβαλόμενο μέγεθος συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης (ΘΦ στίς μεγάλες δόσεις, σχ. 4β,γ,δ), τό οποίο κανονικοποιείται ώς πρός κάποιο βραδέως μεταβαλόμενο ώς πρός τόν ρυθμό θέρμανσης (ΘΦ στή δόση αναφοράς σχ.4α) καταλήγοντας στά αποτελέσματα του σχήματος 3.

Αναφορές

 Chen, R., Yang, X.H and McKeever S.W.S J.Phys.D: Appl. Phys. 21 (1988) 1452-1457
Kitis G., Spyropoulou M., Papadopoulos G. and Charalambous S. Submitted to Nucl. Instr. Meth. Phys. Reser. B

[3] Kitis G., Kaldoudi E. and Charalambous S. J. Phys. D: Appl. Phys. 23, (1990), 945-949.

[4] Gorbics S.G., Nash, A.E and Attix F.H. In: Proceed. Second Intern. Confer. Lumin. Dosim. Gatlinburg, Tennessee, 1968, 587-606.

[5] Mische E.F and McKeever S.W.S. Radiat. Prot. Dosim. 29, (1989),159-175.

Stabilized Cubic Zirconia: A Raman Study under Uniaxial Stress

Jiguang Cai, Y.S. Raptis and E. Anastassakis Department of Physics, National Technical University Zografou Campus, Athens 15780, Greece

Yttria-stabilized cubic Zirconia has been studied at 300K by use of Raman spectroscopy under uniaxial stress along the [001] and [111] directions. The main effects observed are the frequency shifts of the F_{2g} -type Raman band at ~610 cm⁻¹ which vary linearly with the applied stress and tend to increase with the Y2O3 concentration. Effective deformation potentials are determined for strain These potentials are necessary for F_{2g} band. the øf stabilized cubic buffer zirconia, in characterization or _Configurations. Polycrystalline tetragonal zirconia epitaxial film is studied likewise.

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is one of the most interesting high temperature materials in current technologies with many applications, as in solid electrolytes for fuel cells and oxygen gas sensors, electro-chemical pumps, electrodes, storage capacitors in dynamic random access memories. It is a disordered CaF₂-type structure (O_h^5) with Zr⁴⁺ ions randomly replaced by Y³⁺

ions, and enough oxygen vacancies present to ensure charge compensation. Thin films of high crystallinity YSZ have been grown on various substrates, e.g. quartz, Si^{1,2}. In the latter case, a SiO₂ buffer layer can be formed². Quarter-wave thick films of YSZ have also been grown on GaAs-based laser facets with significant improvement of the device performance³. Conversely, YSZ substrates in SOI systems^{4,5} have proved themselves excellent alternatives to sapphire (SOS), especially when a SiO₂ buffer is grown in the Si-YSZ interface⁵.

The use of high temperature superconducting films, mainly YBa Cu O, in e.g. transmission lines, filters, antennas, resonators. devices, microwave resistive substates of quality. high dielectric chemically requires Epitaxially grown YSZ buffers on Si or alumina or sapphire substrates have been shown to improve the quality of the films and the performance of such exhibits high dielectric constant and is chemically devices (YSZ resistive^{6,7}).

The fact that YSZ can be lattice mismatched to substrates, buffers or films of different materials (e.g. 7-9% mismatch to $YBa_2Cu_3O_x$, Ref. 8, and ~3-6% to Si, Refs. 1,9), will inevitably introduce strains within the various films, which, in turn, affect the device characteristics. Among the techniques used for the strain characterization is Raman spectroscopy which involves the measurement of phonon frequency shifts relative to their bulk values ω_0 . The shifts are converted to strain values by use of tensor coefficients known as phonon deformation potentials (PDP)¹⁰. We report here PDP of YSZ for three different concentrations, (10, 15, 20 wt% or, equivalently, 5.7, 8.8, 12.0 mol%), obtained from Raman measurements under uniaxial stress X.

The samples were crystal-clear polished rods $(1.5 \times 1.5 \times 15 \text{ mm}^3)$, ted along either (x',y',z')=([110],[110],[001]) (sample b) or oriented $(\mathbf{x}'', \mathbf{y}'', \mathbf{z}'') = ([112), [110], [111])$ (sample c). Polycrystalline crystals of yttria-stabilized tetragonal zirconía were also available with polished translucent faces (5.3 wt% or ~3 mol%). All Raman spectra were taken at 300K in the backscattering and/or 90° geometry, with 100 mW of the 496.5 nm line of an Ar⁺ laser. A Spex double monochromator was used with an RCA-31034 cooled photomultiplier and a photon counting detection system. The instrumental resolution was 2.8 cm⁻¹.

The stressing apparatus has been described elsewhere¹¹. The stress X was always applied along the long axis of z' or z''. Figure 1 shows typical spectra, which are similar to those in the literature¹²⁻¹⁴. They resemble one-phonon density of states at all points of the Brillouin zone: Raman



Fig. 1. Raman spectra of cubic YSZ at zero stress, for three concentrations (10, 15, 20 wt%) and two orientations (b, c), in back scattering geometry x'(y'z')x' and 90° scattering y"(z"z")x", respectively.

scattering is not limited to optical phonons from the center of the zone because the oxygen vacancies destroy translational symmetry. In general, such spectra consists of A_{1g} , E_g , and F_{2g} symmetry components, according to the phonon representations of the point group O_h , (Refs. 13,14). The band at ~610 cm⁻¹, in particular, is largely of F_{2g} symmetry (minor A_{1g} and E_g contributions are ignored in what follows). The reason for this is that the band includes F_{2g} components of the q≠0 optical phonons, as well as the q≈0 Raman-active optical phonon, also of F_{2g} symmetry; the frequency of the latter is expected to be near 600 cm⁻¹, according to the calculations¹³⁻¹⁵. The rest of this work concerns the F_{2g} band. Its peak frequency was measured relative to a nearby line of a Ne calibration lamp.

Because of the band's F_{2g} symmetry, the same procedure can be followed as for the q=0 Raman-active optical phonons of pure fluorites (e.g. SrF_2 , Ref. 16). It should be understood, however, that due to the multi-phonon content of the F_{2g} band in YSZ, the PDP which are obtained here represent effective values, rather than single-phonon values as is usually the case¹⁰.

The spectrum of the F_{2g} band was taken several times for each X; an average spectrum was produced numerically. The sharpness of the band did not improve at lower temperatures (e.g. 30K, see also Ref.14). All spectra, therefore, were taken at 300K. Since the band is rather broad and asymmetric, we followed two independent methods for determining its peak frequency in a consistent way: First, the asymmetric band was fitted by two Lorentzian bands centered at about 570 and 610 cm⁻¹; the peak frequency of the much stronger component at ~610 cm⁻¹ as used for determining the X-induced shifts relative to the calibration line. Secondly, the shifts were determined numerically from the position of the point of maximum (negative) slope (~640 cm⁻¹, Fig. 1). The shifts obtained by either way agreed within 0.3 cm⁻¹. The average of the two was plotted versus absolute X, as shown in Fig. 2 for all crystals. The



Fig. 2. Frequency shifts of the F_{2g} band versus applied compressive stress X (absolute value). s and d stand for the singlet and doublet components. For the scattering configurations refer to Tabale I and text.

corresponding slopes are listed in Table I. In the presence of X, each F_{2g} vibration (triply-degenerate) splits into a singlet (frequency ω_s) and a doublet (ω_d) component¹⁶. The three components ω'_s , ω'_d , ω''_s were obtained directly from the scattering configurations shown in Table I; the fourth component ω''_d could only be extracted numerically from spectra taken in the y''(x''y'')x'' ($E_g + \frac{2}{3}F_{2g}$) and y''(z''y'')x'' ($2E_g + \frac{1}{3}F_{2g}$) configurations. Notice in Fig. 2 that the singlet values are larger (smaller) than the doublet values in the b(c) orientation. This is opposite of III-V semiconductors¹⁷, and also

opposite of SrF_2 and diamond of c orientation^{16,18}. The peak frequencies ω_0 at X=0 do not change monotonically with composition. This behaviour is simolar to that of the diffusion coefficient, inferred from quasielastic light scattering measurements¹⁹.

Table I. Measured slopes $d\omega'/dX$ and $d\omega''/dX$ (in cm⁻¹/GPa, X negative) for crystal orientations b, c, respectively, and yttria compositions 10, 15, 10 wt%; the values of the measured phonon deformation potential functions and the Gruneisen parameters $\gamma = -(\tilde{K}_{11} + 2\tilde{K}_{12})/6$ are given in the last two columns, respectively. OR: orientation. SC: scattering configuration. PC: phonon component.

OR	SC	РС	ω ₀ cm ⁻¹	Slopes	PDP	γ
ь	x' (y' y')x'	ωʻs	612 - 614 602 ±3	- 1.92,-2.02, -2.12	$\vec{K}_{11} - \vec{K}_{12} =$ -0.67, -0.64, -0.30	
	x' (y' z')x'	ω'n		-1.27,-1.38,-1.82		1.5, 1.6, 2.0
с	y"(z" z")x"	ω″ s		- 1.67,-1.72, -1.78	$\tilde{K}_{44} =$ 0.18,0.20,0.22	- 2.3, 2.4, 2.5
	y"(x" y")x" y"(z" y")x"	ω″ d		-2.68,-2.80, -2.83		

From the slopes in Table I we obtain the effective PDP and Gruneisen parameters of the F_{2g} band also shown in Table I, following well known procedures¹⁶. The elastic constants used for the three compositions (10, 15, 20 wt%) are²⁰, $S_{11} = 2.67$, 2.72, 2.77; $S_{12} = -0.51$, -0.53, -0.56; $S_{44} = 18.8$, 17.5, 16.2 (TPa)⁻¹ or, $C_{11} = 411$, 407, 403; $C_{12} = 96.1$, 99.6, 103; $C_{44} = 53.3$, 57.0, 61.6 GPa. One general remark is that all measured and calculated parameters increase with composition. The values, on the other hand, of the Gruneisen parameters obtained from b and c orientations differ by 30% at most, for the same composition, and this reflects the level of internal consistency of the data. The average value $\bar{\gamma}$ was used for obtaining the individual components K_{ij} listed in Table II.

As already mentioned, the practical use of \tilde{K}_{ij} is to convert frequency shifts, observed through Raman or other techniques, to values for the strain/stress components which caused such shifts. Since the usual growth direction of strained YSZ films is [001], we give below the necessary information for this conversion. A backward Raman experiment performed on such films includes only the singlet component of the F_{2g} band with vibrations polarized normal to the plane. Suppose that the observed shift $\Delta\Omega_s = \Omega_s \omega_o$ is entirely due to lattice-mismatch strains. In this case, the built-in stress σ is planar and isotropic (biaxial). Then, from diagonalizing the phonon secular equation, we find¹⁰

$$\sigma = \left[\frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})/\omega_{o}}{C_{11}\tilde{K}_{12} - C_{12}\tilde{K}_{11}}\right]\Delta\Omega_{s}$$
(1a)

$$= \left\{ \left[S_{12} \tilde{K}_{11} + (S_{11} + S_{12}) \tilde{K}_{12} \right] \omega_{o} \right\}^{-1} \Delta \Omega_{s} \equiv b \Delta \Omega_{s}.$$
(1b)

the computed values of b are listed in Table II. Thus, an observed downward shift $\Delta \Omega_s = -1 \text{ cm}^{-1}$ in a 10wt% sample reveals a biaxial tensile stress $\sigma = 2.9 \text{ Kbar}$ etc. It is emphasized that these values of b are valid only for [001] films. For other directions of growth, i.e., [111], Eqs. (1) are changed¹.

Table II. Average Gruneisen parameters and phonon deformation potentials. The coefficient b, in units of Kbar/cm⁻¹, converts any measured phonon shift $\Delta\Omega_s$ to the value of the biaxial stress σ which produced the shift, for a [001] lattice-mismatched film of YSZ [see Eqs. (1)].

wt%	Ŷ	К̃	К ₁₂	К ₄₄	Ь
10	1.9	-4.2	-3.6	0.18	-2.9
15	2.0	-4.4	-3.8	0.20	-2.7
20	2.2	-4.6	-4.3	0.22	-2.4

Figure 3a shows the spectrum of stabilized tetragonal zirconia, which is similar to that in the literature for $5.3 \text{wt}\%^{21,22}$. Each band is characterized by the irreducible representations of its point group (D_{4h}) . The material is polycrystalline with a cubic matrix present²¹. Of the six bands $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_{g}$, we measured under stress X only the five major ones. The results are shown in Fig. 3b. The slopes are 0.98, -0.92, 1.3, 2.1, $1.1 \text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ for the bands at 147, 261, 320, 464, 642 cm⁻¹, respectively. These values are smaller, in general, than those of the cubic crystals, in accordance with the trends discussed earlier. Deducing PDP and Gruneisen parameters from these data would require all six elastic constants for this structure which are not available. Furthermore, obtaining such effective values for a polycrystalline system requires an extensive calculational procedure²³, which is beyond the scope of this work.

Notice the negative slope of the band at 261cm^{-1} . We attribute this to the softening of the mode with the hydrostatic component of X. Similar softening of the same band is implied from the data of Ref. 21 for the 5wt% sample (tetragonal), which was studied under hydrostatic pressure P. A decrease, with P, of the scattering intensity of all bands was also observed

in Ref. 21 and attributed to a gradual transformation to a disordered structure. We associate the observed soft-mode behaviour of the 261-band with an approaching phase transition, possibly to a disordered structure, as suggested in Ref. 21.



Fig. 3. (a) Raman spectrum of stabilized tetragonal zirconia (5.3 wt%, polycrystalline) at zero stress and 50 mW laser power. Back scattering geometry with polarized incident light and unpolarized scattered light. (b) Frequencies of the five major bands of (a) as a function of the applied stress.

In conclusion, we have measured the stress-induced frequency shifts of the F_{2g} band at ~610 cm⁻¹ in YSZ, at three levels of yttria concentration. Effective values have been obtained for the PDP, Gruneisen parameters and conversion coefficients, as a function of composition. Similar data were obtained from stabilized tetragonal zirconia. The PDP can be readily used for strain characterization of material systems involving YSZ as a buffer or epilayer.

Acknowledgments: Supported by the General Secreteriat for Research and Technology, Greece. One of us (J.C.) acknowledges financial support by the Greek State Scholarships Foundation. The crystals were kindly provided by Dr. H. Schubert and Prof. G. Weppner, Max Planck Institute, Stuttgart.

REFRRENCES

- H. Holzschuh and H. Suhr, Appl. Phys. Lett. 59, 470 (1991). 1.
- H. Fukumoto, M. Yamamoto, and Y. Osaka, J. Appl. Phys. 69, 8130 (1991). 2.
- A.K. Chin, A. Satyanarayan, J.H. Zarrabi, and W. Vetterling, J. Appl. 3. Phys. 64, 994 (1988).
- S.M. Garrison, N. Newman, B.F. Cole, K. Char, and R.W. Barton, Appl. 4. Phys. Lett. 58, 2168 (1991).
- D. Pribat, L.M. Mercandalli, M. Croset, D. Dieumegard, Mater. Lett. 2, 5.
- 524 (1984). J-W. Lee, T.E. Schlesinger, A.K. Stamper, M. Migliuolo, D.W. Greve, and 6. D.E. Laughlin, J. Appl. Phys. 64, 6502 (1988).
- H. Schmidt, K. Hradil, W. Hosler, W. Wersing, G. Gieres, and R.J. 7. Seebock, Appl. Phys. Lett. 59, 222 (1991).
- A. Lubig, Ch. Buchal, J. Schubert, C. Copetti, D. Guggi, C.L. Jia, and B. 8. Stritzker, J. Appl. Phys. 71, 5560, (1992).
- H. Fukumoto, T. Imura and Y. Osaka, Jap. J. Appl. Phys. 27, L1404 (1988). 9.
- E.M. Anastassakis, in Light Scattering from Semiconductor Structures and 10. Superlattices, Eds. D.J. Lockwood and J.F. Young (Plenum Press, N.Y. 1991), p. 173.
- E. Anastassakis, Appl. Opt. 13, 1971 (1974). 11.
- A.V. Zherzdev, Z.M. Khashkhozhev, A.A. Andreev, and B.T. Melekh, Sov. 12. Phys. Solid State 20, 2031 (1978).
- A. Feinberg and C.H. Perry, J. Phys. Chem. Solids 42, 513 (1981). 13.
- M. Ishigame and E. Yoshida, Solid State Ionics 23, 211 (1987). S. Shin 14. and M. Ishigame, Phys. Rev. B34, 8875 (1986).
- 15. D.W. Liu, C.H. Perry, A.A. Feinberg, and R. Currat, Phys. Rev. B17, 9212 (1987).
- A.D. Papadopoulos, Y.S. Raptis, and E. Anastassakis, Solid State Commun. 16. 58, 645 (1986).
- E. Anastassakis, Y.S. Raptis, M. Hunermann, W. Richter, and M. Cardona, 17. Phys. Rev. B38, 7702 (1988).
- M.H. Grimsditch, E. Anastassakis, and M. Cardona, Phys. Rev. B18, 901 18. (1978).
- T. Suemoto and M. Ishigame, Solid State Ionics 21, 225 (1986). 19.
- H.M. Kandil, J.D. Greiner, and J.F. Smith, J. Am. Ceram. Soc. 67, 341 20. (1984).
- 21. B. Alzyab, C.H. Perry, and R.P. Ingel, J. Am. Ceram. Soc. 70, 760 (1987).
- D.W. Liu, C.H. Perry and R.P. Ingel, J. Appl. Phys. 64, 1413 (1988). 22.
- 23. E. Anastassakis and E. Liarokapis, J. Appl. Phys. 62, 3346 (1987).

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ RAMAN ΤΟΥ LIYF ΣΕ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗ ΠΙΕΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Γ. Ράπτης και Κ. Ράπτης

Τομἑας Φυσικής ΕΜΠ, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, 157 80 Αθήνα

Περίληψη: Παρουσιάζονται τα φάσματα Raman μονοκρυστάλλων LiYF₄ σε ευρείες περιοχές υδροστατικών πιέσεων (0 - 20 GPa) και θερμοκρασιών (30-1000 K) και μελετάται η εξάρτηση των συχνοτήτων των Raman-ενεργών φωνονίων από τις εν λόγω παραμέτρους. Γίνεται ταυτοποίηση των παρατηρουμένων φωνονίων από προσανατολισμένα δοκίμια με μετρήσεις πόλωσης και χρήση κανόνων επιλογής. Από τη μελέτη των φασμάτων Raman προκύπτουν ενδείξεις για πρώτης-τάξης δομική μεταβολή φάσης του υλικού στην περιοχή των 88 kbar, όπου παρατηρείται απότομη μείωση της κλίσης των διαγραμμάτων συχνότητας φωνονίων - πίεσης. Από τη μελέτη της θερμοκρασιακής εξάρτησης των φασμάτων προκύπτει ότι, στις περισσότερες των περιπτώσεων, η συχνότητα των φωνονίων είναι σχεδόν ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, ενώ στις υπόλοιπες οι κλίσεις των αντιστοίχων διαγραμμάτων είναι μικρές και αρνητικές.

1. Εισαγωγή

Το LIYF₄ έχει ευρύτατα χρησιμοποιηθεί κατά τα τελευταία 15-20 χρόνια ως περιβάλλον μέσον υποδοχής διαφόρων ιόντων σπανίων γαιών για τη δημιουργία ακτινοβολίας laser [1]. Ως επακόλουθο των εφαρμογών του, το εν λόγω υλικό έχει μελετηθεί συστηματικά όσον αφορά την ηλεκτρονική δομή τόσο στην καθαρή όσο και στις προσμειγμένες μορφές του [1]. Από την άποψη της κρυσταλλοδυναμικής μελέτης μέχρι τώρα υπάρχει μόνο μία δημοσιευμένη εργασία που αναφέρεται στα φάσματα Raman και υπερύθρου σε κανονικές συνθήκες [2]. Το ενδιαφέρον όμως που υπάρχει καθιστούν απαραίτητη την επέκταση μιας τέτοιας μελέτης του υλικού σε μεταβλητές πιέσεις και θερμοκρασίες.

Σε συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας το LiYF₄ έχει τετραγωνική δομή [3,4] με δύο μόρια στη στοιχειώδη κυψελίδα και ανήκει στην όμάδα χώρου C_{4h}^6 , της οποίας αντιπροσωπευτικά μέλη είναι τα βολφραμικά και μολυβδενικά άλατα αλκαλικών γαιών, όπως CaWO₄, SrWO₄, BaWO₄, CaMoO₄, SrMoO₄ κ.λ.π. Τα τελευταία αποτελούνται από ισχύρώς δέσμια μοριάκά ανιόντα XO₄⁻² (X=W ή Mo) τα οποία συνδέονται με τα κατιόντα μέσω χαλαρών ιοντικών δεσμών. Εξ αιτίας των διαφορετικών δυνάμεων που συγκρατούν τα ανιόντα XO₄⁻² από τη μια μεριά, και το υπόλοιπο κρυσταλλικό πλέγμα από την άλλη, οι συχνότητες δόνησης μεταξύ των ατόμων των μοριακών ανιόντων ("εσωτερικές δονήσεις") είναι μεγαλύτερες από τις συχνότητες δόνησης μεταξύ των ιόντων του πλέγματος ("εξωτερικές δονήσεις"). Συστηματική μελέτη των φασμάτων Raman και ταυτοποίηση των συμμετριών των δονήσεων πλέγματος των βολφραμικών και μολυβδενικών αλάτων έχει πραγματοποιηθεί πο τολλού από τους Porto και Scott [5]. Στον ισομορφισμό μεταξύ LiYF₄ και CaWO₄, το Y⁺³ αντιστοιχεί στο Ca⁺² και το LiF₄⁻³ στο WO₄⁻². Σε αντίθεση όμως με το WO₄⁻² οί εσωτερικοί δεσμοί στο τετράεδρο LiF₄⁻³ στο WO₄⁻². Σε αντίθεση όμως με το WO₄⁻² οί με τους ιοντικούς δεσμούς) με συνέπεια να μην υπάρχει αισθητή διαφοροποίηση μεταξύ των συχνοτήτων των εσωτερικών και των εξωτερικών δονήσεων.

Από τη θεωρία ομάδων προκύπτει ότι για την ομάδα χώρου C⁶4h τα φωνόνια στο κέντρο της ζώνης Brillouin έχουν τις ακόλουθες συμμετρίες

$$3A_a + 5B_a + 5E_a + 5A_u + 3B_u + 5E_u$$

από τις οποίες, όσες έχουν τον δείκτη g αναφέρονται στις Raman ενεργές δονήσεις, και αντιστοιχούν στους κάτωθι τανυστές Raman:

	[a 0 0]	o d O	(00e)	
A_ =	0 a 0	$B_a = d - c 0$	$E_{q} = 00e$	
9	00b;	9 000	g ee0	

Σ'αυτό το άρθρο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης Raman μονοκρυστάλλων LiYF, σε ευρείες περιοχές θερμοκρασιών και υδροστατικών πιέσεων. Μελετάται η εξάρτηση των φωνονίων Raman απ'αυτές τις παραμέτρους, και γίνεται ταυτοποίηση των συμμετριών αυτών των φωνονίων. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων υποδηλώνει την ύπαρξη νέας φάσης του υλικού σε υψηλές πιέσεις.

2. Πειραματικά

Ενας προσανατολισμένος μονοκρύσταλλος διαστάσεων 4x4x5 mm³ με ορθογώνιες γυαλισμένες επιφάνειες έχει χρησιμοποιηθεί για τα πειράματα σε κανονικές συνθήκες και σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες. Οι ορθογώνιες ακμές του κρυστάλλου συμπίπτουν με τους κρυσταλλογραφικούς άξονες a,b και c και αντιστοιχούν στους άξονες x,y και z ενός ορθογωνίου συστήματος αναφοράς του πειράματος. Με κατάλληλη επιλογή της πόλωσης της διεγείρουσας και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και ανάλογη στροφή του κρυστάλλου είναι δυνατό να παρατηρήσουμε φωνόνια που αντιστοιχούν σε κάθε συνιστώσα των τανυστών Raman.



Τέσσερις βασικές γεωμετρίες 90° έχουν χρησιμοποιηθεί: Η y(zz)x στη οποία παρατηρούνται φωνόνια της συμμετρίας A_g, η y(xy)x που δίνει φωνόνια B_g και οι y(zy)x και y(xz)x που αντιστοιχούν σε φωνόνια E_g. Για τα πειράματα υψηλών πιέσεων έχουν χρησιμοποιηθεί μονοκρύσταλλοι διαστάσεων περίπου 50 μm σε συνδυασμό με ψήγματα ρουμπινιού για τη μέτρηση της πίεσης στην κυψελίδα υψηλών πιέσεων αδάμαντα (Diamond Anvil Cell).

Οι μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν σε οπτικό κρυοστάτη κλειστού κυκλώματος He, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες μέσα σε κυψελίδα άμορφου χαλαζία (παρουσία 2 ατμοσφαιρών Ar για την αποφυγή εξάχνωσης) η οποία ήταν τοποθετημένη στο κέντρο οπτικού φούρνου μικρών θερμοκρασιακών βαθμίδων Στις μετρήσεις υψηλών πιέσεων χρησιμοποιήθηκε ως μέσο διάδοσης των πιέσεων μείγμα μεθανόλης-αιθανόλης, το οποίο είχε υδροστατική συμπεριφορά μέχρι και τα 110 kbar, με μικρές αποκλίσεις (όχι πάνω από 2.5%) για την περιοχή 110-200 kbar.

Για τη διέγερση του υλικού χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά η γραμμή 496.5 nm ενός laser Ar⁺. Η ανάλυση και ανίχνευση του σκεδαζόμενου φωτός έγινε με τη βοήθεια διπλού φασματομέτρου σε συνδυασμό με φωτοπολλαπλασιαστή και καταμετρητή φωνονίων. Η διακριτική ικανότητα του συστήματος, για τα θερμοκρασιακά πειράματα ήταν 2.5 cm⁻¹, και για τα πειράματα πιέσεων ήταν 3.5 cm⁻¹.

3. Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο Σχ.1 φαίνονται τα φάσματα Raman zz (Α_σ φωνόνια), xy (B_σ), και zy(E_σ) του LiYF₄ σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας (300K) και πίεσης (1 bar). Οι πολύ ασθένεις κορυφές οφείλονται σε μικρές διαρροές (μέσω των πολωτών) ισχυρών φασματικών γραμμών που αντιστοιχούν σε φωνόνια άλλων συμμετριών. Από αυτά τα φάσματα είναι εύκολος ο διαχωρισμός των φωνονίων στις τρείς συμμετρίες, και τα αποτελέσματα αυτής της ταυτοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα Ι. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με προηγούμενη εργασία κρυσταλλοδυναμικής του LiYF₄, με μία αξιοσημείωτη διαφοροποίηση: οι σχετικές εντάσεις των Β_σ φωνονίων στα 326.5 και 379 cm⁻¹ έχουν δραστικά αντιστραφεί στα φάσμάτά μας, σε σχέση με τις αντίστοιχες εντάσεις αυτών των φωνονίων στην προηγούμενη εργασία [2]. Παρά τις επανηλειμμένες προσπάθειες δεν κατέστη δυνατό να παρατηρηθεί το τρίτο φωνόνιο συμμετρίας Α_σ, που ομοίως δεν αναφέρεται και στην εργασία [2].



Σχ.2 (ἀριστερά) Φάσματα Raman του LiYF₄ σε διαφορετικές πιἐσεις.(* = γραμμές πλάσματος) Σχ.3 (δεξιά) Μεταβολή των συχνοτήτων Raman των παρατηρουμένων φωνονίων του LiYF₄, με την πίεση.

Τα φάσματα Raman του LiYF, σε διάφορες πιέσεις φαίνονται στο Σχ.2, ενώ η εξαρτηση των συχνοτητών των παράτηρουμένων φωνονίων με την πίεση δίνεται στο Σχ.3. Οκτώ κορυφές Raman (εκ των οποίων οι 153 και 199 cm⁻¹ μόλις υπερβαίνουν το όριο θορύβου) παρατηρούνται στις χαμηλές πέσεις, ενώ πάνω από τα 45 kbar η κορυφή στα 326 cm⁻⁷ χωρίζεται, ως συνέπεια της διαφορετικής κλίσης που ακολουθούν τα δύο φωνόνια (Β_α καιΕ_α συμμετρίας) που την απαρτίζουν. Η απόδοση συμμετριών στις δύο αυτές κορυφές κατέστη αδύνατη, επειδή είναι εξαιρετικά δυσκολη η πραγματοποίηση μετρήσεων πόλωσης στη κυψελίδα των υψηλών πιέσεων. Τα τρία φωνόνια χαμηλότερης συχνότητας είναι σχεδόν ανεξάρτητα της πίεσης, ενώ τα φωνόγια υψηλότερης συχνότητας επιδεικνύουν σχετικά μενάλες θετικές κλίσεις μέχοι περίπου τα 80 kbar, όπου παρατηρείται απότομη μείωση της κλίσης, για όλα σχεδόν τα φωνόνια. Αυτή η απότομη μείωση της κλίσης υποδηλώνει μία πιθανή μεταβολή φάσης του υλικού και μάλιστα πρώτης τάξης, λόγω του ασυνεχούς γαρακτήρα της. Σημειωτέον ότι πάνω από την πίεση μεταβολής υπήρχαν ενδείξεις για την παρουσία νέων γραμμών Raman, που όμως δεν έχουν επιβεβαιωθεί πλήρως. Παρόμοιες μεταβολές φάσης έχουν παρατηρηθεί στα ισομορφικά υλικά BaWO PbWO, και PbMoO, με μετρήσεις φασμάτων Raman σε υψηλές πιέσεις [6], όπου υπήρξαν απότομες μέταβολές της συχνότητας μερικών φωνονίων. Δεν έγινε ξεκάθαρο ποιά είναι η συμμετρία της νέας φάσης, αλλά υπήρχαν ενδείξεις ότι η μεταβολή φάσης είναι για όλα αυτά τα υλικά από τετραγωνική σε μονοκλινική δομή, αλλά διαφορετικής όμως ομάδας γώρου για κάθε υλικό.



Σχ.4 (αριστερά) Χαρακτηριστικά φάσματα της Bg συνιστώσας (xy) του LiYF₄ σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Σχ.5 (δεξιά) Θερμοκρασική εξάρτηση των συχνοτήτων όλων των φωνονίων του LiYF

Το Σχ.4 δίνει τέσσερα φάσματα της συνιστώσας y(xy) (Β_α φωνόνια) σε ισάριθμες θερμοκρασίες (85, 300, 580 και 793 K). Η θερμοκρασιακή έξαρτηση όλων των φωνονίων δίνεται στο Σχ.5. Η μεταβολή της συχνότητας των φωνονίων με την θερμοκρασία είναι ασήμαντη για τα περισσότερα φωνόνια (χαμηλής συχνότητας), ενώ για τα υπόλοιπα (υψηλής συχνότητας) παρατηρούνται οι αναμενόμενες αρνητικές κλίσεις στα διαγράμματα συχνότητας-θερμοκρασίας. Παρ'όλο που τρία ζεύγη φωνονίων διαφορετικών συμμετριών τείνουν να συνενωθουν σε υψηλές θερμοκρασίες, αυτό το γεγονός από μόνο του δεν είναι αρκετό ως κριτήριο μεταβολής φάσης. Αλλωστε το γεγονός ότι κρύσταλλοι LiYF₄ αναπτύσσονται από το αντίστοιχο τήγμα υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει μεταβολή φάσης σε υψηλές θερμοκρασίες.

Δεδομένου ότι τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης βρίσκονται ακόμη στο στάδιο της ανάλυσης και επεξήγησης, σε προσεχή δημοσίευση θα γίνει προσπάθεια εμπεριστατωμένης μελέτης αναρμονικότητας του υλικού, στην οποία θα διαχωρίζεται η συνεισφορά της μεταβολής του όγκου από την καθαρή επίδραση της θερμοκρασίας στην μεταβολή της συχνότητας δονήσεων του πλέγματος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν την Γενική Γραμματεία Ερευνας και Τεχνολογίας για οικονομική ενίσχυση του έργου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. A.A. Kaminskii, Laser Crystals, 2nd ed. (Springer - Verlag 1990) και προηγούμενες αναφορές που υπάρχουν στη συγκεκριμένη δημοσίευση.

2. S.A. Miller, H. E. Rast, and H.H. Caspers, J. Chem. Phys. <u>52</u>, 4172 (1970).

3. R.G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd ed. (Wiley, New York, 1964), Vol. 3, p. 19ff.

4. A.L. Harmer, A. Linz, D.R. Gabbe, J. Chem. Phys. Solids <u>30</u>, 1483 (1969).

5. S.P.S. Porto and J.F. Scott, Phys. Rev. 157, 716 (1967).

6. A. Jayaraman, B. Batlogg and L.G. VanUitert, Phys. Rev. B<u>28</u>, 4774 (1983); *ibid* <u>31</u>, 5423 (1985).

ΥΛΙΚΑ

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΡΗΕΑ ΚΑΙ ΡΗΕΑ/Kevlar

Α.Κυρίτσης¹ και Π.Πίσσης² 1 Τμήμα Φυσικής, Π.Α. 2 Τομέας Φυσικής, Ε.Μ.Π.

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες του πολυμερούς PHEA και του σύνθετου υλικού PHEA/Kevlar μελετήθηκαν σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων (10⁻³ - 2 10¹⁰ Hz) και θερμοκρασιών (77-300 K) και περιεκτικότητα σε νερό στην περιοχή 0-0.5 κατά βάρος. Ιδιαίτερα μελετήθηκαν η επίδραση του νερού στο φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης, καθώς και οι μεταβολές φάσης και οι δυναμικές ιδιότητες του νερού. Για μεγάλες περιεκτικότητες σε νερό αυτές καθορίζονται λιγότερο από τον σχηματισμό επιλεκτικών δεσμών με ομάδες του μακρομορίου και, κυρίως, από τον γεωμετρικό περιορισμό του στους πόρους του υλικού διαμέτρου 20-30 A^ο. Σε συμφωνία με μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας οι διηλεκτρικές μετρήσεις δείχνουν τον σχηματισμό συσσωμάτων νερού (clusters) για περιεκτικότητες νερού μεγαλύτερες από 0.2.

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί σημαντικά το ενδιαφέρον για τα hydrogels πολυμερή και τις εφαρμογές τους στην Ιατρική και την Φαρμακευτική [1]. Ειδικά τα ακρυλικά πολυμερή ενισχυμένα με ίνες "σκληρών" πολυμερών εξετάζονται για την χρήση τους ως υλικά εμφυτεύσεων (implant materials). Σημαντική ιδιότητα για τέτοιου είδους εφαρμογές είναι η δυνατότητα προσρόφησης νερού από αυτά τα πολυμερή και η οργάνωση του νερού σε αυτά.

Σε αυτήν την εργασία μελετούμε τον τρόπο οργάνωσης του νερού σε Poly(HydroxyEthyl Acrylate) (PHEA) και PHEA/Kevlar με μεθόδους διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Χρησιμοποιείται η μέθοδος των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (Θ.Α.) (77-300 K) και διηλεκτρικές μετρήσεις στην περιοχή συχνοτήτων 5 Hz-20 GHz σε θερμοκρασία 20 °C. Παρουσιάζονται επίσης αποτελέσματα από μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας (Δ.Θ.)

Πειραματικό μέρος

Αναλυτική περιγραφή της παρασκευής των πολυμερών έχει δοθεί σε άλλη μας εργασία [2]. Στο σύνθετο υλικό PHEA/Kevlar οι ίνες Kevlar έχουν τοποθετηθεί παράλληλα μεταξύ τους και αποτελούν το 0.125 του βάρους του PHEA όπως έδειξε η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis).

Η υδάτωση (για τις διηλεκτρικές μετρήσεις) επιτεύχθηκε με τοποθέτηση των δειγμάτων σε ξηραντήρες με μεταβαλλόμενη σχετική υγρασία (που επιτυγχάνεται με διάφορα διαλύματα αλάτων). Η υδάτωση h ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του νερού που απορροφάται από το υλικό προς την μάζα του ξηρού υλικού, που προσδιορίζεται μετά από έκθεση του υλικού σε κενό 5 10⁻² Torr στούς 145⁶C για 24 ώρες.

Η διάταξη όπου έγιναν οι μετρήσεις των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης περιγράφεται στην αναφορά [3]. Για τις μετρήσεις Δ.Θ. χρησιμοποιήθηκε ένα DSC-4 Perkin-Elmer θερμιδόμετρο. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις στην περιοχή της συχνότητας έγιναν με δύο Network Analysers της Hewlett-Packard. Χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι ανάκλασης και διέλευσης Ηλεκτρομαγνητικού κύμματος στις διατάξεις 3577B (5 Hz-200 MHz) και 8510C (100 MHz-20 GHz) σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C).

Αποτελέσματα και συζήτηση

Οι μετρήσεις Θ.Α. έδωσαν ίδια αποτελέσματα για το PHEA και PHEA/Kevlar σύνθετο υλικό στην περιοχή θερμοκρασιών (77-300 K) και υδάτωσης (0-0.05) που μελετήθηκαν. Στο Σχ.1 φαίνεται ένα ολικό φάσμα Θ.Α. για δείγμα PHEA με h=0.24. Διακρίνονται δύο κορυφές (περιοχές διασποράς), μία πλατιά σε χαμηλές θερμοκρασίες (που ονομάζουμε I) και μιά πιο στενή και μεγαλύτερης έντασης σε υψηλότερες θερμοκρασίες (που ονομάζουμε II). Μετρήσεις σε διάφορες υδατώσεις υποδεικνύουν πως η κορυφή I είναι σύνθετη. Είναι μία σύνθεση ενός γ-μηχανισμού, που αποδίδεται στις τοπικές κινήσεις της πλευρικής ομάδας -CH2-CH2-OH, κι ενός μηχανισμού βsw [4] που προέρχεται από κινήσεις της ίδιας πλευρικής ομάδας όταν είναι συνδεδεμένη με δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού. Με αύξηση του h έχουμε ενίσχυση του βsw μηχανισμού έτσι ώστε για h>0.10 ο μηχανισμός αυτός κυριαρχεί.

Η εξάρτηση του μενίστου του ρεύματος (Im) της κορυφής Ι καθώς και η θερμοκρασία μενίστου (Tm) απο την υδάτωση h παρουσιάζονται στο Σχ.2. Παρατηρούμε πως για την βsw κορυφή το Im συστηματικά αυξάνει με την υδάτωση (δηλ. αυξάνεται ο αριθμός των μορίων που συνεισφέρουν στον μηχανισμό αποκατάστασης). Το Tm ελαττώνεται με αύξηση του h που σημαίνει πως ο μηχανισμός γίνεται πιο γρηγορος. Ομως για h>0.30 το Tm σταθεροποιείται. Στο διάνραμμα Im vs h παρατηρούμε αλλανή της κλίσης, που είναι μεγαλύτερη για h>0.35 απο ότι για h<0.20. Αυτή η αύξηση σημαίνει πώς εκτός από τα μόρια του νερού συνδεδεμένα με την πλευρική ομάδα του πολυμερούς, έχουμε κι έναν επιπρόσθετο μηχανισμό αποκατάστασης που συνεισφέρει στον βsw yai h>0.30. Αυτός πρέπει να οφείλεται σε μόρια νερού χαλαρά συνδεδεμένα με το πολυμερές, που δημιουργούν συσσωματώματα τα οποία βρίσκονται σε πόρους, διαστάσεων 20-30 Α⁰ της δομής του πολυμερούς. Αυτά είναι μόρια νερού που σε θερμοκρασίες κάτω από 0°C δημιουργούν ξεχωριστή φάση από το ομογενές μίγμα πολυμερές/νερό, όπως έχουν δείξει και τα αποτελέσματα της Δ.Θ. Αυτό το νερό κρυσταλλώνεται σε θερμοκρασίες κάτω από 0 °C δημιουργώντας άμορφο πάγο. Η διηλεκτρική αποκατάσταση αυτού του πάνου με την μέθοδο των Θ.Α. συμβαίνει στη ίδια περιοχή θερμοκρασιών με αυτή της κορυφής Ι, όπως έχουν δείξει πειράματα σε πάγο [3]. Αυτή η δημιουργία της ξεχωριστής φάσης του νερού για h>0.30 εξηγεί και την σταθεροποίηση του Tm στις μεγαλές υδατώσεις, επειδή τα επί πλέον μόρια νερού δεν επιδρούν στον μηχανισμό του βsw αφού οργανώνονται σε συσσωματώματα.

Ο μηχανισμός βsw μελετήθηκε και στην περιοχή συχνοτήτων 5 Hz-20 GHz στους 20°C όπου το νερό είναι σε υγρή κατάσταση. Στο Σχ.3 βλέπουμε τις διηλεκτρικές συναρτήσεις ε1(ε) και ε2(ε")για PHEA με h=0.21 και h=0.41. Παρατηρούμε πως για χαμηλό h διακρίνεται ο μηχανισμός βsw με fmax=100-200 MHz και ε2max≅3. Για h=0.41 η κορυφή μετατοπίζεται με fmax≅1 GHz και ε2max≅5.5. Η αύξηση των απωλειών και η μετατόπίση της σε περιοχή όπου αποκαθίσταται διηλεκτρικά το δέσμιο νερό, υποδηλώνει πως για h≅0.41 έχουμε σύνθεση του βsw μηχανισμού και του μηχανισμού αποπροσανατολισμού των μορίων του νερού στο χαλαρά συνδεδεμένο νερό που μπορεί παγώνοντας να κρυσταλλωθεί, δημιουργώντας ξεχωριστεί φάση. Η μετατόπίση του μηχανισμού σε υψηλότερες συχνότητες αντιστοιχεί στην ελάττωση του Tml που παρατηρήθηκε στα Θ.Α. Σε χαμηλές συχνότητες, η αύξηση του h οδηγεί σε αύξηση των ε1 και ε2.

Η δράση του νερού ως πλαστικοποιητή μελετήθηκε με την μέθοδο της Δ.Θ. και τών Θ.Α. Το Σχ.4 δείχνει θερμόγραμμα θέρμανσης από Δ.Θ. για δείγματα PHEA με διαφορετικά h. Διακρίνεται η υαλώδης μετάβαση και η ελάττωση του Tg (ως θερμοκρασία στο μέσον της μεταβολής -midpoint) με την υδάτωση. Για h>0.20 το θερμόγραμμα γίνεται σύνθετο και δεν επιτρέπει τον προσδιορισμό του Tg. Με παρόμοιο τρόπο ελαττώνεται και η Tmli της κορυφής II στα θερμογράμματα των Θ.Α. με αύξηση της υδάτωσης. (Η κορυφή II αποδίδεται ως α-μηχανισμός, που



Σχ.1 Ολικό TSDC φάσμα για ένα δείγμα PHEA με h=0.24







Σχ.3 Οι διηλεκτρικές συναρτήσεις ει (---) και ει (---) στην περιοχή συχνότητας για δείγμα με h=0.21 και h=0.41 (x)



Σχ.4 Θερμόγραμμα Θέρμανσης (DSC) με τις υδατώσεις να φαίνονται στο σχήμα.

5.5 Η Θερμοκρασία μεγίστου Tmii (από TSDC) (Φ) και η Tg (από DSC) (Φ) ως συνάρτηση του κλάσματος βάρους του νερού στο δείγμα. Οι γραμμές αντιστοιχούν στην εξίσωση Couchman-Karasz.

αντιστοιχεί διηλεκτρικά στην υαλώδη μετάβαση). Το φαινόμενο αυτό της πλαστικοποίησης παρουσιάζεται στο σχ.5 όπου φαίνονται οι θερμοκρασίες Tg και Tmll vs h για όλο το εύρος υδάτωσης που μελετήσαμε. Η σταθεροποίηση και του Tmll για h>0.30 εξηγείται με τον διαχωρισμό φάσης του συστήματος. Τα επί πλέον μόρια του νερού δεν δρούν ως πλαστικοποιητές αλληλεπιδρώντας με το πολυμερές, αλλά σχηματίζουν μία δεύτερη φάση. Η εξάρτηση των θερμοκρασιών Tg και Tmll από το h περιγράφεται από την εξίσωση Couchman- Karasz [5]:

$$T_{g} = \frac{x_{1} \Delta c_{p1} T_{g1} + x_{2} \Delta c_{p2} T_{g2}}{x_{1} \Delta c_{p1} + x_{2} \Delta c_{p2}}$$
(1)

όπου Δορ η ειδική θερμότητα, Τg η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και φάση 1 το πολυμερές ενώ φάση 2 το νερό.(Για την καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών σημείων με την (1) θεωρήσαμε Δορ1=0.40 J/gK, Δορ2=1.94 J/gK, Tg1=294.5 K και 287.5 K, Tg2=134 K και 125 K για την Δ.Θ. και τα Θ.Α. αντίστοιχα)

Η καλή συμφωνία του πειράματος με την θεωρητική συμπεριφορά που προβλέπει η εξίσωση (1) (που υποθέτει ομογενές μίγμα) υποδεικνύει πως για h<0.25 έχω καλή ανάμιξη νερού και πολυμερούς σε ένα ομογενές μίγμα. Για h>0.30 αυτό παύει πλέον να ισχύει, διότι το νερό αρχίζει και οργανώνεται σε συσσωματώματα.

366

Ευχαριστίες: Ευχαριστούμε την ΓΓΕΤ, το ίδρυμα Μποδοσάκη και το Volkswagen Foundation για οικονομική ενίσχυση.

Βιβλιογραφία

- [1] K.Pathmanathan, G.P.Johari, J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed. 28, 675 (1990)
- [1] K. Patimananan, G. Song, S. Son C.Christodoulides, J.Non-Cryst.Solids 131-133, 1174 (1991)
- [4] J.L.Gómez Ribelles, J.M.Meseguer Dueñas, M.Monleón Pradas, Polymer 29,
- 1124 (1988)
- [5] P.R.Couchman, Macromolecules 11, 1156 (1978)

.

ΔΟΡΉ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΠΟΡΟΥΣ ΥΑΛΟΥ VYCOR

- 4. Νταουκάκη-Διαμαντή¹, J. Laudat² και Π. Πίσσης¹
- Ι Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ, Αθήνα
- ² Institute of Physics, Charles University, Prague

<u>Περίληψη</u>

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούμε τη διηλεκτρική φασματοσκοπία ως εργαλείο μελέτης της δομής και των δυναμικών ιδιοτήτων του νερού στους πόρους της υάλου Vycor (πόροι μέσου διαμέτρου 40Α, ποσοστό νερού 0.25 κατά βάρος ξηρού υλικού), καθώς και των μεταβολών τους με τη θερμοκρασία. Ο γεωμετρικός περιορισμός των μορίων του νερού, ιδιαίτερα, καθώς και ο επιλεκτικός σχηματισμός δεσμών με μοριακές ομάδες στις εσωτερικές επιφάνειες των πόρων, οδηγούν σε σημαντικό περιορισμό της κινητικότητας των μορίων του νερού. 'Ενα σημαντικό ποσοστό του νερού, ιδιαίτερα σε μικρές περιεκτικότητες σε νερό, δεν κρυσταλλώνεται κατά την ψύξη αλλά σχηματίζει άμορφο πάγο (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης Tg = 170K).

Εισανωνή

Οι δυναμικές και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του νερού (και άλλων υγρών) τροποποιούνται σημαντικά όταν αυτό περιορίζεται γεωμετρικά σε μικρό χώρο [1]. Η μελέτη των ιδιοτήτων αυτών παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον όχι μόνο θεωρητικό αλλά και πρακτικό π.χ. για την ιατρική, τη βιοχημεία και τη βιομηχανία πετρελαίου. Πορώδεις ύαλοι χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρότυπα συστήματα γεωμετρικού περιορισμού [2-10]. στην εργασία αυτή χρησιμοποιόμε τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (DRS) σε ευρεία περιοχή συχνοτήτων (5Hz-20GHz) και τεχνικές θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC), θερμορευμάτων πόλωσης (TSPC) και αγωγιμότητας συνεχούς (77-300K) για να μελετήσουμε τα αποτελέσματα του γεωμετρικού περιορισμού του νερού σε πορώδη ύαλο Vycor.

<u>ο τομόσι 3Π</u>

Μελετήθηκε η ύαλος Corning Vycor Ap. 7930 ποσοστού κενού όγκου 0.28 και μέσης διαμέτρου πόρων 40Α. Τα δοκίμια ήταν κυλινδρικού σχήματος διαμέτρου 15mm και πάχους υ.5-2.0mm, τα δοκίμια αφυδατώθηκαν προσεκτικά για 24h στους 120°C σε κενό. Η περιεκτικότητα σε νερό h, που ορίζεται ως το πηλίκο της μάζας του νερού δια της μάζας του ξηρού δοκιμίου, μεταβλήθη από 0.02 μέχρι 0.22 με παραμονή των δοκιμίων σε κλειστούς ξηραντήρες πάνω από κορεσμένα υδατικά διαλύματα αλάτων. ακολουθήθηκαν και σι 01 διαδικασίες пои Πειραματικές τεχνικές διατάξεις μετρήσεις uе TIC των VIC θεμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC), των θερμορευμάτων πόλωσης (TSPC) και της αγωγιμότητας συνεχούς έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία [11.12]. Για τις ας διηλεκτρικές μετρήσεις στους 20°C στην περιοχή συχνοτήτων 5Hz-20 GHz χρησιμοποιήθηκαν 2 Network Analyzers HP 3577 B και 8510B.

Αποτελέσματα

το σχήμα 1 δείχνει τα αποτελέσματα των ας διηλεκτρικών μετρήσεων στην περιοχή συχνοτήτων 5Hz-200MHz για τρεις τιμές h:0.07, 0.15 και 0.21. Παρατηρούμε ένα μέγιστο διηλεκτρικών απωλειών στην περιοχή kHz-MHz, που μετατοπίζεται σημαντικά προς υψηλότερες συχνότητες με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε νερό. Σε συχνότητες χαμηλότερες του μεγίστου ε' και ε'' αυξάνουν με αυξανόμενη τιμή ή. Σε υψηλότερες συχνότητες ε'' αρχίζει να αυξάνει ξανά για να δώσει ένα δεύτερο μέγιστο απωλειών, που δεν φαίνεται στο σχήμα, στην περιοχή 1-10GHz με μεταβολή Δε΄ μεταξύ 1 και 3 και αυξάνουσα με αύξηση της τιμής h. Στο σχήμα 2 συγκρίνουμε μεταξύ τους θερμογράμματα TSDC, TSPC KOI συνεχούς τυπικά για ύαλο Vycor με h > 0.05. ανωνιμότητας To θερμόγραμμα TSDC παρουσιάζει δύο κορυφές περίπου στους 130K (κορυφή χαμηλών θερμοκρασιών) και 170Κ (κορυφή μέσων θερμοκρασιών) και μια σύνθετη δέσμη υψηλών θερμοκρασιών. το θερμόγραμμα TSPC παρουσιάζει, σε συμφωνία με το TSDC, την κορυφή χαμηλών θερμοκρασιών και την ανόδο της κόρυφης μέσων θερμοκρασιών. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες 170Κ περίπου κυριαρχεί η αγωγιμότητα συνεχούς, σε συμφωνία με τη των δραματική αύξηση στο θερμόγραμμα της αγωγιμότητας συνεχούς στην περιοχή αυτή θερμοκρασιών.

το σχήμα 3 δείχνει θερμογράμματα TSDC για διάφορες τιμές h. Η κορυφή ĥ TUV χαμηλών θερμοκρασιών εμφανίζεται για τιμές μεγαλύτερες 0.020-0.025. Με αύξηση της τιμής h η κορυφή μετατοπίζεται σ£ υψηλότερες θερμοκρασίες, ιδιαίτερα για χαμηλές τιμές h, ενώ το ύψος της αυξάνει συνεχώς. Η θέση και το ύψος της κορυφής μέσων θερμοκρασιών δεν μεταβάλλονται συστηματικά για τιμές h > 0.05, ενώ μικρότερες μετατοπίζεται δραματικά προς via τιμές κορυφή n υψηλότερες θερμοκρασίες και μειώνεται σε ύψος.

Στο σχήμα 4 δείχνουμε την εξάρτηση της αγώγιμότητας συνεχούς (πεδίο 1.44 x 10⁵ V/m) από την περιεκτικότητα σε νερό σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Η αγωγιμότητα αυξάνει σημαντικά με τη θερμοκρασία για κάθε τιμή h. Για σταθερή θερμοκρασία η αγωγιμότητα αυξάνει δραματικά με την περιεκτικότητα σε νερό, πολλές τάξεις μεγέθους για h < 0.05 και παραμένει μετά πρακτικά σταθερή.

Διερεύνηση

υποδεικνύουν ότι η κορυφή χαμηλών θερμοκρασιών Τα αποτελέσματα μας στους 130Κ περίπου στα θερμογράμματα TSDC και TSPC και η κορυφή ac απωλειών στα 1-10GHz στους 20°C οφείλονται στον αναπροσανατολισμά των μορίων νερού στους πόρους της υάλου. Ο μηχανισμός απωλειών στην περιοχή kHz-MHz σχετίζεται μάλλον με πρωτονική αγωγιμότητα τύπου кат' hopping n percolation, αναλογίαν прос μηχανισμούς σε ενυδατωμένες πρωτείνες [13,14]. Η κορυφή μέσων θερμοκρασιών θερμογράμματα TSDC και TSPC πρέπει να συνδέεται επίσης με στα TNV αγωγιμότητα αυτή. Ο μηχανισμός αυτός "παγώνει" στους 170Κ περίπου, υποδεικνύοντας ένα μηχανισμό υαλώδους μετάβασης του πρώτου στρώματος νερού, σε σύμφωνία με το "πάγωμα" της αγωγιμότητας συνεχούς στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών (σχ. 2).

Η κορυφή ας απωλειών που αποδίδουμε στον αναπροσανατολισμά των μορίων νερού είναι σε χαμηλότερες συχνότητες (1-10 GHz) σε σύγκριση με ελεύθερο νερό (17 GHz, 20°C), υποδεικνύοντας περιορισμό της κινητικότητας των μορίων του νερού στους πόρους της υάλου. Το




4 6', 6" 3

2

1

0

-1



240







Σχ. 4. Εξάρτηση της αγωγιμότητας συνεχούς (E=1.44x10⁵V/m) από την περιεκτικότητα σε νερά h σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες

αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μετρήσεων με πολλές διαφορετικές τεχνικές [2,4-6,9,10]. Η κορυφή TSDC (και TSPC) που αποδίδουμε σε αναπροσανατολισμά των μορίων νερού στους μικροκρυστάλλους πάγου εμφανίζεται μόνο για h τιμές μεγαλύτερες από 0.025 περίπου, υποδεικνύοντας ότι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων νερού γύρω από τις πρωτογενείς θέσεις υδάτωσης αρχίζει περίπου σε αυτή την τιμή h. Ο μικρός ρυθμός αύξησης του μεγέθους της κορυφής με h σε χαμηλές τιμές υποδεικνύει ότι για h < 0.05 το μεγαλύτερο ποσοστό του νερού δεν κρυσταλλώνεται [7,8]. Θεωρούμε άτι το "πάγωμα" του μηχανισμού αποκατάστασης στον οποίο οφείλεται η TSDC κορυφή μέσων θερμοκρασιών στους 170Κ περίπου, μαζί με τη δραματική μείωση της αγώγιμότητας συνεχούς στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών, υποδεικνύει ένα μηχανισμό υαλώδους μετάβασης του νερού στο πρώτο στρώμα υδάτωσης στους 170Κ περίπου. Τέλος, η εξάρτηση της αγωγιμότητας συνεχούς από h στο σχ. 4 προκρίνει ένα μηχανισμό αγωγιμότητας πρωτονίων τύπου percolation, στον οποίο οφείλεται μάλλον και η κορυφή ας απωλειών στην περιοχή συχνοτήτων kHz-MHz.

Ευχαριστούμε θερμά τους Α. Κυρίτση και R. Pelster για τη διεξαγωγή των ας μετρήσεων και την Volkswagen-Stiftung, τη ΓΓΕΤ του Υπουργείου Βιομηχανίας, Ενέργειας και Τεχνολογίας της Ελλάδας και το Federal Ministry for Strategy Planning της Τσεχοσλοβακίας για την οικονομική τους ενίσχυση.

<u>Βιβλιονραφία</u>

- [1] J. Klafter and J.M. Drake, eds., Molecular Dynamics in Restricted Geometries, Wiley, New York (1989).
- J.M. Drake and J. Klafter, Phys. Today 43, 46 (1990). [2]
- [3] J.C.Li, D.K. Ross, P.L. Hall and R.K. Heenan, Physica B 156-7, 185(1989).
- [4] J. Hietaniemi, E. Ikonen and T. Katila, Europhys. lett. 18, 373(1992).
- [5] J. Warnrock, D.D. Awschalom and M.W. Shafer, Phys. Rev. B 34, 475(1986).
- [6] W.D. Dozier, J.M. Drake and J. Klafter, Phys. Rev. lett. 56, 197(1986).
- [7] R.H.Torii, H.J. Maris and G.M. Seidel, Phys. Rev. B 41, 7167(1990).
- [8] Sheka, V. Khavryutchenko, I. Natkaniec, V. Ogenko, I. Ε. Markichev, A. Muzychka and P. Nechitailou, Physica B <u>174</u>, 182(1991).
- [9] F. D'Orazio, S. Bhattacharja, W.P. Halperin, K. Eguchi and T. Mizusaki, Phys. rev. B <u>42</u>, 9810(1990).
- [10] J. Warnock, D.D. Awschalom and M.W. Shafer, Phys. Rev. Lett. <u>57</u>, 1753(1986).
- [11] Ρ. Pissis, Α. Anagnostopoulou-Konsta, L. Apekis, D. Daoukaki-Diamanti and C. Christodoulides, J. Non-Cryst. Solids <u>131-3</u>, 1174(1991).
- [12] J. Laudat and F. Laudat, Z. Physik. Chem. <u>174</u>, 211(1991).
- [13] S. Bone and R. Pethig, J. Mol. Biol. <u>181</u>, <u>323(1985)</u>. [14] G. Careri, A. Giansanti and J.A. Rupley, Proc. Natl. Sci. Acad. USA <u>83</u>, 6810(1986).

ΕΡR ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ Ν·Ν'-ΔΙΠΡΟΠΙΝΟ ΑΙΘΥΛΕΝΟΔΙΑΜΙΝΗΣ ΜΕ CuCl₂

Σ.Μ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣ, Σ. ΣΑΒΒΟΓΙΑΣ, Γ. ΒΑΣΙΛΑΡΑ Χημικό Τμήμα - Τομέας ΙΙ - Εργαστήριο Οργανικής Χημείας

Ν. ΓΚΟΥΣΚΟΣ

Φυσικό Τμήμα - Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης

Πανεπιστήμιο Αθηνών - Πανεπιστημιούπολη 15771, Ζωγράφου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Ένωση N·N' - Διπροπίνο - αιθυλένοδιαμίνη παρασχευάστηχε μετά από αντίδραση του πρόπινο βρωμιδίου με αιθυλένοδιαμίνη. Στη συνέχεια, παρασχευάστηχε η αντίστοιχη σύμπλοχος ένωση χατόπιν αντίδρασης με $CuCl_2$, σε πολυχρυσταλλιχή μορφή. Το EPR φάσμα των ιόντων του Cu (II) εμφανίζει τοπιχή αξονιχή συμμετρία του χρυσταλλιχού πεδίου, όπου χαι παρατηρήθηχε υπέρλεπτος υφή.

ABSTRACT

The compound N·N' dipropino-ethylediamine was synthesized by reaction of propinebromide with ethylendiamine, then we received the complex compound with $CuCl_2$, in polycrystalline condition. The EPR spectrum of Cu (II) ions with axial local symmetry of the crystal field and with hyperfine structure has been recorded.

<u>ΕΙΣΛΓΩΓΗ</u>

Η φασματοσχοπία ΕΡR μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την εξαχρίβωση της δομής συμπλόχων ενώσεων, στις οποίες υπάρχει ένα παραμαγνητικό κέντρο. Η αλληλεπίδραση του κέντρου αυτού με το περιβάλλον του παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη συμμετρία και τους δεσμούς του. Σε προηγούμενη αναχοίνωση⁽¹⁾ αναφερθήχαμε στη μελέτη με ΕΡR φασματοσχοπία της ένωσης χαρβοβενζοξυκυκλολανθιονίνης με CuCl₂. Το λαμβανόμενο φάσμα είναι χαραχτηριστικό για την ρομβοειδή συμμετρία του συμπλόχου του Cu (II). Από τις τιμές της spin χαμιλτωνειαχής που υπολογίστηχαν, διαπιστώθηχε ότι η θεμελιώδης κατάσταση περιγράφεται από τροχιαχά $Ix^2-y^2 > ή Iz^2$. Στην ένωση αυτή ο Cu (II) συνδέεται

με τέσσερα άτομα Ο, όπου μόνο τα διαγωνίως ευρισχόμενα άτομα Ο είναι χημιχά ισοδύναμα μεταξύ τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζοται 2 είδη δεσμών Cu-O, ώστε να διχαιολογείται η ρομβιχή συμμετρία που παρατηρούμε.

Ο σχοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί με τη μέθοδο EPR η ένωση N_iN' διπρόπινοαιθυλένοδιαμίνη με CuCl₂, όπου ο Cu (II) συνδέεται με τέσσερα άτομα N και να καθορισθεί η τοπική γεωμετρία του χαλκού.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Παρασχευή της Ν'Ν' Διπρόπινο Αιθυλενοδιαμίνης:

Σε αλχοολιχό δ/μα Αιθυλενοδιαμίνης που περιέχει ποσότητα NaHCO₃ προστίθεται στάγδην χαι υπό ανάδευση, περίσσεια στους -10° C, οπότε προχύπτει η παραπάνω ένωση που απομαχρύνεται με χατάλληλη μέθοδο (αντίδραση α). Η ένωση αυτή είναι χολλώδης χαι αποσυντίθεται στους 200° C.

Παρασκευή της συμπλόκου ένωσης με CuCl2

Σε αλχοολικό δ/μα της ένωσης που παρασχευάσαμε προσθέτουμε $CuCl_2$ και το μίγμα αναδεύεται σε ατμόσφαιρα N_2 και σε θερμοχρασία 0° C, οπότε απομονώνουμε κατάλληλα ένα πράσινο στερό με Σ.Τ. = 168° C (αντίδραση β).

(6) $HC = C - CH_2 - NH - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2 - C = CH - CUCl_2 + E + OH - CH - CH_2 - CH - CH_2 - C$

Για τη μελέτη του φάσματος EPR του συμπλόκου χρησιμοποιήσαμε φασματοφωτόμετρο Varian X-band (v=9, 16 GHz) τύπου E=4 και αυτό λήφθηκε σε δ/μα αιθανόλης της ένωσής μας συγκέντρωσης 0,1 M και σε θερμοκρασία δωματίου. Το Σχήμα 1 παρουσιάζει το φάσμα σε τιμές μαγνητικού πεδίου από 0,3 έως 0,34Τ. Στο σχήμα αυτό παρατηρούμε υπέρλεπτη υφή χαρακτηριστική του Cu (II). Πράγματι, το φάσμα αποτελείται από 4 γραμμές συντονισμού μεγάλης έντασης. Οι γραμμές αυτές δημιουργούνται από σύζευξη του spin του ηλεκτρονίου S=1/2, με το πυρηνικό soin του χαλκόυ I=3/2. Επίσης, το σχήμα του χαμηλού πεδίου μπορεί να επηρεάζεται από την παρουσία ελεύθερου Cu (II), τα οποία σε δ/μα και θερμοκρασία δωματίου δίνουν μια απλή γραμμή συντονισμού με μεγάλο εύρος. Οι παράμετροι του spin χαμιλτωνειανής που μελετήθηκαν είναι:

 $gav = 1/3 (g_{I I} + g_{I}) = 2,12 xai$ Aav = 1/3 (A_{I I} + 2A_I) = 70 x 10⁴ cm⁻¹ Οι τιμές αυτές είναι χαρακτηριστικές για την αξονική συμμετρία του κρυσταλλικού πεδίου που βρίσκονται τα ιόντα του Cu (II) (2) - (4), η θεμελιώδης κατάσταση των ιόντων Cu είναι του τύπου Ix² - y²I.



Χαρακτηριστική, επίσης, είναι η απουσία Ν-υπέρλεπτης υφής, η οποία έχει αναφερθεί και σε άλλες εργασίες ^{31. (6)} και η οποία είναι δυνατόν να οφείλεται: στην παρουσία 2 ισοτόπων του Cu, ⁶³Cu (69,1%) και ⁵³Cu (30,9%), τα οποία έχουν ελάχιστα διαφορετική μαγνητική ροπή και για τα οποία οι επιπλέον γραμμές που θα προέκυπταν από την Ν-υπέρλεπτη υφή θα διέφεραν γύρω στα 0,7 mT για A_{tro} =70 x 10⁴T.

Στο σχήμα (2) δεικνύεται η προτεινόμενη δομή της ένωσης. Ο Cu συνδέεται με τέσσερα άτομα N, τα οποία, όπως φαίνεται και από το σχήμα, είναι χημικώς ισοδύναμα λόγω του ότι έχουν το ίδιο περιβάλλον (το μόριο της ένωσης είναι συμμετρικό), οπότε και οι 4 δεσμοί Cu-N είναι ισοδύναμοι. Η αναλογία μετάλλου-υποκαταστάτου είναι 1 προς 2, όπως προκύπτει και από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης.

		Θεωρητιχά	Πειραματικά
Cu (%)	:	15,72	15,48
C (%)	:	47,17	46,95
H (%)	:	5,89	5,96
N (%)	:	6,88	6,77

Το γεγονός ότι στο μόριο της ένωσης υπάρχουν 2 μόρια υποκαταστάτου - όπως επιβεβαιώθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση - αναμενόταν και από βιβλιογραφικά ⁽³⁾ δεδομένα, σύμφωνα με τα οποία, σε ανάλογα χημικά συστήματα, το σύμπλοκο είναι του τύπου [CuL₂], όταν οι EPR παράμετροι είναι στα όρια $g_{iso} = 2,17-2,119$ και $A_{iso} = 6,4-7,1$ mT.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1) S. Paraskevas, S. Savvogias and N. Guskos Proc. Congr. AMPERE, Athens 1992.

2) S. Savvogias, S. Paraskevas and N. Guskos Proc. ESR Conf of Organic and Biorganic Radicals 1992 York-England.

3) B.A. Goodman, D.B. McPhail, and H. Kipton J. Powell J. Chem. Soc. Dalton Trans 1981 822.

- 4) E. Bullugin, G. Dascola, D.C. Giori and A. Vera J. Chem. Phys. 1954 54, 2191.
- 5) A.M. Dezor, Acta Phys. Pol A, 1977, <u>51</u>, 417.
- 6) B.N. Misra and S.D. Sharma, Indian J. Pure Appl. Phys. 1977, 15, 719.

ΜΕΛΕΤΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΙ-LΙ ΜΕ ΣΚΕΔΑΣΗ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ

K. Μεργιά¹, Σ. Μεσολωράς¹, F. Al-Hazmi² ×αι R. J. Stewart²

1 Πανεπιστήμιο Αθηνών 2 University of Reading

Εισαγωγή

Τα κράματα Al-Li υπόσχονται σημαντική ελάττωση του βάφους των αεφοναυπηγικών κατασκευών. Προσθήκη 1% Li μειώνει την πυκνότητα του κράματος κατά 3% και αυξάνει το μέτρο του Young κατά 6%. Η αύξηση της αντοχής οφείλεται στα σωματίδια δ' φάσης (precipitates). Η μετασταθής δ' φάση είναι μια υπερδομή του τύπου L1₂ [1] με στοιχειομετρία Al₃Li. Τα σωματίδια της δ' φάσης έχουν συνήθως σφαιρική μορφή, είναι σύμφωνα με το πλέγμα του μητρικού υλικού και η παραμόρφωση της πλεγματικής σταθεράς είναι 0.08% [2]. Σε υψηλές θερμοκρασίες η δ' φάση μετασχηματίζεται στη δ φάση η οποία έχει τη στοιχειομετρία AlLi, την κυβική δομή B₃₂ και τα σωματίδιά της είναι ασύμφωνα με το πλέγμα του μητρικού υλικού [3].

Τα κράματα Al-Li χάνουν την ελαστικότητα και αντοχή τους κατά τη διάρκεια της γήρανσης σε υψηλή καταπόνηση [4]. Προσμίξεις Mg βελτιώνουν την αντοχή θραύσης του κράματος αλλά οδηγούν στο σχηματισμό συνοριακών περιοχών κόκκων Al₂MgLi [5]. Προσθήκη Cu βελτιώνει την ανθεκτικότητα στη θραύση. Προσθήκη Zr αναστέλλει την ανακρυστάλλωση και έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη αντοχή σε θραύση.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη του αριθμού και της αύξησης μεγέθους των σωματιδίων της δ' φάσης σε συνάρτηση με το χρόνο γήρανσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης και για μικρούς χρόνους. Η μελέτη αυτή μπορεί να γίνει μόνο με δυναμικά πειράματα σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες.

Μελετήθηκαν δείγματα του κράματος Al-Li και κράματος Al-Li-Cu-Mg-Fe-Si-Zr-Na. Από την αύξηση μεγέθους των σωματιδίων δ' φάσης προσδιορίστηκαν η σταθερά διάχυσης, η ενέργεια διάχυσης, η ενδοεπιφανειακή τάση, ο αριθμός των σωματιδίων δεύτερης φάσης, το ποσοστό όγκου που καταλαμβάνουν καθώς και το ποσοστό του Li στο μητρικό υλικό σε συνάρτηση με το χρόνο γήρανσης.

Πειραματική διαδικασία

Κράματα περιεκτικότητας Al- 2.50Wt%Li (P49) και Al- 2.45Wt%Li- 1.16Wt%Cu-

0.63 Wt%Mg- 0.09 Wt%Fe- 0.09 Wt%Si- 0.12 Wt%Zr- 0.01 Wt%Na (RGV) μελετήθηκαν. Έγινε ανόπτηση όλων των δειγμάτων σε θερμοχοασία 500°C για 10 min, προχειμένου να διαλυθούν τα τυχόν προϋπάρχοντα σωματίδια δεύτερης φάσης και επαχολούθησε ψύξη αυτών σε παγωμένο νερό. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο και θερμάνθηκαν σε καθορισμένες θερμοχρασίες T=135°C, 153°C, 175°C, 178°C και 213°C. Ο φούρνος ήταν τοποθετημένος στη δέσμη νετρονίων και καθώς άλλαζε η μικροδομή τα φάσματα σκέδασης λαμβάνονταν ανά 5min περίπου. Η αλλαγή φάσης παραχολουθήθηκε από τα πρώτα 10min έως 500min περίπου. Η σκέδαση ήταν ισοτροπική και για την υπολογισμό της ενεργού διατομής έγιναν διόρθωσεις στον αριθμό των σκεδαζομένων νετρονίων από τα παράθυρα του φούρνου και την απορρόφηση. Έγινε επίσης κανονικοποίηση σε απόλυτο ενεργό διατομή σκέδασης (b/ sr/ άτομο).

Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

Αρχικά η ενεργός διατομή είναι ανεξάρτητη από το άνυσμα σκέδασης $Q(=4\pi \sin\theta/\lambda)$, όπου 2θ η γωνία σκέδασης και λ το μήκος κύματος των νετρονίων). Καθώς ο χρόνος ανόπτησης αυξάνεται, εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή σκέδασης η οποία προέρχεται από την παρουσία σωματιδίων δεύτερης φάσης στο δείγμα. Με την πάροδο του χρόνου, η ένταση της σκέδασης αυξάνεται και η θέση όπου παρατηρείται η κορυφή μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές του μήκους σκέδασης (σχ.1). Η παρατηρούμενη σκέδαση μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στα σωματίδια δ' φάσης.

Το μέγεθος των δ' σωματιδίων μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Guinier, η οποία γράφεται:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = n_p V_p^2 (c_p - c_m)^2 (b_{AI} - b_{Li})^2 \exp(-Q^2 R_g^2 / 3) = C_g \exp(-Q^2 R_g^2 / 3)$$

όπου το $\mathbf{R_g}$ για σφαιρικά σωματίδια ισούται με (3/5)^{1/2} R, όπου R είναι η ακτίνα τους. Το b συμβολίζει το μήκος σκέδασης των νετρονίων, c_p και c_m είναι αντίστοιχα η ατομική συγκέντρωση του Li στα σωματίδια δ' και στο μητρικό υλικό, n_p είναι ο αριθμός των σωματιδίων στη μονάδα του όγκου και V_p ο όγκος ενός σωματιδίου. Από τη γραφική παράσταση του λογαρίθμου της ενεργού διατομής σκέδασης σε συνάρτηση με το τετράγωνο του ανύσματος σκέδασης, προσδιορίζονται οι τιμές των R_g και C_g με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

Η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων μπορεί να περιγραφεί με το μοντέλο του Ham [6] ή με το μοντέλο του Lifshitz [7].

Η θεωρία του Ham, η οποία θεωρείται ότι ισχύει για μιχρούς χρόνους γηρασμού, δέχεται ότι η αριθμητιχή πυχνότητα των σωματιδίων παραμένει σταθερή χαι αποδειχνύει ότι η αύξηση μεγέθους των σωματιδίων περιγράφεται από το νόμο



sc.1 H energy of diatomy skédashes se sunatanusha Q=4 π sinf/ l.

1.5



' 10° Å³/min) T=213 C $\Box \triangle P49$ T = 174 Co ______ DC $R^{3}(t)-R^{3}(t_{o})$ 0.5 T = 155 CT=133 C <u>م</u>مم_م Δ Δ۵ × × × × 200 280 360 t-to (min)

+ ×

RGV

σχ.2 Μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων σε συνάρτηση με το χρόνο σύμφωνα με το μοντέλο του Ham.

σχ.3 Μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων σε συνάρτηση με το χρόνο σύμφωνα με το μοντέλο του Lifshitz.

$$R^{2}(t) \sim 2 \frac{c_{o} - c_{s}}{c_{p} - c_{s}} D t$$

Για τους μεγαλύτερους χρόνους γηρασμού χρησιμοποιείται η θεωρία του Lifshitz. Σε αυτή αποδεικνύεται ότι το n_p μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το χρόνο και ότι η αύξηση μεγέθους περιγράφεται από το νόμο

$$R^{3}(t) \sim K_{1}t \qquad \qquad K_{1} = \frac{8\gamma vc_{s}D}{9kT}$$

όπου
γ είναι η ενδοεπιφανειαχή τάση χαι ν $\mathbf o$ ατομικός όγχος.

Εφαρμόζοντας το νόμο του Lifshitz (σχ.3), για χρόνους ανόπτησης μεγαλύτερους από 200min, υπολογίζουμε το K_1 και στη συνέχεια χρησιμοποιώντας ως τιμή του D_0 αυτή που βρέθηκε σύμφωνα με το μοντέλο του Ham, από τη γραφική παράσταση του $ln(K_1T)$ σε συνάρτηση με το 1/ kT μπορούμε να υπολογίσουμε την ενδοεπιφανειακή τάση. Οι τιμές της δίνονται στον πίνακα Ι. Η ενέργεια διάχυσης βρέθηκε E=1.06 eV. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι μικρά λάθη στον προσδιορισμό του K_1 δημιουργούν μεγάλα λάθη στον προσδιορισμό της ενέργειας και της ενδοεπιφανειακής τάσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

T (K)	$K_1 (nm^3/h)$	γ (mJ/ m ²)
406	13	26
486	1501	23
428	64	25
446	363	25
	T (K) 406 486 428 446	T (K) $K_1 (nm^3/h)$ 40613486150142864446363

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] J. M. Silcock, J. Inst. Metals 88, 357 (1959-60)
- [2] D. Williams, J. Edington, Met. Sci. 9, 529, (1975)
- [3] D. Venables, L. Christodoulou, J. Pickens, Script. Metall. 17, 1263 (1983)
- [4] E. J. Lavernia and N. J. Grant, J. Mater. Sci. 22, 1521 (1987)
- [5] G. E. Thomson and B. Noble, J. Inst. Metals <u>101</u>, 111 (1973)
- [6] F. S. Ham, J. Phys. Chem. Solids <u>6</u>, 335 (1958)
- [7] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, J.Phys. Chem. Solids 19, 35 (1961)

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΧΑΛΑΡΩΣΗΣ ΣΕ ΦΥΣΙΚΟ ΖΕΟΛΙΘΟ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΑ ΔΙΕΓΕΙΡΟΜΕΝΩΝ ΡΕΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ.

Α.Β. Βασιλικού Ντόβα, Ε.Βυτόγιαννη, Ι. Καλογεράς,

Πανεπιστήμιο Αθηνών , Τμήμα Φυσικής , Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης. Πανεπιστημιόπολις , 15784 , Ζωγ<u>ρ</u>άφου.

Περίληψη

Φυσικοί κούσταλλοι του οουκτού στιλβίτη (Stilbite) [NaCa4 (Al9Siz7O72)·30H2O] μελετήθηκαν με τη μέθοδο των θεομικά διεγειοόμενων οευμάτων αποπόλωσης (TSDC) στη θεομοκοασιακή πεοιοχή 100-260 Κ και σε ατμοσφαιοική πίεση. Το φάσμα αποτελείται από τοείς κύοιες ζώνες:

1) Ζώνη Α χαμηλών Θερμοκρασιών (115-140 K). Αποτελείται από δύο τουλάχιστον κορυφές και το εμβαδόν της είναι συνάρτηση του βαθμού υδάτωσης του δείγματος.

2) Ζώνη Β ενδιάμεσων θερμοκρασιών (215 ± 5 K). Οφείλεται σε έναν απλό μηχανισμό χαλάρωσης, διπολικής φύσεως, αλλά με κάποια διασπορά της της τιμής της ενθαλπίας μετάβασης και του προεκθετικού παράγοντα το της κλασσικής σχέσης Arrhenius.
 3) Ζώνη Γ υψηλών θερμοκρασιών (225 ± 5 K). Είναι επίσης

3) Ζώνη Γ υψηλών Θερμοκρασιών (225 ± 5 K). Είναι επίσης διπολικού χαρακτήρα. Μετά από Θερμική κατεργασία εμφανίζεται μία επιπλέον σύνθετη ζώνη Δ (245 ± 3 K).

1. Εισαγωγή

Ο πρώτος φυσικός ζεόλιθος που ανακαλύφθηκε το 1756 είναι ο στιλβίτης [NaCa4 (Als Siz 707 2)· 30H2O] που χαρακτηρίσθηκε σαν ένα υδατωμένο αλουμινοπυριτικό υλικό με κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Αργότερα οι ζεόλιθοι χρησιμοποιήθηκαν για εκλεκτική απορρόφηση μορίων και χαρακτηρίσθησαν σαν μοριακές σίτες, "Molecular Sieves".

Το ενδιαφέρον για την κατηγορία αυτή των υλικών είναι συνεχώς αυξανόμενο λόγω των πολλαπλών εφαρμογών τους (π.χ. καταλύτες, προσρόφηση και ανταλλαγή ιόντων). Η ανάγκη της απόκτησης πληροφορίας για τη συσχέτηση δομής, σύστασης και καταλυτικής συμπεριφοράς (απόδοσης) στους ζεόλιθους εξηγεί το μεγάλο αριθμό μελετών με διαφορετικές μεθόδους ^[1].

Η μέθοδος των θερμικά διεγειρόμενων ρευμάτων αποπόλωσης (TSDC) είναι η πλέον ενδεδειγμένη για τη μελέτη των μηχανισμών θερμικής χαλάρωσης διπόλων σε στερεά και υγρά ^[2] και επιτρέπει τον υπολογισμό της ενθαλπίας μετάβασης h^m και τον προεκθετικό παράγοντα το της σχέσης Arrhenius σύμφωνα με την σχέση τ=το exp(h^m/kT).

Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής παρουσιάζει έναντι της μεθόδου των διηλεκτοικών απωλειών το πλεονέκτημα ότι μπο<u>ρ</u>εί ευκολότερα να διακρίνει δύο ή περισσότερους διαφορετικούς μηχανισμούς. Εξαιρετικά ενδιαφέρουσα είναι η διηλεκτρική μελέτη μονοκρυστάλλων ζεολίθων λόγω της δυσκολίας ανεύρεσης ή ανάπτυξης δειγμάτων κατάλληλου μεγέθους. Σε δείγματα πολυκρυσταλλικά οι μηχανισμοί χαλάρωσης και συνεπώς και η διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού μπορεί να μεταβληθούν. Δομή

Ο στιλβίτης (ο οποίος δεν έχει αναγνωφισθεί πλήφως) ανήκει στην ομάδα του χιουλανδίτη (Heulandite) που η βασική πλεγματική του μονάδα φαίνεται στο σχήμα 1α ^[3]. Αποτελείται από πέντε τετφάεδφα πυφιτίου ή αφγιλίου τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με "κόμβους" αφήνοντας ανοιχτούς δεσμούς και είναι γνωστή σαν η 4-4-1 μονάδα. Το δικτύωμα του στιλβίτη που πφοκύπτει από την αλληλουχία των μονάδων αυτών φαίνεται στο σχήμα 1β.





1α.

1β.

Η κουσταλλική του δομή είναι C2/m. Δεν υπάοχει Si/Al τάξη στο πλέγμα. Υπάοχουν δύο θέσεις κατιόντων· το Ca καταλαμβάνει μία θέση στο κέντρο του κυρίου διαύλου παράλληλα στον α-άξονα επάνω στο κατοπτρικό επίπεδο και κοντά στον άξονα δεύτερης τάξης και περιβάλλεται από οκτώ μόρια νερού χωρίς καμία επαφή με τα οξυγόνα των τετραέδρων του πλέγματος. Το Να βρίσκεται σε θέση χαμηλής κατάληψης επίσης στον κύριο δίαυλο αλλά πλησιέστερα στο πλέγμα έτσι ώστε να συνδέεται όχι μόνο με μόρια νερού αλλά και με μερικά οξυγόνα του πλέγματος. Η ιδιαιτερότητα του στιλβίτη είναι ότι δεν έχει ακόμη αναπτυχθεί τεχνητά.

3. Πειζαματική Διαδικασία

Μονοκούσταλλοι άχοωμου διαφανούς στιλβίτη (Poona, India) μελετήθηκαν με τη μέθοδο TSDC στην περιοχή θερμοκρασιών 100-260 K σε ατμόσφαιρα αζώτου και υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από ειδικά σχεδιασμένο κρυοστάτη ^[4] με ηλεκτρόδια από λευκόχουσο. Τα δείγματα είχαν τυπικές διαστάσεις 7x7x1 mm³. Θερμικές κατεργασίες των δειγμάτων έγιναν στους 333,353,373,723K γιά 1/2 h. Η πόλωση των δειγμάτων έγινε με διαφορετικά συνεχή ηλεκτρικά πεδία εντάσεων Ερ, 8.6 έως 12.7 KV/cm.

Η καταγραφή του θεομορεύματος έγινε μέσω ηλεκτρομέτρου τύπου Carry 401 και ο μέσος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν b≈3.6 grad/min. Η φυλλώδης κατασκευή του στιλβίτη συμβάλλει στη χαμηλή μηχανική αντοχή των δειγμάτων. Ιδιαίτερα μετά από θέρμανση στους 723Κ η καταστροφή μερικών Τ-Ο-Τ δεσμών (όπως έχει ήδη αποδειχθεί) οδηγεί στην πλήρη αποσάθρωσή τους,

4. Αποτελέσματα

Στο σχήμα 2 παρουσιάζεται το TSDC φάσμα του στιλβίτη. Διακρίνουμε τρείς ζώνες.

 Τη ζώνη Α στην περιοχή 115-140Κ. Δύο τουλάχιστον μέγιστα διακρίνονται στη ζώνη αυτή, με τιμές μεγίστου που ποικίλουν ανάλογα με το βαθμό υδάτωσης του δείγματος.

2) Τη ζώνη Β γιά την οποία η ένταση του φεύματος μεγιστοποιείται σε θεφμοκφασίες (215±5)Κ.

3) Τη ζώνη Γ με μέγιστο ρεύματος στους (225±5)Κ.

Υστεφα από θεφμική κατεφγασία του δείγματος στους 333,353,373 και 723 Κ για 1/2 h εμφανίζεται μία σύνθετη ζώνη Δ σε θεφμοκφασίες (245±3) Κ. Χαφακτηφιστικό είναι ότι η θέση των μεγίστων των ζωνών του TSDC φάσματος διαφόφων δειγμάτων,παφουσιάζει μία μεταβλητότητα που φθάνει τους 10Κ.

Η χρησιμοποίηση μονωτικών ηλεκτροδίων (blocking electrodes) μεταξύ του δείγματος και των αγώγιμων ηλεκτροδίων είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση του μεγίστου ρεύματος της ζώνης Β (αναλογικά όταν χρησιμοποιήθηκαν ένα ή δύο blocking electrodes), ενώ η κορυφή της ζώνης Γ δεν παρουσίασε συνεπή συμπεριφορά. Τα μέγιστα του ρεύματος ελάχιστα μετατοπίσθηκαν γεγονός που αποδεικνύει το διπολικό χαρακτήρα των μηχανισμών χαλάρωσης ^[5].



Σχήμα 2: Ολικό φάσμα στιλβίτη. Παρουσιάζει τις εξής τρεις ζώνες, Α: (115-140)Κ, Β: (215±5)Κ, Γ: (225±5)Κ. Στο ένθετο παρουσιάζεται το φάσμα του νερού (Ζώνη Α).

Η εφα<u>ο</u>μογή των παραθύρων πόλωσης (thermal sampling) στη ζώνη Β έδωσε το φάσμα του σχήματος 3 στο οποίο φαίνεται ότι το παράθυρο πόλωσης δεν επηρεάζει βασικά τη θέση του μεγίστου οεύματος της ζώνης.



Σχήμα 3: Παφάθυφα πόλωσης: Α (215-210)Κ, Β (210-205)Κ, Γ (205-200)Κ, Δ (200-195)Κ, Ε (195-190)Κ. Ολικό φάσμα Τ (T_p=300K).

Φορτία Maxwell-Wagner δεν ανιχνεύθηκαν σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες ^[6,7].

5. Συζήτηση

Η μελέτη των κατιόντων σε ζεολίθους μέσω μηχανισμών χαλάφωσης και αγωγιμότητας είναι πολύ σημαντική γιά την πληφοφοφία που πφοσφέφει σχετικά με τους μηχανισμούς της ανταλλαγής κατιόντων (πφοσφόφηση και ενεφγότητα).

Μία διαδικασία χαλάφωσης γίνεται με άλματα σε κενές θέσεις κατιόντων. Το πλέγμα του ζεολίθου έχει πλεονάζον αφνητικό φορτίο και έτσι κάθε άλμα κατιόντος σε άλλη μεσοπλεγματική θέση, δημιουργεί μία ενεργό διπολική ροπή μ-ed όπου d η απόσταση κατιόντος -πλέγματος και e το φορτίο του ηλεκτρονίου. Η τιμή της διπολικής αυτής ροπής δεν είναι δυνάτόν να υπολογισθεί γιά κάθε θέση κατιόντος στο δίαυλο αλλά σαν μέση ροπή του διαύλου. Υποθέτοντας ένα ιδανικό μοντέλο περιστροφής (Debye), αν σε κάποια θερμοκρασία Τρ εφαρμόσουμε ένα συνεχές ηλεκτρικό πεδίο Ep, γιά χρονικό διάστημα tρ πολύ μεγαλύτερο από το χρόνο αποκατάστασης τ(Tp) των διπόλωση κόρου που είναι [⁸]:

 $\Pi_{o} = n \alpha \mu^{2} Ep/(KT_{p}) = \int_{0}^{\infty} \sigma(t) dt$

όπου η η συγκέντρωση των διπόλων, μ η ενεργός διπολική ροπή, και α γεωμετοικός παράγοντας που εξαρτάται από τις δυνατές διευθύνσεις προσανατολισμού των διπόλων. Στη συνέχεια ο γρήγορα σε πολύ κούσταλλος ψύχεται χαμηλή θερμοκρασία (θεομοκοασία υγοού αζώτου LN) και αφαιρείται το ηλεκτοικό πεδίο. Παρά την αφαίρεση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το δείγμα εξακολουθεί να διατηgεί την πόλωσή του επειδή ο χοόνος αποκατάστασης των διπόλων στη χαμηλή αυτή θερμοκρασία είναι πολύ μεγάλος. Στη συνέχεια ο κούσταλλος συνδέεται με ηλεκτοόμετοο. Αφού γίνει η εκφόρτιση των ηλεκτοοδίων αρχίζει η θέ μανση με σταθερό ρυθμό κατά την οποία ο χρόνος αποκατάστασης των διπόλων μικοαίνει διαοχώς και επιταχύνεται 0 αποπροσανατολισμός τους, οπότε εμφανίζεται ρεύμα πυκνότητας:

--

$$j(T) = (\Pi_0 / \tau_0) \exp\{-[h^m / kT + 1 / b\tau_0 \int_{T_0}^{T} \exp(-h^m / kT') dT']\}$$

όπου h^{*, b} είναι η ενθαλπία ματανάστευσης.

Η ανάλυση των πειζαματικών δεδομένων των ζωνών Β και Γ έδωσε τις τιμές των παζαμέτζων h^m και το που πεζιέχονται στον πίνακα 1.

Ép	Тp	Ъ	h	το	Tm
V/cm	К	K/sec	eV	sec	К
$12.93 \\ 12.93 \\ 12.50$	295 295 300	0.06 0.06 0.07	0.53±0.01 0.89±0.02 -	(0.71±0.05)10-10 (0.61±0.06)10-17 -	210±5 225±5 245±3

Πίναχας 1: Παράμετροι επαναπροσανατολισμού διπόλων στιλβίτη.

Οι παφάμετφοι επαναπφοσανατολισμού της ζώνης Β είναι σε καλή πφοσέγγιση ίσες με εκείνες που αναφέφονται στη βιβλιογφαφία ^[7,9] γιά την πεφίπτωση dc αγωγιμότητας ή μηχανισμών χαλάφωσης ιόντων Να σε συνθετικούς ζεόλιθους. Η μικφή εξάφτηση των παφαμέτφων αυτών από το βαθμό υδάτωσης δικαιολογείται από το γεγονός ότι το κατιόν αυτό αλληλεπιδφά σε μεγάλο βαθμό απ'ευθείας με το πλέγμα. Η υψηλότεφη τιμή της ενθαλπίας μετάβασης γιά τη ζώνη Γ δικαιολογείται από το γεγονός ότι τα ιόντα Ca είναι πλήφως θωφακισμένα από τα μόφια νεφού, γεγονός που δυσχεφαίνει τη μετακίνησή τους λόγω της φαινομένης αύξησης του μεγέθους τους.

Η διασπορά στις τιμές των παραμέτρων επαναπροσανατολισμού των διπόλων h^m και το οφείλεται σε άλματα των κατιόντων μεταξύ θέσεων με ελαφρώς διαφορετικούς φραγμούς δυναμικού. Η μη εμφάνιση ζώνης φορτίων Maxwell-Wagner στην περιοχή (100-260)Κ δεν είναι παράδοξη δεδομένου ότι τα φορτία αυτά αναμένονται σε πολυκρυσταλλικά δείγματα ή δείγματα με υψηλή αγωγιμότητα όπου η ματακίνηση ελεύθερων φορτίων είναι σχετικά εύκολη. Πρόσθετες μετρήσεις απαιτούνται γιά τον προσδιορισμό του μηχανισμού χαλάρωσης που δημιουργεί τη ζώνη Δ. Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε ότι με τη μέθοδο TSDC ανιχνεύθηκαν οι μηχανισμοί χαλάρωσης των ελεύθερων κατιόντων Ca και Να στο πλέγμα στιλβίτη και υπολογίσθηκαν οι παράμετροι επαναπροσανατολισμού τους. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε καλή συμφωνία με μετρήσεις dc και ac αγωγιμότητας της βιβλιογραφίας.

Βιβλιογραφία

- [1] G. T. Kokotailo and C.A. Fyfe, J. Phys. Chem. Solids <u>50</u>, 441 (1989).
- [2] Α. Βασιλικού-Ντόβα, Μελέτη των Θεομορευμάτων αποπόλωσης και της κινητικής των διπόλων στον κρύσταλλο LiF + Be²⁺, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (1985).
- [3] G. Gotfardi, E. Galli, in "Natural Zeolites", (Springel -Verlag, Berlin, 1985 pp. 31, 284-300.
- [4] P.Pissis, A. Anagnostopoulou-Konsta and L. Apekis, J. Exp. Bot. <u>38</u>, 1528 (1987).
- [5] J. Van Turnhout, in : Topics in Applied Physics, <u>33</u> : Electrets, ed. G.M. Sessler (Springer, Berlin, 1980), p. 81.
- [6] D. Daoukaki-Diamanti and P. Pissis, Proceedings, ISE7, 221 (1991).
- [7] R. A. Schoonheydt and De W. Wilde, J. C. S. Faraday 1, <u>70</u>, 2132 (1974).
 [8] C. Bucci, R. Fieschi and G. Guidi, Phys. Rev. <u>148</u>, 816
- [8] C. Bucci, R. Fieschi and G. Guidi, Phys. Rev. <u>148</u>, 816 (1966).
- [9] R. A. Schoonheydt, De W. Wilde and F. Velghe, J. Phys. Chem. <u>80</u>, 511 (1976).

Μελέτη Φαινομένων Διάχυσης με Απεικονιστικές Τεχνικές Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού σε Τσιμέντα

Γ. ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ, Φ. ΜΗΛΙΑ, Μ. ΦΑΡΔΗΣ, Ε. ΛΑΓΑΝΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ Ε.ΚΕ.Φ.Ε ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

O. JARH, A. SEPE, R.BLINC

JOZEF STEFAN INSTITUTE

Τα πορώδη υλικά είναι ευρύτατα διαδεδομένα στο φυσικό και τεχνητό ανθρώπινο περιβάλλον.Οι πηλοί, οι αμμόλιθοι, το τσιμέντο και τα πορώδη γυαλιά είναι μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα.Το πορώδες και η κατανομή των πόρων των υλικών αυτών είναι στοιχεία σημαντικά στον καθορισμό πολλών ιδιοτήτων τους.

Στην περίπτωση του τσιμέντου και του σκυροδέματος ο ρόλος του πορώδους έχει σπουδαιότητα στην ανάπτυξη της αντοχής καθώς και στη διαπερατότητα.

Οι πόροι του τσιμέντου μπορούν να χωρισθούν χοντρικά σε δύο κατηγορίες:

 i) Μικροπόρους παγιδευμένους μεταξύ ενυδατωμένων σωματιδίων, μέσης διαμέτρου d~lnm.

ii) Μακροπόρους, διαμέτρου d~1mm, οι οποίοι είναι κυρίαρχα υπεύθυνοι για την ελάττωση της αντοχής και την θραύση του τσιμέντου.

Ο προσδιορισμός και η μείωση του αριθμού των μακροπόρων έχουν μεγάλη σπουδαιότητα για την κατασκευαστική αγορά. Επίσης, η προσρόφηση νερού από τα δομικά υλικά σχετίζεται με :

i) την κατανομή των πόρων και την συνεκτικότητα της δομής τους .

ii) τη φυσική αλληλεπίδραση μεταξύ του νερού και των επιφανειών της πηκτίνης του τσιμέντου.

Σκοπός της μελέτης αυτής είναι η μελέτη της διάχυσης του νερού σε σκληρυμμένες πάστες τσιμέντου χρησιμοποιώντας απεικονιστικές τεχνικές Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (N.M.R.I.).Τα πρώτα αποτελέσματα φανερώνουν ότι το N.M.R.I. ∂α μπορούσε να εξελιχθεί σε μια πολύ χρήσιμη τεχνική για τον έλεγχο της κατανομής των πόρων και της διαπερατότητας του ενυδατωμένου τσιμέντου και σκυροδέματος.Οι N.M.R.I. μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα Bruker-Oxford Biospec σύστημα, που διέθετε μαγνήτη 2.35 Τ.

Τα δείγματα ήταν λευκό τσιμέντο αναμεμιγμένο με διαφόρων ειδών προσθετικά, τοποθετημένα σε γυάλινους σωλήνες. Στη συνέχεια οι σωλήνες γεμίσθηκαν με νερό υπό χαμηλή πίεση προκειμένου να εξασφαλισθεί η διάχυση του νερού στο τσιμέντο.

Οι μικρο-εικόνες, οι οποίες ελήφθησαν ταυτοχρόνως σε 4 διαφορετικές τομές και σε ποικίλους χρόνους δείχνουν καθαρά τη διάχυση του νερού στο εσωτερικό του δείγματος.

Το είδος των προσμίξεων φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της διάχυσης. Επιπλέον, ο εντοπισμός των μακροπόρων είναι εύκολος λόγω του ότι περιέχουν ποσότητα διαχεόμενου νερού.

Η μελέτη βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη προκειμένου να ποσοτικοποιήσουμε τα αποτελέσματα μας.

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ _ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΠΟΥ ΕΚΠΕΜΠΕΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ_ _ΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΥΠΟ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΗ ΤΑΣΗ_

Η.Τσιτσόγλου, Π.Δ.Μπούρκας, Κ.Δέρβος, Κ.Καγκαράκης

E.M. HOAYTEXNEIC

Τμήμα Ελεκτρολδγων

Εργαστήριο Ηλεκτρομονωτικών Υλικών

<u>Περίληψη</u>

Από την λήψη παλμογραφημάτων και τις μετρήσεις των αλμάτων δυναμικού κατά την ηλεκτρική καταπόνηση στερεών μονωτικών με εναλλασσόμενη τάση,μετρήθηκε το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται.Διαπιστώθηκαν,για τιμές πεδίου πλησίον της περιοχής διάσπασης,τιμές ενέργειας των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων μέχρι και την υπεριώδη ακτινοβολία.

1. Εισαγωγή

Τα φαινδμενα της γήρανσης και διάσπασης των στερεών πολυμερών μονωτικών,κατά την ηλεκτρική καταπόνησή τους ερμηνεύονται με μεθόδους,οι οποίες είναι δυνατόν να ομαδοποιηθούν σε δύο θεωρίες:

-τη μακροσκοπική

-τη κβαντομηχανική

Κατά την πρώτη θεωρία τα αποτελέσματα των ερευνών βασίζουται σ' ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα με γραμμικά στοιχεία [1] που λαμβάνει υπ' όψη του όλα τα φαινόμενα,τα οποία εκδηλώνονται κατά τη διάρκεια της γήρανσης και της διάσπασης του υλικού οφείλονται σε 4 βασικούς παράγοντες (απώλειες JOULE,μερικές εκκενώσεις, δυνάμεις COULOMB και θερμότητα του περιβάλλοντος),οι οποίοι στην πράξη υποβοηθούνται και από διάφορες τοπικές συνθήκες λειτουργίας,ώστε η αλλαγή της μοριακής δομής του υλικού να είναι ένα από κοινού αποτέλεσμά τους [2].Ο πλέον σημαντικός παράγοντας από τους παραπάνω θεωρείται ότι είναι οι εσωτερικές μερικές εκκενώσεις.

Κατά τη δεύτερη θεωρία, ενδιαφέρει κυρίως η ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων, που παράγονται κατά τη γήρανση και διάσπαση του μονωτικού.Η ενέργεια αυτή έχει αποδειχθεί ότι σχετίζεται με την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που παράγεται στο υλικό. Έχει διαπιστωθεί ότι το φάσμα της εκπεμπόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατά την γήρανση και διάσπαση των στερεών μονωτικών υπό κρουστικές τάσεις καταπόνησης αποτελείται από ακουστικά κύματα μέχρι και υπεριώδεις ακτίνες [3,4,6]. Η ανίχνευση της υπεριώδους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έχει γίνει με τη προσβολή ευαίσθητου φωτογραφικού φιλμ [7].

Στην εργασία αυτή γίνεται μία προσπάθεια μέτρησης της ακτινοβολίας που εκπέμπεται κατά τη γήρανση πολυμερών στερεών μονωτικών διαμέτρου 150 m m και πάχους 2 χιλ. (μονωτικό PERTINAX) υπό την επίδραση εναλλασσόμενης τάσης 10-28 KV.Η καταπόνηση έγινε σε περιβάλλον μονωτικού λαδιού μετασχηματιστών και η διάταξη των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ακίδας- πλάκας.Ο υπολογισμός του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έγινε από τη μέτρηση της ενέργειας των ηλεκτρικών φορέων που παρόγονται κατά την εμφάνιση των μερικών εκκενώσεων.Για το σκοπό αυτό έγινε ταυτόχρονη λήψη παλμογραφημάτων των αλμάτων δυναμικού [6].

380

2. Μετρήσεις και σχόλια

Στο σχήμα 1 δίνεται απλοποιημένο το κύκλωμα μέτρησης.



Σχήμα 1:Απλοποιημένο σύστημα μέτρησης Κ: κύκλωμα παραγωγής και μέτρησης της εναλλασσόμενης

τάσης

1: ακίδα

2: Δοκίμιο μονωτικού

3: Πλάκα

4: Λάδι μετασχηματιστών

Cm = 20 nF , U : εναλλασσόμενη τάση, Um : τάση στο πυχνωτή Cm Α: προς παλμογράφο

Στο σχήμα 2 έχουν καθοριστεί μεγέθη με βάση τα οποία υπολογίστηκε η ενέργεια ανά ηλεκτρικό φορέα κατά την εκδήλωση ενός άλματος δυναμικού.



Οι μερικές εκκενώσεις αρχίζουν να εμφανίζονται από την ενεργό τιμή V=22 KV.Για μεγαλύτερες τιμές της τόσης οι μερικές εκκενώσεις αυξάνουν σε μέγεθος και αριθμό.Από τη τιμή της τάσης V=28 KV και μετά συμβαίνει η διάσπαση του δοκιμίου.Η λήψη παλμογραφημότων ανά επίπεδο τάσης έγινε μετά τη παρέλευση χρόνου 10 ΜΙΝ.Στη

Sec

συνέχεια μετρήθηκαν οι ενέργειες ανά ηλεκτρικό φορέα και ανά άλμα ευναμικού με βάση τη σχέση: [6]

$$\mathbf{W} = 1/2 \cdot \mathbf{e} \cdot \Delta \mathbf{U} \tag{1}$$

Στα σχήματα 3 και 4 δίνονται δύο παλμογραφήματα του φαινομένου.Με βάση τη παραπάνω σχέση (1) και τις έννοιες που καθορίστηκαν στα σχήματα 1 και 2 η ενέργεια για το πρώτο άλμα δυναμικού κάθε παλμογραφήματος είναι $E_1 = 15$ eV και $E_2 = 10$ eV αντίστοιχα. Απ' τις ενέργειες αυτές φαίνεται ότι η γήρανση των στερεών μονωτικών καταπονιζόμενων από εναλλασσόμενη τάση όπως εκείνη απ'την καταπόνηση με κρουστικές τάσεις [3,4,6] με την εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας.



ν _{εν}	=	24	KA
U _m	=	20	V/DIV
^T κατ	=	10	MIN
ł	Ŧ	5	SEC/DIV
9	Ħ	2	MM

<u>Σχήμα 3:</u> Παλμογράφημα αλμάτων δυναμικού λόγω εκδήλωσης μερικών εκκενώσεων στο μονωτικό υλικό



 $V_{\varepsilon v} = 25 \text{ KV}$ $U_{m} = 20 \text{ V/DIV}$ $T_{\pi c \tau} = 10 \text{ MIN}$ t = 5 SEC/DIV d = 2 MM

Σχήμα 4: Παλμογρόφημα αλμάτων δυναμικού λόγω εκδήλωσης μερικών εκκενώσεων στο μονωτικό υλικό

<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>

- 1. BOURKAS P.D., KAYAFAS E.A., STATHOPOULOS I.A.: ENTWICKLUNG DER TEILENTLADUNGEN AN DER ISOLATION HARTPAPIER IN TRANSFORMATORENOL UNTER STOSSPANNUNGSBEANPRUCHUNG, E&I, JAHRGANG 106, H.2, 1989, S.62-66
- 2. ΜΠΟΥΡΚΑΣ Π.Δ.,ΚΑΓΙΑΦΑΣ Ε.Α.: ΣΤΑΔΙΑΚΗ ΑΛΛΑΓΗ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ,ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ Β ΤΟΜΟΣ 7, ΤΕΥΧΟΣ 2,1987,ΣΕΛ. 29-57.
- 3. DERVOS C., BOURKAS P.D., KAYAFAS E.A.: POTENTIAL PROFILE OF DIELECTRICS DURING IMPULSE APPLICATION, PHYS. STATUS SOLIDI (A), VOL. 112, 123, 1989, P.P. 123-130.
- 4. BOURKAS P.D., C. DERVOS, ELEFTHERIOU M., KAGARAKIS C.: IONISATIONSVORGANGE BEIM GLEITDURCHSCHLAG DER FESTEN ORGANISCHEN ISOLIER STOFFEN, PHYSICA SCRIPTA, 1990, IN PRESS.
- 5. DERVOS C., BOURKAS P.D., KAGARAKIS C.A., UZUNOGLU N.K.: MILLIMETR WAVELENGTH RADIATION DURING DIELECTRIC AGING, INTERNATIONAL JOURNAL OF INFRARED & MILLIMETR WAVES, VOL. 11, No 1, JANUARY 1990.
- 6. Π.Δ. ΜΠΟΥΡΚΑΣ,Κ.Θ. ΔΕΡΒΟΣ,Ε.Α. ΚΑΓΙΑΦΑΣ: ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΚΠΕΙΠΟΜΕ-ΝΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΜΟΝΩΤΙΚΩΝ, ΙV ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΔΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ,ΣΕΛ. 150-153.
- 7. Η. ΤΣΙΤΣΟΓΛΟΥ,Π.Δ. ΜΠΟΥΡΚΑΣ,Κ.Θ. ΔΕΡΒΟΣ,Κ. ΚΑΓΚΑΡΑΚΗΣ:
 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΠΟΥ ΕΚΠΕΜΠΕΤΑΙ ΚΑΤΑ
 ΤΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ,ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΟΝΩΤΙΚΩΝ,VI ΠΑΝΕΛΛΗ ΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ,ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ ΣΕΛ.
 267...ΣΕΛ. 270.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΗΓΜΑΤΩΝ SIO2 ΚΑΙ ΤΙΟ2 ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ KONNOEIDOYE DE THIMA (SOL-GEL)

λέσποινα Παπουτσή και Παναγιώτης λιανός

Πανεπιστήμιο Πατρών, Γενικό Τμήμα, Τομέας Ψυσικής, 26500, Πάτρα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παρασκευάστηκαν πήγματα από μικρογαλακτώματα με την μέθοδο κολλοειδούς σε πήγμα, μετατροπής χρησιμοποιώντας τετραμεθοξείδιο του Si και ισοπροποξείδιο του Ti και μικρογαλακτώματα ύδατος εις έλαιον που περιείχαν 1-πεντανόλη (ή 1-πεντανόλη) sodium κυκλοεξάνιο και και dodecylsulfate. Παρουσιάζονται μερικά προκαταρτικά αποτελέσματα που αφορούν τις μεθόδους παρασκευής και τον φωτοφυσικό χαρακτηρισμό.

ABSTRACT

Microemulsion gels have been produced by the sol-gel method using silicium tetramethoxide and titanium isopropoxide and water-in-oil microemulsions made of 1-pentanol (or cyclohexane and 1-pentanol) and sodium dodecylsulfate. Some preliminary results are presented conserning methods of preparation and photophysical characterization.

Η μέθοδος μετατροπής κολλοειδούς σε πήγμα (sol-gel)¹ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον σχηματισμό ανόργανων πολυμερών (υάλων και κεραμικών υλικών). Τα υλικά που παρασκευάζονται με αυτή την μέθοδο χαρακτηρίζονται από υψηλή καθαρότητα, χαμηλή θερμοκρασία στη διαδικασία παραγωγής, δυνατότητα να εμπλουτισθούν με μια μεγάλη ποικιλία προσμείξεων και να αποκτήσουν οποιαδήποτε επιθυμητή μορφή (μονόλιθοι, δίσκοι, σφαίρες, επιστρώματα, κ.ά.).

Η βάση της μεθόδου είναι η εξής: η υδρόλυση των αλκοξειδίων των μετάλλων όπως Si, Ti κ.ά., οδηγεί σε απελευθέρωση αλκοόλης και σχηματισμό ενός οξειδίου, σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:

υδρόλυση

 $M(OR)_{4} + 4H_{2}O \longrightarrow M(OH)_{4} + 4ROH$ $M(OH)_{4} \longrightarrow MO_{2} + 2H_{2}O$ πολυμερισμός Si \uparrow Ti. Av to M(OH) \triangleleft Slathpeltal όπου το Μ το μέταλλο, Π.χ. OE. αιώρηση, λαμβάνει χώρα μια αργή διαδικασία που οδηγεί στον σχηματισμό ενός πηκτώματος και μετά από την εξάτμιση των υγρών ουσιών που έχουν παγιδευτεί σ'αυτό, σ'ένα στερεό, πορώδες υλικό.

Για να ελέγξουμε την διαδικασία sol-gel πρέπει να λύσουμε δυο προβλήματα:

(1) Πρέπει να επιλέξουμε την σύνθεση του αρχικού διαλύματος λαμβάνοντας υπόψη ότι το νερό και το M(OH). δεν αναμειγνύονται. Ομως, ένα διαυγές πήκτωμα προκύπτει, μόνο, από ένα διαυγές Για να πάρουμε ένα διαυγές διάλυμα μπορούμε να διάλυμα.

προσθέσουμε κάποια αλκοόλη ή να σχηματίσουμε ένα μικρογαλάκτωμα^{2,3} (μικρογαλάκτωμα ύδατος εις έλαιον, Ψ/ο, στην προκειμένη περίπτωση). Στο αρχικό διάλυμα ή μικρογαλάκτωμα είναι δυνατόν, να εισάγουμε προσμείξεις που είναι σε διαφορετικό βαθμό υδρόφιλες ή υδρόφοβες.

(2) Το M(OH)₄ δεν πρέπει να σχηματίσει ίζημα, γιατί τότε ο πολυμερισμός είναι αμελητέος, αν όχι αδύνατος. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για τα μεταβατικά μέταλλα όπως το Ti, που υδρολύεται γρήγορα και κατακάθεται. Η ελεγχόμενη υδρόλυση του Ti(OR)₄ είναι επιτυχής, με διασπορά του νερού σ'ένα μικρογαλάκτωμα w/o. Τότε το αλκοξείδιο διαλύεται στην συνεχή φάση (δηλαδή στο έλαιο).

Παρακάτω παρουσιάζουμε μερικά αποτελέσματα, για πηκτώματα που σχηματίστηκαν με Si(OCH₃)₄ και Ti(iso-OC₃H₇)₄ και απλά μικρογαλακτώματα w/o που περιείχαν 1-πεντανόλη (ή κυκλοεξάνιο και 1-πεντανόλη) και sodium dodecylsulfate (SDS).

<u>Κυκλοεξάνιο-πεντανόλη+αλκοξείδιο του Si</u>

Τα μικρογαλακτώματα w/o παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μια σταθερή αναλογία νερό/επιφανειακώς ενεργή ένωση (SDS) ίση με 2.5. Ολες οι συνθέσεις επιλέχθηκαν κοντά στην γραμμή ανάμειξης στο ψευδοτριαδικό διάγραμμα φάσης. Τα δείγματα διακρίνονται από το % ποσοστό όγκου νερού, Ψ... Το ποσοστό όγκου του Si(OCH₃)4 ήταν πάντα 20%. Η θερμοκρασία ήταν 20°C. Καταγράψαμε τις παρακάτω παρατηρήσεις:

---Διαυγή πηκτώματα σχηματίζονται για Ψω >10%

- ---Ο σχηματισμός του πηκτώματος, πραγματοποείται λίχες μόνον ώρες μετά την ανάμειξη. Αυτό μπορούμε να το παρατηρήσουμε οπτικά και να το ελέγξουμε με διάφορες μεθόδους. Ενας τρόπος, για παράδειγμα, είναι να μετρήσουμε τον χρόνο απόσβεσης της φωταύγειας του Ru(bpy) 32+, το οποίο διαλύεται στο αρχικό διάλυμα. Καθώς σχηματίζεται το πήκτωμα, το μόριο που εκπέμπει το φως ακινητοποιείται, η πιθανότητα απόσβεσης μειώνεται και ο χρόνος ζωής το αυξάνεται. Ετσι για Ψ.=25%. ο χρόνος ζωής μεταβλήθηκε από 261 ns σε 1090 ns μέσα σε 3 ώρες. Στη συνέχεια παρέμεινε σταθερός. Ο σχηματισμός του πηκτώματος μπορεί να παρατηρηθεί και με την δημιουργία εξημερούς του πυρενίου, αλλά σ αυτή την περίπτωση χρειάζονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πυρενίου.
- ---Μοριακές αλληλεπιδράσεις μπορούν να μελετηθούν στη διαφανή μήτρα ενός πηκτώματος που προήλθε από μικρογαλάκτωμα, σε συσχετισμό με τις πιθανές, οπτικές εφαρμογές του. Ερευνήσαμε την απόσβεση της φωταύγειας του Ru(bpy) 3²⁺ με μεταφορά ηλεκτρονίου στο MV²⁺. Η κατανομή των μορίων-δεκτών γύρω από το διεγερμένο μόριο δεν είναι ομογενής. Ενα μοντέλο που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για να την περιγράψουμε, είναι το μοντέλο των fractals. Σαυτή την περίπτωση, η εξαρτώμενη από τον χρόνο ένταση της φωταύγειας δίδεται⁴ από την εξίσωση:

 $I(t) = I_0 \exp(-k_0 t) \exp(-\lambda \ln^4(at))$ (1) όπου ο εκθέτης d του λογαρίθμου είναι η κλασματική διάσταση της κατανομής, ενώ τα k₀, A και a είναι σταθερές. Βρήκαμε ότι για να γίνει ικανή μεταφορά πλεκτρονίων είναι απαραίτητες συγκεντρώσεις του MV²⁺ γύρω στο 10⁻² M και παραπάνω (όπως μετρήθηκαν στο αρχικό διάλυμα). Η ανάλυση με την εξίσωση (1) έδωσε πολύ ανομοιογενείς κατανομές με τιμές κλασματικής διάστασης μικρότερες του 1. Το πρόβλημα μελετάται περαιτέρω στο εργαστήριό μας.

Μικρογαλακτώματα πεντανόλης-SDS+ισοπροποξείδιο του Τι

Σ'αυτά τα δείγματα, η πεντανόλη είναι η συνεχής φάση³. Παρασκευάσαμε μικρογαλακτώματα χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις νερού και SDS. Η ποσότητα του Ti(iso-OC₃H₂)₄ που προστέθηκε, μεταβαλλόταν ανάλογα. Καταγράψαμε τις παρακάτω παρατηρήσεις:

- ---Οταν το ποσό του νερού ήταν σχετικά μεγάλο, σχηματιζόταν αμέσως Τi (OH) + και κατέπεωτε σαν (ζημα.
- ---- Δεν παρατηρήθηκε ίζημα για αναλογίες 3.7%κ.β. SDS και 6.8%κ.β. Η20 και κάτω.
- ---Είναι δυνατόν να σχηματιστεί ένας αδιαφανής άσπρος μονόλιθος όταν ο λόγος της μοριακότητας του αλκοξειδίου προς την μοριακότητα του νερού είναι μέχρι 0.15. Οταν θερμαίνεται στους 500°C όλα τα οργανικά υλικά καίγονται, και προκύπτει μια άσπρη σκόνη που έχει όλα τα φασματοσκοπικά (απορρόφηση και εκπομπή φωτός) χαρακτηριστικά του rutile.
- ----Για μεγαλύτερες τιμές του λόγου αλκοξειδίου προς νερό σχηματίζεται ένας διαφανής κίτρινος μονόλιθος που απορροφά πλήρως όλα τα μήκη κύματος κάτω από 400 nm. Ο μονόλιθος αυτός δεν δίνει φθορισμό. Το πήκτωμα, που μπορεί να πάρει οποιαδήποτε επιθυμητή μορφή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν φίλτρο αποκοπής. Η φύση του χρωστικού υλικού χρειάζεται περισσότερη έρευνα.
- ---Μια σύγκριση με δείγματα που παρασκευάστηκαν σε καθαρή αλκοόλη (π.χ. μεθανόλη ή αιθανόλη⁵) χωρίς SDS, δείχνει ότι στα μικρογαλακτώματα w/ο μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτεροι λόγο νερού/αλκοξείδιο για να προκύψει ένα πήκτωμα χωρίς σχηματισμό ιζήματος.
- ---Ο σχηματισμός του πηκτώματος ολοκληρώνεται εντός μερικών ωρών.
- ---Σε καθαρή αλκοόλη είναι απαραίτητη η ύπαρξη οξέος που φορτίζει τα κολλοειδή σωματίδια που σχηματίζονται και τα κρατάει σε αιώρηση. Στα μικρογαλακτώματα w/o δεν χρειάζεται η προσθήκη οξέος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. Hench LL, West JK (1990) Chem.Rev. 90:33-72.
- 2. Guizard C, Larbot A, Cot L, Perez S, Rouviere J (1990) 87:1901-1922.
- 3. Friberg SE, Yang CC, Sjoblom J (1992) 8:372-376.
- 4. Blumen A, Klafter J, Zumofen G in Optical Spectroscopy of Glasses, Zschokke I, ed. (1986) D.Reidel Publishing Co. p. 199-265.
- Anderson MA, Gieselmann MJ, Qunyin X (1988) J.Membr.Sci. 39:243-258.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΤΕΡΕΑ ΜΟΝΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΨΗΛΩΝ ΗΜΙΑΝΟΡΘΩΜΕΝΩΝ ΤΑΣΕΩΝ

Π.Γ. ΧΑΛΑΡΗΣ,Π.Δ. ΜΠΟΥΡΚΑΣ,Κ.Θ. ΔΕΡΒΟΣ και Κ.Α. ΚΑΓΚΑΡΑΚΗΣ

EGNIKO METEOBIO DOAYTEXNEIO

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ Εργαστήριο Ηλεκτρομονωτικών Υλικών

1.Εισαγωγή

Από τις διάφορες έρευνες που εφαρμόζονται για την μελέτη των φαινομένων γήρανσης και διάσπασης των στερεών μονωτικών υλικών μπορεί κανείς να ομαδοποιήσει τις μεθόδους σε δύο θεωρίες,την μακροσκοπική θεωρία και την κβαντομηχανική θεωρία [1].

Σύμφωνα με την μακροσκοπική θεωρία, τα αποτελέσματα των ερευνών βασίζονται (ή αποσκοπούν) σε κάποιο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα, το οποίο προκύπτει συνήθως από τον συνδυασμό των ηλεκτρικών μετρήσεων με οπτικές παρατηρήσεις για την εκδήλωση ακουστικών και φωτεινών φαινομένων, καθώς και αλλαγές στην επιφάνεια του υλικού [1].Στην κβαντομηχανική θεωρία ενδιαφέρει κυρίως η ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων (κυρίως ηλεκτρόνια), κατά την εξαναγκασμένη επιβράδυνσή τους στα ηλεκτρόδια.Πρόκειται δηλαδή για μία συσχέτιση των φαινομένων προ και κατά την διάσπαση, με το φάσμα της εκπεμπόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [2].

Η διάσπαση των στερεών μονωτικών έχει,στις περισσότερες περιπτώσεις, την αφετηρία της στις μερικές εκκενώσεις στην επιφάνεια και στον όγκο τους.Οι μερικές εκκενώσεις εμφανίζονται σε φυσαλίδες αερίων ή γενικά σε θέσεις ανομοιογένειας μέσα στον όγκο του μονωτικού (εσωτερικές μερικές εκκενώσεις),καθώς και σε θέσεις ανομοιογένειας ή ξένες επικαθήσεις (ηλεκτρικές ακαθαρσίες) στην επιφάνειά του (εξωτερικές εκκενώσεις). Από τη στιγμή της έναρξης των μερικών εκκενώσεων προκαλείται σταδιακή αλλαγή της μοριακής δομής του στερεού μονωτικού,η οποία είναι ιδιαίτερα έντονη σε περιορισμένο τμήμα του, όπου δηλαδή έτυχε οι θέσεις ανομοιογένειας να είναι περισσότερο αγώγιμες.Πρόκειται για ένα πλεκτροχημικό φαινόμενο,που κάποια στιγμή οδηγεί στη διάσπαση του στερεού μονωτικού.

Στην εργοσία αυτή γίνεται μία προσπάθεια μέτρησης των μερικών εκκενώσεων σε πολυμερή στερεά μονωτικά σε περιβάλλον μονωτικού ελαίου υπό ημιανορθωμένη τάση καταπόνησης και διάταξη ηλεκτροδίων ακίδα-πλάκα.

2. Το χύκλωμα και οι μετρήσεις που έγιναν Στο σχήμα 2-1 δίνεται απλοποιημένα το κύκλωμα μέτρησης.Η λήφη των παλμογραφημάτων των μερικών εκκενώσεων έγινε μέσω του πυκνωτή μέτρηons Cm .



Σχήμα 2-1: Απλοποιημένο κύκλωμα μέτρησης.

Κ: χύκλωμα παραγωγής και μέτρησης υψηλής τάσεως, (D1, R1) και (D2, R2): avopowtés 100 KQ,140 KV,20 mA , R_{T} : avtístas η optiou 140 MQ,140 W, R_{κπ}:αντίσταση μέτρησης 1,8 KΩ , C_m:πυκνωτής μέτρησης 20 nF , Δοκ:δοκίμιο , Ακιακίδα , Πλιπλάκα , Πη,Πρικανάλια παλμογράφου.

Ενα τυπικό παλμογράφημα της έναρξης των μερικών εκκενώσεων δίνεται στο σχήμα 2-2.Σύμφωνα με αυτό η έναρξη των μερικών εκκενώσεων συμβαίνει σε τιμές πεδίου της τάξης των 0,2 ΜV/CM.Η τιμή αυτή του πεδίου εναρμονίζεται με την έναρξη των μερικών εκκενώσεων που έχει παρατηρηθεί σε πολυμερή στερεά μονωτικά κατά την καταπόνησή τους υπό κρουστι**κή** τάση [3].

Για μεγαλύτερες τιμές πεδίου από ότι προηγουμένως, παρατηρεί κανείς ένα ή δύο το πολύ άλματα δυναμικού (σχήμα 2-3). Στην περίπτωση αυτή υπάρχει διαφορά συγκριτικά με την καταπόνηση με κρουστική ή εναλλασσδμενη τάση ιδίας τιμής [3,4], δπου συνήθως παρατηρεί κανείς αρκετά περισσότερα άλματα από δύο.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΤΕΡΕΑ ΜΟΝΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΨΗΛΩΝ ΗΜΙΑΝΟΡΘΩΜΕΝΩΝ ΤΑΣΕΩΝ

Π.Γ. ΧΑΛΑΡΗΣ,Π.Δ. ΜΠΟΥΡΚΑΣ,Κ.Θ. ΔΕΡΒΟΣ και Κ.Α. ΚΑΓΚΑΡΑΚΗΣ

EGNIKO METEOBIO HOAYTEXNEIO

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΏΝ ΜΗΧΑΝΙΚΏΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΏΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΏΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΏΝ Εργαστήριο Ηλεκτρομονωτικών Υλικών

1.ELGAYWYN

Από τις διάφορες έρευνες που εφαρμόζονται για την μελέτη των φαινομένων γήρανσης και διάσπασης των στερεών μονωτικών υλικών μπορεί κανείς να ομαδοποιήσει τις μεθόδους σε δύο θεωρίες, την μακροσκοπική θεωρία και την κβαντομηχανική θεωρία [1].

Σύμφωνα με την μακροσκοπική θεωρία, τα αποτελέσματα των ερευνών βασίζονται (ή αποσκοπούν) σε κάποιο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα, το οποίο προκύπτει συνήθως από τον συνδυασμό των ηλεκτρικών μετρήσεων με οπτικές παρατηρήσεις για την εκδήλωση ακουστικών και φωτεινών φαινομένων, καθώς και αλλαγές στην επιφάνεια του υλικού [1].Στην κβαντομηχανική θεωρία ενδιαφέρει κυρίως η ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων (κυρίως ηλεκτρόνια), κατά την εξαναγκασμένη επιβράδυνσή τους στα ηλεκτρόδια.Πρόκειται δηλαδή για μία συσχέτιση των φαινομένων προ και κατά την διάσπαση, με το φάσμα της εκπεμπόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [2].

Η διάσπαση των στερεών μονωτικών έχει,στις περισσότερες περιπτώσεις, την αφετηρία της στις μερικές εκκενώσεις στην επιφάνεια και στον όγκο τους.Οι μερικές εκκενώσεις εμφανίζονται σε φυσαλίδες αερίων ή γενικά σε θέσεις ανομοιογένειας μέσα στον όγκο του μονωτικού (εσωτερικές μερικές εκκενώσεις),καθώς και σε θέσεις ανομοιογένειας ή ξένες επικαθήσεις (ηλεκτρικές ακαθαρσίες) στην επιφάνειά του (εξωτερικές εκκενώσεις) Από τη στιγμή της έναρξης των μερικών εκκενώσεων προκαλείται σταδιακή αλλαγή της μοριακής δομής του στερεού μονωτικού,η οποία είναι ιδιαίτερα έντονη σε περιορισμένο τμήμα του, όπου δηλαδή έτυχε οι θέσεις ανομοιο γένειας να είναι περισσότερο αγώγιμες.Πρόκειται για ένα τλεκτροχημικό φαινδμενο,που κάποια στιγμή οδηγεί στη διάσπαση του στερεού μονωτικού.

Στην εργοσία αυτή γίνεται μία προσπάθεια μέτρησης των μερικών εκκενώσεων σε πολυμερή στερεά μονωτικά σε περιβάλλον μονωτικού ελαίου υπό ημιανορθωμένη τάση κατοπόνησης και διάταξη ηλεκτροδίων ακίδα-πλάκα.



Yλικό : PERTINAX Περιβάλλου : Νουωτικό έλσιο Ενεργός τιμή τόσεως $V_{ev} = 43 \text{ kV}$ Τάση στον πυκυωτή $C_m U_m = 160 \text{ V}$ Χρόνος καταπόνησης $T_{Kat} = 2 \text{ MIN/M}$ Περίοδος πυματομορφής t = 40 MSECΠόχος υλικού d = 2 MN

Σχήμα 2-2: Τυπικό παλμογράφημα έναρξης των μερικών εκκενώσεων στο μονωτικό υλικό.



(a).Παλμογρόφημα με ένα άλμο δυναμικού.



endes of an equipation of the second of the

Σχήμα 2-3: Παλμογραφήματα με ένα (α) και δύο (β) άλματο δυναμικού λόγω των μερικών εκκενώσεων στο μονωτικό υλικό.

390

3. Συμπεράσματα

Η έναρξη των μερικών εκκενώσεων σε πολυμερή στερεά μονωτικά εντός μονωτικού ελαίου, εκδηλώνεται σε τιμές πεδίου της τάξης των 0,2 MV/CM. Τα άλματα δυναμικού που παρατηρούνται για μεγαλύτερες τιμές του πεδίου από προηγουμένως, είναι το πολύ δύο.

BIBAIOPPADIA

- 1.ΜΠΟΥΡΚΑΣ Π.Δ.: "ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΤΙΡΙΑΚΩΝ-ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΛΕΤΩΝ ΚΑΙ ΕΓΚΑΤΑ-ΣΤΑΣΕΩΝ", ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΥΜΕΩΝ, 1992.
- 2.DERVOS C., BOURKAS P.D., KAYAFAS E.A.: "POTENTIAL PROFILE OF DIELECTRICS DURING HIGH-VOLTAGE PULSE APPLICATION", PHYSICA STATUS SOLIDI (A) VOL. 122,123, P.P. 123-130, 1989.
- 3.DERVOS C., BOURKAS P.D., KAYAFAS E.A., STATHOPOULOS I.A.: "ENHANCED PARTIAL DISCHARGES DUE TO TEMPERATURE INCREASE IN THE COMBINED SYSTEM OF A SOLID-LIQUID DIELECTRIC", I.E.E.E. TRANS ON ELECTRICAL INSULATION, VOL. 25, No. 3, JUNE 1990.
- 4.Η. ΤΣΙΤΣΟΓΛΟΥ,Π.Δ. ΜΠΟΥΡΚΑΣ,Κ.Θ. ΔΕΡΒΟΣ,Κ. ΚΑΓΚΑΡΑΚΗΣ: "ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΠΟΥ ΕΚΠΕΜΠΕΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΥΠΟ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΗ ΤΑΣΗ",VIII ΠΑΝΕΛ-ΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, IQANNINA 23-26 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 1992.

ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ⁴Ν -ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΗΣ 2-ΑΚΕΤΥΛΟΠΥΡΙΔΙΝΗΣ ΘΕΙΟΣΕΜΙΚΑΡΒΑΖΟΝΗΣ ΜΕ Pd(11)

Α.Ε. Ντομοπούλου και Δ. Κόβαλα-Δεμερτζή Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 45110 Ιωάννινα

SUMMARY

Metal ion complexes of the thiosemicarbazones, ${}^{4}N_{-}$ methyl- 2- [1- (2pyridinyl) ethylidene] hydrazincarbothioamide (H₂L4Me) with Pd(II) have been prepared and spectrally characterized. Compounds of the general formula Pd(HL4Me)X and [Pd(H₂L4Me)₂]X₂ have been found to be diamagnetic planar compounds. The complexes [Pd(H₂L4Me)₂]X₂ have neutral ligands coordinated in a bidentate fashion via the pyridine and imine nitrogens, while the complexes Pd(HL4Me)X show the deprotonated ligand bound in a tridentate manner via its pyridyl nitrogen, imine nitrogen and the thione sulphur atom.

Εισαγωγή

Από τους υποκαταστάτες με άτομα δότες θείο, οι θειοσεμικαρβαζόνες έως τώρα έχουν προκαλέσει την μικρότερη προσοχή. Το πραγματικό κίνητρο για την ανάπτυξη της χημείας εντάξεως αυτών των δυναμικών υποκαταστατών πιθανά δόθηκε από την αξιοσημείωτη ανθελονοσιακή, αντιμικροβιακή και αντικαρκινική δράση που παρατηρήθηκε και φάνηκε να σχετίζεται με την ικανότητα συμπλέξεώς τους. Πολλές απ'αυτές εμφανίζουν ένα ευρύ φάσμα φαρμακευτικών ιδιοτήτων [1], όπως οι 4N-μονοϋποκατεστημένες και 4N,4N-διυποκατεστημένες θειοσεμικαρβαζόνες της 2-ακετυλοπυριδίνης που εμφανίζουν σημαντική αντικαρκινική δράση [2]. Αύξηση της δραστικότητας προχύπτει από αύξηση του μεγέθους του υποκαταστάτη στην θέση 4N [2].

Η αντικαρχινική δράση αυτής της τάξης των ενώσεων φαίνεται ότι οφείλεται στην αναστολή της βιοσύνθεσης του κυτταρικού DNA, με την βλάβη που συμβαίνει στο επίπεδο της αναγωγής των ριβονουκλεοτιδίων σε δεοξυριβονουκλεοτίδια από το αναγωγικό ένζυμο διφωσφορικού ριβονουκλεοσιδίου· επίσης επηρεάζεται και ο σχηματισμός του RNA. Οι θέσεις δεσμού φαίνεται ότι είναι οι ομάδες θειόλης της γλουταθειόνης.

Συνεχίζοντας τις έρευνές μας στην χημεία εντάξεως των μεταλλικών ιόντων της ομάδας του λευκοχούσου [3] και σε μία προσπάθεια συσχετισμού δομής με βιολογική δράση, στην παρουσα εργασία μελετούμε τις αντιδράσεις της 4 N-CH₃ (H₂L4Me) μονοϋποκατεστημένης θειοσεμικαρβαζόνης της 2- Ακετυλοπυριδίνης (σχήμα 1) με το μεταλλικό ιόν Pd(H).



401

<u>Σχήμα 1</u>: ⁴N-υποκατεστημένα παράγωγα της 2- Ακετυλοπυριδίνης που απαντώνται σε τρία ισομερή Ζ, Ε και Ε'. όπου R=CH3- 2- Ακετυλοπυριδίνη-⁴N - Μεθυλθειοσεμικαρβαζόνη

Πειραματικό μέρος

Η ⁴N- υποκατεστημένη θειοσεμικαρβαζόνη (H₂L4Me) παρασχευάσθηκε σύμφωνα με μέθοδο που έχει περιγραφεί προηγούμενα [4].

Οι σύμπλοχες ενώσεις του Pd(II) παρασχευάσθηκαν δια συνδυασμού αιθανολικών διαλυμάτων του Li2PdX4 ή υδατικών διαλυμάτων του K2PdX4 με αιθανολικό διάλυμα των θειοσεμικαρβαζονών. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα προϊόντα της αντίδρασης διηθήθηκαν, πλύθηκαν με ψυχρή αιθανόλη και αιθέρα. Η ξήρανση επιτεύχθηκε στο κενό πάνω από P2O5 με σταδιακή ανύψωση της θερμοκρασίας έως 90°C για 2 ώρες.

Αποτελέσματα-Συζήτηση

O upokatastáthz H_2L4Me antideá me to Pd(II) se diáluma $H_20 - C_2H_5OH$ h se diáluma aibandlhz súmpwa me tiz antideáseis (1), (2), (3) kai (4).

Li ₂ PdX ₄	+	$2H_2LAMe$	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	$[Pd(H_2L4Me)_2]X_2$	ł	2HX	(1)
H_2PdX_4	+	H ₂ L4Me		Pd(HL4Me)X	+	3HX	(2)
H_2PdX_4	+	2H ₂ L4Me		[Pd(HL4Me) ₂	+	4HX	(3)
H2PdX4	+	H ₂ L4Me	·····	[Pd(L4Me)]	+	4HX	(4)

Στην αντίδραση (2) συμβαίνει αποπρωτονίωση του υποχαταστάτη που βρίσχεται στην ανιονική μορφή. Η αντίδραση (3) λαμβάνει χώρα σε PH=8.00 και η αντίδραση (4) σε PH=9.50.

Οι σύμπλοχες ενώσεις που παρασχευάσθηχαν είναι αδιάλυτες σε πολιχούς διαλύτες χαι διαλύονται σε μη πολιχούς διαλύτες.

Οι στοιχειακές αναλύσεις και τα χρώματα των συμπλόκων αναφέρονται στον Πίνακα Ι.

Ενώσεις	Χρώμα συμπλόκων ενώσεων	Pd X Θεωρητική τιμή % (Πειραματική τιμή %)		
Pd(HL4Me)Cl	χίτρινο σχούρο	30.48	10.15	
		(30.13)	(10.61)	
Pd(HL4Me)Br	καφέ	27.04	20.30	
		(27.52)	(19.90)	
$[Pd(HL4Me)_2]$	πορτοχαλί	20.43	-	
		(20.33)	-	
[Pd(L4Me)]	πορτοχαλί	34.04	-	
		(34.10)	-	
$[Pd(H_2L4Me)_2]Cl_2$	χίτρινο σχούρο	17.52	10.94	
		(17.92)	(10.61)	
$[Pd(H_2L4Me)_2]Br_2$	χίτρινο	15.59	23.40	
		(15.68)	(23.98)	

Πίναχας Ι: Αναλυτικά δεδομένα και φυσικές ιδιότητες των συμπλόκων ενώσεων.

Οι χαρακτηριστικές ταινίες των φασμάτων υπερύθρου και ο χαρακτηρισμός των ταινιών για τον υποκαταστάτη και τις σύμπλοκες ενώσεις, φαίνονται στον Πίνακα Η.

Οι ταινίες στα ~3300 και στα 3240 cm⁻¹ για τον υποκαταστάτη οφείλονται στην ταλάντωση τάσεως των ιμινικών ομάδων $v(^{4}NH)$ και $v(^{3}NH)$, αντίστοιχα [5].

Ενταξη του ιμινικού αζώτου έχει προταθεί για την πλειονότητα των συμπλόκων των θειοσεμικαρβαζονών με απόδειξη την μετατόπιση της ταινίας ν(C=N) που εμφανίζεται στα 1600 cm⁻¹. Μια μικρή αύξηση στην ενέργεια αυτής της ταινίας ν(C=N) παρατηρείται σ'όλες τις σύμπλοκες ενώσεις του Pd(II) προτείνοντας ένταξη του ιμινικού αζώτου. σύμφωνα με τους Raina και Srivastava [6].

Οι ταλαντώσεις κάμψεως του πυριδινικού δακτυλίου στο επίπεδο και έξω από το επίπεδο $\rho(i.p)$ και $\rho(o.p)$ εμφανίζονται στα 580 και 418 cm⁻¹ στον υποκαταστάτη Μετατόπιση των δύο αυτών ταινιών σε υψηλότερη συχνότητα κατά την συμπλοκοποίηση δείχνει ένταξη του αξώτου του πυριδινικού δακτυλίου [5,6]. Η μετατόπιση σε χαμηλότερη ενέργεια των ταινιών τάσεως v(C=S) στα 840 820cm⁻¹ των υποκαταστατών στις σύμπλοκες ενώσεις Pd(HL4Me)X είναι ενδεικτική της ένταξης του ατόμου θείου της θειόλης [5-7].

	H ₂ L4Me	Pd(HL4Me)Cl	Pd(HL4Me)Br	[Pd(H2L4Me)2]Br2
$v(^{4}NH)$ $v(^{3}NH)$ v(C=N) v(C=S)+v(C=N) v(C=S) ppy(0.p) v(Pd-N) v(Pd-Npy) v(Pd-S) v(Pd-Cl)	3290s 3240m 1590s 1240vs 835s 580m 418sh	3295vs 1600m 1190s 835w 590m 440m 355w 295w 320w 340s	3310s 1600m 1190s 840w 620w 440m 352m 286w 317w	3290s 3250m 1611m 1225s 830m 618m 440w 342m 285m

Πίναχας ΙΙ: Χαραχτηριστικές ταινίες υπερύθρων φασμάτων του υποχαταστάτη και των συμπλόχων ενώσεων του Pd(II) σε cm $^{-1}$

Τα φάσματα ¹H-NMR του υποκαταστάτη H₂L4Me σε διάλυμα CDCl3 και d⁶-DMSO εμφανίζουν μια μονή κορυφή για την ομάδα του ακετυλίου ενδεικτική της παρουσίας μόνον του Ε ισομερούς (Σχήμα 1). Οι ιμινοομάδες ³NH και ⁴NH παρουσιάζουν χημικές μετατοπίσεις στα 8.6 ppm και στα 7.6 ppm για τον υποκαταστάτη συνεπείς με την απουσία δεσμού υδρογόνων [7-8].

Ενταξη του υποκαταστάτη H_2L4Me στις σύμπλοκες ενώσεις Pd(HL4Me)Xπεριλαμβάνει το άζωτο του πυριδινικού δακτυλίου, το άζωτο του αζωμεθινίου και το θείο της θειόλης ενώ στις σύμπλοκες ενώσεις $[Pd(H_2L4Me)2]X2$ ένταξη περιλαμβάνει μόνο τα δύο άτομα του αζώτου, οπωσδήποτε ασθενής δεσμός ένταξης του θείου της θειόνης στο ίδιο άτομο του Pd(II) ή σε κάποιο άλλο, δεν μπορεί να αποκλεισθεί.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. S.Padhyé and G.B. Kauffman, Coord. Chem. Rev., 63, 127 (1985).
- D.L. Klayman, J.P. Scovill, C.J. Mason, J.F. Bartosevich, J. Bruce and A.J. Lin, Arzneim-Forsch/Drug Res., 33(11), 7,909 (1983).
- <u>α</u>)D. Kovala-Demertzi, J.M. Tsangaris and N. Hadjiliadis, Jour. Less. Com. Met., 115, 1 (1986). <u>β</u>) D. Kovala-Demertzi and D. Nicholls, Jour. Coord. Chem. ,Sec. A, 297 (1988). <u>γ</u>) D. Kovala-Demertzi, S.P. Perlepes and G. Lazaras, Bull. Soc. Chim. Belg., 98, 503 (1989).
- 4. D.L. Klayman, J.F. Bartosevich, T.S. Griffin, C.J. Mason and J.P. Scovill, J. Med. Chem., 22(7), 855 (1979).
- 5. D.X. West, P.M. Ahrweiler, G. Ertem, J.P. Scovill, D.L. Klayman, J.L. Flippen-Anderson, R. Gilardi, C. George and L.K. Pannell, *Trans. Met. Chem.***10**,264(1985).
- 6. R. Raina and T.S. Srivastava, Ind. J. Chem., 22A, 701 (1983).
- 7. D.X. West, C.S. Carlson, A.E. Liberta, J.P. Scovill, Trans. Met. Chem., 15, 383(1990).
- D.X. West, J.P. Scovill, J.V. Silverton and A. Bavoso, Trans. Met. Chem., 11, 123 (1986).

SOL-GEL SYNTHESIS OF PZT AND BaTiO₃ AND CHARACTERIZATION.

Kordas G., Fyrigos G., Trapalis C., Karakassides M.

Institute of Materials Science NCSR DEMOKRITOS

15310 Ag.Paraskevi Attikis, Athens, GREECE

ABSTRACT

PZT and BaTiO₃ were prepared by the sol-gel processing of metal alkoxide solutions. Ba-ethoxide, Ti-ethoxide, Zr-n-propoxide, and Pb-acetate were mixed in butanol and ethanol solutions. The gels were prepared at room temperature and then dried at 60 to 80 °C. The dried gel powders were fired between 120 to 650 °C with a heating rate of 5 °C/min. Structural and microstructural analysis was done at the stages of the processing cycle. X-ray diffraction revealed single-phase formation. SEM micrograph analyses determined particle size of 400 nm to 1mm.

INTRODUCTION

In recent years, sol-gel processing has generated considerable interest. While most of this interest has focused on the processing of amorphous materials in the silica system, an increasing trend has been towards the fabrication of electronic components. The processing route includes (a) hydrolysis of precursor solutions with controlled additions of water to form gels, powders or coatings (b) drying and heat treatment of the gels to form a "pure" amorphous material (pyrolysis of residual organic matter) (c) higher temperature heat treatment for densification and crystallization. Barium titanate and PZT were selected for investigation since the ABO₃ family of perovskite materials are widely used for their dielectric, ferroelectric and electrooptic properties.

EXPERIMENTAL

We have developed a method for the synthesis of PZT precursor solution. Lead acetate tri-hydrate (Pb(OOCCH₃)₂ $3H_2O$ was dehydrated by distillation in butanol. In a separate reaction vessel titanium ethoxide and zirconium npropoxide were refluxed for 20 minutes in butanol. The lead and titaniumzirconium solutions were then refluxed together for 30 minutes. We prepared Baethoxide from barium metal and ethanol for the synthesis of barium titanate precursor solution. In a separate reaction vessel, titanium ethoxide was refluxed for 40 minutes-in ethanol. The barium and titanium solutions were then refluxed together for 30 minutes in ethanol. The solutions and powders processing cycle are shown in tables 1,2.


TABLE 1

The molar ratio of water to mixed metal alkoxides was R=2 and acidic conditions 0.1M HNO₃ were used. These solvents and this catalyst were used after optimization experiments.

BaTiO ₃							
1	STEP						
Ba metal in excess ethand reflux in dry nitrogen	l Ti-ethoxide in ethanol reflux 20 min						
2 STEP							
Ba PRECURSOR	Ti PRECURSOR						
THE PRECURSORS WERE REFLUXED FOR 40 min							
IN DRY NITROGEN							
3 STEP							
SOL OF THE ALKOXIDES							
ADDITION OF WATER and HNO3TO THE SOL ONE DAY AT 40 °C							



TABLE 2 BaTiO₃ processing cycle.

CHARACTERIZATION

Figure 1 and 2 shows the gel to ceramic transition followed by x-ray diffraction (XRD) at all stages of processing temperatures. At 650 °C, the samples become single phase. The evolution from the amorphous gel to the polycrystalline ceramic powder is shown in figures 1 and 2. At temperatures up to



Figure 1. X-ray diffraction of PZT gels as a function of the firing temperature

250 °C, the PZT fired gel is amorphous. At 350 °C, we obtain a small peak at 32° superimposed on the amorphous peak indicating the onset of the crystallization. At 500 °C, we have the PZT phase (Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃) with a minor phase of ZrO₂. We obtain the single phase PZT material at 650 °C.

BaTiO₃ is amorphous up to 200 °C. Between 200 and 650 °C, a multicomponent system is present including the amorphous phase. At 650 °C, the material becomes single phase BaTiO₃.

Figure 3 shows the microstructural and particle size analysis of the single phase ceramic powder. This was performed by scanning electron microscopy (SEM). For the PZT, an average particle size of 750 nm was obtained (fig. 3). While the BaTiO₃ particle size was about 950 nm (fig. 4).

CONCLUSIONS

The investigations showed the possibility to obtain single phase PZT and BaTiO₃ ceramic powders from sol-gel process at a calcination temperature as low as 650°C and a particle size <1mm. These powders are extremely important for the fabrication of advanced ceramic components. We design optimizations in the sol - gel process to reduce further the temperature for single phase



Figure 2. X-ray diffraction pattern of the barium titanate gel fired at 200 and 650° C.



Figure 3. Particles of PZT powder fired at 650° C observed by SEM



Figure 4. BaTiO3 particles observed by SEM powder fired at 650° C

production. Complementary methods for characterization will be used. Thin film and dielectric properties of all ceramic products are currently developed.

REFERENCES.

- 1) M.A Aegerter, Y. Charbonillot, N. Mohallem, A.A da Silva and L.H de Codoy, Fourth international conference on ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites, Feb. 19-24, 1989, Tuscon, AR, USA.
- 2) IEEE transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, Volume 38, Number 6, November 1991.
- P. P. Phule and S. H. Risbud, Better Ceramics Through Chemistry III Eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, V 121, (1988) 275
 G. Tomandl, H. Rosch, and A. Stiegelschmitt, Better Ceramics Through Chemistry III Eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, V 121, (1988) 281.

SOL-GEL ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΜΟΡΦΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ Να2Ο - Β2Ο3 - SiO2 ¹

Χ.ΤΡΑΠΑΛΗΣ, Μ.ΚΑΡΑΚΑΣΙΔΗΣ, Γ.ΦΥΡΙΓΟΣ, Γ. ΚΟΡΔΑΣ Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, 153 10 Αγ. Παρασκευή Αττικής-Αθήνα. Ε.ΚΑΜΙΤΣΟΣ, Γ.ΧΡΥΣΙΚΟΣ, Ι.ΚΑΠΟΥΤΣΗΣ, Α.ΠΑΤΣΗΣ Κέντρο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας,Εθνικό Ιδρυμα Ερευνών Λ. Βασ. Κωνσταντίνου 48. Αθήνα 116 35.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Si(C2H5O)4, NaOR, B(OR)3 όπου R=CH3, χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση διαλυμάτων και εξ αυτών αμόρφων υλικών με τη μέθοδο Sol-Gel. Παρασκευάσθηκαν συστάσεις στο τριαδικό σύστημα Na2O-B2O3-SiO2, υπό σταθερή αναλογία B2O3:SiO2=20:80 και μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα σε Na2O (0-30%) mol%. Τα παραχθέντα πηκτώματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία και χαρακτηρίσθηκαν με τις τεχνικές XRD, SEM, DTA και υπερύθρου φασματοσκοπίαs. Τα πειραματικά αποτελέσματα είναι ενδεικτικά της δημιουργίας ενός αμόρφου Βοριοπυριτικού πλέγματος και της ευαισθησίας της δομής των πυριτικών και βορικών ομάδων στην παρουσία του νατρίου.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εως σήμερα ένας σημαντικός αριθμός εργασιών επικεντρώνει την προσοχή του στην διαδικασία υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης αλκοξειδίων του πυριτίου με σχοπό την σύνθεση σε χαμηλές θερμοχρασίες, και μελέτη γυαλιών SiO2 [1,2,3,]. Πηκτώματα (Gels) και ακολούθως γυαλιά διαφόρων συστάσεων έχουν επίσης παρασχευασθεί με τη συμμετοχή δύο ή περισσότερων οξειδίων. Ενα μεγάλο μέρος αυτών των εργασιών αναφέρεται όχι μόνο στην παρασκευή μονολιθικών γυαλιών, αλλά και στη σύνθεση λεπτών υμενίων και ινών [4, 5]. Το τριαδικό σύστημα γυαλιών Na2O - B_2O_3 - SiO₂ συγκεντρώνει παραδοσιακά έντονο ενδιαφέρον λόγω χυρίως των σημαντικών τεχνολογικών εφαρμογών που βρίσκουν ορισμένες συστάσεις του (Pyrex και Vykor glasses, antireflective coatings). Πρόσφατα, έχουν γίνει προσπάθειες για την παρασκευή σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες Βοριοπυριτικών γυαλιών νατρίου με τη μέθοδο Sol-Gel, και την κατανόηση της Sol - Gel - Glass μετατροπής (6-10). Η παρούσα εργασία αναφέρεται στην Sol - Gel σύνθεση, και μελέτη αμόρφων υλικών στο σύστημα Na2O - B2O3 - SiO2, με έμφαση στις συστάσεις με υψηλό περιεχόμενο σε Na2O (έως και 30 mol %), ενώ έχει διατηρηθεί σταθερός ο λόγος B2O3 : SiO2=20 : 80. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι ο καθωρισμός των κατάλληλων συνθηχών θερμιχής κατεργασίας που οδηγούν στην υάλωση του πηχτώματος και η κατανόηση των χημικών τροποποιήσεων που υφίσταται το Βοριοπυριτικό πλέγμα από την παρουσία ιόντων Νατρίου.

¹ **STRIDE HELLAS 1991-1993,** Science and Technology for Regional Innovation and Development, The Greek Program.

ADVANCEMENT OF GLASS AND CERAMIC PROCESSES BY SOL-GEL TECHNOLOGIES

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1.Παρασκευή Πηκτωμάτων

Παρασκευάσθηκαν τέσσερις συστάσεις με σταθερή αναλογία B2O3 : SiO2=20 :80 και μεταβολή της περιεκτικότητας του Na2O από 0 - 30 mol%. Οι συστάσεις δίνονται από τον τύπο xNa2O(100-x)(20B2O3 · 80SiO2), όπου x=0,10,17,30. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν τα αλκοξείδια Si(C2H5O)4, NaOR, B(OR)3 όπου R=CH3.

Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος διδεται σχηματικά στην Εικ.1 και μπορεί να συνοψισθεί στα εξής:

Υδοόλυση του Si(C2H5O)4 (TEOS), με ποσότητα ύδατος ίση με την απαφαίτητη για την στοιχειομετφική υδφόλυση ανάδευση για δύο ώφες σε θεφμοκφασία δωματίου. Προσθήκη του B(OR)3 και μετά ανάδευση δύο ωφών πφοσθήκη υδατικού διαλύματος ΝαΟR. Η τελική αναλογία TEOS : H2O ήταν 1 :10 ενώ το τελικό PH του διαλύματος ήταν 2. Τα παφασκευασθέντα μείγματα διαλυμάτων αφέθησαν καλυμένα σε θεφμοκφασία 40 - 50 °C έως τον σχηματισμό πηκτωμάτων.



Εικ.1 Παρασκευή Βοριοπυριτικών γυαλίων Νατρίου με τη μέθοδο Sol-Gel.

2.2. Θερμική Επεξεργασία και Χαρακτηρισμός.

Τα πηκτώματα υπεβλήθησαν στη συνέχεια σε θερμική επεξεργασία γιά την απομάκρυνση του διαλύτη και των υδροξυλίων υπό μορφή ύδατος. Η Θερμική επεξεργασία που ευρέθη να οδηγεί στα καλύτερα αποτελέσματα ήταν η εξής:

a). Séquanon éws toús 200° C me taxúthta 0.5° C/min.

β).Παραμονή στούς 200°C γιά 6 ώρες.

γ).Θέρμανση έως τους 350°C με ταχύτητα 1°C/min.

 δ).Παραμονή στους 350°C γιά 6 ώρες.

ε). Θέρμανση εως τους 400 και 600°C με ταχύτητα 1,5°C/ min και παραμονή σε κάθε θερμοκρασία για 6 ώρες.

Μετά την παραπάνω διαδιχασία τα παρασκευασθέντα υλικά ήταν λευκού χρώματος, γεγονός πού υποδηλώνει την απουσία οργανικων υπολειμάτων. Η διαφοροθερμική ανάλυση (DTA), έγινε σε χωνευτήρι πλατίνας με Al2O3 ως μέσο αναφοράς και ταχύτητα 5°C/min. Η δομή των υλικών μελετήθηκε με τη βοήθεια διάθλασης ακτίνων Χ, και φασματοσκοπία υπερύθρου σε φασματοφωτόμετρο

οι οποίες προοδευτικά εξαφανίζονται με θέρμανση πάνω από τους 300°C. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης μορίων H2O(1605 cm⁻¹), σε εκτάσεις δεσμών Si-OH (940 cm⁻¹) και σε δονήσεις μορίων του διαλύτη (763, 1355 cm⁻¹) [11,12]. Η εξαφάνισή τους με τη θερμοκρασία σηματοδοτεί την έναρξη διαδικασιών με κατεύθυνση την υάλωση. Στην περιοχή των 1385 cm⁻¹ παρατηρείται ενεργοποίηση της ασύμμετρης έκτασης B - Ο των τριγωνικών βορικών μονάδων [13]. Η κορυφή αυτή διευρύνεται και εξασθενεί με τη θερμική κατεργασία, ενώ ενισχύεται η αποροφόφηση στους 900 cm⁻¹ που αποδίδεται σε βορικά τετράεδρα [13]. Αυτή η δομική μεταβολή περιγράφει τον μηχανισμό τροποποίησης που υφίστανται οι βορικές μονάδες από την παρουσία του αλκαλικού οξειδίου.

Ο αντίστοιχος μηχανισμός τροποποίησης των πυριτικών κέντρων μπορεί να μελετηθεί μέσω των χαρακτηριστικών εκτάσεων και κάμψεων των δεσμών Si- O και Si - O- Si οι οποίες εμφανίζονται στους 1070 και 465 cm⁻¹ αντίστοιχα στο φάσμα πηκτώματος που έχει κατεργασθεί στους 60°C. Η παρουσία των κορυφών αυτων πιστοποιεί τον σχηματισμό πυριτικού πλέγματος που παρουσιάζει ομοιότητες με αυτό του διοξειδίου του πυριτίου, ήδη σε χαμηλές θερμοκρασίες [14]. Αύξηση της θερμοκρασίας πέραν των 300°C προκαλεί πτώση της συχνότητας της πρώτης κορυφής και αύξηση της δεύτερης.

Οιμεταβολές αυτές είναι ενδεικτικές του σχηματισμού μη γεφυρωμένων υξυγόνων στα πυριτικά κέντρα (Si-O⁻), και συγκεκριμένα της μετατροπής μοναδων Q^4 σε Q^3 όπου Q^4 - τετράεδρο πυριτίου με όλα τα οξυγόνα γεφυρωμένα, και Q^3 - τετράεδρο πυριτίου με τρία οξυγόνα γεφυρωμένα και ένα αγεφύρωτο.

Εκτός της επιμέρους τροποποίησης των βορικών και πυριτικών κέντρων ενδιαφέρον παρουσιάζει η διερεύνηση σχηματισμού μεικτών βοριοπυριτικών μονάδων. Η κύρια ένδειξη γιά την ύπαρξή τους προέρχεται από την ασθενή απορρόφηση στους 670 cm⁻¹ (γιά T> 300°C), η οποία αποδίδεται σε κάμψεις δεσμών B-O-Si [15,16]. Η χαμηλή ένταση της κορυφής αυτής υποδηλώνει ωστόσο την χημική τάση σχηματισμό δεσμών μεταξύ ομοειδών μονάδων μέσω γεφυρών Si-O-Si ή B-O-B. Στην περιοχή του άπω υπερύθρου εμφανίζονται ενεργές οι δονήσεις των κατιόντων νατρίου στίς πλεγματικές θέσεις [17]. Η εξάρτηση της απορρόφησης από την θερμοκρασία είναι ενδεικτιή των χημικών μεταβολών που υφίσταται το πλέγμα με θερμική κατεργασία. Η σχετικά στενή κορυφή στους 225 cm⁻¹ (60°C) μπορεί να συσχετισθεί με την παρουσία μορίων Η2Ο στην σφαίρα συντάξεως του κατιόντος νατρίου. Θέρμανση σε T> 300°C προκαλεί προοδευτική ελάττωση της συχνότητας (190 cm⁻¹) και αύξηση του εύρους καθώς τα κατιόντα νατρίου αλληλεπιδρουν πλέον με τα πλεγματικά οξυγόνα που ανήκουν σε ποικιλία πυριτικών, βορικών ή μεικτών μονάδων.

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βοριοπυριτικά γυαλιά νατρίου υψηλής περιεκτικότητας σε Na2O παρασκευάσθησαν με τη μέθοδο sol-gel. Οπως δείχνουν τα διαγράμματα DTA -TGA και XRD τα δείγματα ακολουθούν την τυπική θερμική εξέλιξη υλικών παραχθέντων με τη μεθοδο sol- gel, παραμένοντας άμορφα έως τους 600°C.

Οι απώλειες διαλυτών και υδροξειδίων σηματοδοτούν την έναρξη της τροποποίησης του πλέγματος από το αλκαλικό οξείδιο. Η τροποποίηση αυτή εκδηλώνεται με:

μετασχηματισμού Fourier (Bruker113 v). Κατάλληλη επιλογή πηγών και ανιχνευτών εξασφάλισε συνεχή φασματική κάλυψη από τους 35έως τους 4000 cm⁻¹. Τα δείγματα συμπιέσθηκαν σε μορή δισκίων, και τα φάσματα μετρήθηκαν με την τεχνική της ανακλαστικότητας (11⁰). Ανάλυση Kramers - Kronig επέτρεψε τον υπολογισμό της απορρόφησης η οποία παρουσιάζεται στην Εικ.2. Κάθε φάσμα αποτελεί μέσο όρο διακοσίων σημάτων με διακριτική ικανότητα 2 cm⁻¹.

3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ta DTA-TGA διαγράμματα των δειγμάτων δείχνουν μεγάλα ενδοθερμικά φαινόμενα μεταξύ 60 και 140°C που συνοδεύονται από απώλεια βάρους στις αντίστοιχες TG καμπύλες και οφείλονται στην απομάκρυνση του περιεχομένου ύδατος καιτων αλκοολών. Στους 300°C παρατηρείται το μέγιστο εξωθερμικού φαινομένου που οφείλεται στην καύση των οργανικών ριζών και συνοδεύεται από αντίστοιχη απώλεια βάρους. Ολα τα δείγματα παραμένουν άμορφα μετά τη θερμική επεξεργασία στούς 600°C ως εδείχθει από την XRD ανάλυση. Τα φάσματα υπερύθρου του με σύσταση 0.30 Na2O 0.14 B2O3 0.56 SiO2 πηκτωμάτος που έχει υποστεί θερμική επεξεργασία φαίνονται στην Εικόνα 2. Οι παρατηρούμενες μεταβολές με αυξανόμενη θερμοχρασία παρέχουν δομικές πληροφορίες για την μετατροπή του πηκτώματος σέ γυαλί. Είναι προφανές από την εικόνα 2 ότι θερμική επεξεργασία μέχρι τους 600°C αρκεί γιά την ολοκλήρωση της μετατροπής αυτής. Τα φάσματα χαμηλών θερμοχρασιών χαραχτηρίζονται από κορυφές στους 940, 1605 cm⁻¹ καθώςκαι στους 763 και1355cm⁻¹,



Ein2. Fásimata utequéqou sunartéset the bequencesies tou gualieù me sústash $0.30\ \text{Na}_2\text{O}.0.70\ (20\ \text{B}_2\text{O}_3$. 80SiO2).

- _ εμφάνιση αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνου στα πυριτικά κέντρα μέσω της μετατροπής μονάδων $Q^4 \ \text{seQ}^3.$
- _ μετατροπή τριγωνικών βορικών μονάδων σε τετραεδρικές.
- _ σχηματισμό γεφυρών B- O Si μεταξύ βορικών και πυριτικών μονάδων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙ Α

- 1. C.J. BRINKER, K.D. KEEFER, D.W. SHAEFER and C.S. ASHLEY, J Non-Cryst. Solids 48 (1982) 47.
- 2. L.C. KLEIN and G.J. GARVEY, idid 48 (1982) 97.
- 3. C.J. BRINKER, K.D. KEEFER, D.W. SHAEFER, R.A. ASINK, B.D. KAY and C.S. ASHLEY, J.Non-Cryst. Solids 63 (1984).
- 4. S.P. MUKHERJEE, W.H. LOWDERMILK, Appl. Optics 21 (1982) 293.
- 5. S. SAKKA, K. KAMIYA and K. MAKITA, J. Mater. Sci. Lett. 2(1983)395.
- 6 S.P. MUKHERJEE J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 35.
- 7. M.A. VILEGAS, J.M. FERNADEZ NAVARRO J. Mat. Sci. 23 (1988) 2142
- 8. B.C. BUNKER Better Ceramics Through Chemistry II, Brinker C.D., Clark D.E. and Ulrich D.R. Eds.; Mat.Res.Soc. Pittsburg, PA, 1986, p.49
- 9. C.J. BRINKER, B.C. BUNKER, D.R. TALLANT, K.J. WARD, R.J. KIRKPATRICK, ACS Symposium Series 360, Amer. Chem.Soc., Washington, DC 1988.
- 10. J. CHANG, A.YASUMORI, M.YAMANE, J Non-Cryst. Solids 134 (1991) 32.
- 11. M. DECOTTIGNIES, J.PHALIPPOU and J.ZARZYCK1, J.Mater. Sci. 13,(1978) 2605
- 12 R.H. STOLEN and G.E. WALRAFEN J.Chem. Phys.64 (1976) 2623.
- 13. E.I. KAMITSOS, A.P. PATSIS, M.A. KARAKASSIDES and G.D. CHRYSSIKOS, J. Non-Cryst. Solids 126, (1990) 52.
- 14. E.I. KAMITSOS, A.P.PATSIS, G.KORDAS in preparation.
- 15. A.S. TERNEY and I. WONG, J. Chem. Phys. 56 (1972) 5516.
- 16. N. TOHGE, A. MATSUKA and T. MINAMI, J. am. Ceram.Soc. ,70 ,(1987) 613
- E.I. KAMITSOS, M.A. KARAKASSIDES and G.D. CHRYSSIKOS, J. Phys. Chem. 91 (1987) 57.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΕ ΑΜΟΡΦΟ ΠΥΡΙΤΙΟ, ΑΝΑΠΤΥΣΟΝΤΑΣ ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΥΣ ΠΑΡΑΛΛΗΛΗΣ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ

Α.Δ.Ζδέτσης+

Τμήμα Φυσικής Πανεπιστημίου Πατρών ⁺ Η εργασία αυτή έγινε με την συνεργασία του R.Biswas του εργαστηρίου AMES εις Ames Iowa, Η.Π.Α.

Αναπτύξαμε και εφαρμόσαμε σε συνήθεις σταθμούς εργασίας, ένα παράλληλο αλγόριθμο μοριακής δυναμικής κατάλληλο για κατανεμημένη παράλληλη εκτέλεση. Η λογική σύνδεση των σταθμών εργασίας βασίζεται στο σύστημα επικοινωνίας ΡVM. Το πρόβλημα της μοριακής δυναμικής αφορά τη μελέτη αμόρφου πυριτίου και την κατανομή του Η σε περίπτωση υδρογόνωσης.

Ο αλγόριθμος είναι γενικός και δεν εξαρτάται από τον αριθμό ή τον τύπο των επεξεργαστών που χρησιμοποιεί. Με ορισμένες τροποποιήσεις μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε άλλο σύστημα επικοινωνίας και συγχρονισμού, για κατανεμημένη παράλληλη εκτέλεση.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια η σπουδαιότητα και αναγκαιότητα παράλληλης επεξεργασίας δεδομένων έχει διεθνώς αναννωρισθεί και καθιερωθεί σαν εξαιρετικής σημασίας στον σχεδιασμό και κατασκευή νέων υπερυπολογιστών. Υπερπαράλληλοι υπολογιστές με μερικές χιλιάδες επεξεργαστές προσελκύουν ποοσέννιση όλο και μεναλύτερο ενδιαφέρον. Μια εναλλακτική TOU προβλήματος της παράλληλης επεξεργασίας ιδιαίτερα ελκυστική για χαμηλούς προυπολογισμούς, συνίσταται στην χρησιμοποίηση ήδη υπαρχόντων σταθμών εργασίας συνδεδεμένων με κάποια χαλαρή σύνδεση ώστε κάθε σταθμός να μπορεί να θεωρηθεί σαν μία από τις παράλληλες μονάδες επεξεργασίας. Οπως είναι προφανές, ένα τέτοιο κατανεμημένο υπολογιστικό περιβάλλον μπορεί εύκολα να επεκταθεί μελλοντικά με την προσθήκη νέων σταθμών εργασίας στο υπάρχον δίκτυο. Η δυνατότητα εκτελέσεως συντρεχουσών διαδικασιών σε μερικούς (ή και όλους) τους συνδεδεμένους σταθμούς εργασίας είναι εξαιρετικής σημασίας για αρκετές κατηγορίες προβλημάτων και πολλές κατηγορίες χρηστών. Η παρούσα εργασία στοχεύει στη διερεύνηση αυτής της δυνατότητας για εφαρμογές κλασικής μοριακής δυναμικής, κατ αρχήν, με χρήση του συστήματος επικοινωνίας και συγχρονισμού, PVM (Parallel Virtiual Machine) που αναπτύχθηκε πρόσφατα από τους Geist και Sunderam¹⁻³ Σαυτή την εφαρμογή, αντί των συνηθισμένων δενδρικών και PVM (Parallel Geist kai δακτυλιοειδών δομών, ο αλγόριθμος που ακολουθούμε έχει τη δομή του "κανονικού πλήθους" (regular crowd) που κρίνουμε σαν πιό αποτελεσματική δομή για το σύστημα ΡΥΜ. Στη δομή του κανονικού πλήθους ο αλγόριθμος διαιρείται σ ένα πρόγραμμα έδρας (host) και σ ένα πρόγραμμα κόμβου (node). Το πρόγραμμα κόμβου εκτελείται παράλληλα σε ανεξάρτητους επεξεργαστές που εκτελούν όλοι ταυτόσημες διαδικασίες. Το μεγαλύτερο μέρος της επικοινωνίας γίνεται μέσω του προγράμματος έδρας αν και υπάρχει δυνατότητα απ ευθείας επικοινωνίας των κόμβων μεταξύ τους.

2. ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σ αυτή την εργασία αναφέρουμε προκαταρκτικά αποτελέσματα⁴ ενός πιό μακροπρόθεσμου προγράμματος για παράλληλη επεξεργασία υπολογιστικών αλγορίθμων της θεωρητικής φυσικής στερεάς καταστάσεως. Η συγκεκριμμένη εφαρμογή ασχολείται με υπολογισμούς μοριακής δυναμικής βασισμένης στη για την ανάπτυξη λεπτών μέθοδο των Biswas και Hamann[°] υμενίων υδρογωνομένου αμόρφου Si. Η πραγματοποίηση όμως της παράλληλης επεξεργασίας για υπολογισμούς μοριακής δυναμικής με το δυναμικό των Biswas και Hamann δεν εξαρτάται από τις λεπτομέριες της συγκεκριμένης εφαρμογής_και είναι αρκετά γενική. Το λογικό διάγραμμα του αλγορίθμου πριν τη δραστική αναδόμηση του για επίτευξη παράλληλης επεξεργασίας, δίνεται σχηματικά στο σχήμα 1. Η εισαγωγή των παραμέτρων και των αρχικών δεδομένων (ατομικές συντεταγμένες, ταχύτητες, κ.λ.π.) γίνεται στο κυρίως πρόγραμμα MOLDY. Η χρονική ολοκλήρωση των εξισώσεων γίνεται στη ρουτίνα LANGV σ ένα κύκλο "πρόβλεψης - διόρθωσης". Πριν από το διορθωτικό βήμα, POTSUM επαναληπτικό 01 ενέργειες υπολογίζονται στην KOL αθροίζονται στην FTOT. Οι υπολογισμοί των ενεργειών αλλά και των δυνάμεων στη ρουτίνα FORCES απαιτούν³ τους υπολογισμούς σε γειτονικές θέσεις σφαιρικών αρμονικών στην YLM και ακτινικών συναρτήσεων στην RADFA (και RADF). Η διάταξη των ατόμων και ο καθορισμός του καταλόγου των ατομικών γειτόνων εκτελούνται στην ρουτίνα SORT. Τα τμήματα του προγράμματος στα οποία καταναλώνεται ο περισσότερος χρόνος είναι οι ρουτίνες POTSUM και FORCES. Σ αυτά τα τμήματα του προγράμματος έχουν επέλθει και οι μεγαλύτερες και σημαντικώτερες αλλαγές. Το λογικό διάγραμμα του αναδομημένου προγράμματος καθώς και η διαίρεση του σε προγράμματα έδρας (host) και πρόγραμμα κόμβου (node) δίνονται στο σχήμα 2. Η κύρια ιδέα κατά την αναδόμηση του αρχικού προγράμματος (του σχήματος 1) σε αλγόριθμο παράλληλης επεξεργασίας είναι η διαίρεση του συστήματος των ατόμων σε Ν περίπου ισοπληθείς ομάδες ατόμων, όσες και ο αριθμός των επεξεργαστών και η αποκλιστική διαχείριση κάθε τέτοιας ομάδας ατόμων από τον αντίστοιχο επεξεργαστή. Οι ενέργειες και 01 δυνάμεις για κάθε ομάδα ατόμων υπολογίζονται ανεξάρτητα στον κάθε κόμβο. Οι ρουτίνες που καλούνται από τα προγράμματα POTSUM και FORCES είναι τώρα ενσωματωμένες στις νέες ρουτίνες κόμβων DOPOTSUM και DOFORCES. Προς αποφυγή μεγάλης κυκλοφορίας δεδομένων μεταξύ Host και Nodes, υπάρχουν υπολογισμό μερικές απλές αλληλοεπικαλυπτόμενες πράξεις στον των δυναμικών και δυνάμεων τριών σωμάτων, V3SI και V3LM. Εκτός από τις συντεταγμένες των ατόμων ΑΡ και τις επιμέρους δυνάμεις των κόμβων, FORC (3, Ι), άλλα δεδομένα που χρησιμοποιούνται στην επικοινωνία είναι οι δείκτες ατόμων ICL (I,J) και ο κατάλογος πλησιεστέρων γειτόνων NBRS. Περισσότερες λεπτομέρειες για τους αλγόριθμους βρίσκονται στις παραπομπές 4 και 6 και παραλείπονται απ αυτό το άρθρο για οικονομία χώρου. Στον πίνακα 1 δίνεται μέρος των αποτελεσμάτων, που περιλαμβάνουν διαρρεύσαντες χρόνους (σε δευτερόλεπτα) ανά βήμα μοριακής δυναμικής καθώς και τον επιμερισμό τους σε χρόνους host και node για διαφορετικούς αριθμούς επεξεργαστών-κόμβων και για δύο διαφορετικούς αριθμούς ατόμων.

Βλέπουμε ότι για 3-4 κόμβους η οικονομία σε χρόνο φθάνει το 50%.



Σχήμα 1:

Λογικό Διάγραμμα του Προγράμματος Μετά την <u>Αναδόμηση</u> του για Παράλληλη Επεξεργασία



Αυτός ο αριθμός των κόμβων για τη συγκεκριμμένη εφαρμογή φαίνεται να είναι ιδανικός, διότι προσθήκη περιοροτέρων κόμβων δεν φαίνεται να δίνει πολύ καλύτερη οικονομία χρόνου σε σχέση με το κόστος τους. μελλοντική κατεύθυνση για παραπέρα βελτιστοποίηση του αλγορίθμου, αφορά την μείωση των δεδομένων που ανταλλάσονται μεταξύ host και nodes και την εκτέλεση περισσοτέρων πράξεων, όπως για παράδειγμα μερική χρονική Τέτοιου ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης, στους κόμβους. είδους βελτιώσεις θα μειώσουν ταυτόχρονα (σχετικά λίνες) και TIC αλληλοεπικαλυπτόμενες πράξεις. πιό μακροπρόθεσμη στρατηγική Mia βελτιστοποιήσεως έχει στόχο τον καθορισμό του υπάρχοντος φόρτου του κάθε κόμβου κατά την ώρα της εκτέλεσης και την κατανομή του μεγέθους της συνεισφοράς του εν λόγω κόμβου στους υπολογισμούς δυναμικά, αντιστρόφως ανάλογα προς τον φόρτο του. Ανεξάρτητα πάντως από τις υπάρχουσες και τις σχεδιαζόμενες βελτιώσεις, η διαρκής προσθήκη νέων υπολογιστών, πέρα από κάποιο όριο δεν είναι δυνατόν να προσφέρει πραγματική βελτίωση κυρίως διότι ο χρόνος επικοινωνίας ακόμη και στις καλύτερες περιπτώσεις ισχυρά συνδεδεμένων επεξεργαστών, υπολείπεται κατά τουλάχιστον δύο τάξεις μενέθους του χρόνου επεξεργασίας.

Πίνακας 1. Διαρρεύσαντες χρόνοι (σε sec) ανά βήμα μοριακής δυναμικής δια δύο διαφορετικούς αριθμούς ατόμων.

193 άτομα			I	μ 481 άτομα			
αριθμός κόμβων	ολικός (sec)	χρόνος "host"	χρόνος κόμβου	1 	ολικός (sec)	χρόνος "host"	χρόνος κόμβου
1	6.351	0.086	6.128	 	13.51	-	-
2	3.859	0.159	4.419	- İ	8.98	0.297	8.475
3	3.188	0.223	2.647	- İ	7.91	0.399	6.546
4	2.858	0.307	2.221	i	6.85	0.477	5.564
5	2.732	0.387	1.974	- İ	6.475	0.561	5.426
6	-	-	-	i	6.257	0.648	4.340

Αναφορές

- G.A.Geist and V.S. Sunderman, "Network based Concurrent Computing on the PVM system" υπό δημοσίευση.
- V.S.Sunderan and G.A.Geist, "The PVM system: Supercomputer level Concurrent Computations on a Network of IBM RS16000 Powerstation", υπό δημοσίευση.
- 3) A.Begeulin, J.Dongarra, A.Geist, B.Manchek, and V.Sunderam, "A User's Guide to PVM Parallel Virtual Machine", Technical Memorandum 11826, Oak Ridge National Lab.
- A.D.Zdetsis and R.Biswas στο "Statics and Dynamics of Alloy phase Transformations" ed. by A.Gonis and P.Turchi NATO, ASI (1992), Plenum, Publishing corporation.
- 5) R.Biswas and D.R.Hamann, Phy. Rev. Lett. 55, 2001(1985).
- A.D.Zdetsis and R.Biswas, υπό δημοσίευση.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ BRILLOUIN ΥΓΡΩΝ ΚΑΙ ΥΑΛΩΝ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

M. Grimsditch^{*}, H. Σ . Zouuno $i\lambda\eta\varsigma^{\#}$ kai N. Rivier^{*}

* Argonne National Laboratory, Materials Science Division, Argonne IL 60439, U. S. A.

Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Τομέας Φυσικής, Ζωγράφου 15780.

Μετρήθηκε το φάσμα Brillouin σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε μη κρυσταλλικά συστήματα και για μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. Πολλά από τα υγρά που εξετάστηκαν υαλοποιούνται σχηματίζοντας "ισχυρές "ή "εύθραυστες" υάλους, όπως τα ZnCl₂, γλυκερίνη, μείγμα KNO₃ + Ca(NO₃)₂. Εξετάστηκαν επιπλέον απλούστερα συστήματα, όπως τα CCl₄, H₂O, C₆H₆, και CH₃OH. Το φάσμα Brillouin σε κάθε θερμοκρασία συγκρίνεται με το θεωρητικό φάσμα που προκύπτει βάσει της υδροδυναμικής θεωρίας, και προσδιορίζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιποθερμικής ταχύτητας του ήχου c₀ καθώς και του λόγου γ = c₀ / c_ν στα υγρά αυτά.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στεφεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΥΠΕΡΑΓΩΓΟΙ

171

Ανάλυση φασμάτων XRD υπεραγωγών του Βί με τη μέθοδο Rietvield και σύγκριση προτεινόμενων μοντέλων

Ο. Παπαχεωρχίου, Μ. Καλαμιώτου Τ. Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως. ΠΑ 15784 Αθήνα Β. Περδικάτσης ΙΓΜΕ, Μεσοχείων 70, 11527 Αθήνα Θ. Λεβεντούρη Physics Department. FAU, Boca Raton FL 33431, USA

Παρασκευάσθηκαν δείχματα ονομαστικής συνθέσεως $Bi_{4}Sr_{3}Ca_{3}Cu_{6}O_{x}$, $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_{x}$, $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_{2}Ca_{2}Cu_{3}O_{x}$, με τη μέθοδο αντιδράσεων στερεάς καταστάσεως.

Εγινε ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των περιθλασιγραμμάτων ακτίνων x με τη μέθοδο Rietvield.

Η ανάλυση της δομής έχινε με βάση διάφορα προτεινόμενα μοντέλα και συχκρίθηκε με τα νεώτερα πειραματικά δεδομένα της βιβλιοχραφίας.

Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο March για τη διερεύνηση του επιλεκτικού προσανατολισμού των δειγμάτων.

VIII Πανελλήνιο Συνέδριο
 Φυσικής Στεφεάς Καταστάσεως
 Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

Επίδραση του μερικού επιλεκτικού προσανατολισμού στην παρασκευή πλήρως προσανατολισμένων δειγμάτων του υπεραγωγού ΥΒa₂Cu₃O_x

θ. Λεβεντούρη, F.D. Medina Physics Department, Florida Atlantic University, Boca Raton, FL 33431, USA

Ε. Λιαροκάπης Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ, Αθήνα 157 73

ABSTRACT: A new method is presented for the acceleration of the melt-textured growth applied the processing and it is for preparation of the $YBa_2Cu_3O_x$ superconductors with high degree of microcrystalline orientation and increased critical currents. The method is based on the replacement of the randomly oriented precursors of the melt-textured growth with partially aligned starting compounds, and produces highly oriented samples with a reduction of the preparation time by a factor of 2.5. The samples were studied with various experimental techniques.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Παρουσιάζεται μία μέθοδος επιτάχυνσης της διαδικασίας μερικής τήξεως και εφαρμόζεται για την παρασκευή δειγμάτων του υπεραγωγού ΥΒa₂Cu₃O_x με υψηλό βαθμό προσανατολισμού και μεγάλα κρίσιμα ρεύματα. Χρησιμοποιούμε μερικώς προσανατολισμένα δείγματα αντί προσανατολισμένων σαν αρχικά υλικά, των τυχαία που χρησιμοποιούνται συνήθως. Η μέθοδος οδηγεί σε δείγματα με μεγάλο βαθμό προσανατολισμού, ενώ ο απαιτούμενος χρόνος παρασκευής κατά ένα παράγοντα 2,5. Παρουσιάζονται αποτελέσματα ελαττούται από την μελέτη των δειγμάτων αυτών με διάφορες πειραματικές μεθόδους.

Παρουσιάζεται μιά μέθοδος επιτάχυνσης της διαδικασίας ταχείας τήξης και βραδείας ανόπτησης για τον ολικό προσανατολισμό μικροκρυσταλλιτών του υπεραγωγού YBa₂Cu₃O_x. Τα των δείγματα υφίστανται αρχικά διαδοχικές μηχανικές και θερμικές επεξεργασίες (συνολικά 3 φορές), όπως περιγράφεται αναλυτικά στις αναφορές 1-2. Mε μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται την η αύξηση του αρχικού προσανατολισμού των ποσοστό 40%, μικροκρυσταλλιτών μέχρι ενώ αυξάνεται επίσης το μέγεθος των μικροκρυσταλλιτών σε 30μm. Τα δείγματα υφίστανται τότε τις εξής θερμικές επεξεργασίες:

 μία γρήγορη θέρμανση μέχρι την μερική τήξη και παραμονή 15' στην θερμοκρασία αυτή,

2) γρήγορη ψύξη μόλις πάνω από την περιτηκτική θερμοκρασία,

3) πολύ αργή ψύξη στην περιτηκτική περιοχή θερμοκρασιακών 1040-

940°C, όπου επιτυγχάνεται η στερεοποίηση και η μεγένθυση των μικροκρυσταλλιτών, και

4) οξυγόνωση στους 940°C για 10ώρες αρχικά, μετά στους 600°C για 2ώρες, και τέλος στους 450°C για άλλες 2ώρες.

Μελετήθηκαν δείγματα με μεταβλητό ρυθμό ψύξης της τρίτης μάσης θερμικής επεξεργασίας, ώστε αυτή να διαρκεί 15, 27, 40 και 100 ώρες. Για όλα τα δείγματα η θερμοκρασία μετάβασης στην υπεραγώγιμη φάση ήταν 88Κ, όπως προσδιορίστηκε από μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας, που αντιστοιχεί σε μιά περιεκτικότητα οξυγόνου περίπου 6.8 [3]. Το μέγεθος των μικροκρυσταλλιτών που παρασκευάστηκε επιτεύχθηκε ήταν 300μm. Για λόγους σύγκρισης, επίσης ένα δείγμα με χρόνο ψύξης TLS 15 ώρες, που δεν είχε υποστεί πολλαπλές μηχανικές και θερμικές επεξεργασίες.

Η μελέτη με ακτίνες Χ έγινε ένα περιθλασίμετρο Philips uε APD1700 και μερικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ.1. Παρατηρήθηκε μια σημαντική ελάττωση των κορυφών hkl σε σχέση με τις για όλα τα δείγματα. 001 Ετσι συμπεραίνεται μια σημαντική αύξηση του προσανατολισμού των μικροκρυσταλλιτών, που λαμβάνει οριακή της τιμή για το την δείγμα που είχε υποστεί 40 ώρες επεξεργασίας. Ετσι 40 ώρες είναι αρκετές όταν τα δείγματα έχουν υποστεί πολλαπλές επεξεργασίες. Ακόμη παρατηρείται η παρουσία σε ποσότητες μικρές και άλλων φάσεων στα δείγματα με 15 και 27 ώρες επεξεργασίας.

Ολα τα δείγματα μελετήθηκαν επιφανειακά και εσωτερικά με ηλεκτρονικό μικροσκόποιο σάρωσης και ήταν φανερή η επίδραση του



αρχικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών στην βελτίωση του κρυσταλλικού ιστού. Επί πλέον παρατηρήθηκε ότι οι κρυσταλλίτες έχουν την μορφή επιμήκων παραλληλεπιπέδων με μέσο μήκος 300μm, είναι δηλαδή μιά τάξη μεγαλύτεροι από το αρχικό τους μέγεθος. Τέλος, από την μελέτη του εσωτερικού των δειγμάτων διαπιστώθηκε ότι ο προσανατολισμός των μικροκρυσταλλιτών δεν περιορίζεται στην επιφάνεια των δειγμάτων, αλλά εκτείνεται στο εσωτερικό τους.

Οι μετρήσεις Raman έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλοντος, με ένα διπλό φασματόμετρο Spex 1403 και ανίχνευση των φωτονίων από φωτοπολλαπλασιαστή. Χρησιμοποιήθηκε ένα laser αργού σε χαμηλή ισχύ (<80mW), που εστιάστηκε μέσω κυλινδρικού φακού για την αποφυγή της θέρμανσης του υλικού. То φως εισόδου είχε έναν ρυθμιστή της πόλωσης, ενώ στην έξοδο δεν υπήρχε αναλυτής για να μην μειώνεται η ήδη χαμηλή ένταση του σκεδαζόμενου φωτός. н διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου επιλέχθηκε μέσω των σχισμών εισόδου και εξόδου του φωτός σε 3.5cm-1.

Μελετήθηκε η συμπεριφορά του φωνονίου που αντιστοιχεί στις ταλαντώσεις των ατόμων του οξυγόνου που συνδέει τα επίπεδα του CuO2, και παρουσιάζει κανόνες επιλογής στην πόλωση που συνδέονται με τον βαθμό προσανατολισμού των μικροκρυσταλλιτών [1]. 0ι μετρήσεις έγιναν για διάφορες πολώσεις εισόδου-εξόδου και όπως έχει δειχθεί αναλυτικά, αναμένεται μία συσχέτιση του βαθμού προσανατολισμού των μικροκρυσταλλιτών με τον λόγο των εντάσεων του φωνονίου αυτού στις πολώσεις αυτές [4]. Τα δείγματα, που είχαν την μορφή ταμπλέτων, είχαν κοπεί με την βοήθεια κάθετα στην μεγάλη επιφάνειά τους και η σκέδαση αδαμαντοτροχού, έγινε από την φρεσκοκομένη επιφάνειά τους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο Σχ.2 όπου παρουσιάζονται τα φάσματα Raman, όταν και οι δύο πολώσεις εισόδου-εξόδου είναι υπό γωνία 45° ως προς την μεγάλη επιφάνεια των δειγμάτων. Παρατηρείται μία σημαντική αύξηση της έντασης του φωνονίου στα 500cm-1, αντίστοιχη αυτής που είχε παρατηρηθεί στην Αναφ.[1], που μπορεί να αποδοθεί στον επιλεκτικό προσανατολισμό ενός μεγάλου ποσοστού των μικροκρυσταλλιτών. Στην περίπτωση όμως που η πόλωση είναι κάθετη ή παράλληλη στην ελεύθερη επιφάνεια των δειγμάτων, η διαφορά ανάμεσα στις εντάσεις του σκεδαζόμενου

426

φωτός είναι πολύ μικρότερη και οφείλεται σε προσανατολισμό υπό γωνία κοντά στις 45° ως προς την επιφάνεια. Ακόμη παρατηρείται η παρουσία δύο ζωνών στα 580 και 630cm-1 που αποδεικνύει την ελλειπή οξυγόνωση των δειγμάτων και την παρουσία άλλων φάσεων.

Συμπερασματικά μπορούμε vα πούμε ότι με την χρησιμοποίηση δειγμάτων που παρουσιάζουν μερικό προσανατολισμό, η διαδικασία κρυστάλλωσης με μερική τήξη επιταχύνεται κατά παράγοντα 2,5. Επί πλέον επιτυγχάνεται σημαντική μεγένθυνση των κρυσταλλιτών. Παραμένει όμως το ερώτημα ως την πλήρη οξυγόνωση των προς δειγμάτων, καθώς και τον σχετικό προσανατολισμό των κρυσταλλιτών, αφού οι μετρήσεις Raman φαίνεται να μην συμφωνούν με αυτές των ακτίνων Χ.



Αναφορές

York, 1991), p. 457.

[1] E. Liarokapis, E.I. Kamitsos, Th. Leventouri, and F.D. Medina, Physica C157, 551 (1989). [2] Th. Leventouri, E. Liarokapis, and J.S. Faulkner, Solid State Commun. 74, 1103 (1990). [3] D.J. Werden, C.H. Chen, R.J. Cava, and B. Batlogg, Phys. Rev. B37, 2317 (1988). [4] E. Liarokapis, "Frontiers of High-Pressure Research", NATO Adv. Res. Workshop, Fort Coolins Colorado (Plenum Press, New

427

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟ-ΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Υ-Ba-Cu-O

Ν.Γκούσκος,Ο.Παπαγεωργίου,Μ.Καλαμιώτου Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης,Π.Α Πανεπιστημιούπολη 15784 Ζωγράφου U.Balachandran Argonne National Laboratiry.9700 South Cass Avenue IL 60439 USA

Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε την επίδραση του οξυγόνου στις υπεραγώγιμες μαγνητικές,δομικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες του υλικού YBa2Cu3O6+x με χ=0.15 ως χ=0.91. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με απότομη ψύξη (guenching) σε διαφορετικές θερμοκρασίες ύστερα από πυροσυσσωμάτωση (sintering). Περιθλασιγράμματα ακτίνων χ με υψηλή στατιστική μέτρησης από όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για να διερευνηθεί η παρουσία παρασιτικών φάσεων και να μελετηθεί η δομή τους με Rietveld ανάλυση.Πραγματοποιήθηκαν EPR μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου με στόχο τη μελέτη της τοπικής συμμετρίας του Cu+2 σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΕΡΑ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Eu-Ba-Cu-O ΣΤΗΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΔΟΜΗ

Ν.Γκούσκος¹, Β.Δυκοδήμος¹, Χ.Δόγτος¹, Ε.Γκάμαρη-Seale², Α.Κουφουδάκης², Χ.Μήτρος², Δ.Νιάρχος²

¹Φυσικό Τμήμα, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Παν/ιο Αθηνών ²Ιγστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μεταξύ των ενώσεων του τύπου ReBa_Cu_O___ (Re≔σπάνια γαίσ) ιδιαίτερο

ενδιαφέρον παρουσιάζουν αυτές που περιέχουν άτομα Ευ καθώς υπάρχει η δυνατότητα δισθενή ιόντα Ευ να αντικαταστήσουν τα ιόντα Ba²⁺ [1]. Προηγούμενη ΕΡR μελέτη της ένωσης αυτής στην τετραγωνική της φάση έδειξε την παρουσία φασματικής γραμμής η οποία αποδόθηκε στην αλληλεπίδραση ανταλλαγής μέσω γεφυρωμάτων οξυγόνου μεταξύ ιόντων Ευ²⁺ που καταλαμβάνουν τη θέση του βαρίου.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ένωση ΕυBa₂Cu₃O_{7-δ} στην τετραγωνική της φάση (ελλιπής οξυγόνου), που έχει υποστεί ιδιαίτερη θερμική επεξεργασία, με τη μέθοδο EPR και μαγνητικές μετρήσεις. Η περαίτερω θερμική επεξεργασία των δειγμάτων φαίνεται να καταστρέφει τη σύζευξη ανταλλαγής μεταξύ των ιόντων Eu²⁺ και δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσής τους με τη μέθοδο EPR καθώς και μελέτης της επίδρασης του κρυσταλλικού πεδίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Δείγματα με αρχική σύνθεση EuBa₂Cu₃O_{7-δ} παρασκευάσθηκαν με τη γνωστή μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστσσης. Κατόπιν των αρχικών XRD και EPR μετρήσεων [2] τα δείγματα υπέστησαν περαιτέρω θερμική επεξεργασία σε ροή οξυγόνου. Η τετραγωνική φάση παρασκευάσθηκε με θερμική επεξεργασία σε αναγωγική ατμόσφαιρα He.

Ηετρήσεις περίθλασης ακτίνων-χ εδειξαν ότι οι πλεγματικές σταθερές της τετραγωνικής κυψελίδας παρέμειναν αμετάβλητες [2]. Το σχ.1 παρουσιάζει την αντίστροψη μαγνητική επιδεκτικότητα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για διάφορα μαγνητικά πεδία. Είναι γνωστό ότι τα τρισθενή ιόντα Ευ παρά την F_0 θεμελιώδη κατάστασή τους που έχει μαγνητική ροπή μ=g $\sqrt{J(J+1)}$ =0 εμφανίζουν μια ενεργό μαγνητική ροπή μ_{eff}=3.4μ_B εξαιτίας της συνεισφοράς των θερμικά διεγερμένων σταθμών που βρίσκονται ενεργειακά κοντά στην θεμελιώδη κατάσταση. Στην παρούσα περίπτωση η ενεργός μαγνητική ροπή που υπολογίζεται απο την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών είναι μ_{eff}=4.1μ_B/f.u. και είναι αρκετά μεγαλύτερη της αναμενόμενης για ιόντα Eu³⁺. Η απόκλιση αποδίδεται στην παρουσία σε μικρό ποσοστό ιόντων Eu²⁺ στη θέση του βαρίου οπότε η ένωση παίρνει τη μορψή EuBa_{2-x} x $^{3}_{37-8}$. Ηια προσεγγιστική επιδεκτικότητα είναι χ≅0.07.



Οι EPR μετρήσεις έγιναν με ένα φασματόμετρο τύπου Bruker 2000 (ν=9.47 GHz) με διαμόρφωση μαγνητικού πεδίου 100 KHz. Το EPR φάσμα της ένωσης στους 5K σχ.2 αποτελείται απο την υπέρθεση δύο φασμάτων. Η εντονότερη φασματική γραμμή προέρχεται απο την αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ ιόντων Cu²⁺ [3] με g παράμετρο g=2.267(5) και πλάτος ΔH=0.051(1) T. Τα άλλα δύο ζεύγη γραμμών προέρχονται απο τα ιόντα Eu²⁺. Το EPR φάσμα του Eu²⁺ περιγράφεται απο την spin Mamiltonian :

 $H = g\mu_{B}B \cdot S + 1/3\Sigma b_{2}^{m}O_{2}^{m} + 1/60\Sigma b_{4}^{m}O_{4}^{m} + 1/126\Sigma b_{6}^{m}O_{6}^{m}$ (1)

όπου ο α όρος περιγράφει την Zeeman αλληλεπίδραση και O_n^m οι τελεστές του Stevens που περιγράφουν την επίδραση του κρυσταλλικού πεδίου. Εξαιτίας της αξονικής συμμετρίας των ιόντων Eu^{2+} (σχ.3) το φάσμα τους μπορεί να περιγραφεί απο τις παραμέτρους b_2^o , b_4^m και b_6^m . Σύμφωνα με την ανάλυση πολυκρυσταλλικών φασμάτων, όπου οι φασματικές γραμμές αναμένονται σε σημεία απόκλισης της πιθανότητας μετάβασης P(H), οι μεταβάσεις (εκτός της -1/2 \longleftrightarrow +1/2) για σπίν S=7/2 σε αξονική συμμετρία και χρησιμοποιώντας θεωρία διαταραχών 2ης τάξης, δίνονται απο τις σχέσεις [4]:

$$H_{m} = H_{0} + b_{2}^{o}(H_{\epsilon} - 1/2) - \frac{(b_{2}^{o})^{2}}{8H_{0}} [2S(S+1) - 6H_{\epsilon}(H_{s} - 1) - 3]$$
(2)

όπου Η₀=hv/gμ_B το κεντρικό μαγνητικό πεδίο. Στην παραπάνω ανάλυση λαμβάνεται υπόψη μόνο η b^ο παράμετρ∝ που είναι η ισχυρότερη των άλλων παραμέτρων του κρυσταλλικού πεδίου. Με βάση τη (2) υπολαγίζεται b^ο₂ ≅ |4|×10⁻² cm⁻¹. Στη συνέχεια αναλύεται η επίδραση του κρυσταλλικού πεδίου με βάση το μοντέλο υπέρθεσης του Newman. Συμφωνα με αυτό οι παράμετροι του κρυσταλλικού πεδίου b_m εκφράζονται ως εξής :

1.5

$$b_2^{m} = \sum_i K(\theta_i, \varphi_i) \overline{b}_2(R_i) \quad (3)$$

όπου R_i, θ_i, φ_i οι σφαιρικές συντεταγμένες του i-γειτονικού ιόντος [5]. Ειδικότερα :

$$b_2^\circ = \xi \frac{1}{2} (3\cos_i^2 \theta - 1)\bar{b}_2(R_i)$$
 (3α)
όπου $\bar{b}(R_i) = \bar{b}(R_i)(R_i/R_o)^{t2}$ (3β)

Η υ₂είναι παράμετρος που εξαρτάται απο τη φύση του γειτονικού ιόντος και την αλληλεπίδρασή του με το κεντρικό ιόν ενώ R₁ είναι η μεταξύ τους απόσταση. Οι αποστάσεις και οι γωνίες του Εμ²⁺ στη θέση του βαρίου απο τα γειτονικά Ο²⁻ υπολογίσθηκαν με βάση τα δεδομένα της [6]

R₁=2.787 Å, R₂=2.98 Å, R₃=2.94 Å
θ₁=100[°], θ₂= 139.4[°], θ₃= 41.3[°]
Σύμφωνα με την (3α) υπολογίζεται:
b₂²=-1.8b₂₍₁₎ + 1.44b₂₍₂₎ +1.4b₂₍₃₎
Οι τιμές των
$$\bar{b}_2$$
 υπολογίσθηκαν με
βαση τηχ ακτινική του εξάρτηση για
ιόντα 0[°] [6],δίνοντας τελικά b₂[°] =
-5×10⁻² cm⁻¹, που συμφωνει πολύ καλά
με την πειραματική τιμή. Η τιμή
αυτή θα πρέπει να θεωρηθεί ελαφρά
μειωμένη λόγω της μερικής κατάληψης
της θέσης O(1).
Το ίδιο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για
να εκτιμηθεί η b₄[°] παράμετρος.
Λαμβάνοντας υπόψη τις τρεις ομάδες
οξυγόνων υπολογίσθηκε b₄[°] 0.3b₄ και
με βάση την τάξη μεγέθους της \bar{b}_4
για τις αντίστοιχες μποστάσεις [6]
Βρέθηκε b₄[°] ≈ 10[°] cm⁻¹ δικαιολογώντας



βρέθηκε b₄ ≅ 10⁻⁵cm⁻¹ δικαιολογώντας την αρχική υπόθεση να μη ληφθεί

υπόψη στον υπολογισμό του φάσματος. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 17 Κ εμφανίζεται η φασματική γραμμή η οποία προέρχεται απο την αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ ιόντων δισθενούς Cu. Η έντασή της μπορεί να περιγραφεί απο τη σχέση [7] :

I ≈ 1/T[3 + exp(J/kT)] (5) όπου J η σταθερά της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής. Η τιμή της υπολογίζεται προσεγγιστικά σε 29 cm και συμφωνεί ικανοποιητικά με τις τιμές που έχουν βρεθεί για άλλα μέλη της σείρας ReBa₂Cu₃O_{7-δ} στην τετραγωνική φάση [8]. Η g παράμετρος εμφανίζει αύξηση σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 10 K ενώ το πλάτος παρουσιαζει κάποια ελάχιστη τιμή στην ίδια περιοχή θερμοκρασίας. Αυτή η ολίσθηση της γραμμής και η ανώμαλη συμπεριφορά του πλάτους υποδηλώνουν την ύπαρξη μαγνητικής μετάβασης φάσης γύρω στους 10K σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη [8].

BIBAIO PADIA

1. N.E.Alekseevski, A.V. Mitin, V.I.Nizhanovskii, I.A.Garifullin, N.N.Garifyanov, G.G.Khallin, E.P.Khylbov, B.I.Kochalaev, L.R.Tagirov, J.Low-Temp.Phys.<u>77</u>, 87 (1989)

2. Ν.Γκούσκος, Μ.Καλαμιώτου, Χ.Λόντος, Β.Λυκοδήμος, Α.Κουφουδακης, Χ.Μήτρος, Ε.Γμάμαρη-Seale και Δ.Νιάρχος,J.Phys.Chem.Solids <u>53</u>, 211 (1992)

Ν.Γκούσκος, Γ.Π.Τριμπέρης, Μ.Καλαμιώτου, Χ.Τρικαλινός,
 Α.Κουφουδάκης, Χ.Μήτρος, Ε.Γκάμαρη-Seale, Δ.Νιάρχος, phys.stat.sol.
 (b) <u>162</u>, 243 (1990)

4. R.Odermatt, Helv.Phys.Acta <u>15</u>, 1 (1981)

5. D.J.Newman, W.Urban, Adv.Phys. <u>24</u>, 793 (1975)

6. E.J.Stedman, D.J.Newman, J.Phys.C7, 2347 (1974)

7. A.Abraham and B.Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press,Oxford

8. Ε.Γκάμαρη-Seale, Ν.Γκούσκος, Α.Κουφουδάκης, Ι.Κruk, Χ.Μήτρος, Β.Λυκοδήμος, Δ.Νιάρχος και Β.Ψυχάρης, Phil.Mag. B65 (1992)

ΕΡR ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΕ-ΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕυBa₂Cu₃O_{6+v}

Ν. Γκούσκος¹, Β. Λυκόδημος¹, Χ. Λόντος¹, Ε. Γκάμαρη-Seale², Α. Κουφοθδάκης², Χ. Μήτρος².

 Φυσικό Τμήμα, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Παν/ο Αθηνών.
 ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών.

Μελετάται η οξειδοτική κατάσταση του Eu στην ένωση ΕυΒα2Cu3O_{6+γ} στην αποξυγο νωμένη τετραγωνική φάση. Στη θερμοκρασία υγρού ηλίου υπάρχουν δύο γραμμές συντονισμού EPR προερχόμενες από δύο διαφορετικά κέντρα. Η εντονώτερη φασματική γραμμή με q=2.268(5) και πλάτος ΔH=0.051(1)T προέρχεται από την αλληλεπίδραση των ιόντων Cu ενώ η μικρότερης έντασης γραμμή προέρχεται από την διάσπαση της βασικής εχεργειακής στάθμης $S_{7/2}$ των ιόντων Eu^2 από το κρυσταλλικό πεδίο με παράμετρο τ Χαμιλτονιανής του Spin $b_0^2 = /4/*10^2$ cm⁻¹. της διάσπαση από το κρυσταλλικό πεδίο н περιγράφεται ικανοποιητικά από τη πρότυπο της υπέρθεσης του Newman. Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας δείχνουν την πιθανή ύπαρξη δύο βαθμίδων οξείδωσης του Ευ, Ευ³ και Ευ² σε μικρή αναλογία.

VIII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

EPR ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Eu-Ba-Cu-Fe-O

N.Γκούσκος¹, B.Λυκοδήμος¹, W.Windsch², H.Metz²,

X.Μήτρος³, B.Ψυχάρης³, Δ.Νιάρχος³

¹Φυσικό Τμήμα, Τομέας Φυσικής Στεφεάς Κατάστασης, Παν/ιο Αθηνών ²Sektion Physik, Universitat Leipzig, FRG

³Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "Δημόκαιτος"

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ποόσφατα είχε μελετηθεί η σειρά των ενώσεων του τύπου ReBaCuFeO_{5+x} (Re=σπάνια γαία) με περίθλαση ακτίνων-x, θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA) και φασματοσκοπία Mossbauer [1]. Η πρώτη μελέτη του συστήματος YBaCuFeO₅ έδειξε ότι η ένωση κρυσταλλώνεται στην τετραγωνική δομή με ομάδα χώρου P4mm και ότι τα ιόντα σιδήρου και χαλκού κατανέμονται σε δύο κρυσταλλογραφικές θέσεις [2]. Η φασματοσκοπία Mossbauer [1] Εδειξε ότι τα ιόντα σιδήρου καταλαμβάνουν μια συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική θέση καθώς και την παρουσία των ιόντων Fe³⁺ στην κατάσταση υψηλού σπίν. Επίσης, βρέθηκε ότι οι ενώσεις αυτού του τύπου εμφανίζουν αντισιδηρομαγνητική τάξη με θερμοκρασία T_N που εξαρτάται απο την περιεκτικότητα σε οξυγόνο.

Μια μέθοδος η οποία μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τα παραμαγνητικά κέντρα, το περιβάλλον και τη δυναμική τους συμπεριφορά σε μια ένωση είναι η μέθοδος EPR. Στα πλαίσια αυτά μελετάται το πολυκρυσταλλικό σύστημα EuBaCuFeO₅ με τη μέθοδο EPR σε θερμοκρασίες απο 3K έως θερμοκρασία δωματίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Παφασκευάσθηκε δείγμα του συστήματος EuBaCuFeO₅ με τη μέθοδο αντίδφασης στεφεάς κατάστασης όπως έχει πεφιγφαφεί σε πφοηγούμενη εφγασία [1]. Πφοσδιοφισμός της δομής έγινε με Rietveld ανάλυση των διαγφαμμάτων πεφίθλασης ακτίνων-χ. Βφέθηκε ότι η ένωση κφυσταλλώνεται στην τετφαγωνική δομή P4mm με τα ιόντα χαλκού και σιδήφου να καταλαμβάνουν δύο διαφορετικές θέσεις αντίστοιχα. Η προτεινόμενη δομή παρουσιάζεται στο σχ.1. Οπως φαίνεται

το τοπικό περιβάλλον τόσο για τα ιόντα χαλκού όσο και για τα ιόντα σιδήφου είναι τετραγωνική πυραμίδα. Το μήκος δεσμού του Cu απο τα οξυγόνα Ο(1) στην κορυφή τnc πυραμίδας είναι $r_1(Cu)=2.13$ Å, ενώ απο τα οξυγόνα Ο(3) της βάσης r₂(Cu)=1.95 Å. Τα αντίστοιχα μήκη για τους δεσμούς Fe-O(1) και Fe-O(2) είναι r₁(Fe)=1.96 Å και r, (Fe)=1.99 Å, ενώ η απόσταση του σιδήφου απο τη βάση της πυραμίδας είναι d=0.41 Å η οποία ειναι μεγαλύτερη της αντίστοιχης για τα άτομα του Cu.



σχ.1

Τα EPR φάσματα μετρήθηκαν με ένα φασματόμετρο Varian E-112 στην x-band (v=9.162 GHz) με διαμόρφωση μαγνητικού πεδίου 100 KHz. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασίες από 3Κ έως RT. Στα σχ.2,3 παρουσιάζεται το EPR φάσμα της ένωσης σε διάφορες θερμοχρασίες. Το EPR φάσμα των ιόντων Fe³⁺ (3d⁵) τα οποία έχουν θεμελιώδη κατάσταση ⁶s_{5/2}, εμφανίζει συνήθως λεπτή υφή που χαρακτηρίζεται από τις spin Hamiltonian παραμέτρους (α, F) για κυβικό κουσταλλικό πεδίο και D, Ε για αξονικό και gouβικό πεδίο αντίστοιχα. Η λεπτή υφή αποτελείται συνήθως απο 5 φασματικές γραμμές οι οποίες εμφανίζουν ισχυρή γωνιακή εξάρτηση (εκτός της -1/2<--->+1/2) απο την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. κουσταλλικό Για πεδίο αρκετά μικρότερο της Zeeman αλληλεπίδρασης υπολογίζονται βάσει θεωρίας διαταραχών οι μεταβάσεις σαν συνάρτηση της γωνίας που σχηματίζει το μαγνητικό πεδίο με τους κουσταλλικούς άξονες. Σε δείγματα σκόνης οι μεταβάσεις αναμένονται σε μαγνητικό πεδίο που αντιστιχεί στα σημεία καμπής της συνάρτησης H_(0)



σχ.2

σχ.3

(αξονική συμμετοία) [3]. Η -1/2 < --->+1/2 μετάβαση είναι η ισχυρότερη λόγω της μικρής γωνιακής της εξάρτησης και αναμένεται σε g=2.0, αν και σε θεωρία διαταραχών 2ης τάξης εμφανίζει διάσπαση της τάξης D^2/H_o όπου $H_o=hv/g\mu_B$. Στους 7Κ το EPR φάσμα της ένωσης εμφανίζει μια ισχυρή φασματική γραμμή με g=2 η οποία αποδίδεται στην κεντρική μετάβαση του φάσματος ιόντων Fe³⁺ σε αξονική συμμετρία.

Στη συνέχεια αναλύεται το κουσταλλικό πεδίο γύωω απο τα ιόντα Fe³⁺ με βάση το μοντέλο υπέοθεσης του Newman [4]. Εξαιτίας της τετραγωνικής κυψελίδας η συμμετρία γύωω απο τα ιόντα Fe³⁺ εΙναι αξονική και το κουσταλλικό πεδίο θα χαρακτηρίζεται απο την παράμετρο D. Με βάση το μοντέλο υπέρθεσης η D μπορεί να γραφεί :

 $D = \Sigma (1/2) (3\cos^2\theta_i - 1)\bar{b}_2(R_i)$ (1)

όπου R_i , θ_i , ϕ_i οι σφαιρικές συντεταγμένες των i-γειτονικών ιόντων, N ο αριθμός τους και \overline{b}_2 η intrinsic παράμετρος που προέρχεται απο την αλληλεπίδραση του κεντρικού ιόντος με τα γειτονικά. Με βάση τις γωνίες και τις αποστάσεις των γειτονικών οξυγόνων του σιδήρου και θεωρώντας $\overline{b}_2(r_1)$ \cong $\overline{b}_2(r_2)$ υπολογίσθηκε D=3.5 \overline{b}_2 . Με βάση την ακτινική εξάρτηση της παραμέτρου \overline{b}_2 για ιόντα Fe³⁺ σε περιβάλλον ιότων 0²⁻ [5] υπολογίσθηκε $\overline{b}_2 \cong 0.26$ cm⁻¹, δίνοντας

τελικά D ≅ 0.9 cm⁻¹. Η τιμή αυτή είναι αρκετά μεγαλύτερη της Zeeman αλληλεπίδρασης και σε αυτή την περίπτωση το αντίστοιχο μπορεί φάσμα σκόνης να δώσει TIC παρατηρούμενες φασματικές γραμμές μεγάλου εύρους που παρατηρούνται σε χαμηλά και υψηλά μαγνητικά πεδία [3]. Σε ναμηλό μαγνητικό πεδίο εμφανίζεται μια έντονη φασματική γραμμή με g=4.21(1) και πλάτος ΔΗ=3.1×10⁻³ Τ της οποίας η ένταση μειώνεται με τη θερμοκρασία. Αυτή η γραμμή είναι γαρακτηριστική για ιόντα Fe³⁺ σε ισχυρά ρομβική συυμετρία [6]. Το EPR φάσμα περιγράφεται απο την spin Hamiltonian :

$$\begin{split} & H=g\mu_{\rm B}{\rm B}\cdot{\rm S}\,+\,{\rm D}[\,{\rm S}_{\rm z}^2\,-\,{\rm S}\,({\rm S}\,+\,1\,)/3\,]\,+\,{\rm E}\,({\rm S}_{\rm x}^2\,-\,{\rm S}_{\rm y}^2) \quad (3) \\ & \dot{\rm o}$$
που ο α όρος περιγράφει την Zeeman αλληλεπίδραση και οι υπόλοιποι την επίδραση του κρυσταλλικού πεδίου. Ο λόγος E/D εκφράζει τη ρομβικότητα του κρυσταλλικού πεδίου. Ο λόγος E/D εκφράζει τη ρομβικότητα του κρυσταλλικού πεδίου. Η τιμή E/D=0 εκφράζει κρυσταλλικό πεδίο αξονικής συμμετρίας ενώ E/D=1/3 δηλώνει ισχυρά ρομβικό πεδίο. Σύμφωνα με προηγούμενους υπολογισμούς τιμές της g_{eff} απο 4.3 έως 3.9 αντιστοιχούν σε ιόντα Fe³⁺ με E/D=0.28 και D>sgμ_pH.

Συμπερασματικά η ΕΡR μελέτη της ένωσης EuBaCuFeO₅ έδειξε την παρουσία δύο διαφορετικών παραμαγνητικών κέντρων τισθενούς σιδήρου, ένα σε αξονική τοπική συμμετρία και το δεύτερο σε ισχυρά ρομβική. Παραμένει να διαπιστωθεί η αριβής σχέση τους με την κρυσταλλική δομή του συστήματος. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Μ.Πίσσας, Χ.Μήτρος, Β.Ψυχάρης, Γ.Καλλιάς,
 Α.Σιμόπουλος, Δ.Νιάρχος, Κ.Πρασσίδης, Χ.Χρηστίδης, VII
 Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσ.Στερεάς Κατάστασης, 20-22
 Σεπτ.1991, Θεσσαλονίκη
- L.Er-Rakho, C.Michel, P.Laccore, B.Raveau, J.Sol.State Chem. 73, 531 (1988)
- W.V.Sweeney, D.Coucouvanis, R.E.Coffman, J.Chem.Phys. 59, 369 (1973)
- 4. D.J.Newman, W.J.Urban, J.Phys.C5, 3101 (1972)
- 5. P.Novak, L.Vosika, Czech.J.Phys.B33, 1134 (1983)
- 6. C.M.Brodbeck, J.Non-Crystalline Solids 40, 305 (1980)

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΣ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ΣΤΗΝ ΕΝΩΣΗ La-Ba-Sr-Cu-O

N.Γκούσκος¹, Β.Λυκοδήμος¹, Σ.Παρασκευάς², W.Windsch³, H.Metz³, Α.Κουφουδάκης⁴, Χ.Μήτρος⁴, Ε.Γκάμαρη-Seale⁴, B.Ψυχάρης⁴, Δ.Νιάρχος⁴

¹Φυσικό Τμήμα, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης ,Παν/ιο Αθηνών ²Χημικό Τμήμα, Τομέας Οργανικής Χημείας, Παν/ιο Αθηνών ³Sektion Physik, Universitat Leipzig, FRG

⁴Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε προηγούμενη εργασία [1] είχε μελετηθεί το EPR φάσμα της ένωσης LaBa $_2$ Cu $_3$ O $_7-\delta$ στην οξυγονωμένη και ελλιπή οξυγόνου κατάσταση. Η πρώτη εμφάνισε EPR φάσμα Cu²⁺ σε ορθορομβική τοπική συμμετρία, ενώ η δεύτερη έδωσε το αντίστοιχο φάσμα ιόντων Cu²⁺ αξονικής τοπικής συμμετρίας. Παράλληλα, στην ελλιπή οξυγόνου φάση, σε χαμηλές θερμοκρασιες, εμφανίσθηκε EPR φασματική γραμμή που αποδόθηκε σε συζευγμένα με αλληλεπίδραση ανταλλαγής ιόντα Cu²⁺.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ένωση LaBaSrCu₃O_{7-δ} στην ελλιπή και μη κατάσταση οξυγόνου με τη βοήθεια περίθλασης ακτίνων-x, μαγνητικών μετρήσεων και της EPR

μεθόδου. Σκοπός είναι να ερευνηθεί η επίδραση της αντικατάστασης κατά 50% των ιόντων Βα απο ιόντα Sr στην τοπική συμμετρία του κρυσταλλικού πεδίου και τις αλληλεπιδράσεις των ιόντων Cu²⁺ που ανιχνεύονται με EPR. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα δείγματα παρασκευάσθηκαν με τη γνωστή μέθοδο αντιδράσεων στερεάς κατάστασης. Πλήρης οξυγόνωση επιτεύχθηκε με θερμική επεξεργασία σε ροή οξυγόνου στους 450 C για 12h, ενώ η αποξυγονωμένη φάση παρασκευάσθηκε με κατεργασία σε αναγωγική ατμόσφαιρα He. Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-χ δεικτοδοτήθηκαν βάσει κυψελίδας τετραγωνικής συμμετρίας και για τις δύο φάσεις με πλεγματικές σταθερές :

a=b=3.8761(3) Å, c=11.7255(9) Å (Δείγμα Α, οξυγονωμένο) a=b=3.8869(3) Å, c=11.7522(9) Å (Δείγμα Β, ελλιπές οξυγόνου)

Μαγνητικές μετρήσεις έδειξαν την παρουσία υπεραγώγιμης φάσης στο δείγμα Α με κρίσιμη θερμοκρασία Τ_α περιπού 35K.

Το σχ.1 παρουσιάζει για το δείγμα Β την αντίστροφη μαγνητική επιδεκτικότητα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Απο την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών υπολογίζεται μια



ενεργός μαγνητική ροπή μ_{eff}=0.7 μ_{B} /f.u., η μικρή τιμή της οποίας μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη ιόντων Cu με διαφορετικά σθένη.

Οι μετρήσεις EPR έγιναν στην x-band (v=9.162 GHz) σε θερμοκρασία απο 3Κ ως θερμοκρασία δωματίου. Τα σχ.2,3 παρουσιάζουν τо EPR φάσμα των δειγμάτων А και В ορισμένες αντίστοιχα σε θερμοκρασίες. Και στις δύο περιπτώσεις εμφανίσθηκε χαρακτηριστικό EPR φάσμα σκόνης ιόντων Cu²⁺ σε αξονική τοπική συμμετρία. Η παρατηρούμενη σχέση των συνιστωσών του g-τανυστή ,g_L< g_{ll}, δηλώνει ότι η ιόντων Cu²⁺ (3d⁹,²D) χαμηλότερη στάθμη των μετά την κρυσταλλικού πεδίου και της σπιν-τροχιάς επίδραση του επιδραση του χροσιά αλληλεπίδρασης είναι η d γ²-γ² σε συμφωνία με τα σύμπλοκα

χαλκού που υπάρχουν στην ένωση στις θέσεις Cu(1) και Cu(2). Η αντίστοιχη spin Hamiltonian έχει τη μορφή [2] :

 $H = g_{\parallel} \mu_B H_z S_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y)$

g_{||}= 2 - 8λα_o/Δ_o $g_{\perp}=2 - 2\lambda \alpha_1 / \Delta_1$ με (la) (1β) ²_D όπου λ ο συντελεστής σύζευξης σπίν-τροχιάς που για την κατάσταση του ελευθέρου ιόντος Cu^{2+} είναι -829 cm⁻¹ Δ_{2} , Δ_{1} είναι ο διαχωρισμός που προκαλείται απο και ^_,^, κρυσταλλικό πεδίο της d στάθμης απο την d και τις χ - γ εκφυλισμένες d_{xz}, d_{yz} στάθμες αντίστοιχα. Οι παράμετροι α, α, (orbital reduction parameters) προέρχονται απο την επικάλυψη των ²D τροχιακών του Cu²⁺ με τα s,p τροχιακά γειτονικών οξυγόνων. των Οι τιμές τυν gil, gТ υπολογίσθηκαν με βάση τη γνωστή ανάλυση για EPR φάσματα

1.12

Cu²⁺ πολυκρυσταλλικών δειγμάτων [3] είναι : $g_{\perp}=2.073(5)$, $g_{\parallel}=2.299(5)$ (Δείγμα Α) $g_{\perp}=2.075(5)$, $g_{\parallel}=2.307(5)$ (Δείγμα Β)

παραμέτρων υπολογίσθηκε ότι α /Δ = 4.5×10⁻⁵ και των a₁/∆₁≅ και 1.1×10⁻⁵. Διαπιστώνεται ότι η αντικατάσταση κατά 50% του βαρίου απο ιόντα Sr στην ένωση LaBa₂Cu₃O_{7-δ} οδηγεί σε Cu²⁺ μεταβολή της τοπικής συμμετρίας ιόντων των σε αξονική και στις δύο καταστάσεις οξυγόνου. Η παραπάνω μεταβολή βρίσκεται σε αντιστοιχία με την αλλαγή συμμετρίας της δομής της οξυγονωμένης φάσης. Μια φαρδειά φασματική γραμμή παρατηρήθηκε στο δείγμα Β g_{eff} ≅ 2.1, η οποία (σχ.3) με πλάτος ΔH=0.19(1) Τ και

πιθανώς προέρχεται απο την αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ ιόντων Cu²⁺ μέσω γεφυρωμάτων οξυγόνου [4]. Στο δείγμα Α όπου η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι μεγαλύτερη δεν παρατηρήθηκε τέτοιου είδους γραμμή.



Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 20Κ παρατηρήθηκε στο δείγμα Β μια νέα φασματική γραμμή (σχ.3) σε μαγνητικό πεδίο H=0.154 Τ με πλάτος ΔΗ=5×10 т. Στην ελλιπή οξυγόνου φάση των ενώσεων του Re-Ba-Cu-O τύπου σε χαμηλές θερμοκρασίες μια ΕΡR παρατηρείται συνήθως οποία αποδίδεται στην ισοτροπική φασματική γραμμή, η

αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ ιόντων Cu²⁺[5]. Στην ένωση που εξετάζεται φαινεται ότι η τριπλά εκφυλισμένη κατάσταση που δημιουργείται απο τη σπιν-σπιν αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων Cu²⁺ εμφανίζει διάσπαση σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο [6]. Η παρατηρούμενη γραμμή πιθανώς προέρχεται απο την απαγορευμένη μετάβαση με ΔΜ =±2 που αναμένεται σε αυτή την περιοχή μαγνητικού πεδίου και η οποία λόγω του πολυκρυσταλλικού χαρακτήρα του συστήματος εμφανίζεται εντονότερη απο τις συνηθισμένες μεταβάσεις με ΔΜ =±1. Μια εκτίμηση της διάσπασης σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο είναι D ≅ 0.04 cm Στο δείγμα Α του οποίου η Τ_ έχει βρεθεί περίπου 35Κ εμφανίσθηκε η χαρακτηριστική απορρόφηση μικροκυμάτων (σχ.2) σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο που συναντάται στους υπεραγωγούς 123 απο θερμοκρασία 61.7Κ. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η έντασή της αυξάνει. Αυτή η συμπεριφορά δηλώνει την ύπαρξη υπεραγώγιμης φάσης σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλότερες της κρίσιμης που καθορίζεται απο τις μαγνητικές μετρήσεις. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1. Ν.Γκούσκος, Χ.Λόντος, Β.Λυκοδήμος, Μ.Καλαμιώτου, Α.Κουφουδάκης, Χ.Μήτρος, Ε.Γκάμαρη-Seale και Δ.Νιάρχος, J.Phys.:Condens.Matter 4,4261 (1992) 2.B.Bleaney, K.D.Bowers, M.H.L.Pryce, Proc.R.Soc. A228, 166(1955)3.B.J.Hathaway, Essays in Chemistry, V.2 Academic Press, 1971 (p.61) 4.Ν.Γκούσκος, Β.Λυκοδήμος, Α.Κόντος, Α.Κουφουδάκης. Χ.Μήτρος, E. $\Gamma \kappa \dot{\alpha} \mu \alpha \rho \eta$ -Seale, $\Delta . N \iota \dot{\alpha} \rho \chi \rho \varsigma$, phys. stat. sol. (b) K19, 166 (1991) 5.Ν.Γκούσκος, Γ.Π.Τριμπέρης, Μ.Καλαμιώτου, Χ.Τρικαλινός, Α.Κουφουδάκης, Χ.Μήτρος, Ε.Γκάμαρη-Seale, Δ.Νιάρχος, phys,stat.sol. (b) 162, 243 (1990) 6.J.R.Bolton, J.E.Wertz, "ELECTRON SPIN RESONANCE", (p.239)
HAEKTPONIKOS MYPHNIKOS SYNTONISMOS THE EN $\Omega\Sigma$ Lasrbacu_306+v.

N. Γκούσκος¹, Β. Λυκόδημος¹, Σ. Παρασκευάς², W. Windsch³, Α. Κουφουδάκης⁴, Χ. Μήτρος⁴, Ε. Γκάμαρη-Seale⁴ και Δ. Νιάρχος⁴.

 ¹Φυσικό Τμήμα, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Παν/ο Αθηνών.
 ²Χημικό Τμήμα,Τομέας Οργανικής Χημείας, Παν/ο Αθηνών.
 ³Sektion Physik, Universitat Leipzig, FRG.
 ⁴ Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος".

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται ΕΡR και μαγνητικής επιδεκτικότητας μετρήσεις στο σύστημα LaBaSrCu₃O_{6+y} στην οξειγονωμένη (δείγμα Α) καί αποξειγονωμένη (δείγμα Β) κατάσταση. Και αι δύο καταστάσεις κρυσταλλώνονται στο τετραγωνικό σύστημα με πλεγματικές σταθερές a=b=3.8761(3), c=11.7255(9) (δείγμα Α) και a=b=3.8869(3) και c=11.7522(9) Α^Ο (δείγμα Β). Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας έδειξαν τη παρουσία υπεραγώγιμης φάσης για το δείγμα Α με Tc=35K ενώ το φάσμα ΕΡR δίνει Tc=61.5 K.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στεφεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΑΓΩΓΟΥ ΥΒα, Cu, Cd, O7 ΜΕ ΕΞΑΥΛΩΣΗ ΠΟΖΙΤΡΟΝΙΩΝ

Α.Κ.Λιόλιος, Σ.Δεδούσης, Χ.Α.Ελευθεριάδης, Ε.Μουχτάρη, Κ.Νικολόπουλος, Λ.Παπαδημητρίου^{*}, Μ.Χαρδάλας, Στεφ.Χαραλάμπους

> Εργαστήριο Πυρηνικής Φυσικής ^{*}Τομέας Στερεάς Κατάστασης Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Περίληψη: Σε δείγματα YBa₂Cu₃Cd_xO₇ με περιεκτικότητα σε κάδμιο x = 0, 0.025, 0.050 και 0.075, έγιναν μετρήσεις του χρόνου ζωής των ποζιτρονίων και της διαπλάτυνσης Doppler της γραμμής εξαϋλωσης, στη θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρήθηκε εξάρτηση από την συγκέντρωση της πρόσμιξης κυρίως στη δεύτερη χρονική συνιστώσα. Η εξάρτηση αυτή αποδίδεται στην αλληλεπίδραση της πρόσμιξης με δίκενα μετάλλου - οξυγόνου.

Abstract: Positron lifetime and Doppler broadening measurements have been performed, at room temperature, in $YBa_2Cu_3Cd_xO_7$ samples with Cd content x = 0, 0.025, 0.050 km 0.075. A dependence on the dopant concentration mainly of the second lifetime component has been observed. This dependence is attributed to the interaction of the dopant with metal-oxygen divacancies.

1.Εισαγωγή

Η εφαρμογή της εξαύλωσης ποζιτρονίων στη μελέτη των υπεραγωγών υψηλής Τς μπορεί να συμβάλλει στη διασάφηση της δομής τους αλλά επίσης και στη γενικότερη κατανόηση της εξαύλωσης των ποζιτρονίων σε υλικά όπου τα ποζιτρόνια αλληλεπιδρούν με πολύπλοκα δυναμικά. Η χρησιμότητα παρόμοιων μελετών συνάγεται και από τα πειράματα εξαύλωσης σε μονοκρυσταλλικά υλικά όπου προέκυψε ότι η εξαύλωση των ποζιτρονίων επηρεάζεται σημαντικά π.χ. από την ύπαρξη και το είδος των ατελειών [1].

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν δείγματα $YBa_2Cu_3Cd_xO_7$ με περιεκτικότητα σε κάδμιο $\chi = 0$, 0.025, 0.050, 0.075. Μετρήθηκαν ο χρόνος ζωής των ποζιτρονίων και η διαπλάτυνση Doppler της γραμμής εξαϋλωσης, στη θερμοκρασία δωματίου. Οι πειραματικές διατάξεις και ο τρόπος ανάλυσης έχουν παρουσιαστεί λεπτομερώς σε άλλες εργασίες [3,4,8]. Στα δείγματα αυτά έχει παρατηρηθεί ισχυρή εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από το ποσοστό του Cd ενώ η θερμοκρασία Tc επηρεάζεται ελάχιστα [2].

443

2. Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα δείγματα ήταν πολυκουσταλλικά και απλής φάσης [3]. Οι μετοήσεις ηλεκτοικής αγωγιμότητας έδειξαν ότι η θεομοκοασία υπεραγώγιμης μετάβασης των δειγμάτων βοίσκεται στην περιοχή μεταξύ 92 - 94 K [2].

Οι μετρήσεις χρόνου ζωής στη θερμοκρασία δωματίου έδωσαν χρονικά φάσματα με δύο τουλάχιστον συνιστώσες εξαύλωσης. Ο μέσος χρόνος ζωής τ και η S-παράμετρος βρέθηκε να έχουν μειωμένες τιμές στα ντοπαρισμένα δείγματα (σχ.1). Η ανάλυση σε δύο χρονικές συνιστώσες έδειξε ότι η μείωση αυτή οφείλεται κυρίως σε μείωση της έντασης της μακρόβιας συνιστώσας l_i η οποία από 15% για Cd=0% φτάνει σε τιμές κάτω του 5% για τα δείγματα με Cd άνω του 0.05% (σχήμα 2). Αντίθετα, η τιμή του χρόνου ζωής της βραχύβιας συνιστώσας φάνηκε να επηρεάζεται ελάχιστα από την πρόσμιξη καδμίου (τ_1 = 180 psec έως 190 psec). Η συνιστώσα αυτή, μετά από σύγκριση με τις τιμές της βιβλιογραφίας, είναι εύλογο να αποδοθεί σε εξαύλωση μη παγιδευμένων ποζιτρονίων στον κύριο όγκο του υλικού (bulk) και κυρίως σε περιοχές των επιπέδων Cu-O με έλλειψη οξυγόνου [5,6,7]. Η μικρή επίδραση της πρόσμιξης Cd στη βραχύβια συνιστώσα δείχνει ότι το Cd επηρεάζει ελάχιστα τις θέσεις αυτές.

Για τη μακρόβια συνιστώσα παρατηρούμε ότι εκτός από τη μεταβολή στην έντασή της Ι_ι, έχουμε σημαντική μεταβολή και στην τιμή του χρόνου ζωής τ_ι. Ο χρόνος αυτός φαίνεται να παίρνει δύο διάκριτες τιμές, περίπου 320 ps για Cd=0% και 0.025% και 410 ps



Σχήμα 1: Ο μέσος χρόνος ζωής τ
 των ποζιτρονίων και η S-παράμετρος για το $YBa_2Cu_3Cd_xO_7$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση καδμίου.



 Σ χήμα 2: Οι χρόνοι ζωής τ₁ και τ_t των ποζιτρονίων και η ένταση I_t της δεύτερης χρονικής συνιστώσας για το $YBa_2Cu_3Cd_xO_7$ (ανάλυση σε δύο συνιστώσες).



 Σ χήμα 3: Οι εντάσεις I_2 και I_3 των συνιστωσών με χρόνους 320 psec και 410 psec, αντιστοίχως, για το $YBa_2Cu_3Cd_xO_7$ (ανάλυση σε τρείς συνιστώσες).

για Cd=0.050% και 0.075%. Υποθέτοντας ότι οι χρόνοι αυτοί αντιστοιχούν σε δύο συνυπάρχουσες καταστάσεις παγιδευμένων ποζιτρονίων τ₂ και τ₃, τα χρονικά φάσματα αναλύθηκαν σε τρείς συνιστώσες (τ₁, τ₂=320 psec και τ₃=410 psec) με σκοπό να διαχωρισθούν οι εντάσεις I₂ και I₃, των καταστάσεων αυτών. Κατ'αρχήν, παρατηρούμε (σχήμα 3) ότι η ένταση I₃ που αντιστοιχεί στο χρόνο των 410 psec, παίρνει μιά τιμή περίπου $2\pm1\%$ για όλα τα δείγματα. Η συνιστώσα των 410 psec αποδίδεται σε εξαύλωση σε πορώδεις περιοχές του υλικού και σε επιφάνειες διαχωρισμού των κόκκων [8].

Αντίθετα με την συνιστώσα των 410 psec, η ένταση I_2 της άλλης συνιστώσας, των 320 psec, μεταβάλλεται σημαντικά. Η ένταση αυτή ενώ έχει τιμή περίπου 14% στο δείγμα χωρίς Cd, μειώνεται δραστικά στα δείγματα με πρόσμιξη Cd (πρακτικά μηδενίζεται για Cd πάνω από 0.05%). Η τιμή του χρόνου ζωής αυτής της συνιστώσας, 320 psec, είναι μάλλον υψηλή για να αποδοθεί σε εξαύλωση σε απλές ατέλειες (μονόκενα) [5], μπορεί όμως να θεωρηθεί ότι οφείλεται σε συμπλέγματα ατελειών. Τέτοια συμπλέγματα, που δρούν σαν παγίδες ποζιτρονίων με χρόνο πάνω από 300 psec, μπορούν να θεωρηθούν τα δίκενα Ba-O, δεδομένου ότι για τα μονόκενα Ba εναμένεται χρόνος ζωής περί τα 260 psec [5]. Η ισχυρή μείωση της έντασης της συνιστώσας αυτής μετά την προσθήκη Cd στο YBa₂Cu₃O_{7-δ} αποτελεί ένδειξη ότι το Cd καταλαμβάνει κυρίως θέσεις τέτοιων ατελειών.

<u>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>

- [1] M.J.Puska, Phys.Stat.Sol. (a) 102(1987)11
- [2] L.Papadimitriou, O.Valassiadis, L.Dozsa, G.Serfoso, E.Zsoldos, L.F.Kiss, J.Mater.Sci.Lett. 9(1990)1213
- [3] Α.Κ.Λιόλιος, Σ.Δεδούσης, Μ.Χαρδάλας, Χ.Α.Ελευθεριάδης Σ.Χαραλάμπους, Δ.Νιάρχος, Πρακτικά VI Πανελληνίου Συνεδρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Αθήνα 1988, σ.384
- [4] Stef.Charalambous, M.Chardalas, S.Dedoussis, X.A.Eleftheriadis, A.K.Liolios, D.Niarchos, Phys.Lett. A 128(1988)97
- [5] K.O.Jensen, R.M.Nieminen, M.J.Puska, in "Positron annihilation" ed. L.Dorikens-Vanpraet, M.Dorikens, D.Segers, Proc. 8-ICPA, Gent 1988, p.892
- [6] A.Bharathi, C.S.Sundar, Y.Hariharan, J.Phys.: Condens.Matter 1(1989)1467
- [7] A.A.Manuel, J.Phys.:Condens.Matter 1 (1989) SA107
- [8] A.K.Liolios, Sp.Dedoussis, M.Chardalas, C.A.Eleftheriadis, D.Niarchos, S.Charalambous, in "Positron annihilation" ed. L.Dorikens-Vanpraet, M.Dorikens, D.Segers, Proc. 8-ICPA, Gent 1988, p.895

Μελέτη του φαινομένου Hall στο σύστημα $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ (0 $\leq x \leq 0.2, 6 \leq y \leq 7$)

Γ. Καλλιάς, Ι. Παναγιωτόπουλος, Δ. Νιάρχος

Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος" 153 10 Αγ. Παρασκευή Αττικής.

Περίληψη

Πραγματοποιήσαμε συστηματικές μετρήσεις του συντελεστή Hall R_H σε πολυκρυσταλλικά δείγματα $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$, μεταβάλλοντας ταυτόχρονα και την περιεκτικότητα σε Fe αλλά και την στοιχειομετρία του οξυγόνου, για θερμοκρασίες από 100 έως 250 K. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό της πρόσμειξης του Fe ή καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα σε οξυγόνο, παρατηρήσαμε έντονη μείωση της εξάρτησης από την θερμοκρασία της συγκέντρωσης (n_H) των φορέων (οπές). Η εξάρτηση της συγκέντρωσης των φορέων από την θερμοκρασία, την περιεκτικότητα σε Fe και την στοιχειομετρία του οξυγόνου συζητείται διεξοδικά.

1.Εισαγωγή

Ενα ισχυρό μέσο για την μελέτη της υπεραγώγιμης κατάστασης είναι αναμφισβήτητα οι μετρήσεις της τάσης Hall [1], μια και έτσι μπορεί να προσδιοριστεί το είδος των φορέων του φορτίου (οπές ή ηλεκτρόνια), καθώς και ο αριθμός τους.

Η επίδραση της στοιχειομετρίας του οξυγόνου καθώς και της αντικατάστασης με 3d-στοιχεία μετάβασης (Fe,Co,Ni,Zn) τόσο στην τιμή του R_H όσο και στην θερμοκρασιακή του εξάρτηση παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον και γι' αυτό το λόγο αποτελεί αντικείμενο ευρείας μελέτης [2-6]. Ο R_H παραμένει θετικός, αλλά η θερμοκρασιακή του εξάρτηση d R_H /dT μειώνεται ακολουθώντας την μείωση του T_c , καθώς μειώνεται ο αριθμός των φορέων (οπών) ανά μοναδιαία κυψελίδα n_{cell} (είτε λόγω μείωσης του y, είτε λόγω της αύξησης του x). Η αντικατάσταση του Cu με Ni ή Zn - που προτιμούν την θέση Cu(2) - δεν επιφέρει σχεδόν καμμία μεταβολή στον αριθμό των φορέων, ενώ στην περίπτωση του Co ή του Fe - που προτιμούν τη θέση Cu(1) - αλλά και της μείωσης της περιεκτικότητας σε οξυγόνο, ο αριθμός των φορέων υφίσταται σημαντική μείωση, πράγμα που σημαίνει ότι ο μηχανισμός που είναι υπεύθυνος για την καταστροφή της υπεραγωγιμότητας είναι διαφορετικός στις δύο περιπτώσεις.

Σε συνέχεια της μελέτης μας σχετικά με την συνδυασμένη επίδραση του Fe και της στοιχειομετρίας σε οξυγόνο στη δομή αλλά και στις υπεραγώγιμες ιδιότητες του συστήματος $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ [7], παρουσιάζουμε τώρα τη μελέτη αυτής της συνδυασμένης επίδρασης τόσο στον αριθμό των φορέων, όσο και στην θερμοκρασιακή του εξάρτηση.

2. Παρασκευή και χαρακτηρισμός των δειγμάτων

Δείγματα της σειράς $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ με x=0,0.05,0.1,0.15 και 0.2 παρασκευάσθηκαν σύμφωνα με την μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστασης. Πριν από το τελικό στάδιο της οξυγόνωσης στους 550°C, η κάθε παστίλια λειοτριβήθηκε και χωρίστηκε σε ίσα τμήματα, τα οποία μορφοποιήθηκαν σε παστίλιες σχήματος ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου, τυπικών διαστάσεων 19.5x6.5x1.2 mm. Ακολούθησε πυροσυσσωμάτωση και πλήρης οξυγόνωση των δειγμάτων με θέρμανση στους 550°C σε ροή O_2 για 24 ώρες.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε οξυγόνο προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της θερμοβαρυτικής ανάλυσης σε y=6.95±0.05. Η παρασκευή των ελλειματικών σε οξυγόνο δειγμάτων έγινε με την ακόλουθη διαδικασία. Από τις θερμοβαρυτικές καμπύλες των αρχικών δειγμάτων σε μορφή σκόνης (με ρυθμό 4°C/min σε ατμόσφαιρα Ar μέχρι τους 900°C) μπορούμε να προσδιορίσουμε εύκολα την θερμοκρασία στην οποία ολοκληρώνεται μία συγκεκριμένη απώλεια βάρους. Αφού λοιπόν αποφασίσαμε ποιά δείγματα (όσον αφορά στο y) θέλαμε να παρασκευάσουμε, θερμαίναμε την κάθε παστίλια (σε μορφή ράβδου βέβαια) μέσα σε ένα πλήρως αυτοματοποιημένο φούρνο μέχρι την κατάλληλη θερμοκρασία σε ροή Ar, με ρυθμό (σο με 1°C/min, μια και η κινητική του οξυγόνου είναι σημαντικά μικρότερη στην περίπτωση της παστίλιας. Οταν φτάναμε στην επιθυμητή θερμοκρασία, ψύχαμε αμέσως την παστίλια σε θερμοκρασία δωματίου, μετακινώντας την στην άκρη του φούρνου και κρατώντας την στην ροή του Αr τουλάχιστον για μία ώρα, ώστε να μην πάρει οξυγόνο από τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Οι μετρήσεις της τάσης Hall έγιναν στη γεωμετρία των 6 επαφών. Η γραμμικότητα της τάσης Hall ως προς το B ελέγχθηκε για κάθε δείγμα σε δύο τουλάχιστον θερμοκρασίες. Τα T_c των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με μετρήσεις αντίστασης και βρέθηκαν σχεδόν ίδια με εκείνα των δειγμάτων που μελετήσαμε σε προηγούμενη εργασία, αποδεικνύοντας έτσι την αξιοπιστία της μεθόδου προσδιορισμού του y.

3. Αποτελέσματα

Το n_{cell} μεταβάλλεται γραμμικά με την θερμοκρασία για όλα τα αρχικά δείγματα (σχ. 1), με την κλίση dn_{cell}/dT να μειώνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται το ποσοστό του Fe και να είναι σχεδόν μηδενική για x=0.2. Η όλη συμπεριφορά μοιάζει πάρα πολύ με αυτή που έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση της αντικατάστασης με Co [5].



Σχ. 1. Η μεταβολή του n_{cell} με την θερμοκρασία για τα αρχικά δείγματα.

Η μεταβολή του n_{cell} με την θερμοκρασία για τις σειρές δειγμάτων με x=0.1 και x=0.2 φαίνεται στο σχήμα 2. Βλέπουμε ότι η μείωση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο μειώνει την θερμοκρασιακή εξάρτηση του n_{cell} με τρόπο που θα συζητήσουμε αμέσως.



Σχ. 2. Η μεταβολή του n_{cell} με την θερμοκρασία για x=0.1 και x=0.2.

Για y=6.95 και 6.82 η μεταβολή της κλίσης dn_{cell}/dT με το x (σχ. 3α) μπορεί να περιγραφεί από ένα πολυώνυμο δευτέρου βαθμού, ενώ για y=6.64 μειώνεται εκθετικά με το x. Αρα, λοιπόν η αποτελεσματικότητα του ποσοστού του Fe, όσον αφορά στην μείωση της κλίσης dn_{cell}/dT, είναι μεγαλύτερη για δείγματα με ενδιάμεση παρά με υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Για x=0 η μεταβολή της κλίσης dn_{cell}/dT με την στοιχειομετρία σε οξυγόνο (σχ. 3β) είναι σχεδόν γραμμική, ενώ για τις σειρές δειγμάτων που περιέχουν Fe η μείωση του dn_{cell}/dT με το y είναι αρκετά πιο γρήγορη. Συνεπώς, στα δείγματα που περιέχουν Fe ακόμα και μία μικρή μείωση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο οδηγεί σε σημαντική μείωση της κλίσης dn_{cell}/dT.



Σχ. 3. Η μεταβολή του dn_{cell}/dT με το ποσοστό του Fe και την περιεκτικότητα σε οξυγόνο.

Η μεταβολή του n_{cell} στους 200 K με το ποσοστό του Fe για διάφορες περιεκτικότητες σε οξυγόνο φαίνεται στο σχήμα 4. Η συγκέντρωση των φορέων μειώνεται εκθετικά με το ποσοστό του Fe για όλα τα y (το ίδιο ισχύει και για τους 100 K). Η εκθετική μείωση του n_{cell} με το x γίνεται γρηγορότερη καθώς το σύστημα γίνεται φτωχότερο σε οξυγόνο. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες πάνω σε Fe- και Co-1:2:3 [5,6].





 $\Sigma \chi$. 5. Η μεταβολή του n_{cell} με το y.

Στο σχήμα 5 παρουσιάζεται η μεταβολή του n_{cell} στους 200 K με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο τόσο για την καθαρή όσο και για Fe-1:2:3. Για όλα τα x παρατηρούμε μία γραμμική (στα όρια του σφάλματος) μείωση της συγκέντρωσης των φορέων με το y, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της εργασίας των Karre et al. [8]. Πρόσφατα, ο Cooper et al. [3] ανέφεραν ότι στους 300 K η κανονικοποιημένη συγκέντρωση φορέων [n_{cell}(y)/n_{cell}(y=7)] μειώνεται εκθετικά με το y. Πάντως, οι απόλυτες τιμές του n_{cell}, που μετρήσαμε για την καθαρή 1:2:3, τόσο στους 100 K όσο και στους 200 K, συμφωνούν θεαματικά με τις δικές τους. Τέλος, η εμφάνιση πλατώ στην μεταβολή του n_{cell} με το y (σε αντιστοιχία με την μεταβολή του T_c με το y), που είχε αναφερθεί από τον Wang et al. [2], δεν παρατηρήθηκε ούτε στην δική μας εργασία αλλά ούτε και στην εργασία των Cooper et al. [3].

4. Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Η αύξηση του ποσοστού του Fe οδηγεί σε εκθετική μείωση του n_{cell} για όλα τα y, πράγμα που έρχεται σε πλήρη αντιστοιχία με την περίπτωση της Co-1:2:3. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί κάλλιστα να θεωρηθεί αναμενόνενο, εφόσον και τα δύο στοιχεία προτιμούν τη θέση Cu(1) στις αλυσίδες CuO. Στην περίπτωση της Co-1:2:3 η εκθετική μείωση του n_{cell} αλλά και η μείωση του T_c έχουν συσχετισθεί με την μείωση της co-1:2:3 η εκθετική μείωση του n_{cell} αλλά και η μείωση του T_c έχουν συσχετισθεί με την μείωση της Co-1:2:3 η εκθετική μείωση του n_{cell} αλλά και η μείωση του T_c έχουν συσχετισθεί με την μείωση της απόστασης Cu(1)-O(4) καθώς αυξάνεται το x [9]. Στην περίπτωση της αντικατάστασης του Cu με Fe δεν παρατηρείται μεταβολή της απόστασης Cu(1)-O(4) καθώς αυξάνεται το x, όπως τουλάχιστον δείχνουν πειράματα περίθλασης νετρονίων [10] αλλά και η ανάλυση των περιθλασιγραμμάτων μας με τη μέθοδο Rietveld. Από την άλλη μεριά τόσο το T_c όσο και η πυκνότητα φορέων n_{cell} μεταβάλλονται σημαντικά με το ποσοστό του Fe. Δεν είναι λοιπόν και τόσο ξεκάθαρο πώς η είσοδος του Fe στις αλυσίδες επηρεάζει τα επίπεδα Cu(2)-O (στα οποία λαμβάνει χώρα η υπεραγωγιμότητα), από τη στιγμή που οι δομικές "αλλοιώσεις" που προκαλούνται από τον Fe είναι ουσιαστικά ασήμαντες.

Η μείωση του y προκαλεί γραμμική και όχι εκθετική μείωση του n_{cell} , τόσο για x=0 όσο και για x≠0, ενώ δεν παρατηρείται κανένα πλατώ στην μεταβολή του n_{cell} με το y. Για x=0, πειράματα περίθλασης νετρονίων [11] έδειξαν ότι η απόσταση Cu(1)-O(4) μειώνεται, και μάλιστα με γραμμικό τρόπο, από 1.857 Α σε 1.818 Α, καθώς η περιεκτικότητα του συστήματος σε οξυγόνο μειώνεται από y=6.93 σε y=6.45. Συνεπώς, η μείωση του n_{cell} (αλλά και του T_c) λόγω μείωσης του y πρέπει να οφείλεται σε μηχανισμό ανάλογο της περίπτωσης της Co-1:2:3.

Είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο ότι για y=6.64 αρκεί ένα πολύ μικρό ποσοστό Fe x=0.05 - για να μειωθεί η κλίση dn_{cell}/dT στο 1/6 της τιμής που έχει για x=0, ενώ η παραπέρα αύξηση του ποσοστού του Fe σε x=0.1 έχει σαν αποτέλεσμα τον μηδενισμό της κλίσης dn_{cell}/dT. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, μια και μπορεί να συνδεθεί άμεσα με την απουσία της υπεραγωγιμότητας σε δείγματα με x≥0.1 για τα οποία y<6.64 [7]. Εχουμε λοιπόν μία θεαματική επιβεβαίωση της άποψης ότι η καταστροφή της υπεραγώγιμης κατάστασης και η μείωση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της πυκνότητας των φορέων, δηλαδή του dn_{cell}/dT, είναι στενά συνδεδεμένες.

Τέλος, η μείωση του dn_{cell}/dT λόγω της μείωσης του y είναι σημαντικά μεγαλύτερη στην περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν Fe σε σχέση με την καθαρή 1:2:3, πράγμα που δείχνει ότι η κλίση dn_{cell}/dT και το T_c είναι στενότερα συνδεδεμένα στην περίπτωση της Fe-1:2:3.

Ας έρθουμε τώρα στην θερμοκρασιακή εξάρτηση του R_H. Η συμπεριφορά αυτή παραμένει ανεξήγητη και είναι πιο έντονη στην 1:2:3, αν και μετρήσεις σε βελτιστοποιημένα δείγματα αποδεικνύουν ότι ο R_H συμπεριφέρεται ανάλογα και στους άλλους υπεραγωγούς που έχουν επίπεδα Cu(2)-O. Η θεωρία Bloch-Boltzmann δεν φαίνεται να μπορεί να ερμηνεύσει αυτή την συμπεριφορά του R_H στους υπεραγωγούς υψηλού T_c, ενώ το ίδιο ισχύει και για την ασύμμετρη μαγνητική σκέδαση (magnetic skew scattering) [1].

Στα πλαίσια της θεωρίας RVB ο Anderson [12] πρότεινε ένα μοντέλο το οποίο ερμηνεύει την



Σχ. 6. Η μεταβολή της cotθ_H ($\equiv \rho/H R_H$) με το T².

μεταβολή του R_H σαν 1/Τ. Σε αυτό το μοντέλο ο εγκάρσιος χρόνος ηρέμησης τ_H είναι διαφορετικός από τον διαμήκη (transport) χρόνο ηρέμησης τ_{tr}. Ο τ_H καθορίζεται από την σκέδαση spinon-spinon και μεταβάλλεται σαν T² ενώ ο τ_{tr} μεταβάλλεται - λόγω σκέδασης spinon-holon - γραμμικά με την θερμοκρασία. Επομένως, n_H=π(τ_H/τ_{tr})~ Γ. Πειράματα σε μονοκρυστάλλους της 1:2:3 [13] επιβεβαιώνουν την θεωρία του Anderson δείχνοντας ότι cotθ_H~ T² Στο σχήμα 6 φαίνεται ότι η σχέση cotθ_H~T² ικανοποιείται για τα δικά μας αρχικά δείγματα, αλλά ο περιορισμένος αριθμός των σημείων και η περιορισμένη περιοχή θερμοκρασιών δεν μας επιτρέπουν να βγάλουμε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα.

Αντίθετα με τον Anderson, οι Kubo et al. [14] και Hirsch et al. [15] πιστεύουν ότι υπάρχει ένας μόνο μηχανισμός ηρέμησης ανάλογος του T² και η συγκέντρωση των φορέων n_{cell} μεταβάλλεται πράγματι με την θερμοκρασία.

Αναφορές

- N. P. Ong, in *Physical Properties of High-temperature Superconductors*, edited by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1990), Vol.2, p.459.
- [2] Z. Z. Wang et al., Phys. Rev. B 36 (1987) 7222.
- [3] J. R. Cooper et al., Phys. Rev. B 44 (1991) 12086.
- [4] He Zhenhui et al., Solid St. Comm. 66 (1988) 1215.
- [5] J. Clayhold et al., Phys. Rev. B 39 (1989) 777.
- [6] G. Priftis et al., Physica C 162-164 (1989) 1201.
- [7] G. Kallias et al., Physica C 174 (1991) 316.
- [8] N. Karre et al., Physica C 153-155 (1988) 1353.
- [9] P. F. Miceli et al., Phys. Rev. B 37 (1988) 5932.
- [10] Youwen Xu et al., Phys. Rev. B 39 (1989) 6667.
- [11] J. D. Jorgensen et al., Phys. Rev. B 41 (1990) 1863.
- [12] P. W. Anderson, Physica C 185-189 (1991)11.
- [13] N. P. Ong et al., Physica C 185-189 (1991) 34.
- [14] Y. Kubo et al., Phusica C 197 (1992) 378.
- [15] J. E. Hirsch et al., Physica C 195 (1992) 355.

ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Αναφορά γιά μιά νέα παγίδα σε AlxGa1-xS

Γ.Ε.Γιαχουμάχης - D.W.Palmer* - A.C.Irving* - Ε.Κ.Ευαγγέλου

Τμήμα Φυσιχής - Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων * Physics Division - University of Sussex

Εισαγωγή

Η εργασία πραγματοποιήθηκε την Άνοιξη του 1992 στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου του Sussex στο Brighton και στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και αποτελεί μέρος γενικώτερης μελέτης των τριαδικών ημιαγωγών AlxGa1-xAs.

Πειραματικό Μέρος

Τα πειράματα επικεντρώθηκαν κυρίως σε μετρήσεις χωρητικότηταςθερμοκρασίας (C-T) και φασματοσκοπίας βαθέων παγίδων (DLTS). Γιά τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το αυτοματοποιημένο σύστημα που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Εφηρμοσμένης Φυσικής [1]. Η παρασκευή των δειγμάτων έγινε στο Πανεπιστήμιο του Sussex από ημιαγωγό υλικό, που αναπτύχθηκε στις εγκαταστάσεις του SERC στο Sheffield με τη μέθοδο MOCVD. Τα δείγματα είναι δίοδοι Schottky χρυσού (Au). Το n-τύπου AlxGai-xAs στρώμα είναι ανεπτυγμένο σε υπόστρωμα n⁺-GaAs έχει πάχος 2μm και συγκέντρωση προσμίξεων πυριτίου (Si) 10¹⁶ cm⁻³.

Περιληπτικά τα πειραματικά αποτελέσματα συνοψίζονται στα παρακάτω:

α) Συμβατική φασματοσκοπία DLTS παγίδων φορέων πλειονότητας έδωσε το γενικό φάσμα, που φαίνεται στο σχήμα 1. Η προεξάρχουσα κορυφή οφείλεται στο κέντρο DX με ενέργεια ενεργοποιήσης ΔE =0.47eV. Η αμέσως παρακειμένη της κορυφή δεν φαίνεται να έχει παρατηρηθεί ποτέ πριν, έχει ενέργεια ενεργοποίησής ίση προς ΔE =0.39eV και πιστεύουμε, ότι μάλλον δεν αποτελεί ανεξάρτητη ατέλεια, αλλά μία από τις ατέλειες, που συνιστούν το κέντρο DX [2], και η οποία γιά κάποιο λόγο αποστασιοποιείται στο φάσμα από το σύμπλεγμα κορυφής του κέντρου DX. Η τελευταία αριστερά στο φάσμα κορυφή είναι η υπό συζήτηση.

β) Η ατέλεια, που αντιστοιχεί στην κοφυφή αυτή, έχει ενέργεια ενεργοποίησής $\Delta E=0.22 eV$, ενεργό διατομή σύλληψης σ=2·10·1⁵ cm² και συγκέντρωσή Nt=8·10¹⁴ cm⁻³. Από όσο τουλάχιστον γνωρίζουμε δεν υπάρχει προηγούμενη σχετική βιβλιογραφική αναφορά με εξαίρεση ίσως την εργασία των R.H.Wu et al [3], όπου αναφέρεται σε κατάλογο η ύπαρξη ατέλειας με ενέργεια ενεργοποίησης $\Delta E=0.24 eV$ χωρίς περαιτέρω στοιχεία ταυτότητας και συμπεριφοράς.

γ) Το ιδιαίτερο όμως χαρακτηριστικό στην περίπτωση της ατέλειας αυτής είναι η εμφάνιση ή μη της κορυφής αναλόγως των συνθηκών λήψης του φάσματος. Η πρακτική όλων των εργαζόμενων στο πεδίο είναι να λαμβάνουν τα φάσματα DLTS κατά τη διάρκεια μιάς θερμοκρασιακής σάρωσης αύξησης των θερμοκρασιών. Το ίδιο εφαρμόσαμε και εμείς. Όταν όμως η ψύξη από τους 300K στους 90K γινόταν χωρίς πόλωση στο δείγμα η κορυφή των 107K (κορυφή LT) απουσίαζε από τα φάσματα, ενώ υπήρχε στις περιπτώσεις, που η ψύξη γινόταν υπό ανάστροφή πόλωση. Το φαινόμενο είναι τουλάχιστον ασύνηθες και δυσεξήγητο σε πρώτη θεώρηση. Μιά σειρά από λεπτομερέστερα πειράματα έδωσε το σμήνος καμπυλών



Σχήμα 1: Ολικό φάσμα DLTS μετά από ψύξη υπό πόλωση.

του σχήματος 2 και έδειξε, ότι η εμφάνιση ή μη της κορυφής εξαρτάται και μάλιστα σταδιακά από τη θερμοκρασία έναρξης της ψύξης χωρίς ανάστροφη πόλωση. Αρχίζοντας δηλαδή την ψύξη χωρίς πόλωση σε υψηλές θερμοκρασίες η κορυφή εκλείπει και εμφανίζεται σταδιακά καθώς η θερμοκρασία έναρξης της ψύξης χωρίς πόλωση ελαττώνεται.

δ) Η θερμοχρασιαχή ολίσθηση της χορυφής στα φάσματα του σμήνους υποδειχνύει παράλληλη μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης της παγίδας.

ε) Τέλος ελήφθη μιά σειρά μετρήσεων χωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διάφορες συνθήκες, τυπικό παράδειγμα των οποίων φαίνεται στο σχήμα 3.

<u>Συζήτηση</u>

Προχειμένου τώρα να δώσουμε μιά ιχανοποιητιχή ερμηνεία στο φαινόμενο της χατά περίπτωση εμφάνισης της χορυφής, ανατρέξαμε στις ιδιότητες του χέντρου DX, το οποίο χαι θεωρήσαμε τελικό υπεύθυνο γιά τα φαινόμενα αυτά.





Κατάργηση της ανάστροφης πόλωσης στις αναφερόμενες θερμοχρασίες.

Το χρίσιμο χαραχτηριστικό του κέντρου DX είναι ότι η ενεργός διατομή σύλληψής του γιά ηλεκτρόνια είναι θερμικά διεγειρόμενη [4]. Έτσι σε θερμοχρασίες μικρότερες από 110K ο ρυθμός σύλληψης των ηλεκτρονίων από το κέντρο DX είναι ασήμαντος, ενώ αρχίζει να γίνεται σημαντικός από τη θερμοχρασία αυτή και πάνω, γεγονός, που ερμηνεύει την καταβύθιση της χωρητικότητας μεταξύ των θερμοχρασιών 115K και 150K στο διάγραμμα χωρητικότητας- θερμοκρασίας (σχήμα 3). Καθώς όμως η θερμοχρασία αυξάνει πάνω από τους 150K ηλεκτρόνια αρχίζουν να απελευθερώνονται θερμικά από το κέντρο DX συμβάλλοντας έτσι σε μιά αύξηση της χωρητικότητας. Ο ανταγωνισμός των δύο διαδικασιών σύλληψης και απελευθέρωσης ηλεκτρονιών οδηγεί στην εμφάνιση ενός ελαχίστου περί τους 160K, το οποίο βέβαια κατά θέση και μέγεθος εξαρτάται και από το ρυθμό θέρμανσης.

Σχετικά τώρα με την κατά περίπτωση εμφάνιση της κορυφής της παγίδας LT παρατηρούμε τα εξής: Στους 300K και μηδενική πόλωση τα κέντρα DX είναι ουσιαστικά κενά από ηλεκτρόνια, επειδή ο ρυθμός εκπομπής τους είναι στη θερμοκρασία αυτή πολύ μεγαλύτερος από το ρυθμό σύλληψής τους. Εφαρμόζοντας ανάστροφη πόλωση 3V δημιουργείται μιά πρόσθετη περιοχή απογύμνωσης, η οποία



Σχήμα 3: Χαρακτηριστικές χωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας

περιέχει πολύ λίγα ελεύθερα ηλεκτρόνια και στην οποία τα κέντρα DX είναι επίσης κενά από ηλεκτρόνια. Όταν το δείγμα ψύχεται από τους 300K στους 90K υπό ανάστροφη πόλωση τα κέντρα DX παραμένουν κενά και όταν η ανάστροφη πόλωση καταργείται και ελεύθερα ηλεκτρόνια εισβάλλουν στη ζώνη αγωγιμότητας της περιοχής απογύμνωσης τα κέντρα DX δεν μπορούν να τα συλλάβουν, επειδή η ενεργός διατομή σύλληψής τους στη χαμηλή αυτή θερμοκρασία είναι εξαιρετικά μικρή. Ενυπάρχουν λοιπόν πολλά ηλεκτρόνια για να συλληφθούν από την παγίδα LT και στη συνέχεια σε υψηλότερες θερμοκρασίες να απελευθερωθούν προκαλώντας εμφάνιση της αντίστοιχης κορυφής.

Όταν όμως η ανάστροφη πόλωση των 3V εφαρμοσθεί στους 300K και καταργηθεί π.χ. στους 150K τότε τα εισρρέοντα στην πρώην περιοχή απογύμνωσης ηλεκτρόνια μπορούν να συλληφθούν από τα κέντρα DX, επειδή στη θερμοκρασία των 150K έχουν αρκετή ενέργεια γιά να υπερβούν το φραγμό δυναμικού σύλληψης. Εξ αιτίας του φαινομένου αυτού η συγκέντρωση των διαθέσιμων ελευθέρων ηλεκτρονίων μειώνεται δραματικά, επειδή η συγκέντρωση των κέντρων DX είναι συγκρίσιμη με την συγκέντρωση των δοτών, και δεν απομένουν επαρκή ελεύθερα ηλεκτρόνια γιά να συλληφθούν από την παγίδα LT και να απελευθερωθούν στη συνέχεια προκαλώντας εμφάνιση της αντίστοιχης κορυφής. Εντελώς ανάλογα είναι τα φαινόμενα γιά όλες τις θερμοκρασίες μέχρι τους 120K. Έτσι η περιοχή σταδιακής εμφάνισης της κορυφής LT είναι μεταξύ των 108K και 118K.

Η θεφμοχρασιαχή ολίσθηση της χορυφής είναι συνεπές αποτέλεσμα εξάρτησης της ενέργειας ενεργοποίησης από το ηλεχτρικό πεδίο στην γειτονία της ατέλειας χαι το οποίο ηλεχτρικό πεδίο μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την μεταβλητή πληρότητα των κέντρων DX από ηλεχτρόνια γιά διάφορες θερμοχρασίες έναρξης της ψύξης. Η εξάρτηση αυτή της ενέργειας ενεργοποίησης από το ηλεχτρικό πεδίο επιβεβαιώθηχε με ανεξάρτητες φασματομετρήσεις υπό διάφορες ανάστροφες πολώσεις.

<u>Βιβλιογραφία</u>

- E.K.Evangelou A.D.Horevas G.E.Giakoumakis N.G.Alexandropoulos: Solid State Com., <u>80</u>, 247 (1991)
- 2. P.M.Mooney G.N.Theis S.L.Wright: Appl. Phys. Lett., 53, 2546 (1988)
- 3. R.H.Wu D.Allsopp A.R.Peaker: Electr. Lett., <u>18</u>, 75 (1982)
- 4. Z.Su J.W.Farmer: Appl. Phys. Lett., 59, 1362 (1991)

460

ΓΑΛΒΑΝΟΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΗΜΙΑΓΩΓΙΚΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΚΥΚΛΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Δ.Σ. Κυριάκος και Ο.Ε. Βαλασιάδης

Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης 313-1, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54006 Θεσσαλονίκη, Μ~εδονίσ, Ελλάς

Περίληψη

Παρουσιάζεται μία μελέτη για γαλβανομαγνητικές μετρήσεις επιπέδων κυκλικών δειγμάτων σε συνδυασμό με τις μεθόδους v.d. Pauw και Wasscher και το φαινόμενο της ελίκωσης της μαγνητοσντίστασης. Τα αποτελέσματα αφορούν τη θέση του συστήματος των τεσσάρων επαφών και τον προσανατολισμό του μαγνητικού πεδίου ως προς τις κύριες διευθύνσεις ειδικής αντίστασης πάνω στο επίπεδο του δείγματος. Ολες οι απαραίτητες πληροφορίες παρέχονται από τη συμπεριφορά του δείγματος. Επιπλέον, στην περίπτωση ισοτρόπου υλικού βρέθηκε ένας απλός τύπος, από τον οποίο η ειδική αντίσταση μηδενικού πεδίου μπορεί να προσδιοριστεί με μία μόνο μέτρηση.

Εισαγωγή

Για τον πειραματικό προσδιορισμό των γαλβανομαγνητικών συντελεστών των ημιαγωγών μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι μέθοδοι van der Pauw και Wasscher [1,2]. Η παρουσία μαγνητικού πεδίου καθιστά ιδιότυπη την ηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού και εμφανίζεται το φαινόμενο της ελίκωσης (skewness) της μαγνητοαντίστασης. Η ελίκωση ορίζεται ως η αλλαγή των κυρίων διευθύνσεων ειδικής αντίστασης εξαιτίας της δράσης του μαγνητικού πεδίου [3-9].

Η μέθοδος v.d. Pauw ισχύει για επίπεδα δείγματα τυχαίας μορφής. Με μία σειρά μετασχηματισμών του σχήματος του δείγματος καταλήγουμε σε μια τέτοια μορφή που επιτρέπει τον προσδιορισμό της ειδικής αντίστασης. Βασική προϋπόθεση κατά τη διάρκεια των μετασχηματισμών είναι η διατήρηση της ηλεκτρικής ισοδυναμίας μεταξύ των δειγμάτων διαφόρων μορφών, που εκφράζεται από τις ακόλουθες δύο προτάσεις [10]:

α) Τα ηλεκτροστατικά δυναμικά σε αντίστοιχα σημεία λαμβάνονται ταυτόσημα.

β) Δια των αντιστοίχων στοιχείων επιφάνειας το ίδιο ρεύμα πρέπει να ρέει.

Μία επιπρόσθετη απαίτηση είναι η διατήρηση κατά το μετασχηματισμό της ορθογωνιότητας μεταξύ δύο οικογενειών καμπυλών, u(x,y), v(x,y), που αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα τις ισοδυναμικές γραμμές και τις γραμμές ροής ρεύματος στο επίπεδο του δείγματος. Θεωρώντας ότι οι πραγματικές συναρτήσεις u(x,y), v(x,y) αποτελούν το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της αναλυτικής συναρτησης f(z) = f(x+iy) = u(x,y) + iv(x,y) τότε το επίπεδο του δείγματος συμπίπτει με το μιγαδικό επίπεδο z = x + iy και ισχύουν οι γνωστές σχέσεις Gauchy - Riemann

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} , \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}$$
(1)

Συνεπώς κατά τους μετασχηματισμούς χρησιμοποιείται η μέθοδος της σύμμορφης απεικόνισης [11], η οποία εξασφαλίζει και διατηρεί την ορθογωνιότητα των ισοδυναμικών γραμμών και των γραμμών ροής ρεύματος.

Η μέθοδος Wasscher εφαρμόζεται στα ηλεκτρικώς ανισότροπα υλικά. Για το λόγο αυτό το ανισότροπο δείγμα πρέπει να μετασχηματιστεί σένα ηλεκτρικά ισοδύναμο ισότροπο δείγμα. Συνεπώς το ανισότροπο δείγμα πρέπει να έχει ορισμένο σχήμα με γνωστά τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικα. Εδώ παρουσιάζουμε μία μελέτη των δύο μεθόδων πανω σε επίπεδα κυκλικά δείγματα.

Στο Σχ.1 δείχνεται ενα κυκλικό δείγμα ακτίνας *r* και παχους *d*. Κατα μήκος της περιμέτρου του υπάρχουν τέσσερις επαφές *A*,*B*,*C*,*D*. Ορίζουμε τις ακόλουθες "αντιστάσεις" v.d. Pauw:

$$R_1 = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}}$$
, $R_2 = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}}$, KOI $R_{12} = \frac{V_B - V_D}{I_{AC}}$ (2)

Μεταξύ των παραπάνω αντιστάσεων ισχύει η σχέση

$$|R_1 - R_2| = R_{12} \tag{3}$$

Στην περίπτωση ισότροπου υλικου, η ειδικη του αντίσταση προσδιορίζεται από τον τύπο

$$\rho = \frac{na}{2\ln^2} (R_1 + R_2) f$$
 (4)



Σχ.1. Ενα επίπεδο κυκλικό δείγμα με τις επαφές σε ορθογώνια διάταξη. Σε ισότροπο δείγμα η ειδική αντίσταση σε κάθε διεύθυνση είναι η ίδια.

×,

Σχ.2. Πολικό διάγραμμα ειδικής αντίστασης με και χωρίς την επίδραση του μαγνητικού πεδίου. Η ειδική αντίσταση μετρείται στη διεύθυνση της πυκνότητας ρεύματος J.

όπου f διορθωτικός παράγοντας που εξαρταται από το λόγο R1/R2. Οταν οι επαφές είναι σε ορθογώνια διάταξη τότε $R_1 = R_2 = R, f = 1$ και συνεπώς

$$\rho = \pi dR / \ln 2 \tag{5}$$

Τέλος, ο συντελεστής Hall υπολογίζεται από τη σχέση

$$R_{\rm H} = \frac{d}{B} \Delta R_{12} \tag{6}$$

όπου ΔR_{12} η μεταβολή στην R_{12} εξαιτίας της εφαρμογής κάθετου μαγνητικού πεδίου *B*. Στην περίπτωση ανισότροπου δείγματος με κύριες ειδικές αντιστάσεις ρ_{11} και ρ_{22} ($\rho_{11} > \rho_{22}$) κατά μήκος των αξόνων x_1 και x_2 αντιστοίχως, οι αντιστάσεις R_1 και R_2 εξαρτώνται από τη γωνία θ (Σχ.1) και δίδονται από τις σχέσεις:

$$R_1 = \frac{(\rho_{11}\rho_{22})^{1/2}}{nd} \ln[\frac{2}{1 - k \sin(2u)}]$$
(7)

$$R_{2} = \frac{(\rho_{11}\rho_{22})^{1/2}}{nd} \ln[\frac{2}{1+k\sin(2u)}]$$
(8)

Στις παραπάνω εξισώσεις, sn(2u) = sn[4K(m)θ/n] είναι μια ελλειπτική συνάρτηση του ελλειπτικού ολοκληρώματος K(m) με modulus $k^2 = m$. Ο μεγιστος λόγος $(R_1/R_2)_{max}$ επιτυγχάνεται για $\theta = 45^{\circ}$ [sn(2u) = 1]. Ετσι προσδιορίζεται το k και στη συνέχεια οι αντιστάσεις $ρ_{11}, \rho_{22}$.

Η χρήση της μεθόδου Wasscher οδηγεί στην πολική κατανομή της ειδικής αντίστασης πάνω στο επίπεδο του δείγματος. Οι κύριες διευθύνσεις επηρρεάζονται από την παρουσία μαγνητικού πεδίου και εμφανίζεται η ελίκωση της μαγνητοαντίστασης. Ετσι ο τανυστής αντίστασης δεν είναι πια διαγώνιος. Στην περίπτωση που το μαγνητικό πεδίο είναι παράλληλο στο επίπεδο (x₁,x₂) του δείγματος η γωνία ελίκωσης ω (Σχ.2) ορίζεται από την εξίσωση (3,5]

$$\tan 2\omega = 2\rho_{12}(B)/[\rho_{11}(B) - \rho_{22}(B)]$$
(9)

Επίσης οι τιμές των νέων κυρίων αντιστάσεων ρ₁₁(B) και ρ₂₂(B) δίνονται από τις εκφράσεις

$$\rho_{11}'(B) = \frac{1}{2} [\rho_{11}(B) + \rho_{22}(B)] + \frac{\rho_{12}(B)}{\sin 2\omega}$$
(10)

$$\rho_{22}'(B) = \frac{1}{2} [\rho_{11}(B) + \rho_{22}(B)] - \frac{\rho_{12}(B)}{\sin 2\omega}$$
(11)

Η πλήρης έκφραση των εξισώσεων (9),(10) και (11) εξαρτάται από το ιδιαίτερο κρυσταλλικό σύστημα, ο πειραματικός προσδιορισμός όμως των γαλβανομαγνητικών συντελεστών είναι ανεξάρτητος της κρυσταλλικής τάξης του υλικού [3-7].

Ισότροπο Υλικό

Στο ισότροπο δείγμα του Σχ.3α οι γραμμές που ενώνου να ζεύγη των διαμετρικών επαφών σχηματίζουν τη γωνία φ. Το επίπεδο νου δείγματος θεωρούμε το υσμητίπτει με το μιγαδικό επίπεδο w. Ο μετασχηματισμός

$$z = \frac{1}{r} w \tag{12}$$

απεικονίζει σύμμορφα τον κύκλο *w* = re^{iα} στον μοναδιαίο κύκλο (Σχ.3b). Το εσωτερικό του μοναδιαίου κύκλου Izt = 1 απεικονίζεται σύμμορφα στο άνω ημιεπίπεδο μιας άλλης μιγαδικής μεταβλητής *t* (Σχ.3c) με το μετασχηματισμό



Οπως έχει δείξει ο v.d. Pauw η ποσότητα (*d/ρ*)R παραμένει αμετάβλητη κατα τη σύμμορφη απεικόνιση και συνεπώς οι αντιστάσεις R₁ και R₂ δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$R_{1} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{(B_{2}D_{2})(A_{2}C_{2})}{(B_{2}C_{2})(A_{2}D_{2})}$$
(14)

$$R_{2} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{(B_{2}D_{2})(A_{2}C_{2})}{(A_{2}B_{2})(C_{2}D_{2})}$$
(15)

Οι αποστάσεις από την αρχή N_2 (Σχ.3c) είναι $A_2 = \tan(\varphi_0/2)/0_{-}$, $B_2 = \tan[(\varphi + \varphi_0)/2]/0_{-}$, $C_2 = [\tan(\varphi_0/2)]^{-1}/n_{-}$ και $D_2 = [\tan[(\varphi + \varphi_0)/2]]^{-1}/n_{-}$. Επειδή οι αντιστάσεις R_1 , R_2 δεν εξαρτώνται από την αρχική γωνία φ_0 , τα τελικά αποτελέσματα έχουν πολύ απλή έκφραση:

$$R_{1} = \frac{\rho}{nd} \ln[\tan^{2}\frac{\phi}{2} + 1]$$
 (16)

$$R_{2} = \frac{\rho}{\pi d} \ln[[\tan^{2} \frac{\varphi}{2} + 1][\tan^{2} \frac{\varphi}{2}]^{-1}]$$
(17)

$$R_{12} = |R_1 - R_2| = \frac{\rho}{\pi d} \ln[\tan^2 \frac{\varphi}{2}]$$
(18)

Οπως φαίνεται η εξίσωση (18) μπορεί να λυθεί ως προς *ρ*, επιτρέποντας έτσι τον προσδιορισμό της ειδικής αντίστασης από μία μόνο ηλεκτρική μέτρηση όταν είναι γνωστή η γωνία *φ*. Αυτό είναι ένα πλεονέκτημα γιατί ταυτόχρονα μετρούμε και το συντελεστή Hall χωρίς να αλλάξουμε τις επαφές του ρεύματος. Από την άλλη μεριά, από την ίδια εξίσωση υπολογίζεται η γωνία *φ* χρησιμοποιόντας την τιμή της *ρ* που βρίσκουμε πειραματικα από την (5).





Σχ.4. Η εξάρτηση της ποσότητας IR₁ - R₂I/(*ρ*/*nd*) από τη γωνία φ. Η συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει την Εξ.(18) και τα σημεία τα πειραματικά αποτελέσματα.

από την γωνία φ όπως εκφράζεται από την εξίσωση (18) δείχνεται με τη συνεχή καμπύλη. Τα σημεία αντιπροσωπεύουν πειραματικά αποτελέσματα από δείγμα *n*-τύπου Ge, πάχους *d*=0,437 mm. Χρησιμοποιώντας ρεύμα *I*=1 mA και για *R*₁=*R*₂=21,48 Ω βρέθηκε ότι *p*=4,254x10⁻² Ω m. Πρέπει να σημειωθεί ότι μετά την αρχική μετρηση του *ρ* δεν χρειάζεται να μετρήσουμε την γωνία φ η οποία απλώς υπολογίζεται και χρησιμοποιείται σε όλη την περιοχή των μετρήσεων.

Η διαδικασία των πειραματικών μετρήσεων είναι η ακόλουθη:

 Μετά τον προσδιορισμό των κυρίων διευθύνσεων αντίστασης πάνω στο επίπεδο του δείγματος - π.χ. μένα διάγραμμα Laue ακτίνων X - το δείγμα τοποθετείται στο υπόβαθρο του έτσι ώστε μια από τις κύριες διευθύνσεις να συμπίπτει με τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Εχοντας τα ζεύγη επαφών αμοιβαία κάθετα μετρούμε την αντίσταση μηδενικού πεδίου και τη μαγνητοαντίσταση (για λεπτομέρειες δες την Αναφ. [5]).

2. Περιστροφή του συστήματος των επαφών κατά ορισμένη γνωστή γωνία επιτυγχάνεται, περιστρέφοντας χωριστά κάθε ζεύγος διαμετρικών επαφών. Περιστρέφουμε λοιπόν το ένα ζεύγος (π.χ. το Α,C) κατά μία γωνία και μετρούμε τη διαφορά R₁-R₂ (B=0). Η αντίστοιχη γωνία φ των επαφών προσδιορίζεται από την καμπύλη του Σχ.4. Στη συνέχεια περιστρέφουμε το άλλο ζεύγος επαφών (B,D) κατά την ίδια φορά μέχρις ότου μηδενιστεί η διαφορά R₁-R₂. Η γωνία περιστρόφοματος των επαφών είναι η συμπληρωματική της φ.

3. Επειδή η διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου είναι σταθερή, μία σχετική ως προς το δείγμα αλλαγή της επιτυγχάνεται περιστρέφοντας το δείγμα. Ξεκινώντας λοιπόν από την αρχική θέση περιστρέφουμε το ένα ζεύγος επαφών και το δείγμα ταυτόχρονα. Ο προσδιορισμός της γωνίας γίνεται όπως στο στάδιο 2. Συνδυασμός των 1 και 2 επιτρέπει την αναζήτηση της γωνίας ελίκωσης ω για κάθε διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου.

Ανισότροπο Υλικό

Στην περίπτωση αυτή, όλες οι μετρήσεις με ή χωρίς το μαγνητικό πεδίο γίνονται με το σύστημα των επαφών σε ορθόγωνη διάταξη. Η ακριβής θέση των επαφών στο δείγμα όπως και ο προσανατολισμός του πεδίου ως προς τις κύριες διεθύνσεις προσδιορίζονται από την καμπύλη μηδενικού πεδίου του λόγου R_1/R_2 σε συνάρτηση με τη γωνία θ (Σχ.1). Η καμπύλη αυτή παρουσιάζεται στο Σχ.5 για διάφορες τιμές του λόγου $(R_1/R_2)_{max}$ (θ=45°). Ο λόγος $(R_1/R_2)_{max}$ μετρείται πειραματικά και έτσι βρίσκεται η τιμή του modulus k. Στη συνέχεια υπολογίζεται η συνάρτηση sn(2υ) ως συνάρτηση της γωνίας θ με τη βοήθεια της συνάρτησης

$$q(k) = \left[\frac{-\pi K(1-m)}{K(m)}\right]$$
(19)

 Το δείγμα προσανατολίζεται με μια κύρια διεύθυνση αντίστασης να συμπίπτει με τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Μετρείται ο λόγος (R₁/R₂)_{max} για μηδενικό πεδίο και κατασκευάζεται το διάγραμμα του Σχ.5.

 Μεταβολή της διεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου επιτυγχάνεται περιστρέφοντας τον κρύσταλλο (όχι τις επαφές) κατά γωνία θ_{cr}. Η τιμή της γωνίας προσδιορίζεται από τον πειραματικό λόγο R₁/R₂ για B=0.

3. Για ορισμένη διεύθυνση του πεδιου (θ_{cr}=σταθ.) η γωνία περιστροφής θ_{co} του συστήματος των επαφών μετρείται πάλι από το λόγο R₁/R₂ για B=0. Κατ' αυτό τον τρόπο, για κάθε διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου γίνονται μετρήσεις της μαγνητοαντίστασης για διάφορες θέσεις του συστήματος των επαφών με σκοπό να βρεθούν οι νέες κύριες διευθύνσεις αντίστασης, δηλαδή η ελίκωση ω.



Σχ.5. Ο λόγος των αντιστάσεων R₁/R₂ σε ανισότροπο δείγμα ως συνάρτηση της γωνίας θ μεταξύ μιας κύριας διεύθυνσης και της γραμμής που ενώνει δύο αντιδιαμετρικές επαφές.

Συμπέρασμα

Στην παρούσα εργασία, επιχειρήσαμε μία περεταίρω μελέτη των φυσικών χαρακτηριστικών των κυκλικών δειγμάτων που οδηγεί στη βελτίωση της πειραματικής διαδικασίας προσδιορισμού των γαλβανομαγνητικών συντελεστών. Ολες οι απαιτούμενες πληροφορίες, που αφορούν τη θέση του συστήματος των επαφών και τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου, παρέχονται από το ίδιο το δείγμα, δηλαδή από τις καμπύλες των Σχ.4 και 5. Η καμπύλη του Σχ.4. παρουσιάζεται για πρώτη φορά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ειδικής αντίστασης από μία μόνο μέτρηση. Οι καμπύλες του Σχ.5 βασίζονται στις εξισώσεις (7) και (8), που έδωσε ο Wasscher, και δείχνουν επίσης ότι στα ανισότροπα υλικά απαιτούνται δύο μετρήσεις. Τα παραπάνω είναι σύμφωνα με τις πραγματικές φυσικές συνθήκες, ότι τα ισότροπα υλικά χαρακτηρίζονται από ένα συντελεστή ειδικής αντίστασης, ενώ τα ανισότροπα από δύο συντελεστές στο επίπεδο.

Αναφορές

- [1] L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts. 13, 1 (1958).
- [2] J.D. Wasscher, Philips Res. Repts. Suppl. 8, 1 (1969).
- [3] D.S. Kyriakos, and N.A. Economou, Appl. Phys. Lett. 35, 894 (1979).
- [4] D.S. Kyriakos, N.A. Economou, and R.S. Allgaier, Rev. Phys. Appl. 15, 733 (1980).
- [5] D.S. Kyriakos, O.E. Valassiades, K.G. Papadimitriou, and N.A. Economou, J. Appl. Phys. 52, 6178 (1981).
- [6] D.S. Kyriakos, O.E. Valassiades, and N.A. Economou, Rev. Phys. Appl. 17, 49 (1982).
- [7] D.S. Kyriakos, Appl. Phys. Lett. 45, 378 (1984).
- [8] D.S. Kyriakos, J. Appl. Phys. 60, 1071 (1986).
- [9] J.H. Haritonidis, and D.S. Kyriakos, Phys. Stat. Sol. b 148, 653 (1988).
- [10] L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts. 16, 187 (1961).
- [11] Z. Nehari, Conformal Mapping, Dover Publications, New York, 1975

Δέσμευση λόγω της Παρουσίας Προσμίξεων και Θερμικά επαγόμενες Συλλογικές κινήσεις σε Ασύμμετρα διαμορφωμένα συστήματα

Α.Αναγνωστόπουλος, Γ.Παπαβασιλείου και Φ.Μηλιά Ι.Ε.Υ., ΕΚΕΦΕ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ", 153 10 Αγ. Παρασκευή Αττικής.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ:

Ενα συλλογικό φαινόμενο κοινό σε πολλά διαμορφωμένα συστήματα είναι η κίνηση του κύματος διαμόρφωσης κάτω από την επίδραση των θερμικών διακυμάνσεων (τυχαία κίνηση), ή μιάς εξωτερικής δύναμης που συζεύγνυται με την παράμετρο τάξης (κατευθυνόμενη κίνηση). Τέτοια συστήματα είναι οι Δομικώς ασύμμετροι μονωτές (ΔΑΜ), Συστήματα Κύματος Πυκνότητας Φορτίου (CDW), και οι Flux Line Lattices (FLL) σε Συμβατικούς (τύπου II) και Υπεραγωγούς Υψηλού Τc. Αλλα συλλογικά φαινόμενα μεταφοράς που δημηουργούνται από παρόμοιους μηχανισμούς είναι η κίνηση της Διαχωριστική Επιφάνεια Μεταξύ Δυο Υγρών σε Πορώδη Υλικά, και η κίνηση των Domain Walls σε Ατακτους Μαγνήτες. Οι θερμικές διακυμάνσεις και η ακινητοποίηση λόγω της παρουσίας προσμίξεων είναὶ δύο σημαντικοί παράγοντες που επιρεάζουν και τις τυχαίες και τις κατευθυνόμενες συλλογικές κινήσεις. Συνεπώς η κατανόηση της επίδρασης τους στους μηχανισμούς ακινητοποίησης-απελευθέρωσης του κύματος διαμόρφωσης σε απλά συστήματα όπως οι μονοδιάστατοι ΔΑΜ, θα συνεισφέρουν στην κατανόηση των συλλογικών κινήσεων σε πιο περίπλοκα φαινόμενα.

Η θεωρία προβλέπει στους ΔΑΜ την ύπαρξη ενός χωρίς ενεργειακό χάσμα phason τρόπο ταλάντωσης, που αντιστοιχεί στις διακυμάνσεις της φάσης του κύματος διαμόρφωσης. Ομως σε πραγματικές ασύμμετρες δομές, η ελεύθερη κίνηση του κύματος διαμόρφωσης εμποδίζεται από την ακινητοποίηση σε σχέση με το διάκριτο πλέγμα ή λόγω της παρουσίας τυχαία κατανεμημένων προσμίξεων, εισάγωντας έτσι ένα μη μηδενικό ενεργειακό χάσμα στο φάσμα των phason. Στη περίπτωση αυτή, τα φαινόμενα απελεύθερωσης θα πρέπει να επάγονται μόνο από θερμικές διακυμάνσεις ή εξωτερικές δυνάμεις.

Στους ΔΑΜ το ενεργειακό χάσμα του phason Δ_{ϕ} εχει μετρηθεί πειραματικά να είναι $\Delta_{\phi} \approx 10^{10}$ -

Παρόλα αυτά, πειράματα NMR, NQR and EPR έδειξαν αποκλίσεις στην συμπεριφορά της μορφής του σήματος και τον χρόνο αποδιέγερσης spin-πλέγματος T₁, κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία μετατροπής T₁, που θα μπορούσαν να αποδοθούν στις θερμικά επαγόμενες διακυμάνσεις της φάσης του κύμι τος διαμόρφωσης. Επίσης, η εφαρμογή μιας εξωτερικής δύναμης οδηγεί στην εμφάνιση νέων φαινομένων, όπως ερπυσμό της μαγνητικής ροής σε υπεραγωγούς υψηλού T_c, και ερπυσμό φάσης στα CDW.

Κρίσιμης σημασίας σε όλα αυτά τα κινητικά φαινόμενα φαίνεται οτι διαδραματίζει ο "τύπος" των προσμίξεων και η ακινητοποίηση λόγω της παρουσίας των προσμίξεων:

Οι προσμίξεις κατατάσσονται σε τυχαίες προσμίξεις που έχουν την τάση να καταστρέφουν την τάξη μεγάλης εμβέλειας δημιουργόντας ένα τυχαίο πεδίο που στην περίπτωση των ΔΑΜ συζεύγνυται με το τοπικό soft τρόπο ταλάντωσης. Ταυτόχρονα, οι προσμίξεις επάγουν τυχαίες αλλαγές των σταθερών αλληλεπίδρ**ασ**ης που μετατοπίζουν την κρίσιμη θερμοκρασία Τ_Ι. Δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο ποιό φαινόμενο υπερισχύει, η δημιουργία τυχαίων πεδίων ή η μεταβολή των τυχαίων σταθερών.

Πρέπει επίσης να λάβουμε υπ' όψη μας την ακινητοποίηση του κύματος διαμόρφωσης πάνω στις προσμίξεις. Η ισχυρή ή η ασθενής ακινητοποίηση οδηγούν σε τελείως διαφορετικές συμπεριφορές. Στην περίπτωση της ισχυρής ακινητοποίησης υποθέτουμε οτι το κύμα διαμόρφωσης είναι δεσμευμένο από πολύ ισχυρές προσμίξεις, ενώ η φάση του κάθε τμήματος μεταξύ των κέντρων δέσμευσης μπορεί να μεταβάλλεται ελεύθερα, όπως μια χορδή με σταθερές άκρες. Στην περίπτωση της ασθενούς ακινητοποίησης το σύστημα χωρίζεται σε περιοχές και μέσα σε κάθε περιοχή η επαγόμενη απο τις προσμίξεις μεταβολή της φάσης αλλάζει αργά, ενώ παίρνει τυχαίες τιμές σε διαφορετικά περιοχές. Ετσι είναι δυνατόν να θεωρήσουμε οτι η φάση του κύματος διαμόρφωσης μεταβάλλεται ελεύθερα μέσα σε κάθε περιοχή.

Αναπτύχθηκε ένα πρότυπο που λαμβαίνει υπ' όψη του την επίδραση των θερμικών διακυμάνσεων, τους διαφορετικούς τύπους προσμίξεων, και την ακινητοποίηση πάνω στις προσμίξεις στο χρόνο αποδιέγερσης spin-πλέγματος T_{1φ}, που επάγεται απο τον phason τρόπο ταλάντωσης. Σε συνδυασμό με υπολογισμούς της μορφής του σήματος αυτό το πρότυπο χρησιμοποιήθηκε για την ερμηνεία μετρήσεων ³⁵Cl(1) NQR χρόνου αποδιέγερσης T₁ και μετρήσεις εύρους της γραμμής σε ένα καθαρό κρύσταλλο Rb₂ ZnCl₄, σε μια προσπάθεια κατανόησης της επίδρασης των θερμικών διακυμάνσεων και των προσμίξεων στις συλλογικές κινήσεις των συμπυκνωμένων δομών.

Α. ΠΡΟΤΥΠΟ Τι.

Η μετατόπιση ενός πυρήνα από την θέση του στην παραηλεκτρική φάση μπορεί να περιγραφεί σαν $\vec{u}(\vec{r},t) = \vec{u}_0 \cos \bar{q}_s \vec{r} + \delta \vec{u}(\vec{r},t)$ όπου u₀ είναι το πλάτος του κύματος διαμόρφωσης u₀ $\propto (T_I - T)^\beta$ και δ $\vec{u}(\vec{r},t)$ είναι μια πολύ μικρή μετατόπιση που ταλαντώνεται γρήγορα, και η οποία αν διαχωριστεί σε ένα

phason και ένα amplitudon τρόπο ταλάντωσης, δίνει την γνωστή έκφραση $T_{l\phi}^{-l} = \frac{C\Gamma_{\phi}}{\Delta_{\phi}}$ όπου Γ_{ϕ} είναι η

phason σταθερά απόσβεσης και C είναι μια σταθερά ανάλογη με το τετράγωνο των ταλαντωνόμενων συνιστωσών του τανυστή βαθμίδας του ηλεκτρικού πεδίου.

Στην περίπτωση που λάβουμε υπ' όψη μας την επίδραση των θερμικά επαγομένων διακυμάνσεων της φάσης του κύματος διαμόρφωσης, πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την πλήρη έκφραση

$$\vec{u}(\vec{r},t) = [\vec{u}_0 + \delta \vec{u}_0(\vec{r},t)] \cos[\vec{q}_s \vec{r} + \delta \phi(\vec{r},t)]$$

Υποθέτουμε ότι οι θερμικές διακυμάνσεις φάσης του κύματος διαμόρφωσης είναι στάσιμα κύματα μέσα σε ένα μέσο όγκο συμβολής V_C που καθορίζεται απο τα ενεργά κέντρα δέσμευσης.

$$\delta \varphi(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}} \delta \varphi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}} \delta \varphi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = \varphi_{0\vec{k}} \sin(\omega_{\vec{k}}t) \sin(k_{x}x) \sin(k_{y}y) \sin(k_{z}z)$$

467

Ο επαγόμενος από τα phason ρυθμός αποδιέγερσης spin-πλέγματος $T_{l\phi}^{-1}$, αποδεικνύεται οτι είναι ίσις με,

$$\frac{1}{T_{l\phi}} \propto u_0^2 \sin \bar{q}_s \bar{r} \cdot e^{-\frac{\alpha}{V_c u_0^2}} \Delta_{\phi}^{-1} \quad \delta \pi o \upsilon \quad \alpha \propto \left(\frac{V\Lambda}{2\pi\kappa} - \frac{V}{2\pi} \frac{\Delta_{\phi}}{\kappa^{3/2}} \arctan \frac{\kappa^{1/2} \Lambda}{\Delta_{\phi}(t)}\right) \quad \kappa \alpha \quad \Lambda \quad \epsilon i \nu \alpha \iota \quad \mu \alpha \quad \sigma \upsilon \chi \nu \delta \tau \eta \tau \alpha$$

αποκοπής

Στην περίπτωση μικρών θερμικών διαταραχών και υψηλών τιμών του $\Delta_{\varphi} \left(\Delta_{\varphi} >> \kappa^{1/2} \Lambda \right)$ έχουμε α=0.

Το Δ_{φ} αποδεικνύεται ότι είναι ίσο με $\Delta_{\varphi} = \Delta_{\varphi_0} e^{-\frac{m^2 \alpha}{2V_c u_0^2}}$ όπου για ασθενή ακινητοποίηση έχουμε

$$\Delta_{\varphi_0} \approx u_0^{m-2} \sqrt{n_i}, \quad V_c \approx \left(\frac{1}{u_0^{2m-4} n_i}\right)^3 \text{ for given a substitution of } \Delta_{\varphi_0} \approx u_0^{\frac{m-2}{2}} n_i^{\frac{1}{3}}, \quad V_c \approx \frac{1}{n_i}$$

Στη περίπτωση τυχαίων αλληλεπιδράσεων έχουμε m=n ενώ στη περίπτωση τυχαίων πεδίων ισχύει m·n, και το n είναι ίσο με τον αριθμό των σύμμετρων περιοχών του κύματος διαμόρφωσης με φάση ίση με 2π/n

Β.ΠΡΟΤΥΠΟ ΜΟΡΦΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΑΤΟΣ

Η συχνότητα NQR της πυρηνικής θέσης Cl(1) του Rb₂ZnCl₄, πολύ κοντά στη T_I δίνεται από την $v(\phi, t) = v_0 + au_0^2 \cos^2 \phi(t)$. Αν λάβουμε υπόψη μας τις θερμικές διακυμάνσεις, η αδιαβατική NMR/NQR

μορφή του σήματος αποδεικνύεται ότι είναι ίση με: $f(n) = \left[\left(\frac{au_0^2}{2} J_0(t) \right)^2 - \left(n - n_0 - \frac{au_0^2}{2} \right)^2 \right]^{-1/2}$ όπου J_0

είναι η μηδενικής τάξης συνάρηση Bessel και τ $\propto \frac{\alpha}{V_c u_0^2}$.

Στη περίπτωση που δεν έχουμε θερμικές διακυμάνσεις ισχύει α $\rightarrow 0$. Το πλήρες εύρος ημίσεως ύγους (HHFW) "L" της ανομοιογενούς ασύμμετρης (1) γραμμής είναι ίσο με, $L = au_0^2 J_0(\tau) + L_0 = v_2 J_0(\tau) + L_0$ όπου L_0 είναι το HHFW της παραηλεκτρικής γραμμής. Εφόσον το τ είναι μικρό στην θερμοκρασιακή

περιοχή ενδιαφέροντος η $J_0(\tau)$ μπορεί να προσεγγιστεί ως $J_0(\tau) \propto e^{-\frac{\tau^2}{4}}$. Αυτή η τελευταία προσέγγιση δεν ισχύει πολύ καντά στη κρίσιμη θερμοκρασία T_I, όπου $\Delta_{in} \rightarrow 0$.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η σχέση της μορφής του σήματος προσομοιώνει καλά τα πειραματικά δεδομένα στις περιπτώσεις: i) α≠0 και προσμίξεις που καταστρέφουν την συμμετρία με m=1 στο όριο της ασθενούς δέσμευσης (στη περίπτωση του Rb₂ZnCl₄ n=6)

ii) α≠0 και m·6 στο όριο της ισχυρής δέσμευσης.

Στη θερμοκρασιακή περιοχή πολύ κοντά στη Τ_Ι κυρίαρχες είναι οι θερμικές διακυμάνσεις που προκαλούν ένα στένεμα λόγο κίνησης (motionally narrow) του ασύμμετρου (Ι) διαχωρισμού της γραμμής NQR. Με την προυπόθεση ότι οι δυό ακραίες κορυφές βρίσκονται πολύ κοντά η μια στην άλλη παρατηρείται μία μόνο γραμμή

Η σχέση του Τ₁ προσομοιώνει καλά τα πειραματικά δεδομένα μόνο στην περίπτωση m=1 (προσμίζεις που καταστρέφουν την συμμετρία), στον ασθενή και ισχυρό τρόπο δέσμευσης υπό την παρουσία θερμικών διακυμάνσεων.

Ομως, μόνο η προσομοίωση για m=Ι στην περίπτωση ισχυρής δέσμευσης δίνει συγκρίσιμες τιμές του α για τις προσομοιώσεις του ΗΗFW και του Τ_Ι

Συνεπώς ο συνδυασμός μετρήσεων της NQR HHFW μορφής του σήματος και του χρόνου αποδίεγερσης Τ_ι, οδηγεί στα εξής συμπερ**ά**σματα:

Στο καθαρό Rb2ZnCl4 και πολύ κοντά στη T_I, θερμικά διεγειρόμενες διακυμάνσεις της φάσης του κύματος διαμόρφωσης φαίνεται ότι παίζουν ένα κυρίαρχο ρόλο στη κίνηση (φαινόμενα αποδέσμευσης) του κύματος διαμόρφωσης. Το μικρό ποσοστό προσμίξεων, φαίνεται ότι είναι ισχυρά δεσμευμένες προσμίξεις του τύπου τυχαίου πεδίου (με m=l), γραμμικά συζευγμένες με το τοπικό soft τρόπο ταλάντωσης





Θερμοκρασιακή εξάρτηση (a) της Cl(1) NQR Συχνότητας ν $_Q$, (b) του πλήρους εύρους ημίσεως ύψους (HHFW) πολύ κοντά στη κρίσιμη θερμοκρασία T_I για τον καθαρό κρύσταλλο του Rb₂ZnCl₄.

Θερμοκρασιακή εξάρτηση του επαγόμενου από τον phason τρόπο ταλάντωσης, χρόνου αποδιέγερσης Spin-Πλέγματος Τ_{Ιφ} πολύ κοντά στη κρίσιμη θερμοκρασία Τι

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

D.Baeriswyl and A.R.Bishop, J.Phys.C13, 1403 (1980).

R.Blinc, F.Milia, V.Rutar and S.Zumer, Phys. Rev. B 48, 47 (1982).

R.Blinc, D.C.Ailion, P.Prelovsek and V.Rutar, Phys. Rev. Lett. 50, 67 (1983).

R.Blinc, F.Milia, B.Topic and S.Zumer, Phys. Rev. B 29, 4173 (1984).

R.Blinc, P.Prelovsek, V.Rutar, J.Seliger and S.Zumer in "Incommensurate Phases in Dielectrics" Vol.I, R.Blinc and A.P.Levanyuk Editors. North Holland Publ. Corp. Amsterdam (1986).

A.D:Bruce and R.A.Cowley, J.Phys. C11, 3609 (1978).

A.D.Bruce, J.Physique 44, 147 (1983).

H.Cailleau in "Incommensurate Phases in Dielectrics" Vol.II, R.Blinc and A.P.Levanyuk Editors. North Holland Publ. Corp. Amsterdam (1986).

H.Fukuyama, J.Phys.Soc.Jap. 41, 513 (1976).

H.Fukuyama and P.A.Lee, Phys. Rev. B 17, 535 (1978).

A.Kaziba and J.C.Fayet, J.Physique 47, 239 (1986).

M.Kogoi, S.Zumer and R.Blinc, J.Phys.C17, 2415 (1984).

P.A.Lee and T.M.Rice, Phys. Rev. B 19, 3970 (1979).

F.Milia, R.Blinc, and S.Zumer, Solid State Comm. 50, 1019 (1984).

Th. Nattermann, Phys. Rev. Lett. 64, 2454 (1990).

Y.Okabe and H.Fukuyama, Solid State Comm. 20, 345 (1976).

G.Papavassiliou, A.Anagnostopoulos, F.Milia, R.Blinc and S.Kotsios, Phys. Rev.B 44, 7283 (1991).

G.Papavassiliou, F.Milia, R.Blinc and S.Zumer Solid State Comm. 77, 891 (1991).

P.Prelovsek and R.Blinc, J.Phys.C17, 577 (1984).

P.Prelovsek, Phase Transitions 11, 203 (1988).

P.Segransan, A.Jannossy, C.Berthier, J.Marais and P.Butanol, Phys. Rev. Lett. 56, 1854 (1986).

Y.Yeshurun and A.P.Malozemoff, Phys. Rev. Lett. 60, 2202 (1988).

469



ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΜΦΥΤΕΥΣΕΩΣ ΜΕ ΙΟΝΤΑ, ΣΤΗ ΜΑΓΝΗΤΟΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΤΟΥ GaAs ΥΨΗΛΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΕΩΣ

Π. Δ. ΜΠΕΚΡΗΣ, Α. Σ. ΜΕΝΟΥΝΟΣ, Π. Κ. ΕΥΘΥΜΙΟΥ, V. S. VAVILOV^{*} και Κ. Δ. ΚΟΥΡΚΟΥΤΑΣ⁺

Τομέας Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Πανεπιστημίου Αθηνών P. N. Lebedev Physical Institute, Moskow. ⁺ Τ.Ε.Ι. Αθήνας

ΕΙΣΑΓΩΓΗ: Υπάρχουν δεδομένα για την μαγνητοαντίσταση του GaAs υψηλής αντιστάσεως χωρίς προσμίξεις και με Cr [1,2], για την εμφύτευση ιόντων στο ανωτέρω υλικό [3,4] όπως και σε ημιαγωγούς της ίδιας δομής [5]. Στην παρούσα εργασία ερευνούμε την επίδραση της εμφυτεύσεως με ιόντα στην μαγνητοαντίσταση του GaAs υψηλής αντιστάσεως χωρίς προσμίξεις.

HEIPAMATIKH TEXNIKH: Τα δείγματα έχουν κοπεί απο κυκλικό δίσκο GaAs υψηλής αντιστάσεως του οίκου WALKER Γερμανίας, πάχους 0.3 mm. Οι επαφές έγιναν με ίνδιον. Τα ρεύματα εμετρήθηκαν με ηλεκτρόμετρο CARRY παλλόμενης γλωσσίδας και οι τάσεις με ηλεκτρόμετρο ΚΕΓΤΗLΕΥ. Η εμφύτευση με ιόντα Ar⁺ ενεργείας 100 KeV, έγινε στο Ινστιτούτο LEBEDEV της Μόσγας. Ενα τμήμα του δίσκου ακτινοβολήθηκε με δόση 10^{12} ionta/cm² kai éva με δόση 5*10¹⁴ ιόντα/cm². Τα δείγματα ετοποθετούντο εντός κρυοστάτου. Βάσει της εργασίας του Gibbons [6] βρέθηκε ότι το πάγος του εμφυτευμένου



στρώματος είναι περίπου 0.07 μm. Εμετρήθησαν 3 δείγματα. Το πρώτο (Α) είναι χωρίς εμφύτευση, το δεύτερο (Β) έχει υποστεί εμφύτευση 10^{12} ιόντων/cm² και το τρίτο (Γ) έχει υποστεί εμφύτευση $5*10^{14}$ ιόντων/cm².

ΠΙΝΑΚΑΣ 1				
IMPLANTATION	n, p	μ(hall)	µ(hall)	$\Delta \varrho / (\varrho 0^* B^2)$
DOSE	(cm ⁻³)	(cm ² /V*sec)	(m^2/V^*sec)	(Tesla ⁻²)
0	5.25*10 ⁷	3.92410 ³	3.92410 ⁻¹	1.544*10 ⁻¹
10 ¹²	1.6*10 ¹⁵	1.89*10 ²	1.89*10 ⁻²	9.645*10 ⁻³
5*10 ¹⁴	4.83*10 ¹⁶	1.39*10 ²	1.39*10 ⁻²	5.672*10 ⁻³

<u>ΑΠΟΤΈΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ:</u> Ενδεικτικά αποδίδουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το δείγμα B στο Σχ.1 (a,b,c) για θερμοκρασία 300 K και ένταση μαγνητικού πεδίου B> 0.3 Τ. Εσευνούμε περαιτέρω τα μεγέθη πριν και μετά την εμφύτευση:

<u>a) Πριν την εμφύτευση</u>: Τα αποτελέσματα για το δείγμα Α (χωρίς εμφύτευση) αποδίδονται στα Σχ. 2, 3, 4, 5. Παρατηρούμε την τυπική συμπεριφορά για την συγκέντρωση η των



φορέων συναρτήσει της θερμοκρασίας, δηλαδή μια δραματική αύξηση της n με την θερμακρασία [7]. Οι τιμές της ευκινησίας Hall (Σχ. 4 Πίνακας 1) δείχνουν σαφώς ότι το δείγμα Α είναι n-τύπου. Το ίδιο δείχνουν και οι τιμές της μαγνητοαντιστάσεως (ρ_B - ρ₀)/ρ₀ (το B συμβολίζει τις τιμές της ειδικής αντιστάσεως ρ υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου) (Σχ. 5).

<u>β) Μετά την εμφύτευση</u>: Δημιουργείται ένα ανώτερο στρώμα πάχους της τάξης 0.07 μ η αγωγιμότητα του οποίου είναι σημαντικά ψηλότερη απ' ότι στο unimplanted, ενώ η συγκέντρωση είναι επίσης πολύ μεγαλύτερη. Η ευκινησία βρίσκεται πολύ χαμηλά, έτσι ώστε να πιστεύουμε πως δεν πρόκειται για κίνηση ελευθέρων ηλεκτρονίων, αλλά σε κίνηση ηλεκτρονίων από ατέλεια σε ατέλεια οι οποίες δημιουργήθηκαν από τον βομβαρδισμό με τα ιόντα Ar⁺.

Η συγκέντρωση των φορέων αυξάνει και μάλιστα συναρτήσει της δόσεως εμφυτεύσεως (Σχ.2). Ως πρός την μαγνητοαντίσταση, επειδή ισχύει προσεγγιστικά [8] (όταν η σκέδαση είναι ανεξάρτητη της ενέργειας):

$$(\Delta \varrho/\varrho_0) = (\varrho_B - \varrho_0) / \varrho_0 = \mu^2 B^2 = \xi B^2$$

ενδιαφέρον παρουσιάζει η έρευνα του συντελεστού ξ. Παρατηρούμε ότι μετά την εμφύτευση ο συντελεστής ξ μειώνεται (Σχ.5).





Συγκρίνουμε τις τιμές του ξ με αυτές της μ (Hall) (Πίνακας 1). Παρατηρούμε ότι για κάθε περίπτωση οι τιμές του ξ πλησιάζουν αυτές της $(\mu_H)^{1/2}$, μέσα στα όρια προσέγγισης που αναφέραμε.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ·	YU. A. BUMAI, O. S. VASKOV, V. A. VILKOTSKII and D. S. DOMANEVSKII
	Sov. phys. Semicond 18,1239, (1984).
2.	A. G. ILYASHENKO and YU. V. VOROBEV, Phys. Stat. Sol. (a) 16, k1, (1984).
3.	LONG-LAM LEE, AKIRA UEDONO, SHOIHIRO TANIGAWA and JEONG
	YONG LEE, J. Appl. Phys. 67,6153 (1984).
4.	S. V. DUBONOS and S.V. KOVESHNIKOV, Phys. Stat. sol. (a) 120,77 (1990).
5.	V. S. VAVILOV, SOV. PHYS. USP. 28,196 (1985).
6.	JAMES F. GIBBONS, Proceedings of the IEEE, March 1968.
7.	S. M. SZE, Physics of Semiconductors, 2nd edition J. Wiley, 1981
8.	D. C. LOOK, Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices, p.61, J.
	Wiley, 1989.
9.	X. C. DENG, X. H. LIU, K. BOERINGER, S. KALBITZER.
	Appl. Phys. A 33,29-35 (1984)

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ ΑΛΦΑ ΣΤΗΝ ΦΩΤΟΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ Algaas/GaAs σε χαμηλές θερμοκράσιες

Γ.Ε.Ζάρδας, Π.Κ.Ευθυμίου, Χ.Ι.Συμεωνίδης,Κ.Δ.Κουρκουτάς* και Π.Η.Γιαννακόπουλος

Τομέας Α' Φυσ. Στερ. Καταστάσ. Πανεπ. Αθηνών * Τ.Ε.Ι. Αθηνών

<u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u> Η επίδραση της ακτινοβολήσεως με σωμάτια άλφα σε ετεροδομές AlGaAs/GaAs έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές (1-3]. Εις την παρούσα εργασία μελετούμε την επίδραση της ακτινοβολήσεως με σωμάτια άλφα ενεργείας 2.84 MeV στις ιδιότητες των ετεροδομών AlGaAs/GaAs με μετρήσεις ρεύματος φωτοαγωγιμότητος συναρτήσει του μήκους κύματος σε διάφορες θερμοκρασίες από 200 K μέχρι 350 K προ και μετά την ακτινοβόληση.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Τα δείγματα του ΑιGaAs/GaAs συνίστανται από 8 στρώματα ως ακολούθως: 1ο στρώμα 100 nm GaAs χωρίς προσμείξεις 20, 40 και 60 στρώμα 10 nm AlGaAs 30 και 50 στρώμα 10 nm GaAs 70 στρώμα 200 nm GaAs και 80 στρώμα GaAs υψηλής αντιστάσεωςως υπόστρωμα. Δύο ημικυκλικές επαφές από χρυσό εσχηματίσθησαν με εξάχνωση στο 10 στρώμα. Η απόσταση μεταξύ αυτών είναι 100 μm. Ο φωτισμός προσέβαλε την επιφάνεια του πρώτου στρώματος. Το ρεύμα εμετρείτο με ηλεκτρόμετρο Carry παλλομένης γλωσσίδος. Το δείγμα είχε τοποθετηθεί στον κρυοστάτη μηχανής κυκλοφορούντος αερίου ηλίου και το παράθυρο του κρυοστάτη έκλεινε με φύλλο Mylar πάχους 12 μm.

475



Σχ. 1 Ρεύμα φωτοαγωγιμότητας συναρτήσει μήκους κύματος
 φωτισμού σε διάφορες θερμοκρασίες (a) προ της ακ τινοβολήσεως και (b) μετά την ακτινοβόληση.

Δείγμα Νο 4

476

Η ολική δόση των σωματίων άλφα από πηγή Απ ραδιενεργείας 0.6 mC ήταν 8.94 x 10^{42} σωμάτια/cm² και 4.77 x 10^{42} σωμάτια/cm² για τα δείγματα Νο 3 και Νο 4 αντιστοίχως. Το δείγμα Νο 3 ακτινοβολήθηκε στη θερμοκρασία T=200 K ενώ το δείγμα Νο 4 στη θερμοκρασία T=293 K.

Υπολογίσαμε την εμβέλεια των σωματίων άλφα ενεργείας 2.84 Μου μέσα στο GaAs σε διεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια σύμφωνα με τον κανόνα του Geiger και τη βρήκαμε (ση με 6.4 μm. Αυτό σημαίνει ότι τα σωμάτια άλφα διαπερνούν όλο το δείνμα.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ Στα σχήματα 1(a,b), 2 και 3 αποδίδονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Στο Σχ. 1 αποδίδονται τα φάσματα του φωτορεύματος για διάφορες θερμοκρασίες προ (a) και μετά (b) την ακτινοβόληση και ανόπτηση στους 350 Κ. Η κορυφή του φάσματος που ελήφθη στη θερμοκρασία των 293 Κ είναι σχεδόν η ίδια όπως αυτή του φάσματος της αυτής δομής (με εξαίρεση μιας μικρής διαφοράς στο πάχος του στρώματος) που ελήφθη στη θερμοκρασία των 20 Κ [4]. Μετά την ακτινοβόληση με σωμάτια άλφα στη θερμοκρασία των 293 Κ η κορυφή του φωτορεύματος μετατοπίζεται στα 880 nm (Σχ.1b) και παρατηρείται μια ελλάτωση περίπου 60% του φωτορεύματος στην κορυφή. Μια μεγαλύτερη μετατόπιση ευρέθη μετά την ακτινοβόληση της αυτής σχεδόν δομής με ηλεκτρόνια [4]. Μειουμένης της θερμοκρασίας, η κορυφή μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος και στη θερμοκρασία των 200 Κ εμφανίζεται στο (διο μήκος κύματος όπως πριν από την ακτινοβόληση (Σχ. 1a,b). Καθώς ελλατώνεται η θερμοκρασία από 293 Κ σε 200 Κ, η τιμή του φωτορεύματος στην κορυφή υποτετραπλασιάζεται προ της ακτινοβολήσεως και υποτριπλασιάζεται μετά την ακτινοβόληση. Μετά την · ανόπτηση στη θερμοκρασία των 350 Κ παρατηρείται μια εξυγείανση

περίπου 70% αλλά η κορυφή παραμένει στο ίδιο μήκος κύματος που ήταν μετά την ακτινοβόληση στη θερμοκρασία των 293 K (Σχ. 2). Παρατηρούμε την αυτή συμπεριφορά του φωτορεύματος για το δείγμα Νο 3 μολονότι είχε ακτινοβοληθεί στη θερμοκρασία των 200 K.

Το Σχ. 3 δείχνει το λόγο της διαφοράς μεταξύ του φωτορεύματος προ της ακτινοβολήσεως (I_{h}) και μετά την ακτινοβόληση (I_{e})



Σχ. 2 Ρεύμα φωτοαγωγιμότητας συναρτήσει μήκους κύματος φωτισμού προ της ακτινοβολήσεως, μετά την ακτινοβόληση με σωμάτια άλφα και μετά την ανόπτηση στη. Βερμοκρασία 350 Κ. Δείγμα Νο 4



Σχ. 3 Λόγος της διαφοράς μεταξύ των ρευμάτων φωτοαγωγιμότητας προ της ακτινοβολήσεως (Ι) και μετά την ακτινοβόληση (Ι) προς το Ι συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στην κορυφή για τα δείγματα Νο 3 και Νο 4
προς το Ι_μ συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μήκος κύματος της κορυφής για τα δύο δείγματα. Αν και το δείγμα Νο 3 είχε ακτινοβοληθεί με διπλάσια δόση εκείνης του δείγματος Νο 4, παρατηρούμε ότι ο λόγος για το δείγμα Νο 3 είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο του δείγματος Νο 4. Υστερα από ένα πειραματικό έλεγχο παρατηρήσαμε, ότι μετά την δόση των 4.7 x 10¹² σωματίων/cm², επέρχεται κορεσμός των φθορών, πιθανόν λόγω ισοθέρμου ανοπτήσεως. Επίσης, πρέπει να επισημάνουμε ότι το δείγμα Νο 3 είχε ακτινοβοληθεί στην θερμοκρασία των 200 Κ ενώ το δείγμα Νο 4 στη θερμοκρασία των 293 Κ. Και για τα δύο δείγματα ο λόγος αυξάνει με τη θερμοκρασία. Αυτή η αύξηση μπορεί να οφείλεται πρώτον στην απελευθέρωση των φορέων από τις παγίδες (που υπήρχαν προ της ακτινοβολήσεως ή παρήχθησαν μετά από αυτήν) και δεύτερον στην παγίδευση ή επανασύνδεση των φορέων σε κέντρα παραγόμενα κατά την ακτινοβόληση με σωμάτια άλφα [5].

Ευχαριστίες Επιθυμούμε να ευχαριστήσουμε τον Καθηγητή κ.Ρ.C.Banbury του Πανεπιστημίου του Reading και την Αν. Καθηγήτρια κ. Ε. Μυτιληναίου του Πανεπιστημίου Πατρών για την παρασκευή των επαφών. Επίσης, επιθυμούμε να ευχαριστήσουμε το Εθνικό Ιδρυμα Ερευνών για την παραχώρηση του ψυκτικού συστήματος κυκλοφορούντος αερίου ηλίου.

480

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1.-M.GRIGOR'EVA , V.A.GRILIKHES , K.N.ZVYAGINA , M.B.KAGAN, T.L.LYUBASHEVSKAYA and O.I.CHESTA , Geliotekhnika, 25,8, (1989).
- 2.-R.TABORYSKI , E.VEJE and P.E.LINDELOF , Surface Science, 229,105,(1989).
- 3.-C.HU , IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS , EDL-3,31,(1982).
- 4.-G.E.ZARDAS, Z.HATZOPOULOS and P.H.YANNAKOPOULOS, Phys.Stat.Sol., (a) <u>114</u>, K41 (1989)
- 5.-P.C.EUTHYMIOU , P.A.SKOUNTZOS , C.E.RAVANOS and B.E. HADJIKONTIS , Solid State Communicatione, 37, 733, (1981)

ΘΕΡΜΙΚΩΣ ΔΙΕΓΕΙΡΟΜΕΝΗ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗ ΣΤΟΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟ Lif:Ca²⁺

Α.Ν.Παπαθανασίου, Ι.Γραμματικάκης και Ν.Μπόγρης

Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Πανεπιστημιούπολη, 157 84 Ζωγράφος

Περίληψη

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες του κρυστάλλου LiF:Ca²⁺ μελετήθηκαν με την τεχνική των Θερμικώς Διεγειρόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης (TSDC). Πολλαπλές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για να καθορίσουν την προέλευση των φαινομένων διηλεκτρικής αποκατάστασης. Εμφαση δίδεται στην διατάραξη του κρυστάλλου με διαφορετικές ανοπτήσεις και απότομες ψύξεις.

Εισαγωγή

Τα δισθενή κατιόντα αλκαλικών γαιών ενσωματώνονται σε κρυστάλλους αλογονούχων αλκαλίων με υποκατάσταση των κατιόντων λιθίου και την ταυτόχρονη δημιουργία κενών κατιόντων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στο συγκεκριμένο σύστημα, τα δημιουργούμενα δίπολα πρόσμιξης-κενού (IV δίπολα) συμμετέχουν στον σχηματισμό συσσωμάτων με συγκεκριμένη διευθέτηση.

Η μέθοδος των Θερμικώς Διεγειρομένων Ρευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των διπολικών κέντρων και φορτίων χώρου σε αδιατάρακτους και θερμικώς διαταραγμένους κρυστάλλους.

Πειραματικές Πληροφορίες

Χρησιμοποιήθηκαν κρύσταλλοι LiF με 104 ppm Ca²⁺ κατά την παρασκευή τους στά Εργαστήρια Ανάπτυξης Κρυστάλλων της Utah (ΗΠΑ). Κατά την κοπή και λείανση των δειγμάτων προσέξαμε ώστε να μην έρθουν σε επαφή με νερό ή υγρασία.

Οι μετρήσεις ελήφθησαν σε κρυοστάτη κενού, με ηλεκτρόδια πλατίνας συνήθως, χρησιμοποιώντας ενα ηλεκτρόμετρο Carry 401. Τα δείγματα πολώνονταν συνήθως με ηλεκτρικά πεδία εντάσεως μικρότερης των 20 kV/cm. Η γραμμικότητα του ρυθμού θερμάνσεως εξασφαλιζόταν αυστηρά με την χρήση ενός controller της Air Products. Τα δεδομένα ψηφιοποιούνταν και αναλύονταν με κατάλληλο λογισμικό.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Ενα τυπικό φάσμα TSDC κρυστάλλου LiF:Ca²⁺ ο οποίος ουδέποτε υπέστη διαδικασία ανόπτησης παρουσιάζεται στο σχ. 1. Κατά την διάρκεια πολλαπλών

θερμικών κύκλων η θερμοκρασία των δειγμάτων δεν υπερέβη την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το θερμόρευμα αποπόλωσης μεγιστοποιείται γύρω στους 227 K και κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στο σχ. 1 δίδεται επίσης η θερμοκρασία μεγιστοποίησης του θερμορεύματος T_m συναρτήσει της θερμοκρασίας πόλωσης. Στην κορυφή των υψηλών θερμοκρασιών, όπως είναι γνωστό, ενδέχεται να συμμετέχουν φαινόμενα διπολικής μορφής με κατανομή στην ενέργεια ενεργοποίησης. Η χρήση διαφορετικών ηλεκτροδίων (teflon, ορειχάλκου, ινδίου) δεν υποδεικνύει κάποια διαδικασία έγχυσης φορέων από τα ηλεκτρόδια.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην μελέτη της κορυφής των 227 Κ, επειδή εμφανίζεται κοντά στην περιογή θερμικής ενεργοποίησης των διπόλων ΙV. Πειράματα με την ένταση του πεδίου πόλωσης ως μεταβλητής αποκαλύπτουν μία υπεργραμμική συμπεριφορά του πλάτους του σήματος καθώς επίσης και του εκλυόμενου φορτίου. Η εξάρτηση του πλάτους του σήματος από το πάγος του δείγματος (για ίδιες συνθήκες πόλωσης) σε συνδυασμό με πειράματα επαργύρωσης των επιφανειών του κρυστάλλου, συνηγορούν οτι πρόκειται για φαινόμενο όγκου. Χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι του καθαρισμού κορυφών (peak cleaning), μερικής αποπόλωσης (partial depolarization) και επιλεκτικής πόλωσης (thermal sampling) 1 για την απομόνωση του κυρίαργου Συνεγή πειράματα μερικής αποπόλωσης αφήνουν κορυφές που δεν μηγανισμού. υπακούουν σε εξισώσεις πρώτης τάξεως κινητικής. Το ενεργειακό φάσμα της κορυφής υπολογίσθηκε με πολλαπλά partial heating και αναπτύσσεται περί την τιμή των 0.8 eV η οποία είναι πολύ κοντά στην ενθαλπία μετάβασης του ελευθέρου κενού λιθίου. Για την διατύπωση μιάς ποιοτικής εξήγησης για την προέλευση αυτού του μηγανισμού, εκτός των προαναφερθέντων, προστίθενται δύο καθοριστικά αποτελέσματα: a) Εφαρμόζοντας το ηλεκτρικό πεδίο σε θερμοκρασίες μικρότερες του μεγίστου για μεγάλο γρονικό διάστημα (τουλάχιστον 30 min) είναι αδύνατη η πόλωση β) Η θερμοκρασία μεγίστου δέν μετατοπίζεται αισθητά με την χρήση μονωτικών ηλεκτροδίων (συμμετρικών ή ασύμμετρων). Μία πρόταση είναι πως ο μηγανισμός αυτός είναι διπολικού γαρακτήρα, η πόλωση του οποίου πραγματοποιείται με την ενεργοποίηση μιάς διαδικασίας διάγυσης φορέων (ασφαλώς, εξαρτώμενης της θερμοκρασίας) σε περιοχές υψηλής αγωγιμότητας μέσα στη μήτρα. Οι περιογές αυτές ενδέγεται να είναι ιζήματα ή/και υπερδομές πλούσιες σε κενά στις οποίες δεν αποκλείεται να λαμβάνει γώρα και περιστροφή συμπλόκων διπόλων με μή μηδενική ηλεκτρική ροπή. Τέλος, σημειώνουμε οτι σε τέτοια φαινόμενα πόλωσης αναμένουμε θεωρητικά τον προεκθετικό παράγοντα το της συνήθους σχέσης Arthenius να έχει θερμοκρασιακή εξάρτηση άποψη που πιθανόν να εξηγεί το γεγονός της απόκλισης απο τις εξισώσεις πρώτης τάξεως κινητικής.

Η καταστροφή των συσσωμάτων διπόλων και η απελευθέρωση μεμονωμένων διπόλων IV πραγματοποιήθηκε με ποικίλες διαδικασίες ανόπτησης (στην θερμοκρασιακή περιοχή 400 - 600°C για χρόνους από 10 min έως 8 h) και, κατόπιν, απότομης ψύξης (με εναπόθεση σε χαλκό ή εμβάπτιση σε ακετόνη ή υγρό άζωτο). Η θερμοκρασία των 600°C κρίνεται ασφαλής ως προς το ενδεχόμενο ενσωμάτωσης



Σχήμα 1 : (α) Θερμόρευμα κρυστάλλου LiF:Ca²⁺ του οποίου η θερμοκρασία ουδέποτε υπερέβη την θερμοκρασία περιβάλλοντος. (β) Εξάρτηση της θερμοκρασίας μεγιστοποίησης του θερμορεύματος $T_{\rm TT}$ συναρτήσει διαφορετικών θερμοκρασιών πόλωσης $T_{\rm D}$.



Σχήμα 2: Θερμόγραμμα TSDC δείγματος που υπέστη θερμική κατεργασία και απότομη ψύξη. Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν τους μηχανισμούς που απομονώθηκαν με τις μεθόδους που αναφέρονται στο κείμενο.

Ilívaxaç I

Ενεργειακές παράμετροι των μηχανισμών που ενεργοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες μετά από διαδικασία ανόπτησης και απότομης ψίξης.

Tm(K)	E(eV)	τ ₀ (sec)
189	0.59	~10-14
~ 197	0.98	~10-24
~ 205	~1	

υδροξυλίων από την ατμόσφαιρα, άποψη που, κατ' αρχήν, ελέγξαμε με φασματοσκοπία IR. Στο σχ. 2 παρουσιάζονται οι κορυφές TSDC που ανιχνεύονται μετά από θερμική κατεργασία. Χρησιμοποιήθηκαν επανειλημμένως οι τεχνικές καθαρισμού κορυφών και επιλέκτικής πόλωσης και απομονώθηκαν πλήρως μηχανισμοί οι οποίοι υπακούουν σε πρώτης τάξεως κινητική. Στον Πίνακα Ι δίδουμε τις ενέργειες ενεργοποίησης και τον προεκθετικό παράγοντα της συνήθους σχέσης Arthenius. Σημειώνουμε πως η τεχνική της επιλεκτικής πόλωσης, από ο,τι γνωρίζουμε, εφαρμόζεται για πρώτη φορά σε ιοντικούς κρυστάλλους (υλικά που δίδουν χαμηλά σήματα TSDC) και είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Από τον Πίνακα Ι ο μηχανισμός στους 189 Κ είναι εν γένει συμβατός με τα αποτελέσματα στο LiF με άλλες προσμίζεις και μπορεί να αποδοθεί σε διαδικασία μετάβασης του κενού κατιόντος που είναι δέσμιο στην πρόσμιζη από θέση nn σε θέση nn. Η άποψη αυτή ενισχύεται από την θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία ενεργοποιείται ο μηχανισμός, στην θερμοδυναμική συμβατότητα των παραμέτρων μεταναστεύσεως και, το σημαντικότερο, ανιχνεύεται και σε πειράματα διηλεκτρικής αποκατάστασης στο πεδίο των συχνοτήτων που έχουμε διεξάγει. Τα αποτελέσματά μας, σε συνδυασμό με προηγούμενες εργασίες ^{2,3,4}, δεν υποδεικνύουν μια αύξουσα εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης για την εν λόγω μετάβαση συναρτήσει της ιοντικής ακτίνας της πρόσμιξης, γιά προσμίζεις μεγαλύτερες από τα κατιόντα του λιθίου.

Παραπομπές

1. S.Schrader and H.E.Carius, *Proceedings of the 7th International Symposium on Electrets ISE7*, Berlin (1991), Editors: R.Gerhard-Multhaupt, W.Kunstler, L.Brehmer and R.Danz.

2. V.Katsika, J.Grammatikakis, N.Bogris, A.Kyritsis and A.Papathanassiou, Phys.Rev. B44 (1991) 12686.

3. F.Cussó and F.Jaque, J.Phys. C 15 (1982) 2875

4. A.N.Papathanassiou, J.Grammatikakis and N.Bogris, Dielectric Relaxation Spectroscopy on LiF:Ca²⁺, International Conference on Defects in Insulating Materials, Nordkirchen, Γερμανία (1992)

Ευχαριστίες

Ευχαριστούμε τον Καθηγητή Π.Βαρώτσο γιά τις συζητήσεις και τις συμβουλές του. Ένας από τους συγγραφείς (Α.Ν.Π.) εκφράζει τις ευχαριστίες του στήν Καθηγήτρια M.Suszyńska (Πολωνική Ακαδημία Επιστημών) και στις Καθηγήτριες E.Laredo και N.Suàrez (Πανεπιστήμιο Simón Bolívar, Βενεζουέλα) γιά τις συζητήσεις και τις πολύτιμες πληροφορίες τους.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΘΕΜΕΛΙΩΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΜΕΓΙΣΤΟΥ ΣΤΑ ΘΕΡΜΟΡΕΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΙΕΖΟΡΕΥΜΑΤΑ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ

Π.Βαρώτσος, Ν.Μπόγρης και Α.Κυρίτσης

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

Περίληψη

Κατά την μέθοδο των θερμορευμάτων αποπόλωσης (Θ.Α.) μελετάται το ρεύμα αποπόλωσης διπόλων όταν με αύξηση της θερμοκρασίας καταστρέφεται η πόλωσή τους. Σε αυτήν την εργασία εξάγεται μία γενική σχέση για την θερμοκρασία Tm (στην οποία το ρεύμα αποπόλωσης μεγιστοποιείται) η οποία ισχύει i) για οποιαδήποτε μορφή του ρυθμού θέρμανσης και ii) ανεξάρτητα από θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενθαλπίας μετάβασης (migration enthalpy) και της εντροπίας. Η μελέτη επεκτείνεται και στην περίπτωση των πιεζορευμάτων αποπόλωσης (Π.Α.) που μετρούνται σε σταθερή θερμοκρασία T. Αποδεικνύεται πως το ρεύμα αυτό (απολύτως) μεγιστοποιείται σε μία πίεση Pm για την οποία ισχύει η σχέση b_pU/kT=-τ⁻¹,

όπου υ είναι ο όγκος μετανάστευσης για τον μηχανισμό αποπροσανατολισμού, τ ο χρόνος αποκατάστασης και b_p ο ρυθμός μεταβολής της πίεσης.

Εισαχωχή

Για λόγούς ηλεκτρικής ουδετερότητας, όταν ετεροσθενείς προσμίξεις προστίθενται σε ιοντικό κρύσταλλο δημιουργούνται κενά και ενδοπλεγματικές θέσεις. Αυτές οι σημειακές ατέλειες οδηγούν στη δημιουργία ηλεκτρικών διπόλων που μπορούν να αλλάζουν τον προσανατολισμό τους μέσω αλμάτων των γειτονικών ιόντων. Μια επισκόπηση των πειραματικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την μελέτη αυτών των διπόλων έχει κάνει ο Nowick [1].

Ανάμμεσα σε αυτές τις μεθόδους η μέθοδος των Ιοντικών Θερμορευμάτων (ITC) είναι πολύ διεδομένη, λόγω της μεγάλης ευαισθησίας και διακριτικής ικανότητάς της [2]. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων της οδηγεί στον προσδιορισμό των παραμέτρων τ_α, Ε, δηλαδή της ενέργειας ενεργοποίησης Ε και

του προεκθετικού παράγοντα το στην γνωστή σχέση Arrhenius: τ=το exp(E/kT) (1)

Οπως θα εξηγηθεί πιο κάτω, για την περίπτωση όπου η σχέση lnt vs 1/T είναι γραμμική το μέγεθος Ε συμπίπτει με την ενθαλπία h για τον μηχανισμό (απο)προσανατολισμού ενώ ο όρος τ_o περιέχει τον παράγοντα $\exp(-s/k)$ όπου s είναι η εντροπία μετανάστευσης. Σε αυτή την περίπτωση οι παράμετροι h,s είναι ανεξάρτητες από την θερμοκρασία. Με αυτές τις συνθήκες και με την προυπόθεση πως ο ρυθμός θέρμανσης b_T $\equiv (dT/dt)|_{p}$ είναι σταθερός έχει αποδειχτεί πως το ρεύμα αποπόλωσης μεγιστοποιείται σε μία θερμοκρασία Τη για την οποία ισχύει η σχέση:

$$T_{H} = \{b \ h \ \tau(T_{H})/k\}$$
 (2)

Παρά το γεγονός πώς η εξίσωση (2) χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση των δεδομένων από τα Θ.Α., υπάρχει πάντα το ερώτημα: ποιά είναι η κατάλληλη εξίσωση για την γενική περίπτωση, δηλ. όταν οι παράμετροι h,s εξαρτώνται από την θερμοκρασία [3] και το b_τ δεν παραμένει σταθερό. Η εξαγωγή

μιάς τέτοιας σχέσης είναι ο πρώτος σκοπός αυτής της εργασίας. Επιπλέον έχει δειχτεί από τους συγγραφείς [4] ,στηριζόμενοι σε πρώτες αρχές, πως μία αύξηση του ρυθμού θέρμανσης οδηγεί σε αύξηση του Τm.

Η μελέτη αυτής της εργασίας επεκτείνεται και στην μέθοδο των Π.Α.. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τα εξής πειραματικά στάδια [5]: Ενα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στο δείγμα για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από τον χρόνο αποκατάστασης των διπόλων και κατόπιν αυξάνεται η πίεση ως μία τελική πίεση Ρε (με σκοπό τον προσανατολισμό των διπόλων). Στην περίπτωση που το υ είναι θετικό, η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση του τ (πρακτικά "ακίνητα" δίπολα).Απομακρύνοντας στην πίεση Ρr το ηλεκτρικό πεδίο η της πίεσης συμβαίνει πόλωση παραμένει. Με ελάττωση αποπροσανατολισμός των διπόλων και ένα ρεύμα αποπόλωσης ανιχνεύεται, που αποκτά την μέγιστη τιμή του Jm σε μιά συγκεκριμένη πίεση Ρm. Οπως εξηγείται στην αναφορά [5] για αρνητικό υ το ρεύμα αποπόλωσης λαμβάνεται με αύξηση της πίεσης. Στην παρούσα εργασία αποδεικνύουμε πως <u>ανεξάρτητα</u> από το πρόσημο του όγκου υ το ρεύμα μεγιστοποιείται όταν ικανοποιείται η σχέση:

$$\frac{b_{p} U}{kT} = -\frac{1}{\tau(P_{H})}$$

where b_p≢(dP/dt)|₁.

Εχει επίσης δειχτεί [4] πως μιά αύξηση του b_p (απολύτως) οδηγεί σε ελάττωση του P_m , το αντίθετο ισχύει για αρνητικόν όγκο <u>υ</u>.

Θέλουμε επίσης να τονίσουμε πως και στις δύο μεθόδους, δηλαδή Θ.Α. και Π.Α., η γενική συνθήκη εμφάνισης του μέγιστου ρεύματος (απολύτως) είναι:

$$\frac{d\tau}{dt}\Big|_{J=J_{M}} \rightarrow -1$$

1. Γενική συνθήκη για τα ρεύματα αποπόλωσης

Στην περίπτωση μη αλληλεπιδρώντων διπόλων, τα οποία αλλάζουν τον προσανατολισμό τους με απλό μηχανισμό, ισχύει: $J = -\frac{d\Pi}{dt} = -\frac{\Pi \epsilon - \Pi(t)}{\tau(t)} = -\frac{\Pi(t)}{\tau}$ (3) όπου J είναι η ένταση του ρεύματος, Π(t) είναι η πόλωση, Πε η πόλωση ισορροπίας σε κάθε Τ (είναι μηδέν για τα Θ.Α.) και

τ ο χρόνος αποκατάστασης. Η εξίσωση (3) οδηγεί σε:

 $= -p \left(-\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \right)$

Η παραπάνω σχέση είναι η γενική συνθήκη για την εμφάνιση του Jm είτε για σταδιακή μεταθολή της θερμοκρασίας (με Ρ σταθερό) είτε για σταδιακή μεταθολή της πίεσης (με Τ σταθ.) Ο χρόνος αποκατάστασης τ μπορεί να γραφεί ως [2]:

$$\tau = (\lambda v)^{-1} \exp(g/kT)$$
(8)

όπου λ είναι ο αριθμός των δυνατών αλμάτων, από δεδομένη θέση, ν είναι η συχνότητα δόνησης και g η ενέργεια Gibbs για τον μηχανισμό (απο)προσανατολισμού. Ως γνωστόν g=h-Ts (9) και η εξίσωση (8) μπορεί να γραφεί και ως:

 $\tau = (\lambda v)^{-1} \exp(-s/k) \exp(h/kT)$

οπου τ έχει οριστεί ως τ = $(\lambda v)^{-1} \exp(-s/k)$.

ή

Στο επόμενο μέρος θα εξετάσουμε το πώς διαμορφώνεται η σχέση (7) για τις μεθόδους των Θ.Α. και Π.Α αντίστοιχα.

1.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΡΕΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ

Με διαφόριση της εξίσωσης(8) ως προς το Τ παίρνουμε:

$$\frac{\partial \tau}{\partial T}\Big|_{p} = (\lambda v)^{-1} \exp(g/kT) \frac{kT \frac{\partial g}{\partial T}\Big|_{p} - kg}{(kT)^{2}} + \frac{kT \frac{\partial g}{\partial T}\Big|_{p} - kg}{(kT)^{2}}$$
(11)

Για λόγους που αναλύονται στην αναφορά [5] ο τελευταίος όρος στην (11) μπορεί να αγνοηθεί. Επιπλέον για την εντροπία s, που συσχετίζεται με την διαδικασία (απο)προσανατολισμού, ισχύει [6]: $s=-(\partial g/\partial T)|_{p}$ (12)

Σημειώνουμε πως όταν το g ελαττώνεται γραμμικά με το Τ τότε οι παράμετροι *h,s είναι ανεξάρτητες από την θερμοκρασία*, όμως η εξίσωση (12) ισχύει σε κάθε περίπτωση, έτσι η (11) σε συνδυασμό με τις εξισώσεις (8)και (12) δίνει:

$$\frac{\partial \tau}{\partial T}\Big|_{P} = -\tau \frac{g + Ts}{kT^{2}}$$
(13)

και λαμβάνοντας υπόψην τον ορισμό της ενθαλπίας μετάβασης [2], h=g+Ts) η εξίσωση (13) οδηγεί σε:

$$\frac{\partial \tau}{\partial T} \Big|_{P} = -\tau \frac{h}{kT^{2}} \qquad \dot{\eta} \qquad (14)$$
$$\frac{\partial \ln \tau}{\partial (1/T)} \Big|_{P} = -\frac{h}{k}$$

Για οποιαδήποτε μορφή του ρυθμού θέρμανσης η (14) γράφεται:

$$\frac{\partial \tau}{\partial t}\Big|_{P} = -\tau \frac{h}{kT^{2}} \frac{dT}{dt}\Big|_{P}$$
(15)

η οποία για την περίπτωση μεγίστου ρεύματος (7) γίνεται:

$$\tau(T_{H}) \frac{h(T_{H})}{kT_{H}^{2}} \frac{dT}{dt} = 1$$
(16)

ή ορίζοντας b_r≡ dT/dtl_b παίρνουμε την συνθήκη μεγίστου:

$$\frac{b_{\tau}(T_{\mu})h(T_{\mu})}{kT_{\mu}} = \frac{T_{\mu}}{\tau(T_{\mu})}$$
(17)

Παρότι αυτή η συνθήκη μοιάζει με την χρησιμοποιούμενη ως τώρα (2) τονίζουμε ότι αυτή έχει εξαχθεί σε αυτήν την ερχασία χωρίς να υποτεθεί πως ο ρυθμός θέρμανσης παραμένει σταθερός. Επιπλέον αποδείχτηκε πως η εξίσωση (17) ισχύει ανεξάρτητα από οποιαδήποτε θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων h και s. (Σημειώνουμε πάντως ό,τι οι εξαρτήσεις των h και s συνδέονται μεταξύ τους μέσω της σχέσης: θh/∂T|_p = T(∂s/∂T|_p).

1.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΠΙΕΖΟΡΕΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ

Η μέθοδος των Π.Α. είναι ανάλογη με την μέθοδο των Θ.Α. και είναι μία μη-ισοβαρής διαδικασία. Για την μέθοδο αυτή η γενική συνθήκη μεγίστου (7) μπορεί να πάρει την μορφή:

 $\frac{dP}{dt}\Big|_{T} \frac{d\tau}{dP}\Big|_{J=J} = -1 \qquad (21)$

για οποιαδήποτε μορφή του ρυθμού μεταβολής της πίεσης. Η παράγωγος ∂τ/∂ΡΙ_τ μπορεί να υπολογιστεί αν παραγωγιστεί η (8) ως προς την πίεση Ρ:

$$\frac{\partial \tau}{\partial P} \Big|_{T} = (\lambda v)^{-1} \exp(g/kT) \frac{1}{kT} \frac{\partial g}{\partial P} \Big|_{T} + \lambda^{-1} \exp(g/kT) \frac{\partial (v^{-1})}{\partial P} \Big|_{T} (22)$$

Για λόγους που αναλύονται στην αναφορά [9] ο τελευταίος όρος της (22) μπορεί να αγνοηθεί. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψην τον ορισμό του όγκου μετανάστευσης υ και την εξίσωση (8) οδηγούμαστε στην εξίσωση:

$$\frac{\partial \tau}{\partial P}\Big|_{T} = \tau \frac{1}{kT} \upsilon(P) \frac{\partial \tau}{\partial P}\Big|_{T} = \tau \frac{1}{kT} \upsilon(P)$$
(23)

Με συνδυασμό των εξισώσεων (23) και (21) παίρνουμε:

$$\frac{dP}{dt} \bigg|_{T} \frac{\tau}{kT} u(P) \bigg|_{J = J_{u}} = -1$$

ή ορίζοντας b_≡dP/dtl_ έχουμε την συνθήκη:

$$\frac{b_{P}(P_{H})u(P_{H})}{kT} = -\frac{1}{\tau(P_{H})}$$
(24)

όπου το Ρm είναι η πίεση κατά την οποία η απόλυτη τιμή του οεύματος παίρνει την μέγιστη τιμή τηςJm.

Και σε αυτό το σημείο τονίζουμε ότι η εξίσωση (24) έχει εξαχθεί χωρίς να έχει υποτεθεί ότι ο ρυθμός μεταβολής της πίεσης είναι σταθερός και ότι ο όγκος μεταναστεύσεως υ είναι ανεξάρτητος από την πίεση.

Συμπεράσματα

a) Και για τις δύο τεχνικές, δηλ. τα Θ.Α.και Π.Α., το ρεύμα αποπόλωσης (απολύτως) μεγιστοποιείται όταν η απόλυτη τιμή της παραγώγου του χρόνου αποκατάστασης τως πρός τον χρόνο γίνει ίση με την μονάδα.

6) Για οποιαδήποτε μορφή του ρυθμού θέρμανσης και ανεξάρτητα από ενδεχόμενη θερμοκρασιακή εξάρτηση παραμέτρων μετανάστευσης h,s η μέγιστη τιμή των Θ.Α. εμφανίζεται όταν ικανοποιείται η σχέση b_h/kT=T_/τ(T_).

γ) Με παρόμοιο τρόπο η μέγιστη τιμή των Π.Α. εμφανίζεται σε μία πίεση Ρm στην οποία, ανεξάρτητα από την μορφή του ρυθμού μεταβολής της πίεσης, ο χρόνος αποκατάστασης τ(Ρm) γίνεται ίσος με την απόλυτη τιμή της παράστασης kT/b_u.

Βιβλιοχραφία

- 1.Nowick A.S.: "Defect mobilities in ionic crystals containing aliovalet ions" in "Point Defects in Solids, vol.1 General and Ionic Crystals" by J.H.Grawford,Jr and L.M.Slifkin.Plenum Press, New York -London 1972.
- 2.Varotsos P.A. and Alexopoulos K.D. "Thermodynamics of Point Defects and with bulk. their relation 1986, properties",North Holland Physics Publishing Editors:S.Amelinckx,R.Gevers and J.Nihoul pp132-137 3.Gilder H.M.and Lazarus D., Phys.Rev.B11,p.4916(1975)

4.Varotsos P.,N.Bogris and A.Kyritsis, J.Phys.Chem. Solids, vol.53,pp. 1007-1011, (1992).

- 5. see Ref.[2] pp 137-142
- 6. see Ref.[2] pp 176-178
- 7. see Ref.[2] p.28
- 8. see Ref.[2] p.29
- 9. Varotsos P.and Alexopoulos K., Philos. Mag. <u>A42</u>, p. 13 (1980).

MEAETH ENEPFEIAKON MAPAMETPON STO LIF+Sr²⁺

Μ.ΜΑΝΩΛΟΠΟΥΛΟΣ, Β.ΚΑΤΣΙΚΑ, Ι.ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΑΚΗΣ Φυσικό Τμήμα (Α΄ Τομέας), Παν. Αθηνών Πανεπιστημιόπολης, 157 71 Ζωχράφου-Αθήνα

ΠΕΡ Ι ΛΗΨΗ

Με την μέθοδο των θερμικά διεγειρομένων ρευμάτων αποπολώσεως (TSDC) υπολογίσθηκε η ενθαλπία μεταβάσεως h_m και ο προεκθετικός παράγων τ₀ της σχέσεως Arrhenius σε μονοκρύσταλλο LiF με προσμίξεις Sr²⁺. Διαπιστώθηκε η ύπαρξη τριών μηχανισμών αποκαταστάσεως.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οταν μια δισθενής πρόσμιξη (M²⁺) εισάγεται στό πλέγμα ενός αλογονούχου αλκαλίου, σχηματίζεται ένα κενό κατιόντος για να διατηρήση ο κρύσταλλος την ηλεκτρική του ουδετερότητα. Η δισθενής πρόσμιξη και το κενό κατιόντος λόγω των αντιθέτων φορτίων τους έλκονται με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ηλεκτρικά δίπολα διαφόρων ειδών, ανάλογα με την θέση τους στο πλέγμα. Η αξία της μελέτης του LiF οφείλεται στην μεγάλη τεχνολοχική του σπουδαιότητα [1].

2. ΜΕΘΟΔΟΣ TSDC

Η μέθοδος είναι η εξής [2,3]: Ενα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο εντάσεως Ε_p εφαρμόζεται στον κρύσταλλο στην θερμοκρασία Τ_p και για χρόνο t_p. Όταν ο κρύσταλλος ψυχθεί στήν θερμοκρασία Τ₀, στήν οποία ο χρόνος αποκαταστάσεως είναι πρακτικά άπειρος τό ηλεκτρικό πεδίο αφαιρείται,ενώ τα ηλεκτρικά δίπολα παραμένουν προσανατολισμένα, εξ' αιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας. Στην συνέχεια μέ την αύξηση της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό b τά δίπολα αποπολώνονται δίνοντας ένα ρεύμα (Σχ.1) σύμφωνα με την σχέση:

$$I(T) = \frac{AP_0}{\tau_0} \exp(-h_m/kT) \times \exp\left(-\frac{1}{\tau_0 b} \int_{T_0}^{T} \exp(-h_m/kT') dT'\right)$$
(1)

όπου Α είναι το εμβαδό της διατομής του δείγματος, Ρ_Ο η αρχική πόλωση και τ_ο ο προεκθετικός παράγων της σχέσεως Arrhenius:

$$t(T) = \tau_n \exp(h_m/kT) \quad (2)$$

492

Από την σχέση (1) προκύπτει η σχέση:

$$\tau(T) = \frac{1}{bI(T)} \int_{T}^{\infty} I(T') dT' \quad (3)$$

από την οποία υπολογίζεται ο χρόνος αποκαταστάσεως τ των διπόλων για τις διάφορες θερμοκρασίες. Από την (2) υπολογίζουμε τίς ενεργειακές παραμέτρους h και τ₀, από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας lnτ=f(1/kT), (Σχ.2)



Σχ.1. Ο κρύσταλλος υπέστη θερμική κατεργασία στούς 650° C για 30 min με E_c=20kV/cm. t_c=6min, T_c=292K

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο σχ.1 φαίνεται ένα φάσμα TSDC [I=I(T)] το οποίο προέκυψε μετά από θερμική κατεργασία τού κρυστάλλου στούς T=650^ο C για 30 min με E_p=20kV/cm και T_p=292K. Διακρίναμε δυο ζώνες μια στις χαμηλές θερμοκρασίες και μια στίς υψηλές. Η ζώνη των υψηλών θερμοκρασιών οφείλεται σε φορτία χώρου καθώς και σε φαινόμενα επαφών και δεν μας απασχολεί στην εργασία αυτή. Η πρώτη ζώνη οφείλεται σε ηλεκτρικά δίπολα που σχηματίζονται μέσα στον κρύσταλλο μεταξύ κενών κατιόντων Li⁺ και δισθενών προσμίξεων Sr⁺⁺ που βρίσκονται σε διάφορες αποστάσεις μεταξύ τους.Η ανάλυση αυτής της ζώνης έδειξε ότι συνυπάρχουν τουλάχιστον δυο είδη μηχανισμών πιθανόν και τρείς. Αυτό φαίνεται από την καμπύλη του Σχ. 2 όπου δεν διακρίνουμε μόνο ένα ευθύγραμμο τμήμα (περίπτωση απλού μηχανισμού). Από το ευθύγραμμο τμήμα MN υπολογίζουμε βάσει του τύπου (2) τις ενεργειακές παραμέτρους αυτού του μηχανισμού (διπόλου):



Σχ.2. Η γραφική παράσταση της Ιητ=f(1/T), όπως προκύπτει από την ανάλυση της κορυφής των χαμηλών θερμοκρασιών του φάσμματος του σχήματος 1.

Το δίπολο αυτό σχηματίζεται από κενά κατιόντων και δισθενή Sr⁺⁺ που βρίσκονται στήν ελάχιστη δυνατή απόσταση ή αλλιώς είναι μηχανισμοί τύπου NN---->NN (nearest-neighbour --->nearest neighbour) [4,5,6].

Από την καμπύλη του σχ.2 δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός των ενεργειακών παραμέτρων των άλλων μηχανισμών. Στο σχ.3 φαίνεται ένα άλλο φάσμα TSDC του κρυστάλλου μη ολοκληρωμένο. Απ' αυτό μπορούμε βάσει του προσεγγιστικού τύπου:

$$\ln I(T) = \sigma \tau \alpha \theta_{-} - \frac{m}{k} \cdot \frac{1}{1} \quad (4)$$

να υπολογίσουμε την ενθαλπία μεταβάσεως h_m του άλλου μηχανισμού. Στο σχ.4 φαίνεται η γραφική παράσταση της (4) για την καμπύλη του σχήματος 3. Υπολογίσθηκε







Σχ.4. Ο (νεπέριος) λογάριθμος του χρόνου αποκαταστάσεως τ (σε sec) σαν συνάρτηση του T^{-1} για το φάσμα του προηγουμένου σχήματος.

Ο τρίτος μηχανισμός δεν έχει πρός το παρόν απομονωθεί για να υπολογισθούν οι παράμετροι του. Ενας τέτοιος μηχανισμός έχει εντοπισθεί και σε άλλες μας εργασίες στο LiF με προσμίξεις Mg⁺⁺ [6] και Ba⁺⁺[7].

4. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1. A.Hooper, Contemp. Phys. <u>19</u>, 147 (1978).
- 2. Bucci C and Fieschi R. Phys. Rev. Lett. 12, 16 (1964).
- 3. Bucci C and Fieschi R. Phys. Rev, 148 (1960).
- A.B. Vassilikou, J.G.Grammatikakis and C.A. Londos, J. Phys. Chem. Solids 47, 727 (1986)
- J.Grammatikakis ,C.A Londos, V. Katsika, and N. Bogris, J.Phys. Chem. Solids 50, 845 (1989).
- V.Katsika and J.Grammatikakis, J. Phys. Chem. Solids <u>28</u>, 821 (1990).
- V.Katsika, J.Grammatikakis, N.Bogris, A.Kyritsis, and A.Papathanassiou, Phys. Rev. B 44, 12686 (1991).

ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΣΕ ΦΥΣΙΚΟΥΣ ΑΣΒΕΣΤΙΤΕΣ

Ν.Γ.Μπόγρης,Ι.Γραμματικάκης,Α.Ν.Παπαθανασίου και Α.Β.Ντόβα

Πανεπιστήμιο Αθηνών, Φυσικό Τμημα, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Πανεπιστημιοπολη, Ζωγράφου 157 84

Περιληψη

Με την μεθοδο των Θερμικώς Διεγειρομένων Ρευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) μελετούνται οι μηχανισμοί αποκατάστασης σε φυσικούς μονοκρυσταλλους ασθεστίτη.Τρεις κορυφές με μέγιστα στην περιοχή των 185K, 230K και πάνω από το περιβάλλον παρατηρήθηκαν. Διάφορες τεχνικες (επιλεκτική πόλωση, σταδιακή αποπόλωση) καθώς και διάφοροι τύποι ηλεκτροδίων (πλατίνας και τεφλόν) χρησιμοποιήθηκαν για να διαπιστωθεί η προέλευση των μηχανισμών.

Εισαγωγή

διηλεκτρική συμπεριφορά και μελέτη διαφόρων н μονωτικών υλικών (ιοντικοί κρύσταλλοι, πολυμερή, ορυκτά κλπ) μπορει νa επιτευχθει με διάφορες μεθοδους. [1],[2],[3] Ανάμεσα στις μεθόδους αυτες η πιό ευαισθητη είναι αυτή των Θερμικώς Διεγειρομένων Ρευμάτων Αποπόλωσης (TSDC).^{[3],[4]}Η τεχνική αυτή συνίσταται στα εξής:Εφαρμόζουμε ένα ηλεκτρικό πεδίο στον κρύσταλλο για ορισμένο χρόνο και στην συνέχεια ψύχουμε μεχρι την θερμοκρασία υγρού αζώτου Αφαιρωντας το ηλεκτρικό πεδίο και αυξάνοντας τη θερμοκρασία με έναν σταθερό ρυθμο καταγράφουμε το θερμόρευμα αποπόλωσης.

Πειραματικές πληροφορίες

Οι κρύσταλλοι οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ειναι μονοκρυσταλλοι ασθεστίτες^[5] από την Ισλανδία.Η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy) εδωσε πλήθος προσμίξεων με κύρια αυτή του Mg²⁺(175 ppm). Οι κρυσταλλοι τοποθετήθηκαν μεταξύ πλατινένιων η/και μονωτικών (τεφλόν) ηλεκτροδίων σε έναν κρυοστάτη κενού ο οποίος λειτουργει σε θερμοκρασιακό εύρος 77Κ-400Κ μέσω ενός οργάνου ελέγχου της θερμοκρασίας (Air Products, Model 5500).Για την καταγραφή του θερμορεύματος αποπόλωσης χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρόμετρο Carry 401.Τα δεδομένα καταγράφονται σε υπολογιστή μέσω μιάς κάρτας DAS8-PGA.

Αποτελέσματα Συζήτηση

Το θερμόρευμα αποπόλωσης ενός παρθενικού κρυστάλλου τοποθετημένου μεταξύ πλατινένιων ηλεκτροδίων φαίνεται στο ΣΧ.1(α).Οι θερμοκρασίες $T_{\rm M}$ του μεγιστου θερμορεύματος ειναι 185K, 230K και 325K περίπου.Η χρήση μονωτικων ηλεκτροδίων (τεφλόν)(Σχ.1(δ)) μετατοπίζει την κορυφή υψηλών θερμοκρασιών στους 310K και μειώνει δραστικά το πλάτος της,ενω συνήθως παραμενουν αμετάθλητες αυτές των χαμηλών θερμοκρασιών.

Η προέλευση (διπολική ή φορτίων χώρου (space charge)) της κορυφής υψηλών θερμοκρασιών διαπιστωνεται με την μεθοδο της επιλεκτικής πόλωσης^[6](thermal sampling) η οποία συνίσταται στα εξής:Το δείγμα πρώτα πολώνεται σε μια επιλεγμένη θερμοκρασία γιά λίγα λεπτά (5min) και μετά αποπολώνεται στην ιδια θερμοκρασία για τον ίδιο χρόνο. Στη συνέχεια ψυχεται σε κάποια χαμηλότερη θερμοκρασια και μετά αυξάνοντας τη θερμοκρασια με σταθεφό ρυθμο καταγράφεται το θερμόρευμα αποπολωσης (Σχ.2(α)). Στο Σχ. 2(6) η τυχαιότητα του Τ, ως προς την θερμοκρασια πόλωσης Τ_ρ υποδεικύει οτι ο μηχανισμός αυτός οφειλεται σε φορτια χώρου. Το ολικό φορτίο Q που απελευθερώνεται καθώς και το πλάτος της κορυφής δεν εξαρτάται γραμμικα από την ένταση του ηλεκτρικου πεδίου πόλωσης Ε, ειδικά για μεγάλες τιμες του. Με τη μεθοδο της σταδιακής αποπόλωσης βρίσκουμε ότι ο μηχανισμός των υψηλών θερμοκρασιών εμφανιζει κατανομη στην ενέργεια ενεργοποίησης η οποία μεταβάλλεται απο 0.50eV έως 0.80eV περίπου (Σχ.3).

Σε ό,τι αφορά τις κορυφές των 185Κ και 230Κ, η προηγούμενη μέθοδος δίνει ενέργειες ενεργοποίησης 0.60eV και 0.40eV αντίστοιχα.Χρησιμοποιώντας μονωτικά ηλεκτρόδια



Σχ. 1 Θερμορεύματα αποπόλωσης μονοκρύσταλλου ασβεστίτη πολωμένου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μεταξύ: (α) ηλεκτροδίων πλατίνας (β) ηλεκτροδίων τεφλόν



Σχ. 3 Εξάρτηση της ενέρχειας ενερχοποίησης από τη θερμοκρασία χια την κορυφή υψηλών θερμοκρασιών.





Σχ. 4 Θερμόρευμα αποπόλωσης πριν (χραμμή) και μετά από τρισθενείς προσμίξεις. (διακεκκομένες) την Θερμική κατερχασία

Παραπομπές

- (Σχ.1) η θέση των κορυφων μένει αμετάβλητη. Ανόπτηση του δειγματος στους 500°C για 30 min και, αμέσως μετά, απότομη ψύξη προκαλεί αύξηση στο ύψος των κορυφών, υποδηλώνοντας την διπολική τους προέλευση (Σχ.4). Τα διπολικά κέντρα είναι πιθανό να προέρχονται είτε από παραμόρφωση των τετραέδρων των ανθρακικων ριζών είτε απο αντικατάσταση των ιόντων Ca²⁺
- 1.Nowick A.S.. Defect mobilities in lonic crystals aliovalent containing ions.In Point Defects 1n Solids, Vol.1.General and Ionic Crystals (Edited by Grawford J.H.Jr, and Slifkin L.M.). Plenum Press, New York (1972).
- 2.J.Vanderschueren and J.Gassiot, Thermally Stimulated Relaxatiom in Solids, Edited by P.Braunlich, Springer-Verlag (1979).
- 3.J.Van Turnhout, Thermally Stimulated Discharge of Electrets, Editor: G.M. Sessler, Springer-Verlag, 1980.
- 4.P.Varotsos, N.G.Bogris and A.Kyritsis, Comments on the depolarization currents stimulated by variations of temperature or pressure, J.Phys.Chem.Solids, vol.53, p.1007-1011 (1992).
- 5.R. J. Reeder. Reviews in Mineralogy, vol 11,p. 1-14 (1983).Editor:R.J.Reeder.
- 6.S.Schrader, H.E.Carious, Proceeding of 7th International Symposium of electrets ICE7 (1991).Editors:R.Gerhard-Multhaupt, W.Kunstler, L.Brehmer and R.Danz.

Ευχαριστίες

Ευχαριστίες εκφράζονται στους φοιτητές Β.Βασιλειου και Ν.Σαλαμούρα για τη βοήθειά τους στη λήψη των μετρησεων.

ΜΕΛΕΤΉ ΤΟΥ ΝΤΌ CZ SI ΜΕ ΕΞΑΥΛΩΣΗ ΠΟΖΙΤΡΟΝΙΩΝ

Χ.Α.Ελευθεριάδης, Α.Κ.Λιόλιος, Θ.Λάγουρη, Χ.Τ.Meng, Σ.Δεδούσης, Μ.Χαρδάλας, Στεφ.Χαραλάμπους

Εργαστήριο Πυρηνικής Φυσικής Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Περίληψη: Μελετήθηκαν δύο ομάδες δειγμάτων πυριτίου (Czochralski-grown, Cz Si), με διαφορετική συγκέντρωση οξυγόνου, τα οποία είχαν υποστεί ακτινοβόληση νετρονίων (Neutron Transmutation Doping, NTD). Εγιναν μετρήσεις του χρόνου ζωής των ποζιτρονίων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ανόπτησης από τους 1000⁰C ως τους 1000⁰C περίπου. Παρατηρήθηκαν τρία στάδια ανόπτησης των διαφόρων συμπλεγμάτων ατελειών. Η συγκέντρωση οξυγόνου φαίνεται να επηρεάζει τη διαδικασία ανόπτησης.

Abstract: Two sets of Neutron Transmutation Doped (NTD) Czochralski-grown silicon samples, with different oxygen concentration, have been studied. Positron lifetime measurements have been performed as a function of annealing temperature from 100⁰C up to about 1000⁰C. Three annealing stages are observed due to the annealing behaviour of the various defect complexes. The oxygen concentration seems to affect the annealing process.

1.Εισαγωγή

Η τεχνική Neutron Transmutation Doping (NTD) δημιουργεί μία εξαιρετικά ισοκατανεμημένη συγκέντρωση προσμείξεων Ρ στο Si, με ανομοιογένεια της τάξης του 3%, έναντι του 15% που επιτυγχάνεται με τις συμβατικές μεθόδους. Η αντίδραση:

$$^{30}_{14}$$
Si + n $\rightarrow ^{31}_{14}$ Si $\rightarrow ^{31}_{15}$ F

λαμβάνει χώρα με θερμικά νετρόνια στους αντιδραστήρες και η δημιουργία του ³¹P είναι σχετικά γρήγορη, δεδομένου ότι το ενδιάμεσο ισότοπο ³¹Si έχει χρόνο ημισείας ζωής 2.62 ώρες. Τα δείγματα πρέπει να αποθηκευθούν για κάποιο διάστημα ώστε να μειωθεί η ραδιενέργεια που προκαλείται από την ακτινοβόληση με τα νετρόνια. Μετά την όλη διαδικασία τα δείγματα περιέχουν διάφορες ατέλειες λόγω της ακτινοβόλησης με ταχέα και

501

θερμικά νετρόνια, ακτίνες γ και σωμάτια β [1]. Οι ατέλειες μπορούν να απομακρυνθούν _{με} κατάλληλη διαδικασία ανόπτησης, κατά τη διάρκεια της οποίας είναι δυνατόν _{να} δημιουργηθούν και κάποιες δευτερεύουσες ατέλειες.

Στην εργασία αυτή μελετάται η συμπεριφορά των ατελειών με την ανόπτηση, από τη θερμοκρασία δωματίου ως τους 1000⁰C περίπου, σε δύο ομάδες δειγμάτων NTD CZ Si με διάφορη συγκέντρωση οξυγόνου και δόση ακτινοβόλησης.

2.Πειραματικό μέρος

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή ήταν n-τύπου CZ Si με περιεκτικότητα οξυγόνου 0.7×10^{18} cm⁻³ για την πρώτη ομάδα δειγμάτων (δείγματα A) και 1.25×10^{18} cm⁻³ για την δεύτερη ομάδα δειγμάτων (δείγματα B). Η ειδική αντίσταση ήταν 2000 Ω.cm και 400 Ω.cm αντιστοίχως. Η συγκέντρωση του άνθρακος δεν υπερέβαινε το 10^{16} cm⁻³ για όλα τα δείγματα.

Η ακτινοβόληση με νετρόνια έγινε στον αντιδραστήρα του Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας του πανεπιστημίου Tsinghua του Πεκίνου. Η ολική ροή ήταν $4x10^{17}$ και $6x10^{17}$ νετρόνια ανά cm² για τα δείγματα Α και Β αντιστοίχως. Η ανόπτηση έγινε σε ατμόσφαιρα αζώτου και για χρόνο 20 min στην κάθε θερμοκρασία. Για τα δείγματα Β, από 450^{0} C ως 1100^{0} C, η χρονική διάρκεια των ανοπτήσεων ήταν 60 min.

Τα δείγματα μελετήθηκαν στο Εργαστήριο Πυρηνικής Φυσικής του Α.Π.Θ., στη θερμοκρασία δωματίου, με την τεχνική εξαύλωσης ποζιτρονίων. Η μέτρηση του χρόνου ζωής των ποζιτρονίων πραγματοποιήθηκε με ένα σύστημα σύμπτωσης γρήγορου-αργού κλάδου του οποίου η χρονική διακριτική ικανότητα ήταν 265 psec [2].

3.Αποτελέσματα-συζήτηση

Τα ακτινοβολημένα δείγματα περιέχουν ατέλειες τύπου μονοκένου, δικένου καθώς και συσσωματώματα ατελειών. Για την ανάλυση των χρονικών φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν σαν αντιπροσωπευτικοί χρόνοι εξαύλωσης στις παραπάνω ατέλειες, οι τιμές χρόνου ζωής: $\tau_3 = 260$ psec, $\tau_2 = 330$ psec και $\tau_4 = 445$ psec [2], με σκοπό να αναδειχθεί η μεταβολή της έντασης των συνιστωσών τους με τη θερμοκρασία ανόπτησης. Τα αποτελέσματα για τα δείγματα A και B (κουκίδες και κύκλοι αντιστοίχως) φαίνονται στο σχήμα 1. Με βάση τη συμπεριφορά των εντάσεων των χρονικών συνιστωσών, η επίδραση της ανόπτησης στις ατέλειες διαιρείται σε τρείς περιοχές:

Περιοχή Ι (20 - 200⁰C): Στην περιοχή έως 200⁰C, το κλάσμα των ποζιτρονίων που εξαϋλώνονται στις ατέλειες είναι μεγάλο. Αυτό προκύπτει από τη μεγάλη ένταση των συνιστωσών που αντιστοιχούν σε εξαϋλωση σε ατέλειες. Οι ατέλειες που αναμένεται να υπάρχουν, λόγω της ακτινοβόλησης, στη θερμοκρασία δωματίου είναι δίκενα (V-V), συμπλέγματα κενού-φωσφόρου (V-P) και συμπλέγματα κενού-οξυγόνου (V-O) [2]. Από αυτές τις ατέλειες, οι V-O είναι ρηχές παγίδες ποζιτρονίων και δεν επηρεάζουν τα αποτελέσματα



Σχήμα 1: Οι εντάσεις I_3 , I_2 και I_4 των χρονικών συνιστωσών εξαϋλωσης που αντιστοιχούν σε ατέλειες τύπου μονοκένου, δικένου και συσσωματωμάτων ατελειών, αντιστοίχως, καθώς και η τιμή του χρόνου ζωής της βραχύβιας συνιστώσας τ₁ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ανόπτησης. (Οι κουκίδες και οι κύκλοι αντιστοιχούν στα δείγματα A και B).

στην περιοχή αυτή θερμοκρασιών [3]. Οι ατέλειες τύπου δίκενου είναι υπεύθυνες, όπως προαναφέρθηκε, για την εμφάνιση της συνιστώσας I_2 (330 psec). Επομένως η άλλη συνιστώσα I_3 (260 ps) είναι εύλογο να αποδοθεί σε εξαύλωση στα ζεύγη κενού-φωσφόρου (V-P). Αυτή η συνιστώσα, πράγματι, εξαφανίζεται στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή όπου είναι γνωστό ότι οι ατέλειες V-P υφίστανται ανόπτηση [4]. Αντίθετα, η ένταση I_2 (δίκενα), παραμένει σχεδόν σταθερή, σ'αυτές τις θερμοκρασίες, όπως άλλωστε αναμένεται [5].

<u>Περιοχή II (200 - 550⁰C)</u>: Στις θερμοκρασίες πάνω από 200⁰C, η ένταση I_2 παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στις δύο ομάδες δειγμάτων.

Στα δείγματα Α αρχίζει να μειώνεται στους 300⁰C και εξαφανίζεται μετά τους 400⁰C. Στην περιοχή αυτή είναι γνωστό ότι συμβαίνει ανόπτηση των δικένων [5].

Στα δείγματα B η ένταση της συνιστώσας αυτής αυξάνεται σημαντικά μετά τους 200^{0} C και εξαφανίζεται με ανόπτηση μετά τους 500^{0} C. Για να εξηγηθεί αυτή η συμπεριφορά θεωρείται ότι σχηματίζονται μερικές πρόσθετες ατέλειες τύπου δικένου στην θερμοκρασιακή αυτή περιοχή. Οι πιο σημαντικές από αυτές, σαν παγίδες ποζιτρονίων, είναι τα συμπλέγματα V₃-O που είναι γνωστό ότι δημιουργούνται στην περιοχή 300-350⁰C και υφίστανται ανόπτηση στους 450^{0} C περίπου [6]. Στα δείγματα λοιπόν με υψηλώτερη συγκέντρωση οξυγόνου, μια σημαντική συνεισφορά στην I₂ φαίνεται να υπάρχει από τα συμπλέγματα V₃-O. Επομένως, η περιεκτικότητα οξυγόνου είναι ένας σημαντικός παράγοντας για το σχηματισμό αυτό του είδους των συμπλεγμάτων κενού-οξυγόνου.

Η τέταρτη χρονική συνιστώσα τ₄ (445 ps), που συσχετίζεται με τετράκενα και υψηλότερα συσσωματώματα ατελειών, εμφανίζεται στους 350^{0} C για τα δείγματα A και στους 475^{0} C για τα δείγματα B, όπου η I₂ αρχίζει να μειώνεται. Αυτή η μεταβολή των χρονικών συνιστωσών δείχνει ότι οι ατέλειες τύπου δικένου γίνονται ευκίνητες και μπορούν, είτε να υποστούν ανόπτηση, είτε να σχηματίσουν μεγαλύτερα συσσωματώματα.

Περιοχή ΙΙΙ (πάνω από 550⁰C): Για θερμοκρασίες πάνω από τους 550⁰C, παραμένει μόνο η βραχύβια χρονική συνιστώσα, η οποία φθάνει την τιμή του χρόνου ζωής στο bulk του Si (περίπου 220 ps). Αυτό σημαίνει ότι όλες οι ατέλειες που μπορούν να παγιδεύσουν ποζιτρόνια έχουν πλήρως ανοπτηθεί.

<u>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>

- [1] R.T.Young, J.W.Cleland, R.F.Wood, M.M.Abbraham, J.Appl.Phys.49(1978)4752
- [2] X.T.Meng, A.K.Liolios, S.Dedoussis, M. Chardalas, C.A.Eleftheriadis, Stef.Charalambous, Phys.Lett.A 157(1991)73
- [3] S.Dannefaer, Phys.Stat.Sol.(a) 102(1987)481 and in "Positron Annihilation" ed.L.Dorikens-Vanpraet, M.Dorikens, D.Segers, Proc. 8-ICPA, Gent 1988, p.86
- [4] L.C.Kimerling, H.M.DeAngelis, J.W.Diebold, Solid State Commun. 16(1975)171
- [5] G.D.Watkins, J.W.Corbett, Phys.Rev. A 138(1965)543
- [6] Y.H.Lee, J.W.Corbett, Phys.Rev.B 13(1976)2653

504

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΒΑΘΕΙΕΣ ΠΑΓΙΔΕΣ ΣΤΗΝ ΕΝΔΟΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΗΣ ΕΤΕΡΟΕΠΑΦΗΣ β-FeSi2/n-Si

Χ.Α.Δημητριάδης, Ε.Κ.Ευαγγέλου, * και Γ.Ε.Γιακουμάκης**

^{*}Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54006 Θεσσαλονίκη **Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 41519 Ιωάννινα

Περίληψη

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες της ετεροεπαφής β-FeSi₂/n-Si μελετώνται με μετρήσεις των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης, χωρητικότητας-τάσης και DLTS. Απο την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων ρεύματος-τάσης στην περιοχή θερμοκρασίας 180-320K φαίνεται οτι ο μηχανισμός του ρεύματος μεταφοράς οφείλεται στο "βαθμωτό φαινόμενο σήραγγος" λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης παγίδων στην ενδοεπιφάνεια. Μετρήσεις DLTS δείχνουν την παρουσία παγίδων με ενέργεια ενεργοποίησης 0.50 και 0.53 eV και ενεργό διατομή σύλληψης 2.4χ10⁻¹⁴ cm² και 2.1x10⁻¹⁴ cm², αντίστοιχα. Η κατανομή της ολικής συγκέντρωσης των παγίδων απο την ενδοεπιφάνεια έχει κατανομή "βήματος" με απότομη μεταβολή σε απόσταση 8 και 10.5 μm απο την ενδοεπιφάνεια.

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, ημιαγωγικά πυριτίδια έχουν προταθεί σαν βασικά υλικά για την ανάπτυξη νέων οπτοηλεκτρονικών διατάξεων. Απο τα ημιαγωγικά πυριτίδια, το ορθορομβικό β-FeSi₂ είναι ημιαγωγός με ευθύ ενεργειακό χάσμα περίπου 0.85 eV και με μεγάλο οπτικό συντελεστή απορρόφησης; αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το υλικό πολύ ενδιαφέρον για ανιχνευτές φωτός και φωτοβολταικές εφαρμογές. Σε προηγούμενες εργασίες αναφερθήκαμε στο μηχανισμό ανάπτυξης και μορφολογία,¹ στις γαλβανομαγνητικές ιδιότητες², καθώς επίσης και στις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες³ πολυκρυσταλλικών υμενίων β-FeSi₂. Η μελέτη του μηχανισμού αγωγιμότητας και της ύπαρξη βαθειών παγίδων στην ενδοεπιφάνεια της ετεροεπαφής β-FeSi₂/Si παρουσιάζουν επίσης μεγάλο ενδιαφέρον για την λειτουργία, την απόδοση και την αξιοπιστία της ημιαγωγικής διάταξης. Στην εργασία αυτή μελετάται ο μηχανισμός αγωγιμότητας με μετρήσεις των χαρακτηριστικών ρεύματος και χωρητικότητας συναρτήσει της τάσης και της θερμοκρασίας και μετρώνται βαθειές παγίδες με την τεχνική DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) στην ετεροεπαφή β-FeSi₂/n-Si.

Πειραματικό μέρος

Λεπτά υμένια του πολυκρυσταλλικού πυριτιδίου β-FeSi₂₁, πάχους περίπου 0.5 μm, έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα <100>-Si n-τύπου και με συγκέντρωση ηλεκτρονίων 2x10¹⁶ cm⁻³. Αρχικά, λεπτό υμένιο Fe (πάχους 150nm) υψηλής καθαρότητας έχει εξαχνωθεί στο υπόστρωμα Si σε σχήμα τετραγώνου επιφάνειας 1x1 mm² αφού προηγουμένως έχει καθαρισθεί κατάλληλα με οργανικά διαλύματα. Ο σχηματισμός του β-FeSi₂ έγινε με ανόπτηση για 2 ώρες σε φούρνο με θερμοκρασία 850°C και σε ατμόσφαιρα καθαρού Η₂.

Για ηλεκτρικές μετρήσεις στην ετεροεπαφή, ωμικές επαφές στο πυριτίδιο έγιναν με την κόλληση λεπτών συρμάτων Cu με In. Για αποφυγή ανόπτησης για τη δημιουργία ωμικής επαφής στο Si, σαν υποστρώματα χρησιμοποιήσαμε πλακίδια Si με εμφυτευμένα ιόντα As στην πίσω επιφάνεια. Μετά την ανάπτυξη του πυριτιδίου, η ωμική επαφή στο Si έγινε απλώς με την απόθεση υμενίων 20 nm Cr/200 nm Au στην επιφάνεια με τα εμφυτευμένα ιόντα As.

Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

Αρχικά μετρήθηκαν οι χαρακτηριστικές ρεύματος/τάσης της ετεροεπαφής β-FeSi₂/n-Si σε θερμοκρασία δωματίου σε σκοτάδι. Οι χαρακτηριστικές έδειξαν οτι το ρεύμα που διέρχεται απο την ετεροεπαφή είναι μεγαλύτερο σταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό στο πυριτίδιο είναι θετικό. Αυτό υποδεικνύει οτι το β-FeSi₂ είναι ημιαγωγός ρ-τύπου, σε συμφωνία με προηγούμενες μετρήσεις Hall.³ Τυπικές Ι-V χαρακτηριστικές με ορθή πόλωση της επαφής β-FeSi₂/n-Si στη περιοχή θερμοκρασίας απο 195 μέχρι 323 Κ φαίνονται στο Σχ.1. Οι



Σχήμα 1. Τυπικές Ι-V χαρακτηριστικές της ετεροεπαφής β-FeSi₂/n-Si σε ορθή πόλωση και διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 2. Μεταβολή του ρεύματος με τη Θερμοκρασία της ετεροεπαφής β-FeSi₂/n-Si για διάφορες τιμές ορθής πόλωσης.

χαρακτηριστικές δείχνουν εκθετική εξάρτηση του ρεύματος με την τάση στην περιοχή ρεύματος απο 10⁻⁸ μέχρι 10⁻⁴ Α. Για μεγαλύτερα ρεύματα, οι καμπύλες αποκλίνουν απο την εκθετική συμπεριφορά λόγω του φαινομένου της αντίστασης σειράς. Οι Ι-V χαρακτηριστικές ορθής πόλωσης ακολουθούν την εξίσωση διόδου

$$I = I_{n}(T) \exp(qV/nkT).$$
(1)

Το χαρακτηριστικό γνώρισμα των καμπυλών του Σχ.1 είναι οτι οι ευθείες γραμμές είναι παράλληλες σε όλη την περιοχή θερμοκρασίας που μελετώνται. Σύμφωνα με την εξίσωση 1, αυτό το αποτέλεσμα δείχνει οτι ο παράγοντας ποιότητας n της διόδου μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Πράγματι, το n μειώνεται απο 1.91 σε 1.24 όταν η θερμοκρασία αυξάνεται απο 195 σε 323 Κ. Αυτή η συμπεριφορά υποδεικνύει οτι ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς ρεύματος δια μέσου της επαφής είναι ο μηχανισμός σήραγγας.⁴ Το Σχ.2 δείχνει την μεταβολή του ρεύματος με την θερμοκρασία για διάφορες τιμές ορθής πόλωσης. Το ρεύμα αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία το οποίο υποδεικνύει στι η μεταφορά του ρεύματος δια μέσου της ετεροεπαφής β-FeSi₂/n-Si οφείλεται στο ^{*}βαθμωτό φαινόμενο σήραγγας^{*, 5} Αυτός ο μηχανισμός αγωγιμότητας σχετίζεται με την παρουσία παγίδων επιφάνειας στην ενδοεπιφάνεια της ετεροεπαφής που προκύπτουν απο την μη προσαρμογή των σταθερών πλέγματος και στη διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής του Si και του β-FeSi₂.

Η κατανομή της συγκέντρωσης φορέων στην ετεροεπαφή β-FeSi₂/n-Si προσδιορίσθηκε με γνωστή τεχνική βασιζόμενη σε μετρήσεις χωρητικότητας (C) - τάσης (V).⁶ Λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης οπών στο πυριτίδιο (τάξης μεγέθους 1θ¹⁹ cm⁻³)³, η μετρούμενη χωρητικότητα της ετεροεπαφής β-FeSi₂/n-Si είναι κυρίως η χωρητικότητα της περιοχής φορτίων χώρου στη πλευρά του πυριτίου. Επομένως, τόσο οι φορείς όσο και οι παγίδες που μετρούνται ευρίσκονται στο χώρο απο την ενδοεπιφάνεια της ετεροεπαφής προς στον όγκο του πυριτίου. Βασιζόμενοι στη προσέγγιση κενώσεως (depletion approximation), η συγκέντρωση φορέων σε βάθος χ απο την ενδοεπιφάνεια της ετεροεπαφής δίνεται απο τη σχέση ⁶

$$N(x) = -(1/q\epsilon A^{2})[C^{3}/(dC/dV)],$$
(2)

όπου χ=εΑ/C, Α η επιφάνεια της επαφής και ε η διηλεκτρική σταθερή του πυριτίου. Ο μόνος περιορισμός της μεθόδου αυτής είναι οτι δίνει την κατανομή των φορέων πέραν του αρχικού εύρους της περιοχής φορτίων χώρου. Το σχήμα 3 δείχνει την κατανομή των φορέων στο πυρίτιο σε θερμοκρασία 300K. Είναι φανερό οτι υπάρχουν δύο απότομες μεταβολές σε απόσταση περίπου χ=7 μm και χ=9 μm. Η συγκέντρωση φορέων κοντά στην ενδοεπιφάνεια είναι περίπου τρείς τάξεις μεγέθους μικρότερη απο την αρχική τιμή της, το οποίο υποδεικνύει ισχυρή αντιστάθμηση δοτών απο βαθειές παγίδες.

Για την ανίχνευση βαθειών παγίδων στην ετεροεπαφή β-FeSi/n-Si χρησιμποιήσαμε την

τεχνική DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy). Τυπικά DLTS φάσματα της ετεροεπαφής β-FeSi₂/n-Si δείχνονται στο Σχ.4(a). Παρατηρείται ένα ισχυρό μη εκθετικό μέγιστο στη θερμοκρασία περίπου 270 K το οποίο υποδεικνύει την ύπαρξη σταθμών παγίδων με μικρή







Σχήμα 4.Φάσματα DLTS της ετεροεπαφής β-FeSi₂/n-Si (α) με ανάστροφη πόλωση 3V, ύψος παλμού 3.2V και χρόνους δειγματολειψίας 0.8 και 1.6 msec. (β) Ανάστροφη πόλωση 3V, ύψος παλμού 3.2V και χρόνους δειγματοληψίας 2.4 και 4.8 msec.

ενεργειακή απόσταση μεταξύ τους. Το μέγιστο δεν έχει απλή εκθετική μορφή και, επομένως, συνήθης DLTS ανάλυσις μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Μεταβάλλοντας το παράθυρο του ρυθμού εκπομπής σημαντικά, κατορθώσαμε να διακρίνουμε τουλάχιστον μερικές διαφορετικές ενεργειακές στάθμες παγίδων όπως φαίνεται στο Σχ.4(b). Οι παράμετροι των βαθειών παγίδων που συνεισφέρουν στα μη εκθετικά φάσματα έχουν προσδιορισθεί χρησιμοποιώντας μία μέθοδο προσομοίωσης.^{7,8} Διακρίναμε τουλάχιστον δύο διαφορετικές στάθμες με ενέργειες ενεργοποίησης $\Delta E_1 = 0.53 \pm 0.02$ eV και $\Delta E_2 = 0.50 \pm 0.02$ eV και "ενεργό διατομή σύλληψης" σ₁=2.1x10⁻¹⁴ cm² και σ₂=2.4x10⁻¹⁴ cm², αντίστοιχα. Κάθε μία απο αυτές τις ενεργειακές στάθμες έχει επίσης πολύπλοκη δομή, αλλά μέχρι τώρα αποτύχαμε να διαχωρίσουμε την πολύπλοκη δομή τους χρησιμοποιώντας την μέθοδο που αναφέραμε παραπάνω. Σε όλες τις περιπτώσεις, η ανάλυση των φασμάτων έδειξε οτι η σχετική συγκέντρωση των παγίδων δεν μεταβάλλεται με την ανάστροφη πόλωση που εφαρμόζεται στην επαφή, δηλαδή δεν υπάρχει ένδειξη κατανομής των παγίδων στον όγκο του πυριτίου.

Για τον προσδιορισμό της κατανομής των βαθειών παγίδων με την απόσταση απο την ενδοεπιφάνεια της ετεροεπαφής στην πλευρά του πυριτίου χρησιμοποιήσαμε μία τεχνική που βασίζεται σε μετρήσεις μεταβατικών φαινομένων χωρητικότητας μετά την εφαρμογή παλμού στην ανάστροφα πολωμένη επαφή.^{9,10} Απο DLTS μετρήσεις με διάφορες τιμές ανάστροφης πόλωσης προέκυψε η κατανομή των παγίδων όπως φαίνεται στο Σχ.5. Το σχήμα αυτό προφανώς δείχνει οτι η κατανομή της συγκέντρωσης των παγίδων είναι μια συνάρτηση "βήματος" σε σχέση με την απόσταση απο την ενδοεπιφάνεια και αυξάνεται απότομα σε απόσταση περίπου w=8 μm και w=10 μm. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με την κατανομή της συγκέντρωσης φορέων που βρέθηκε με C-V μετρήσεις. Μέχρι τώρα δεν είμαστε σε θέση να αναγνωρίσουμε την προέλευση αυτών των παγίδων που ανιχνεύθηκαν στο πυρίτιο.





Σε πρόσφατη εργασία,¹¹ βαθειές παγίδες κοντά στο μέσο του ενεργειακού χάσματος του πυριτίου n-τύπου έχουν επίσης ανιχνευθεί με την προέλευσή τους να αποδίδεται σε σύνθετα κέντρα σιδήρου όπως ζεύγη σιδήρου-δότη. Για να βελτιώσουμε την απόδοση της διάταξης, οι βαθειές παγίδες που ανιχνεύθηκαν στην ετεροεπαφή β-FeSi₂/n-Si πρέπει να περιορισθούν βελτιστοποιώντας τις παραμέτρους ανάπτυξης του πυριτιδίου.

Αναφορές

- ¹ C.A.Dimitriadis and J.H.Werner, J. Appl. Phys. 68, 93 (1990).
- ² O.Valassiadis, C.A.Dimitriadis, and J.H.Werner, J. Appl. Phys. **70**, 890 (1991).
- ³ C.A.Dimitriadis, J.H.Werner, S.Logothetidis, M.Stutzmann, J.Weber, and R.S.Nesper, J. Appl. Phys. 68, 1726 (1990).
- 4 A.R.Riben and D.L.Feucht, Solid State Electron. 9, 1055 (1966).
- ⁵ A.R.Riben and D.L.Feucht, Int. J. Elecron. 20, 583 (1966).
- ⁶ S.Blight, Solid State Technol., p.175, April 1990.
- ⁷ W.R.Thurber, R.A.Forman, and W.E.Phillips, J. Appl. Phys. 53, 7397 (1982).
- ⁸ P.Omling, L.Samuelson, and H.G.Grimmeiss, J. Appl. Phys. 54, 5117 (1983).
- ⁹ Y Zohta and M.O.Watanabe, J. Appl. Phys. 53, 1809 (1982).
- ¹⁰ D.Stievenard and D.Vuillaume, J. Appl. Phys. **60**, 973 (1986).
- 11 K.Kakishita, K.Kawakami, E.Ohta, and M.Sakata, J. Appl. Phys. 65, 3923 (1989).

Σκέδαση βαλλιστικών ηλεκτρονίων σε δομές μιας και δύο διαστάσεων

Γ.Ι. Παπαδόπουλος

Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης Πανεπιστήμιο Αθηνών Πανεπιστημιόπολη, Ζωγράφος 157 84

Με την εμφάνιση επιταξιακών και λιθογραφικών μηχανών είναι τώρα εφικτή η κατασκευή σύνθετων ημιαγωγών που μπορούν να δημιουργήσουν σε καλή προσέγγιση σχεδόν κατά παραγγελία δεδομένα δυναμικά. Παρατίθεται η χρονική εξέλιξη του φαινομένου σήραγγος όταν ηλεκτρόνια μικρής ενέργειας προσεγγίζουν παραβολικό απωθητικό φραγμό στη μία και δύο διαστάσεις. Η περίπτωση βαλλιστικών ηλεκτρονίων εξετάζεται στο χώρο των δύο διαστάσεων όταν τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν υπό γωνία έναντι της κορυφογραμμής του φραγμού. Φαινόμενα προσιδιάζονται σε ανάκλαση και διάθλαση γίνονται εμφανή.

1. Εισαγωγή

Το θέμα που μας αφορά αναφέρεται σε ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας τα οποία αλληλεπιδρούν με φραγμό δυναμικού και σκεδάζονται. Τα ηλεκτρόνια ορμώνται προς τον φραγμό από κάποια απόσταση διαδοχικά (βαλλιστικά ηλεκτρόνια). Περιοριζόμαστε σε ενέργειες μικρότερες του ύψους του φραγμού. Όταν η ενέργεια προσεγγίζοντος ηλεκτρονίου είναι μικρότερη του ύψους του φραγμού, σύμφωνα με την κλασσική αντίληψη, δεν είναι δυνατή η προσπέλαση του φραγμού. Παρόλα αυτά ένα ηλεκτρόνιο του οποίου η ενέργεια κλασσικά είναι απαγορευτική για να προσπελάσει δεδομένο φραγμό είναι δυνατό σύμφωνα με τους κανόνες της κβαντικής μηχανικής ακόμη και όταν απομακρύνεται από το φραγμού. Το φαινόμενο αυτό, σύμφωνα με τη κλασσική σκέψη, συνιστά διάτρηση του φραγμού ή φαινόμενο σήραγγος.

Η αντίθεση μεταξύ του κλασσικού και του κβαντικού τρόπου του σκέπτεσθαι κάνει το φαινόμενο σήραγγος κάτι το συναρπαστικό. Το φαινόμενο όχι μόνο διεγείρει τη φαντασία, αλλά και υπό ορισμένες συνθήκες μπορεί να εμφανιστεί ως ρεύμα μακροσκοπικών διαστάσεων όταν μικρής ενέργειας ηλεκτρόνια πλησιάζουν διαδοχικά ένα φραγμό. Παρακάτω θα δούμε περιπτώσεις εξέλιξης του φαινομένου σε μία και δύο διαστάσεις.

Κάποτε το φαινόμενο σήραγγος ήταν αντιχείμενο πραγματείας σε βιβλία χβαντιχής μηχανιχής για διάφορα δυναμιχά, που χατά βάση ήταν στη φαντασία των συγγραφέων. Σήμερα, όμως, με τις επιταξιαχές χαι λιθογραφιχές μηχανές μπορούν να φτιαχτούν σε σύνθετους ημιαγωγούς φραγμοί δυναμιχού σχεδόν χατά παραγγελία.

Μιά διδιάστατη δομή μπορεί να σχηματισθεί στη μεσεπιφάνεια των ημιαγωγών GaAs και AlGaAs, όπου δημιουργείται ηλεκτρονικό αέριο δύο διαστάσεων. Με κατάλληλη διάταξη ηλεκτροδίων [1] μπορεί να επιτευχθεί βαλλιστική ροή που να οδεύει προς απωθητικό δυναμικό οφειλόμενο σε άλλο ηλεκτρόδιο.

Έτσι με την ανάπτυξη της τεχνολογίας προβλήματα της φαντασίας βρήκαν εφαρμογές. Ταυτόχρονα, όμως, αυξήθηκαν οι απαιτήσεις από τις θεωρητικές μελέτες. Την παληά εποχή τα ερωτήματα ήταν στατικού χαρακτήρα καί οι πληροφορίες για την διέλευση ηλεκτρονίου δια φραγμού προερχόντουσαν από μία συγκεκριμένη κυματική συνάρτηση. Ο χρόνος δεν έμπαινε στο προσκήνιο. Οι αυξημένες δυνατότητες που παρέχει η τεχνολογία δημιουργούν και νέα ερωτήματα. Μας είναι αναγκαία η χρονική εξέλιξη του φαινομένου. Το φαινόμενο συντελείται σε ορισμένο χρονικό διάστημα που είναι σημαντικό να γνωρίζουμε. Για την απάντηση τέτοιου είδους ερωτημάτων θα πρέπει να τεθεί σε λειτουργία ο χρονικά εξαρτώμενος μηχανισμός της κβαντικής μηχανικής.

Στο επόμενο εδάφιο θα σχιαγραφήσουμε σε συντομία την πορεία των λογαριασμών για

τη χρωνική επεξεργωσία, και θα δώσουμε αποτελέσματα για τον παραβολικο απωθητή. Η περίπτωση αυτή είναι μεν απλή, αλλά ενσωματώνει ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά. Επειδή λύνεται επακριβώς τα αποτελέσματα είναι αξιόπιστα.

2. Χρονικά εξαρτώμενο φαινόμενο σήραγγος σε μία και δύο διαστάσεις

2. Το πρόβλημα μας έχει να κάνει με ένα φράγμο δυναμικού και ένα ηλεκτρόνιο, αρχικά σε απόσταση από το σημείο όπου ο φραγμός παρουσιάζει το μέγιστο του. Φανταζόμαστε την αρχική θέση του σωματιδίου αριστερά της κορυφής του φραγμού. Προκειμένου να προβλέψουμε τις μελλοντικές κινήσεις του σωματιδίου, σε επίπεδο πιθανοτήτων, μας είναι αναγκαία η κυματική συνάρτηση του όπως αυτή εξελίσσεται στο χοόνο.

Για να είμαστε πιο συγκεκριμμένοι θα γράψουμε μερικές εξισώσεις για την περίπτωση της μιάς διάστασης η οποία περιέχει όλες τις βασικές ιδέες που μεταφέρονται και στις δύο διαστάσεις. Ξεκινάμε λοιπόν με την αρχική κυματική κατάσταση σε μορφή κυματοδέσμης.

$$\Phi_{(\mathbf{x}_{o},\mathbf{p}_{o})}(\mathbf{x}) = \left(2\pi\sigma^{2}\right)^{-1/4} \exp\left[-\frac{1}{4\sigma^{2}}(\mathbf{x}-\mathbf{x}_{o})^{2} + \frac{\mathbf{i}}{\hbar}\mathbf{p}_{o}\mathbf{x}\right]$$
(2.1)

Η (2.1), σε επίπεδο αναμενόμενης τιμής, παριστάνει σωματίδιο εντοπισμένο στη θέση x_0 χαι με ορμή p_0 . Στη θέση x_0 είναι εγκατεστημένη η πηγή που ελευθερώνει ηλεκτρόνια.

Αν U(x) είναι το δυναμικό του φραγμού η εύρεση της εξελισσόμενης χυματικής συνάρτησης προέρχεται από τη λύση της εξισώσεως της Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right]\Psi(x,t)$$
(2.2)

υπό την αρχική συνθήκη

$$\Psi(\mathbf{x},\mathbf{o}) = \Phi_{(\mathbf{x}_{n},\mathbf{p}_{n})}(\mathbf{x}) \tag{2.2a}$$

Έχοντας την χυματική συνάρτηση, $\Psi(x,t)$, έχουμε ότι είναι επιθυμητό για να βρούμε τις πυχνότητες πιθανότητας και δεύματος για τη θέση x και τη στιγμή t με βάση τους γνωστούς τύπους.

$$\rho(\mathbf{x},t) = |\Psi(\mathbf{x},t)|^2, \quad \mathbf{j}(\mathbf{x},t) = \operatorname{Re}\left[\frac{\hbar}{\mathrm{mi}}\Psi(\mathbf{x},t)\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}\Psi(\mathbf{x},t)\right]$$
(2.3)

Τις εκφφάσεις (2.3) που αναφέρονται σε ένα ηλεκτρόνιο μπορούμε να χυησιμοποιήσουμε για να βρούμε την πυκνότητα φορτίου και ρεύματος στη βαλλιστική περίπτωση. Εδώ υποθέτουμε ότι τα ηλεκτρόνια μας αφίνουν την πηγή κατά επαρκώς μακρά διαστήματα ώστε οι κυματικές τους συναρτήσεις να μην έχουν σημαντική επικάλυψη. Έτσι η συνολική κυματική συνάρτηση θα είναι γινόμενο των επιμέρους κυματικών συναρτήσεων. Αλλοιώτικα η στατιστική των ηλεκτρονίων θα πρέπει να υπεισέλθει. Αν τα ηλεκτρόνια μας βγαίνουν από την πηγή τις στιγμές t₀=0, t₁, t₂, ... t_N οι βαλλιστικές πυκνότητες φορτίου και ρεύματος δίνονται ως

$$\rho_{\rm B}(\mathbf{x},t) = \sum_{\kappa=0}^{\rm N} \Theta(t-t_{\kappa})\rho(\mathbf{x},t-t_{\kappa}), \quad J_{\rm B}(\mathbf{x},t) = \sum_{\kappa=0}^{\rm N} \Theta(t-t_{\kappa})j(\mathbf{x},t-t_{\kappa})$$
(2.4)

Στα παφαχάτω θα δώσουμε οφισμένα χαφαχτηριστικά διαγφάμματα για τις πυχνότητες φορτίου και φεύματος για μια και δύο διαστάσεις όταν ο φφαγμός είναι παφαβολικός απωθητής. Λεπτομέφειες για τη μαθηματική ανάλυση ο αναγνώστης μποφεί να συμβουλευτεί τις αναφοφές [2,3,4]. Εκεί θα βφεί και μια γενικότεφη μέθοδο επίλυσης του κβαντικού προβλήματος των αρχικών συνθηκών με χρήση μιας και μόνο κλασσικής διαδρομής.

Για το φαινόμενο σήραγγος η θέση x στις σχέσεις (2.4) λαμβάνεται στην απέναντι όχθη του φραγμού σε σχέση με την πηγή. Η θέση x στη μεριά της πηγής αφορά σε ανάχλαση.

Το Σχ. 1 αποτυπώνει ένα ενδιαφέρον φαινόμενο δίνοντας την εξέλιξη στο χρόνο της πυκνότητας φορτίου και ρεύματος σήραγγος που προέρχεται από ένα ηλεκτρόνιο που βάλλεται στην αριστερή μεριά παραβολικού απωθητή με μικρή αρχική ορμή που το απομακρύνει του φραγμού. Παρά το ότι το κέντρο μάζας της κυματικής συνάρτησης απομακρύνεται του φραγμού στην άλλη μεριά το ρεύμα σήραγγος αρχικά ακολουθεί την κίνηση του φορτίου στην περιοχή της βολής και είναι αρνητικό. Σταδιακά όμως αλλάζει κατεύθυνση φτάνει ένα μέγιστο και πέφτει. Τα τρία πρώτα σχήματα αφορούν στη μία διάσταση, ενώ το τελευταίο στις δύο διαστάσεις.



Σχήμα 1. Εξέλιξη των πυκνοτήτων φορτίου και ζεύματος σήραγγος σε μία διάσταση στη θέση $x=3\ell$ για σωματίδιο εισερχόμενο στο πεδίο παραβολικού απωθητή στη θέση $x_0=-3\ell$ και με αρνητική ορμή

 p_0 =-3m\Omega\ell. Το σωματίδιο έχει αρχική διασποφά σ=1.5ℓ και η ενέργεια του είναι -1.7hΩ. Η διακεχομένη χαμπύλη είναι η πυκνότητα πιθανότητας σε μονάδες 1/ℓ και η συνεχής είναι η πυκνότητα ρεύματος σε μονάδες εΩ. Ο οριζόντως άξονας είναι χρόνος σε μονάδες 1/Ω. Παφόλο που το σωματίδιο σύμφωνα με την κλασσική του χίνηση απομαχύνεται του φραγμού αρχικής το ρεύμα σήραγγος έχει την κατεύθυνση της κλασσικής χίνησης μετά από λίγο όμως αντιστρέφει χατεύθυνση. Το ίδιο συμβαίνει χαι με τη πυκνότητα αυθανότητας αρχικά τέφτει και μετά ανεβαίνει.



Σχήμα 2. Εξέλιξη βαλλιστικών πυχνοτήτων φορτίου και ρεύματος σε μία διάσταση στη θέση x=3 ℓ ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από τη θέση x₀=-3 ℓ και διαπερνούν το πεδίο παραβολικού απωθητή.

Τα ηλεκρόνια έχουν συχνότητα εισόδου 0.25 Ω, αρνητική ο
ρμή $~{\rm p}_0{=}{-}3m\Omega\ell$ και διασπορά σ=1.5 $\ell.$ Η

διακεχομένη καμπύλη είναι η πυκνότητα φορτίου σε μονάδες e/é και η συνεχής η πυκνότητα ρεύματος σε μονάδες eΩ. Ο οριζόντιος άξονας είναι σε μονάδες 1/Ω. Οι καμπύλες δηλούν ότι η κατάσταση κόρου εγκαθιδρύεται πολύ σύντομα. Παρουσιάζονται ταλαντώσεις φορτίου και ρεύματος εν συμφωνία. Τα πλάτη των ταλαντώσεων είναι ενισχυμένα λόγω του ότι η αρχική ορμή είναι αρνητική.



Σχήμα 3. Χωρική κατανομή πυκνοτήπων βαλλιστικού φορτίου και ρεύματος έναντι παραβολικού απωθητή δύο διαστάσεων. Τα ηλεκτρόνια εισέρχονται στη θέση x_0 =-3ℓ, με ορμή p_0 =-mΩℓ με ρυθμό 1/Ω και διασπορά σ=1.5ℓ. Η διακεκομένη καμπύλη είναι η πυκνότητα φορτίου σε μονάδες ε/ℓ και η συνεχής ρεύματος σε μονάδες eΩ. Ο οριζόντιος άξονας είναι χωρικός σε μονάδες ε/ℓ και η αναειστάνουν την κατάσταση που αναπτύσεται αφιβώς μετά από 11 βολές που εκτοξεύτηκαν με ρυθμό 1/Ω. Τα τκ σήραγγος μέρη των καμπύλών που είναι στο θετικό άξονα είναι ομαλά και περίπου σταθερά. Στη μεριά της πηγής (περιοχή ανάλλασης) το ρεύμα εμφανίζει χωρικές διακυμάνσεις και το φορτίο συγκέντρωση κοντά στη πηγή.



Σχήμα 4. Γωνιακή κατανομή πυκνότητας φορτίου δε δύο διαστάσεις (διακεκομένη καμπύλη) και geύματος (συνεχής καμπύλη) γύρω από κύκλο r=6ε και με κέντρο το σημείο πρόσπτωσης. Ο οριζόντιος άξονας σε ακτίνια. Οι γωνίες μετρούνται κατά την ορθή φορά από τον άξονα που συνδέει την πηγή με το σημείο πρόσπτωσης. Οι μονάδες στον κατακόρυφο άξονα για την πυκνότητα φορτίου

είναι 0.002*e/l²* και ρεύματος 0.01eΩ/t. Το πρώτο μέγιστο αντιστοιχεί σε διέλευση ενώ το δεύτερο σε ανάκλαση. Η πρόσπτωση γίνεται υπό γωνία φ=-π/3 που σχηματίζεται από την κατεύθυνση βολής και την κάθετο στην κορυφογραμμή του δυναμικού.

۰,

Αναφορές

- 1. Wharam D.A., Thornton T.J., Newbury R., Pepper M., Ahmed H., Frest J.E.F., Hasko D.J., Peacok D.C., Ritchie D.A. and Jones G.A.C. 1988 J. Phys. C: Solid State Phys. 21 L209
- 2. Papadopoulos G.J. 1990 J. Phys. A: Math. Gen 23 935
- Papadopoulos G. J. Course and Conference on Path Integration ICTP, Italy, 1991, Eds: H.A. Cerdeira, D. Mugnai, A. Rafagni, V. Sa-yakanit and L.S. Schulman (Wold Scientific). Time-dependent quantum tunnelling via the classical path. In the press
- Papadopoulos G. J., Semicond. Sci. Technolo., 1992., 7. Ballistic scattering of electrons by a parabolic cylinder repeller in two dimensional structures. In the press

ΣΤΑΤΙΚΑ ΣΟΛΙΤΟΝΙΑ ΣΕ ΔΙΔΙΑΣΤΑΤΕΣ ΕΠΑΦΕΣ JOSEPHSON ΜΕ ΠΑΡΑΘΥΡΟ

Νίκος Φλυτζάνης ^{*a*}, Jean Guy Caputo ^{*a,b*}

^a Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης,Ηράκλειο,
 e-mail: flytzani@minos.cc.uch.gr
 ^b LMI, INSA, Mont-Saint Aignan, France,

Περίληψη

Μελετούμε τήν δομή και ενέργεια των στατικών στοιχείων ροής σε υπεραγώγιμες επαφές Josephson τύπου παραθύρου. Η ύπαρξη του αδρανούς περιβάλλοντος αυξάνει σημαντικά το εύρος των στοιχείων ροής, επειρεάζοντας τις χαρακτηριστικές Ι-V, για την παρατήρηση των οποκων απαιτειται πολυ μεγαλύτερο μήκος, λόγω της αύξησης του εύρους με το τετράγωνο του λ_J.

Ενα απλοποιημένο μοντέλλο γιά την μελέτη της δυναμικής των σολιτονίων (στοιχείων ροής) σε μια μονοδιάστατη επαφή Josephson είναι η εξίσωση Sine-Gordon που περιγράφει την διαφορά φάσης της παραμέτρου τάξης των ζευγών Cooper σε υπεραγώγιμα υμένια [1-3]. Σε μια επαφή τύπου παραθύρου όμως, περιμένει κανείς σημαντική διδιάστατη συμπεριφορά. Η επαφή αυτή αποτελείται απο ένα "ενεργό" παράθυρο που περιβάλλεται από "αδρανή" περιοχή (χωρίς ρεύματα σήραγγας) [4]. Η γεωμετρία αυτή δίνει καλύτερης ποιότητας επαφές ιδιαίτερα στις ακμές όπως φαίνεται από πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας χαμηλής θερμοκρασίας (LTSEM) [5]. Στην εργασία αυτή θα αναφερθούμε σε στατικά σολιτόνια με μηθεν εξωτερικό ρεύμα bias κ.ι μαγνητικό πεδίο. Οι Ι-V χαρακτηριοτικές της επαφής εξαρτώνται και από τις στατικές ιδιωτητες των σολιτονίων. Σε μια διάσταση αυτές χαρακτηρίζονται από το εύρος του στατικου σολιτονιου $\alpha = \lambda_J$ οπου, λ_J είναι το χαρακτηριστικό μήκος Josephson.Για την επαφή παραθύρου ,εκτός από ειδικές περιπτώσεις, απαιτειται η φάση $\phi(x, y)$ σε όλο το επιπεδο.

Η μέθοδος λύσης για την $\phi(x, y)$ ειναι ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας που στην στατική κατάσταση γράφεται ως

$$E = \sum_{i \neq j} \frac{1}{2L_{ij}} (\phi_i - \phi_j)^2 + \sum_i \frac{I_J(i)}{\lambda_J^2} (1 - \cos(\phi_i)),$$
(1)

όπου L_{ij} είναι η επαγωγή ανάμεσα στα σημεία i, j και η άθροιση είναι για κοντινούς γείτονες. Εδώ χρησιμοποιήσαμε το κατανεμημένο ηλεκτρικό αντίστοιχο μοντέλλο. Οι διαστάσεις του παραθύρου είναι $l \times w$ και του περιβάλλοντος αδρανούς χώρου $L \times W$. Το $I_J(i)$ είναι το μέγιστο ρεύμα Josephson στο σημείο i και είναι μηδέν εκτος παραθύρου, λόγω του παχέως διηλεκτρικού που υπάρχει ανάμεσα στα υπεραγώγιμα υμένια. Ο πρώτος όρος είναι η μαγνητική ενέργεια E_m που προέρχεται από τα επιφανειακά ρεύματα και ο δεύτερος η ενέργεια Josephson. Οι οριακές συνθήκες είναι μηδενικά ρεύματα μέσω των εξωτερικών ορίων, δηλ. $\partial \phi/\partial n = 0$. Το διακριτό μοντέλλο είναι ακριβώς αντίστοιχο με την λύση των εξισώσεων Maxwell και Josephson [2,3].

Σε μια επαφή χωρίς αδρανή περιοχή (με $l \gg \lambda_J \gg w$) ένα στατικό σολιτόνιο εύρους α έχει ενέρχεια Josephson και μαγνητική αντίστοιχα [6]:

$$E_j = \frac{4\alpha w}{\lambda_J^2},\tag{2}$$

$$E_m = \frac{4w}{\alpha}.$$
 (3)

Ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας ως προς α δίνει $\alpha = \lambda_J$ και $E_m = E_J$. Το ίδιο ισχύει και αν δεν υπάρχει αδρανής περιοχή σε δύο διαστάσεις όταν l > w με w πεπερασμένο. Μία άλλη γεωμετρία που επιδέχεται προσεγγιστική αναλυτική λύση είναι σταν $L \gg l$ και $W \gg w$ με $l \gg \lambda_J > w$. Στην περιπτωση αυτή οι γραμμές σταθερής φάσης εντός του παραθύρου είναι παράλληλες, ώστε η ενέργεια Josephson δίνεται παλι από την σχέση (2). Η μαγνητική ενέργεια στο όριο $w \to 0$ μπορεί να υπολογιστεί από ένα ηλεκτρικό ανάλογο δύο επιπέδων αγωγών που τοποθετούνται παράλληλοι σε ένα επίπεδο με κοντινή αποσταση 2α και μακρινή l. ΟΙ δύο αγωγοί είναι σε δυναμικό μηδέν και 2π αντίστοιχα. Το πεδίο για το διδιάστατο αυτό πρόβλημα βρίσκεται χρησιμοποιόντας τεχνικές σύμμορφης απεικόνισης ώστε το επάνω ήμισυ επίπεδο μετασχηματίζεται σε ένα ορθογώνιο όπου οι δύο αγωγοί αποτελούν δύο πλευρές του σε απόσταση 2α. Εαν $l \gg 2α$ το πεδίο εντός του ορθογωνίου θεωρείται σταθερό. Η ενέργεια τότε δίνεται με ελλειπτικά ολοκληρώματα που στο όριο $\alpha/l \to 0$, γράφεται ως

$$E_m = 4\pi \ln \frac{l}{2\alpha} \tag{4}$$

ελαχιστοποιόντας την ολική ενέργεια από τις (2) και (4) εχουμε το

$$\alpha = -\frac{\pi}{w}\lambda_J^2,\tag{5}$$

δηλ. το εύρος του οολιτονίου αυξάνει με το τετράγωνο του λ_J και όχι γραμμικά όπως στην περίπτωση που η αδρανής περιοχη μηδενίζεται.Οι αριθμητικοί υπολογισμοί συμφωνούν με τις προσεγγιστικές αυτές σχέσεις για ένα μεγάλο εύρος τιμών των γεωμετρικών παραμέτρων. Για πεπερασμένες L × W διαστάσεις, στην μαγνητική ενέργεια πρέπει να συνυπολογίσουμε τις συνεισφορές απο ολα τα είδωλα.

Το αποτελέσμα της εργασίας αυτής υποδεικνύει ότι εκτός από το πρόβλημα της παρασκευής καλής ποιότητας (χωρίς ανομοιογένειες στο ενδιάμεσο στρώμα οξειδίου) επαφής, υπάρχει και θέμα κατάλληλων διαστάσεων για την παρατήρηση των ZFS. Δηλ. αν ο λόγος $l/\lambda_J \approx 10$ ήταν επαρκής για μονοδιάστατη επαφή, εδω απαιτείται $l/\alpha \approx 10$, δηλ. $lw/\pi \lambda_J^2 \approx 10$. Επειδή επιπλέον θεωρούμε $\lambda_J > w$ τότε πρέπει τουλάχιστον $l/\lambda_J > 10\pi$. Η σχέση αυτή δεν
ικανοποιείται στις επαφές παραθύρου που εχουν καταοκευαστεί μέχρι σήμερα. Ο αδρανής κώρος δίνει την δυνατότητα μεταβολής της ούνθετης αντίστασης, ώστε να ελλατώνεται η διαφορά με τον ελεύθερο χώρο. Αυτό επιτρεπει να εκπέμπεται περισσότερη ακτινοβολία κατά τις σκεδάσεις των σσλιτονίων στα άκρα της επαφής. Η επαφή είναι μια πολύτιμη πηγή ακτινοβολίας στην περιοχή των GHz όπου υπάρχουν λίχες πηχές.

REFERENCES

- A. Barone and G. Paterno, "Physics and applications of the Josephson effect", Wiley Intersience, New York (1982).
- 2. K.K.Likharev, "Dynamics of Josephson junctions and circuits", Chap. 13, Gordon and Breach New york, (1986)
- 3. A. C. Scott, F.Y.Chu and S. A. Reible, J. Applied Physics 47,3272 (1976).
- 4. J. M. Pritchard and W. H. Schroen, IEEE, Trans. Mag. MAG-4, 320 (1968).
- 5. R. P. Huebener, Rep. Prog. Phys. 47, 175 (1984).
- J. Caputo, N. Flytzanis, and M. Devoret, Proceedings "Future Trends in Nonlinear Dynamics, ed. P. Christiansen (Lyngby, 1992) to be published

ΣΥΝΔΕΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ Πλεγματικών Ατελείων Ημιαγώγων με μακρόσκοπικές Ιδιοτήτες

Π. Βαρώτσος, Κ. Ευταξίας και Β. Χατζηκωντής

Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης Πανεπιστημιόπολη, Ζωγράφου 157 84

Στην παρούσα εργασία ελέγχεται, η συμβατότητα με πρόσφατα πειραματικά δεδομένα, θερμοδυναμικών υπολογισμών που συνδέουν τις θερμοδυναμικές παραμέτρους πλεγματικών κενών με μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού, για τις περιπτώσεις των Ge, Si. Η συμβατότητα εξετάζεται για τις διαδικασίες του σχηματισμού, της μετάβασης και της ενεργοποίησης. Αφετηρία για τη διατύπωση των προτεινομένων θερμοδυναμικών σχέσεων είναι η διάχριση δύο οικογενειών θερμοδυναμικών παραμέτρων πλεγματικών κενών: "ισοχώρων" και "ισοβαρών".

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στεφεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ VPE GaAs ME ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ 0.65 MeV

Κ.Δ.Κουρκουτάς(*), Β.Κονacs(+), Π.Κ.Ευθυμίου, Β.Szentpali(+), Κ.Somogy1(+), Γ.Ε.Γιακουμάκης(**) και Ρ.C.Banbury(++)

Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης,Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σόλωνος 104,Αθήνα 106 10.

(*)Τμήμα Φυσικής Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών,ΤΕΙ Αθήνας 122 10 Αιγαλεω.

(+)Research Institute for Technical Physics, H 1325, Budapest, P.O. Box 76, Hungary.

(**)Τμήμα Φυσικής,Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων,Ρ.Ο.Βοχ 1186, 451 10 Ιωάννινα.

(++)Physics Department,University of Reading,Whiteknights, Reading,England.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ:Στήν παρούσα εργασία γίνεται μελέτη της κατά βάθος κατανομής των ατελειών,που εισάγονταιστο VPE GaAs κατά τήν ακτινοβόληση με ηλεκτρόνια 0.65 MeV.Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις συγκέντρωσης προσμίξεων και αγωγιμότητας έως βάθος 2 μm γιά δόσεις ακτινοβόλησης μεγαλύτερες από 10E+15 el/cm2.Μελετήθηκε ακόμα η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στην επαναφορά του υλικού σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 200 °C.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ: Όπως είναι γνωστό τα GaAs FETs και ICs βρίσκουν πολλαπλές εφαρμογές σε ηλεκτρονικά συστήματα.Σε πυρηνικό περιβάλλον αυτά επηρρεάζονται από τις παραγόμενες ακτινοβολίες,οι οποίες προκαλούν διάφορες πλεγματικές φθορες με αποτέλεσμα τη μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους.

Η εισαγωγή φθορών από ταχέως κίνούμενα ηλεκτρόνια είναι μία από τις πλέον σημαντικές περιπτώσεις.Υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος ερευνητικών εργασιών,πού αφορούν στα φαινόμενα ακτινοβόλησης με ηλεκτρόνια στο GaAs και έχει διαπιστωθεί ενα πλήθος εισαγομένων φθορών.Στον πίνακα 1 παρατίθενται οι σημαντικότερες ομάδες από αυτές με τα χαρακτηριστικά τους (ενέργεια ενεργοποίησης ΔΕ,και ενεργός διατομή σ),όπως αναφέρονται συνήθως στη βιβλιογραφία.

Τα ηλεκτρόνια είναι αρκετά διεισδυτικά.Εισχωρούν στα διάφορα στρώματα των FET και ως εκ τούτου έχει ενδιαφέρον η γνώση της κατανομής των εισαγομένων φθορών.Πρόσφατα[3] παρουσιάστηκε η κατανομή των φθορών σε VPE GaAs στρώσεις έως 0.3 μm,όπου βρέθηκε από ανάλυση των μηχανισμών σκέδασης ότι η συγκέντρωσή τους αυξάνει κάτα βάθος.

Στήν παρούσα εργασία σκοπός είναι η μελέτη της κατανομής των προσμίζεων σε μεγαλύτερα βάθη έως 2 μm,τα οποία σε συνήθη FET αντιστοιχούν στο υπόστρωμά τους.

ΠΕΙΡΑΜΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: Επί ημιαγώγιμου δισκίου Cr:GaAs κατασκευάσαμε VPE στρώσεις GaAs προσμεμιγμένες με θείο.Σε θερμοκρασία δωματίου η συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων βρέθηκε 2x10E+15 cm-3 και η ευκινησία τους 6500 Vs/cm2. Οι επαφές Schottky ενός στρώματος από Cr(70μm)/Au(400μm) πραγματοποιήθηκαν με εξάχνωση.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

	Pons κ.λ.[1]		Mart	2]	
	ΔE (eV)	σ (cm2)		ΔE (eV)	σ (cm2)
E1 E2 E3 E4 E5	0.045 0.14 0.30 0.76 0.96	2.2E-15 1.2E-13 6.2E-15 3.1E-14 1.9E-12	EB3 EB4 EB6 EB9 EB10 EL15	0.90 0.71 0.41 0.18 0.12 0.15	3.0E-11 8.3E-13 2.6E-13 - - 5.7E-13

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Δείγ μα	λόση (10E+15 el/cm2)	θ ερμικ 200 ° C	ή κατερ 300 ° C	γασία 400 ° C
, A2	1.6	NA I	_	NAI
B1	2.4		NAI	NA I
ΔЗ	4.0	-	_	NA I

Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με ηλεκτρόνια ενέργειας 0.65 MeV,η οποία είναι λίγο μεγαλύτερη από την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται γιά τη δημιουργία φθορών.

Τα δείγματα κατεργάσθηκαν θερμικά σε θερμοκρασίες 200 - 400 °C επί 5 min σε ατμόσφαιρα αερίου συνισταμένου από 70%N2+30%H2.

Στον πίνακα 2 φαίνεται η δόση ακτινοβόλησης καθώς και η θερμοκρασία της θερμικής κατεργασίας γιά κάθε δείγμα.

Σε κάθε περίπτωση πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χωρητικότητας C συναρτήσει της ανάστροφης τάσης πόλωσης Vr καθώς και μετρήσεις αγωγιμότητας σ.Οι μετρήσεις αυτές έγιναν σε θερμοκρασίες από 190 K έως 300 Κ.Γιά το δείγμα Α2 ελήφθησαν επί πλέον και φάσματα DLTS.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στα σχήματα 1 έως 5.Στο Σχήμα 1a βλέπουμε τη μεταβολή της αγωγιμότητας σ πριν και μετά την ακτινοβόληση σε διάφορα βάθη.Οι μετρήσεις έδοσαν μιά συστηματική μείωση της αγωγιμότητας γιά όλα τα δείγματα. Η μείωση αυτή είναι πλέον εμφανής στις ρηχότερες στρώσεις.

Το σχήμα 1b δείχνει την αντίστοιχη μεταβολή της μετρούμενης συγκέντρωσης N πριν και μετά την ακτινοβόληση. Παρατηρούμε ότι γιά βάθη πέραν του 1.5 μm κάτω από την επαφή Schottky η διαφορά ΔΝ της μετρούμενης συγκέντρωσης πριν και μετά την ακτινοβόληση αυξάνει.Το αποτέλεσμα αυτό είναι κοινό γιά τα τρία δείγματα.Αυτό φαίνεται σαφέστερα στο σχήμα 2,όπου απεικονίζεται ο ρυθμός εισαγωγής φθορών ΔΝ/Φ (Φ:δόση ακτινοβόλησης)



Σχήμα 1:(a)Αγωγιμότητα (σ) συναρτήσει του βάθους d και (b)Φαινόμενη συγκέντρωση (N) συναρτήσει του βάθους.(o) πριν την ακτινοβόληση (o) μετά την ακτινοβόληση.Τα δεδομένα αφορούν το δείγμα Α2

Από μετρήσεις DLTS προέκυψε ότι η ακτινοβόληση εισάγει σε βάθος 0.31 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας μιά στάθμη παγίδων ηλεκτρονίων με ενεργό διατομή 5.3E-16 cm2.Αυτή η παγίδα,την οποία ταυτίζουμε με την αναφερόμενη ως E3[1] αφαιρεί ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας και προκαλεί ως εκ τούτου την παρατηρούμενη μείωση της μετρούμενης αγωγιμότητας.

Η εξάρτηση της μετρούμενης συγκέντρωσης από τη θερμοκρασία μεταβάλλεται μετά την ακτινοβόληση.Πριν την ακτινοβόληση η φαινόμενη συγκέντρωση Ν,που μετρήθηκε σε τέσσερεις διαφορετικές θερμοκρασίες μεταβάλλεται ακατάστατα γύρω από μιά μέση τιμή (Σχήμα 3a),ενώ μετά την ακτινοβόληση αυξάνει συστηματικά,όταν η θερμοκρασία αυξάνει από 190 K έως 300 K. (Σχήμα 3b)

'Οπως είναι γνωστό [4],όταν εφαρμόσουμε ανάστροφη πόλωση, η συγκέντρωση των πλεκτρονίων μιάς παγίδας μειώνεται συμφωνα με τη σχέση,

$$n_t = N_T \exp(-e_n t)$$

(1)

όπου $N_{\rm T}$ είναι η συγκέντρωση της παγίδας και ${\rm e}_{\rm n}$ ο ρυθμός εκπομπής της παγίδας,που είναι,

 $e_n = \sigma < v > N_c exp(-E_r/kT)$

(2)



Σχήμα 2:Ρυθμός εισάγωγής $\Delta N/\Phi$ συναρτήσει του βάθους d. (ο)δείγμα A2 (ο) δείγμα B1 καί (x) de'igma D3

Εδώ σ είναι η ενεργός διατομή γιά να συλληφθεί ένα ηλεκτρόνιο,
(γ> η μέση θερμική ταχύτητα των ηλεκτρονίων,
N $_{\rm C}$ η πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας και Ε η ενερ-
γεια της παγίδας μετρημένης από τον πυθμένα της ζώνης αγω-
γιμότητας.

Στη μετρητική μας διάταξη η συχνότητα του μικρού σήματος ανάστροφης πόλωσης είναι 1 MHz.Η τιμή αυτή είναι αρκετά χαμηλή γιά τους ρηχούς δότες θείου,ώστε να αποκρίνονται αμέσως στην εφαρμογή του σήματος ανάστροφης πόλωσης.Θεωρείται επομένως ότι πριν υην ακτινοβόληση μετράμε τη συγκέντρωση των δοτών,η οποία είναι βέβαια σταθερή στην περιοχή θερμο-



Σχήμα 5:Συγκέντρωση παγίδων ΔΝ στο δείγμα D3 (ο)Μετά την ακτινοβόληση (χ)Μετά θερμική κατεργασία στούς 400°C γιά 5 min.

κρασιών 190 Κ έως 300 Κ (Σχήμα 3a).

Αντίθετα η ενεργειακή στάθμη Ε3 βρίσκεται αρκετά βαθειά στο ενεργειακό χάσμα και έχει ενεργό διατομή τέτοια, ώστε πρακτικά δεν απελευθερώνει παγιδευμένα ηλεκτρόνια κατά την εφαρμογή της εναλλασσόμενης τάσης ανάστροφης πόλωσης

Από τη σχέση N-f(T) διαπιστώνουμε την υπαρξη μιάς επί πλέον παγίδας ηλεκτρονίων τύπου δότη, η ενέργεια της οποίας βρίσκεται 0.15 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας.Η ενεργός διατομή της εκτιμήθηκε περίπου ίση προς 5E-18 - 1E-17cm2. Σημειώνουμε ότι η παρουσία αυτής της παγίδας εντοπίζεται σε βάθη μεγαλύτερα από 1.4 μm κάτω από την επαφή Schottky.

Παρόμοιες τιμές ενέργειας παγίδων ηλεκτρονίων έχουν βρεθεί από μετρήσεις Hall [5] σε VPE στρώσεις GaAs ακτινοβολημένες με ηλεκτρόνια 1 MeV.Οι τιμές αυτές,που είναι 0.291 eV και 0.144 eV αντιστοιχούνται στις E3 και E2 [1].Στην προμένη περίπτωση η E2 δεν θα μπορούσε να παράγει το φαινόμενο του σχήματος 3b,αφού λόγω της μεγάλης ενεργού διατομής της αποκρίνεται ακόμα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στην εφαρμοζόμενη συχνότητα.Πιστεύουμε ως εκ τούτου ότι η παγίδα ηλεκτρονίων τύπου δότη σχετίζεται με τις EB9, ή EB10 [2].

Η θερμική κατεργασία σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 200°C επί 5 min επαναφέρει εν μέρει το υλικό.Ενδεικτικά παρατίθεται το σχήμα 4.Μετά τη θερμική κατεργασία στούς 400°C το μεγαλύτερο μέρος των φθορών αποκαθίσταται.(Σχήμα 5)



Σχήμα 3:Ψαινόμενη συγκέντρωση Ν συναρτήσει της θερμοκρασίας (a) πριν την ακτινοβόληση (b) μετά την ακτινοβόληση.Η διακεκομμένη γραμμή προέκυωε θεωρητικά.



Σχήμα 4:λόγος R της επιφανει ακής συγκέντρωσης των υπολοι πόμενων παγίδων προς την αρχική τους συγκέντρωση συναρτήσει της θερμοκρασίας θερμι κής κατεργασίας θ. Στους 400 °C η αναφερόμενη τι

Στους 400°C η αναφερόμενη τι μή έχει προκύψει από το μέσο όρο των δεδομένων των τριώγ δειγμάτων. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ:Οι συγγραφείς επιθυμούν να ευχαριστήσουν τον κ. Alan Holman γιά τη βοήθειά του στη χρήση του επιταχυντή στο Πανεπιστήμιο του Reading (Αγγλία)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D.Pons and J.C.Bourgoin, J.Phys.C:Sol St Phys, 18 (1985), 3839
- [2] M.G.Martin, A.Mitonneau and A.Mircea, Electron Lett, 13, (1977), 191
- [3] B.Szentpali, B.Kovacs, D.Huber, C.D.Kourkoutas, P.C.Euthymiou and G.E.Zardas, Sol St Com, 80 (5), (1991), 321
- [4] G.L.Miller, D.V.Lang and L.C.Kimmerling, Ann Rev Mater, Mater Sci, (1977), 377
- [5] D.C.Look, Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices, John Wiley and Sons, (1989), 130

<u>Φαινόμενα διάχυσης και εντοπισμού σε μονοδιάστατα</u> <u>κβαντικά συστήματα.</u>

Δ.Ε.Κατσάνος και Σ.Ν.Ευαγγέλου Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 45110

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αρχετά μεγάλο ενδιαφέρον για την μελέτη της διάδοσης κυμάτων μέσα σε μη περιοδικά συστήματα, (disordered systems) τα οποία δεν εμφανίζουν περιοδικότητα στην δομή τους . Π.χ. άμορφα μέταλλα ή ημιαγωγοί. Είναι γνωστό πως η αταξία (disorder) μπορεί να προκαλέσει εντοπισμό των ε ή των κυμάτων. Στις χαμηλές διαστάσεις ακόμη και για πολύ μικρά ποσοστά αταξίας εντοπίζουν όλες τις ιδιοκαταστάσεις του ηλεκτρονίου, ενώ σε τρισδιάστατα πλέγματα παρατηρείται μία μετάβαση φάσης από μέταλλο σε μονωτή (από αγωγιμότητα $\neq 0$ σε αγωγιμότητα =0) όταν η αταξία αυξάνει. Το ερώτημά που εξετάζουμε είναι αν υπάρχει πάντα εντοπισμός και μονωτική συμπεριφορά στην μία διάσταση. Θα μελετήσουμε την δυναμική κβαντική συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου, ή κύματος για να δείξουμε πώς εντοπίζεται, ενώ θα δούμε πως υπάρχουν και διαδιδόμενα κύματα (δηλ. απουσία εντοπισμού) ακόμη και σε μονοδιάστατα συστήματα. Τα ερωτήματα αυτά έχουν και πρακτική αξία σε εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής.

Το πρόβλημα τίθεται ως εξής [1]: Αν τοποθετήσουμε για χρόνο t=0 ένα χυματοπαχέτο στο μέσον μιας αλυσίδας πώς θα εξελιχθεί η χίνησή του σε χρόνο t \neq 0; Η Χαμιλτονιανή η οποία θα περιγράφει το πρόβλημά μας δίδεται, για την μια διάσταση, απο την:

$$H = \sum_{n} \varepsilon_{n!} n > < n! + \sum_{n} V_{n} (in > < n+1! + in+1 > < n!)$$
(1)

όπου {In>} ορθοκανονική βάσις των πλεγματικών θέσεων n=-N/2,...,0,...,N/2. Η αντίστοιχη στάσιμη εξίσωση Schrodinger που προκύπτει ειναι η:

$$\mathbf{V}_{n-1}\mathbf{c}_{n-1} + \mathbf{V}_n\mathbf{c}_{n+1} + \varepsilon_n\mathbf{c}_n = \mathbf{E}\mathbf{c}_n \tag{2}$$

και η χρονοεξαρτημένη διαχριτή πλεγματική εξίσωση η οποία θα μας δίδει την δυναμική εξέλιξη του κύματος είναι η:

$$i \frac{\partial \Psi_{n}(t)}{\partial t} = \varepsilon_{n} \psi_{n}(t) + V_{n-1} \Psi_{n-1}(t) + V_{n} \Psi_{n+1}(t)$$
(3)

me the arguin surfixed $\Psi_n(t=0) = \delta_{n,0}$.

Ta ϵ_n kai V_n eívai tucaiec metablytéc me $\,$ statistikéc katavoméc $P(\epsilon_n)$ kai $P(V_n)\,$ avtístoica.

Η $\Psi_n(t)$, της οποίας το τετράγωνο μας δίδει την πιθανότητα να ευρεθεί το "σωμάτιο" στην θέση
η την χρονική στιγμή t, καθορίζεται ή μέσω των υπολογισμένων ιδιοδιανυσμάτων
C(j) και ιδιοτιμών E_j του αντίστοιχου Χαμιλτονιανού πίνακα Η από την

$$\Psi_n(t) = \sum_{j} C_n^{(j)*} C_o^{(j)} \exp(-iE_j t),$$

η ολοκληθώνοντας άμεσα την εξίσωση (3) με ενα πεπεθασμένο χθονικό βήμα

Episons upologizetae η mesh tetragowich metatopis $\sigma^2(t) = \sum_{n=-N/2}^{N/2} n^2 |\Psi_n(t)|^2 \eta$

opoia didei mia extimpon the example tou numeroparation oto cideo, dawe epidek cai h therefore the epidemic of the equation o

Εξετάζουμε κατ' αρχήν την περιοδική περίπτωση (ε_n=ε₀ και V_n=V \forall n). Αναλυτικά, βασιζόμενοι στις αναδρομικές ιδιότητες των συναρτήσεων Bessel, προχύπτει οτι Ψ_n(t)= $\frac{1}{\sqrt{N}}e^{-in\pi/2}J_n(2Vt)$ και σ²(t) = 2(Vt)², ενω οι αριθμητικοί υπολογισμοί μας έδωσαν τα αποτελέσματα των γραφικών παραστάσεων 1(α), 1(β), απο τις οποίες προχύπτει απεριόριστη βαλλιστική κίνηση του χυματοπακέτου με σταθερή ταχύτητα. Ολες οι καταστάσεις είναι μή-εντοπισμένες σε αυτή την περίπτωση (τέλεια χύματα Bloch).

As the product where the product of

 Ω_{ζ} εφαρμογή της ανωτέρω περιπτώσεως ας θεωρήσωμε τώρα την διάδοση ενος χύματος σπιν 1/2 σε μια μονοδιάστατη σιδηρομαγνητική αλυσίδα με τυχαίες

σταθερές ανταλλαγής J_n να συνδέουν τις θέσεις n και n+1, όπου $H = \sum_{n=-N/2}^{N/2} J_n \tilde{S}_n \tilde{S}_{n+1}$

me thu genixé catástash ence magnoníou na grávetai sthu moraí $\sum b_n |n>,$ atou |n> einai η catástash me spin sthn désh elattuméno katá mia monáda. Ta b_n ukanopoión thu akóloubh exísush diagorán :

 $(J_{n-1}+J_n)b_n-J_{n-1}b_{n-1}-J_nb_{n+1}=\xi b_n$ (4)

ópou $\pmb{\xi}$ είναι η ενέργεια πολλαπλασιασμένη με το σπιν. Το J_n είναι τυχ^{αία} μεταβλητή με χατανομή $P(J){=}(1{-}\alpha)J^{-}\alpha$, $\alpha{\leq}1$. Η (4) μπορεί να προχώνει εύχολα απο την (2), αποδεχατίζοντας τούς περιττούς όρους της, με την παραχάτω αντιστοιχία μεταβλητών $E^{2}{-}{-}{>}\pmb{\xi}$, $V2n^2{-}{-}{-}{>}J_n$, $c_{2n}{=}({-}1)^n b_n$.

Επιπλέον η αλλαγή των παραμέτρων γ=2α-1 μας εξασφαλίζει ότι το πρόβλημα ms διαδόσεως κυμάτων σπιν καθίσταται ισοδύναμο με την μελέτη του γενιού ηλεκτρονικού προβλήματος διαδόσεως κυματοπακέτου με μή-διαγώνια συσχετισμ^{νη} κατά ζεύγη αταξία, οπότε ισχύουν τα ίδια συμπεράσματα για τα είδη της διαχώτως που επιτυγχάνονται ανάλογα με την τιμή της παραμέτρου α. Δηλαδή λαμβάνυμε εντοπισμό οταν α>0, συνήθη διάχυση οταν α=0 και υπέρ-διάχυση οταν α<0.



[1] Super-diffusion in random chains with correlated disorder. S.N.Evangelou, D.E.Katsanos, Physics Letters A 169, 456 (1992).

528

ΧΑΟΤΙΚΕΣ ΤΛΛΑΝΤΩΣΕΙΣ ΤΑΣΗΣ ΣΤΙΙΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΡΝΗΤΙΚΗΣ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΤΙGaTe,

Μ.Π. Χανιάς, Α. Αναγνωστόπουλος, Ι. Σπυριδέλης

Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης 313-1, Α. Π. Θ - 54006 Θεσσαλονίκη

Περίληψη

Στην περιοχή με αρνητική διαφορική αντίσταση (περιοχή NDR) της S-τύπου χαρακτηριστικής τάσης - έντασης (I-U χαρακτηριστικής) του TIGaTe₂ εμφανίζονται χαοτικές ταλαντώσεις τάσης. Τα φάσματα ισχύος δεν εμφανίζουν συγκεκριμένες συχνότητες. Ανάλυση των ταλαντώσεων με την μέθοδο Grassberger - Procaccia περιλαμβάνει υπολογισμό των ολοκληρωμάτων συσχετισμού και οδηγεί στον προσδιορισμό της ελάχιστης διάστασης εναπόθεσης του αντίστοιχου παράξενου ελκυστή. Περαιτέρω επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων επιτρέπει τον προσδιορισμό της μορφοκλασματικής διάστασης του ελκυστή και της εντροπίας Kolmogorov του συστήματος, η οποία βρίσκεται να έχει πεπερασμένη θετική τιμή.

Abstract

Chaotic voltage oscillations were observed at the Negative Differential Resistance (NDR) region of the corresponding S-type I-U characteristic in TIGaTe₂. The corresponding power spectra of these oscillations exhibit no definite frequencies. We applied the method of Grassberger - Procaccia to determine the correlation integral, from which we estimated the embedding dimension, the fractal dimension and the Kolmogorov entropy of the strange attractor.

1) Εισαγωγή

Η ένωση TIGaTe, ανήκει στην κατηγορία των ενώσεων με γενικό τύπο TIInX, (X=Se, Te) και δομή τύπου αλυσίδας η αλυσόμορφη δομή [1]. Η ένωση παρουσιάζει S- τύπου χαρακτηριστικές I-U με περιοχές αρνητικής διαφορικής αντίστασης (NDR) [2]. Το φαινόμενο ερμηνεύεται με την δημιουργία ενός νηματιδίου υψηλής αγωγιμότητας, η κατάσταση του οποίου συντηρείται με ηλεκτροθερμικό μηχανισμό [2, 3].



Σχ. 1.1: S - τύπου Ι-U χαρακτηριστικές σε διάφορες θερμοκρασίες.

2) Ταλαντώσεις τάσης στην περιοχή NDR

Στην περιοχή της αρνητικής διαφορικής αντίστασης και για σταθερές τιμές της έντασης του ρεύματος παρατηρήθηκαν ταλαντώσεις τάσης. Στο σχήμα 2.1.(α) παριστάνεται μία κυματομορφή η οποία ελήφθη στην περιοχή της αρνητικής διαφορικής αντίστασης του σχήματος 2.1.(β) για ένταση ρεύματος I=8mA.

Το αντίστοιχό φασικό πορτραίτο της κυματομορφής του σχήματος 2.1.(α) εμφανίζεται στο σχήμα 2.1.(γ), ενώ το φάσμα ισχύος εμφανίζεται στο σχήμα 2.1.(δ). Οπως φαίνεται στο σχήμα 2.1.(γ). το φασικό πορτραίτο είναι ενδεικτικό ενός παράξενου ελκυστή καθώς οι τροχιές περιορίζονται σε μία οριοθετημένη περιοχή του φασικού επιπέδου χωρίς να ακολουθούν ένα οριακό κύκλο Poincare [4, 5].

Ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν και απο το φάσμα ισχύος του σχήματος 2.1.(δ), απ' όπου προκύπτει ότι δεν υπάρχουν διακριτές συχνότητες αλλά υπάρχει ένα συνεχές υπόβαθρο συχνοτήτων όπως συμβαίνει σε ένα χαοτικό σύστημα [4-6].

3) Ανάλυση των ταλαντώσεων με την μέθοδο Grassberger - Procaccia γιά τον προσδιορισμό των παραμέτρων του ελκυστή.

Γιά την εξαγωγή ποσοτικών συμπερασμάτων κατά πόσο το σύστημα είναι χαοτικό η όχι εφαρμόζουμε την μέθοδο αποτίμησης των Grassberger Proceacia με την βοήθεια της οποίας προσδιορίζεται η ελάχιστη διάσταση εναπόθεσης, η μορφοκλασματική διάσταση και η εντροπία Kolmogorov του ελκυστή [4-8].

Με την βοήθεια της σχέσης,

$$C_{m}(1) = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N^{2}} \sum_{i,j=1}^{N} \Theta(1 - (\sum_{k=1}^{m} |x_{i+k} - x_{j+k}|^{2})^{1/2})$$
(3.1)

όπου,

Ν..... ο αριθμός των σημείων

σημείο στο m - διάστατο χώρο.

Θ...... η συνάρτηση μοναδιαίου βήματος $X_i = \{U(t_i), U(t_i + \tau), U(t_i + 2\tau),....U(t_i + (m-1)\tau)\}, το διάνυσμα το οποίο αναπαριστά$

ένα

1...... η ακτίνα του εκάστοτε υπερκύβου, ο οποίος καλύπτει τον m- διάστατο χώρο.

υπολογίζεται το ολοκλήρωμα συσχετισμού C(l) του μετρημένου σήματος U(t).

Εαν διαιρέσουμε τον φασικό χώρο σε υπερκύβους γραμμικής διάστασης Ι, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε κάθε φορά το αριθμό των σημείων που ανήκουν στο εκάστοτε κύβο ακμής Ι. Εχει αποδειχθεί [4-8] ότι εαν ο ελκυστής είναι παράξενος ελκυστής τότε το ολοκλήρωμα συσχετισμού είναι ανάλογο του Ι όπου ν είναι η μορφοκλασματική διάσταση του ελκυστή. Στην περίπτωση παράξενου ελκυστή, δηλαδή χαοτικού συστήματος, το ν λαμβάνει μη ακέραιες τιμές.

Στο σχήμα 3.1.(α) παριστάνεται το ολοκλήρωμα συσχετισμού για διάφορες τιμές της ακτίνας Ι με παράμετρο την διάσταση εναπόθεσης m. Είναι φανερό από το σχήμα 3.1.(α) ότι C(1)~Ι για περιοχές τιμών Ι για τις οποίες οι υπερκύβοι δεν είναι της



Σχ. 2.1: α) Ταλαντώσεις τάσης στην περιοχή της NDR. β) S - τύπου I-U χαρακτηριστική. γ) γ) Φασικό διάγραμμα της κυματομορφής του σχήματος 2.1.(α). δ) Φάσμα ισχύος της κυματομορφής του σχήματος 2.1.(α).





Σχ. 3.1 α) Διάγραμμα lnC(l) - ln(l) για διάφορα m. β) Διάγραμμα ν-m. γ) Η εντροπία Kolmogorov K_2 σαν συνάρτηση της διάστασης εναπόθεσης m.

της ίδιας τάξης μεγέθους με τον χώρο που καταλαμβάνει ο ελκυστής.

Στο σχήμα 3.1.(β) παριστάνεται η κλίση των γραμμικών τμημάτων των καμπυλων του σχήματος 3.1.(α) σαν συνάρτηση του m. Γιά χαμηλές τιμές του m οι κλίσεις αυξάνουν με το m, αλλά σε υψηλότερες τιμές τείνουν ασυμπτωτικά σε μία μη ακέραια θετική τιμή ίση με 2.1, η οποία αποτελεί και την τιμή της μορφοκλασματικής διάστασης του ελκυστή. Επίσης απο το σχήμα 3.1.(β) προσδιορίζεται η ελάχιστη διάσταση εναπόθεσης.

Σύμφωνα με τους Grassberger - Proceacia [4-8], ένα κριτήριο του εάν ένα σύστημα είναι χαοτικό ή όχι αποτελεί η εντροπία Kolmogorov η οποία είναι το μέτρο της απώλειας πληροφορίας του συστήματος, κατ' αναλογία με την έννοια της εντροπίας στην Στατιστική Μηχανική. Για ένα περιοδικό σύστημα λαμβάνει την τιμή 0, για ένα τυχαίο απειρίζεται ενώ για ένα χαοτικό σύστημα λαμβάνει πεπερασμένη θετική τιμή [4-8].

Η εντροπία Kolmogorov συνδέεται με το ολοκλήρωμα συσχετισμού και την διάσταση εναπόθεσης m με την σχέση [4-8],

$$-mtK_{2}$$
 (3.2)

όπου τ ο χρόνος υστέρησης (delay time) που εισάγεται στο διάνυσμα Χ.

Γία το υπολογισμό της μέσης τιμης του K_2 για διάφορες τιμές του Ι χρησιμοποιούμε την σχέση [4-8],

$$K_{2,m}(1) = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{m}(1)}{C_{m+1}(1)}$$
(3.3)

Στο σχήμα 3.1. (γ) παριστάνεται η K_2 σαν συνάρτηση της διάστασης εναπόθεσης m. Οπως φαίνεται απο το σχήμα 3.1.(γ) με την αύξηση του m η K_2 τείνει στην θετική και πεπερασμένη τιμή 0.35 s⁻¹.

Συμπεράσματα

Οι ταλαντώσεις τάσης στην περιοχή της (NDR) της S-τύπου χαρακτηριστικής I-U φαίνεται να είναι χαοτικού χαρακτήρα. Το σύστημα περιγράφεται στον χώρο το φάσεων απο ένα παράξενο ελκυστή. Αυτό υποστηρίζεται απο το φάσμα ισχύος ,την μη ακέραια τιμή της μορφοκλασματικής διάστασης και την πεπερασμένη και θετική τιμή της εντροπίας Kolmogorov.

References

- 1. M. Hanias, A. Anagnostopoulos, K.Kambas, and J. Spyridelis, Physica B 160 154 (1989).
- 2. M. Hanias, A.N. Anagnostopoulos, K. Kambas, and J. Spyridelis, Phys. Rev. B <u>43</u>, 5 4135 (1991).
- Ch. Karakotsou, J.A. Kalomiros, M.P. Hanias, A.N. Anagnostopulos, and J. Spyridelis, Phys. Rev. B 45, 20 (1992)
- 4. G.L Baker and J.P. Gollup, "Chaotic Dynamics", Cambridge Univ. Press (1989).
- 5. S. Martin, H. Leber and W. Martiensen, Phys. Rev. Lett., <u>53</u> 4, 303 (1984).
- 6. D. Ruelle, Chaotic Evolution and Strange Attractors Cambridge Univ. Press (1984).
- 7. P. Grassberger and I. Procaccia, Phys. Rev. Lett. <u>50</u>, 5,346 (1983).
- 8. P. Grassberger, I. Proccacia, Phys Rev. A. <u>28</u>, 4, 2591 (1983).

ΠΟΙΚΙΛΑ ΘΕΜΑΤΑ

Ενα απλο μοντελο που ερμηνευει τις ελαστικες ιδιοτητες των ολιβινων στο συστημα Mg2 SiO4 - Fe2 SiO4

Φ. Βαλλιανατος

Πανεπιστημιο Αθηνων , Τομεας Φυσικης Στε<u>σ</u>εας Καταστασης,Πανεπιστημιουπολη Ζωγ<u>ρ</u>αφου 15784,Αθηνα

Περιληψη

Το αδιαβατικο μετοο ελαστικοτητας Bs των ολιβινων , στο συστημα Mg2SiO4-Fe2SiO4 , ελλατωνεται αυξανοντας το περιεχομενο του συστηματος σε Φαγιαλιτη (Fe2SiO4), σε αντιθεση με το γεγονος οτι τοτε η ενδοατομικη αποσταση ελλατωνεται . Αυτο το μη αναμενομενο πειραματικο γεγονος ερμηνευεται με τη χρηση ενος μοντελου που περιγραφει τη μεταβολη της συμπιεστοτητας ενος μεικτου κρυσταλλικου συστηματος σε συναρτηση με τη συνθεση του . Το πλεονεκτημα του μοντελου βρισκεται στο γεγονος οτι χρησιμοποιει μονο μια παραμετρο , το μετρο ελαστικοτητας της ατελειας x^4 ($= -dlnv^4/dP$) θεωρωντας στι ο ογκος v^4 του κενου ειναι υπολογισιμος απο μετρησεις της πυκνοτητας .

Abstract

The varietion of bulk modulus of olivines in the Mg2SiO4 - Fe2SiO4 system decreases with increasing Fayalite (Fe2SiO4) content in spite of the fact that the interatomic distance dicreases with Fayalite additions. This unexpected experimental fact is explained in terms of a simple model suggested recently by Varotsos. The advantage of this model is that it contains only a single parameter i.e. x^d (= $-d \ln v^d / dP$), provided that the "defect" volume v^d , created in the host crystal when an atom replaced by a foreing one, is Known from density maesurements.

Η μελετη των φυσικων ιδιοτητων των ολιβινων ειναι σημαντικη γιατι οι ολιβινες ειναι απο τα σημαντικοτεφα συστατικα του ανωτεφου μανδυα [1],[2]. Σκοπος της παφουσας εφγασιας ειναι να πφοτεινει μια εφμηνεια της μεταβολης του αδιαβατικου μετφου ελαστικοτητας με τη μεταβολη στη συγκεντφωση του Φοστεφιτη (Mg2SiO4) στο συστημα Mg2SiO4-Fe2SiO4. Ο Chung [3] μετφησε το αδιαβατικο μετφο ελαστικοτητος των ολιβινων σε τεσσεφεις θεφμοκφασιες : 296, 350, 400, 450 K και εδειξε οτι η αυξηση του πεφιεχομενου σε Φαγιαλιτη (Fe2SiO4) συνοδευεται απο ελλατωση της τιμης του αδιαβατικου μετφου ελαστικοτητας. Αυτη η ελλατωση μας εκπλησει εαν λαβουμε υπ' οψην το γεγονος οτι η πυκνοτητα του ολιβινη αυξανεται με την πφοσθεση Φαγιαλιτη. Δηλαδη το πειφαμα δειχνει οτι αν και τα ατομα μετακινουνται το ενα πιο κοντα στο αλλο καθως πφοσθετουμε Φαγιαλιτη, το μετφο ελαστικοτητας ελλατωνεται. Θα ερμηνευσουμε τα παραπανώ πειραματικά γεγονότα με τη βόηθεια ενός πρότυπου που έχει προταθεί από τους Βαρώτσο και Αλέξοπουλο [4,5,6] .

Οταν αντικαθιστουμε ενα ατομο του μητρικου κρυσταλλου με ενα ξενο ατομο , ο ογκος αλλαζει κατα υ^d και θεωρουμε οτι η μεταβολη του ογκου μπορει να θεωρηθει σαν μια ατελεια που δημιουργειται απο αυτη την αντικατασταση . Εαν V_{N+n} ο ογκος του συστηματος που αποτελειται απο N ατομα του "καθαρου " κρυσταλλου και n ξενα ατομα τοτε :

 $V_{N+n} = V_1 + (n/N) (N v^d + V_1)$ (1) H (1) deigvel otl eav to v^d elval stabego tote η graving margastash tov V_{N+n} me to n/N elval evdela. Margagwylζovtaς thv (1) wς mros thv miest exoume :

 $\kappa V_{n+N} = \kappa_1 V_1 + (n/N) (\kappa^d N \upsilon^d + \kappa_1 V_1)$ (2)οπου κ , κι και κ^d τα αδιαβατικα μετρα συμπιεστοτητας του μικτου κουσταλλου, του καθαρου κουσταλλου και της ατελειας αντιστοιχα . Οι (1) και (2) μας υποδεικνυουν την παgaκατω διαδικασια : απο μετρησεις της πυκνοτητας υπολογιζουμε το VN+n . Εαν η γραφικη παρασταση του VN+n με το n/Nειναι ευθεια τοτε το vd ειναι ανεξαρτητο απο τη συνθεση και υπολογιζεται απο την (1) . Στη συνεχεια εαν η γραφικη παρασταση της χ VN+n με το n/N ειναι ευθεια τοτε και το κ^d ειναι ανεξαρτητο απο τη συνθεση .

Στο σχημα 1 παρουσιαζεται η μεταβολη του V_{N+n} με το n/N. Η γραμμικοτητα που παρατηρειται σε συνδιασμο με την (1) μας διδει :

Т=	296	Κ	Nud	=	-	40.59	сm ³
Т=	350	Κ	Nud	=	-	40.58	сm ³
Т=	400	K	Nud	=	-	40.70	сm ³
T=	450	Κ	Nud	=	-	41.50	cm ³



Σχημα 1: Μεταβολη του Vn+N με το n/N στον ολιβινη .



Συνοψιζοντας η (2) περιγραφει τη μεταβολη της συμπιεστοτητας με τη συνθεση με το πλεονεχτημα οτι η (2) περιεχει μονο την παραμετρο x^d θεωρωντας οτι η ποσοτητα v^d μπορεί να υπολογισθει απο μετοησεις πυκνοτητας .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- O.L. KUSKOF and A.B. PANFEROV. Phys. Earth Planet. /1/ Interior 69, 85 (1991).
- O.B. FABRICHNAYA and O.L KUSKOF, Phys. 121 Earth Planet. Interior 69 , 56 (1991) .
- /3/
- D.H CHUNG , Geophys.J.R.Astr.Sos. <u>25</u> , 511 (1971). P. VAROTSOS , Phys. Status Solidi (b) <u>99</u> , K93 (1980). 141
- P. VAROTSOS and K. ALEXOPOULOS , Phys. Status Solidi (b) /5/ 102 ,K67 (1980).
- P. VAROTSOS and K.ALEXOPOULOS , J. Phys. Chem. /6/ Solids 41 ,1291 (1980).

ΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΑΠΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ Σκεδασης σε μικρές γωνιές

Κ. Μεργιά και Σ. Μεσολωράς Πανεπιστήμιο Αθηνών

Εισαγωγή

Η Σκέδαση σε Μικρές Γωνίες (ΣΜΓ) είτε νετρονίων είτε ακτίνων X (SANS, SAXS αντίστοιχα) χρησιμοποιείται εκτεταμένα για τον προσδιορισμό παραμέτρων ανομοιογενειών στα υλικά, με χαρακτηριστικό μήκος από 10Α έως 1000Α. Είναι μια μέθοδος κατάλληλη για τη μελέτη σωματιδίων δεύτερης φάσης, βιολογικών ή χημικών μακρομορίων κ.ά.

Επειδή η ΣΜΓ προέρχεται από αποστάσεις που είναι μεγάλες σε σύγκριση με τις ενδοατομικές αποστάσεις, το μέσο αντιμετωπίζεται ως συνεχές και χαρακτηρίζεται από μια μέση πυκνότητα. Συνεπώς η σκέδαση είναι σα να παράγεται από "σκεδάζοντα αντικείμενα" συγκεκριμένης πυκνότητας μήκους σκέδασης, η ποία διαφέρει από εκείνη του μητρικού υλικού. Χαρακτηριστικές διαστάσεις της τάξης των αποστάσεων των ατόμων δε δίνουν σκέδαση, δηλαδή η ΣΜΓ από έναν τέλειο κρύσταλλο είναι μηδενική (εκτός φυσικά από τυχούσα incoherent σκέδαση).

Το κεντρικό πρόβλημα στη ΣΜΓ είναι ο μετασχηματισμός των αποτελεσμάτων του πειράματος από τον ανάστροφο στον ευθύ χώρο και η ερμηνεία του σ' αυτόν. Πρόκειται για ένα γραμμικό αντίστροφο πρόβλημα όπου τα πειραματικά δεδομένα περιορίζονται σε μια μικρή περιοχή του αναστρόφου χώρου όσον αφορά στο διάνυσμα σκέδασης. Οι καμπύλες της ενεργού διατομής σκέδασης ως συνάρτηση του ανύσματος σκέδασης εμπεριέχουν πληροφορίες για την κατανομή μεγέθους των ανομοιογενειών.

Διάφοροι υπολογιστικοί μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την εξαγωγή της κατανομής μεγεθών από πειράματα ΣΜΓ. Εδώ εξετάζεται τι πρόβλημα του μονοσήμαντου της εξαγόμενης κατανομής το οποίο έχει αγνοηθεί μέχρι σήμερα.

Κύριο Μέρος

Για μια συλλογή σφαιρικών σωματιδίων με κατανομή μεγέθους N(R) και όγκου V(R), μπορεί να δειχθεί ότι η ενεργός διατομή είναι δυνατό να γραφεί σε γενικευμένες συντεταγμένες QR. Κατ' αυτόν τον τρόπο επιτρέπεται η σύγκριση ανάμεσα στις διάφορες κατανομές.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\int N(R)V^{2}(R)|F(QR)|^{2}dR}{\int N(R)V^{2}(R)dR}$$
(1)

ώπου Q το άνυσμα σχέδασης και F(QR) ο παφάγοντας δομής που είναι ο μετασχηματισμός Fourier του σχήματος του σχεδάζοντος αντικειμένου. Έχει την τιμή 1 για Q=0 και μειώνεται καθώς το Q αυξάνεται (για σφαιφικά σωματίδια $F(QR=3(sinQR-cosQR)/(QR)^3)$.

Για την εξαγωγή του μέσου μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιείται η προσέγγιση Guinier [1, 2], η οποία προχύπτει από την χατά Taylor ανάπτυξη του παράγοντα δομής χαι είναι

$$F(Q) = \exp(-Q^2 R_g^2 / 3)$$
 (2)

όπου το R, ορίζεται ως

$$R_g^2 = 1/V \int r^2 dV$$
(3)

και για σφαιρικά σωματίδια ακτίνας R, $R_g = \sqrt{3/5}R$. Από τη γραφική παράσταση του λογαρίθμου της ενεργού διατομής σε συνάρτηση με το άνυσμα σκέδασης, η οποία παριστάνει μια ευθεία, μπορεί να προσδιοριστεί το μέσο μέγεθος των σωματιδίων.

Η προσέγγιση Guinier περιγράφει αρχετά χαλά τη σχέδαση στην περίπτωση που έχουμε σωματίδια ενός μεγέθους χαι για QR μέχρι περίπου 2.0. Εδώ θα εξετάσουμε τα όρια ισχύος της προσέγγισης Guinier για διάφορες χατανομές χαι επίσης χατά πόσο λαμβάνουμε διαφορετιχές χαμπύλες σχέδασης από διαφορετιχές χατανομές. Αυτό θα γίνει με το να χάνουμε προσομοίωση των χαμπυλών σχέδασης με τον υπολογιστή χαι για να μπορέσουμε να συγχρίνουμε τις διάφορες χατανομές θα χρησιμοποιήσουμε την απειχόνιση της σχέδασης σε ανηγμένες συντεταγμένες QR.

θα θεωρήσουμε την ομοιόμορφη και την Gaussian κατανομή και τις ορίζουμε κατά γενικό τρόπο

$$N(R) = \begin{cases} \sigma \tau \alpha \theta, & R_1 < R < R_2 \\ 0, & \alpha \lambda \lambda \alpha \dot{\nu} \end{cases}$$
(4)

$$N(R) = \begin{cases} exp[-(R - R_0)^2 / \sigma^2] - exp[-R_0^2 / \sigma^2], \ 0 < R < 2R_0 \\ 0, & \alpha \lambda \lambda o \psi \end{cases}$$
(5)

Κάθε πραγματική κατανομή μεγέθους μπορεί να περιγραδεί με κατάλληλη επιλογή των



σχ. Ο λογάριθμος της ενεργού διατομής σκέδασης σε συνάρτηση με το τετράγωνο της γενικευμένης συντεταγμένης QR_0 , για την ομοιόμορφη και την Gaussian κατανομή.



παραμέτρων $\alpha = (R_2 - R_1)/R_2 + R_1)$, $R_0 = (R_2 + R_1)/2$ ή σ, Ro. To R_g γι' αυτές τις κατανομές μπορεί να βρεθεί από την ανάπτιξη της σχέσης (1) και δίνεται αντίστοιχα

543

$$R_{g}^{2} = R_{0}^{2} \frac{7}{15} \frac{(1+\alpha)^{9} \cdot (1-\alpha)^{9}}{(1+\alpha)^{7} \cdot (1-\alpha)^{7}}$$
(6)
$$R_{g}^{2} = R_{0}^{2} \frac{3}{5} \int_{0}^{2} \{ \exp[-(x-1)^{2}/a^{2}] - \exp[-1/a^{2}] \} x^{8} dx$$
(7)

όπου $a=\sigma/R_0$.

Στα σχήματα 1 και 2 παρουσιάζονται οι μέγιστες τιμές του QR_0 , μέχρι τις οποίες η προσέγγιση Guinier (2) εμφανίζει καλή συμφωνία με την ενεργό διατομή (1), σε συνάφηση με τις παραμέτρους της ομοιόμορφης και Gaussian κατανομής. Οι μέγιστες τιμές του QR_0 λαμβάνονται κατά τρόπο που η σχετική απόκλιση της προσέγγισης Guinier από την ακριβτή θεωρητική τιμή της ενεργού διατομής να μην υπερβαίνει το 5%. Μπορούμε να συμπερίνουμε ότι η προσέγγιση Guinier περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια την ενεργό διατομή για τιμές του QR_0 μέχρι 3.5 για την ομοιόμορφη κατανομή και μέχρι $QR_0=0.7$ κατά μέσο όρο για την Gaussian. Θεωρώντας την ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους και υποθέτοντας ότι $R_g = R_0$, γι-α a=0.4, το σχετικό σφάλμα είναι 4%.

Ομοιόμορφες και Gaussians κατανομές με το ίδιο πλάτος (α=a) δίνουν παρόμοιες καμπύλες σκέδασης. Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο σχ.3 για α=a=0.2. Αν λάβουμε υπτ' όψη μας στατιστικά και διακριτικής ικανότητας σφάλματα, μπορούμε να συμπεράνουμε όπτι τα σωματίδια στο δείγμα μας είτε έχουν την ομοιόμορφη είτε την Gaussian κατανομ⁴ ή μεγέθους δίνουν τις ίδιες καμπύλες ενεργού διατομής. Συνεπώς καθίσταται αμφίβολο καττά πόσο είναι δυνατό να προσδιοριστεί μονοσήμαντα η κατανομή μεγέθους από τις καμπύλες της ενεργού διατομής.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] A. Guinier, G. Fournet X- ray Small Angle Scattering, John Willey N.Y. p.29
- [2] A. Guinier Acad. Sci., Paris, 204, 1115 (1937)

Εφαομογη του μοντελου cBQ για τον υπολογισμο της εξαρτησης του ιξωδους με το βαθος, στον Κατωτερο Μανδυα της Γης.

Φ. Βαλλιανατος Πανεπιστημιο Αθηνων,Τομεας Φυσικης Στερεας Καταστασης,Πανεπιστημιουπολη Ζωγραφου 15784

Περιληψη

Στην εργασια αυτη παρουσιαζεται η μεταβολη του ενεργου ιξωδους η με το βαθος z στον Κατωτερο Μανδυα της Γης.Για τον υπολογισμο απαιτουνται η ενεργεια Gibbs $G^{a\,c\,t}$ και η αδιαβατικη θερμοκρασια T_a στον Κατωτερο Μανδυα.Η μεταβολη της $G^{a\,c\,t}$ με το z υπολογιζεται με τη βοηθεια του μοντελου cBQ , και της T_ad με τη χρηση της εξαρτησης της παραμετρου Gruneisen απο την πυκνοτητα.Υπολογισμος του η εγινε για μανδυα υπο : (1) σταθερη ταση (stress), (2) σταθερο ρυθμο παραμορφωσης (strain rate), και (3) σταθερο ρυθμο απωλειας ενεργειας (strain energy dissipation rate). Εδειχθει οτι το μοντελο cBQ μπορει να " αναπαραγαγει" ενα Κατωτερο Μανδυα με σταθερο ιξωδες ,συμβιβαστο με τα πειραματικα δεδομενα, εαν η Ρεολογια του μανδυα ειναι μη-Νευτωνια με σταθερο ρυθμο παραμορφωσης.

Abstract

We estimate the variation of effective viscosity η across the lower mantle from models of the Gibbs activation energy G^{act} and the adiabatic temperature profile. The variation of G^{act} with depth is calculated using the so-called cB\Omega model and the adiabatic temperature profile, calculated from the density dependence of the Gruneisen parameter. Separate estimates of η are obtained for flow with constant stress, constant strain rate and constant strain energy dissipation rate. The increase of η with depth varies from a factor of about $7\ 10^7$ for power law flow with constant strain energy dissipation rate. So we can state that the cB\Omega model can reconcile a nearly uniform viscosity Lower mantle (consistent with recent estimates from post-glacial rebount and true polar wander data), if the rheology is non-Newtonian with costant strain rate.

Εχει προταθει απο πειραματα με το μηχανισμο του creep οτι ισχυει η σχεση : έ = A σ^v exp (- $G^{act} / R T$) (1) (Weertman, 1970,1978) οπου έ ο ρυθμος παραμορφωσης , G^{act} η ενεργεια Gibbs και T η Θερμοκρασια . Το ενεργο ιξωδες η = σ/2ἑ μπορει να γραφει στις εξεις τρεις ισοδυναμες μορφες (Poirier ,1980) :

$$\eta = \left(\frac{\sigma^{1-\nu}/2A}{2} \right) \exp(\frac{G^{act}}{RT})$$
(2)

$$\eta = \frac{\frac{\epsilon^{1}/\nu - 1}{2}}{2} \exp(\frac{G^{act}}{\nu RT})$$
(3)

$$\eta = \frac{(\sigma^{act})(1-\nu)/(1+\nu)}{2} \exp[2 \frac{G^{act}}{(\nu+1)RT}]$$
(4)

θα υπολογισουμε τη μεταβολη του ιξωδους με το βαθος στον Κατωτεφο Μανδυα της Γης απο τη σχεση :

)

$$\eta(z) = \eta(z_0) \exp\left(\frac{G^{-}(z_0)}{RT(z)} - \frac{G^{-}(z_0)}{RT(z_0)}\right)$$
(5)

οπου G^{*}(z) ειναι η φαινομενη ενεργεια Gibbs ιση με G^{act}, G^{act}/ν και 2 G^{act}/(ν+1) για σταθερη ταση, σταθερο ρυθμο παραμορφωσης και σταθερο ρυθμο απωλειας ελαστικης ενεργειας αντιστοιχα .Ως βαθος αναφορας z_o θεωρουμε το βαθος εναρξης του Κατωτερου μανδυα. Ειναι φανερο απο την (5) οτι για τον υπολογισμο της σχετικης μεταβολης του η ειναι αναγκαιος ο προσδιορισμος της μεταβολης των G^{act} και Τ με το βαθος.

Η μεταβολη της ενεργειας Gibbs με το βαθος στον Κατωτερο Μανδυα της Γης.

Για τον υπολογισμο της ενεργειας Gibbs με το βαθος στον Κατωτερο Μανδυα της Γnc χρησιμοποιουμε την εκφραση $G^{act} = c^{act} B\Omega$ (6) $\pi o v$ εγει προταθει απο τους Βαρωτσο και Αλεξοπουλο (1986) οπου Β το ισοθερμο μετρο ελαστικοτητας και ειναι ανεξαρτητή από τη θερμοκρασια και την πιεσή. Για τους υπολογισμούς μας χρησιμοποιηθηκε η τιμη cact = Gact / BΩ =0.055 που υπολογισθηκε με τη βοηθεια ελαστικων δεδομενων απο τον Graham (1970) και της τιμης του G^{act} που παρουσιασθηκε απο τον Kohlstedt (1980) . Στο σχημα 1 παρουσιαζεται η μεταβολη του Gact με το βαθος οπου δεδομενα απο τα Β και Ω εληφθησαν αποτο Preliminary Reference Earth Model (P.R.E.M). (Dziewonski xaı Anderson, 1981).



Σχημα 1 : Μεταβολη του Gact στον κατωτεgo Μανδυα της Γης.

Σχετικη μεταβολη του ιξωδους στον Κατωτερο Μανδυα.

Για τον υπολογισμο της θερμοκρασιας στον Κατωτερο Μανδυα υποθετουμε οτι αυτη ειναι αδιαβατικη και οτι η ακουστικη παραμετρος Gruneisen ειναι μια καλη προσεγγιση της θερμικης παραμετρου του Gruneisen (Ellsworth ,1985). Οι παραπανω υποθεσεις μας οδηγουν στην εκφραση :

$$\frac{T(z)}{T(z_0)} = \left[\begin{array}{c} Q(z) \ V_s^2(z) \ V_p(z) \\ Q(z_0) \ V_s^2(z_0) \ V_p(z_0) \end{array} \right]^{1/3}$$

Στο σχημα 2 παφουσιαζεται το T(z) οπου θεωρησαμε οτι για z=670 Km T=2000 K γεγονος που υποδεικνυεται απο τα πειφαματα αλλαγης φασης του Akimoto et al., (1976).

Στο σχημα 3 παρουσιαζεται η σχετικη μεταβολη του ιξωδους με το βαθος οπως υπολογιζεται απο τις (2), (3) και (4) θεωροντας v=3. 2800.00 -



Σχημα 2: Μεταβολη της αδιαβατικης θερμοκρασιας στον Κατωτερο Μανδυα της Γης .



Σχημα 3 :Μεταβολη του ιξωδους στον Κατωτεφο Μανδυα της Γης για :(1) σταθεφη ταση , (2) σταθεφο φυθμο απωλειας ενεφγειας και (3) σταθεφο φυθμο παφαμοφφωσης .

Συμπερασματα

Από το σχήμα 3 παρατήρουμε ότι η σχετική μεταβόλη του ιξωδούς στον Κατώτερο Μανδύα της Γης εξαρταται από τη δυναμική και ρεολογική καταστάση του Κατώτερου Μανδύα. Ετσι το η μεταβαλλεται κατά ένα παράγοντα της ταξής του 7 10³ για ρεολογική κατάσταση με σταθέρη τάση ένω ματαβαλλεται μόνο κατά 20 για σταθέρο guθμο παραμορφώσης. Πειραματικά όπως παρουσιασθικάν από τους Peltier (1981) και sabadini et al., (1982) υποδεικνειούν ότι το η με το βαθός είναι σχετικά σταθέρο. Το παραπάνω πειραματικό γεγόνος μας δίχνει ότι από τα ρεολογικά πρότυπα που υποδεικνειούται από τις (2),(3) και (3) μόνο αυτό στο όποιο ο guθμος παραμορφώσης είναι σταθέρος μπορεί να είναι συμβιβάστο με τα πειραματικά δεδόμενα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Akimoto ,S.E., Kamada, E. and Kushiro , I., 1976. Effect of pressure on the melting of olivine and spinel polymorph of Fe2SiO4 , J. geophys. Res., 72: 679-686.
- Dziewonski, A.M. and Anderson, D.L., 1981. Preliminary reference Earth model, Phys. Earth Planet. Inter., 25: 297-356.
- Ellsworth, K., Schubert, G. and Sammis, C.G., 1985. Viscosity profile of the lower mantle, Geophys. J.R. Astr. Soc., 83: 199-213.
- Graham , E.K ., 1970 . Elasticity and composition of the Upper mantle , Geophys .J.R. Astr. Soc., 20 : 285 302 .
- Kohlstedt, D.L., Nichols, H.P.K. and Hornack, P., 1980. The effect of pressure on the rate of dislocation recovery in olivine, J.Geophys. Res., 85: 3122-3130.
- Peltier , W.R., 1981. Ice age geodynamics , Ann. Rev. Earth Planet Sci., 9: 199-225 . Poirier , J.P.,1990 . Introduction to the Physics of the
- Poirier , J.P.,1990 . Introduction to the Physics of the Earth's interior , pp. 150-151 ,Cambridge University Press Cambridge.
- Sabadini , R., Yuen , D.A. and Boschi, E., 1982 . Polar wandering and the forced response of a rotating multilayered viscoelastic planet , J . Geophys. Res., 87 : 2885-2903.
- Varotsos , P. and Alexopoulos ,K., 1986 . Thermodynamics of point defects and their relation with bulk properties,pp 451, eds. Amelinckx , S., Geners , R. and Nihoul , J., North Holland , Amsterdam.
- Weertman , J., 1970 . The creep strength of the Earth's mantle , Rev. Geophys. Space Phys., 8 : 145 -168 .
- Weertman , J., 1978 . Creep laws for the mantle of the Earth, Phil. Trans. R.Soc. A, 288 : 9-26 .

Η εξαρτηση του ιξωδους απο τη πιεση στα υγρα

Φ. Βαλλιανατος και Κ.Ευταξιας Πανεπιστημιο Αθηνων , Τομεας Φυσικης Στερεας Καταστασης, Πανεπιστημιοπολης Ζωγραφου 15784

Πεοιληψη

Ενα θεφμοδυναμικο μοντελο εχει πφοταθει που συνδεει τις παφαμετφους των πλεγματικων ατελειων με τις ελαστικες ιδιοτητες ογκου ενος στεφεου. Στην παφουσα εφγασια δειχνεται οτι το ιδιο μοντελο πεφιγφαφει και την εξαφτηση του ιξωδους απο την πιεση και στα υγφα. Η συμφωνια του μοντελου με το πειφαμα εξεταζεταί για την πεφιπτωση του υγφου υδφαφγυφου.

Abstract

A thermodynamical model has been recently proposed that interconnects the point defect parameters and the bulk properties in solids. In the present paper wecshow that the same model describes the pressure dependence of the viscosity processes in the liquid state. Numerical and experimental results are tested for liquid mercury.

Ειναι γνωστο οτι τα φευματα συγκλισης στον εξωτεφικο πυφηνα της Γης δημιουφγουν το μαγνητικο πεδιο της Γης . Ειναι λοιπον φανεφο οτι η γνωση της τιμης του ιξωδους στον πυφηνα κατεχει κυφια θεση σε καθε θεωφια για το εσωτεφικο της Γης. Δυστυχως οι τιμες για τον συντελεστη ιξωδους που πφοκυπτουν με διαφοφες γεωφυσικες μεθοδους παφουσιαζουν μεγαλη διασποφα μεταξυ τους (Teisseyre , 1984).

Σε προσφατη εργασια του ο Poirier (1989) διαπιστωνει οτι η ενεργος ενθαλπια (activation enthalpy) hv για ιξωδη ροη σε στερεα ειναι αναλογη με τη θερμοκρασια τηξης Τμ, και επεκτεινει αυτη την σχεση και για υγρα μεταλλα, φυσικα με διαφορετικο συντελεστη αναλογιας. Με τη βοηθεια της παραπανω αναλογιας μπορει να δειχθει η σχεση :

$$V_v^{act} = h_v^{act} (dlnT_M / dP)$$
(1)

Ο Poirier εδειξε οτι η τιμη του $V_v^{a\,c\,t}$ που υπολογιζεται απο την (1) για τον υδραργυρο βρισκεται σε καλη συμφωνια με την πειραματικη τιμη 0.62 cm³/mole.

Σκοπος αυτης της εργασιας ειναι να δειξει οτι και ενα αλλο προτυπο που εχει προταθει απο τους Βαρωτσο και Αλεξοπουλο (1986) για τα στερεα μπορει να επεκταθει και για τα υγρα. Συμφωνα με το προτυπο αυτο ισχυει :

$$\frac{V^{act}}{h^{act}exp} = \frac{1}{B_0^{sL}} \left(\frac{dB}{dP} - 1\right) \exp \int_{0}^{1} \beta dT \quad (2)$$

οπου Β το ισοθερμο μετρο ελαστικοτητας , B_{o}^{SL} το σημειο τομης του γραμμικου τμηματος της B(T) με τον κατακορυφο αξονα και β ο θερμικος συντελεστης διαστολης ογκου . Σημειωνουμε οτι η τιμη του exp \int_{0}^{T} β dT μεταβαλλεται απο 1 (για T=0 K) εως 1.1 περιπου (στο σημειο τηξης) .

Θα εξετασουμε την (2) στην πε<u>ο</u>ιπτωση του υγ<u>ο</u>ου υδ<u>ο</u>α<u>ο</u>γυ<u>ο</u>υ οπου εχουμε τα απα<u>ο</u>αιτητα πει<u>ο</u>αματικα δεδομενα . Ετσι , αφου V^{act} = 0.62 cm³/mole και h^{act}_{exp} = 2510 J/mole (Poirier, 1989) α<u>ο</u>ιστε<u>ο</u> μελος της (2) διδει :

(Poirier, 1989) αριστερο μελος της (2) διδει : $V^{act} / h^{act} e_{xp} = 2.47 \ 10^{-10} \ m^2/N$ (3) Για τον υγρο υδραργυρο dB/dP = 8.236 (Gray, 1972) για T = 294.9 Κ .Για τον υπολογισμο της Bo^{SL} χρησιμοποιουμε τα δεδομενα για το B σε διαφορες θερμοκρασιες οπως διδονται απο τον Weast (1971) .Απο τη σχεση B(T) = Bo^{SL} + T (dB/dT) με τη βοηθεια της μεθοδου ελαχιστων τετραγωνων προκυπτει :

Bo^{SL} = $3.164 \ 10^{10} \ \text{N/m}^2$ και dB/dT = $-3.270 \ 10^7 \ \text{N/m}^2$ K Χρησιμοποιωντας τις παραπανω τιμες εχουμε :

$$\frac{1}{B_0^{SL}} \left(\frac{dB}{dB} - 1 \right) \exp \int_0^T \beta \ dT = 2.40 \ 10^{-10} \ m^2/N$$
(4)

οπου η τιμη $\exp \int_{0}^{T=2} \beta dT = 1.05 \chi$ ρησιμοποιηθηκε.

Συγκρινοντας τις (3) και (4) συμπεραινουμε οτι η (2) ικανοποιειται μεσα στο πλαισιο των πειραματικών σφαλματών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Gray , E.D., 1972 , American Institute of Physics Handbook ,3rd ed., McGraw - Hill , New York, 2-186 . Poirier , J.P., 1989 , Transport properties of liquid metals and vscosity of the Earth's core , Geophys. J ., 92,99-105.

- Teisseyre R., 1984 , Creep processes, viscosity models and the quality factor Q in the Earth's interior, in Constitution of the Earth's interior, J. Leliwa-Kopystynsk and R. Teisseyre (eds), Elsevier Sci. Publ. Comp., 101-136.
- Varotsos P., and Alexopoulos K., 1986 ,Thermodynamics of point defects and their relation with Bulk properties , S.Amelinx , R.Gevers and J. Nihoul (eds) , North Holland Publ. Comp.
- Weast C.R. (ed), 1971, Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber, Cleveland .

Ε ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗΝ ΕΞΠΕΜΠΟΜΕΝΗ ΗΛΕΚΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΜΟΝΩΤΙΚΩΝ

Π. Δ. Μπούρκας

Ε. Μ. Πολυτεχνείο, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Τομαές Ηλεκτρικής Ισχύος Εργαστήριο Υψηλών Τάσεων

Περίληψη

λπό μετρήσεις , που έγιναν σε στερεά πολυμερή μονωτικά κατά τη γήραση τους με κρουστικές τάσεις θετικής και αρνητικής πολικότητας της μορφής 10/200 μs (υπό διάταξη ηλεκτροδίων ακίδα-πάκα) , φαίνεται ότι η εκπεμπόμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβρλία , γιά σταθερή απόλυτη τιμή της εφαρμαζόμενης τάσης , έχει μεγαλύτερη τιμή κατά τη θετική πολικότητα της τάσης , από ότι κατα την αρνητική πολικότητά της. Η παραπάνω διαφρά μπορεί να αποδοθεί στην εκδήλωση του φαινομένου της παικότητας, λόγω του οποίου η τιμή του πεδίου έναρξης των μερικών εκκενώσεων κατά την αρνητική πολικότητα της ακίδας είναι μεγαλύτερη , από εκείνη κατά τη θετική πολικότητά της.

1. Εισαγωγή

Ο: έρευνες, που έχουν γίνει γιά την ερμηνεία των φαινομένων προ και κατά τη διάσπαση των στερεών πολυμερών μονωτικών υλικών, μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο θεωρίες : την μαφοσκοπική και την κβαντομηχανική.

Στις περισσότερες μακροσκοπικές έρευνες των παραπάνω φαινομνων τα αποτελέσματα των μετρήσεων και των οπτικών παρατπήσεων αποσκοπούν (ή βασιζονται) σε κάποιο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα από γραμμικά στοιχεία. Το κύκλωμα αυτό αποδίδει την εκδήλωση των κατά περίπτωση παραγόντων γήρανσης κα διάσπασης, οι βασικότεροι των οποίων είναι [1, 2, 3, 4]: οι απώλειες Joule, οι δυνάμεις Coulomb, οι μερικές κκενώσεις και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Ο σημαντικτερος από τους παράγοντες αυτούς θεωρείται ότι είναι οι μερικές εκκενώσεις.

Στις κβαντομηχανικές έρευνες γιά τα φαινόμενα γήρανσης και δισπασης των στερεών πολυμερών μονωτικών ενδιαφέρει κυρίως πενεργεια των ελεύθερων ηλεκτρικών φορέων (κυρίως ηλεκτσνια). Η τιμή της ενέργειας αυτής, πάνω από την ενέργεια Ermi των ηλεκτροδίων, διευκολύνει στην εξαγωγή συμπερασμάτων γιά τον μηχανισμό παραγωγής των ελεύθερων ηλεκτρικών φαέων. Εχει διαπιστωθεί, ότι το φάσμα της εκπεμπόμενης ακτιναολίας κατά τη γήρανση είναι από ακουστικά κύματα έως υπεριώεις ακτίνες. Το φάσμα της παραπάνω ακτινοβολίας κατά τη διάσπαση περιλαμβάνει και μαλακές ακτίνες Χ [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Τα φαινόμενα, που παρατηρούνται γενικά στά υπό εξέταση υλικά, ομοιάζουν με εκείνα, που έχουν μελετηθεί και επεξηγηθεί σε διάφορους ημιαγωγούς [13, 14].

Στην εργασία αυτή γίνεται μία προσπάθεια μέτρησης του φάσματος της παραπάνω ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ανάλογα με την πολικότητα της εφαρμοζόμενης τάσης. Τα πειράματα έγιναν στα στερεά μονωτικά των πρακτικών εφαρμογων : βακελίτης και πανίτης, τα οποία καταπονήθηκαν με κρουστικές τάσεις 10/200 με θετικής ή αρνητικής πολικότητας , υπό διάταξη ηλεκτροδίων ακίδα-πλάκα.

Το περιβάλλον μέσο ήταν μονωτικό λάδι μετασχηματιστών.

2. Το κύκλωμα μέτρησης και η διαδικασία μέτρησης

Στο σχήμα 1 δίνεται απλοποιημένα το κύκλωμα μέτρησης. Οπως φαίνεται σε αυτό, η μέτρηση της πτώσης τάσης στο χωριτικό τετράπολο Cm δίνει πληροφορίες γιά τη χρονική μεταβολή της τάσης στο δοκίμιο. Ετσι, οταν στο δοκίμιο εκδηλώνονται μερικές εκκενώσεις, τότε η ανιχνευσή τους μπορεί να γίνει από τα άλματα δυναμικού στον πυκνωτή Cm [1, 4, 6, 7, 8, 9 & 11].





- G : γεννήτρια κρουστικών τάσεων.
- C, Cτ : καταμεριστής γιά τη μέτρηση της κρουστικής τάσης (u).
 - Cm: πυκνωτής μέτρησης των μερικών εκκενώσεων (πτώση τάσης um)
 - 1 : ακίδα με ακτίνα καμπυλότητας 1 mm
 - 2 : δοκίμιο
 - 3 : πλάκα Φ 150 mm, πάχους 5 mm
 - 4 : μονωτικό λάδι

Η γήρανση των δοκιμίων έγινε σε βήματα των 10 kV . Σε

κάθε επίπεδο τάσης εφαρμόζονταν 10 κρούσεις , με συχνότητα κρούσεων 10 s γιά κάθε δοκίμιο.

Από την λήψη ενός μεγάλου αριθμού παλμογραφημάτων των αλμάτων δυναμικού, ανάλογα με την τιμή και την πολικότητα της εφαρμοζόμενης τάσης, υπολογίστηκε (με βάση κάθε παλμογράφημα) η μέγιστη τιμή της ενέργειας ΔW ανά ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας (πάνω από την ενέργεια FERMI). Οι υπολογισμοί βασίστηκαν στην σχέση που δίνεται στη βιβλιογραφία 8. Η μέγιστη μέση ενέργεια ανά επίπεδο τάσης υπολογίστηκε από τις επιμέρους μέγιστες ενεργειών ΔWi (όπου ΔWi η μέγιστη τιμή της ενέργειας, που υπολογίζεται από κάθε παλμογράφημα, υπό σταθερή απόλυτη μέγιστη τιμή της εφαρμοζόμενης κρουστικής τάσης).

3. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων

Στα σχήματα 2 δίνονται τυπικά παλμογραφήματα των μερικών εκκενώσεων. από τα οποία υπολογίστηκε η τιμή ΔW. ανάλογα με την πολικότητα της εφαρμοζόμενης τάσης. Μεταξύ των διαφορων παλμογραφημάτων, υπό σταθερή μέγιστη τιμή της τάσης υπάρχουν σήμαντικές διαφορές, οι οποίες μπορούν να απο-



Σχήμα 2: Τυπικό παλμογράφημα αλμάτων δυναμικού στον πανίτη. Μορφή της κρουστικής τάσης : 10/200 μs. Μέγιστη τιμή της κρουστικής τάσης : Ú=42 kV. Cm = 210 nF.
Πάχος δοκιμίου 2 mm. α) θετική πολικότητα.
β) αρνητική πολικότητα

δοθούν στην στατιστικότητα του φαινομένου (λόγω της ακανόνιστης συμπεριφοράς της ζώνης διαταραχής [8]).

Στο σχήμα 3 δίνεται η μέγιστη τιμή της ενέργειας ανα πλεκτρονιο αγωγιμότητας (πανω από την ενέργεια FERMI), κατα τη γήρανση του βακελίτη με κρουστικες τάσεις της μορφής 10/200 μs. Οι χαρακτηριστηκές του σχηματος αυτού δίνουν την μέση καμπύλη (λόγω της στατιστικότητας του φαινομένου υπαρχουν σημαντικές αποκλίσης). Επειδή η σχετική διηλεκτρική σταθερά του πανίτη είναι της ίδιας ταξής μεγέθους με εκείνη του βακελίτη. Οι χαρακτηριστικές του σχήματος 3 ισχύουν περίπου και γιά τον πανίτη.



Σχήμα 3 : Μέγιστη τιμή της ενέργειας ανά ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας (πάνω από την ενέργεια FERMI) γιά τον βακελίτη (Φ 150 mm , πάχους d : 1 ή 2 mm). Τάση καταπόνησης : κρουστική 10/200 με Διάταξη ηλεκτροδίων : ακίδα-πλάκα (σχήμα 1) + : θετική πολικότητα της ακίδας - : αρνητική πολικότητα της ακίδας

4. Συμπεράσματα

Από τις χαρακτηριστικές του σχήματος 3 μποοούμε να υποθέσουμε, ότι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κατά τη γήρανση των πολυμερών στεοεών μονωτικών επηρεάζεται από την πολικότητα της εφαρμοζόμενης κρουστικής τάσης, Φαίνεται ότι η εκδήλωση του φαινομένου της πολικότητας κατά την αρνητική πολικότητα της τάσης έχει ως σποτέλεσμα την εκπομπή μικρότερης σε εύρος πλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, από ότι κατα την θετική πολικότητα της ακίδας.
Βιβλιογραφία

- [1] Bourkas P.D., Stathopulos I.A., Topalis F.V. : Breakdown of the pressboard-oil insulation under pepeated stress by impulse voltages, International Journal of Energy Systems, Vol.10, No.1, 1990, p.p.24-27.
- [2] Kuffel E., Zaengl W.S. : High voltage engineering , Pergamon Press, Oxford 1984.
- [3] Hilgarth G. : Hochspannungstechnik, B. G. Teubner , Stuttgart 1981.
- [4] Bourkas P.D., Stathopulos I.A., Kayafas E.A.: Entwicklung der Teilentladungen an der Isolation Hartpapier in Transformatoröil unter Stosspannungsbeanspruchung, e&1, Jahrgang 106, H.2, 1989, S. 62-66.
- e&1, Jahrgang 106, H.2, 1989, S. 62-66.
 [5] Jaitly N.C., Sudarshen T.S. : X-ray emission and prebreakdown carrents in plain and dielectric bridged vacum caps und de excitation, IEEE Trans. Elec. Insul. Vol. 23, 1988, p.p. 231.
- [6] Dervos C., Bourkas P.D., Kayafas E.A.: High frequency current oscillations in solid dielectrics, J. Physics D-Applied Physics, Vol. 22, 1989, p.p. 316-322
- [7] Dervos C., Bourkas P.D., Kayafas E.A. : Potential profile of dielectrics during impulse application, Physika Status Solidi (a), Vol. 112, 1989, p.p. 123-130.
- [8] Bourkas P.D., Kayafas E.A., Dervos C., Stahopulos I.A.: Eine mögliche Erklärung der Glimmentladungen in festen Isolierstoffen bei Stosspannungsbeanspruchung, etz-Archiv, Bd.11, H. 5, 1989, S. 163-166.
- [9] Bourkas P.D., Dervos C., Eleftheriou M., Kagarakis C.: Ionisationsvorgänge beim Gleitdurchschlag der festen organischen Isolierstoffe, Physika Scripta, Vol. 42, 1990, p.p. 737-740.
- [10] Zeller H. R. : Breakdown and prebreakdown phenomena in solid dielectrics , IEEE Trans. Elec. Insul. , Vol. 22 , 1987 , p.p. 115-122.
 [11] Dervos C., Bourkas P.D., Kayafas E.A., Stathopulos I.A.:
- [11] Dervos C., Bourkas P.D., Kayafas E.A., Stathopulos I.A.: Enthanced partial discharges due to temperature increase in the combinead system of a solidliquid dielectric, IEEE Trans. Elec. Insul. Vol. 25, No. 3, 1990, p.p. 469-474.
- [12] Sparks M., Mills D.L., Warren R., Holstein T., Maradudin A., Sham L.J., King D.F. : Theory of electronavalanche breakdown in solids, Phys. Rev. B., Vol. 24, No. 5 , 1981 , p.p. 3519-3536.
 [13] Δέρβος Κ.Θ., Μπούρκας Π.Δ., Καγιάφας Ε.Α. : Φαινόμενα
- [13] Δέρβος Κ.Θ., Μπούρκας Π.Δ., Καγιάφας Ε.Α. : Φαινόμενα μεταφοράς πλεκτρικών φορέων προ και κατά τη διάτρηση των στερεών μονωτικών, Πρακτικά ΙV Πανελλήνιου Συνεδρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, 1988, σελ.128-131.
- [14] Καρακώτσου Χ., Καλόμοιρος Μ., Χανιάς Α., Αναγνωστόπουλος Α., Σπυριδέλης Χ. : Μη γραμμική αγωγιμότητα σε μονοκρυστάλλους V Ο , Πρακτικά VII Πανελλήνιου Συνεδρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, 1991, αριθμ. άρθρου Τε-22.

ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΕΚΚΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Α.Ξ. ΜΟΡΩΝΗΣ, Π.Δ. ΜΠΟΥΡΚΑΣ, Κ.Θ. ΔΕΡΒΟΣ και Κ.Α. ΚΑΓΚΑΡΑΚΗΣ

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών

Περίληψη

Εγιναν μετρήσεις του ηλεκτρικού φορτίου των μερικών εκκενώσεων κατά την ηλεκτρική γήρανση του στερεού πολυμερούς ηλεκτρομονωτικού υλικού PERTINAX. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιή-9ηκαν δισκοειδή δοκίμια πάχους 2 mm, τα οποία καταπονήθηκαν με παλμούς υψηλής τάσης πολύ μικρής χρονικής διάρκειας (κρουστικές τάσεις της μορφής 1.2/50 μs). Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο στο υλικό ήταν της τάξης του 1 MV/cm. Τα εργαστηριακά αποτελέσματα δείχνουν μία εκθετική αύξηση του φορτίου των μερικών εκκενώσεων σε σχέση με την εφαρμοζόμενη τάση ή το αντίστοιχο ηλεκτρικό πεδίο. Αυτή η εκθετική αύξηση του φορτίου μπορεί να αποδοθεί στην εκδήλωση του φαινομένου του ιονισμού με κρούσεις στο υλικό.

1. Εισαγωγή

Η ηλεκτρική γήρανση στα στερεά ηλεκτρομονωτικά υλικά είναι μια διαδικασία που εκδηλώνεται στο χρόνο και έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή αναίρεση των ηλεκτρομονωτικών ιδιοτήτων τους. Η ηλεκτρική γήρανση συνδέεται άμεσα με την εκδήλωση διαφόρων φαινομένων που προξενούν μόνιμες βλάβες στις μονώσεις (ηλεκτροχημική διάβρωση, αλλαγές στη μοριακή δομή και στις ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητές τους) και όπως είναι φανερό καθορίζει την αξιοπιστία και την ωφέλιμη διάρκεια ζωής τους στις πρακτικές εφαρμογές. Γι' αυτό το λόγο είναι προφανής η σημασία της μελέτης των φαινομένων που σχετίζονται με τη γήρανση, ώστε να είναι δυνατή η αξιολόγηση των στερεών ηλεκτρομονωτικών υλικών.

Είναι γενικά αποδεκτό, ότι ανάμεσα στους βασικούς παράγοντες που σχετίζονται με την διαδικασία της ηλεκτρικής γήρανσης, εξέχοντα ρόλο παίζουν οι μερικές εκκενώσεις [1]. Οι μερικές εκκενώσεις πρωτοεμφανίζονται στα στερεά ηλεκτρομονωτικά υλικά σε υψηλές τιμές του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πλεκτρικού πεδίου (της τάξης του 0.5 MV/cm). Το ηλεκτρικό πεδίο είναι άλλωστε η βασική παράμετρος που ελέγχει την συνολική αγωγιμότητα και την κινητικότητα των φορέων των υλικών αυτών [2]. Γρήγορα μεταβαλλόμενα υψηλά πεδία με κλίσεις dF/dt≅10¹² Vcm s⁻ ευνοούν την εκδήλωση ασταθειών στα υλικά. Στην περιοχή των υψηλών πεδίων μπορούν να παρατηρηθούν αστάθειες στην κατανομή του ρεύματος [3]. Συγχρόνως έχουμε μια μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητας και της κινητικότητας των φορέων. Τελικά η προσδιδόμενη υψηλή ενέργεια στο υλικό μπορεί να οδηγήσει στην εκδήλωση ιονισμού με κρούσεις, καθώς κάποιοι φορείς είναι δυνατόν να αποκτήσουν την απαραίτητη κινητική ενέργεια (της τάξης των 10 eV) για την έναυση του φαινομένου [4].

Στην εργασία αυτή γινεται μια προσπάθεια πειραματικής ανίχνευσής του φαινομένου του ιονισμού με κρούσεις, που εκδηλώνεται κατά την ηλεκτρική γήρανση σε στερεά πολυμερή ηλεκτρομονωτικά υλικά, υπό την επίδραση υψηλών, ταχέως μεταβαλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων. Για το σκοπό αυτό, υψηλές κρουστικές τάσεις της μορφής 1.2/50 μς εφαρμόστηκαν μέσω ενός συνδυασμού ηλεκτροδίων "ακίδα-πλάκα", σε δισκοειδή δοκίμια του στερεού ηλεκτροδίων "ακίδα-πλάκα", σε δισκοειδή δοκίμια του στερεού ηλεκτρομονωτικού PERTINAX (πεπιεσμένο χαρτόνι εμποτισμένο με φαινόλη, κατά DIN 7735). Η επιλογή του συγκεκριμένου υλικού έγινε λόγω της ευρείας εφαρμογής που έχει στην πράξη.

2. Η πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διάταξη με την οποία έγιναν οι μετρήσεις δίνεται απλοποιημένα στο σχήμα 1. Διακρίνονται η γεννήτρια παραγωγής των παλμών υψηλής τάσης της μορφής 1.2/50 μς και το δοχείο από PVC στο οποίο έχει τοποθετηθεί το σύστημα των ηλεκτροδίων και το δοκίμιο από PERTINAX. Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από ορείχαλκο και βρίσκονται βυθισμένα μαζί με το δοκίμιο σε μονωτικό λάδι. Το δοκίμιο είναι διαμορφωμένο σε δίσκο με διάμετρο 150 mm και πάχος 2 mm. Ο συνδυασμός "ακίδαπλάκα" για τα ηλεκτρόδια εφαρμογής της τάσης, επιλέχθηκε ώστε να εξασφαλίζεται η μέγιστη ανομοιογένεια του ηλεκτρικού πεδίου. Η ακίδα που χρησιμοποιήθηκε είναι κωνική, με ακτίνα καμπυλότητας 0.3 mm.

Σχήμα 1. Απλοποιημένο κύκλωμα μέτρησης. G : Γεννήτρια κρουστικών τάσεων 1.2/50 μs, C₄.C : Χωρητικός καταμεριστής τάσης (C₄= 1200 pF, C = 3.9 μF), 1^L : Ακίδα, 2 : Δοχείο από PVC, 3 : Ηλεκτρομονωτικό λάδι, 4 : Δοκίμιο από PERTINAX 5 : Πλάκα.



Από τη διάταξη του σχήματος 1, παίρνουμε τις κυματομορφές U και U οι οποίες οδηγούνται στην οθόνη ενός παλμογράφου διπλής δέσμης. Οι πυκνωτές C_μ και C_μ σχηματίζουν ένα χωρητικό καταμεριστή τάσης, ο οποίος υποβιβάζει τον παλμό U_μ (κρουστική τάση) που εφαρμόζεται στο δοκίμιο, κατά το λόγο U_μ / (U_μ + U_μ). Ετσι μπορεί να υπολογιστεί το εύρος της κρουστικης τάσης από την κυματομορφή U που παίρνουμε στην έξοδο του καταμεριστή. Ο πυκνωτής μέτρησης C_μ συνδέεται σε σειρά με το δοκίμιο και χρησιμοποιείται για την ανίχνευση των μερικών εκκενώσεων που εκδηλώνονται πάνω από μια κρίσιμη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου. Η παρουσία μερικων εκκενώσεων στο δοκίμιο γίνεται αυτά μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζονται καθώς η περίσσεια φορτίου που ρέει στα διαστήματα υψηλής αγωγιμότητας αποθηκεύεται στον πυ-κνωτή μέτρησης C_μ [5]. Λόγω του στατιστικού χαρακτήρα των φαινομένων που σχετίζονται με την πλεκτρική γήρανση, είναι απαραίτητο να λαμβάνεται ένας μεγάλος αριθμός παλμογραφημάτων για κάθε επίπεδυ της κρουστικής τάσης, η οποία αυξάνεται σταδιακά, με βήματα των 5 kV περίπου.

3. Αποτελέσματα και σχολιασμός

Στο σχήμα 2, δίνονται τυπικά παλμογραφήματα του εφαρμοζόμενου παλμού υψηλής τάσης U και της πτώσης τάσης U στα άκρα του πυκνωτή μέτρησης που λήφθήκαν κατά την ηλεκτρική Υήρανση του δοκιμίου από PERTINAX. Η παρουσία αλμάτων δυναμικού στην τάση U είναι εμφανής. Το φορτίο q που αναπτύσσεται στο δοκίμιο, αποθηκεύεται στον πυκνωτή μέτρησης και έτσι είναι εύκολο να προσδιοριστεί από το παλμογράφημα της τάσης U. Σε κάθε χρονική στιγμή θα ισχύει η σχέση:

(1)

Τελικά θεωρούμε τη μέγιστη τιμή Q του φορτίου που λαμβάνεται κατά τη χρονική στιγμή που η U_ γίνεται μέγιστη.

Τα εργαστηριακά αποτελέσματα για τις τιμές του φορτίου Q των μερικών εκκενώσεων δίνονται στο σχήμα 3, σαν συνάρτηση της τιμής κορυφής της κρουστικής τάσης ή του αντίστοιχου ηλεκτρικού πεδίου στο άκρο της ακίδας. Το ηλεκτρικό πεδίο F στην ακίδα υπολογίζεται με βάση την ανάλυση για κωνικά διαμορφωμένο άκρο [6] σύμφωνα με την οποία θα ισχύει η σχέση:

$$F = \frac{2 \notin U_k}{r \ln(4d/r)}$$

(2)

όπου r η ακτίνα καμπυλότητας της ακίδας (r=0.3 mm), d η αποσταση των ηλεκτροδίων (d=2 mm) και έ ένας συντελεστής διόρθωσης που εξαρτάται από τη γεωμετρία των ηλεκτροδίων (στη συγκεκριμένη διάταξη είναι *ξ*=1.3).

Οι πειραματικές τιμές του φορτίου Q των μερικών εκκενώσεων που δίνονται στο σχήμα 3, δείχνουν μια εκθετική αύξησή του σε σχέση με το εύρος του εφαρμοζόμενου παλμού υψηλής τάσης ή του αντίστοιχου ηλεκτρικού πεδίου στην ακίδα. Αυτή η εκθετική αύξηση θα μπορούσε να θεωρηθεί ως μια άμεση ένδειξη για το φαινόμενο του πολλαπλασιασμού χιονοστοιβάδας λόγω ιονισμού με κρούσεις, το οποίο εκδηλώνεται κατά την ηλεκτρική γήρανση [7]. Το πρώτο βήμα για την έναρξη του ιονισμού με κρούσεις είναι να βρεθούν τα ηλεκτρόνια έναυσης του μηχανισμού σε μία ενεργειακή ζώνη αρκετά πλατειά η οποία να τους επιτρέπει τιμές κινητικής ενέργειας της τάξης των 10 eV. Τέτοιες ζώνες υπάρχουν στα στερεά πολυμερή διηλεκτρικά πάνω από τη στάθμη κενού και προσδίδουν στους φορείς που εμπεριέχουν χαρακτήρα ανάλογο των ελεύθερων ηλεκτρονίων [8].

4. Συμπεράσματα

Η εφαρμογή παλμών υψηλής τάσης της μορφής 1.2/50 με σε δοκίμια από PERTINAX (πεπιεσμένο χαρτονι εμποτισμένο με φαινόλη), έχει ως αποτέλεσμα την εκδήλωση μερικων εκκενώσεων στο υλικό μετά από κάποια τιμή κατωφλίου του ηλεκτρικού πεδί-





Σχήμα 2. Τυπικά παλμογραφήματα του εφαρμοζόμενου παλμού της μορφής^k υψηλής τάσης (κρουστική 1.2/50 τάση της μs) και της τάσης U κατά μέτρησης, κατά μήκος του πυκνωτή κατά την ηλεκτρική γήρανση δοκιμίου PERTINAX πάχους 2 mm.

Σχήμα 3. Το ηλεκτρικό φορτίο Q των μερικών εκκενώσεων, σαν συνάρτηση της τιμής κορυφής της εφαρμοζόμενης κρουστικής τάσης Û, και του ηλεκτρικού πεδίου ^kF στην ακίδα (πειραματικά αποτελέσματα).

ου. Διαπιστώθηκε πειραματικά ότι η διαδικασία της πλεκτοικής γήρανσης σχετίζεται άμεσα με την εμφάνιση του φαινομένου του ιονισμού με κρούσεις, καθώς το εφαρμοζόμενο πεδίο ηλεκτρικό είναι αρκετά ισχυρό (0.5-2 MV/cm). ώστε να προκαλέσει την έναυση του φαινομένου. Σαν αποτέλεσμα έχουμε μια εκθετική αύξηση του φορτίου των μερικών εκκενώσεων στο υλικό σε σχέση με την τάση ή το ηλεκτρικό πεδίο, που μπορεί να αποδοθεί στον μηχανισμό του πολλαπλασιασμού χιονοστοιβάδας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) J.C. Devins, IEEE Trans. Electr. Insul., EI-19, 475 (1984).
- 2) H.R. Zeller and W.R. Schneider, J. Appl. Phys., 56(2), 455 (1984).
- C.T Dervos, P.D. Bourkas and E.A. Kayafas, J. Phys. D: Appl. Phys., 22, 316 (1989).
- 4) H.R. Zeller , IEEE Trans. Electr. Insul., EI-22, 115 (1987).
- 5) C.T. Dervos, P.D. Bourkas and E.A. Kayafas, Phys. Stat. Sol. (a), 112, 123 (1989).
- 6) T. Himba and H.R. Zeller, J. Appl. Phys., 59(5), 1614 (1986).
- 7) M. Sparks, D. Mills, R. Warren, T. Holstein, A. Maradudin, L.J. Sham, E. Loh Jr. and D.F. King, Phys. Rev. B, 24(6), 3519 (1981).
- 8) J.J. Ritsko in "Electronic Properties of Polymers", J. Mort and G. Pfister eds., Wiley, New York, 1982.

560

Θεωρητική μελέτη των θερμοελαστικών τάσεων που προκαλούνται από cw laser σε κρυσταλλικό πυρίτιο

Ε. Λιαροκάπης Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ, Αθήνα 15780

Abstract: The thermoelastic strains and deformations induced on crystalline silicon by a cw laser beam focused on the free surface of the material are calculated. The analytic solution is expressed as a pertubation of the solution for an isotropic (polycrystalline) material. The method is applied for the three most common crystal orientations, and considerable deviations are found from the polycrystalline solution.

Περίληψη: Προσδιορίζονται οι παραμορφώσεις και οι τάσεις που δημιουργούνται σε κρυσταλλικό πυρίπιο από δέσμη laser συνεχούς λειτουργίας, που εστιάζεται στην ελεύθερη επιφάνεια του υλικού. Η αναλυτική λύση εκφράζεται σαν μια διαταραχή των παραμορφώσεων που δημιουργούνται σε ισότροπο πυρίπιο (πολυκρυσταλλικό), εξ αιτίας της μείωσης της συμμετρίας στο κρυσταλλικό υλικό. Δίνονται εφαρμογές για διάφορους προσανατολισμούς του κρυστάλλου, που αποδεικνύουν ότι υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις από την περίπτωση του ισότροπου πολυκρυσταλλικού πυριτίου.

Μελετήθηκαν οι τάσεις που δημιουργούνται στην επιφάνεια και στο εσωτερικό κρυσταλλικού πυριτίου, από την ανύψωση της θερμοκρασίας του λόγω θέρμανσης από laser συνεχούς λειτουργίας. Το laser εστιάζεται στην ελεύθερη επιφάνεια του κρυστάλλου, που θεωρείται αρκετά μεγάλος ώστε να μπορούν ν' αγνοηθούν τα φαινόμενα απωλειών στα άκρα. Η θερμοκρασιακή κατανομή στο κρυσταλλικό πυρίτιο υπολογίστηκε [1] για την περίπτωση ενός laser μήκους κύματος 514,5nm, ισχύος 1500mW και εύρος δέσμης (που θεωρήθηκε μορφής γκαουσιανής) 5,5μm.

Οι εξισώσεις ισορροπίας γία τυχαία διεύθυνση των κρυσταλλογραφικών

αξόνων (x'_i), σε σχέση με τους άξονες συντεταγμένων (x_i), θα είναι [2]:

δσ _{ij}	= C	∂ε _{kl}	=	F ^{ext}	(1)
∂x,	⊂ijkl	∂x		- i	(''

όπου σ_{ij} και ε_{ij} είναι οι τάσεις και οι ανηγμένες παραμορφώσεις, που συνδέονται μέσω των ελαστικών σταθερών C_{ijkl} [2]. Με το διάνυσμα F^{ext} ορίζονται οι γενικευμένες εξωτερικές δυνάμεις που στην περίπτωση θερμικής διαστολής είναι ισότροπες εσωτερικές τάσεις:

F^{ext} = ⊽ (Ba∆θ)

(2)

όπου Δθ(x,y,z) είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας στην θέση (x,y,z), Β είναι το μέτρο ελαστικότητας όγκου και α ο συντελεστής θερμικής διαστολής.

Οι έλαστικές σταθερές C_{ijkl} θα έχουν τιμές που εξαρτώνται από το κρυσταλλικό σύστημα του υλικού, αλλά και τον σχετικό προσανατολισμό των αξόνων. Ετσι μέσω των σχέσεων ανηγμένων εντάσεων και παραμορφώσεων [2], προκύπτει η εξίσωση ισορροπίας για κυβικό σύστημα στην περίπτωση του προσανατολισμού [001] (Αναφ.3),

$$C \sum_{i} \frac{\partial^{2} u_{i}}{\partial x_{i}^{2}} \hat{X} + (C_{12} + C_{44}) \nabla (\nabla u) + C_{44} (\nabla \cdot \nabla) u = F^{ext}$$
(3)

(4)

όπου έχει οριστεί σαν μέτρο ανισοτροπίας η ποσότητα [3]

$$C = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$$

Η διαφορική εξίσωση (3) μπορεί να γραφεί τότε

$$C\left[\sum_{i} \frac{\partial^{2} u_{i}}{\partial x_{i}^{2}} \hat{X} - \frac{\nabla(\nabla u)}{2} - \frac{\Delta u}{2}\right] + \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12}) \nabla(\nabla u) + \frac{1}{2} (C_{11}^{-} C_{12}) \cdot \Delta u = F^{ext}$$
(5)

Στην περίπτωση πολυκρυσταλλικού (ισότροπου) υλικού όπου C=0, έχει δοθεί αναλυτική λύση για την περίπτωση γενικευμένων θερμοελαστικών τάσεων και εφαρμόστηκε στην θέρμανση από ισχυρή δέσμη laser συνεχούς λειτουργίας [3]. Θα αναζητηθεί λύση σαν μια διαταραχή της ισότροπης αυτής λύσης.

Στην περίπτωση που οι κρυσταλλογραφικοί άξονες δεν συμπίπτουν με τους αξονες συντεταγμένων, οι ελαστικές σταθερές συνδέονται με τον

αξόνων (x) ως προς τους (x), μέσω των σχέσεων [4]

$$T_{ijkl} = ttt_{ij} t_{k} + m_{ij} m_{k} m_{l} + n_{ij} n_{k} n_{l}$$
(6)

Σε αντιστοιχία με την εξ.(5), μπορούν να γίνουν τότε οι μετασχηματισμοί

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}^{l\sigma} + C (T_{ijkl} - T_{ijkl}^{l\sigma})$$
(7)

10

όπου

$$C_{11}^{\prime\sigma} = C_{11}^{\prime\sigma}, C_{12}^{\prime\sigma} = C_{12}^{\prime\sigma}, C_{44}^{\prime\sigma} = C_{44}^{\prime\sigma} + \frac{C}{2}^{\prime\sigma} = \frac{C_{11}^{\prime\sigma} - C_{12}^{\prime\sigma}}{2}$$
 (8)

Kai

$$T_{ij\,kl}^{\prime\sigma} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$
(9)

Τελικά η εξίσωση ισορροπίας θα πάρει την μορφή

$$C_{ij\,kl}^{\prime\sigma} \frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial x_{j}} + C \left(T_{jkl} - T_{ij\,kl}^{\prime\sigma}\right) \frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial x_{j}} = F^{ext}$$
(10)

όπου ο πρώτος δίνει την ισότροπη λύση. Αναζητώνται λύσεις της μορφής 10 av

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{kl}^{\prime 0} + \varepsilon_{kl}^{0}$$
(11)

ÓΠΟU

$$C_{ijki}^{\prime\sigma} \frac{\partial c_{k\,i}^{\prime\sigma}}{\partial x_{i}} = F^{ext}$$
(12)

$$C_{ijkl}^{\prime\sigma} \frac{\partial \varepsilon_{kl}^{a\nu}}{\partial x_{j}} = -C(T_{ijkl} - T_{ijkl}^{\prime\sigma}) \frac{\partial (\varepsilon_{kl}^{\prime\sigma} + \varepsilon_{kl}^{a\nu})}{\partial x_{j}}$$
(13)

Η πρώτη από τις παραπάνω δύο εξισώσεις δίνει την ισότροπη λύση, ενώ η δεύτερη έχει στο μεν αριστερά μέρος την ισότροπη εξίσωση, αλλά υπάρχει στην θέση των γενικευμένων εξωτερικών δυνάμεων ένας όρος που εκφράζεται με τις ανηγμένες μετατοπίσεις της ανισότροπης λύσης. Θα μπορούσε όμως σε πρώτη προσέγγιση να αγνοηθεί ο όρος αυτός και τότε το δεξιά μέρος της (13) είναι γνωστό. Σε διαδοχικούς όρους προσέγγισης βέβαια, είναι δυνατόν να συμπεριληφθεί ο αντίστοιχος όρος προσέγγισης, και τότε η λύση τείνει στην ακριβή μορφή της.

Επειδή στην ελεύθερη επιφάνεια S δεν εφαρμόζονται δυνάμεις P, οι οριακές συνθήκες μπορούν να γραφούν

$$P = \sigma_{ij} \eta_j \bigg|_{S} = 0$$
(14)

και είναι εύκολο να δειχθεί ότι ικανοποιούνται αρκεί η ισότροπη λύση και κάθε λύση σε διαδοχικούς όρους προσέγγισης να τις ικανοποιεί.

Η αναλυτική λύση μπορεί να δοθεί με την βοήθεια των διανυσμάτων του Galerkin που ορίζονται για ποικιλία δυνάμεων σε ισότροπο υλικό [5], είχαν δε χρησιμοποιηθεί και στην ισότροπη λύση [3]. Το τελικό αποτέλεσμα για τις μετατοπίσεις στον πρώτο όρο προσέγγισης θα είναι

$$\mathbf{u}(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z}) = \int \mathbf{C} \left(\mathbf{T}_{ijkl} \cdot \mathbf{T}_{ijkl}^{\prime \sigma}\right) \frac{\partial^2 \mathbf{u}_k}{\partial \mathbf{x}_j \partial \mathbf{x}_l} \mathbf{u}_o^i \, d\mathbf{x} \, d\mathbf{y} \, d\mathbf{z}$$
(15)

όπου

$$\frac{E}{1+\sigma} \mathbf{u}_{o}^{i} = 2(1-\sigma) \nabla^{2} \mathbf{G}^{i} - \nabla (\nabla \cdot \mathbf{G}^{i})$$
(16)

και **G^I** είναι τα διανύσματα του Galerkin για εσωτερικές δυνάμεις παράλληλες στον άξονα i [5]. Οι ελαστικές σταθερές, Ε (μέτρο ελαστικότητας του Young) και σ (λόγος του Poisson), υπολογίζονται για C=0 και έχουν τιμές 130,2GPa και 0,276 αντιστοίχως.

Η λύση εφαρμόζεται για τις τρεις πιο συνηθισμένες περιπτώσεις προσανατολισμού του κρυσταλλικού πυριτίου, [001], [011] και [111]. Παρουσιάζονται οι μετατοπίσεις πάνω στον άξονα συμμετρίας της δέσμης (Σχ.1) και στην ελεύθερη επιφάνεια (Σχ.2) σε σχέση με την ισότροπη λύση.



Παρατηρείται ότι για τον προσανατολισμό [001], οι συνολικές μετατοπίσεις ελάχιστα διαφέρουν από την ισότροπη λύση, έτσι ώστε θα μπορούσαν να αγνοηθούν. Αυτό αφορά όχι μόνον τις απόλυτες τιμές, αλλά και την γωνιακή παραμόρφωση που παραμένει με πολύ καλή προσέγγιση ισότροπη (αξονικά συμμετρική).

Στην περίπτωση του προσανατολισμού [011], οι διαφορές είναι πιό σημαντικές για τις απόλυτες μετατοπίσεις και οφείλονται στην διαφορετική τιμή του μέτρου του Young στην κατεύθυνση αυτή [2], ενώ αποδεικνύεται ότι οι γωνιακές παραμορφώσεις είναι σχετικά μικρές και θα μπορούσαν να αγνοηθούν με αρκετά καλή προσέγγιση.

Στην περίπτωση του προσανατολισμού [111], υπάρχει πολύ μεγάλη διαφορά, τόσο για την γωνιακή εξάρτηση (Σχ.2), όσο και για τις απόλυτες μετατοπίσεις από την ισότροπη λύση (Σχ.1). Είναι φανερό, ότι θα πρέπει κανείς να υπολογίσει και εκείνες τις συνιστώσες των τάσεων (π.χ. ε_{...}) που στην ισότροπη λύση είχαν αγνοηθεί. Αυτές θα εισάγουν διαφοροποιήσεις στην κατανομή των τάσεων και μπορεί να προβλέψει κανείς ότι ο τριπλός εκφυλίσμός του φωγονίου του πυριτίου θα αρθεί [6].



Σχ.2 Πολικό διάγραμμα μετατοπίσεων στην επιφάνεια του υλικού και σε απόσταση r=w από τον άξονα συμμετρίας, για την διεύθυνση [111].

Αναφορές

[1] E. Liarokapis and Y.S. Raptis, J. Appi. Phys. 57, 5123 (1985).

[2] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Pergamon Press (1975).

[3] E. Liarokapis and E. Anastassakis, Physica Scripta 38, 84 (1988).

[4] E. Anastassakis and E. Liarokapis, Phys.Stat.Sol.(b) 149, K1 (1988).

[5] R.D. Mindlin, Physics 7, 195 (1936).

[6] Ι. Ράπτης, Ε. Λιαροκάπης και Ε. Αναστασάκης, ΙΙΙ Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως (Πάτρα, 1987).

ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΗΣ UWMEG ΚΟΡΥΦΗΣ 2 2 2 / 3-3 3 ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΠΟΛΩΜΕΝΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Ν. Γ. Αλεξανδρόπουλος και Κ. Θ. Κώτσης Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τ.Θ. 1186 45110 Ιωάννινα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ποόσφατα πειραματικά δεδομένα⁽¹⁾ δίδουν οτι η Umweg κορυφή 222/3-33, γιά κυβικό κρύσταλλο δομής διαμαντιού, εξαρτάται έντονα από την κατάσταση πόλωσης της προσπίπτουσας δέσμης των ακτίνων-Χ. Η ένταση γιά (π) πόλωση είναι κατά πολύ εντονότερη απο την ένταση γιά (σ) πόλωση. Οι μετρήσεις αυτές εξηγούνται ικανοποιητικά από την κινηματική θεώρηση του φαινομένου. Στην εργασία αυτή γίνεται πρόταση χρησιμοποίησης της κορυφής αυτής σαν ανιχνευτού της πόλωσης μίας δέσμης ακτίνων-Χ.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Ένα από τα πιό ενδιαφέροντα αντικείμενα ερεύνης τα οποία στηρίζονται στο φαινόμενο της σύμφωνης σκέδασης των ακτίνων-Χ από τους μονοκρυστάλλους είναι αυτό της πολλαπλής περίθλασης⁽²⁾ που έχει απότελέσει αντικείμενο ευρείας ερεύνης την τελευταία δεκαετία λόγω της σύνδεσής του με τον πειραματικό προσδιορισμό του φανταστικού μέρους του παράγοντα δομής των κρυστάλλων η άλλως με το λεγόμενο πρόβλημα των φάσεων⁽³⁾. Κατά το φαινόμενο αυτό συμβαίνει να περιθλούν την δέσμη των ακτίνων-Χ περισσότερα του ενός σετ κρυσταλλικών επιπέδων ή άλλως να βρίσκονται ταυτόχρονα επάνω στην σφαίρα του Ewald περισσότερα των δύο σημείων του αντιστρόφου χώρου (σχ. 1). Δηλαδή ισχύουν οι σχέσεις:

$$K_{H}=K_{O}+H$$

$$K_{L}=K_{O}+L$$
(1)
$$K_{H}=K_{L}+(H-L)$$

όπου $\mathbf{K}_{\mathbf{H}}$ και $\mathbf{K}_{\mathbf{O}}$ είναι τα κυματανύσματα της ανακλωμένης και της προσπίπτουσας δέσμης αντίστοιχα, \mathbf{H} είναι το διάνυσμα της πρωταρχικής ανάκλασης και \mathbf{L} είναι το διάνυσμα της δευτερεύουσας ανάκλασης (σχήμα 1).

Η ποφεία των ακτίνων-Χ μέσα στο κφύσταλλο φαίνεται στο σχήμα 2, όπου η δέσμη εκτός της ανάκλασης από τα Η επίπεδα (πρωταρχική ανάκλαση) υφίσταται και την εξής άλλη ποφεία: ανακλάται από τα L επίπεδα με διεύθυνση της ανακλώμενης δέσμης εντός του κρυστάλλου η οποία εν συνεχεία ανακλάται στα H-L επίπεδα με ανακλώμενη διεύθυνση ίδια με την διεύθυνση της ανακλωμένη από την πρωταρχική ανάκλαση.

Οι ανακλάσεις στα L καιΗ-L επίπεδα χαρακτηρίζονται σαν δευτερεύουσες ανακλάσεις. Οι σχέσεις (1) γιά την πολλαπλή περίθλαση ισχύουν γιά συγκεκριμμένη θέση του κουστάλλου ως ποος την ποοσπίπτουσα δέσμη των ακτίνων-Χ, γεγονός που επιτυγχάνεται με την περιστροφή του κουστάλλου αζιμουθιακά⁽⁴⁾ ως προς την διεύθυνση Η. Η γωνία περιστροφής φ συνήθως μετράται από μία άλλη γνωστή διεύθυνση του κουστάλλου (π.χ κάθετη στη διεύθυνση της πρωταρχικής ανάκλασης) που θεωρείται σαν διεύθυνση αναφοράς. Ο υπολογισμός της γωνίας αυτής μπορεί να γίνει κάνοντας χρήση



Σχήμα 1. Η σφαίρα του Ewald στην περίπτωση της υπάρξεως τριών δεσμών μέσα στον κρύσταλλο.

σχέσεων της αναλυτικής γεωμετρίας γιά τον αντίστροφο χώρο και αναλυτικές εξισώσεις παρουσιαζονται σε άλλη εργασία⁽⁵⁾. Το φαινόμενο της πολλαπλής περίθλασης είναι πολύ έντονο όταν η πρωταρχική ανάκλαση είναι μία απηγορευμένη, όπως η (222) γιά κρύσταλλο δομής διαμαντού.



Σχήμα 2. Η πορεία των ακτίνων -Χ μέσα στον κρύσταλλο γιά διπλή περίθλαση.

Γιά να βρεθεί η πολωση της τελικώς ανακλώμενης δέσμης θα πρέπει να βρεθεί πως μεταβάλλεται η πόλωση της δέσμης μετά την πορεία που ακολουθούν οι ακτίνες-X μέσα στον κρύσταλλο. Έστω ότι E_{σ}^{0} και E_{π}^{0} είναι οι συνιστώσες του ηλεκτρικού πεδίου (αχ. 4) της προσπίπτουσας δέσμης που είναι επί του πεδίου πρόσπτωσης στα L επίπεδα και κάθετη σαυτό, αντίστοιχα. Μετά την ανάκλαση από τα L επίπεδα οι αντίστοιχες συνιστώσες γίνονται κάνοντες χρήση την κινηματική θεωρία⁽⁶⁾ ως εξής:

$$\begin{pmatrix} E_{\sigma} \\ E_{\pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos\{2\theta_L\} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\sigma}^{\circ} \\ E_{\pi}^{\circ} \end{pmatrix}$$
(3)

ópou θ_L eínai hywnia Bragg giá thn L anáclagh.

Μετά την L ανάκλαση και πριν την H-L ανάκλαση θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο σχετικός προσανατολισμός των δύο επιπέδων, οπότε οι συνιστώσες του ηλεκτρικού πεδίου που προσπίπτουν στα H-L επίπεδα θα είναι:

$$\begin{cases} E_{\sigma} \\ E_{\pi} \\ \end{cases} = \begin{cases} \cos(\psi) & \sin(\psi) \\ -\sin(\psi) & \cos(\psi) \end{cases} \begin{cases} E_{\sigma} \\ E_{\pi} \\ \end{cases}$$

$$(4)$$

όπου ψ είναι η γωνία που έχει περιστραφεί το επίπεδο πρόσπτωσης από την θέση γιά την L ανάκλαση στην θέση γιά την Η-L ανάκλαση. Η γωνία αυτή έχει υπολογισθεί^(7,8) και δίνεται από την σχέση:

$$\psi = \cos^{-1} \left\{ \frac{\cos(\theta) - \cos(\theta_{L}) \cos(\theta_{H-L})}{\sin(2\theta_{L}) \sin(2\theta_{H-L})} \right\}$$
(5)

όπου θ είναι η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας στα L επίπεδα και στην ανακλώμενη από τα H-L επίπεδα⁽⁹⁾. Δηλαδή η γωνία αυτή στην περίπτωση της διπλής περίθλασης είναι η γωνία Bragg της πρωταρχικής ανάκλασης.

Μετά την ανάκλαση και από τα H-L επίπεδα θα δίνονται τελικώς οι δύο συνιστώσες του ηλεκτοικού πεδίου από την παρακάτω εξίσωση:

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{\sigma}} \\ \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{\sigma}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos\{2\,\theta_{H-L}\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{\sigma}} \\ \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{\pi}} \end{bmatrix}$$
(6)

Στην πεφίπτωση που η προσπίπτουσα δέσμη των ακτίνων-Χ στο κρύσταλλο προκύπτει από μονοχρωμάτορα, όπως συμβαίνει γιά μετρήσεις από δέσμη συγχρότρου, τότε θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η περιστροφή του ηλεκτρικού πεδίου ως προς το επίπεδο προσπτωσης για το L επίπεδο. Αν ω η γωνία μεταξύ των κρυσταλλικών διευθύνσεων H και L τότε θα ισχύει τελικά:

$$\begin{cases} E_{\sigma} \\ E_{\pi} \end{cases} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos\{2\theta_{H-L}\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\psi) & \sin(\psi) \\ -\sin(\psi) & \cos(\psi) \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos\{2\theta_{L}\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\omega) & \sin(\omega) \\ -\sin(\omega) & \cos(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\sigma}^{\circ} \\ E_{\pi}^{\circ} \end{bmatrix}$$
(7)

Sthn peqiptist pour π ou η possibilitousa sta H epipeda eínai s polumén désum, dhladh iscuei $E_{\sigma}^{0}=E$ kai $E_{\pi}^{0}=0$ tóte η exisson (7) dínei:

$$\begin{pmatrix} E_{\sigma} \\ E_{\pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [\cos(\psi)\cos(\omega) - \sin(\psi)\cos(2\theta_L)\sin(\omega)]E \\ [-\cos(2\theta_{H-L})\sin(\psi)\cos(\omega) - \cos(\psi)\cos(2\theta_{H-L})\cos(2\theta_L)\sin(\omega)]E \end{pmatrix}$$
(8)

ενώ αν η δέσμη είναι π πολωμένη, δηλαδή ισχύει τότε $E_{\sigma}^{0}=0$ και $E_{\pi}^{0}=E$ τότε η (7) δίνει:

$$\begin{cases} E_{\sigma} \\ E_{\pi} \end{cases} = \begin{pmatrix} (\sin[\psi]\cos[\omega]\cos[2\theta_L] + \cos[\psi]\sin[\omega])E \\ [\cos[\psi]\cos(2\theta_{H-L})\cos(\omega)\cos(2\theta_L) - \cos(2\theta_{H-L})\sin(\psi)\sin(\omega)]E \end{pmatrix}$$

$$(9)$$

Η ένταση της τελικής περιθλωμένης ακτινοβολίας από την κινηματική θεωρία δίνεται από την σχέση:

 $I \propto (E_{\sigma})^2 + (E_{\pi})^2 \tag{10}$

οπότε με την βοήθεια και των σχέσεων 8 ή 9, ανάλογα της πόλωσης της προσπίπτουσας δέσμης είναι δυνατόν να υπολογισθεί η ένταση της περιθλωμένης ακτινοβολίας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι μετφήσεις έγιναν στην δέσμη 16C στις εγκαταστάσεις του NSLS του Brookhaven National Laboratory. Η πειφαματική διάταξη έχει πεφιγφαφεί σε αλλή εφγασία⁽¹⁰⁾. Η λευκή ακτινοβολία του συγχφότφου μονοχφωματίστηκε με την βοήθεια δύο κφυστάλλων Si (111). Η μονοχφωματική δέσμη πφοσέπιπτε σε κφύσταλλο Si (222).Η μεταβολή της πόλωσης της πφοσπίπτουσας δέσμης άπό την σ κατάσταση στην π κατάσταση εγίνε με την πεφιστφοφή της βάσης στήφιξης του κφυστάλλου κατά 90 μοίφες ως πφος το επίπεδο πφόσπτωσης, οπότε η πολωμένη δέσμη από το σύγχφοτφο την μιά φοφά ήταν επί του επιπέδου πφόσπτωσης των ακτίνων-Χ και την άλλη κάθετη σαυτό.

Στο σχήμα 3 φαίνεται το ακτινογράφημα γιά μήκος κύματος 1.391 Α⁰ γιά π και σ πόλωση της προσπίπτουσας δέσμη. Η αζιμουθιακή γωνία φ αναφέρεται στην γωνιακή περιστροφή από την διεύθυνση αναφοράς [2-1-1] (κάθετη στην διεύθυνση [222] και κείμενης στην επιφάνεια του κρυστάλλου). Ανάλογα απότελέσματα γιά την κορυφή αυτή ανιχνεύθηκαν και γιά άλλα μήκη κύματος.

Ο λόγος της ολοκληρωμένης έντασης των δύο καταστάσεων πόλωσης από τα

πεισαματικά δεδομένα για λ =1.391 A° και την κορυφή 222/3-33 βρέθηκε ότι είναι 36.5 ± 5.8. Γιά τον υπολογισμό αυτό λήφθηκε υπόψη το γεγονός ότι η ένταση της περιθλωμένης έντασης από την πρωταρχική ανάκλαση είναι σ ή π ανάλογα του προσανατολισμού του κρυστάλλου ως προς την προσπίπτουσα δέσμη των ακτίνων-Χ. Ο λόγος I_{π}/I_{σ} όπως υπολογίζεται από την εξίσωση 10, βρέθηκε ότι είναι 40.8.



Σχήμα 3. Το ακτινογράφημα γιά την κορυφή 222/3-33 γιά μήκος κύματος 1.391 Α° γιά την ππόλωση (--) και γιά την σπόλωση (--).

Η ίδια θεωρία προβλέπει διαφορές και σε άλλες Umweg κορυφές αλλά τόσο έντονη διαφορά υπάρχει μόνο γιά την 222/3-33 κορυφή, όπως άλλωστε και το πείραμα έδειξε. Το γεγονός της μεγάλης διαφοροποίησης που υπάρχει στην περιθλώμενη ένταση ακτινοβολίας της Umweg κορυφής 222/3-33 σε σχέσει με την πόλωση της προσπίπτουσας δέσμης των ακτίνων-Χ, δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί το φαινόμενο αυτό σαν αναλύτης της γραμμικής πόλωσης των ακτίνων-Χ.

Έστω ότι η προσπίπτουσα στο κρύσταλλο είναι μιά γραμμικά πολωμένη δέσμη με συνιστώσεις του ηλεκτρικού πεδίου E_{σ}^{0} και E_{π}^{0} . Οι συνιστώσεις μετά την πολλαπλή περίθλαση θα δίνονται από την σχέση (7). Από την εκτέλεση των πράξεων μεταξύ των πινάκων της σχέσης (7) προκύπτει ότι:

$$\begin{pmatrix} E_{\sigma} \\ E_{\pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} A_{12} \\ A_{21} A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\sigma}^{\circ} \\ E_{\pi}^{\circ} \end{pmatrix}$$
(11)

όπου οι όφοι Α11, Α12, Α21, Α22 δίνονται από τις παφακάτω σχέσεις:

 $A_{11} = \cos(\psi) \cos(\omega) - \cos(2\theta_L) \sin(\psi) \sin(\omega)$ (12.a)

 $A_{12} = \cos(\omega) \cos(2\theta_L) \sin(\psi) + \cos(\psi) \sin(\omega)$

 $A_{21} = -\cos(2\theta_{H-L}) \{\cos(\psi) \sin(\omega) + \cos(\psi) \cos(2\theta_L) \sin(\omega)\}$ (12. γ)

(12.β)

 $A_{22} = \cos(2\theta_{H-L}) \{ \cos(\psi) \cos(\omega) \cos(2\theta_L) - \sin(\psi) \sin(\omega) \}$ (12.8)

Η ολοκληρωμένη ένταση της ακτινοβολίας όπως δίνεται από την κινηματική θεωρία⁽¹¹⁾ μπορεί να γραφτεί με την μορφή:

$$I_{j} = K_{j} P_{j} \{ (E_{\sigma}^{0})^{2} + (E_{\pi}^{0})^{2} \}$$
(13)

όπου K_j είναι ένας όφος που εξαφτάται από το μήχος χύματος, από τον παφάγοντα δομής για την j ανάχλαση και από άλλες παφάμετφες που είναι ανεξάφτητες⁽⁷⁾ από την πόλωση των αχτίνων-X, ενώ P_j είναι ο παφάγοντας πόλωσης.

Αν z είναι η γωνία πόλωσης των ακτίνων-X, οπότε ισχύει $tan(z) = E_{\pi}^{0}/E_{\sigma}^{0}$, τότε η ένταση που προέρχεται από τις δευτερεύουσες ανακλάσεις με την βοήθεια των εξισώσεων 7, 11 και 13 θα γράφεται με την μορφή:

$$I_{HL} = K_L K_{H-L} (E_{\sigma}^{0})^2 \{A_{11}^2 + A_{21}^2 + [A_{12}^2 + A_{22}^2] \tan^2(z)\}$$
(14)
Aválovn gyégn us (11) igyjés val viá zmy neuragyjyá gyárylagn H:

$$I_{\rm H} = K_{\rm H} \{ (E_{\sigma}^{\rm o})^2 + (E_{\pi}^{\rm o})^2 \cos^2(2\theta_{\rm H}) \}$$
 $\dot{\eta}$

$$I_{\rm H} = K_{\rm H} \left(E_{\sigma}^{0} \right)^2 \left\{ 1 + \tan^2(z) \cos^2(2\theta_{\rm H}) \right\}$$
(15)

Ο λόγος της έντασης της επιπρόσθετης περίθλασης ως προς την ένταση της πρωταρχικής ανάχλασης θα δίνεται από την σχέση:

$$\frac{I_{\text{HL}}}{I_{\text{H}}} = \frac{K_{\text{L}} K_{\text{H}-\text{L}}}{K_{\text{H}}} T_{\text{HL}}$$
(16)

όπου:

$$\Gamma_{\rm HL} = \frac{A_{11}^2 + A_{21}^2 + [A_{12}^2 + A_{22}^2] \tan^2(z)}{1 + \tan^2(z) \cos^2(2\theta_{\rm H})}$$
(17)

Μεταβολή του όρου T_{HL} συναρτήσει της γωνίας z γιά την κορυφή 222/3-33 και για μήκος κύματος λ =1.391 Α⁰ παρουσιάζεται στο σχήμα 5.



Σχήμα 5. Μεταβολή του T_{HL} συναρτήσει της γωνίας z γιά την κορυφή 222/3-33 από Si και για λ =1.391 A°.

An einal gnustos o ógos analogías the szésews (16), $K_L K_{H-L}/K_H$ tote and ton λόγο της έντασης της επιπρόσθετης περίθλασης ως προς την ένταση της πρωταρχικής ανάχλασης είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η γωνία πόλωσης των αχτίνων-Χ. Ο όρος αυτός μπορεί να προσδιορισθεί είτε θεωρητικά, κάνοντας χρήση της κινηματικής θεωρίας. είτε πειραματικά αν έχει προσδιορισθεί προηγουμένως ο λόγος των εντάσεων γιά σ και π κατάσταση πόλωσης. Η σ κατάσταση πόλωσης αντιστοιχεί γιά γωνία $z=0^{\circ}$ ενώ η π κατάσταση πόλωσης αντιστοιχεί γιά γωνία z=90°. Έτσι για λ=1.391 Α° προκύπτει από την σχέση (17) ότι γιά π πόλωση T_{H1} =0.989 και γιά σ πόλωση T_{H1} =0.014. Από τα πειραματικά δεδομένα προχύπτει ότι γιά π πόλωση IH1/IH=4.52 και γιά σ πόλωση $I_{HI}/I_{H}=0.075$. Από την σχέση (16) προκύπτει ότι ο πειραματικά προσδιοριζόμενος λόγος $K_L K_{H-1}/K_H$ = 4.95± 0.38. Έτσι η γραφική παράσταση του λόγου I_{H1}/I_H συναρτήσει της γωνίας πόλωσης z θα είναι της ιδίας μορφής μαυτή του σχήματος 5 μόνο που ο χάθετος άξονας θα είναι πολλαπλασιασμένος με ένα συντελεστή 4.95. Ο τρόπος αυτός προσδιορισμού της γωνίας πόλωσης γραμμικά πολωμένων δεσμών ακτίνων-Χ παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα ότι απαιτείται η χρήση μίας μόνο ανάκλασης και ότι δεν εξαρτάται από την ένταση της προσπίπτουσας αχτινοβολίας, διότι η τιμή της επιδρά τόσο στην Umweg χορυφή όσο και στη κορυφή της πρωταρχικής ανάκλασης. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος αυτή γιά ένα εύρος μήκους κύματος από λ =1.2 A^o έως λ =1.4A^o ópwc prokúptel anó to schima 4 étol ώστε ο lógos I_{π}/I_{σ} na paíquel megáles timés.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. Alexandropoulos N.G., McWhan D., Juretschke H.J. and Kotsis K.T., Acta Cryst., A49, C-416, (1990)
- 2. Renninger M., Z Phys., 106, 141, (1937)
- 3. Post B., Acta Cryst., A35, 17, (1979)
- 4. Post B., Phys. Rev. Lett., 39, 760, (1977)
- 5. Alexandropoulos N.G. and Kotsis K.T., Sol. Stat. Commun., 81, 533, (1992)
- 6. Azaroff L.V., Acta Cryst., 8, 701, (1955)
- 7. Caticha-Ellis S., Acta Cryst., A25, 666, (1969)
- 8. Chang S.L., Myltiple Diffraction of X-Rays in Crystals, Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. 50, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo), (1984)
- 9. Zachariasen W.H., Acta Cryst., 18, 705, (1965)
- 10. Alexandropoulos N.G., Juretschke H.J., McWhan D. and Kotsis K.T., Nycl. Instr. and Meth., A 308, 282, (1991)
- 11. Warren B.E., X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc., (1969)

NEYPONJAKA AIKTYA (NEURAL NETS)

Πάνος Αργυράκης Τμήμα Φυσικής 313-1 Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης 54006 Θεσσαλονίκη

Τα νευρωνιακό δίκιμα είναι μία περιογή έρευνος, η οποία έχει ξεκινήσει από τις σρχές και την μεθοδολογία της στερεάς καιάστασης, και σήμερα έχει απλωθεί σε πάρα πολλές περιοχές των επιστημών με πλείσιες εφαρμογές. Ενα δίκτυο αποτελείται από έναν μεγάλο σριθμό νευρωνίων. Το νευρώνιο αποτελεί την μικράτερη μονάδα γου ουατήματος, κάτι αντίστσιχο με το άτομο. Σε κόθε νευρώνιο το δίκτυο χαροκτηρίζεται από δύο παραμέτρους, (i)το σήμα που το περνάει, και (ii) το δυναμικό της μονάδος. Με κατάλληλους χειρισμούς το εισερχόμενο σήμα δισμορηώνει τα δυναμικά κατό το πέρασμα του με τέτοιο τρόπο ώστε να το κάνει να "μαθαίνει" το πορουσιαζόμενο σήμα. Θα δείξω τι σημαίνει η "μάθηση" αυτή, και πως μπορεί αργότερα το δίκτυο να αναγνωρίζει, να "θυμάται", και να λύνει προβλήματα με τελείως διαφαρετικό σκεπτικό από ότι ξέρουμε στις θεωρίες της φυσικής στερεύς κατάστοσης. Τέλος θα παρουσιάοω ορισμένα τελευταίο οποτελέσματο, όπως EIVAL HEPIKEC EDAPHOYEC OF Signal processing. υπολογισμοί συναρτήσεων, κλη.

VIII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάχνινα 22-25 Σεπτυμβρίου 1992

Ο ενεργος ογκος για creep και η μεταβολη του με το βαθος στον Κατωτερο Μανδυα της Γης.

Φ. Βαλλιανατος και Κ. Ευταξιας Πανεπιστημιο Αθηνων, Τομεας Φυσικης Στερεας Καταστασης, Πανεπιστημιουπολη Ζωγραφου 15784

Περιληψη

Σε προγενεστερες δημοσιευσεις η μεταβολη του ενεργου ογκου (activation volume) $V^{a\,c\,t}$ για creep , με το βαθος z στον Κατωτερο Μανδυα , εχει γινει με την υποθεση οτι η διαδικασια του creep ειναι αμεσα εξαρτημενη απο τον μηχανισμο της διαχυσης.Οι παραπανω υπολογισμοι του ενεργου ογκου βασιζονται σε μοντελα που συνδεουν την ενεργεια Gibbs, gact, για διαχυση με μακροσκοπικες παραμετρους οπως το διατμητικο μετρο ελαστικοτητας (shear modulus) -Στην παρουσα εργασια η μεταβολη του Vact με το βαθος στον Κατωτερο Μανδυα υπολογιζεται με τη βοηθεια του μοντελου cBΩ . Αυτος ο υπολογισμος δειχνει οτι ο Vact ελλατωνεται κατα 50 % απο το βαθος των 770 Κm εως το οριο Μανδυα-Πυρηνα. Ο υπολογισμος βασιζεται σε δεδομενα της πυκνοτητας ο και της παραγωγου του μετρου ελαστικοτητας ογκου με την πιεση (dB/dP) σε διαφορα βαθη, οπως διδονται απο το Preliminary Reference Earth Model.

Abstract

In a number of previous publications the depth variation of the activation volume for creep in the lower mantle has been calculated by making the crusial assumption that creep is a diffusion -controlled mechanism . These calculations were based on various empirical models which connect the Gibbs activation energy with macroscopic parameters like the shear modulus .In the present paper we make a calculation of the creep activation volume by :(1) applying directly the socalled cB Ω model; (2) combining it with the Grover-Getting-Kennedy equation of state .In both cases the calculation shows that the activation volume decreases by 50% from the top to bottom of the lower mantle . The calculation makes use of the values of density bulk modulus and the pressure derivative of the bulk modulus that result from the seismic eart model (Preliminary Reference Earth Model - P.R.E.M) .

1. Εισαγωγη

Το ιξωδες ειναι μια σημαντικη παραμετρος για καθε προτυπο που περιγραφει τα ρευματα συγκλισης του μανδυα ή τη θερμικη κατασταση του εσωτερικου της γης. Ταυτοχρονα ειναι κοινα αποδεκτο οτι ο Μανδυας "ρεει" με το μηχανισμο του solid-state creep (Stevenson and Turner, 1979) και ετσι το ιξωδες θα εξαρταται απο τη θερμοχρασια (μεσω της $E^{a\,c\,t}$) και απο την πιεση (μεσω του $V^{a\,c\,t}$). Με σχοπο τον υπολογισμο του $V^{a\,c\,t}$ χρησιμοποιειται το προτυπο του Zener (1942) ή μια εμπειριχη σχεση για το ιξωδες που εχει προταθει απο τον Weertmann (1970). Προσφατα ενα αλλο προτυπο (το cBQ) εχει προταθει απο τους Βαρωτσο χαι Αλεξοπουλο (1986). Ο σχοπος της εργασιας αυτης ειναι η εφαρμογη του προτυπου cBQ στον υπολογισμο του V^{act} στον Κατωτερο Μανδυα της Γης.

2. Εφαρμογη του προτυπου cBΩ στον Κατωτερο Μανδυα της Γης.

α. Αμεση εφαρμογη

То вернобичанько протипо сВ Ω екфраζен тпу ечеруена Gibbs g^{act} με τη σχεση $g^{act} = c^{act}$ B Ω (1), опои В то новерно μετρο ελαστικοτητας, Ω ο μεσος ατομικος ογκος και c^{act} μια σταθερα ανεξαρτητη απο τη θερμοκρασια και την πιεση. Παραγωγιζοντας την (1) ως προς την πιεση και γνωριζοντας οτι $V^{act} = \partial g^{act} / \partial P$ λαμβανουμε :

$$V^{act} = C^{act} \Omega \left(\frac{dB}{dP} \middle|_{T} - 1 \right)$$
 (2)

Εφαρμοζοντας την (2) εχουμε :

$$\frac{V^{act}}{V_{o}^{act}} = \frac{\Omega}{\Omega_{o}} \cdot \frac{(dB/dP|\tau - 1)}{(dB/dP|_{o} - 1)} = \frac{\rho_{o}}{\rho} \cdot \frac{(dB/dP|\tau - 1)}{(dB/dP|_{o} - 1)}$$
(3)

O δεικτης "o" αντιστοιχει στις τιμες των παφαμετφων στην οφοφη του Κατωτεφου Μανδυα. Οι τιμες του φ και της dB/dP υπολογιζονται απο το Preliminary Reference Earth Mondel, (P.R.E.M), (Dziewonski και Anderson ,1981) .Το σχημα 1 δειχνει τη μεταβολη του V^{act}/Vo^{act} με το βαθος στον Κατωτεφο Μανδυα της Γης. Παφατηφουμε οτι το V^{act} ελλατωνεται κατα 50% στον Κατωτεφο Μανδυα, αποτελεσμα συμβιβαστο με αυτο που παφουσιασθηκε απο τους Poirier και Liebermann (1984).

β. Εφαρμογη σε συνδιασμο με την εξισωση καταστασεως των Grover - Getting - Kennedy.

Η εξισωση (2) διδει :

$$\frac{d\ln V^{act}}{dP} = -\frac{1}{B} + \frac{dP^2}{dB}$$
(4)
$$\frac{dB}{dP} - 1$$

Οι απαραιτητες τιμες της $d^2\,B/dP^2$ υπολογιζονται με τη βοηθεια της καταστατικης εξισωσης των Grover – Getting – Kennedy (1973) :

$$-B \cdot \frac{d^2 B}{dP^2} = \frac{dB}{dP}$$
(5)

Με τη βοηθεια της (5) η (4) γραφεται :

$$\frac{d\ln V^{act}}{dP} = -\frac{1}{B} \left(1 + \frac{dP}{-1} \right)$$
(6)

Χρησιμοποιωντας δεδομενα απο το P.R.Ε.Μ η ολοκληφωση της (6) μας οδηγει στις τιμες του λογου V^{act}/V_0^{act} που παφουσιαζονται στο σχημα 1 . Παφατηφουμε οτι τα αποτελεσματα της (6) ειναι σε ικανοποιητική συμφωνία με αυτά που εξαγονται με αμέση εφαφμογή του πρότυπου cBQ .



Σχημα 1: Σχετικη μεταβολη του V^{act} με το βαθος για διαφορα προτυπα: (1) Karato (1981),(2) Poirier και Liebermann (1984) Οι κυκλοι παριστουν τις τιμες που προκειπτουν απο το συνδιασμο του CBΩ με τη καταστατικη εξισωση GGK, ενω τα τριγωνα παριστουν τις τιμες απο την αμεση εφαρμογη του CBΩ.

3. Συμπε ρασματα

Η εφαρμογη του προτυπου cBΩ δειχνει οτι σε ολες τις εξετασθεισες περιπτωσεις το V^{act} ελλατωνεται κατα 50 % με το βαθος κατα μηκος του Κατωτερου Μανδυα .Το γεγονος αυτο βρισκεται σε συμφωνια με τα αποτελεσματα που παρουσιαζονται απο τους Poirier και Liebermann (1984) μα σε αντιθεση με αυτα του Karato (1981).

Οι Poirier και Liebermann χρησιμοποιουν τη σχεση :

$$\frac{d\ln V^{a \, c \, t}}{dP} = - \frac{1}{B} \left(1 + \frac{3}{3} \right) \quad (7)$$

οπογ χ η θερμικη παραμετρος του Gruneisen . Η (7) μπορει να εξαχθει στο πλαισιο του προτυπου cBΩ . Ο Anderson (1979) και οι Brennan και Stacey (1979) προτεινουν για τον Κατωτερο Μανδυα :

 $y \cdot p = \sigma \tau \alpha \theta \epsilon \rho o$, $\partial g / \partial P = -\delta / B$ (8) Ο συνδιασμος των (4) και (8) με την εξισωση του Slater για την παραμετρο του Gruneisen ($g = -1/6 + 1/2 \, dB/dP$) μας οδηγει στην εξισωση (11).

Ο Karato προτεινει τη σχεση $dlnV^{act}/dP = -1/B$ (9) Συγκρινοντας τις σχεσεις (6) και (9) παρατηρουμε οτι ταυτιζονται μονο στην περιπτωση του "αρμονικου "στερεου οπου dB/dP =0. Στα πραγματικα στερεα ομως η ποσοτητα dB/dP εχει συνηθως τιμες μεταξυ 3.5 και 8. Για την περιπτωση του ολιβινη η ποσοτητα (dB/dP) / (dB/dP - 1) εχει τιμη της ταξης του 1.3 και αυτος πιθανον να ειναι ο λογος της αποκλισης των τιμων του λογου V^{act}/V_{o}^{act} που δινει ο Karato (σχημα 1).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Anderson, O.L., 1979. Evidence supporting the approximation **3'**, **p** = const. for the Gruneisen parameter of the Earth's lower mantle. J. Geophys. Res., 84:3527 - 3542.

- Brennan, B.J. and Stacey, F.D., 1979. A thermodynamically based equation of state for the lower mantle. J. Geophys. Res., 84:5535 - 5539.
- Dziewonski, A.M. and Anderson ,D.L., 1981. Preliminary reference Earth model . Phys. Earth Planet. Inter., 25: 297 - 356 .

Grover , R., Getting , I.C. and Kennedy , G.C., 1973. Simple Compressibility relation for solids .Phys. Rev. B ,7:567 -571 Karato , S., 1981. Reology of the lower mantle . Phys. Earth

Planet. Inter., 24:1 - 14 . Poirier, J.P. and Liebermann, R.C., 1984. On the activation volume for creep and its variation with depth in the Earth's lower mantle. Phys. Earth Planet. Inter., 35:283-293 Stevenson ,D.J. and Turner , J.S., 1979 .Fluid model of mantle convection .Geophys. Space Phys., 8: 145-168 .

Varotsos, P. and Alexopoulos, K., 1986. Thermodynamics of point defects and their relation with bulk properties. Amelinckx, S., Geners, R. and Nihoul, J., (Editors), North Holland, Amsterdam.

Weertman, J., 1970. The creep strength of the Earth's mantle. Rev. Geophys. Space Phys., 8:145-168. Zener, C., 1942. Theory of lattice expancion introduced by

cold - work . Trans. AIME ,147:361 - 368 .

ΠΕΔΙΟ ΕΝΑΡΞΗΣ ΤΩΝ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΣΤΑΤΙΚΕΣ Ηλεκτρικές επάφες των πρακτικών εφαρμογών

Καραγιαννόπουλος Κ.Γ., Μπούρκας Π.Δ., Δέρβος Κ.Θ., Καγκαράκης Κ.Α.

Ε. Μ. Πολυτεχνείο, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών

<u>Πε</u>ρίληψη

Από μετρήσεις, που έγιναν σε στατικές ηλεκτρικές επαφές των πρακτικών εφαρμογών στο αρχικό στάδιο λειτουργίας τους, φαίνεται ότι σχηματίζονται λεπτά στρώματα οξειδίων (μέχρι περίπου 50 Å) τα οποία καταπονούνται σε τιμές πεδίου 0,1 MV/cm έως και περισσότερο από 1MV/cm. Αποτέλεσμα της καταπόνησης αυτής φαίνεται ότι είναι η εκδήλωση του φαινομένου σήραγγος και πιθανώς εκπομπή πεδίου.

1. Εισαγωγή

Οι επαφές των διακοπτών των πρακτικών εφαρμογών θεωρούνται ως στατικές όταν είναι πλήρως κλειστές (διακόπτης στη θέση εντός). Σε κάθε στατική επαφή, μέσω της οποίας παρέχεται ρεύμα σε ένα ηλεκτρικό φορτίο, υπάρχει μια πτώση τάσης, η οποία οφείλεται στην αντίσταση των μεταλλικών μερών της και των επικαθήσεων σε αυτά. Η αντίσταση αυτή είναι γνωστή στην βιβλιογραφία ως αντίσταση διάβασης [1,2]. Για την αντίσταση διάβασης δεν είναι καθόλου εύκολο να διατυπωθεί μια γενική μαθηματική σχέση υπολογισμού, γιατί τα φαινόμενα που εκδηλώνονται, κατά τη διέλευση του ονομαστικού ρεύματος, δεν εξαρτώνται μόνο από το είδος του αγωγού και τη διατομή των δύο μερών μιας επαφής (σταθερό και κινητό μέρος), αλλά και από [1,2,3, 4,5,6] :

-την δυνατότητα αερισμού, που παρέχεται από την κατασκευή, για την απαγωγή της παραγόμενης θερμότητας στην επαφή,

-την δύναμη σύσφιξης των δύο μερών της επαφής, η οποία, δεν πρέπει να προκαλεί κατά τους χειρισμούς παραμόρφωση ή άλλες βλάβες στο σύστημα του λυόμενου σύνδεσμου,

 την στιβαρότητα της κατασκευής της επαφής, ώστε αυτή να ανταποκρίνεται επιτυχώς στην δυναμική και θερμική καταπόνηση κατά το βραχυκύκλωμα, και

-το ποσοστό των ξένων επικαθήσεων στην επαφή (κυρίως οξείδια μετάλλων και σκόνη), λόγω των οποίων εκδηλώνονται μη γραμμικά φαινόμενα στην επαφή (κυρίως το φαινόμενο σήραγγος).

Η αντίσταση διάβασης αποτελείται από μια γραμμική και μια μη γραμμική αντίσταση (που οφείλεται στις ξένες επικαθήσεις: κυρίως οξείδια μετάλλων και σκόνη). Η

παραπάνω μη γραμμική αντίσταση επηρεάζει σημαντικά με τη πάροδο του χρόνου, την τιμή της αντίστασης διάβασης [] 41. Από έρευνες που έχουν γίνει, είναι γνωστό ότι, διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος σε μια στατική επαφή, γίνεται σε ορισμένες μικροσκοπικές θέσεις, όπου έτυχε να συσφίγγονται μεταξύ τους τα δύο μέρη της. Οι θέσεις αυτές δεν έχουν μόνο ωμικό χαρακτήρα, γιατί τα μεταλλικά μέρη. τα οξείδια των μετάλλων, η σκόνη και οι άλλες επικαθήσεις, σχηματίζουν διάφορες μικροδομές μεταξύ τους, που συμμετέχουν (ανάλογα με τη τιμή του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου) στη διαμόρφωση της αντίστασης διάβασης, Η κατανομή των διαφόρων μικροδομών σε μια στατιχή επαφή είναι στατιστική. Η συνήθεις μικροδομές σε μια επαφή (DE περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα) είναι: μέταλλο-μέταλλο (Μ-M), μέταλλο-οξείδιο-μέταλλο (ΜΟΜ) και μέταλλο-αέρας μέταλλο (MGM) [4,7,8,9]. Με βάση τα παραπάνω το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα μια στατικής επαφής μπορεί να θεωρηθεί, ότι αποτελείται από τέσσερεις παράλληλες αντιστάσεις: την αντίσταση R (μικροδομές M-M), τον πυκνωτή C (μικροδομές την μη γραμμική αντίσταση Ζ (λόγω μη MOM Xai MGM), γραμμικών φαινομένων σε μικροδομές ΜΟΜ) και την αυτεπαγωγή L κατά τον νόμο των Biot-Savart.

Στην εργασία αυτή γίνεται μια προσπάθεια υπολογισμού του πεδίου έναρξης των μη γραμμικών φαινομένων, που εκδηλώνονται σε στατικές ηλεκτρικές επαφές των πρακτικών εφαρμογών, στο αρχικό ετάδιο οξείδωσής τους. Για το σκοπό αυτό έγιναν μετρήσεις του πάχους των οξειδίων, μέσω ειδικού προγράμματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η μέθοδος υπολογισμού βασίστηκε στην θεωρητική προσέγγιση των μη γραμμικών φαινομένων που έχουν παρατηρηθεί (στην κυματομορφή της τάσης) [4] μέσω γνωστών σχέσεων για το φαινόμενο σήραγγος.

Τα δοκίμια, που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν διακόπτες του δικτύου χαμηλής και μέσης τάσης.

2. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων

Το κύκλωμα μέτρησης της πτώσης τάσης στις επαφές των διαφόρων δοκιμίων (σχ. 2-1) ήταν σύμφωνα με τις υποδείξεις των προδιαγραφών για την δοκιμή υπερθέρμανσης [10]. Μετά από μια τιμή του ρεύματος (ανάλογα με το δοκίμιο) παρατηρείται παραμόρφωση της τάσης. Στο σχήμα 2-2 δίνεται μια ενδεικτική μέτρηση της κυματομορφής της πτώσης τάσης σε ένα δοκίμιο. Από την τάση κορυφής στην κυματομορφή της πτώσης τάσης (κατά το σχήμα 2-2) μπορεί να προσεγγίσει κανείς για κάθε δοκίμιο τις τιμές πεδίου, που εκδηλώνονται μη γραμμικά φαινόμενα. Από έρευνες είναι γνωστό ότι τα οξείδια αυτά μπορεί να έχουν πάχος μέχρι και 50 Å, αμέσως μόλις βρεθεί μια επαφή σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα [1,4,8]. Ενας υπολογισμός του πάχους των παραπάνω οξειδίων μπορεί να γίνει στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω της σχέσης κατά J. Simmons για το φαινόμενο σήραγγος [11]:

 $i=62 \ A \left[(\phi \ e^{-1.025 \ d\sqrt{\phi}} - (\phi+U) \ e^{-1.025 \ d\sqrt{\phi+U}} \right] / d^2$ (1)

(όπου: i σε nA, A η επιφάνεια σε cm², d το πάχος του οξειδίου σε Å, φ το μέσο ύψος του φράγματος δυναμικού σε V και U η πτώση τάσης στην επαφή σε V) και με εφαρμογή των κανόνων του Kirchoff στο ισοδύναμο κύκλωμα, που προαναφέρθηκε (με παράλληλες τις αντιστάσεις R, C, L, και g). Οι υπολογισμοί αυτοί για διάφορα δοκίμια έδειξαν, ότι το πάχος των οξειδίων είναι μερικές δεκάδες Å.



Σχήμα 2-1:Απλοποιημένο κύκλωμα για την μέτρηση της κυματομορφής της τάσης & του ρεύματος στο δοκίμιο.

- Σταθεροποιητής τάσης, ρυθμιζόμενος μετασχηματιστής και μετασχηματιστής έντασης μέχρι 1000 Α
- 2: μετασχηματιστής έντασης και αμπερόμετρο
- **3:** δοκίμιο
- 4: αντίσταση για την μέτρηση της κυματομορφής του ρεύματος
- 5: αναλογικός ψηφιακός μετατροπέας
- 6: προς υπολογιστή
- F: δύναμη σύσφιξης της επαφής





Συμπεράσματα

Από τις μετρήσεις που έγιναν, προκύπτει ότι στις συνήθεις επαφές των πρακτικών εφαρμογών (στα αρχικά στάδια λειτουργίας τους) σχηματίζονται οξείδια, πάχους από 10 Å έως και 50 Å, ανάλογα με το μέταλλο της επαφής και την θερμοκρασία που αναπτύσσεται σε αυτές.

Για τις εντός των προδιαγραφών πτώσεις τάσης σε μια επαφή περίπου 50mV [10], το πεδίο στις διάφορες μικροδομές μπορεί να πάρει τιμές από 0,1MV/cm έως και περισσότερο από 1 MV/cm λόγω της δυσμενούς γεωμετρίας της μικροδομής (ακίδα - πλάκα). Τιμές πεδίων με αυτές τις τιμές θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν εκτός από την εκδήλωση του φαινομένου σήραγγος και εκπομπή πεδίου.

Βιβλιογραφία

- Holm R.: Electric contacts Theory and applications. Springer Verlag. 4th Edition. Berlin, 1979.
- [2] Philippow E : Taschenbuch Elektrotechnik, Band 2. Starkstromtechnik, VEB Verelag Technik, Berlin, 1966
- Bourkas P.D., Kayafas E.A., Machias A.V., Specified current in emergency load switches. IEE Proceedings, Vol.135, Pt. C, No. 4, pp. 330-333, 1988.
- [4] Karagiannopoulos C.G, Bourkas P.D., Dervos C.T., Kagarakis C.A. : Physical interpretations concerning non-linear conductivity phenomena across no-load switching contacts, IEEE Trans. on compon., Hybrids and Manuf. Tech., Vol. 14, No. 1, p.p. 137-141, 1991.
- [5] Bourkas P.D, Machias A.V., Stathopoulos I.A., Topalis F.V. : Medium voltage switches design for industrial applications, Int. Symp. High Technology in the Power Industry, p.p. 635-639, 1989 (and J. Energy Systems, Vol. 12, 1992).
- [6] Holm R. : The electric tunnel effect across thin insu lator films in contacts, J. Appl. Phys. 22, p. 569, 1951.
- [7] Sze S.M.: Physics of semiconductor devices, 2nd Edition, Wiley Intercience Publications, NY, 1981
- [8] Ronnquist A. : The oxidation of copper, J.Instit. of Metals 91, p. 89, 1962.
- [9] Carroll J.E.: Physical models for semiconductor devises. Edward Arnold Publishers Ltd., Great Britain.
- [10] VDE 0660 / 4. 62: Regeln fur Schaltagerate bis 1000 V Wechselspannung(fur Steuerschalter bis 10 KV Wechselspannung) und 3000 V Gleichspannung.
- [11] Simmons J.G.: Generallized formulas for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film, J. Appl. Phys., Vol 34, No. 6 p.p. 1793-1803, 1963.

G. Materlik (Προσχεχλημένος Ομιλητής)

Recent Applications of Synchrotron Radiation in Solid State Physics

Gerhard Materlik Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches Elcktronen-Synchrotron DESY, Hamburg, Germany

A comprehensive review of the present state of synchrotron radiation (SR) applications in bulk and surface studies of solids will be presented including the present situation of SR sources which are available right now and will come in to operation over the next 5 years.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

ΣΚΕΔΑΣΗ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΙ RAMAN ΑΠΟ ΦΡΑΚΤΟΝΙΑ

Σπύφος Ν. Ευαγγέλου, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 451 10

Πειράματα μη - ελαστικής σχέδασης νετρονίων και χαμηλής συχνότητας Raman επιτρέπουν τον υπολογισμό της ταλαντωτικής πυκνότητας καταστάσεων σε πολυμερή, αεροζόλς και άλλα νέα υλικά με μορφοκλασματική (fractal) δομή. Η διατήφηση κλίμακας που χαρακτηρίζει την μορφοκλασματική δομή δημιουργεί τις φρακτονιακές στοιχειώδεις διεγέρσεις υπο την μορφή ανώμαλης σκέδασης που χαρακτηρίζεται απο νέους φασματικούς εκθέτες. Ως άμεση συνέπεια η θερμοχωρητικότητα C(T) παρουσιάζει στις χαμηλές θερμοκρασίες T συμπεριφορά C(T)=σταθ. T^{d_s} με την συμπαντική τιμή d_s =4/3 που οφείλεται στα φρακτόνια, αντί της συνήθους εξάρτησης T^d λόγω των φωνονίων, με d την διάσταση του πλέγματος.

Παρουσιάζουμε πρόσφατα αριθμητικά αποτελέσματα [1,2,3] για την πυκνότητα καταστάσεων των φρακτονίων τα οποία οποία επιβεβαιώνουν προσεγγιστικά την εικασία $d_s=4/3$ και επιπλέον συγκρίνονται με το πείραμα. Επίσης διερευνάται το πρόβλημα της φύσης των φρακτονίων και του είδους εντοπισμού τους σύμφωνα με την αντίληψη περι εντοπισμού του Anderson σε άλλα μη περιοδικά συστήματα.

 S.N.Evangelou, N.I.Papanicolaou & E.N.Economou Phys. Rev. B<u>43</u>, 11171 (1991)
 P.Argyrakis, S.N.Evangelou & K. Magoutis Z. Phys. B- Condensed Matter <u>87</u>, 257 (1992)
 S.N.Evangelou για δημοσίευση

Σκέδαση φωτός από μη σφαιρικά σωματίδια πλάσματος

Β. Καραθάνος¹, Α. Μοδινός¹ και Ν. Στεφάνου²

¹Τομέας Φυσικής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου, GR-157 80 Αθήνα ²Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου, Νέα Κτήρια Φυσικής, GR-157 84 Αθήνα

Για την επίλυση του προβλήματος σκέδασης ηλεκτρομαγνητικής (ΗΜ) ακτινοβολίας από μεμονωμέμα σώματα έχουν γίνει προσπάθειες εδώ και πολλά χρόνια. Για το απλούστερο σχήμα του σκεδαστή, τη σφαίρα, δόθηκε ακριβής λύση στις αρχές του αιώνα από τους Μίο Debye [1]. Σε πολλές όμως περιπτώσεις και σε διάφορες και περιοχές της φυσικής, όπως την αστροφυσική τη γεωφυσική, την οπτικη, την τεχνολογία ραντάρ κλπ, η εξομοίωση ενός σκεδαστή με σφαίρα δεν επαρκεί και επιβάλλεται η λύση του προβλήματος σκέδασης από μη σφαιρικά σώματα. Αναλυτική λύση μπορεί να δοθεί με τη μέθοδο χωρισμού των μεταβλητών, η οποία όμως εφαρμόζεται σε ορισμένα μόνο σχήματα. Για αυθαίρετο σχήμα του σκ**εδα**στή το πρόβλημα μπορεί να λυθεί μόνο αριθμητικά. Από τις διάφορες αριθμητικές μεθόδους που έχουν προταθεί η πιο απλή συνίσταται στην εφαρμογή των συνοριακών συνθηκών συνέχειας του πεδίου σε ένα πεπερασμένο αριθμό σημείων της επιφάνειας [2]. Εφαρμόζουμε εδώ τη μέθοδο αυτή σε μη σφαιρικά σωματίδια πλάσματος.

Το ΗΜ πεδίο αναπτύσσεται σε σειρά σφαιρικών κυμάτων που περιέχει όλους τους όρους που έχουν σημαντική συνεισφορά [3]. Το μέγεθος το οποίο υπολογίζουμε τελικά, για σκεδαστή με μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση, είναι η απορροφούμενη ισχύς. Υπολογίζουμε τη ροή ακτινοβολίας που ρέει προς τα μέσα μιας σφαιρικής επιφάνειας που περικλείει το σκεδαστή ολοκληρώνοντας το άνυσμα Poynting σε αυτή την επιφάνεια.

Στις εφαρμογές μας θεωρήσαμε ότι το περιβάλλον είναι το κενό, και οι μη σφαιρικοί σκεδαστές σωματίδια πλάσματος που περιγράφονται από τη διηλεκτρική συνάρτηση του Drude

$$\varepsilon_{\rm H} = 1 - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} \tag{1}$$

 $\Theta \dot{\epsilon} \sigma \alpha \mu \epsilon \hbar \omega_{=} 6.93 \text{ eV} \kappa \alpha \iota \hbar \tau^{-1} = 0.158 \text{ eV} [4].$ Eva TUTIKA των υπολογισμών μας φαίνεται αποτέλεσμα στο σχήμα 1 n σκεδαστής είναι ένα ελλειψοειδές εκ περιστροφής με κύριο άξονα b=664^A και μικρό άξονα a=570^A. Στο σχήμα 1 παρουσιάζουμε τις καμπύλες απορρόφησης της ενέργειας ως συνάρτηση της συχνότητας για τρεις διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης: θ= 0°, 45° και 90° ως προς τον κύριο άξονα του ελλειωσειδούς. Στο σχήμα **1а** то πεδίο πλεκτρικό ταλαντώνεται διεύθυνσης στο επίπεδο της πρόσπτωσης και του κύριου άξονα, ενώ στο σχήμα 1b η ταλάντωση του πεδίου είναι κάθετη σε αυτό το επίπεδο.

Οι συντονισμοί στις καμπύλες απορρόφησης οφείλονται στη διέγερση επιφανειακών ταλαντώσεων πλάσματος. Η σημαντικότερη διαφορά σε σχέση με τα σφαιρικά σωματίδια πλάσματος είναι η άρση του εκφυλισμού των διαφόρων πολυπολικών όρων. Στη σφαίρα δηλαδή υπάρχει μόνο μία συχνότητα συντονισμού για κάθε πολυπολικό όρο ανεξάρτητα από τη διεύθυνση διάδοσης και την πόλωση του πεδίου.

Στην περίπτωσή μας ο τριπλός εκουλισμός του διπολικού όρου αίρεται και εμφανίζονται δύο διπολικές ιδιοσυχνότητες (η μία διπλά εκφυλισμένη λόγω της κυλινδρικής συμμετρίας του θεωρούμενου σκεδαστή). Η χαμηλή διπολική συγνότητα (σγήμα 1a) αντιστοιχεί σε διπολικές ταλαντώσεις επαγόμενων επιφανειακών φορτίων κατά μήκος του άξονα περιστροφής του ελλειψοειδούς και διεγείρεται όταν η πόλωση του ηλεκτρικού πεδίου είναι παράλληλη προς αυτόν. Στο ίδιο σχήμα n υψηλή διπολική συχνότητα αντιστοιχεί σε φορτία που ταλαντώνονται κάθετα στον κύριο άξονα, τα οποία επάγονται όταν η πόλωση του ηλεκτρικού πεδίου είναι επίσης κάθετη σε αυτόν. Οταν το ηλεκτρικό πεδίο έχει συνιστώσες και στους δύο άξονες έχουμε ταυτόχρονη διέγερση και των δύο διπολικών όρων. Οπως παρατηρούμε στο σχήμα 1b το είδος του διπόλου που θα διεγερθεί δεν εξαρτάται από τη διεύθυνση πρόσπτωσης του κύματος.

Η άρση του πενταπλού εκφυλισμού των τετραπολικών επιφανειακών ταλαντώσεων πλάσματος οδηγεί σε τρεις διαφορετικές



Σχήμα 1. Απορροφούμενη ενέργεια ως συνάρτηση της συχνότητας για πρόσπτωση φωτός κατά 0°, 45° και 90° ως προς τον κύριο άξονα του ελλειψοειδούς. Το ηλεκτρικό πεδίο ταλαντώνεται στο επίπεδο του κύριου άξονα και της διεύθυνσης πρόσπτωσης (σχήμα a) ή κάθετα σε αυτό το επίπεδο (σχήμα b).

ιδιοσυχνότητες (σχήμα 1a). Το είδος του τετραπόλου που θα διεγερθεί εξαρτάται τόσο από την πόλωση όσο και από τη διεύθυνση διάδοσης του προσπίπτοντος κύματος. Στο σχήμα 1a για γωνίες πρόσπτωσης κατά 0° ή 90° έχουμε διέγερση τετραπόλου τύπου xz. Για θ=45° διεγείρονται τα τετράπολα τύπου $3z^2-r^2$ (χαμηλή συχνότητα) και x² (υψηλή συχνότητα). Στο σχήμα 1b η χαμηλή τετραπολική συχνότητα αντιστοιχεί σε τετραπολικές ταλαντώσεις τύπου xz ενώ η υψηλή σε ταλαντώσεις τύπου x^2 .

Πιστεύουμε ότι τα παραπάνω αποτελέσματα θα βοηθήσουν στην ανάλυση πειραματικών δεδομένων σκέδασης ΗΜ κυμάτων από διδιάστατες κατανομές μεταλλικών σωματιδίων πάνω σε διηλεκτρικό υπόστρωμα [5].

- [1] Mie G., Ann. Phys. (Leipzig) <u>25</u> (1908) 377.
 Debye P., Ann. Phys. (Leipzig) <u>30</u> (1909) 57.
- [2] Greenberg J. M., Lind A. C., Wang R. T. and Libelo L. F., Electromagnetic Scattering, R. L. Rowell and R. S. Stein Eds. (New York, Gordon and Breach, 1967) p. 3.
- [3] V. Karathanos, A. Modinos and N. Stefanou J. Phys I (France) <u>2</u> (1992)
- [4] Persson B. N. and Liebsch A., Phys. Rev. B 28 (1983) 4247.
- [5] Abelèe F., Borenzstein Y. and Lopez-Rios T. Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics) (Braunschweig, Vieweg, 1984) Vol. XXIV, p. 93.

Φασματικά χάσματα ελαστικών κυμάτων σε περιοδικές δομές

Ε.Ν. Οικονόμου (Προσκεκλημένος Ομιλητής) Ερευνητικό Κέντρο Κρήτης-ITE & Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μια σύντομη εισαγωγή στις πρόσφατες εξελίξεις αναφορικά με τη διάδοση κλασικών κυμάτων (ακουστικών, ηλεκτρομαγνητικών και ελαστικών) σε περιοδικά και τυχαία σύνθετα υλικά. Θα δοθεί έμφαση σε πρόσφατα αποτελέσματα στη διάδοση ελαστικών κυμάτων σε διδιάστατες και τριδιάστατες περιοδικές δομές και θα γίνει σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Το συμπέρασμα είναι ότι σύνθετα υλικά αποτελούμενα από μήτρα Βε ή Si ή SiO2 με ενσωματωμένες σε περιοδική δομή σφαίρες από Pb ή Au θα πρέπει να παρουσιάσουν φασματικό χάσμα (δηλαδή απαγορευμένη ζώνη) στη διάδοση ελαστικών κυμάτων.

VIII Πανελλήνιο Συνέδοιο Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως Ιωάννινα 22-25 Σεπτεμβρίου 1992

Συνεδρία προς τιμή της καθηγήτριας κ. Ευθυμίου

Η απογευματινή συνεδρίαση της Τετάρτης 24 Σεπτεμβρίου έγινε προς τιμή της καθηγήτριας χυρίας Παρασχευής Ευθυμίου. Της συνεδριάσεως προήδρευσε ο καθηγητής κ. Νικόλαος Οικονόμου και πριν απο την παρουσίαση επιστημονικών εργασιών από παλιούς και νέους συνεργάτες της οι κ. Οικονόμου, Ροϊλός και Αλεξανδρόπουλος αναφέρθηκαν στο έργο της καθηγήτριας.

Προσφώνηση του χαθ. Ν.Α. Οιχονόμου

Η σημερινή συνεδρία είναι χαρακτηρισμένη ως τιμητική συνεδρία της καθηγητρίας κ. Π. Ευθυμίου και διαλέχτηκα εγώ σαν παλαιότερος καθηγητής να προεδρεύσω στη συνεδρία αυτή, ίσως γιατί είμαι από εκείνους που γνωρίζουν την προσφορά της Βούλας (γιά μένα είναι η Βούλα) στην όλη διαμόρφωση αυτού του χώρου που σήμερα ονομάζουμε Φυσική της Στερεάς Κατάστασης.

Την Βούλα τη γνώρισα στα πρώτα χρόνια της δεκαετίας του 1960, τότε που ο καθηγητής Αλεξόπουλος μας μάζευε σε ειδηλιακές παραλίες της Κέρκυρας, της Ρόδου κ.α. σε σεμινάρια όπου είχαμε την τύχη να γνωρίσουμε και να διδαχθούμε από τους πρωτοπόρους της Φυσικής της Στερεάς Κατάστασης. Ήταν η αρχή της σημερινής άνθισης του κλάδου και τα σημερινά συνέδρια απλά αποτελούν εξέλιξη της προσπάθειας εκείνης. Τότε η Βούλα, επιμελήτρια στην έδρα του καθηγητή Αλεξόπουλου, είχε την ευθύνη να μας βάζει σε τάξη, η μάνα του λόχου. Από τότε διατηρήσαμε μιά φιλία που από μέρους μου εδράζονταν στην εκτίμηση που της είχα γιά την προσπάθεια της να συμβάλλει στην ανάπτυξη του κλάδου. Η ιδιαίτερη αυτή συμβολή απεικονίζεται στο έργο της.

Η μετεχπαίδευσή της στο Πανεπιστήμιο του Illinois, στο Πανεπιστήμιο Reading, στην Ecole Normal, η συνεργασία της με το Πανεπιστήμιο Reading, με εργαστήρια της Αχαδημίας Επιστημών της Ουγγαρίας, της Σοβιετιχής Ένωσης χ.α. αποτελούν δείγμα της βαθειάς αφοσίωσής της στη έρευνα σε θέματα που ανήχουν στο προσχήνιο της δουλειάς μας. Δείγμα της προσπαθείας αυτής είναι ο μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων σε διεθνή περιοδιχά.

Η συνεισφορά της στην διαμόρφωση νέων επιστημόνων αντικατοπτρίζεται στο γεγονός ότι υπήρξε επιβλέπων σε περισσότερες από 19 διδακτορικές διατριβές, και εξεταστής σε μεγάλο αριθμό διδακτορικών στη χώρα μας αλλά και Πανεπιστημίων του εξωτερικού.

Στο διδακτικό τομέα έχει να παφουσιάσει σημαντική πφοσφοφά, ιδιαιτέφα σε εποχές που τα Πανεπιστήμιά μας στηφιζόνταν σε ελάχιστους, που επικουφείται από πλούσιο συγγφαφικό έφγο και ιδιαίτεφη πφοσπάθεια στην οφγάνωση συνοδευτικών εφγαστηφίων.

Συμμετείχε σε μεγάλο αφιθμό Διεθνών συνεδοίων αλλά θα ήθελα να επισημάνω το γεγονός ότι η οφγανωτική επιτφοπή του 20^{ου} Συνεδφίου της Φυσικής των Ημιαγωγών, που έγινε στη Θεσσαλονίκη το 1990, επέλεξε Chairman της εναφκτήριας συνεδρίας την χ. Ευθυμίου σαν εκπρόσωπο της Ελληνικής συνεισφοράς στον κλάδο.

Παρόλο που σήμερα έχει αποχωρήσει από την ενεργό διδασκαλία συνεχίζει με τον ίδιο παλμό την προσφορά της και σαν αναγνώριση αυτής της προσφοράς εμείς όλοι της αναθέσαμε να μας εκπροσωπεί ως Πρόεδρος της νεοσύστατης Ένωσης της Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης.

Με τα λόγια αυτά προσπάθησα να σκιαγραφήσω τη δράση της καθηγήτριας κ. Ευθυμίου και κλείνοντας θα ήθελα να παρακαλέσω τον Πρόεδρο της Οργανωτικής Επιτροπής το Συνεδρίου μας, καθηγητή κ. Ν. Αλεξανδρόπουλο, να απομείνει στην κ. Ευθυμίου την τιμητική αναμνηστική διάκριση.

Προσφώνηση του καθ. Ν.Γ. Αλεξανδρόπουλου

Θεωφώ τον εαυτόν μου πολύ τυχεφό που έχω αυτή τη στιγμή την ευχαιφία να προσφέφω στη παλιά δασχάλα και καλή μου φίλη το αναμνηστικό αυτό δώφο εκ μέφους της οργανωτικής επιτροπής του συνεδρίου, κατά την συνεδρίαση που διοργανώθηκε προς τιμή της. Το έργο της και η συνεισφορά της στην παιδεία και έφευνα αναπτύσσονται απο άλλους συναδέλφους, πάντως εγώ, είμαι βέβαιος ότι όταν το 1940 η νεαφά τότε φοιτήτρια του φυσικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Αθηνών άφηνε την Αθήνα για να έλθει ως εθελόντρια αδελφή στο στρατιωτικό νοσοκομείο Ιωαννίνων, δεν φανταζόταν ότι μετά από 42 χρόνια μαθητές και συνεργάτες της θα έρχονταν να εκδηλώσουν την εκτίμησή τους και την αγάπη τους με την ευκαιφία που για πρώτη φορά μετα από τόσα χρόνια μπορεί να αξιοποιεί το χρόνο της κατά βούληση, μια πολυτέλεια που εκτός των πριγκήπων της παλιάς εποχής, έχουν οι συνταξιούχοι.

Δεν ξέρω τι μπορεί να σκεφτόταν ή ακόμη τι θα ονειρεύονταν, αλλά πιστεύω ότι όσα πραγματοποίησε κατά τη μακρόχρονη συνεισφορά της ως Πανεπιστημιακός δάσκαλος και ως ερευνητής θα μπορούσαν να είναι το αντικείμενο όχι μόνο ενός ονείρου. π.χ. Γυναίκα καθηγήτρια Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών, προφανώς, ήταν πέρα και των πλέον τολμηρών νεανικών ονείρων. Κάτω από την καθοδήγηση ενός μοναδικού δασκάλου, του Καθηγητή Αλεξόπουλου, ποδηγετήθηκε στη έρευνα και την επιστημονική αναζήτηση. Η μαθήτρια απεδείχθηκε αντάξια του δασκάλου μας με αυταπάρνηση και εργατικότητα εκράτησε τον όρκο που εδωσε ως διδάκτως "μηδέ χρήσεσθαι ταύτη επί χρηματισμώ ή κενού κλέους θήρα" και αξιώθηκε να ποδηγετήσει με τη σειρά της πολλούς νέους επιστήμονες.

Αγαπητή κυρία Συνάδελφε, με αυτό το αναμνηστικό δώοο χαρακτηριστικό της Γιαννιώτικης τέχνης, που χειροποίητα φέρει το έμβλημα του συνεδρίου και το όνομά σας, η οργανωτική του επιτροπή και είμαι βέβαιος όλοι μας, όσοι εργαζόμαστε στη χώρα μας πάνω στη Φυκική της Στερεάς Κατάστασεως, σας εκφράζουμε την αγάπη μας και την εκτίμησή μας ευχόμενοι να σας αφιερώσουμε ένα ολόκληρο συνέδριο μετά από χρόνια όταν θα γιορτάσουμε τα ογδοηκοστά σας γενέθλια.

ΣΧΟΛΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ Ε. Αναστασάκης-ΕΜΠ

Το συνέδριο αυτό ξεκίνησε πολύ πρωτότυπα: Ας θυμηθούμε λιγάκι τη σκηνή των Επισήμων, μετά την εναρκτήρια συνεδρίαση, να εγκαλείπουν την αίθουσα με έκδηλη ανακούφιση, υπακούοντας σε σχετική "εντολή" του Προέδρου!

Εχουν περάσει δέκα χρόνια από το πρώτο Συνέδριο Στερεού στη Θεσσαλονίκη το 1982. Αρκετοί από τους παρόντες ήταν εκεί, κι ασφαλώς θα συμφωνήσουν ότι το συνέδριο έχει βελτιωθεί σημαντικά, σε βαθμό που να θυμίζει εθνικά συνέδρια άλλων χωρών. Λόγοι που έχουν συντελέσει σ' αυτό είναι η διεθνοποίηση και ανταγωνιστικότητα της Ελληνικής έρευνας στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης, η ύπαρξη συνεργασιών εντός-εκτός Ελλάδος χάρη στα Ελληνικά και Ευρωπαικά Προγράμματα, η μεγαλύτερη και συστηματικότερη ερυνητική παρουσία των μελών ΔΕΠ των Πανεπιστημίων, και φυσικά η αύξηση του αριθμού των Μεταπτυχιακών Σπουδαστών. Σε αντίθεση με άλλες περιοχές της Φυσικής Επιστήμης που κατά κοινή ομολογία διέρχονται κρίση, η Φυσική Στερεού, χάρη στις σχετικά λίγες οικονομικοτεχνικές της προυποθέσεις, αποδεικνύεται έμπρακτα βιώσιμη και αποτελεσματική

Το φετεινό Συνέδριο παρουσίασε ορισμένα θετικά γαρακτηριστικά που αν μή τι άλλο, θα πρέπει να τα διατηρήσουν οι οργανωτές των επομένων Συνεδρίων. Αναφέρω την πολύ επιτυχή επιλογή των προσκεκλημένων ομιλητών, που παρουσίασαν ευρείες περιοχές σύγχρονης ερευνητικής θεματολογίας και μεθοδολογίας, με έμφαση στην πλατειά και με την απαιτούμενη ακρίβεια ενημέρωση, αποφεύγοντας επί μέρους αποτελέσματα με ακρίβεια έκτου δεκαδικού ψηφίου. Δεύτερο θετικό σημείο ήταν, η ομαλή ροή και τήρηση του προγράμματος, παρά τη μάλλον σύντομη (δεκάλεπτη) εναλλαγή των ομιλητών. Από αυτή την άποψη το Συνέδριο θύμιζε λίγο το ετήσιο Συνέδριο Στερεού της American Physical Society με τις ένδεκα παράλληλες συνεδρίες τους. Μια εναλλακτική πρόταση για το μέλλον του δικού μας Συνεδρίου θα ήταν δεκαπεντάλεπτες παρουσιάσεις και δύο παράλληλες συνεδρίες, όπου και όταν αντιμετωπίζεται αδιαχώρητο προγράμματος. Κατά τα άλλα, οι παρουσιάσεις, στην πλειοψηφία τους, ήταν καλά προετοιμασμένες και με ελάγιστα κρούσματα αμηχανίας. Ιδιαίτερα διέκρινα τις ομιλίες των Γιακουμάκη,
μια σύντομη ανακεφαλαίωση, χρήσιμη ιδιαίτερα σε όσους δεν είχαν την άνεση να τις μελετήσουν αναλυτικά.

Αντίθετα με τις προφορικές παρουσιάσεις, η εικόνα ενός μεγάλου αριθμού αφισσών ήταν μάλλον απογοητευτική. Κάποτε θα πρέπει να καταλάβουμε ότι είναι φύσει αδύνατον ένας αναγνώστη αφίσσας να έχει την υπομονή να διαβάσει πέντε πυκνοδακτυλογραφημένες σελίδες (=αφίσσα!), όταν έχει να καλύψει συνολικά γύρω στις 50 αφίσσες μέσα σε δύο ώρες! Δεν είναι τόσο απλό όσο φαίνεται να σχεδιάσεις μια αφίσσα, με τη σωστή πυκνότητα και τρόπο παρουσίασης της πληροφορίας. Κι εδώ ίσως θα πρέπει οι παλαιότεροι να δώσουν στους νεώτερους την βοήθειά τους μέσα από τη δική τους εμπειρία. Πάντως θα πρέπει να αναφέρω την τεχνική αρτιότητα που διέκρινα στις αφίσσες των Κώτση (#34), Χριστόφιλου, Βέ, Κουρούκλη (#74), και Παπανικολάου, Στεφάνου (#54), χωρίς και πάλι να είναι οι μοναδικές.

Είναι ενδιαφέρον να δούμε κάποια στατιστικά στοιχεία. Κατά το Ευρετήριο, εμφανίζεται ότι συμμετέχουν στις παρουσιάσεις (προφορικές και αφίσσας) 280 άτομα. Παρόντες εγγεγραμμένοι 130, εκ των οποίων οι 30 Μεταπτυχιακοί Σπουδαστές. Το πρόγραμμα περιελάμβανε 65 ομιλίες και 75 αφίσσες με 102 και 120 εμπλεκόμενους φορείς εσωτερικού/εξωτερικού, αντίστοιχα, δηλαδή συνολικά 140 παρουσιάσεις με 222 φορείς ή, προσεγγιστικά, **2 φορείς ανά παρουσίαση!**. Αυτό και μόνο το στατιστικό στοιχείο δείχνει κάτι πολύ σημαντικό: την καθιέρωση συνεργασίας μεταξύ ατόμων και μονάδων από διαφορετικούς φορείς. Σκεφθείτε την αντίστοιχη εικόνα πριν δέκα χρόνια!

Αξίζει να δούμε την κατανομή των 222 παρουσιάσεων ανά φορέα:

Φορείς εξωτερικού	38	Παν/μιο Κρήτης	17
Παν/μιο Αθηνών	35	Παν/μιο Πατρών	15
Δημόκριτος	34	TEI	4
Παν/μιο Ιωαννίνων	28	Παν/μιο Ξάνθης	3
Παν/μιο Θεσ/κης	27	Εθν. Ιδρυμα Ερ.	2
ЕМП	19	ΣΥΝΟΛΟ	222

Είναι ενδιαφέρον να σημειώσει κανείς την έντονη παρουσία φορέων του εξωτερικού, πράγμα που συμβάλλει σ' αυτό που από την αρχή περιγράφτηκε ως διεθνοποίηση της Ελληνικής Ερευνας στο Στερεό Σώμα.

Αλλα σημεία που παρατηρεί κανείς μελετώντας το πρόγραμμα είναι: Ο κύριος

όγκος της έρευνας μοιράζεται ομοιόμορφα ανάμεσα σε θεωρία και πείραμα και αναφέρεται σ' αυτό που διεθνώς χαρακτηρίζεται ως bulk properties, κυρίως transport and optical properties. Ελάχιστη δουλειά γίνεται σε σύγχρονες κατευθύνσεις όπως, για παράδειγμα, superlattices, ενώ το πολύ ενδιαφέρον θέμα της υπεραγωγιμότητας υψηλής θερμοκρασίας φαίνεται να απασχολεί ένα σταθερό αλλά μάλλον περιορισμένο αριθμό ερευνητών.

Παρατηρώντας και σχολιάζοντας με τον εαυτό μου πρόσωπα και στιγμιότυπα στη διάρκεια του Συνεδρίου, πήρα την εντελώς καλοπροαίρετη πρωτοβουλία να αθλοθετήσω ορισμένα "βραβεία" εύφημης μνείας σε ομιλητές και ακροατές που διακρίθηκαν για κάτι, κατά την αντίληψή μου πάντοτε. Θα μου επιτρέψετε λοιπόν να απονείμω βραβείο:

Πληρότητας και σφαιρικής παρουσίασης στον κ. Γιακουμάκη Ακουστικής εμβέλειας στην κ. Ντόβα Γραφικότητας στον κ. Γ. Παπαδόπουλο Marketing στους κκ. Κυριακίδη και Κόρδα Σκηνικής παρουσίας στην κ. Κομνηνού Transfiguration στην κ. Μυτιληναίου Ευφράδειας και ορθοφωνίας στους εκ Κίνας στενούς μου συνεργάτες Επιστημονικής ανησυχίας και ευρυμάθειας στην κ. Ευθυμίου Σκεπτικισμού και καχυποψίας στους κκ. Μοδινό και Λ. Οικονόμου Του πιο συναινετικού ακροατή στον κ. Μάκη Μπακάλη.

Θα ήταν παράλειψη να κλείσω χωρίς να εκφράσω τις ευχαριστίες όλων μας προς τον Πρόεδρο του Συνεδρίου Ν. Αλεξανδρόπουλο και όλα τα μέλη της Οργανωτικής και Τοπικής Επιτροπής για την άρτια δουλειά που έκαναν. Ακόμη, θα εκφράσω μια σκέψη για το ίδιο το Συνέδριο: Αν στη δεκαετία που πέρασε, ολόκληρη η χώρα είχε να επιδείξει την ίδια προόδο όπως το Συνέδριο Στερεού, πραγματικά η Ελλάδα τώρα θα ήταν μία SOLID STATE!

Ε. ΑναστασάκηςΓιάννενα, 26.9.1992

ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟΣ ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΕΔΡΩΝ

<u>Ονοματεπώνυμο</u>	<u>`Ιδουμα</u>	Διεύθυνση
ΑΓΓΕΛΑΚΕΡΗΣ Μ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΠΟΥΛΟΣ Ν.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ Α.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ ΑΛ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχοιτος"	Αγια Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΥ Μ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχοιτος"	Αγια Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΑΝΑΣΤΑΣΑΚΗΣ Ε.	ΕΜΠ Τομέας Φυσικής	Παν/πολις Ζωγράφου ΤΚ:15773 ΑΘΗΝΑ
ΑΝΔΡΙΩΤΗΣ Α.	ΓΤΕ/ΙΗΔΛ Κρήτης	Τ.Θ. 1527 ΤΚ:71110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΑΡΓΥΡΑΚΗΣ Π.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσιχής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΒΑΛΛΙΑΝΑΤΟΣ Φ.	Παν/μιο Αθηνών	Ομήρου 111 -Μοσχάτο ΤΚ:18345 ΑΘΗΝΑ
ΒΑΡΩΤΣΟΣ Π.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Ζωγράφου ΤΚ:15784 ΑΘΗΝΑ
ΒΑΣΙΛΙΚΟΥ-ΝΤΟΒΑ Α.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσιχής	Ζωγράφου ΤΚ:15784 ΑΘΗΝΑ
ΒΕΣ Σ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσιχής	Τομέας Φυσ.Στεφεάς Καταστ ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΒΛΑΧΟΣ Δ.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΒΟΛΤΑΙΡΑΣ Π.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Μαθηματικών	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΒΟΜΒΑΣ Α.	Παν/μιο Πατρών Φυσικό τμήμα	ТК:26110 ПАТРА
ΒΟΥΤΣΑΣ Γ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσιχής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΓΙΑΚΟΥΜΑΚΗΣ Γ.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΓΙΑΝΝΟΥΛΗΣ Π.	Παν/μιο Πατρών Τμήμα Φυσικής	ТК:26110 ПАТРА
FKAMAPH-SEALE E.	ΕΚΕΦΕ "Δημόκοιτος" Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών	Αγια Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΓΚΙΝΟΥΔΗ Α.	ΙΤΕ/ΙΗΔΛ Κρήτης	Τ.Θ. 1527 ΤΚ:71110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΚΟΥΣΚΟΣ Ν.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσιχής	Σόλωνος 104 ΤΚ:10680 ΑΘΗΝΑ
ΓΛΕΖΟΣΝ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος" Ινστιτούτο Μιχροηλεκτρονιχής	Αγία Παρασχευή/Τ.Θ.60228 ΤΚ:15130 ΑΘΗΝΑ
ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΑΚΗΣ Ι.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσιχής	Σόλωνος 104 TK:10680 AΘΗΝΑ

<u>Ονοματεπώνυμο</u>	<u>`Ιδουμα</u>	Διεύθυνση
CAI JIGUANG G.	ΕΜΠ Τμήμα Φυσικής	Ηρώων Πολυτεχνείου 9 - Ζωγράφου ΤΚ:15773 ΑΘΗΝΑ
ΔΑΒΑΖΟΓΛΟΥ Δ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχοιτος"	Αγια Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΔΗΜΗΤΡΑΚΗΣ Π.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Ζωγράφου ΤΚ:15784 ΑΘΗΝΑ
ΔΗΜΗΤΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ Γ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ Ε.	Δημοχο. Παν/μιο Θράχης Τμήμα Ηλ/γων Μηχ/χών	TK:67100 EANΘH
ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ Χ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΔΟΝΗ-ΚΑΡΑΝΙΚΟΛΑ Ε.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ Ε.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	Τ.Θ. 1186 TK:45110 IΩANNINA
ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ Σ.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	Τ.Θ. 1186 TK:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΕΥΘΥΜΙΟΥ Π.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Δημητρακοπούλου 17 ΤΚ:11742 ΑΘΗΝΑ
ΕΥΤΑΞΙΑΣ Κ.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Σόλωνος 104 ΤΚ:10680 ΑΘΗΝΑ
ΖΔΕΤΣΗΣ Α.	Παν/μιο Πατρών Φυσικό τμήμα	ТК:26110 ПАТРА
ΖΟΥΓΑΝΕΛΗΣ Γ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχοιτος" Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών	Αγία Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΖΟΥΜΠΟΥΛΗΣ Η.Σ.	ΕΜΠ Τομέας Φυσικής	ТК:15773 АӨНNА
FRITZCHE H.	University of Chicago The James Frank Institute	5640 Ellis Av. Chicago, TK:60637 Illinois USA
ΘΕΟΔΩΡΙΔΟΥ Ε.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	Τ.Θ. 1186 TK:45110 IΩANNINA
ΚΑΒΑΛΛΙΕΡΑΤΟΣ Κ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχοιτος"	Αγια Παρασκευή ΤΚ: 15310 ΑΘΗΝΑ
ΚΑΛΛΙΑΣ Γ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχοιτος"	Αγια Παρασχευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΚΑΛΟΜΟΙΡΟΣ Ι.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσιχής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΚΑΜΑΡΑΤΟΣ Μ.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσιχής	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΚΑΝΑΠΙΤΣΑΣ ΑΘ.	Ε.Μ.Π. Τομέας Φυσικής	Παν/πολις Ζωγράφου ΤΚ:15773 ΑΘΗΝΑ
ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ Κ.	ΕΜΠ Τμήμα Ηλ/γων Μηχανικών	28ης Οκτωβρίου 42 ΤΚ: ΑΘΗΝΑ
ΚΑΡΑΘΑΝΟΣ Β.	ΕΜΠ Τομέας Φυσικής	Ηρώων Πολυτεχνείου 9- Ζωγράφου ΤΚ:15773 ΑΘΗΝΑ

<u>Ονοματεπώνυμο</u>	<u>`Ιδουμα</u>	Διεύθυνση
ΚΑΡΑΚΑΣΙΔΗΣ Μ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχοιτος"	Αγία Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΚΑΡΑΚΩΣΤΑΣ Θ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΚΑΡΑΚΩΤΣΟΥ Χ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΚΑΡΟΥΤΣΟΣ Ε.	Παν/μιο Πατρών	ТК:26110 ПАТРА
ΚΑΤΣΑΝΟΣ Δ.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσιχής	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΚΑΤΣΑΡΙΩΤΗ Μ.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	
ΚΕΡΑΜΙΔΑΣ Κ.	ΑΠΘ	Ιωάννη Γουπάοη 14 ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΚΕΧΡΑΚΟΣΔ.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Ζωγράφου ΤΚ:15784 ΑΘΗΝΑ
ΚΟΜΝΗΝΟΥ Φ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΚΟΡΔΑΣ Γ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος"	Αγία Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΚΟΡΝΗΛΙΟΣ Ν.	ΓΤΕ/ΙΗΔΛ Κρήτης	Τ.Θ. 1 527 ΤΚ:71110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΚΟΥΝΑΒΗΣ Π.	Παν/μιο Πατρών Τμήμα Φυσικής	ТК:26110 ПАТРА
ΚΟΥΡΚΟΥΤΑΣ Κ.	ΤΕΙ Αθηνών Τμήμα Φυσικ. Χημ. & Τεχνολ.	Αγ. Σπυρίδωνα και Παλληκαρίδου ΤΚ:12243 Αιγάλεω
ΚΡΟΝΤΗΡΑΣ Χ.Α.	Παν/μιο Πατρών Τμήμα Φυσικής	ТК:26110 ПАТРА
ΚΥΡΙΑΚΙΔΗΣ Γ.	ΙΤΕ/ΙΗΔΛ Κρήτης	ΤΚ:71110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΚΥΡΙΑΚΟΣ Δ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΚΥΡΓΓΣΗΣ Α.Χ.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Πανεπιστημιούπολις Ζωγράφου ΤΚ:15771 ΑΘΗΝΑ
ΚΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ Δ.	Παν/μιο Αθηνών Παιδαγωγικό Τμήμα Δημ. Εκπ.	Ιπποκράτους 35 ΤΚ: ΑΘΗΝΑ
ΚΩΤΣΗΣ Κ.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΛΑΓΑΝΑΣ Ε.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος"	Αγια Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΛΑΓΟΥΡΗ Θ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΛΙΑΡΟΚΑΠΗΣ Ε.	ΕΜΠ Τομέας Φυσικής	Ζωγράφου ΤΚ:15773 ΑΘΗΝΑ
ΛΙΟΛΙΟΣ Α.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

<u>Ονοματεπώνυμο</u>	<u>`Ιδρυμα</u>	Διεύθυνση
ΛΙΟΥΤΑΣ ΧΡ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσιχής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΜΑΝΩΛΟΠΟΥΛΟΣ Μ.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Ζωγράφου ΤΚ:15784 ΑΘΗΝΑ
ΜΑΣΣΑΛΑΣ Χ.	Παν/μιο Ιωαννίνων Μαθηματικό Τμήμα	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
MATERLIK G.	HASYLAB	Synchrotron DESY TK: Hamburg
ΜΕΝΟΥΝΟΣΑ.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Ζωγράφου ΤΚ:15784 ΑΘΗΝΑ
ΜΕΡΓΙΑ Κ.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Ζωγράφου ΤΚ:15784 ΑΘΗΝΑ
ΜΟΔΙΝΟΣ Α.	ΕΜΠ Τομέας Φυσικής	Ηρώων Πολυτεχνείου 9-Ζωγράφου ΤΚ:15773 ΑΘΗΝΑ
ΜΟΡΩΝΗΣ Α.Ξ.	ΕΜΠ Τμήμα Ηλ/γων Μηχανικών	Κ.Βά οναλη 77 ΤΚ:13231 ΑΘΗΝΑ
MOYKAPIKA A.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
MOURIKIS S.	Universitat Dortmund Institut fur Physik	TK:-4600 Dortmund 50, Germany
ΜΠΑΚΑΛΗΣΝ.	Εθνικό Ιδουμα Ερευνών	Β. Κωνσταντίνου 48 ΤΚ:11635 ΑΘΗΝΑ
ΜΠΑΚΑΣ Θ.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΜΠΟΒΙΑΤΣΗΣ Ι.	Τ.Ε.Ι. Χαλκίδας	ΤΚ: ΧΑΛΚΙΔΑ
ΜΠΟΓΡΗΣ Ν.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Πανεπ/λις Ζωγράφου ΤΚ:15771 ΑΘΗΝΑ
ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΥ Ε.	Παν/μιο Πατ ο ών Τμήμα Φυσικής	ТК:26110 ПАТРА
ΝΑΣΙΟΠΟΥΛΟΥ Α.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχοιτος" Ινστιτούτο Επιστήμης Υλιχών	Αγια Παρασχευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΝΙΚΟΛΑΙΔΗΣ Γ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος"	Αγια Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΣ Κ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΝΟΜΙΚΟΣ Κ.	ΤΕΙ Χανίων	Χαριλάου Τριχούπη 154 ΤΚ:11472 ΑΘΗΝΑ
ΝΤΟΜΟΠΟΥΛΟΥ Α.	Παν/μιο Ιωαννίνων Εργ. Ανόργανης Χημείας	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΣ Ν.	Παν/μιο Πατρών Τμήμα Φυσικής	ТК:26110 ПАТРА
OIKONOMOY E.	ΙΤΕ/ΙΗΔΛ Κρήτης	ΤΚ:71110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
OIKONOMOY N.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

<u>Ονοματεπώνυμο</u>	<u>`Ιδρυμα</u>	Διεύθυνση
ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΚΗΣ Γ.	Παν/μιο Πατρών Τμήμα Φυσικής	ТК:26110 ПАТРА
ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΑΟΣ Ι.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχοιτος"	Αγια Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ Ο.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Σόλωνος 104 ΤΚ:10680 ΑΘΗΝΑ
ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Δ.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσικής	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Λ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ Γ.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Πανεπ/λις Ζωγράφου ΤΚ:15771 ΑΘΗΝΑ
ΠΑΠΑΕΥΘΥΜΙΟΥ Β.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσιχής	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΑΝΤ.	Παν/μιο Αθηνών Φυσικό Τμήμα	Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου ΤΚ:15771 ΑΘΗΝΑ
ΠΑΠΑΙΩΑΝΝΟΥ Γ.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Σόλωνος 104 ΤΚ:10680 ΑΘΗΝΑ
ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ Ν.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσικής	Πανεπιστημιούπολις Ζωγράφου ΤΚ:15771 ΑΘΗΝΑ
ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ Ν.	Παν/μιο Ιωαννίνων Τμήμα Φυσιχής	Τ.Θ. 1186 TK:45110 IΩANNINA
ΠΑΠΑΝΤΟΠΟΥΑΟΣ Γ.	ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος" Ινστιτούτο Επιστήμης Υλιχών	Αγ.Παφασκευή Αττικής ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ
ΠΑΠΑΣΤΑΜΑΤΙΟΥ Μ.	Παν/μιο Αθηνών Τμήμα Φυσιχής	Ζωγράφου ΤΚ:15784 ΑΘΗΝΑ
ΠΑΠΟΥΤΣΗ Δ.	Παν/μιο Πατρών Τμήμα Φυσιχής	Παντοχράτορα 15 (οιχία) ΤΚ:26110 ΠΑΤΡΑ
ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣ Σ.	Παν/μιο Αθηνών Χημικό Τμήμα	TK:15771 AOHNA
ΠΑΤΡΙΚΙΟΣ Δ.	Παν/μιο Πατρών Φυσικό τμήμα	ТК:26110 ПАТРА
ΠΕΡΑΝΤΙΝΟΣ Γ.	ΓΓΕ/ΙΗΔΛ Κρήτης Εργαστηριο Μιχροηλεκτρονικής	ΤΚ:71110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΠΕΡΛΕΠΕΣ Σ.Π.	Παν/μιο Πατρών Τμήμα Χημείας	Τ.Θ. 1186 ΤΚ:45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ
ΠΕΤΑΛΑΣ Γ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΠΙΣΣΗΣ Π.	ΕΜΠ Τομέας Φυσικής	Ζωγράφου ΤΚ:15773 ΑΘΗΝΑ
ΠΟΛΑΤΟΓΛΟΥ Χ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΠΟΜΟΝΗ Α.	Παν/μιο Πατρών Τμήμα Φυσικής	ТК:26110 ПАТРА
ΠΟΥΛΟΠΟΥΛΟΣ Π.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής 313-1	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

Ονοματεπώνυμο Ίδουμα Διεύθυνση ΡΑΠΤΗΣ Ι. ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος" **TK:15310 AOHNA** ΡΑΠΤΗΣ Ι. ЕМП **TK:15773 AOHNA** ΡΑΠΤΗΣ Κ. EMIT Ζωγράφου ΤΚ:15773 ΑΘΗΝΑ Τομέας Φυσικής ΡΗΓΑΣ Α. ΤΕΙ Χαλκίδας ΤΚ: ΧΑΛΚΙΔΑ ΡΟΙΛΟΣ Μ. Παν/μιο Πατρών ТК:26110 ПАТРА Τμήμα Φυσικής ΡΟΚΟΦΥΛΛΟΥ Ε. ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος" Αγία Παρασχευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών ΡΟΥΤΣΗ-ΕΥΑΓΓΕΛΙΔΗ Χ. Δημοκο, Παν/μιο Θράκης **TK:67100 EANOH** Τμήμα Ηλ/γων Μηχανικών ΣΑΒΒΟΓΙΑΣ Σ. Παν/μιο Αθηνών TK:15771 AOHNA Χημικό Τμήμα ΣΔΟΥΚΟΣ Α. Παν/μιο Ιωαννίνων T.Θ. 1186 TK:45110 IQANNINA Τμήμα Χημείας ΣΙΜΟΠΟΥΛΟΣ Α. ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος" Αγια Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ ΣΠΥΡΙΔΕΛΗΣ Ι. ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής ΣΥΜΕΩΝΙΔΗΣ Χ. Παν/μιο Αθηνών Σόλωνος 104 ΤΚ:10680 ΑΘΗΝΑ Τμήμα Φυσιχής ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΣ Ι. Παν/μιο Πατρών ТК:26110 ПАТРА Τμήμα Φυσικής ΤΡΑΠΑΛΗΣ Χ. ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος" Αγία Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ ΕΚΕΦΕ "Δημόχοιτος" ΤΣΑΜΗΣ Χ. Αγία Παρασχευή ΤΚ: 15310 ΑΘΗΝΑ Ινστιτούτο Μιχροηλεχτρονιχής ΤΣΑΤΗΣ Δ. Παν/μιο Πατρών ТК:26110 ПАТРА Τμήμα Φυσικής ΤΣΕΡΜΠΑΚ Κ. ΑΠΘ ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ Τμήμα Φυσικής ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ Δ. ΕΚΕΦΕ "Δημόχριτος" Αγια Παρασκευή ΤΚ:15310 ΑΘΗΝΑ Ινστιτούτο Επιστήμης Υλιχών Παν/μιο Κρήτης Τ.Θ.1470 ΤΚ:71110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ $\Phi EPTH\Sigma A\Pi$. Τμήμα Φυσικής ΚΡΗΤΗΣ ΦΛΥΤΖΑΝΗΣ Ν. Παν/μιο Κρήτης Τ.Θ.1470 ΤΚ:71110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ Τμήμα Φυσικής ΚΡΗΤΗΣ ΦΡΟΥΔΑΚΗΣ Γ.Ε. Παν/μιο Κρήτης **Μαλιχούτης 25 TK:71202** ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ WEN T. ЕМП Παν/πολις Ζωγράφου ΤΚ:15773 Τομέας Φυσικής ΑΘΗΝΑ ΧΑΛΑΡΗΣ Π. 28ης Οχτωβρίου 42 ΤΚ:10682 EMI Τμήμα Ηλ/γων Μηχανικών ΑΘΗΝΑ

<u>Ονοματεπώνυμο</u>	<u>`Ιδουμα</u>	Διεύθυνση
ΧΑΝΙΑΣ Μ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ Κ.	ΑΠΘ Τμήμα Φυσικής	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΧΡΙΣΤΟΦΙΛΟΣ Δ.	ΑΠΘ Πολυτεχνείο, Γενικό Τμήμα	ΤΚ:54006 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΨΑΛΤΑΚΗΣ Γ.	ΙΤΕ/ΙΗΔΛ Κρήτης	ΤΚ:71110 ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Κατάλογος Ιδουμάτων Συγγραφέων

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο θεσσαλονίκης Argonne National Lab., USA CNRS-Bellevue, France Δημοχρίτειο Πανεπιστήμιο θράχης Εθνικό Ιδουμα Εφευνών Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνιίο ΕΚΕΦΕ " Δημόχριτος" Florida Atlantic University, USA Hasylab, Synchrotron DESY, Germany Ίδουμα Τεχνολογίας και Έρι^{υνας} Κρήτης Institut fur Physik, Universit^{at} Dortmund, Germany Institute National Polytechnique of Grenoble Institute of Physics, Charles University of Prague Iowa State University, USA J.W. Goethe Universitat, Frønkfurt, Germany James Frank Institute, University of Chicago Jozef Stefan Institute Lebedev Institute of Mosko¥ LMI-INSA Mont-Saint Aignan France Max-Plack Institut, Germany Mitcigan State University, USA Naval Research Laboratory, Washigton, USA Πανεπιστήμιο Αθηνών Πανεπιστήμιο Κρήτης Πανεπιστήμιο Πατρών Recearch Institute of Technical Physics, Hungary Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden Sofia Technological University, Bulgaria ΤΕΙ Αθηνών TEI Hoanleiou ΤΕΙ Πειραιά Univerisitat Leipzig, Germany University do Porto Portuge University Hamdurg, Germe^{ny} University of Delaware, USA University of Exeter U.K. University of Maryland, USA University of Reading England University of Sussex, U.K.

εγρετήριο συγγραφέων

Αγγελακέφης Μ.	
Αλεξανδρόπουλος Ν.	
Al-Hazmi F	
Αναγνωστόπουλος Α	
Αναγνώστου Μ	
Αναστασάκης Ε	
Ανδοιώτης Α	
Ανδρουλιδάχη Μ	
Αντωνόπουλος Ι	
Απέχης Λ	
Αργυράχης ΙΙ.	
Αρπατζάνης Ν	
Βαλασιάδης Ο	
Βαλλιανάτος Φ.	
Banbury P	519
Βαρώτσος Π	24, 36, 487, 518
Βασιλάρα Γ	
Βασιλικού -Ντόβα Α	
Berthold. A.	
Βες Σ	
Biswas R.	60
Βλάχος Δ	47
Blinc R.	
Βολταίφας Π.	
Βόμβας Α	
Βουτσάς Γ	
Briddon P	
Βυτόγιαννη Ε.	
Γάγγας Ν.	
Γεωργαχίλας Α.	
Γεωργά Σ.	
Γεωργουλάς Ν	
Γιακουμάχης Γ.	
Γιαννακόπουλος Π.	
Γιαννούλης Π	241
Гка́µаду-Seale E146, 165,	, 181, 429, 433, 438, 442
Γκινούδη Α	

Γκούσκος Ν.	372, 428, 429, 433, 434, 438, 442
Γλέζος Ν.	
Γραμματικάκης 1.	
Саі. Ј	
Caputo J	
Cardona M.	
Christoloveannou S.	
Δαβάζογλου Δ	
Δεδούσης Σ.	
Δέφβος Κ	
Δημητιάχης ΙΙ.	254
Δημητρακόπουλος Γ.	
Δημητριάδης Ε	
Δημητριάδης Χ	
Δημουλάς Α	
Διαμαντοπούλου Ε.	
Δόνη Ε	
Ελευθεριάδης Χ	
Ευαγγελάκης Γ.	
Ευαγγέλου Ε	
Ευαγγέλου Σ.	
Ευθυμίου Π	
Ευταξίας Κ.	
Ζάρδας Γ	475
Ζαφειρόπουλος Θ.	
Ζὄέτσης Α	60, 96, 110, 415
Ζεκεντές Κ.	
Ζήσος Α	
Ζοιγανέλης Γ	
Ζουμπούλης Η.	
Faulkner J	114
Fritzche H.	
Gangopandhayay S	
Grimsditch M.	
Hadjipanayis G	
Hirabayiashi M.	
Θαναηλάχης Α	
Θεοδωρακόπουλος Ν	
Θεοδώρου Γ	

_

Inkson J	
Irving A.	
Ιωάννου-Σουγλερίδης Β.	
Jarh O	
Johnson R.	
Καγκαράκης Κ.	
Καλαμιώτου Μ	
Καλλιάς Γ	
Καλογεφάς Ι.	
Καμαφάτος Μ	43, 47
Καμίτσος Ε	410
Καναπίτσας Α.	
Κανατζίδης Μ.	
Καπουτοής Ι	
Καραγιαννόπουλος Κ.	
Καραθάνος Β	
Καρακασίδης Μ.	
Καρακώστας Θ.	
Καρούτσος Ε	
Κατσάνος Δ.Ε.	
Κατσίχα Β	
Κεραμίδας Κ	
Κεχαγιάς Θ	
Κεχράχος Δ	
Κίτης Γ	
Κλάδου Ο	
Κόβαλα-Δεμερτζή Δ	
Kobayiashi H	
Kozhukharov V	
Κομνηνού Φ	
Κόρδας Γ	
Κορνήλιος Ν	
Κουνάβης Π	
Κουρχουτάς Κ.	
Κουρούκλης Γ	
Κουτρουμπάς Σ.	
Κουφουδάχης Α.	165, 429, 433, 438, 442
Kovacs B.	
Κροντηράς Χ	

Krishnan R	117
Κυριαχίδης Γ	
Κυριάχος Δ	
Κυρίτσης Α	
Κωνσταντινίδης Γ	
Κωστίκας Α	
Κωστόπουλος Δ	24
Κώτσης Κ	
Λαγανάς Ε	
Λαγχαδάς Μ	
Λάνταβος Α	
Λεβεντούρη Θ.	
Λιανός Π	
Λιαφοκάπης Ε	
Λιόλιος Α.Κ.	
Λίολιος Κ	
Λιούτας Χ	64
Λογοθετίδης Σ.	
Λόντος Χ	
Λυχοδήμος Β.	
Laudat J	
Μανωλόπουλος Μ.	
Markwitz A	
Μασσαλάς Χ.	
Materlik G	
Medina F	
Meng X.	
Μενούνους Α	
Μεντζαφός Δ	
Μεργιά Κ.	
Μεσολωράς Σ	
Metz H.	
Μηλιά Φ	
Μήτρος Χ	
Μιχελάχης Κ.	
Μοδινός Α	
- Μορώνης Α	
Μουχαρίχα Α	
Mourikis S.	

Μπαχάλης Ν	
Μπάχας Θ	
Μπεχρής ΙΙ.	
Μπόγρης Ν.	
Μπούρχας ΙΙ	
Μυστριώτης Α.	
Μυτιληναίου Ε.	97
Νασιοπόύλου Α.	
Νιάρχος Δ121, 165,	186, 276, 429, 434, 438, 442, 447
Νιχολαΐδης Γ.	
Νικολόπουλος Κ.	
Νομικός Κ	
Νταουκάκη- Δ ιαμαντή Δ .	
Ντόβα Α	
Ντομοπούλου Α.	
Ξανθόπουλος Ν	
Οιχονόμου Ε.	
Παλούρα Ε	
Παναγιωτάχης Γ	
Παναγιωτόπουλος Ι.	
Παπαβασιλείου Γ.	
Παπαβασιλείου Χ.	
Παπαγεωργίου Ο.	
Παπαγεωργόπουλος Χ.	
Παπαδημητρίου Δ.	
Παπαδημητρίου Λ.	
Παπαδόπουλος Γ.	
Παπαευθυμίου Β.	151, 156, 166, 171, 265, 281, 282
Παπαθανασίου Α	
Παπαιωάννου Γ.	
Παπανικολάου Ν.Ι.	
Παπανικολάου Ν.	83
Παπαντόπουλος Γ.	
Παπασταματίου Μ.	
Παπαστεργίου Κ.	
Παπουτσή Δ	
Παρασκεινάς Σ.	
Πατρίκιος Δ.	
Πάτσης Α	

Περαντινός Γ΄.	
Περδικάτσης Β.	
Περλεπές Σ.	
[Ιεταλάς Ι	
Πιζάνιας Μ	
Πίσσης Π	
Πλακατούρας Ι.	
Πολάτογλου Χ	
Πολυχρονιάδης Ε	
Πομόνη Α	
Πομώνης Φ	
Ποντίχης Β	70
Πουλόπουλος Π.	117
Palmer D	
Ράπτης Γ	
Ράπτης Ι	
Ράπτης Κ	
Papaconstandopoulos D.	101
Ρεντζεπέφης Π.	
Ροϊλός Μ	
Ρούτση-Ευαγγελίδη Χ.	
Rao K	
Rivier N.	419
Σαββόγιας Σ.	
Σδούκος Α.	
Σιγάλας Μ.	101
Σιμόπουλος Α	
Σκαρίμπας Σ.	
Σπυριδάκη Χ	132
Σπυριδέλης Ι.	
Στεφάνου Ν.	
Στοϊμένος Ι	
Συμεωνίδης Χ.	475
Σωτηφόπουλος Ι	105
Samuneva B.	76
Schmitz W	
Schute-Schrepping H.	
Sepe A	
Szentpali B.	

Somogyi K	
Sousa J.B	
Stefanov P.	
Stewart R.	
Ταμπούρης Δ	
Tang Z	
Τανρίδου ΙΙ	
Τεφζής Α	
Τραπάλης Χ	
Τριγγίδης Μ	60
Τσαγκαράκη Κ.	
Τσαγκάρης Ι	
Τσάμης Χ	
Τσάτης Δ	
Τσέρμπαν Κ.	253
Τσιτσόγλου Η	
Τσουχαλάς Δ	
Υάχινθος Ι	146, 181
Yang Wang	
Φαρδής Μ.	
Φλεβάρης Ν.	
Φλυτζάνης Ν.	
Φράγκης Ν	
Φρουδάχης Γ.	
Φυρίγος Γ.	
Vavilov V.	
Wang Y.	
Wen T	
Windsch W.	
Wu C	
Χάλαρης Π.	
Χαλχιάς Γ.	
Χανιάς Μ	
Χαραλάμπους Σ	
Χαρδαλάς Μ.	
Χαριτίδης Κ.	
Χατζάχης Μ.	
Χατζηκωντής Β.	
Χατζηπαναγής Γ.	

Χατζόπουλος Ζ.	
Χρήστου Α.	
Χριστοδουλίδης Κ.	
Χριστόφιλος Δ.	
Χριστοφόρου Ε.	
Χουσικός Γ	410
Ψαλτάχης Γ.	
Ψυχάρης Β	



Η χρονική εξέλιξη του Πανελληνίου Συνεδρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης